

## 4 GPa までの高圧下の塩化マグネシウム水溶液の構造研究

Structural study on aqueous magnesium chloride solution under high pressures up to 4 GPa

山口 敏男<sup>1)</sup> 吉田 亨次<sup>1)</sup> 福山 菜美<sup>1)</sup> 片山芳則<sup>2)</sup>  
Toshio YAMAGUCHI Koji YOSHIDA Nami FUKUYAMA Yoshinori KATAYAMA

<sup>1)</sup>福岡大学 <sup>2)</sup>原子力機構

### (概要)

1 GPa 以上の高圧下の電解質水溶液は、マントル上部地殻や大陸プレート境界等に存在する。高圧下の電解質水溶液の性質や化学プロセスは、溶媒の水素結合やイオンの水和構造の反映であり、従って、高圧下の溶液のミクロ情報を明らかにすることは、地球科学において重要な課題である。本研究では、シンクロトロン放射光を用いた高圧 X 線回折法により、常圧～4 GPa における 2 mol/kg 塩化マグネシウム水溶液を測定し、溶媒の水素結合や水和イオンの構造に対する圧力変化を明らかにした。

**キーワード** : 塩化マグネシウム水溶液、エネルギー分散X線回折、高圧、イオン水和、水素結合

### 1. 目的

シンクロトロン放射光を用いた高圧 X 線回折測定により、常圧、1.0, 2.0, 3.8 GPa までの 2 mol/kg 塩化マグネシウム水溶液の構造を明らかにする。得られた構造因子を用いて、二体ポテンシャルを修正する EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) モデリングを行い、系のすべての部分構造因子と部分動径分布関数を導く。これらの結果から、高圧水の構造変化が起こる～4 GPa 前後におけるマグネシウムイオン、塩化物イオンの水和構造（原子間距離、配位数、配向相関）変化、イオン対形成、水の水素結合ネットワーク、空間密度関数（3D 構造）の圧力依存性を明らかにする。

### 2. 方法

高圧X線回折測定は、SPring-8 のBL14B1 において、キュービクアンビル型高温高圧発生装置を用いてエネルギー分散法により行った。溶液試料は 2 mol/kg 塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) 水溶液を調製した。液体試料は、単結晶ダイヤモンドセルに注入した。測定散乱角は 4, 6, 8, 10, 13, 16, 20, 24° 測定圧力は 0.1 MPa, 1.0, 2.0, 3.8 GPaであった。圧力は塩化ナトリウム結晶の格子定数の圧力依存性から算定した。試料の散乱強度からセルの散乱を補正するために、空セルの測定も行った。また、2 mmのキャピラリーに 2 mol/kg  $\text{MgCl}_2$ 水溶液を入れ、常温常圧下でも測定した。

### 3. 結果及び考察

0.1 MPa, 1.0, 2.0, 3.8 GPa の 2 mol/kg  $\text{MgCl}_2$ 水溶液についてX線回折測定を行い、構造因子を得た。0.1 MPa～3.8 GPaにおける動径分布関数を図 1 に示す。0.1 MPaではバルク水の四面体構造に特有な 2.9, 4.5, 6.9 Åにピークが見られる。一方、1.0, 2.0, 3.8 GPa の動径分布関数では、4.5, 6.8 Åのピークが消失して、6 および 8.5 Åにピークが現れる単純液体の構造に変化したことを示した。3.8 GPaでは 1.0, 2.0 GPaと比較して第二、第三ピークが短距離側に表れた。また、全圧力に共通してみられる 2.1 Åのピークはマグネシウムイオンの水和構造が形成されていることを示す。常圧、高圧ともにピークの距離、高さに変化がほとんど見られないことから、マグネシウムイオンの水和構造は圧力変化をほとんど受けていないと予想される。今後、全ての圧力下での構造因子を導出して、EPSRモデリングより $\text{MgCl}_2$ 水溶液の3次元構造を明らかにする。この結果から、高温高圧下での塩水溶液中の水の役割を考察する。

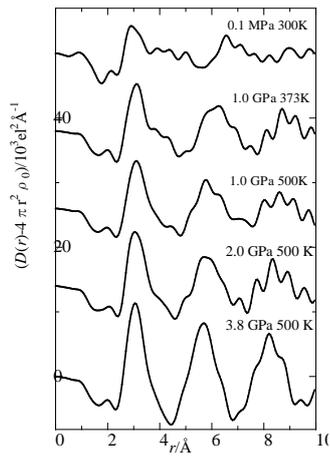


図1 0.1 MPa, 1.0, 2.0, 3.8 GPa の 2 mol/kg MgCl<sub>2</sub>水溶液の動径分布関数

4. 引用(参照)文献等

Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, K. Funakoshi, Phys. Rev. B 81, 014109 (2010).