

## X線結晶構造解析による氷結晶の形成・相転移機構の解明 X-Ray Crystallographic Analysis of Formation and Phase Transition of Ice Crystals

近藤 皓介, 原 賢二, 阿部 周司, 梶原 一人  
Kosuke Kondo, Kenji Hara, Shuji Abe, Kazuhito Kajiwara

東京工科大学  
Tokyo University of Technology

水の冷却過程における結晶相の形成・相転移過程を放射光を用いた X 線回折 (XRD) により追跡する実験を行った。1 秒間の露光時間では、純水における過冷却液体から準安定相を経て安定相へ転移するという仮説を立証することはできなかった。一方で 40 wt% グルコース水溶液を用いた場合には、準安定相である cubic 相の X 線回折パターンを捉えることができ、次いで hexagonal 相へ転移する過程を捉えることができた。

**キーワード：** 氷、相転移、X 線結晶構造解析

### 背景と研究目的：

食品業界における冷凍技術は不可欠な存在であり、特に魚介類や生鮮農産物の冷凍技術は人類の生活を支える基盤技術である。その一方で、食材の冷凍に関する学術的な知見は十分に得られていない現状であり、実際に用いられている冷凍手法は各食材に合わせた長年の経験により培われてきた技術と言える。今後さらなる人口増加を迎える現代社会において限られた食糧資源の有効利用の観点からも、既存の手法よりもさらに鮮度を保持する冷凍技術の進展が要求される。したがって、食品の冷凍に関する学術的知見の拡充は不可欠かつ急務の課題である。

そこで本研究では、通常の実験室 X 線回折装置では追跡が困難な水の冷却過程における結晶相の形成・相転移過程を放射光を用いた X 線回折により追跡することを目指した。特に、純水を凍結させた際に初めに cubic 相に転移し、その後 hexagonal 相に転移するという仮説を立証することを試みた[1,2]。

### 実験：

試料には純水およびグルコース (和光純薬) を用いて 40 wt% グルコース水溶液を調製した。グルコース水溶液を調製するにあたり、完全にグルコースを溶解させるため、加温しながら溶解させた。

BL19B2 の粉末 X 線回折装置 Poralis を用いて冷却中の各試料の X 線回折パターンを測定した。各溶液を石英ガラス製直径 1 mm キャピラリーチューブに注入し、Poralis にセットした。窒素ガス吹き付け低温装置を用いて 278 K から 20 K/min で冷却しながら、露光時間 1 秒ごとに冷却過程中の X 線回折パターンを 12.4 keV の入射 X 線を利用して得た。

### 結果および考察：

純水を 278 K から冷却した際、241.4 K までは X 線回折パターンに明確なピークが見られなかったことから過冷却液体の状態を保持したままであった。241.4 K の 1 秒後に得た 240.7 K における X 線回折パターンを図 1 に示す。 $2\theta = 24^\circ$  付近に 3 本のピークが存在し、 $2\theta = 44^\circ$  にピークがみられることから hexagonal 相に転移したと思われる。この結果より、1 秒間の露光時間では、純水が準安定相である cubic 相を経て安定相である hexagonal 相へ転移する瞬間的な相転移の過程を捉えることはできなかったと考えられる。

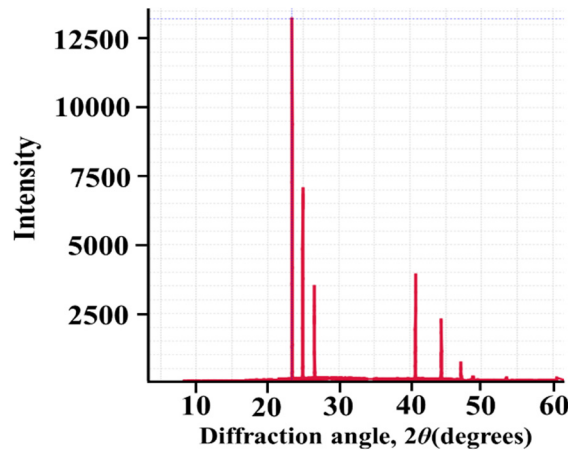


図1. 冷却下の純水の 240.7 K における X 線回折パターン.

そこで、40 wt% グルコース水溶液を用いて測定を行った。グルコースを添加することによって溶液の凝固点は低下する[2]。そのため、より低温下で相転移が生じ、低温で安定に保持される cubic 相の X 線回折パターンを得やすい条件下を作り出すことができる。40 wt% グルコース水溶液を冷却した際、232.0 K では、 $2\theta = 24^\circ$  付近に非常に小さなピークが見られたが、結晶状態を示すような明確なピークではないことから過冷却液体であると判断した。一方で、232.0 K から 1 秒後に得た 231.3 K における X 線回折パターン(図 2)では、 $2\theta = 24^\circ$  付近に 1 本のピークがあり、 $2\theta = 44^\circ$  にピークが見られなかったことから cubic 相を示す X 線回折パターンであることがわかった。またさらに 1 秒後に得た 230.7 K における X 線回折パターンを図 3 に示す。この X 線回折パターンには、 $2\theta = 24^\circ$  付近に 3 本のピークが生じ始め、さらに  $2\theta = 44^\circ$  に 1 本の小さなピークが現れ始めた。このことから、図 3 に示された X 線回折パターンは hexagonal 相を示す X 線回折パターンであり、cubic 相から hexagonal 相への転移が生じていることがわかった。

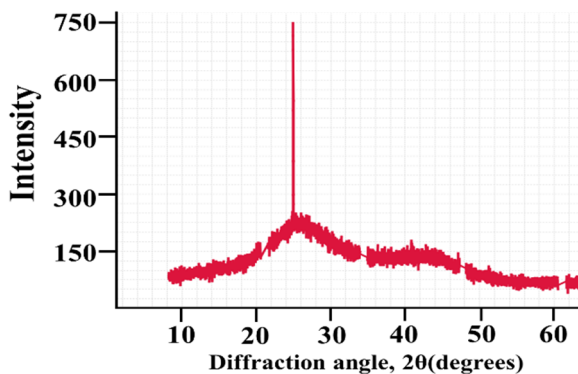


図2. 冷却下の 40 wt% グルコース水溶液の 231.3 K における X 線回折パターン

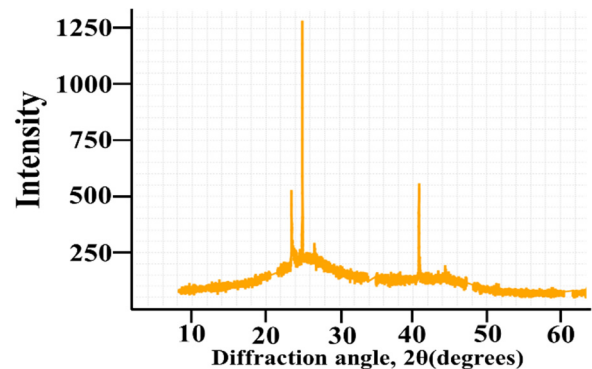


図3. 冷却下の 40 wt% グルコース水溶液の 230.7 K における X 線回折パターン

#### 今後の課題：

グルコースの影響によって、cubic 相が生じる可能性も考えられるため、今後グルコースの存在しない状態で準安定相から安定相へ転移する瞬間を捉えることが必要である。

#### 参考文献：

- [1] K. Kajiwara, P. Thanatuksorn, N. Murase, F. Franks, *CryoLetters*, **29**, 29 (2008)  
 [2] P. Thanatuksorn, K. Kajiwara, N. Murase, F. Franks, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 5452 (2008)