

## 含水鉱物中の水素結合の圧力応答についての研究

—Ca(OH)<sub>2</sub>の圧力誘起相転移のその場観察と中性子回折用高圧装置の開発—

Pressure Responses of Hydrogen Bonds in Hydrated Minerals

—Pressure-induced Phase Transition in Ca(OH)<sub>2</sub> and Technical Development of High Pressure Neutron Experiments—

(提出先：東京大学大学院理学系研究科，2011年12月)

飯塚理子 (Iizuka Riko)

所属：東京大学大学院理学系研究科 地殻化学実験施設

E-mail : riizuka@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

地球深部に遍在する水は、地球深部に水を運ぶホストの役割を担う含水鉱物中の水酸基、あるいは結晶構造中の格子欠陥に入り込んだ水素として存在すると考えられている。固体地球科学の分野では、含水層状ケイ酸塩鉱物の高圧下での振る舞いについての研究が、長年にわたり盛んに行われている。こうした鉱物の高圧下での挙動を明らかにすると同時に、水素の存在状態について解明することは、水が地球深部において（構造相転移や化学反応などに）どのような役割を果たしているかを明らかにする上で非常に重要である。しかし、鉱物中に取り込まれた水や水素が高圧下でどのように振る舞うのかについては、いまだ体系的な理解はなされていない。

ところで、含水鉱物の最も基本的なアナログ物質として、層間に水素結合を有するCdI<sub>2</sub>型金属水酸化物M(OH)<sub>2</sub> (M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni etc.) の高圧下での構造変化に関して、様々な手法を用いて数多くの報告がなされている。本研究では、このCdI<sub>2</sub>型水酸化物のうち、水酸化カルシウムCa(OH)<sub>2</sub>（鉱物名：portlandite, 化学式：Ca(OH)<sub>2</sub>）に着目し、新しく開発・改良を施した高圧装置を用いた高圧下その場観察実験を行った。ラマン散乱や赤外吸収などの分光学的手法やX線および中性子回折法などの多角的な測定に基づき、いまだ未解明であった水酸化カルシウムの室温高圧下での結晶構造の変化や水素結合の圧力応答について考察を行った。

本博士論文の構成は、全5章から構成される。

第1章は、本論文の導入である。最初に先行研究の紹介をしながら、それらの問題点と残された課題を洗い出し、本研究で明らかにすべき項目について記述した。そして本章の最後で、本論文における各章の位置づけをまとめて提示した。

まず、地球内部の水の循環や地球内部ダイナミクスに対して含水鉱物が果たす役割について述べた後、関連のCdI<sub>2</sub>型金属水酸化物の高圧下における結晶構造や物性変化について調べられている先行研究を紹介した。層状構造をもつCdI<sub>2</sub>型の金属水酸化物は、金属のイオン半径の違いによって高圧下での構造変化の挙動が異なる。なかでも水酸化カルシウムは、比較的低い圧力で特異的な応答を示し、室温下11 GPaでアモルファス化することが報告されている。しかし、これまでに行われてきた数々の先行研究では、実験条件や測定手法に違いがあるために

系統的な実験結果が出ていない。そのため、きわめて単純な構造である水酸化カルシウムの圧力誘起相転移については、層間の水素原子の挙動を含めて、いまだ明らかにされていない点が多くある。

ところで中性子回折法は、結晶構造中の水素原子の位置を特定するための手法として非常に有力である。しかし、水素の非干渉性散乱によるバックグラウンドの増加が測定への妨げになるため、通常は重水素置換した試料が用いられる。このとき、強い水素結合をもつ物質では、圧力応答に対する同位体効果が現れる可能性が示唆されている。したがって、中性子回折の測定に向けた十分な予備実験は必須であり、とくに圧力応答に対する水素の同位体効果を調べる重要性は高い。そこで本研究では、水酸化カルシウムの圧力誘起相転移における同位体効果の有無についても詳しく調べることにした。

第2章では、広い圧力領域において水酸化カルシウムの圧力応答を理解するために、準静水圧条件下で高圧実験を行った。その相転移前後の挙動を詳細に観察した結果と、相転移圧力に対する水素の同位体効果の有無について記した。

高圧下その場観察の実験では、Ca(OH)<sub>2</sub>およびCa(OD)<sub>2</sub>の単結晶ラマンスペクトルや赤外吸収スペクトル、および粉末X線回折の測定を行った。圧力発生には、ダイヤモンドアンビル高圧発生装置（以下、DACと表記）を使用し、圧力媒体には静水圧性の高いヘリウムを用いた。その結果、約6 GPaで水酸化カルシウムは室温高圧相へ相転移することが明らかになった。さらに約20 GPaでは、CaO<sub>6</sub>のフレーム構造は維持されたまま、水素原子周辺が部分的にアモルファス化する現象が観察され、これらの変化が可逆的であることも示された。このときの相転移圧力と水素副格子の部分的アモルファス化の双方に、水素の同位体効果の存在が確認されたことから、これらの現象には水素結合が強く関与していることが示唆された。また、様々な条件下で行った本章の実験結果から、静水圧性の効果は水酸化カルシウムの相転移現象に大きな影響を及ぼし、先行研究で報告されていたアモルファスを引き起こす駆動力となることも分かってきた。

第3章では、水酸化カルシウムの圧力応答への静水圧性の効果を考慮し、これまで未解明であった水酸化カルシウムの室温

高压相の結晶構造を、単結晶 X 線回折測定により決定したことについて記述した。

これまで、既存の DAC を使った高压下における単結晶 X 線回折の測定では、高压装置の幾何学的な制約のために、構造解析に十分な試料由来のブラッグ反射が得られなかった。この技術的な問題を克服し、より多くの結晶方位からの情報を得るために、本研究では既存の DAC を改良し、広開口と低バックグラウンドでの測定を実現させた。この改良セルで測定した単結晶 X 線回折データから、水酸化カルシウムの室温高压相の空間群ならびに格子定数を決定した。また、理論計算から推定したモデルの結晶構造と、高压下で測定された粉末 X 線パターンを使って、室温高压相の構造パラメーターの最適化を行った。これらの解析の結果、水酸化カルシウムの 6 GPa での圧力誘起相転移は、結晶構造中の  $\text{CaO}_6$  八面体層のレイヤーシフトと、Ca 原子の再配置が起きることによって生じたことが明らかになった。また、水酸化カルシウムの他の多形（低压相、高温高压相）との相関係を比較・考察した結果、本研究の室温高压相は準安定的な状態として存在することが示唆されたほか、室温高压相の層間に存在する水素は複数の状態をとることが予想された。これらの結果は、将来的な中性子回折実験での水素位置の特定に向けて有用、かつ科学的意義の高い結果である。

第4章では、中性子回折実験のための新しい高压セルの開発、ならびに  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  へ応用した実験の結果について記述した。

高压中性子実験で汎用されている Paris-Edinburgh セルをベースに、アンビルと試料室周辺をサポートするガスケット部分の形状と材質を新たにデザインし、これらの最適化を行った。改良後のアンビルアセンブリを茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設に持ち込み、

パルス中性子源を利用した中性子回折実験を行ったところ、標準物質の Pb の信号強度が従来の装置と比較して2~3倍以上に増強したことが確認された。また、この装置に  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  を試料としてセットして中性子回折実験を行い、第3章で構造を明らかにした室温高压相に由来する中性子回折パターンを、世界で初めて観察することに成功した。さらに、アンビル内に単結晶 SiC の光学窓を組み込むことで、試料室内部の光学スペクトル測定、すなわちセル内部に入れた圧力マーカーのルビーの蛍光スペクトルを測定することによる圧力のモニタリングを可能にした。本研究で開発されたこれらの新しい高压セルは、中性子回折測定に必要な試料体積を確保するだけでなく、測定時間の短縮、および中性子回折パターンの取得と同時に光学測定も行えるという点で非常に有用であり、今後の中性子回折実験での実用化に向けて、様々な水素結合化合物の測定に広く応用されていくものと期待される。

第5章では、本論文の第2章から第4章までの結果を総括し、本研究の成果と意義についてまとめた。

本研究では、これまで実験結果の不確実性が議論されていた、水酸化カルシウムの圧力誘起相転移について、準静水圧条件における高压下のその場観察を行うことにより、室温高压相の結晶構造や水素結合の圧力応答の詳細を明らかにした。同時に、水素原子の位置を明らかにすべく、高压中性子回折実験に向けて汎用的な高压装置を新たに開発した。この成果は、高压中性子科学の分野に対する実験技術の向上のみならず、今後の物質科学や地球科学など幅広い分野の発展に大きく貢献しうるものである。さらに本研究で特筆すべき点は、水酸化カルシウムの圧力誘起相転移における同位体効果や室温高压相の結晶構造を初めて明らかにし、層状金属水酸化物の圧力応答の本質的かつ体系的な理解を深める上で、重要な知見が得られたことである。