



Title	塩水和物高压相の構造決定
Author(s)	山下, 恵史朗; Yamashita, Keishiro
Citation	低温科学, 84, 145-153
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.145
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99026
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_p145-153_LT84.pdf



塩水和物高压相の構造決定

山下 恵史朗¹⁾

2025 年 8 月 31 日受付, 2025 年 11 月 1 日受理

水は我々の生活や自然現象と密接に関わっており、古くから数多くの研究がなされてきた。水は優れた溶媒であり、海水を例として自然界でも多くの場合イオン種と共存している。氷天体内部といった高压条件では塩を取り込んだ氷の形成も目されており、压力下での塩—水系の物理化学的性質は地球惑星科学的な観点から関心を集めている。塩—水系は組成と構造双方に多様性を持つが、その主要素といえる塩水和物に関しては最近まであまり詳しく調べられていなかった。それらの振る舞いを原子レベルで理解する上で結晶構造は不可欠な基盤であり、本稿では近年発見、構造決定された塩水和物高压相について自身の成果を中心に紹介する。

Structural characterisation of high-pressure phases of salt hydrates

Keishiro Yamashita¹

Water is one of the most fundamental and inevitable substances in nature, and has been studied from various aspects to date. It is known as a good solvent and mostly coexists with ionic species in nature. In contrast to the ambient pressure, salt-bearing ice can form under pressure, like the condition at the bottom of the subsurface ocean in icy bodies, stimulating interest in planetary science. Whereas salt-water systems exhibit compositional and structural variety, salt hydrates, another major member of the system, were rarely subjected to study under pressured conditions. Their crystal structure gives a fundamental understanding of their physical properties, affecting the behaviour in the actual natural system. Here, I review the recent findings of high-pressure phases of salt hydrates, focusing mostly on our structural analyses.

キーワード：塩水和物, 高压, 結晶構造, 水素結合

Salt hydrate, high pressure, crystal structure, hydrogen bond

1. はじめに

水 (H_2O) は自然界に普遍的に存在し、生体活動から天体内部のダイナミクスまで、幅広い現象と関わっている。そのため水／氷系について数多くの研究がなされており、液液臨界点仮説 (Mishima, 2021) や氷多形 (Komatsu, 2022)

に代表されるような数多くの知見とその物理化学的特異性が明らかになっている。一方で自然界の水を考える上で、共存するイオン種は無視できない。例えば場所によりばらつくが、海水は3.5%程度の塩分を含んでおり、生命活動に欠かせない塩の存在は地球内外における生命発生の起源を探る上でも重要な要素である。高压になる氷

連絡先
山下 恵史朗
JCMB, Peter Guthrie Tait Road, Edinburgh EH9 3FD, UK
SUPA, CSEC and SoPA, The University of Edinburgh
Tel: +44 131 651 7227
Email: kyamashi@ed.ac.uk

1) SUPA, Centre for Science at Extreme Conditions (CSEC),
School of Physics and Astronomy (SoPA), University of
Edinburgh

天体内部海底部 (Journaux et al., 2023) や沈み込み帯スラブ (Mantegazzi et al., 2013) などではさらに塩が濃縮した環境も考えられており、イオン輸送や天体の磁気ダイナミクスとの関連性も指摘されている。

液体の水は優れた溶媒として広く活用されているが、それとは対照的に結晶となった氷は NH_4F のような例外を除いて塩イオンをppm程度しか取り込まない。水分子が整った水素結合構造を作る氷とは対照的に、塩イオンの取り込みは静電相互作用によってネットワーク構造を歪ませ不安定化させるためである。しかしながら、この塩イオンと氷の不親和な関係は、高压条件においてその限りではなく数パーセント程度は取り込みうるものが分光、構造的に指摘されている (Frank et al., 2006, 2016; Watanabe et al., 2017; Journaux et al., 2017)。さらに、結晶化過程を工夫すれば15%もの塩を取り込んだ氷でさえ形成しうる (Klotz et al., 2009, 2016)。

そうした塩—水 (氷) の高压下における振る舞いが関心を集める一方で、同様に形成しうる塩水和物については、意外にも一部の硫酸塩の他はあまり調べられていなかった。多成分系の相図は常圧条件でも温度組成に依存して複雑であり、圧力の変数も加わるとさらに多様性を増す。熱力学的な要素の他に、水和物の形成ではイオンないし水分子の拡散が必要となり、室温でも氷が結晶化するような高压条件では塩水和物の形成が速度論的理由から進まないこともある。そのため実験的な検証に乏しく、 NaCl や KCl などの単純塩でさえ高压下での相関係すら曖昧なままであった。特に高压条件では測定手法も限定的されるため、氷天体内部モデル予測では常圧付近での研究に基づいた結晶相の圧縮率などの物性を利用する場合が多かった。我々はそうした知識の空隙を埋めるように、高压下での塩—水系を相関係に関して構造情報を主軸に研究してきた。本稿ではそれらの研究の中で近年発見された塩水和物高压相について、自身の成果を中心に紹介したい。

2. 構造解析の概要

2.1 高压下での構造解析に用いられる装置

高压実験では、圧力を封止するため試料は高压セル部材に囲まれている。そのため測定試料へのアクセスは限られており、手法に応じて様々な高压セルが存在する。その中で最も一般的なのは、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) である。DACは数十～数百 μm 程度の試料を対向するダイヤモンドアンビルの頂点部で挟みこんで加圧する。ダイヤモンドの光学的な透明さと比較的小さ

なX線の吸収から、アンビルを通したラマンや赤外吸光による分光測定やX線回折 (XRD) などが主流である。今回紹介する研究ではX線回折による構造解析が主な手法の一つとなる。DACは数センチメートル程度と小型で比較的扱いやすいため実験室での実験や、その持ち運びの容易さから封入した試料をKEK-PFやSpring-8などの放射光施設へ持ち込んでの測定なども頻繁に行われている。近年では100 GPaを超える実験も一般的になってきており、依然技術的問題点も指摘されているが極小アンビルを用いた640 GPaもの超高压発生も報告されている (Dubrovinsky et al., 2012; Yagi et al., 2020)。

一方でX線が軽元素に対して鈍感であるため、氷や水和物構造において重要な水素結合構造などを調べるには不得手である。そこで水素に対して有効な手法として中性子がよく用いられる。中性子はX線に比べると物質に対する透過率が高いため、アンビルには金属やセラミックも用いられる。逆に試料からのシグナルもX線に比べて乏しく、数mm程度の試料が必要となり数～数十トンもの荷重を支える高压セルも大型になる。中性子回折ではマルチアンビルプレスやパリエジンバラプレス、ピストンシリンドーセルなどが多く使われるが到達圧力は数十GPa程度に限られており、近年は超高压を目指して大型のDACの開発も進められている (Haberl et al., 2023; Komatsu et al., 2024)。そうした大型装置や中性子利用のため、実験にはJ-PARC MLFなどの中性子実験施設の利用が必要となる。

軽水素 (^1H) は非干渉性散乱によるバックグランドが非常に大きいため、実験上の都合から中性子実験では重水素化 ($\text{D} = ^2\text{H}$) した試料が一般に用いられる。同位体間では化学的性質は同じなため、中性子回折で扱う静的構造に対する影響は軽微だとされている。しかしながら、系によっては水素の動的性質に起因した同位体効果が無視できない可能性もあるため注意が必要である。

圧力だけでなく、水和物の形成では温度の制御も同時に必要となる場合がある。その場合、X線実験であればDACにヒーターやクライオスタットを取り付けるなどし、中性子実験では温度圧力コントロールを行う対向アンビル型のMITOシステム (Komatsu et al., 2013) などが用いられる。また、高压下での単結晶中性子回折は近年開発が進められているが未だに実験的な課題も多い (Osakabe et al., 2010; Binns et al., 2016; Grzechnik et al., 2018; Massani et al., 2020)。我々もナノ多結晶ダイヤモンド (Irifune et al., 2003) やZr系金属ガラス (Yokoyama et al., 2011) を用いたDAC (Yamashita et al., 2020; Yamashita, Komatsu, Ohhara et al., 2022) を開発し、氷VII中の平均構造からずれた異方

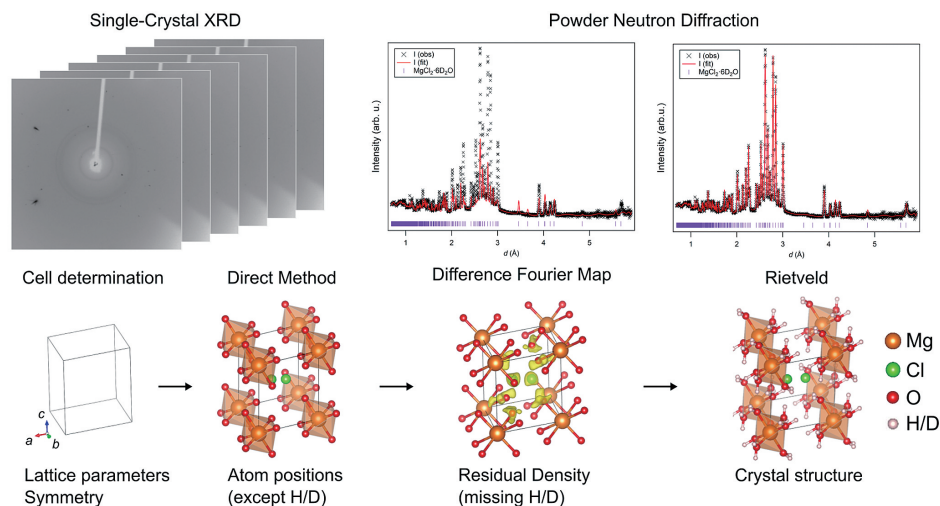


図1：単結晶X線及び粉末中性子回折実験を基にした結晶構造決定過程概要。回折パターン及び構造モデルは塩化マグネシウム6水和物高圧相の例。中性子実験では重水素化した試料を用いている。

Figure 1: Overview of crystal structure determination from single-crystal x-ray and powder neutron diffraction. Diffraction patterns and crystal structure models are examples of the high-pressure phase of magnesium chloride hexahydrate. Deuterated samples are used for neutron experiments.

的な酸素の無秩序変位構造の解明などにつながっている (Yamashita, Komatsu, Klotz et al., 2022)。

2.2 回折実験による結晶構造解析

結晶相の構造は主に実空間における、

1. 対称性(空間群)
2. 単位胞 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
3. 原子サイト位置 (x, y, z)

の三要素で表現される。無秩序性を含む系や実験データとの比較では、これにサイト占有率や熱振動による統計的な分布情報が加わる。注意すべき点として、結晶構造解析では構造の周期性を仮定しており、この構造モデルは空間/時間的な統計平均による繰り返し単位の表現である。そのため一般的な結晶構造解析では問題にならないことが多いが、厳密には原子間距離や配位数などを正確に表してはいるわけではないことを付記しておく。例えば磁気構造など、無秩序構造中の局所的相関を調べる場合には原子対相関関数(PDF)による解析が必要となる。

実験で得られる回折パターンは実空間構造の逆空間へのフーリエ変換に対応し、構造未知結晶に対してこれらの構造的要素を順に決定していく(図1)。実際の構造決定では回折ピークの位置と消滅測から単位胞及び対称性をまず決める。各 hkl 指数に対応する回折ピークが独立して三次元上に観測できる単結晶試料とは異なり、一次元上に縮重して観測される粉末試料の場合は三次元的な情報が失

われるうえに、近い d 値の回折ピークが重なって観測されるため一筋縄で行かないことが多い。その場合Conograph (Oishi-Tomiyasu, 2013) などの指数付けソフトウェアの助けを借りる必要がある。

次いで各 hkl ごとの回折強度を基に単位胞内での原子位置を決定する。この解析は逆問題であり一意に定まらず、直接法やチャージフリップ法 (Palatinus and Chapuis, 2007) などを用いて、原子間距離や結合角などの化学的妥当性を加味して判断する必要がある。ここで信頼できる構造を得るには、高クオリティの回折データの取得が必要となる。特に高圧実験では高圧セルによるX線や中性子の減衰や測定可能な逆空間領域の制限、バックグラウンドの高さなどから全原子位置を確定させるのに十分なデータが得られないことも少なくない。その場合、X線が軽元素に鈍感な特性を逆に利用し、X線のデータから水素以外の原子位置を決め、中性子データから構造モデルに水素原子を追加して最終的な構造を決定することもある。この際、差フーリエ解析を用いて中性子データとX線で得られた構造モデルとの差異から不足している水素位置を推定する。そうして得られた原子位置の他に、熱振動などに伴う原子の空間分布や無秩序構造における原子サイトごとの占有率などを含めて回折パターンに対して最終的な構造最適化を行う。粉末試料の場合は回折パターン全体を再現するように格子パラメータやピークプロファイルなども同時に最適化するRietveld解析 (Rietveld, 1969) が主流である。

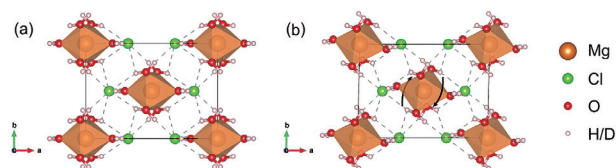


図2：塩化マグネシウム6水和物の (a) 常圧相と (b) 高压相の c 軸から見た構造比較。高压相の単位胞は常圧相と対応させるため、 C 中心の複合単位胞で描かれている。H $\cdots$ Cl 間距離が 3 Å 以下の水素結合は破線で描かれている。

Figure 2: Structural comparison between magnesium chloride hexahydrates in (a) ambient-pressure and (b) high-pressure forms along the c axis. The unit cell of the high-pressure phase is transformed from the original primitive cell to the C -centred supercell for structural comparison. The hydrogen bonds with $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$ shorter than 3 Å are described by dashed lines.

2.3 計算機実験

中性子のデータが使えない場合や、構造の複雑さに比して実験的な情報が不十分な場合に計算機実験からの補完が構造の推定や信頼性の担保において重宝される。自身の場合、電子密度汎関数法 (DFT) を用いて、水素周りの構造妥当性などを検証している。DFT 計算では B3LYP (Becke, 1993) や PBE (Perdew et al., 1996), PBEsol (Perdew et al., 2008) などの汎関数の選定や van der Waals 補正の有無 (Grimme et al., 2010, 2011; Becke and Johnson, 2005, 2007; Otero-De-La-Roza and Johnson, 2012), 振動状態の寄与などを考慮すべき項目は多岐にわたり、体積などの実験値と比較する際には、その特性も踏まえて慎重に決める必要がある。一方で筆者の経験としては、単位胞を固定した条件であれば水素結合の有無や大まかな原子位置などの計算結果に顕著な差は見られないことも多い。

3. 塩化マグネシウム水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

塩化マグネシウムは自然界でも広く分布し、海水からとれる食品添加物のにがりや肥料、医療用途など日常でも活用されている。物理化学的に特徴的な点として、常圧でも多数の水和物を形成する ($n = 1, 2, 4, 6, 8, 12$)。数ある水和物の中で、発見されていた水和数がほぼ偶数に限られているが、マグネシウム原子は塩素と水分子両種が直接配位している 4 以下の水和数については、水和数の傾向は八面体対称性マグネシウム近傍の安定性に関連付けられている (Sugimoto et al., 2007)。一方で水和数が 6 以上の場合、マグネシウムは塩素から分離して完全に水和されており、結晶は $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体と塩素及び遊離水との水素結合からなる。高水和数では偶数の水和数しか常圧で

は見つかっておらず低水和数と同様の傾向とも考えられるが、水素結合の柔軟性を考えるとさらなる多様性も考えられる。特に常圧で得られる中では 10 水和物が欠けている点など疑問点は残る。

3.1 塩化マグネシウム6水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

数多くある塩化マグネシウム水和物の中でも最も一般的なものは 6 水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) で、自然界でも産出し鉱物名としてビショフ石 (*bischofite*) が当てられている。6 水和物中ではマグネシウムに直接水和していない余剰な水分子は含まれておらず、結晶構造は純粋に $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体の水和水と塩素間の水素結合からなっている。この水和物を室温で加圧していくと 0.6 GPa 程度で構造相転移を起こし、単斜晶 ($C2/m$) から三斜晶 ($P\bar{1}$) へと対称性を下げる (Yamashita et al., 2019)。単結晶 XRD で高压相の構造を調べると、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体が数度ねじれるように傾き、常圧相で見られた鏡対称な近接構造が崩れていることが分かる (図2)。J-PARC MLF BL11 (PLANET) で測定した粉末中性子回折によると、この相転移において殆どの原子間距離が概ね維持されるが、 $\text{D3B}\cdots\text{Cl}$ など一部の水素結合が劇的に短くなることが分かった。同時に、マグネシウムに水和している水分子にも歪みが見られ、圧力下での体積的な不利を避けるために局所的な構造歪みを受け入れている例といえる。

3.2 塩化マグネシウム10水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

常圧条件で見つかる偶数水和数の中で欠けていた 10 水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) は高压下でのみ発見されている (Komatsu et al., 2015)。この水和物は、およそ 2 GPa 以上でのアモルファス (Komatsu et al., 2015) 又は液体から結晶化する (Yamashita et al., 2024)。構造中に 4 つの遊離水和水を含んでおり、結晶構造は水分子間も含めた水素結合ネットワークを形成している。6 水和物より高い圧力ということもあって水和水のジオメトリがさらに歪んでおり、マグネシウムの水和水が遊離水分子からの水素結合を受けて四面体的な結合ジオメトリを取っている。他にも一つの水素から複数の酸素へ向かう二分枝水素結合など、常圧構造では異なる特徴が見られている。

3.3 塩化マグネシウム7水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

10 水和物と同様に常圧では欠けていた 6 以上の奇数水和数の水和物も高压で形成する (Yamashita et al., 2024)。この 7 水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) は 10 水和物の発見の際 (Komatsu et al., 2015) に副次的に見られていたが、後に XRD による単結

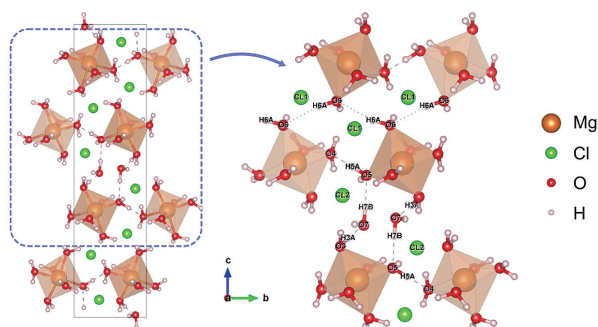


図3：塩化マグネシウム7水和物のDFTで最適化された構造。右側は水素結合でつながった鎖状ネットワークの拡大図。H $\cdots$ O間距離が2 Å以下の水素結合は破線で、H6AとO6間の水素結合（2.16 Å）は点線で描かれている。CC-BY 4.0 (Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022)に加筆。

Figure 3: Structure of $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ optimized by DFT calculation. The close-up view of the hydrogen-bonded chain formed by water molecules is shown in the right panel. The hydrogen bonds with $d(\text{H}\cdots\text{O})$ shorter than 2 Å are described by dashed lines. Interatomic H6A and O6 bond with $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 2.16$ Å are shown by dotted lines. (Adapted from CC-BY 4.0 (Yamashita et al., 2024))

晶構造解析によって同定された。この水和物は2 GPa以上で10水和物を加熱するか、液体から高温環境での結晶化で形成する。しかしながら、形成領域に到達する前に氷の高圧相VIIが先に結晶化してしまい、その単結晶成長は一筋縄にはいかなかった。その問題を克服するためアルコール溶液を水溶液に添加による凝固点降下で氷の結晶化を抑制し、目的の水和物単結晶を得た(Yamashita et al., 2024)。

この7水和物も例に漏れずマグネシウムは完全に水和されており、二段の $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体と塩素による層と相間の遊離水和水から構成される。粉末中性子回折から求められた水素位置には水分子として不自然な構造が見られ、DFTで最適化した化学的に妥当な構造(図3)と比較すると遊離水和水を含めた水分子ネットワーク上の水分子配向に無秩序性が見られた。これには塩素に対する水素結合もふくまれているようで、一般的に強い静電相互作用によって水分子の配向が束縛される単純無機塩水和物において、稀有な例である。10水和物にも見られなかった $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体間の水素結合もみられ、高圧下での水分子配位構造の更なる歪みが見られている。

放射光を用いてセルパラメータの圧力応答を調べると、 a 軸方向に特に縮む異方的な圧縮挙動が見られた。単斜晶であるこの水和物では、 a - c 軸間の β 角も僅かに変化しており、それも加味すると(102)面に垂直な方向が主圧縮軸にあたる。この(102)面を切り出してみると酸素と塩素が擬六方的に並んでおり、既に原子が細密充填的に並んだ面内方向には圧縮の余地が少ないのだと考えられる。

4. 塩化カリウム1水和物($\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

塩化カリウム(KCl)もまた自然界に一般的な塩で、食用や医療用でも活用されている。塩化マグネシウムとは対照的に常圧条件では水和物を形成せず、無水塩のカリ岩塩(シルビン; *Sylvite*)として産出する。また放射性同位体である ^{40}K は、エウロパなどの氷天体内部における重要な熱源とも捉えられており(Chyba & Hand, 2001)、内部海深部での濃縮と併せて、その圧力下での挙動は氷天体の内部活動を考える上でも重要な意味を持つ。

塩化カリウム1水和物($\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)は、2 GPa付近で水溶液から結晶化する(Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022; Wei et al., 2023)。KCl無水塩と氷の混合物からは、少なくとも実験的な時間スケールだとこの水和物は形成しない。水和数が少なく、その構造は水分子による水和の他にK—Cl間でのイオン間結合が無水塩同様に結晶全体に広がっている。KCl無水塩は陰陽イオン間の半径比によって決まる細密充填構造をとり、常圧では6配位の面心立方格子(FCC)構造をとる(B1相)。陽イオンに比べて陰イオンは比較的圧縮されやすく、2 GPa以上では8配位の体心立方格子(BCC)構造(B2相)に変化する。このB1-B2相転移では12%程度密度が増える一方で、最近接K—Cl間の距離は逆に若干長くなり、Kleberは*pressure-distance paradox*と名付けている(Muller, 2007)。塩化カリウム1水和物中のK—Cl間距離は3.0–3.2 Å程度とB1相(3.04 Å)とB2相(3.18 Å)の中間に当たるものが多い。その中でも短いK—Cl間距離の構造を抜き出すと、B1構造を斜めに切ったようなジグザグな面が見られる(図4)。水分子はこのジグザグ面に挟まれるような構造となっており、 $\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造は無水塩の低圧(B1)構造に水分子が貫入したものとも捉えられる。

この水和物は2.4 GPa以上に加圧すると無水塩B2構造と氷に自発的に分解する。DFT計算からもB1/B2構造に対してそれぞれ高圧/低圧で安定、とエネルギー的にもB1/B2構造の中間にあたることを示されている(Wei et al., 2023)。その密度が水溶液よりも高いことから、氷天体内部海の底部において結晶化し氷とともに沈降する過程で分解し、濃水溶液としてプルームと共に再度上昇するといったイオン循環も提唱されている。

5. 塩化ナトリウム13水和物($\text{NaCl} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)

塩化ナトリウム(NaCl)は数ある中で最も身近な塩といえ、海水中の溶質や岩塩(*Halite*)として自然界に存在し、生命活動にも大きく関わっている。塩化カリウム同様に

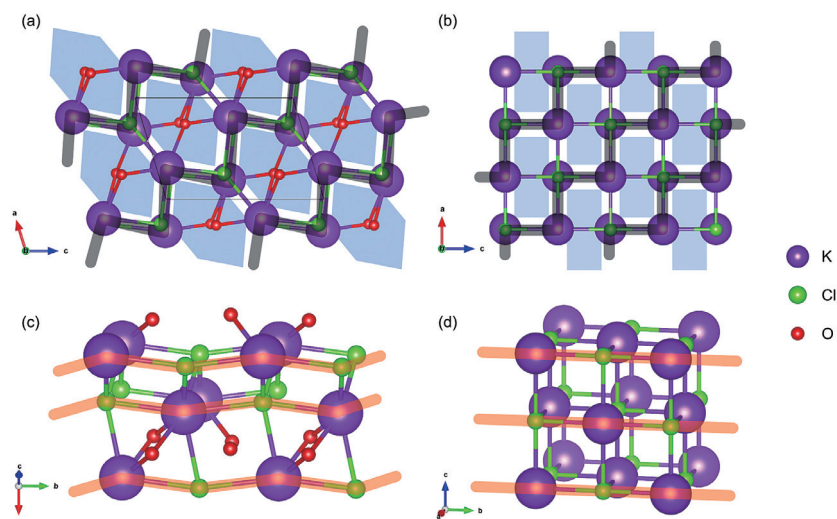


図4：(a) 塩化カリウム1水和物と(b) 無水塩化カリウム (B1相)の**b**軸から見た構造比較。(c) 水和物と(d) 無水塩の鳥瞰図。水素は比較の簡便化のため省略。黒線は**b**軸にはほぼ垂直な面内で3.2 Å以下のK—Cl距離でつながるKCl鎖を、赤線は**b**軸方向につながるKCl鎖を、青掛け部分は水和物中で水分子が位置する**b**軸方向に広がる空隙をそれぞれ表している。CC-BY 4.0 (Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022)に加筆。

Figure 4: Structural comparison between KCl·H₂O and the B1 phase of KCl. (a) KCl·H₂O viewed along the *b* axis. (b) KCl viewed along the *b* axis. Bird views for (c) KCl·H₂O and (d) KCl. H atoms of water molecules are not shown for clarity. Black lines indicate K—Cl chains with K—Cl distances shorter than 3.2 Å almost perpendicular to the *b* axis. Red lines show K—Cl chains along the *b* axis. The blue shaded areas represent a space elongating along the *b* axis of KCl·H₂O, where water molecules are located. (Adapted from (Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022); CC-BY 4.0)

水和物を形成しづらいことが知られており、常圧条件下では0 °C以下の低温条件下で結晶化する二水和物 (*Hydrohalite*) のみが存在する。そうした常圧下での傾向に反して、高圧下では8.5水和物と13水和物が結晶化する (Journaux et al., 2023)。その高い水和数から超水和物 (*hyperhydrate*) とも呼ばれ、氷天体内部などの自然界に存在しうる”塩氷”として注目を集めている。

こうした超水和物中では塩化マグネシウム10水和物でも見られたように構造中に水分子が水素結合によるネットワークを形成している。中でも13水和物の水素結合ネットワークには、近い圧力領域 (1–2 GPa) で安定な氷VIとの類似性が単結晶中性子回折から明らかになった (Yamashita et al., 2023)。例えば、13水和物中の水素結合構造には結晶学的な対称性の他にトポロジ的な擬対称性が存在し、その水分子六量体的な単位構造は氷VIに見られるものと一致する (図5)。また、13水和物中には明瞭に水分子配向の無秩序性が見られ、これは氷の結晶多形の多くで共通する特徴的な性質である。DFT計算からも異なる配向間のエネルギー差が高々 30 meV/NaCl·13H₂O 程度と小さく (Yamashita et al., 2023)、完全な秩序化が生じにくいという点で氷VI (Komatsu et al., 2016) との類似性も見ら

れた。こうした構造的、エネルギー的な知見から、この塩化ナトリウム13水和物は物理化学的な意味でも”塩氷”と呼ぶに値するものといえ、高圧氷中への塩の取り込みにおける局所構造などとの関連性も関心を惹いている。

6. 総括

以上のように、新たな塩水和物がここ数年のうちに多数発見されている。今回紹介した塩化物以外にも MgSO₄·5H₂O の高圧相 (Wang et al., 2018) や CoSO₄·5H₂O (Zhao et al., 2022) など硫酸塩も多く研究されている。自然界では必然、単一の塩ではないため、多成分系での塩、水和物形成もイオン種の貯蔵や輸送の観点から地球惑星学的な観点でも興味深い。水素結合ネットワークはその構造的な柔軟性が特徴だが、イオン種の置換はネットワーク構造そのものも変化させる。例えば、イオン半径の異なるハロゲン化マグネシウム塩 (MgI₂やMgBr₂) では陰イオンによって似通っているが若干異なる構造が見られる (Hennings et al., 2013)。逆に水和物ではないが、ほぼ異なるイオンに置換されていても結晶化の過程によって元の構造骨格を保つ炭酸カルシウム (*calcite*) の例 (Saito et al.,

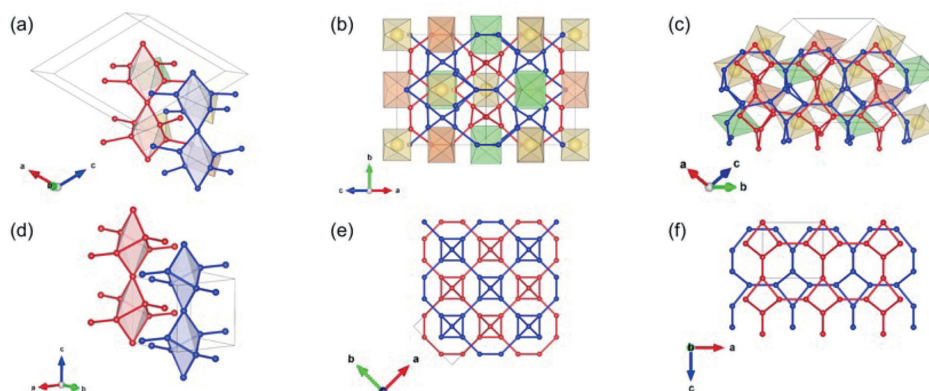


図5：(a) — (c) 塩化ナトリウム13水和物と (d) — (f) 氷VIとの水素結合ネットワーク構造比較。2つの独立したネットワークはそれぞれ青と赤の線で描かれている。(a)と(c)において、水分子六量体的構造単位は色掛けで強調されている。水素を含む一部の原子は比較の簡便化のため省略。(Yamashita et al., 2023) より転載。

Figure 5: Comparison of hydrogen-bond networks in $\text{NaCl} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ between mirror planes (a)–(c) and pure ice VI (d)–(f). Two independent networks are shown by blue or red lines. Hexameric units in (a) and (b) are shaded as a guide for the eyes. In (a)–(c), some atoms in octahedral structural units on mirror planes are not shown for simplicity. Reprint from (Yamashita et al., 2023)

2020)もある。一見調べつくされた単純な系にも思えるが、いまだに高圧下での塩—水系には、まだまだ研究する余地があるようだ。

謝辞

本稿は東京大学地殻化学実験施設およびインスブルック大在籍中の研究成果を基にしており、筆者の博士課程における研究指導から、鍵先生、小松先生には長きにわたり様々な形でお世話になりました。心より感謝申し上げます。研究における装置開発、実験、及び解析や論文執筆にあたって協力いただいた共同研究者ならびに東大理学部試作室の大塚 茂巳氏、下澤東吾氏らにも、この場を借りて感謝申し上げます。本稿で紹介した研究の一部はKEK実験課題（課題番号 2020G635）およびJ-PARC MLF実験課題（課題番号 2018A0125, 2018I0011, 2013B0105, 2021B0059）の成果によるものである。研究遂行にあたってJSPS科研費（18H05224, 18H01936, 19GS0205, 20103001, 25870182, 26246039, and 21K18154）、東北大学GIMRT共同研究 20K0085、および愛媛大学PRIUS共同利用/研究、並びにJSPS海外特別研究員と東京大学リーディング大学院MERITの支援を受けた。また、本稿中の結晶構造モデルはVESTAプログラムによって描画された（Momma and Izumi, 2011）。

参考文献

- Becke, A. D. (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652.
- Becke, A. D., and Johnson, E. R. (2005) A density-functional model of the dispersion interaction, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101.
- Becke, A. D., and Johnson, E. R. (2007) Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited, *J. Chem. Phys.* **127**, 154108.
- Binns, J., Kamenev, K. V., McIntyre, G. J., Moggach, S. A., and Parsons, S. (2016) Use of a miniature diamond-anvil cell in high-pressure single-crystal neutron Laue diffraction, *IUCrJ* **3**, 168–179.
- Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N., Prakapenka, V. B., and Abakumov, A. M. (2012) Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar, *Nat. Commun.* **3**, 1163–1167.
- Frank, M. R., Runge, C. E., Scott, H. P., Maglio, S. J., Olson, J., Prakapenka, V. B., and Shen, G. (2006) Experimental study of the $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ system up to 28GPa: Implications for ice-rich planetary bodies, *Phys. Earth Planet. Inter.* **155**, 152–162.
- Frank, M. R., Scott, H. P., Aarestad, E., and Prakapenka, V. B. (2016) Potassium chloride-bearing ice VII and ice planet dynamics, *Geochim. Cosmochim. Acta* **174**, 156–166.

- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H. (2010) A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104.
- Grimme, S., Ehrlich, S., and Goerigk, L. (2011) Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465.
- Grzechnik, A., Meven, M., and Friese, K. (2018) Single-crystal neutron diffraction in diamond anvil cells with hot neutrons, *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 351–356.
- Haberl, B., Guthrie, M., and Boehler, R. (2023) Advancing neutron diffraction for accurate structural measurement of light elements at megabar pressures, *Sci. Rep.* **13**, 1–11.
- Hennings, E., Schmidt, H., and Voigt, W. (2013) Crystal structures of hydrates of simple inorganic salts. I. Water-rich magnesium halide hydrates $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgI}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr.* **C69**, 1292–1300.
- Irifune, T., Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T., and Sumiya, H. (2003) Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature* **421**, 599–600.
- Journaux, B., Daniel, I., Petitgirard, S., Cardon, H., Perrillat, J. P., Caracas, R., and Mezouar, M. (2017) Salt partitioning between water and high-pressure ices. Implication for the dynamics and habitability of icy moons and water-rich planetary bodies, *Earth Planet. Sci. Lett.* **463**, 36–47.
- Journaux, B., Pakhomova, A., Collings, I. E., Petitgirard, S., Boffa Ballaran, T., Brown, J. M., Vance, S. D., Chariton, S., Prakapenka, V. B., Huang, D., Ott, J., Glazyrin, K., Garbarino, G., Comboni, D., and Hanfland, M. (2023) On the identification of hyperhydrated sodium chloride hydrates, stable at icy moon conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **120**, e2217125120.
- Klotz, S., Bove, L. E., Strässle, T., Hansen, T. C., and Saitta, A. M. (2009) The preparation and structure of salty ice VII under pressure, *Nat. Mater.* **8**, 405–409.
- Klotz, S., Komatsu, K., Pietrucci, F., Kagi, H., Ludl, A.-A., Machida, S., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., and Bove, L. E. (2016) Ice VII from aqueous salt solutions: From a glass to a crystal with broken H-bonds, *Sci. Rep.* **6**, 32040.
- Komatsu, K., Moriyama, M., Koizumi, T., Nakayama, K., Kagi, H., Abe, J., and Harjo, S. (2013) Development of a new *P*–*T* controlling system for neutron-scattering experiments, *High Press. Res.* **33**, 208–213.
- Komatsu, K., Shinozaki, A., Machida, S., Matsubayashi, T., Watanabe, M., Kagi, H., Sano-Furukawa, A., and Hattori, T. (2015) Crystal structure of magnesium dichloride decahydrate determined by X-ray and neutron diffraction under high pressure, *Acta Crystallogr.* **B71**, 74–80.
- Komatsu, K., Noritake, F., Machida, S., Sano-Furukawa, A., Hattori, T., Yamane, R., and Kagi, H. (2016) Partially ordered state of ice XV, *Sci. Rep.* **6**, 28920.
- Komatsu, K. (2022) Neutrons meet ice polymorphs, *Crystallogr. Rev.* **28**, 224–297.
- Komatsu, K., Hattori, T., Klotz, S., Machida, S., Yamashita, K., Ito, H., Kobayashi, H., Irifune, T., Shinmei, T., Sano-Furukawa, A., and Kagi, H. (2024) Hydrogen bond symmetrisation in D_2O ice observed by neutron diffraction, *Nat. Commun.* **15**, 5100.
- Mantegazzi, D., Sanchez-Valle, C., and Driesner, T. (2013) Thermodynamic properties of aqueous NaCl solutions to 1073 K and 4.5 GPa, and implications for dehydration reactions in subducting slabs, *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 263–290.
- Massani, B., Loveday, J. S., Molaison, J. J., dos Santos, A. M., Wang, X. P., Daemen, L. L., Haberl, B., Boehler, R., and Guthrie, M. (2020) On single-crystal neutron-diffraction in DACs: quantitative structure refinement of light elements on SNAP and TOPAZ, *High Press. Res.* **40**, 339–357.
- Mishima, O. (2021) Liquid-Phase Transition in Water, Liquid-Phase Transition in Water Tokyo: Springer Japan.
- Momma, K., and Izumi, F. (2011) *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276.
- Muller, U. (2007) Inorganic Structural Chemistry, Inorganic Structural Chemistry Wiley.
- Oishi-Tomiyasu, R. (2013) Distribution rules of systematic absences on the Conway topograph and their application to powder auto-indexing, *Acta Crystallogr.* **A69**, 603–610.
- Osakabe, T., Kuwahara, K., Kawana, D., Iwasa, K., Kikuchi, D., Aoki, Y., Kohgi, M., and Sato, H. (2010) Pressure-induced antiferromagnetic order in filled skutterudite $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ studied by single-crystal high-pressure neutron diffraction, *J. Phys. Soc. Japan* **79**, 4–10.
- Otero-De-La-Roza, A., and Johnson, E. R. (2012) Van der Waals interactions in solids using the exchange-hole dipole moment model, *J. Chem. Phys.* **136**, <https://doi.org/10.1063/1.4705760>.
- Palatinus, L., and Chapuis, G. (2007) *SUPERFLIP* - A computer

- program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 786–790.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868.
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008) Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71.
- Saito, A., Kagi, H., Marugata, S., Komatsu, K., Enomoto, D., Maruyama, K., and Kawano, J. (2020) Incorporation of Incompatible Strontium and Barium Ions into Calcite (CaCO_3) through Amorphous Calcium Carbonate, *Minerals* **10**, 270.
- Sugimoto, K., Dinnebier, R. E., and Hanson, J. C. (2007) Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 1, 2, 4$), *Acta Crystallogr. B* **63**, 235–242.
- Wang, W., Fortes, A. D., Dobson, D. P., Howard, C. M., Bowles, J., Hughes, N. J., and Wood, I. G. (2018) Investigation of high-pressure planetary ices by cryo-recovery. II. High-pressure apparatus, examples and a new high-pressure phase of $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 692–705.
- Watanabe, M., Komatsu, K., Noritake, F., and Kagi, H. (2017) Structural incorporation of MgCl_2 into ice VII at room temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 05FB03.
- Wei, X., Zhou, Q., Li, F., Zhang, C., Sun, F., Zhang, Z., Li, R., Yu, H., Yan, Y., Li, L., Liermann, H., Speziale, S., and Li, X. (2023) Novel High-Pressure Potassium Chloride Monohydrate and Its Implications for Water-Rich Planetary Bodies, *J. Geophys. Res. Planets* **128**, e2022JE007622.
- Yagi, T., Sakai, T., Kadobayashi, H., and Irifune, T. (2020) Review: high pressure generation techniques beyond the limit of conventional diamond anvils, *High Press. Res.* **40**, 148–161.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Hattori, T., Machida, S., and Kagi, H. (2019) Crystal structure of a high-pressure phase of magnesium chloride hexahydrate determined by in-situ X-ray and neutron diffraction methods, *Acta Crystallogr. C* **75**, 1605–1612.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Klotz, S., Fernández-Díaz, M. T., Fabelo, O., Irifune, T., Sugiyama, K., Kawamata, T., and Kagi, H. (2020) A nano-polycrystalline diamond anvil cell with bulk metallic glass cylinder for single-crystal neutron diffraction, *High Press. Res.* **40**, 88–95.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Ohhara, T., Munakata, K., Irifune, T., Shinmei, T., Sugiyama, K., Kawamata, T., and Kagi, H. (2022) Improvement of nano-polycrystalline diamond anvil cells with Zr-based bulk metallic glass cylinder for higher pressures: application to Laue-TOF diffractometer, *High Press. Res.* **42**, 121–135.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Klotz, S., Fabelo, O., Fernández-Díaz, M. T., Abe, J., Machida, S., Hattori, T., Irifune, T., Shinmei, T., Sugiyama, K., Kawamata, T., and Kagi, H. (2022) Atomic distribution and local structure in ice VII from in situ neutron diffraction, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **119**, e2208717119.
- Yamashita, K., Komatsu, K., and Kagi, H. (2022) Crystal structure of potassium chloride monohydrate: water intercalation into the B1 structure of KCl under high pressure, *Acta Crystallogr. C* **78**, 749–754.
- Yamashita, K., Nakayama, K., Komatsu, K., Ohhara, T., Munakata, K., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., and Kagi, H. (2023) The hydrogen-bond network in sodium chloride tridecahydrate: analogy with ice VI, *Acta Crystallogr. B* **79**, 414–426.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Hattori, T., Machida, S., and Kagi, H. (2024) Crystal structure and compressibility of magnesium chloride heptahydrate found under high pressure, *Acta Crystallogr. B* **80**, 695–705.
- Yokoyama, Y., Tokunaga, H., Yavari, A. R., Kawamata, T., Yamasaki, T., Fujita, K., Sugiyama, K., Liaw, P. K., and Inoue, A. (2011) Tough Hypoeutectic Zr-Based Bulk Metallic Glasses, *Metall. Mater. Trans. A* **42**, 1468–1475.
- Zhao, Z., Kagi, H., Komatsu, K., Yamashita, K., and Nakano, S. (2022) Pressure-induced phase transitions of cobalt sulfate hydrates and discovery of a new high-pressure phase, $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.* **308**, 122904.