

Ca(OD)₂ の高圧下での熱膨張について Thermal expansion of Ca(OD)₂ at high pressure

永井隆哉^{1,*}, 増田愛美²

¹北海道大学大学院理学研究院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

²北海道大学大学院理学院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

Takaya Nagai^{1,*} and Manami Masuda²

¹ Faculty of Sci., Hokkaido Univ., N10W8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

² Graduate School of Sci., Hokkaido Univ., N10W8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

1 はじめに

Ca(OH)₂ の結晶構造は CaO₆ 八面体が稜共有して 2 次元シートを形成し、そのシートが *c* 軸方向に積層してできたと見ることができる CdI₂ 型の層状構造である。化学式からわかるようにすべての酸素原子に水素原子が結合しており層間に存在する。常温常圧下においては、水素原子は *c* 軸に沿った 3 回軸近傍に存在することが知られており、隣の CaO₆ 八面体シートの酸素との間に水素結合はほとんど形成されていないと考えられている。このシンプルな層状構造は、ヒューマイト族の鉱物など、より複雑な結晶構造を持つ含水ケイ酸塩鉱物の基本構造ユニットとして考えることができる。そのため、地球内部に存在する含水鉱物の高温高圧下での構造変化挙動を理解するための重要なアナログ物質として研究されてきている。実際に Ca(OH)₂ に関する先行研究としては、X 線回折実験による状態方程式、高温高圧下での相変化、融解などについて数多く見つけることができる[1-4]。しかしながら、高圧下（特に高温高圧下）で結晶構造がどのように変化するかの研究は極めて少ないことは特筆できる[5,6]。この理由の一つには、含水鉱物の構造変化のメカニズムを理解するには、水素原子の挙動を理解することが必要不可欠にもかかわらず、高圧下での水素を実験的に見ることが困難なことが挙げられる。しかし、一昨年、J-PARC/MLF に高温高圧下での中性子散乱実験に特化した新しいビームライン (PLANET) が完成し、共用実験が開始された[7]。中性子ビームは、物質中の水素を見るために最適なプローブの一つであり、この PLANET での最初の実験として Ca(OH)₂ の高温高圧下での結晶構造変化の研究が行われている（実際には、中性子回折実験においては、水素原子の非干渉性散乱を避けるため重水素置換した試料を使用することが常套手段とされており、本研究でも Ca(OD)₂ を合成し、試料として使用した）。

Ca(OD)₂ の高温高圧下での構造変化を調べるにあたって、脱水反応が起こらない温度圧力条件で実験を行う必要があり、その条件をあらかじめ知っておかねばならない。また、高温高圧下その場中性子回折実験において発生した圧力を見積もるための高温高圧条件下での状態方程式が必要である。そこで、

本研究課題では Ca(OD)₂ の単位格子の高圧下での温度変化を測定し、格子定数-温度-圧力関係を記載するとともに、熱膨張挙動の特徴を知ることが目的とし、AR-NE5C に設置されたキュービック型高圧装置 MAX80 を使って実験を行った。

2 実験

試料である Ca(OD)₂ は CaO 粉末と D₂O を用いた水熱合成で作成し、重水素化が完全に進んだことは、赤外吸収スペクトルを測定することで確認した。

MAX80 における高温高圧実験は、先端 6 mm 角の超硬アンビルを用い、6-6 式のセルアセンブリ[8] を使って行った。高圧試料セルは、放射光高圧実験でよく一般的なボロンエポキシの 9 mm 角の立方体セルを用い、カーボンのチューブヒーターの中に BN のスリーブを配置し、試料と圧力構成のために用いる NaCl を半分ずつ充填した。温度測定には W/Re3%-W/Re25%熱電対を用いた。

白色の入射光はスリットで縦 0.2 mm × 横 0.1 mm に成形し、回折線は 0.1 mm コリメーター、縦 0.3 mm × 横 0.2 mm のスリットを通して 2θ=6° に配置した SSD で検出した。

3 結果および考察

収集した回折線の一例 (3.7 GPa, 500°C) を図 1 に示す。001, 010, 101, 102, 110, 111, 020, 201, 103, 202 の回折線が観察され、格子定数を精密化し、 $a=3.543(1) \text{ \AA}$, $c=6.677(5) \text{ \AA}$ を得ることができる。

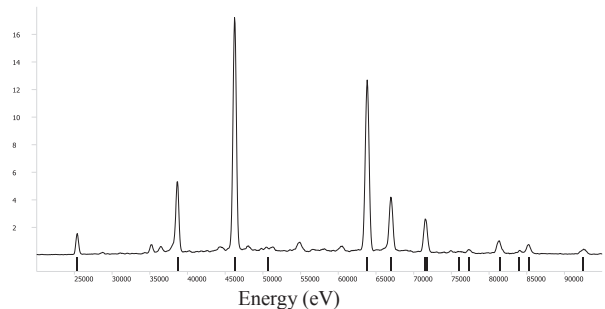


図 1: Ca(OD)₂ の 3.7 GPa, 500°C での回折パターン。

実験は、1.5~4.5 GPa, 300~773 K の温度圧力範囲で行い、得られた格子定数を圧力、温度とプロットしたものを図2に示す。

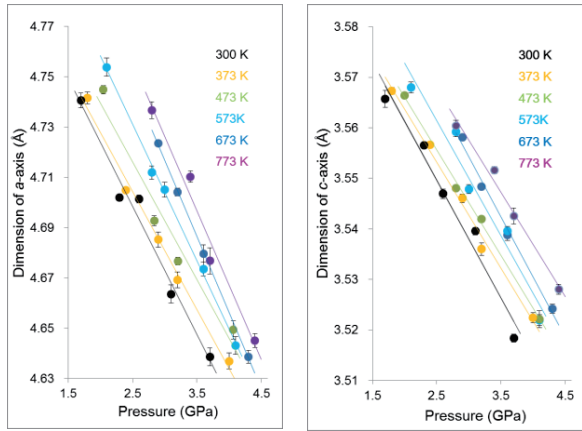


図2：格子定数-圧力-温度プロット。

このデータを基にして、1, 2, 3, 4 GPa の圧力下での c/a の温度による変化計算しプロットしたものが図3である。このプロットから明らかのように、 c/a の温度変化の傾きが圧力の上昇に伴って小さくなっているのがわかる。すなわち、 c 軸方向の熱膨張が高压下で抑制されていることが見てとれる。この変化は、 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ の熱膨張が、低压下ではその結晶構造を反映して異方的であるが、圧力の上昇にともなって等方的になっているという興味深い結果である。この現象のメカニズムが結晶構造の変化でどのように説明できるかは大変興味深く、PARC/MLF のビームライン PLANET での高温高压その場中性子実験の結果と組み合わせることによって明らかになることが期待できる。

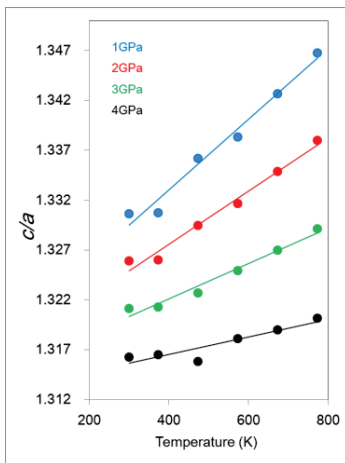


図3：高压下での c/a の温度変化。

4 まとめ

AR-NE5 における MAX80 を用いた高温高压その場 X 線回折実験によって、 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ の格子定数-圧

力-温度の関係を 1.5~4.5 GPa, 300~773 K の温度圧力条件で決定するとともに、 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ の熱膨張が圧力の上昇に伴って等方的になっていることを明らかにした。

謝辞

本研究の実施には、PF スタッフの亀卦川卓美博士にいろいろ協力して頂いた。また、高温高压発生に用いた 6-6 式セルの技術は、井上徹博士（愛媛大学）、山田明寛博士（滋賀県立大学）に一から教えていただいた。ここに感謝致します。

参考文献

- [1]M.B. Kruger *et al.*, *J.Chem.Phys.*, 91, 5910-5915 (1989).
- [2]L. Desgranges *et al.*, *Acta Cryst.* B49, 812-817 (1993).
- [3]L. Desgranges *et al.*, *J.Phys.Chem.Solids*, 55(2), 161-166 (1994).
- [4]T. Nagai *et al.*, *Phys.Chem.Minerals*, 27, 462-466 (2000).
- [5]Xu *et al.*, *J.Solid State Chem.*, 180, 1519-1525 (2007).
- [6]Fukui *et al.*, *High Press. Res.*, 23(1-2), 55-61 (2003).
- [7]Xu *et al.*, *Phys.Chem.Minerals*, 34, 223-232 (2007).
- [8]T. Hattori *et al.*, *MLF Annual Report 2012*, 96-97 (2012)

* nagai@mail.sci.hokudai.ac.jp