

塩化マグネシウム-水系の低温高圧下での相変化について

Phase study of MgCl₂-H₂O system under low temperature and high pressure

鍵裕之¹, 小松一生^{1,*}, 篠崎彩子¹, 町田真一², 松林拓人¹, 渡辺真央¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

² 総合科学研究機構 東海事業センター, 〒319-1106 茨城県東海村白方 162-1

Hiroyuki Kagi¹, Kazuki Komatsu^{1,*}, Shinozaki Ayako¹, Shin-ichi Machida², Takuto Matsubayashi¹, and Mao Watanabe¹

¹ Graduate School of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, 113-0033, Japan

² Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tokai, Ibaraki, 319-1106

1 はじめに

氷と塩はそれぞれ古くから高圧科学の対象になってきた。しかしそれら単体としての研究に比べて、氷-塩系の2成分系としての研究は驚くほど進んでいない。最近になって、塩が氷の結晶構造中に取り込まれる、という現象が高圧氷で発見され[1]、我々も氷惑星へのアプローチや氷そのものへの理解といったモチベーションから高圧氷への塩の取り込みについて研究を始めた[2]。これまで MgCl₂-水系、NaCl-水系、および NH₄Cl-水系などの実験を行っているが、その過程でしばしば過去に報告のない新規水和物を発見することがある。それらの水和物はほとんどの場合、良質な単結晶でもなければ、良質な粉末結晶でもなく、構造解析は極めて困難であった。今回、低温でアモルファスを経由した試料から新規 MgCl₂ 水和物の良質な粉末結晶を得ることができ、構造解析にも成功した[3]。ここではその粉末結晶を得るまでの相変化について簡単に報告する。

2 実験

MgCl₂ 水溶液 (MgCl₂ : H₂O = 1: 25) を試薬の MgCl₂·6H₂O および Milli-Q から調整し、DAC 中に封入した。アンビルのキュレットサイズはφ0.6 mm であり、出射側のみ Boehler-Almax anvil を用いた。これは高角まで回折線を得るためと、ダイヤモンドによる吸収を簡便に補正するためである。ガスケットには厚さ 0.2 mm の SUS304 を用い、試料室として直径 0.3 mm の穴を開けて使用した。GM 冷凍機および He ガス圧コントローラーによるメンブレン内のガス圧を調整することで、試料の温度圧力をコントロールした。圧力は試料室内外に配置したルビー小片からの R₁ 線の差から推定した。

X 線回折実験は DN-18C ビームラインにて行った。0.6133 Å の波長に単色化した X 線を入射光とし、散乱光はイメージングプレートで観測した。

DAC に封入した試料は、一度液体窒素のデュワー中に浸すことで急冷した。液体窒素で DAC を冷却している間も、冷凍機は稼働させておき、コールドヘッドを予冷した。デュワーからの蒸発が収まった

後、素早く真空チャンバーを取り付け、真空引きおよび冷却を開始することで、DAC 周辺に霜をつけることなく冷凍機による冷却に移行することに成功した。その後温度を 100 K に保持しながら 4 GPa まで加圧し、さらに 4 GPa 付近で温度を上昇させながら X 線回折パターンを取得した。

3 結果および考察

約 4 GPa から温度を上昇させていく過程における X 線回折パターンを図 1 に示す。250 K 程度まではアモルファスからのハローパターンが見られるのみであるが、260 K から 280 K にかけてブロードなピークがいくつか観測された。図 1 に示す角度領域意外には明瞭なピークは観測されず、1本1本のピーク幅も通常より広い。この温度領域に見られるのは結晶子サイズの小さい MgCl₂ 水和物ナノ結晶であると考えられる。285 K で大きなパターンの変化があり、これを解析すると2つの新規 MgCl₂ 水和物の混合相であることが判明した。この2相は 300 K、2.74 GPa まで共存したが、2.11 GPa では単一の相だけが見られた。この 2.11 GPa のパターンを詳細に解析した結果、C2/m の空間群を持つ新規高圧相であることが分かり、構造モデルの決定にも成功した。

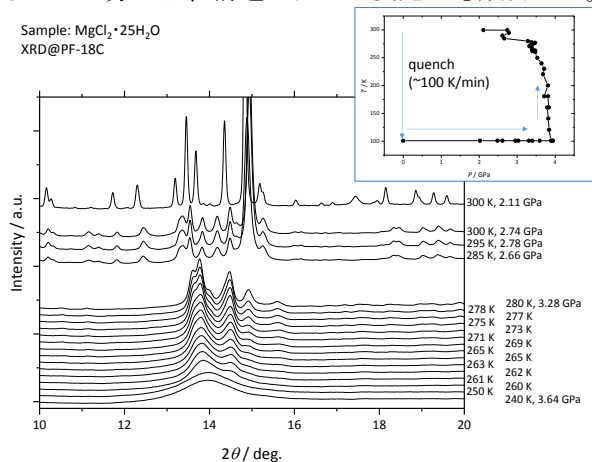


図 1: 代表的な X 線回折パターンおよび温度圧力パス (右上)。各回折パターンは空セルの散乱強度を差し引いている。

4 まとめ

塩-氷系の相関係の理解が遅れている理由の一つは、良質な単結晶ないし粉末が得られにくいことであると推察される。今回の実験のように、一度アモルファスを経由させることで、良質な粉末結晶を得られることがあり、今後、同様の水和物研究にも参考になると期待される。一方で、このようにして得られた高圧相が安定相であるか否か、という問は新調に検討すべき問題である。

謝辞

本研究は、科研費(# 25870182, 26246039)の支援を受けて行われました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Klotz *et al.*, *Nature Materials* **8**, 405 (2009).
- [2] H. Kagi *et al.*, *PF activity Report 2012 #30* (2013) **B**.
- [3] K. Komatsu *et al.*, *Acta Crystallogr. B*, in prep. (2014).

*kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp