

## ドープ氷中に存在するイオンの局所構造 Local Structures of Hydrated ions in doped ice

原田誠<sup>1\*</sup>, 社本泰樹<sup>1</sup>, 荒井雄太<sup>1</sup>, 岡田哲男<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学大学院理工学研究科、〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

### 1 はじめに

氷は非常に身近な物質であるが、まだ不明な点も多く、その解明が期待されている。水溶液を凍結させると、溶存している塩を含むドープ氷となる。ドープ氷中の塩の状態は例えば急速凍結かどうかによっても影響を受ける。非常にゆっくりと時間を掛けて凍結させると、海氷のように塩濃度が高くて氷になるときに塩が押し出され、氷自体には塩は含まれない。ドープ氷の場合、水溶液を比較的急速に凍結するので氷中に塩が取り残される。しかしながら、ドープ氷中であっても塩は氷のネットワークに取り込まれているわけではない。氷は氷微結晶が凝集して構成されている。塩はその微結晶の間隙であるグレインバウンダリーに存在している。グレインバウンダリーに存在する塩の状態は主にその共晶点温度に依存している。小角X線散乱の結果から、液体窒素を使って急速に凍結させたドープ氷中の塩は、共晶点以下で塩が臭化ルビジウムの場合には直径 3~4nm 程度の塩結晶微粒子として氷中に存在することがわかった (2010P007)。一方、共晶点以上では氷中であっても水和したイオンとなり、氷中に存在した結晶微粒子は観測されなかった。

本研究では SSD を使ってドープ氷の蛍光 XAFS 測定を行い、含まれるイオンの局所構造解析を行い、水溶液の塩の種類や濃度によってドープ氷中の塩の状態がどのように変化するかを検討した。

### 2 実験

実験装置の概略を図 1 に示す。-5~-20°C の氷温を維持するためにペルチェ素子を用い、Pt100 を温度センサとして常に試料氷の温度を測定しながら温調した。X 線が氷表面に照射するようにゴニオメータを用いて試料氷を傾けた。蛍光測定は 19ch SSD を用いた。入射光強度測定には 4cm イオンチャンバを用いた。利用したビームラインは BL12C および BL9C である。

測定試料は KCl、RbBr であり、濃度を 0.5、1、3、5、10、50mM とした。これらの水溶液をペルチェ

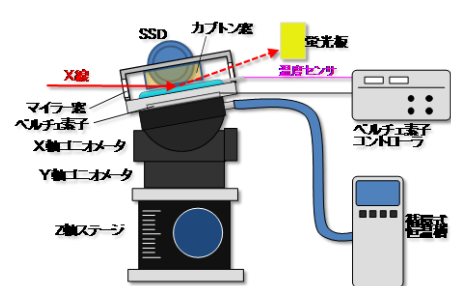


図 1 氷蛍光 XAFS 測定装置図。

### 3 結果および考察

図 2 に測定した XAFS スペクトルを示す。測定温度を -20~-5°C まで昇温させて測定した。RbBr の共晶点は -11.8°C である。共晶点より温度が低い場合には RbBr 固体のスペクトルとほとんど変わらなかったが、温度上昇につれて徐々に水溶液中でのスペク

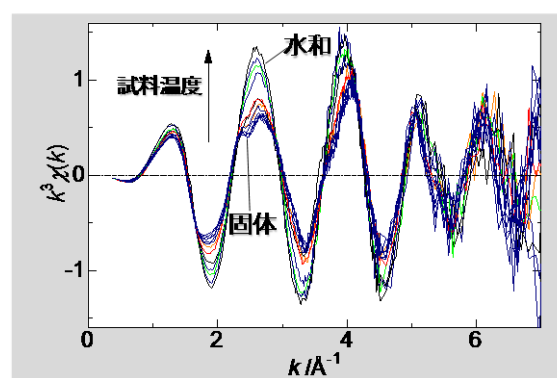


図 2 種々の温度による 10mM RbBr ドープ氷の Br-K 端での XAFS スペクトル。

トルに近づいて、共晶点以上になるとほぼ水中のスペクトルと一致した。このスペクトルを固体と水の寄与を見積もるためにそれぞれのスペクトルを用いてフィッティングしたところ (図 3)、共晶点

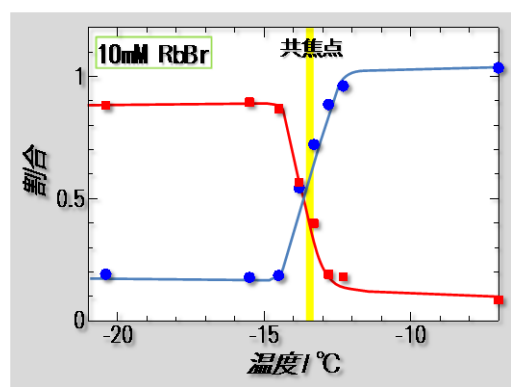


図 3 固体と水溶液のスペクトルを用いて図 2 のスペクトルをフィッティングした結果。

イオンの構造が大きく変化していることが明らかとなった。

### 4 参照論文

M. Harada, Y. Tasaki, H. Qu, T. Okada *RSC Adv.*, 2012, 2, 461-466