

J-PARC, PLANET での高温高压中性子回折その場観察による portlandite の水素位置決定

In-situ neutron diffraction observation of hydrogen positions in portlandite under high pressure and temperature

飯塚 理子^{1*}, 永井 隆哉³, 佐野 亜沙美², 瀬戸 雄介⁴, 栗林 貴弘⁵, 服部 高典², 鍵 裕之¹

Riko Iizuka^{1*}, Takaya Nagai³, Asami Sano², Yusuke Seto⁴, Takahiro Kuribayashi⁵, Takanori Hattori², Hiroyuki Kagi¹

¹ 東京大学・院理, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 北海道大学・院理, ⁴ 神戸大学・院理, ⁵ 東北大学・院理

¹GCRC, The University of Tokyo, ²Japan Atomic Energy Agency, ³Hokkaido University, ⁴Kobe University, ⁵Tohoku University

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。室温下約 6-8 GPa で室温高压相に相転移し [1-3]、さらに >6 GPa, >200 °C の高温高压下でも高温高压相へと相転移する [4,5] など、同形の構造をもつ他の水酸化物では見られない特異的な圧縮特性を示すことが知られている。このような複数の圧力誘起構造相転移は、Ca がひととき大きなイオン半径もつことに因るものと考えられている。我々は最近、室温高压下での X 線回折測定から、portlandite の室温高压相の結晶構造を決定した。この室温高压相は、低压相から高温高压相 [4, 5] に至る中間的な相と位置づけられる。しかし、室温高压相は可逆な相転移で回収不可能、かつ静水圧性の影響を受けやすく単相のみが得られないという問題点から、その水素位置はいまだ明らかにされていなかった。

また、先行の高温高压下での粉末中性子回折実験 [6, 7] の報告によると、2.4 GPa 以上で D-D 間距離の顕著な増加から水素の無秩序化の強まり、3.0 GPa 以上での O-D 間距離の増加および O...D 間距離の減少から水素結合が強まることが報告されている。しかし、4.5 GPa 以上の高温高压下での水素の振る舞いについてその場観察を行った報告はこれまでになく、[5] の中性子回折測定によって詳細な構造決定がなされた高温高压相でさえ、高温高压下における水素位置はいまだ求められていなかった。そこで本研究では、portlandite の高温高压下中性子回折その場測定を行うことで、まず高温高压相の水素位置を決定し、さらに室温高压相の水素位置および相転移における水素結合の寄与を明らかにするための手がかりを得ることを目的とした。

初期試料には、CaO 粉末と過剰の D₂O をオートクレーブ中 220 °C で 4 日間水熱合成させた細粒の Ca(OD)₂ 粉末を用いた。高温高压実験は、パルス中性子実験施設 J-PARC の新高温高压ビームライン PLANET にて、6 軸プレス”圧姫”を用いて行った。加圧は 6-6 型加圧方式をとり、第 2 段アンビルには TEL7 mm の超硬 WC を、圧媒体には 1 辺 12 mm の ZrO₂ キューブを使用し、グラファイトヒーターで加熱を行った。まず 8.5 GPa まで加圧した後、温度を 400 °C まで上げて測定した回折パターンから、高温高压相の単相になったことを確認した。その降温過程において、400 °C, 200 °C, 室温下の 3 点でデータを取得した。入射側のスリットを狭めることにより得られた試料由来のみの回折パターンから、GSAS ソフトウェアを用いたリートベルト解析を試みた。解析に用いたモデル構造には、先行研究 [Leinenweber et al., 1997] において液体窒素温度でフリーズした状態で回収され、10K, 0.1MPa の低温下で中性子回折測定により明らかにされた結晶構造データを用いた。

8.3 GPa, 400 °C における高温高压相の構造は、 $a = 5.076(1)\text{Å}$, $b = 5.985(1)\text{Å}$, $c = 5.763(1)\text{Å}$, $\beta = 100.37(7)^\circ$ となった。[5] の Leinenweber et al., 1997 によって求められた結晶構造と比較すると、おおよそ a が 6%, b が 2%, c が 4% 膨張し、角度 β が 3% 小さかった。一方、温度変化に対して格子定数および水素を含めた原子位置は大きく変動しておらず、それぞれの原子の等方性温度因子 (U_{iso}) は温度に依存した増加傾向を示した。この高温高压相の構造を、ほぼ同じ圧力値で決定した室温高压相と比較したところ、温度を上げることにより室温高压相中で構造緩和が起き、1 つの ab 面内に規則正しく並んでいた Ca 原子が c 軸方向に交互に上下に大きくずれ、安定な結合状態をもつ高温高压相になるよう原子の再配置が起きている。したがって、これによる水素結合部分にも結合状態の変化が生じていることが分かった。これまでの理論計算と高温高压相の詳細な結晶構造から、室温高压相の水素位置に少なくとも 2 つ存在することが推定されており、室温高压相中で水素が複数のサイトをとりうることは、OH 伸縮振動モードのラマンや赤外吸収スペクトルの結果と調和的である。これらから、portlandite の相転移における水素位置の変化が、室温高压相転移および高温高压相転移において、水素の結合状態および幾何学的な変化が伴われていることが示唆された。

References

- [1] Ekbundit et al., J. Solid State Chem., 126, 300-307 (1996)
- [2] Catalli et al., Geophys. Res. Lett., 35, L05312 (2008)
- [3] Iizuka et al., Phys. Chem. Minerals, 38, 777 (2011)
- [4] Kunz et al., High Press Res., 14, 311-319 (1996)
- [5] Leinenweber et al., J Solid State Chem., 132, 267-273 (1997)

Japan Geoscience Union Meeting 2013

(May 19-24 2013 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2013. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



SMP46-08

会場:106

時間:5月22日 11:15-11:30

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

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

キーワード: 水酸化カルシウム, 水素結合, 相転移, 中性子回折, PLANET, 超高压

Keywords: portlandite, hydrogen bond, phase transition, neutron diffraction, PLANET, high pressure