

炭酸水素カリウムの圧力誘起相転移における同位体効果の探索

○飯塚 理子, 小松 一生, 鍵 裕之 (東大院理)

【はじめに】

常圧でも強い水素結合をもつ炭酸水素カリウム KHCO_3 は、2つの HCO_3^- イオンが2つの水素結合によって二量体を形成する。この二量体の配向秩序が変化することで、圧力温度誘起相転移が起こると考えられ、既にPhase I からPhase V までの数多くの多形が報告されている。これまでの研究では、常圧下で KHCO_3 が318K、 KDCO_3 が353Kの温度で、低温相(Phase II 空間群 $P2_1/a$)から高温相(Phase I 空間群 $C2/m$)へ相転移し、相転移温度に大きな同位体効果が存在することが報告されている[1]。一方、室温下2.8 GPa前後で、低压相(Phase II)から高压相(Phase IV 空間群 $P2_1/b1$)へ圧力誘起相転移するという報告もある[2]。しかし、相転移圧力への同位体効果はまだ明らかではない。同位体効果は、水素を含む化合物の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。また、近年Phase IVとは別の高圧相であるPhase III(空間群 $C1$)や、Phase V(空間群 $P1$)の共存の可能性も提唱されている[3,4,5]。そこで、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いたRaman分光測定および、放射光を用いた高圧下での粉末X線回折(XRD)の測定を行い、同位体効果の有無について検証した。

【単結晶の合成および、

Ramanスペクトルの高圧下その場観察】

600~800°Cの空气中で加熱処理した K_2CO_3 試薬を $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ に濃度0.05~0.10 mol/kgで溶解させた溶液から、空気- $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 雰囲気下で50~数100 μm の単結晶 $\text{KH}(\text{D})\text{CO}_3$ をそれぞれ成長させた。これらを圧力媒体の4:1 MeOH/EtOH混合液とともにDACに充填し、常圧から4 GPa程度まで段階的な加圧-減圧を行った。圧力は、ルビー蛍光法から求めた。2枚の偏光板を取り付けた実体顕微鏡により結晶の外形と光透過挙動を観察し、励起波長514.5 nmの Ar^+ レーザーの顕微Raman分光装置を用いて、室温下で直径約5 μm の励起光で試料の複数箇所のRamanスペクトルを測定した。

結果として、H化合物とD化合物では相転移圧力に差が見られたものの、温度相転移ほど顕著ではなく、加圧-減圧の繰り返しにおけるH化合物結晶の崩れから再現性は乏しいものだった。そこで、それぞれの複数単結晶でDAC実験を行い、固体差、圧力分布による単結晶での圧力応答の違いについての検討と、HとDでの相転移サイクル後の結晶の崩れやすさについての予想を試みた。

【常圧下での粉末XRD測定および、

放射光X線を用いた高圧下その場観察】

PF測定用として、 K_2CO_3 の $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 飽和溶液からそれぞれの粉末 $\text{KH}(\text{D})\text{CO}_3$ を合成した。XRD測定用に試料を粉砕したところ、Phase II 以外にShear stressで生成するPhase IIIが混入することが、常圧下での加熱前後における粉末XRDとラマン分光測定から明らかになった。

実験は、KEK-PFビームラインBL13A (07年11月)とBL18C (08年1月)において、イメージングプレートを用いて、H化合物、D化合物それぞれについて粉末回折パターンの測定を行った。BL13Aで行った実験では、D化合物が実験中にH化合物へ同位体置換していた。BL18Cの実験では、重水素置換した圧力媒体を用いることで問題を改善し、低压相から高压相へのHとDの相転移挙動の違いの有無について、格子定数を求め、比較を試みた。

結果として、高压相は主にPhase Vで、 KDCO_3 の方が KHCO_3 よりも格子体積や体積弾性率の値が若干大きいことが分かった。また、常温下での粉末試料においては、Phase II → Phase III → Phase Vの圧力誘起の相転移機構が提唱できた。

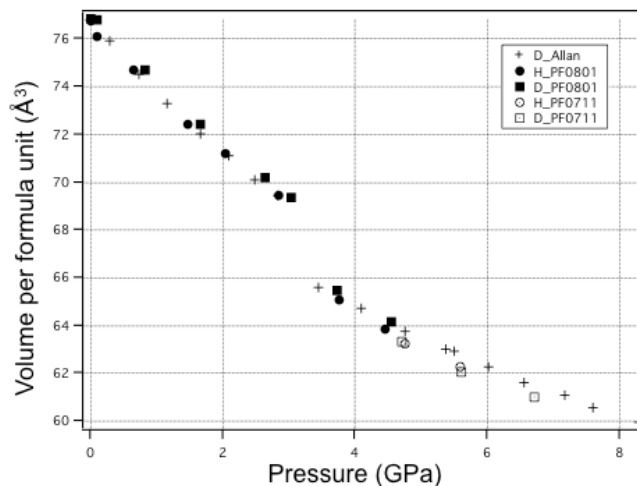


図1. 格子体積の圧力依存性。[5]の KDCO_3 も比較に示す。

【参考文献】

- [1] Machida *et al.*, (1998) Journal of the Korean Physical Society, **32**, S176-178
- [2] Nagai *et al.*, (2002) Solid State Communications, **123**, 371-374
- [3] Komatsu *et al.*, (2007) American Mineralogist, **92**, 1270-1275
- [4] Takasaka *et al.*, (2002) Physical Review B, **65**, 174102
- [5] Allan *et al.*, (2007) American Mineralogist, **92**, 1018-1025