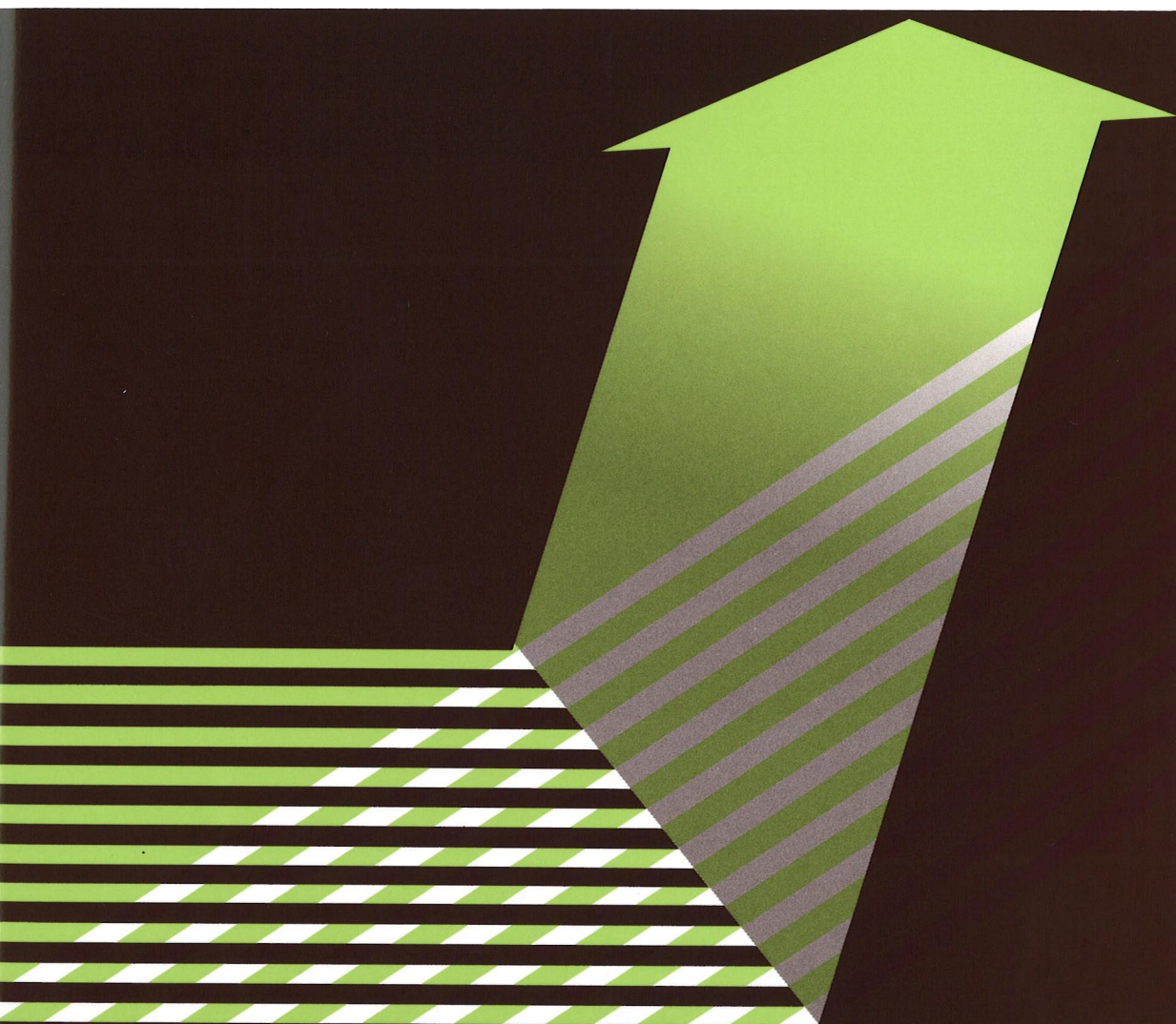


投影型 X 線回折イメージング法による  
氷の融解・凝固過程の in-situ 観察

水沢まり, 桜井健次

In-situ Observation of Melting and Freezing Process of  
Ice by Projection-type X-Ray Diffraction Imaging

Mari MIZUSAWA and Kenji SAKURAI





# 投影型 X 線回折イメージング法による 氷の融解・凝固過程の in-situ 観察

水沢まり, 桜井健次<sup>#</sup>

## In-situ Observation of Melting and Freezing Process of Ice by Projection-type X-Ray Diffraction Imaging

Mari MIZUSAWA and Kenji SAKURAI<sup>#</sup>

National Institute for Materials Science  
Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

<sup>#</sup> Corresponding author: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

(Received 2 February 2009, Revised 5 February 2009, Accepted 5 February 2009)

Ice is one of the most common materials. So far, there have been number of structural studies, in particular on the structures of crystals at various pressures and temperatures. On the other hand, non-equilibrium ice, i.e., ice undergoing the processes of melting and freezing, has not yet been studied sufficiently, mainly because of technical limitations to the experiments. For such observations, it is absolutely necessary to collect X-ray diffraction pattern quickly without moving the sample. Moreover, as the sample usually becomes inhomogeneous, it is also crucial to know which parts of the sample give specific X-ray diffraction lines, and how they change during melting and freezing. Projection-type X-ray diffraction imaging is a novel technique, which can give real-space images for X-ray diffraction from an inhomogeneous polycrystalline sample. The present paper reports some preliminary in-situ observation of the melting and freezing processes of ice.

**[Key words]** X-ray diffraction, Crystal structure, Polycrystalline material, Non-scanning type imaging, Projection-type imaging, Quick measurement, Spatial resolution, Synchrotron radiation

氷は最も身近な物質の1つである。これまでも多くの構造科学的な研究がなされており、さまざまな圧力、温度における結晶構造も明らかになってきた。他方、融解、凝固の初期過程等、非平衡状態の氷の構造を研究する方法は限られており、未解明の問題が残されている。こうした研究では、試料を固定したままで、X線回折プロファイルを素早く取得することがほぼ必須の要件になる。それに加え、観察視野内が不均一であることを念頭におき、着目している特定の回折線が試料上のどの領域から得られ、それがどう変化するかを把握することも重要である。投影型X線回折イメージング法は、粉末X線回折法を不均一試料に拡張し、試料上の場所ごとのX線回折のデータを画像として一挙に取得する新しい技術である。本報告では、氷の融解、凝固過程のX線回折の実空間イメージを in-situ 測定した結果を示す。

**[キーワード]** X線回折, 結晶構造, 多結晶体, 不均一試料, 非走査型イメージング, 投影型イメージング, 迅速測定, 空間分解能, シンクロトロン放射光

独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現 1-2-1 〒305-0047

<sup>#</sup> 連絡著者: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

## 1. はじめに

氷の構造については、これまでも多くの研究がなされている<sup>1-3)</sup>。Fig.1 に状態図を示す。最も身近に知られている氷は、密度  $0.917 \text{ g/cm}^3$  の六方晶 (P63/mmc,  $a = 4.523 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.367 \text{ \AA}$ ) で  $h$  相と呼ばれるものである。さまざまな圧力、温度における多数の異なる結晶構造もかなり以前より詳細に解明されている。他方、融解、凝固の初期過程を含む非平衡状態の氷については、まだまだ不明な点が少なくない。融点以下でも疑似的な液体の層が氷の表面に形成され、その分子間距離が液体よりもわずかに小さいことや、その密度が高密度アモルファス固体の  $1.17 \text{ g/cm}^3$  に近い値を持つこと等、興味深い事実が比較的最近になって報告されている<sup>4)</sup>。こうした知見は、氷点下以下の氷の上でスケートができることの科学的説明としても関心が持たれている<sup>5)</sup>。

融解、凝固のような現象の X 線分析は、どのようにすればよいのだろうか。こうした研究では、試料を固定したままで、X 線回折プロファイ

ルを素早く取得することがほぼ必須の要件になる。それに加え、観察視野内が不均一であることを念頭におき、着目している特定の回折線が試料上のどの領域から得られ、それがどう変化するかを把握することも重要である。これまでのほとんどの X 線回折の実験は、静的な測定であり、また、測定試料が均一であることを前提としている。最近になって、先駆的な時間分解型の X 線回折実験もなされるようになり、また、微小領域に注目し微小なビームを走査することにより不均一系について構造の分布を研究することもなされるようになった。しかし、融解、凝固のような現象の検討には、これら時間分解観察と空間的な分布観察の両方が必要である。すなわち、試料上の特定の位置と結晶構造を 1 対 1 の画像として対応づける X 線回折イメージングであって、かつ時間的な変化をも追える性能を持つ技術が求められていた。

投影型 X 線回折イメージング法は、粉末 X 線回折法を不均一試料に拡張し、試料上の場所ごとの X 線回折のデータを画像として迅速に取得する新しい技術である<sup>6-8)</sup>。本稿では、氷の融解、凝固過程の X 線回折の実空間イメージを in-situ 測定した結果を報告する。

## 2. 投影型 X 線回折イメージング法

X 線回折イメージングの技術には、走査型(従来技術)と投影型の大きく 2 通りが考えられる。多結晶体の X 線回折測定では、回折図形を得るために、単色 X 線を用い、 $\theta / 2\theta$  走査または単純な  $2\theta$  走査を行うのが一般的である。その際、試料上に照射する X 線のビームサイズを小さくし、かつ試料を XY 走査して、試料上の X 線照射位置を変化させることにすれば、上述の X 線回折図形をそのすべての点において得ることがで

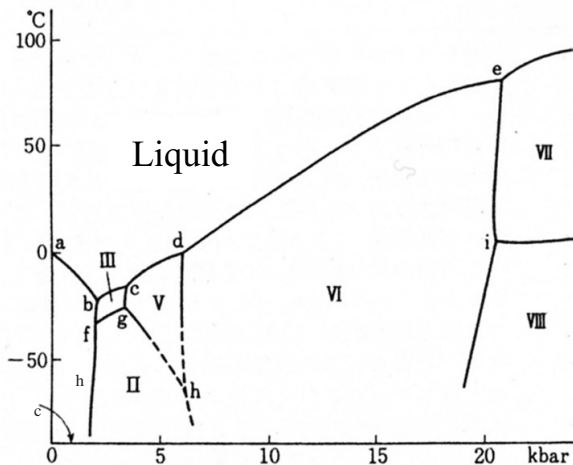


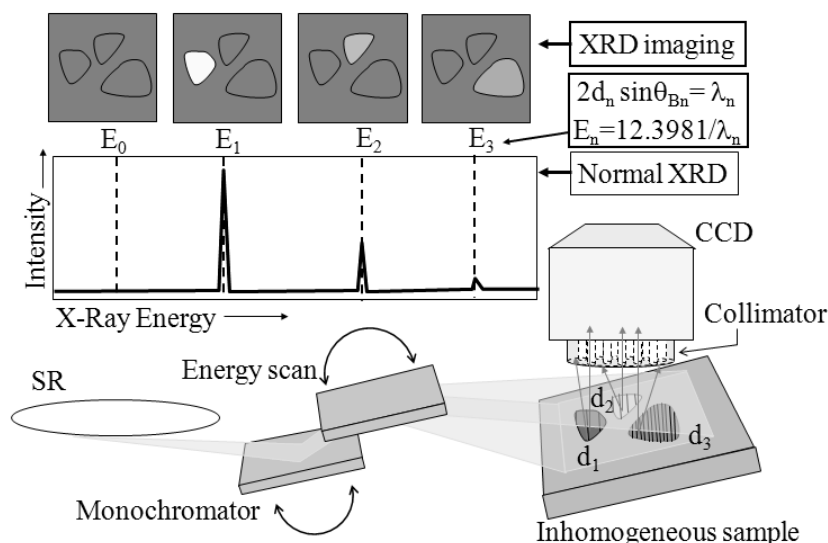
Fig.1 Phase diagram of ice.  $h$  hexagonal,  $c$  cubic, rhombohedral, tetragonal, monoclinic, tetragonal, cubic, tetragonal. This figure was compiled from several literatures<sup>1-3)</sup>.

きる<sup>9,10</sup>).これが走査型であり,実際にこの方法によって多くの測定が行われ,専用の測定装置も市販されている.しかし,残念ながら,回折図形を得るための角度走査と試料のXY走査の両方を行うとなると測定時間が膨大なものになる.1次元または2次元検出器の採用により,角度走査の一部または全部を省略できよう.それでも,試料のXY走査は必須であり,高画素数の画像を得たい場合には,測定時間の問題は非常に深刻になる.どんなに優れた光源,例えばシンクロトロン放射光等を用いたとしても,高画素数の画像を容易に得ることはできないという問題を宿命的に抱えている.

投影型の技術は,走査型と全く異なる発想にたつものである.微小ビームを作って限定された領域にX線を照射するのではなく,観察視野全体を照射する.そして,試料上の各点で回折するX線を2次元検出器で受け止め,試料上の位置と画像上の座標を1対1対応させる.もちろん,単結晶の回折の場合には,結晶方位がそろっているのです,このような単純な配置で画像化できることはよく知られており,実際に用いられ

ている.問題は,さまざまな(理想的にはランダムな)方位を持つ多結晶体の場合の画像化である.後述するように,2次元検出器の前にコリメータプレートを置くことにより,特定の位置から放出されるX線のうち,特定の方向のもののみを選択的に観測し,画像上のXY座標と対応づけることができる.

詳しく言えば,方位がランダムであれば,全く同じ結晶構造であっても,ある場所からの回折X線はX線検出器前のコリメータプレートを通るが,あるものは通らないことになる.すなわち,純物質の多結晶粉末をできるだけ均一に分散させた試料からの回折X線像は,モノトーンではなく,ランダムなスポットが多数現れるはずである.そして,そのスポットサイズは,結晶粒の大きさと相関する.ドイツ,ハンブルグのWroblewskiらは,コリメータプレートと2次元検出器(イメージングプレートやCCDカメラ)を組み合わせ,こうした投影型のX線イメージングについての先駆的な研究を行った<sup>6</sup>).その当時の技術では,試料のXY走査は行わないが,2θ走査のほうは必要であった.(独,物質・



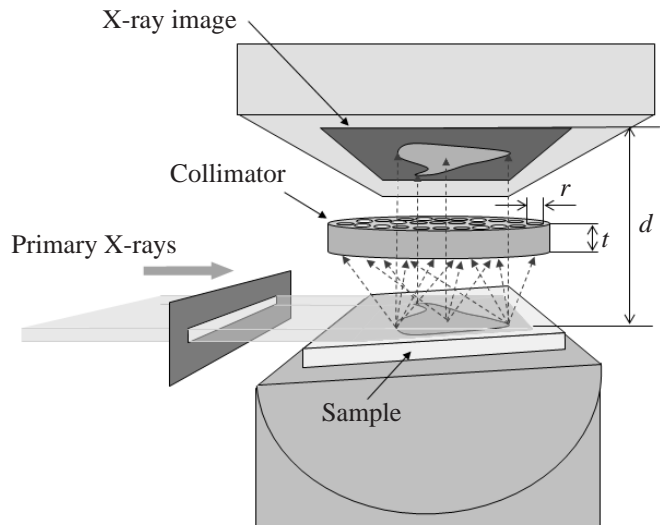
**Fig.2** Principle of projection-type X-ray diffraction imaging. It is possible to obtain an X-ray diffraction image, which reflects spatial distribution of the specific crystalline phase in the sample, with completely fixed geometry. X-ray energy is chosen to satisfy the Bragg condition for the given lattice constant.

材料研究機構において発明された新技術は、これを更に推し進めたものであり、特に、試料も検出器も全く動かさずに、特定の格子面間隔の回折ピークについての画像が得られる点が優れている<sup>7,8)</sup>。この技術は、最初は蛍光X線の迅速イメージング技術として提案され<sup>11-13)</sup>、その後、他の分析情報をも得ることのできる技術として拡張された<sup>14,15)</sup>。

Fig.2は、チューナブルな単色X線を用いた投影型のX線回折イメージングの撮像原理を示している。通常、回折図形は、固定波長の単色X線を用い、角度走査によって格子面間隔に対応した回折ピークを見出すことにより取得される。しかし、ブラッグの式( $2d \sin\theta = \lambda$ ,  $d$ : 格子面間隔,  $\theta$ : 角度,  $\lambda$ : X線波長)から明らかなように、固定角度として、単色X線の波長を掃引することによっても、相応する回折図形を得ることができる。従って、試料の観察視野内に異なる結晶相が別々の場所に存在するとき、入射X線の波長を掃引すれば、それぞれの格子面間隔のブラッグ条件に対応する波長になったとき、その領域が明るくなる。このように、試料も検出器も全く動かさなくても、X線回折法で得られる

構造情報の画像化が可能である。

Fig.3は、試料上の位置と画像上の座標をいかにして1対1対応させているかを詳しく示している。本技術では、コリメータプレート(内径 $r$ のコリメータの集合体、厚さを $t$ とすると、試料上の各点から発生するX線のうち、実際に検出器に到達する成分のコリメーションは $r/t$ におさえられる)と2次元検出器(CCDカメラ)を組み合わせている。試料表面と検出素子の間の距離を $d$ とすれば、空間分解能は、近似的に $rd/t$ のように表されるので、良い空間分解能を得るためには、光量を犠牲にしつつコリメーションをできるだけ小さくするか、試料-検出器間距離を小さくするかのとどちらか、またはその両方が必要である。特に、後者は重要であり、距離を近づけることは、空間分解能だけでなく、検出効率(すなわち光量)の点でも有利になる。0.5度~3度程度の低角入射とし、かつ回折角 $2\theta$ を90度とすれば、検出器自身の大きさによる制約を最小にするレイアウトになり、極端な密着配置が可能になる。最も高い空間分解能は、こうした配置により得られる。回折角が90度から外れるに従い、検出器を試料から遠ざけざるを得



**Fig.3** Principle of imaging. The wide primary X-ray irradiates the whole sample. The collimator in the CCD camera selects only a portion of the beam with specific angular divergence. In short, only a parallel component can reach the detector. The spatial resolution is given by the product of the angular divergence and the distance between the sample surface and the detector chip.

なくなり,そのために空間分解能は犠牲になる. 90度±30度で使うことにした場合の典型的な空間分解能は15~120μmである. 走査を行わないため,測定は常に1ショットであり,撮像時間は走査型と比較すると桁違いに短時間である. 画素数は検出器の仕様により決まっており,高画素数になっても測定時間が著しく変わるようなことはない.

### 3. 実験

本研究では,高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設内で,多極ウィグラーからの大強度のX線が使用できるビームラインBL16A1に装置を設置して実験を行った.Si(111)の平板2結晶モノクロメータを用い,主に6~9

keV 付近のエネルギーで実験を行った. 実験に必要な114 keV以上の高エネルギー成分はRhコーートのミラーで除去した.Fig.4に,ICDDデータベースにあるIce I<sub>h</sub>(00-042-1141)の回折図形を示す.2θが90度の場合に,それぞれの回折線が得られるエネルギーを示す.実際に本研究での検討に使用した回折線はTable 1にも示す通り,比較的相対強度の弱いものばかりであるが,これは2θ=90度方向からの画像観察を重視しているためである.

本研究では,氷の融解,凝固を制御するためのホルダーを製作した.温度制御にはペルチェ素子を用い,裏面を銅製ブロックに密着させ,表面は薄い銅板を介して試料に接する.銅ブロックと薄い銅板は断熱し,銅ブロック内部には冷

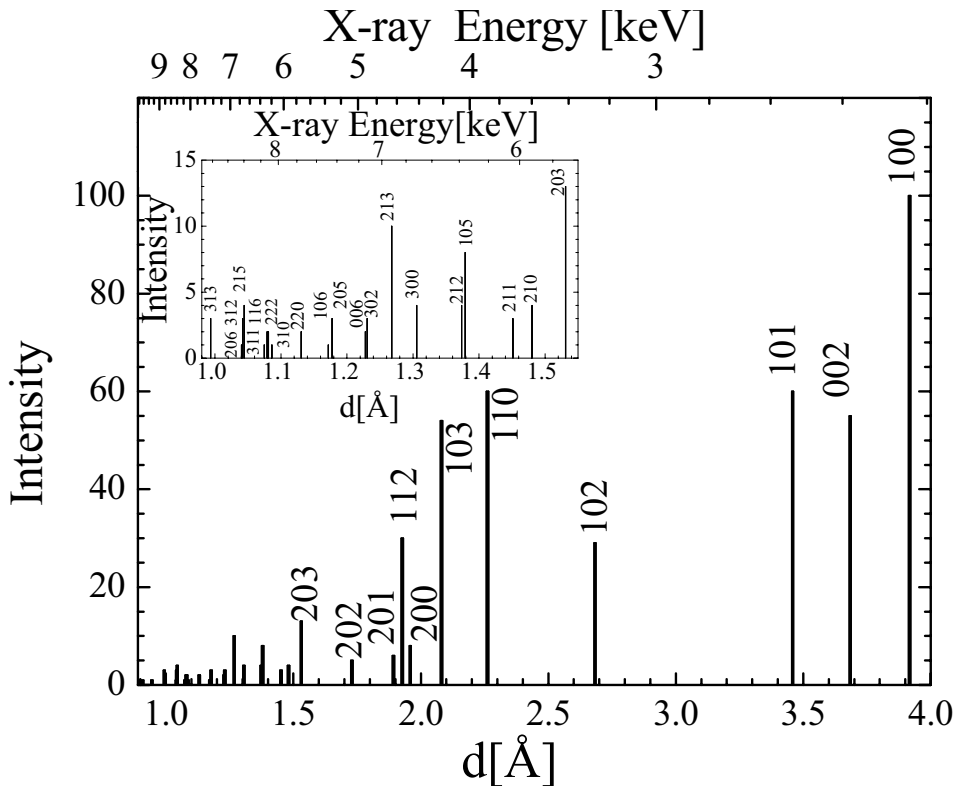


Fig.4 X-ray diffraction pattern for ice I<sub>h</sub>. The data was taken from the database (ICDD 00-042-1141). Here the XRD pattern is displayed as a function of X-ray energy, assuming 2θ = 90 deg. The inset is an enlarged view of the low intensity reflections.

**Table 1** Experimental conditions for the results shown in this paper.

Figure	reflection (X-ray energy)	Tempetarure [°C]	exposure
5	310 (8080eV) 222 (8091eV)	0.6	30msec/point
6	215 (8410eV) 312 (8443eV) 206 (8457eV)	-3.7	300msec/point
7	300 (6700eV) 105 (6350eV) 203 (5950eV)	0.6	1sec × 30times
8	215 (8410eV)	-3.77 → +1.1	1sec/point
9	215 (8410eV)	+1.1 → 5	1sec/point
10	105 (6385eV)	-15 → +4 → 15	1sec/point

媒を流せるように配管した。冷媒はチラーユニットで -15 を保つようにしたエチレングリコールを用いた。

本研究では、氷の試料の準備方法として、次のような方法を検討した。

(a) イオン交換水を冷却した試料ホルダー上へ滴下し、水滴から氷を作ることができる。この場合、降温速度にも依存するが、一般的に大きな結晶粒ができやすく、観察領域で回折条件を満たすような適当な結晶粒を見つけることは容易ではなかった。また、水滴の曲率のために観察領域に影ができやすく、位置調整に時間がかかるため、測定も容易ではない。

(b) 製氷機で氷を作製し、細かく砕いて使用する方法である。冷却した試料ホルダー上に置き、固体状態から観察を開始し、融解、再凝固の過程を観察した。細かい氷のいくつかが回折条件を満たすため、融解・凝固の様子を観察することができる。

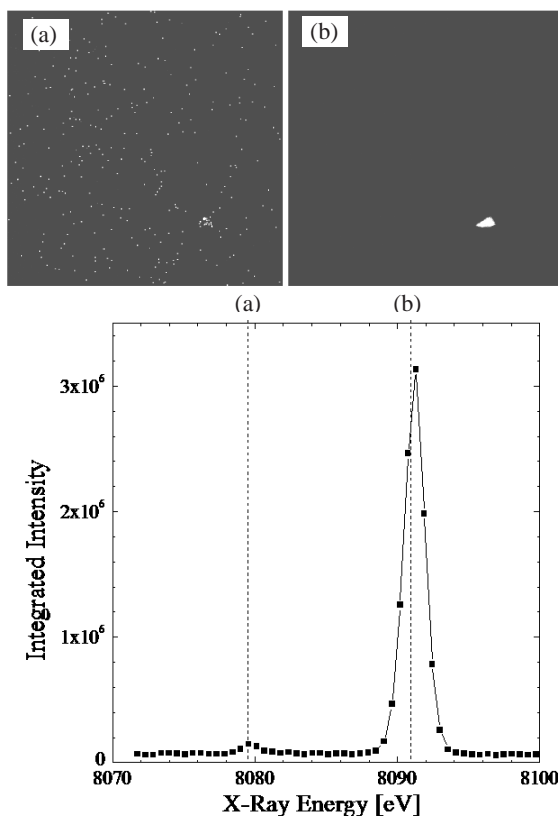
(c) 冷却した試料ホルダー上に、大気中の水蒸気成分が自然に付着してできる霜氷を用いるのも1つの方法である。この場合も細かい氷の粒子のいくつかは常に回折条件を満たし、回折イメージを得ることはやさしい。他方、着氷が進

行するに従って試料の厚さが増大することは実験上、不都合である。上流の水で影になる部分が出て X 線の照射条件が変化するので、それを避けるために、手早く実験を行う必要がある。

本報告では、(b) の方法で作製した氷の試料の結果 (Figs.5, 6, 8, 9) のほか、(a) や (c) の方法での観察例 (それぞれ、Figs.7 および 10) も示す。それらの実験条件は、Table 1 にまとめて示した。温度は急激に変化させ、非平衡な状態での時々刻々の状態の連続動画撮像を行った。

#### 4. 結果・考察

Figs.5 および 6 に、X 線エネルギーを走査をしながら氷の画像を撮った結果を示す。図中の



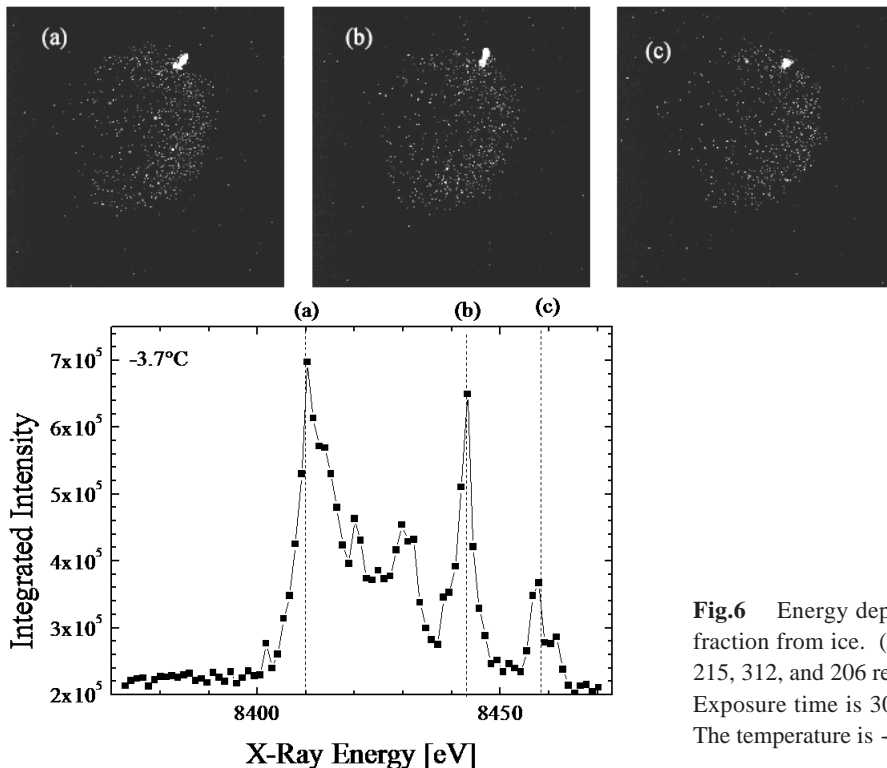
**Fig.5** Energy dependence of X-ray diffraction from ice. (a) and (b) correspond to 310 and 222 reflections, respectively.



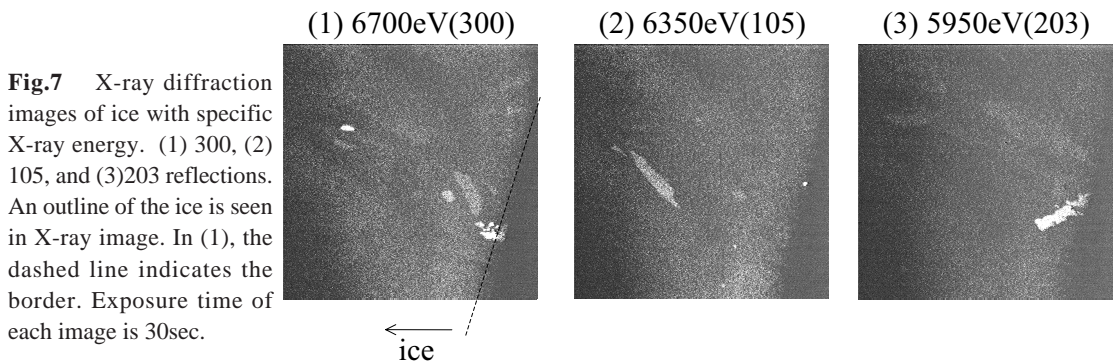
グラフは、各X線エネルギーで、得られた画像の全領域の積分強度をプロットしたものであり、通常のX線回折パターン（観察視野全体についての）に相当する。回折が生じると画像上に明るい部分が現れるが、その明るさを数値で表現したものである。強度極大となっているエネルギーが、回折条件を満たしている。Fig.5では8080 eVおよび8091 eVにピークがあり、それぞれ310, 222反射に相当する。Fig.6では、8410 eV, 8443 eV, 8457 eVが強度極大をしめしており、それぞれ215, 312, 206反射にあたる。図中の画像は、これらのピークを与えるX線エネルギーで得られたX線像である。Fig.5では画像の右下部分、Fig.6では右上に、回折X線による明るいスポットが見える。画像の視野は8 mm × 8 mmなので、スポットサイズは0.5 mm程度である。氷は前項(b)の方法で調製され、40 × 40 mmの試

料ホルダー一面に置かれている。従って、観察視野内にはあまざ氷があるのだが、X線像として明るく映っているのは、ごく一部だけである。もし、ランダムに配向した粉末からの回折であれば、試料全体の形状を反映したX線像になり、更には結晶粒の大きさも（この方法の空間分解能の範囲内で）見えるはずであるが、特にFig.5では、そうはなっていない。多数の氷粒子のうち、回折条件を満足するものは限られていることになる。Fig.6では、試料全体の形状を反映した画像ではあるが、それよりもっと明るいスポットが見えている。また、Figs.5, 6ともに、明るい部分は、細長い形状である。この寸法、この形状の単結晶もしくは、それに近いものが、そこにあるのだと考えられる。

Fig.5のグラフで得られた310反射と222反射の相対強度は、Fig.4のICDDのデータではそれ



**Fig.6** Energy dependence of X-ray diffraction from ice. (a), (b) and (c) indicate 215, 312, and 206 reflections, respectively. Exposure time is 30msec for each image. The temperature is  $-3.7^\circ\text{C}$ .



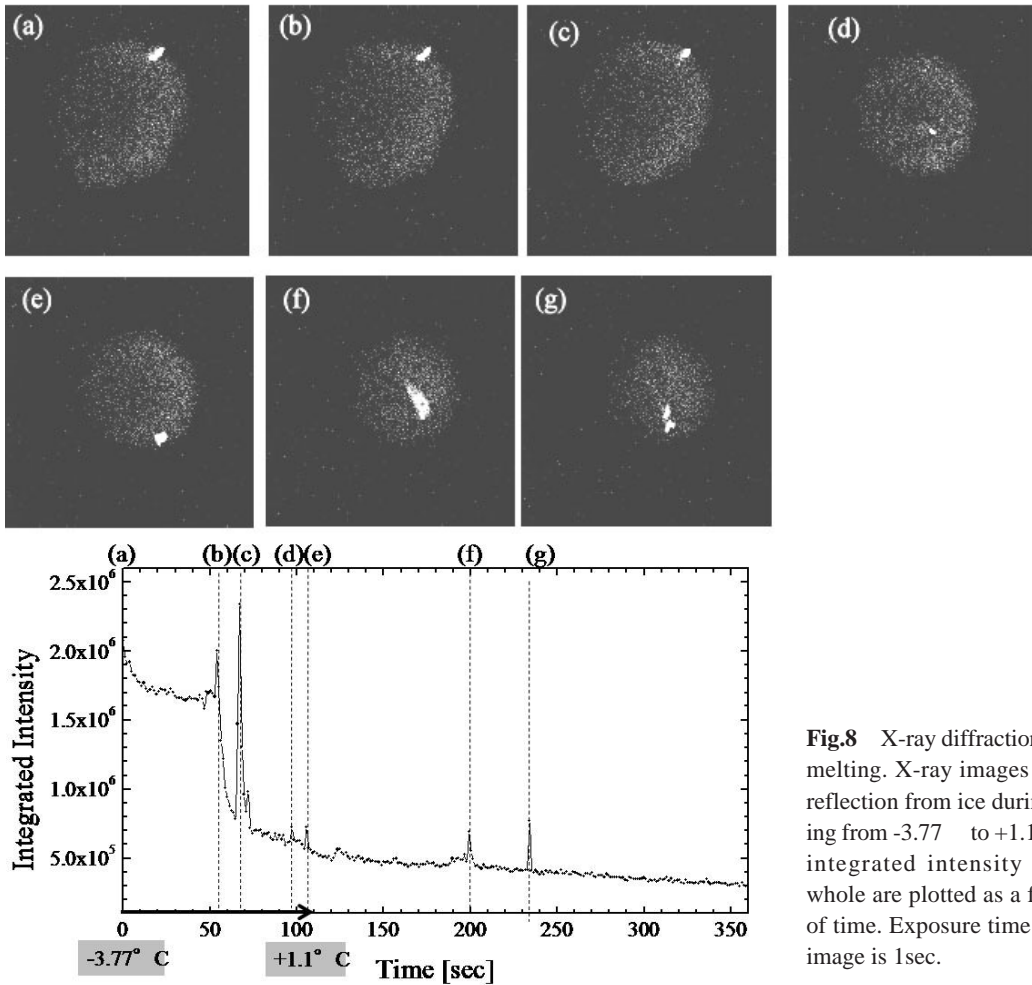
**Fig.7** X-ray diffraction images of ice with specific X-ray energy. (1) 300, (2) 105, and (3)203 reflections. An outline of the ice is seen in X-ray image. In (1), the dashed line indicates the border. Exposure time of each image is 30sec.

ぞれ1% , 2% で , 2つの反射の強度比は1 : 2であるが , 画像データから得られた強度比はそれより大きく , 1:22 である . 配向した氷粒が多くあるために 222反射が観察されやすくなっていると考えられる . Fig.6 のグラフでは , 回折ピークを示す位置が複数存在しており , 小さな回折スポットがさらにいくつかのドメインに分かれていて , 回折条件が少しずつ異なっている .

Fig.7 は , X線エネルギーを固定し , 回折が生じる条件下で , 静止画を撮像した結果である . ここでは ( a ) の方法を用い , 滴下した水の周縁部を観察した . Fig.7(1)中に示した点線が氷塊の縁で , 画像の左側に氷が広がっている . 回折条件を満たした細長い結晶粒の形状が明確に表れている . 回折像が現れた 6700 eV , 6350 eV , 5950 eV はそれぞれ 300 , 105 , 203 反射に相当する . Fig.7(1)に見られる結晶粒は 1 mm 前後で大きくないが , 水滴周辺から内側に長軸が向いている . (2)では , 1 ~ 2 mm の大きさの結晶粒は水滴の周辺部から内側に向かって延びている様子が観察される . (3)ではもっとも明るく見える結晶粒はやや周縁に沿っているが , 長い結晶の片端は水滴内側を向いている . ほかに , コントラストは高くないが , 中心に向かって延びる結晶粒が見える . 氷は六方晶系であるため , 凝固が進行する時には c 軸方向に成長しやすく , このよ

うな長い結晶粒が観察されると考えられる .

Fig.8 は , X線エネルギーを 8410 eV に固定し , 215反射が観察される条件にしておき , ホルダーの温度を上げ , 氷が融解する様子を時々刻々観察した結果である . 画像の中央付近に直径 5 mm 程度の氷塊がある . 氷の部分は散乱X線により , 周辺よりやや明るく見える . その中の 1 点 , 0.5 mm 程度の明るいスポットが回折 X 線による結晶粒の像である . ここでは設定温度を -4 ( 実測値は - 3.7 ) から +1 まで瞬時に上げたが , この温度に到達するまでに約100秒要した . 最初に回折 X 線の明るいスポットが得られていた部分は温度上昇とともに消滅した . 消失する前にスポットの明るさは大きく変化し , 急激に暗くなったり , 非常に明るくなったりしたが ( 図中の (c) 領域 ) , そのあとは全く見えなくなった . しかし , 温度を一定に保持している間に , ほかの部分に弱いスポットが現れるようになった . 後から現れたスポットの大きさや輝度は一定ではなく , 時間とともに変化した . これは氷が融解して周囲の一部が液体になるため , 結晶粒が物理的に動けるようになり , わずかに方向を変えることで回折条件を満たす位置になったり少し外れたりするためではないかと考えられる . 最初に見えていた大きなスポットが見えなくなったのも , 必ずしも融解で完全に液体になって結

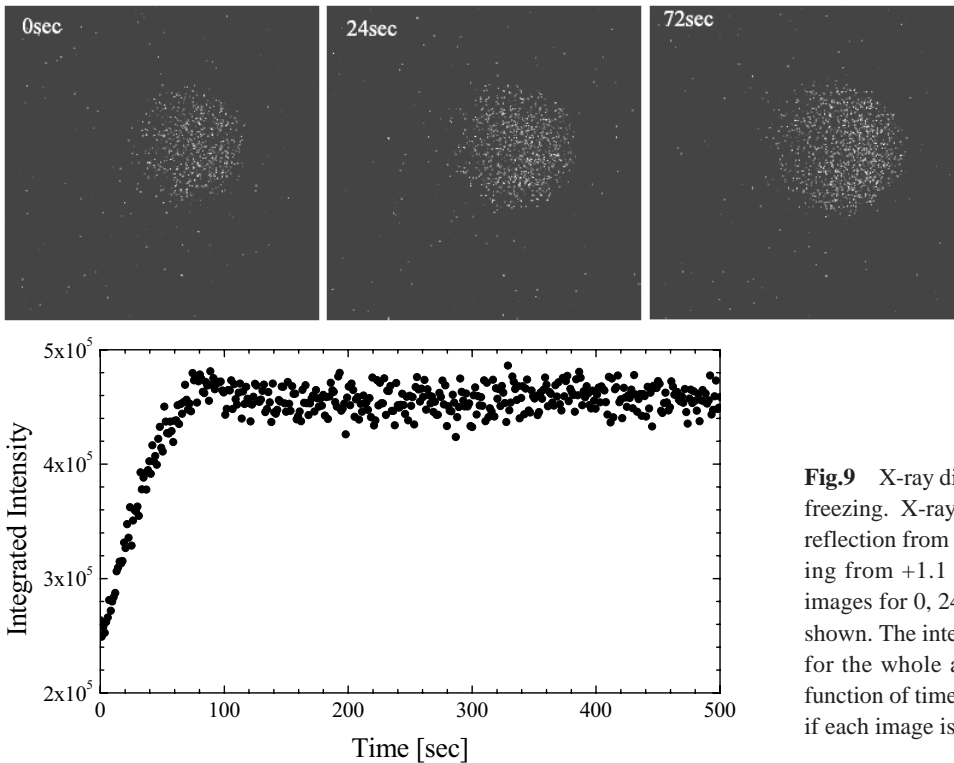


**Fig.8** X-ray diffraction during melting. X-ray images for 215 reflection from ice during heating from  $-3.77$  to  $+1.1$ . The integrated intensity for the whole are plotted as a function of time. Exposure time of each image is 1sec.

晶粒が消失するばかりではなく、融解により浮遊できる状態となって結果的に回折条件を満たさなくなった可能性も考えられる。融点より高温で、十分に融解すると思われる温度に達しても、実際には氷は残っており（おそらくは温度もにわかには一様にはならない）緩やかに時間をかけて融解するようである。

Fig.9は Fig.8の最終状態で融解した後の試料を  $-5$  まで急速に冷却した際の画像とその積分強度のグラフを示している。X線エネルギーは昇温時と同じ  $8410$  eVであり、215反射が観測される条件である。試料の位置等も融解前と同じ条

件である。まず、画像については、冷却開始前には中央付近に水滴があり、そこからの散乱X線による微細なスポットが多数見られる。その後、冷却して温度を下げると、スポットの大きさや数は顕著に変化しないまま、徐々に全体が明るくなるような変化を示した。本技術の回折イメージングでの空間分解能は高々  $15 \mu\text{m}$  であるので、それよりも小さい微結晶しか生じなければ、おそらく、このような画像にとどまると思われる。また、鉛直方向にc軸を持つ単結晶が成長した場合等でも、方位がずれ、回折条件を満たさないことは考えられる。この実験では、スポットの大き

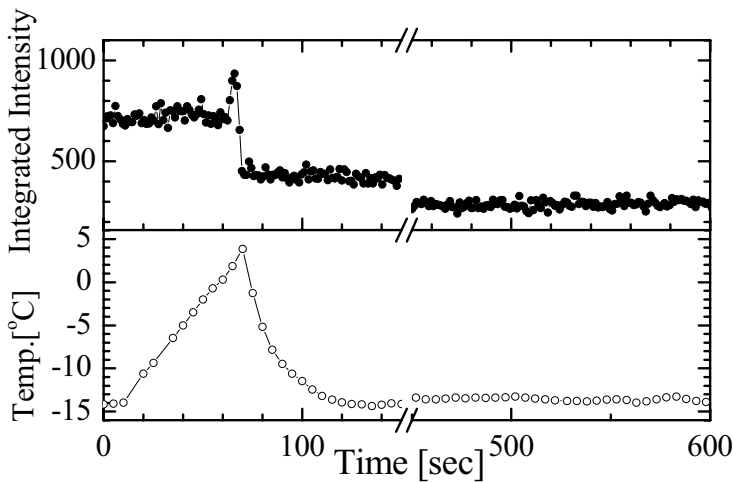


**Fig.9** X-ray diffraction during freezing. X-ray images for 215 reflection from ice during cooling from +1.1 to -5.0 . 3 images for 0, 24 and 72 sec are shown. The integrated intensity for the whole are plotted as a function of time. Exposure time of each image is 1sec.

さが温度保持中に大きくなることはなくほぼ一定であった。凝固により氷の粒子が多数生成しても回折条件を満たす粒子は限定されていること、粒子の大きさあるいは形状は凝固した瞬間にほとんど規定され、-5 で温度を保持しても大きく変化しないようである。Fig.9 中のグラフは、積分強度の時間変化を示しているが、最初の80秒で輝度が増加した後、一定温度で保持している間に強度変化はほとんどないことがわかる。実験終了後に点検を行った結果、ホルダー一面に結氷していることが確かめられた。もちろん、その全領域を CCD カメラで見込んでいる。使用する回折線等の条件を変更することで、本来は凝固時の X 線回折パターンの変化として、もっと異なる結果が得られるのかもしれない。

Fig.10 は、試料作製方法 (c) により、Si ウエハー上に生成した霜氷の X 線回折像の積分強度

と温度変化のグラフである。X 線のエネルギーは 6385 eV で、このときの試料の傾斜角度で 105 反射が検出されるエネルギーを選択した。温度制御プログラムにより最初は試料ホルダーを -15 に設定しておき、4 まで昇温し、そこで 3 秒保持し、その後再度 -15 に冷却している。早い変化を要求したため温度モニターが追隨していないのであるが、最初の 50 ~ 60 秒で急速に温度が上昇して 4 に達した後急速に冷却されていることがわかる。画像では、最初の -15 では小さなスポットが散在し、視野のなかに細かい氷が生成していることが確認された。数 10  $\mu\text{m}$  程度の大きさの特に明るいスポットがいくつか見られたが、昇温により徐々に弱くなり、50 秒後には消失した。グラフに示されているように、ちょうど 4 付近に達したところで全積分強度は急激に増えた。このとき、X 線像上では大きなスポッ



**Fig.10** X-ray diffraction during melting and freezing. X-ray intensity of images for 105 reflection from ice during temperature control. Exposure time is 1sec for each point. Monitored temperature is showed in the graph below.

トは見られず、散乱強度が平均的に全面積にわたって強くなるようである。この後 -15 まで急冷すると、画像全体の積分強度は測定開始時よりも弱くなった。また、最初に見えていた小さな回折スポットが再度現れることはなかった。さらに冷却を続けると新たな着霜も生じ、実際、X線像では小さなスポットも見えたが、全積分強度は減少した。小さな氷の結晶が生じることによる105反射強度の増大よりも、全散乱X線強度が徐々に小さくなるほうが画像全体の強度への影響が大きいようである。あるいは、その程度にしか回折条件を満たす結晶粒の数が無いようである。

## 5. まとめ

本研究では、独自に開発、確立させた投影型X線回折イメージング法を駆使し、氷の融解、凝固過程の in-situ 観察を行った。当初、期待したことは、氷の結晶粒の大きさ、形状、配向等を実空間のX線像から直接的に求め、氷の融解、凝固に伴い、それらが時々刻々、どのように変化するかを知ることであった。また、氷点近傍での温度変化の諸条件により、結晶の生成、消失

過程がどう変わるか等についての知見が得られれば、非常に興味深いと考えていた。実際に実験は、それほど単純ではない。ランダム配向からは遠い条件になることから、特定の回折線だけに注目した画像のみでは、断片的な情報しか得られないし、90度方向からの観察を重視すると、回折線の選択にも制約が生じる。そのため、検討内容は、当初考えていたものよりは、だいぶ限られたものにならざるを得なかった。

本研究では、次の点が明らかになった。

- (1) 氷はいずれの生成条件でもランダム配向ではなく、 $\langle 001 \rangle$ 方向に優先的に成長する傾向がある。そのため、画像で観察できる回折X線は限られている。観測された結晶粒の大きさは数10～数100  $\mu\text{m}$ 程度である。また細長いひずんだ形状である。回折X線は、単結晶からの回折X線を観察する時と同様強度が高くピーク幅が小さい場合がしばしばある。
- (2) 氷を融解させると回折X線像はすぐに消失するが、観察を続けると他の部分から回折X線が現れることがある。融解後水の中に氷の粒がしばらく浮遊しており、向きを変えることによって回折条件を満たすようになると考

えられる。霜氷の場合は、温度上昇によって徐々に回折X線が弱くなり、凝固点以上で消失する。

- (3) 水を凝固させても、回折条件を満たす氷塊が再現性よく生成することはなかった。優先成長の条件が限定されており、回折条件を満たす氷粒は生じにくいものと考えられる。
- (4) 急激な温度上昇、温度降下の影響は現時点では明確ではない。凝固点0 に達すると急激に画像の変化が現れるが、その直前ではほとんど変化は見られない。

将来さらに検討したほうがよい事項としては、今回検討の対象としなかった他の回折線での画像が得られるように、X線のエネルギーとしてやや低めのものを選び、かつ回折角も90度にとらわれずに行うことや、優先成長の方向を観察できるような試料ステージの準備、温度制御・管理をもっと精密に行い、融点近傍のさらに詳細な変化を調べること等が考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の共同利用実験課題(2005G535)として実施され、澤 博教授、若林祐助助手、内田佳伯技師の協力を得たことを記して感謝する。本研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究(C)「多結晶不均一系のX線回折動画イメージングに関する研究」(代表 桜井健次、平成17～18年度)により行われた。

#### 参考文献

- 1) D.Eisenberg, W.Kauzmann: "The structure and Properties of Water", (1969), (Oxford University Press, Oxford).
- 2) V.F.Petrenko, R.W.Whitworth: "Physics of Ice", (1999), (Oxford University Press, Oxford).
- 3) O.Mishima, H.E.Stanley: *Nature* (London), **396**, 329 (1998).
- 4) H.Dosch, A.Lied, J.H.Bilgram: *Surf. Sci.*, **327**, 145 (1995); S.Engemann, H.Reichert, H.Dosch, J.Bilgram, V.Honkimaki, A.Snigirev: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 205701 (2004).
- 5) R.Rosenberg: *Phys. Today*, **58**, 50 (2005). (日本語訳が、パリテイ 2006年10月号 pp.24に掲載されている)。
- 6) T.Wroblewski, S.Geier, R.Hessmer, M.Schreck, B.Rauschenbach: *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3560 (1995); T.Wroblewski: *Synchrotron Rad. News*, **9**, 14 (1996); T.Wroblewski, D.Breuer, H.A.Crostack: *Materials Science Forum*, **278-2**, 216 (1998).
- 7) 桜井健次: *応用物理*, **73**, 754 (2004).
- 8) K.Sakurai, M.Mizusawa: in preparation for publication.
- 9) Y.Chikaura, Y.Yoneda, G.Hildebrandt: *J. Appl. Cryst.*, **15**, 48 (1982).
- 10) 近浦良則, 飯田 敏, 川戸清爾, 尾崎 徹, 鈴木良文: *応用物理*, **71**, 1386 (2002).
- 11) K.Sakurai: *Spectrochimica Acta*, **B54**, 1497 (1999).
- 12) 桜井健次: *X線分析の進歩*, **33**, 245 (2002).
- 13) K.Sakurai, H.Eba: *Anal. Chem.*, **75**, 355 (2003).
- 14) K.Sakurai, M.Mizusawa: *Nanotechnology*, **15**, S428, (2004).
- 15) M.Mizusawa, K.Sakurai: *J. Synchrotron Rad.*, **11**, 209 (2004).