

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400522

研究課題名(和文)乾燥ハイドロゲルを利用した氷薄膜の創成と表面解析

研究課題名(英文)Structural analyses of ice film in hydroge

研究代表者

深澤 倫子 (Fukazawa, Tomoko)

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：40409496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：宇宙空間には大量の水が存在し、生命の発生源の一つとして注目される。水は条件に応じて様々な形態をとるが、星間分子雲中の水の場合にはアモルファス氷薄膜として存在する。星間分子雲では、アモルファス氷表面上で様々な分子の合成反応が起こると考えられているが、その表面構造については研究された例がほとんどなく、明らかではない。本研究では、乾燥ハイドロゲル中に残存する水がアモルファス氷様の構造を持つことに着目し、構造解析を行った。この成果として、乾燥ゲル中に残存する水の構造が、残存する水の量や温度、ポリマー種等の条件に応じて変化することが明らかになった。また、温度変化の解析により、相転移挙動が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：To investigate the structure and properties of ice from water in hydrogels, we measured the Raman spectra of hydrogels with various water contents. From the temperature dependence of the vibrational frequencies of the O-H stretching mode, we analyzed the structural change of water as function of temperature and water content. The results showed the phase transition dynamics of water in hydrogels.

研究分野：数物系科学

キーワード：ハイドロゲル 水 氷

### 1. 研究開始当初の背景

星間分子雲では、水素、酸素、炭素、窒素等の元素が鉱物微粒子表面に凝集し、氷と有機分子が形成される。星間分子雲で形成した単純な分子は、原始太陽系星雲、微惑星を経て隕石母天体に至る過程で、複雑な有機分子へと進化する。この進化過程は、生命の発生源を探る上での重要な鍵となるが、未解明な点を多く残している。

星間分子雲において微粒子表面に凝集した水は、アモルファス氷として存在する (A. Kouchi *et al.*: *Astro. Astrophys.* 290 (1994) 1009.)。有機分子の合成・分解反応の多くは、アモルファス氷表面上で起こると考えられるが、アモルファス氷の表面構造については、ほとんど研究された例がなく明らかではない。その理由としては、従来行われてきた真空蒸着法では平らな表面を生成するのが難しいことに加えて、昇華や吸着した不純物の影響により生成した表面の構造が非常に不安定なことが挙げられる。

結晶氷表面の構造と物性については、Faraday (M. Faraday: *Philos. Mag.* 17 (1859) 162.) によって表面融解層の存在が提唱されて以来、一世紀以上にわたり、様々な手法を用いて研究されてきた。申請者らは、主に分子動力学法を用いた研究を行い、氷表面で起こる融解現象が、表面層に存在するダングリングボンドの振動に起因することを明らかにしてきた (T. Ikeda-Fukazawa and K. Kawamura: *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1395.)。さらに、氷表面に吸着した陰イオンには表面融解を促進する効果があることを示した (T. Ikeda-Fukazawa and K. Kawamura: *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 561.)。アモルファス氷表面にも結晶と同様の融解層が存在し、不純物の吸着に伴う構造変化が予測されるが、その構造に関する研究は例がなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、乾燥ハイドロゲル中に残存する水がアモルファス氷様の構造を持つこと (T. Ikeda-Fukazawa *et al.*: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 51 (2013) 1017.) に着目し、これを用いた新たなアモルファス氷生成法の確立を目指した。乾燥ゲル中に生成したアモルファス氷薄膜は、昇華が起こりづらいことに加えて、不純物を濃縮して吸着させることが可能という特長がある。さらに、三次元の高分子編目内部に存在する氷薄膜は、巨大な表面積を持つため、表面の解析を行う上で極めて有利となる。本研究ではこの利点を生かし、透明な試料内部を測定することが可能なラマン分光法を用いることで、乾燥ゲル中に生成したアモルファス氷薄膜の表面構造の解析を行った。

### 3. 研究の方法

まず、試料作成用の低温真空チャンバーを

組みこんだラマン散乱測定システムを構築した。氷薄膜は、チャンバー内で真空乾燥したポリマーハイドロゲルを冷却することにより生成した。

アモルファス氷のラマンスペクトルには、通常の氷に類似した複数の 0-H 対称伸縮振動モードが重なって存在する。本研究では、各ピークの振動数、半値幅および相対強度を個別に解析するため、ピーク分離解析を行った。

### 4. 研究成果

まず、試料生成用の低温真空チャンバーを作成し、このチャンバーを組みこんだラマン分光測定システムを構築した。このチャンバーを用いて真空乾燥したポリマーハイドロゲルを冷却することで、乾燥ゲル中に残存した水分子が氷薄膜を形成することを確認し、ラマンスペクトルのフィッティング解析により分子振動状態を解析した。

ラマンスペクトルの温度依存性を解析した結果、乾燥ゲル中に残存する水の構造は、残存する水の含水率や温度等の条件に依存して変化することを明らかになった。

さらに、様々なポリマー種を用いてゲルを生成し、ラマンスペクトルの温度依存性を解析した。この結果により、乾燥ゲル中に残存する水が形成する氷の構造の温度変化が、ポリマー種に依存して変化することが明らかになった。

本研究の成果として、乾燥ハイドロゲル中に生成する氷の構造および相転移挙動が明らかになった。今後さらに、生成条件やポリマー種を変えて実験を行い、詳細な解析を進めることで、宇宙空間存在するアモルファス氷構造の解明に発展させたいと考えている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- (1) Yu Kumagai and \*Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structures of surface and interface of amorphous ice, *Chemical Physics Letters* 678 (2017) 153-158.  
doi: 10.1016/j.cplett.2017.04.055
- (2) Ryo Naohara, Kentaro Narita and \*Tomoko Ikeda-Fukazawa: Change in hydrogen bonding structures of a hydrogel with dehydration, *Chemical Physics Letters* 670 (2017) 84-88.  
doi: 10.1016/j.cplett.2017.01.006
- (3) Akihiro Ishida, Shigeo Hori, Toshihiko Tani, Tomoko Ikeda-Fukazawa, and \*Mamoru Aizawa: Hydrothermal synthesis of single-crystal-tristrontium phosphate particles,

*Journal of the European Ceramic Society* 37  
(2017) 351-357.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.004

- (4) Ryota Namiki, Takuya Suyama, Chihiro Izawa, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Michiyo Honda, Tomoaki Watanabe, \*Mamoru Aizawa: Chemical State of Nitrogen in Nitrogen-Doped Hydroxyapatite Ceramics with Enhanced Bioactivity, *Key Engineering Materials* 720 (2017) 215-218.  
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.720.215
- (5) Yuki Takeuchi and \*Tomoko Ikeda-Fukazawa: Phase Transition Dynamics of Three Types of Water within Poly-*N,N*-dimethylacrylamide Hydrogels, *Journal of the Physical Society of Japan* 85 (2016) 114604 (4-pages).  
doi: 10.7566/JPSJ.85.114604
- (6) \*Tomoko Ikeda-Fukazawa: Molecular dynamical investigations for effect on temperature history of forsterite glass, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 23 (2016) 130-135.
- (7) \*Tomoko Ikeda-Fukazawa and Yuihiro Kawahara: Effects of empty cages on lattice distortion of tetrahydrofuran clathrate hydrate, *Journal of the Physical Society of Japan* 85 (2015) 014801 (6-pages).  
doi: 10.7566/JPSJ.85.014801
- (8) T. Kobashi, T. Ikeda-Fukazawa, M. Suwa, J. Schwander, T. Kameda, J. Lundin, A. Hori, M. Döring, and M. Leuenberger: Post bubble-closeoff fractionation of gases in polar firn and ice cores: effects of accumulation rate on permeation through overloading pressure, *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015) 15711-15753.  
doi:10.5194/acpd-15-15711-2015.
- (9) Yurina Sekine, Riki Kobayashi, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, Kentaro Suzuya, Fumika Fujisaki, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Hiroki Yamauchi, Hiroshi Fukazawa: Neutron Diffraction of Ice and Water in Hydrogels, *Journal of the Physical Society of Japan Conference Proceedings* 8 (2015) 033009 (6-pages).  
doi: 10.7566/JPSCP.8.033009
- (10) Yurina Sekine, Hajime Takagi, Sayoko Sudo, Yutaro Kajiwara, Hiroshi Fukazawa, \*Tomoko Ikeda-Fukazawa: Dependence of

structure of polymer side chain on water structure in hydrogels, *Polymer* 55 (2014) 6320-6324.  
doi:10.1016/j.polymer.2014.10.011

- (11) Yurina Sekine, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Mamoru Aizawa, Riki Kobayashi, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, Hiroki Yamauchi, and Hiroshi Fukazawa: Neutron Diffraction of Ice in Hydrogels, *Journal of Physical Chemistry B* 118 (2014) 13453-13457.  
doi: 10.1021/jp508269b
  - (12) Kushi Kudo, Junichi Ishida, Gika Syuu, Yurina Sekine, and \*Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structural changes of water in poly(vinyl alcohol) hydrogel during dehydration, *Journal of Chemical Physics* 140 (2014) 044909 (8-pages).  
doi: 10.1063/1.4862996
- [学会発表] (計48件)
- (1) 東輝, 田畑麻友, 相澤守, 深澤倫子: Poly-(acrylamide-co-dimethylacrylamide) ハイドロゲルの網目構造における高分子組成比依存性, 日本化学会第97春季年会, 慶應義塾大学(東京), 2017年3月16-19日.
  - (2) 曾我部勇斗, 深澤倫子: 感熱応答性高分子ハイドロゲル中の水の構造における高分子側鎖の構造の効果, 日本化学会第97春季年会, 慶應義塾大学(東京), 2017年3月16-19日.
  - (3) 渡辺哲平, 綿野仁, 深澤倫子: 重水を含む高分子ハイドロゲルにおける水の構造と脱水過程, 日本化学会第97春季年会, 慶應義塾大学(東京), 2017年3月16-19日.
  - (4) 伊藤慎太郎, 深澤倫子: 昇温過程における温度応答性高分子ハイドロゲル中の水の構造変化, 日本化学会第97春季年会, 慶應義塾大学(東京), 2017年3月16-19日.
  - (5) 東輝, 田畑麻友, 相澤守, 深澤倫子: 高分子ハイドロゲルの網目構造における高分子側鎖構造の効果, 第6回CSJ化学フェスタ2016, タワーホール船堀(東京), 2016年11月14-16日.
  - (6) 渡辺哲平, 綿野仁, 深澤倫子: Poly-*N,N*-dimethylacrylamide ハイドロゲルの脱水過程における同位体置換の効果, 第6回CSJ化学フェスタ2016, タワーホール船堀(東京), 2016年11月14-16日.

- (7) 曾我部勇斗, 深澤倫子: 脱水に伴う Poly (N-isopropylacrylamide) ハイドロゲル中の水の構造変化, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, タワーホール船堀 (東京), 2016 年 11 月 14-16 日.
- (8) 猶原諒, 成田健太郎, 深澤倫子: X 線回折法及び第一原理法を用いた高分子ハイドロゲルの構造解析, 第 25 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋国際会議場 (名古屋), 2016 年 11 月 10-11 日.
- (9) 東島 優, 関根 由莉奈, 深澤 倫子: ラマン分光法を用いたポリマーハイドロゲルにおける中の水の構造のにおけるポリマー側鎖依存性の構造の効果に関する研究, 第 25 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋国際会議場 (名古屋), 2016 年 11 月 10-11 日.
- (10) 武内祐樹, 深澤倫子: ハイドロゲル中に形成した氷の構造相転移, 第 25 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋国際会議場 (名古屋), 2016 年 11 月 10-11 日.
- (11) Akihiro Kinjo, Rentaro Netsu, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structural analysis transitions of the heating process in amorphous solid water ice during heating, Workshop on interstellar Matter 2016, Sapporo, 2016 年 10 月 18-21 日.
- (12) Norifumi Hara, Riku Togashi, Yu Kumagai, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Effects of ion adsorption on Changes of surface structure of amorphous ice, Workshop on interstellar Matter 2016, Sapporo, 2016 年 10 月 18-21 日.
- (13) 深澤倫子: 欠陥を含むアモルファス氷の MD 計算, ワークショップ「紫外線照射によるアモルファス氷の液化」, 北海道大学 (札幌), 2016 年 8 月 25 日.
- (14) 深澤倫子: 宇宙における分子生成と物質進化 ~分子動力学計算によるアモルファス表面構造の解析~, 第 4 回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2016 年 7 月 11-12 日.
- (15) 根津蓮太郎, 深澤倫子: 低温真空下におけるクラスレート・ハイドレートの形成メカニズム, 第 4 回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2016 年 7 月 11-12 日.
- (16) 青木雅矢, 深澤倫子: 分子動力学計算による氷表面の水素拡散に関する研究, 第 4 回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2016 年 7 月 11-12 日.
- (17) 原典史, 深澤倫子: 内部密度の変化に伴うアモルファス表面構造の変化, 第 4 回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2016 年 7 月 11-12 日.
- (18) 渡辺 哲平, 綿野 仁, 深澤 倫子: Poly-N,N-dimethylacrylamide ハイドロゲルの脱水過程における同位体置換の効果, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (神戸), 2016 年 5 月 25-27 日.
- (19) 東輝, 田畑麻友, 相澤守, 深澤倫子: 高分子側鎖の構造変化に伴うハイドロゲルの網目構造の変化, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (神戸), 2016 年 5 月 25-27 日.
- (20) 曾我部勇斗, 深澤倫子: 脱水に伴う poly (N-isopropylacrylamide) ハイドロゲル中の水の構造変化, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (神戸), 2016 年 5 月 25-27 日.
- (21) 根津蓮太郎, 深澤倫子: 低温真空下におけるヘルプガス含有二酸化炭素ハイドレートの形成メカニズム, 日本地球惑星科学連合 2016 年次大会, 幕張メッセ (千葉), 2016 年 5 月 22-26 日.
- (22) 原典史, 富樫陸, 熊谷悠, 深澤倫子: アモルファス氷表面構造の密度依存性, 日本地球惑星科学連合 2016 年次大会, 幕張メッセ (千葉), 2016 年 5 月 22-26 日.
- (23) 金城彰真, 根津蓮太郎, 深澤倫子: 赤外分光法によるアモルファス氷の表面構造の解析, 日本地球惑星科学連合 2016 年次大会, 幕張メッセ (千葉), 2016 年 5 月 22-26 日.
- (24) 深澤倫子: 分子動力学計算によるフォルステライトガラスの構造の解析, 第 7 回分子進化ワークショップ, 広島大学, 2016 年 3 月 30-31 日.
- (25) 猶原諒, 成田健太郎, 深澤倫子: 乾燥に伴う高分子ハイドロゲル中の高分子網目と水の構造変化, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 2016 年 3 月 26-28 日.
- (26) 熊谷悠, 深澤倫子: 温度上昇に伴うアモルファス氷の構造相転移, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 2016 年 3 月 26-28 日.
- (27) 武内祐樹, 深澤倫子: ハイドロゲル中に形成される氷の構造解析, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 2016 年 3 月 26-28 日.

- (28) 東島優, 関根由莉奈, 深澤倫子: ラマン分光法を用いたコポリマーハイドロゲル中の水の構造に関する研究, 日本化学会第96春季年会,同志社大学, 2016年3月26-28日.
- (29) Yurina Sekine, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structure of water and polymer network in poly(vinyl alcohol) hydrogels with repeated freezing-thawing cycles, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (30) Rentaro Netsu, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structural change of vapor deposited H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> amorphous ice with warming, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (31) Yu Kumagai, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Surface structure of amorphous ice, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (32) Masaya Aoki, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Adsorption and Diffusion of Proton on Amorphous Ice, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (33) Ryo Naohara, Kentaro Narita, Tomoko Ikeda-Fukazawa: X-ray diffraction study of polymer hydrogels during dehydration, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (34) Yu Tojima, Yurina Sekine, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Effects of side chain structure on dehydration process of polymer hydrogel, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (35) Yuki Takeuchi, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structure of ice in poly-N,N-dimethylacrylamide hydrogel, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (36) Junki Kodama, Yurina Sekine, Kazunari Akiyoshi, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Water states in physically cross-linked nanogels, International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月15-20日.
- (37) 熊谷悠, 深澤倫子: アモルファス氷表面の構造およびダイナミクス, 第29回分子シミュレーション討論会, 新潟コンベンションセンター (新潟), 2015年11月29日-12月2日.
- (38) 青木雅矢, 深澤倫子: アモルファス氷における分子拡散, 第29回分子シミュレーション討論会, 新潟コンベンションセンター (新潟), 2015年11月29日-12月2日.
- (39) 深澤倫子: 宇宙における分子生成と物質進化 ~分子動力学計算によるアモルファス表面構造の解析~, 第3回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2015年10月22-23日.
- (40) 熊谷悠, 深澤倫子: アモルファス氷の相転移, 第3回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2015年10月22-23日.
- (41) 青木雅矢, 深澤倫子: アモルファス氷表面における水素原子の拡散, 第3回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2015年10月22-23日.
- (42) 根津蓮太郎, 深澤倫子: CO<sub>2</sub>を含むアモルファス氷の相転移, 第3回宇宙分子進化研究会, 北海道大学 (札幌), 2015年10月22-23日.
- (43) 猶原諒, 成田健太郎, 深澤倫子: 高分子ハイドロゲル中に存在する水の構造の含水率依存性, 第64回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター (札幌), 2015年5月27-29日.
- (44) 猶原諒, 成田健太郎, 岡野佑司, 関根由莉奈, 深澤倫子: X線回折法による高分子ハイドロゲル中の水の構造解析, 日本化学会第95春季年会, 日本大学 2015年3月.
- (45) 東島優, 関根由莉奈, 深澤倫子: ポリマーハイドロゲルにおける水の構造のポリマー種依存性, 日本化学会第95春季年会, 日本大学, 2015年3月.
- (46) Rentaro Netsu, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Formation of clathrate hydrate during warming of amorphous ice, Workshop on interstellar Matter 2014, Sapporo, Sep. 2014.
- (47) Yu Kumagai, Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structures of surface and grain boundary of amorphous ice, Workshop on interstellar Matter 2014, Sapporo, Sep. 2014.

- (48) 深澤倫子: アモルファス氷表面の構造, 第二回宇宙分子進化研究会, 東京大学, 2014年6月.

〔図書〕(計1件)

- (1) 「すごいぞ!身のまわりの表面科学(ツルツル,ピカピカ,ザラザラの不思議)」共著(編者:日本表面科学会,共著者:尾嶋正治,深澤倫子ほか43名)講談社,全270頁,pp.132-134「雪や氷の上はなぜよく滑るの?」,2015年10月.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

深澤 倫子 (FUKAZAWA TOMOKO)  
明治大学・理工学部・教授  
研究者番号: 40409496

### (2) 連携研究者

関根 由莉奈 (SEKINE YURINA)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員  
研究者番号: 00636912

### (3) 連携研究者

渡邊 友亮 (TOMOAKI WATANABE)  
明治大学・理工学部・教授  
研究者番号: 30345392