

水酸化カルシウムの室温高圧下での構造相転移と水素結合の圧力応答 Pressure-induced phase transition and high-pressure response of hydrogen bonds in portlandite

飯塚 理子^{1*}, 八木 健彦², 後藤 弘匡², 小松 一生¹, 鍵 裕之¹

IIZUKA, Riko^{1*}, YAGI, Takehiko², Hirokata Gotou², KOMATSU, Kazuki¹, KAGI, Hiroyuki¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球化学研究室, ² 東京大学物性研究所

¹ Grad. School Sci. Univ. Tokyo, ² ISSP Univ. Tokyo

水酸化カルシウム (鉱物名 portlandite) は、ブルーサイト型の金属水酸化物に属し、水素結合を有する層状の含水鉱物のアナログ物質である。同一構造をもつ金属水酸化物の中でも、室温下約 20 GPa でのアモルファス化のほか、約 6 GPa で構造未解明の高圧相に相転移し、特異的な圧縮特性を示すことが知られている。しかし、きわめて単純な構造でありながら、portlandite の数々の先行研究では実験条件の違いにより、圧力誘起相転移について未解明な点が多かった [1-4]。また、先行の中性子回折実験 [5, 6] によると、4.5 GPa まで水素原子での反発、水素結合が強まることが報告されているが、それ以上の高圧下での水素の振る舞いについての報告はなく、室温高圧相中の水素結合の寄与はいまだ明らかになっていない。本研究では、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、準静水圧条件における高圧下その場観察を行い、圧力応答の詳細と室温高圧相の結晶構造を明らかにした。

広角側のブラッグ反射が得られるように広開口に改良した DAC を用いて、高圧下での単結晶 X 線回折実験を行った。測定は AR-NE1 で DAC を少しずつ回転させながら行った。解析から、室温高圧相の空間群ならびに、格子定数を決定した。また、理論計算で推定した構造をもとに結晶構造を推定し、高圧下での粉末 X 線パターンから構造パラメーターの精密化を行い、portlandite の室温高圧相の結晶構造を決定した。得られた構造は monoclinic の結晶系で隣り合う層の間で酸素共有が起きていることを突き止めた。これと他の多形 (低圧相、高温高圧相) との比較から、相転移のメカニズムおよび相関係について提案した。本研究で結晶構造の詳細が明らかになった室温高圧相は、低圧相から高温高圧相に至る中間的な相と位置づけることができる。また、水素の位置を推定すると、低圧相では層の間にだけ存在した水素は、相転移後の高圧相中で複数のサイトに存在しうることが分かり、これらは分光学的な結果と調和的であった。

また、J-PARC の MLF BL19 にて $\text{Ca}(\text{OD})_2$ の予備的な高圧実験を行い、中性子実験において初めて高圧相の回折線が得られた。発表では、portlandite の室温高圧相の相転移メカニズムと、将来的な J-PARC の PLANET における中性子回折実験に向けて開発した高圧セルについても併せて紹介する。

[1] Meade and Jeanloz, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1157-1160 (1990)

[2] Ekbundit et al., *J. Solid State Chem.*, 126, 300-307 (1996)

[3] Catalli et al., *Geophys. Res. Lett.*, 35, L05312 (2008)

[4] Nagai et al., *Phys. Chem. Miner.* 27, 462-466 (2000)

[5] Xu et al., *Phys. Chem. Miner.*, 34, 223-232 (2007)

[6] Xu et al., *J. Solid State Chem.*, 180, 1519-1525 (2007)

キーワード: Paris-Edinburgh セル, 超高圧, 中性子回折, 含水鉱物, 相転移, 水素結合

Keywords: Paris-Edinburgh cell, high pressure, neutron diffraction, hydrous minerals, phase transition, hydrogen bond