

水酸化カルシウムの圧力誘起相転移のその場観察

In situ observation of the pressure-induced phase transition in calcium hydroxide, portlandite

飯塚 理子 [1]; 鍵 裕之 [1]; 小松 一生 [1]; 牛嶋 大地 [2]; 中野 智志 [3]; 永井 隆哉 [4]; 佐野 亜沙美 [5]

Riko Iizuka[1]; Hiroyuki Kagi[1]; Kazuki Komatsu[1]; Daichi Ushijima[2]; Satoshi Nakano[3]; Takaya Nagai[4]; Asami Sanof[5]

[1] 東大院・理・地殻化学; [2] なし; [3] 物材機構; [4] 北大院・理・自然史科学; [5] 東大・物性研

[1] Geochem. Lab., Grad. School Sci. Univ. Tokyo; [2] Grad. School Sci. Univ. Tokyo; [3] NIMS; [4] Dept., Natural History Sci., Faculty of Sci., Hokkaido Univ.; [5] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

水素結合を基調とする無機化合物は、地球深部への水運搬の担い手となる含水鉱物のモデル物質と位置づけられ、その圧縮挙動を理解することは重要な研究課題である。CdI₂ 構造をもつ金属水酸化物 M(OH)₂ は、高圧下でアモルファス化や結晶構造相転移、水素結合の対称化、水素原子どうしの反発など様々な現象が起こる。なかでも、Mg(OH)₂ (brucite) は室温下 50 GPa 以上まで安定であるのに対して、Ca(OH)₂ (portlandite) は 11 GPa でアモルファス化が起こることが知られている。しかし、Ca(OH)₂ の圧力応答には、試料の粒径の違いや圧力媒体からの偏差応力の影響が関与しているとの報告がある。幾何学的な同位体効果は水素結合の特性の一つであり、水素原子周辺の環境が変化する相転移現象を理解する上で解明すべき本質的な課題である。本研究では、Ca(OH)₂ の粉末と単結晶 (と各々の重水素 (D) 化物) 試料について高圧下でのその場観察により、相転移挙動と同位体効果の存在を明らかにすることを目的とした。

Ca(OH)₂ の試料の合成法は、粉末 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O とペレット状の KOH をそれぞれ H₂O (または D₂O) に溶解させた水溶液から目的試料の沈澱を得た。次に、これらの粉末を再溶解させた希薄水溶液をスライドガラス上に浸してゆっくりと乾燥させ、数 10 ~ 100 μm の単結晶を育成させた。高圧下でのその場観察は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 高圧発生装置を使用し、圧力媒体に体積比 4:1 のメタノール - エタノール (MeOH/EtOH) 混合液 (とその重水素 (D) 化物 MeOD/EtOD) または He ガス (180 MPa まで加圧して充填) を用いた。圧力は、ルビーの蛍光スペクトルのピークシフトから計算した。加圧しながら試料の外形変化を観察し、顕微ラマン分光装置でラマンスペクトルの圧力依存性を調べた。さらに、放射光を用いた高圧下での粉末 X 線回折パターンから格子体積や体積弾性率を求めた。

Ca(OH)₂ と Ca(OD)₂ のラマンスペクトル測定の結果について、MeOD/EtOD 媒体中の粉末と単結晶では、OD 伸縮振動のスペクトルの圧力変化に違いが現れ、Ca(OH)₂ でも同様に圧力応答に粒径サイズが影響することが分かった。特に、単結晶試料では 6 ~ 7 GPa でピークが分裂し、スペクトルの変化に対応して瞬間的に飛び跳ねるように結晶の形状が変化したことから、単結晶 単結晶相転移が起きたことが示唆された。一方、He 媒体を用いた場合には、粉末試料でも単結晶と同様な挙動を示し、圧力媒体の静水圧性も相転移挙動に影響していることが分かった。

高圧下で測定した粉末 X 線回折パターンでは、回折線が消えアモルファス化する前に、未知の高圧相と見られる新たなピークが複数現れた。しかし、相変化直後で回折強度が激減し、構造解析には未だ至っていない。Ca(OH)₂ の圧縮挙動には、粒径効果と圧力媒体の静水圧性の 2 つの効果が、同位体効果よりも大きく寄与していると考えられる。

本研究の過程でルビー蛍光の半値幅の圧力変化を評価したところ、MeOH/EtOH が 10.5 GPa で固化するのに対して、MeOD/EtOD はおよそ 15 GPa まで固化しなかった。したがって、固化圧力に同位体効果が見られ、従来の MeOH/EtOH と比較して MeOD/EtOD がより高い圧力まで静水圧性が保たれることが裏付けられた。このことから、MeOD/EtOD は充填のし易い非常に有用な圧力媒体として、今後の高圧実験での適用が期待される。