



# 高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ： 超高圧下における Kr-CO<sub>2</sub> 系化合物の合成

丹羽 健, 朝田 敢斗, 佐々木 拓也, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 貴ガス

## 1. 背景と研究目的

貴ガスはその安定な電子配置から化合物を形成しないと考えられてきたが, Xe などは Pt やフッ素と結合を有する化合物を形成することが報告されている[1]. また, 貴ガスと他の分子性ガスをダイヤモンドアンビルセル (以下 DAC) に封入することで, 数 GPa の圧力領域でファンデルワールス化合物を合成する研究も報告されている. しかし, 現在までに報告された超高圧下における貴ガス化合物の研究例は少なく, 組成や結晶構造, 相安定性に関する知見は乏しい. そこで本研究では, 貴ガス化合物の物質科学開拓のため, 研究例の少ない Kr 系化合物の実験に取り組んでいる. Kr は大気中の存在比が Xe に次いで少なく, その化合物の合成報告は Kr-H<sub>2</sub> 系の一例のみである[2]. CO<sub>2</sub> との系については, He, Ne, Ar との高圧実験が行われているが, 相分離していることが報告されており化合物の形成例はない[3]. 本研究では, 冷却固化した Kr と CO<sub>2</sub> をともに DAC に充填し, 高圧下における Kr-CO<sub>2</sub> 系化合物の形成を, あいち SR の BL2S1 における X 線回折測定から調べた.

## 2. 実験内容

本研究では Kr と CO<sub>2</sub> を DAC に充填するところから始めた. 実験室レベルで取り組むため, ガスを低温で固化し充填する方法を用いた. 冷却のために液体窒素を使用して, 十分冷却したのちに Kr ガスと CO<sub>2</sub> ガスを同時に吹き付け固化させて充填し, 加圧することで試料を作成した. 技術的にクリアすべき課題を克服し, 光学顕微鏡およびラマン分光測定にて試料の充填が確認できた段階で BL2S1 で高圧下における粉末パターンを取得した.

## 3. 結果および考察

DAC 試料室への Kr および CO<sub>2</sub> の同時充填は非常に困難であったが, 装置の改良や充填操作の最適化により, 両方の試料を DAC の試料室中に充填することができるようになった. 過去の研究から Kr は圧力の増加とともに面心立方 (fcc) 構造から六方最密 (hcp) 構造への相転移が起こることが報告されており, 今回の試料に関して粉末回折実験を行ったところ, 純粋な Kr の測定結果と同様に fcc と hcp 構造の共存が見られ, 固相 CO<sub>2</sub> 由来の回折ピークも検出された. さらに, 測定データから Kr の格子体積を求めると純粋な Kr と同程度の値と圧力依存性を示すことがわかった. このことから, 測定された最高圧力である 25 GPa まで Kr と CO<sub>2</sub> が相分離していると考えられる. ラマン分光測定の結果からも, Kr を共存する CO<sub>2</sub> が純粋な CO<sub>2</sub> と同じ相転移挙動を示すことが観察され, 相分離していることが確かめられた. 今後はさらに高い圧力での実験に加えて, レーザー加熱を利用して高温での実験を行うことで新規化合物を生成し, 粉末回折実験で観測する予定である.

## 4. 参考文献

1. N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* 112 (1962) 218
2. A. K. Kleppe, M. Amboage and A. P. Jephcoat, *Scientific Reports.* 4 (2014) 0–5
3. B. Mallick, S. Ninet, G. Le Marchand, et al., *The Journal of Chemical Physics.* 138 (2013) 044505