

## GPa領域の塩化マグネシウム水溶液中のイオン水和と会合

<sup>1</sup>福岡大理, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

○山口敏男<sup>1</sup>, 西野雅晃<sup>1</sup>, 吉田亨次<sup>1</sup>, 服部高典<sup>2</sup>

### Ion hydration and association in aqueous magnesium chloride solution in the GPa range

○Toshio Yamaguchi<sup>1</sup>, Masaaki Nishino<sup>1</sup>, Koji Yoshida<sup>2</sup>, Takanori Hattori<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan

<sup>2</sup>J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Japan

**【Abstract】** The properties of water and aqueous electrolyte solutions undergo significant changes when subjected to extremes of temperature and pressure. The structure properties electrolyte solutions in the GPa range are important in fundamental and applied chemistry since such behaviors seen in the upper mantle of the earth and the boundary of continental plates are crucial for understanding the fluidity of mantle and reaction processes in the earth. In the present study, neutron diffraction measurements of aqueous 2 mol/kg magnesium chloride solution in D<sub>2</sub>O have been performed at 298 K and 1 GPa on a PLANET spectrometer at J-PARC, Tokai. The experimental structure factor was subjected to Empirical Potential Structure Refinement modeling to obtain the partial structure factors, the pair correlation functions, coordination number distributions, and 3D spatial density functions. The structure of ion hydration and association and solvent water with pressure is discussed.

**【序】** 水や電解質水溶液の性質は、高温高压条件では大きな変化を起こす[1,2]。GPa領域の圧力環境は地球の上部マントルや大陸境界付近に存在している。このような環境における電解質水溶液中のイオンの水和、イオン会合および溶媒水の構造を明らかにすることは、地球科学における化学プロセスを分子レベルで明らかにする上で重要である。中性子回折法は、原子が特有の散乱能をもつために、X線では検出が困難な軽元素である水素の位置を正確に決定できる。本研究においては、海水中に含まれる2価陽イオンの内で存在量が多い塩化マグネシウムに注目し、室温、1 GPa下の塩化マグネシウム水溶液の中性子散乱測定を行い、得られた一次元構造因子を用いて Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) 計算を行い、部分構造因子、二体相関関数、配位数分布、空間密度関数、配向相関を得た。イオン水和、イオン会合、溶媒水の水素結合の構造を常温常圧と室温 1 GPa で比較して圧力効果を考察した。

**【実験方法】** 溶液調製：塩化マグネシウム水溶液は市販の水和物を重水に溶かし、重水と軽水の沸点の差を利用して重水置換して濃厚な重水溶液を調製した。その濃厚重水溶液をグローブボックス内にて重水を加えて 2 mol/kg に調製した。

中性子回折実験：茨城県東海村にある J-PARC の物質生命科学実験施設(MLF)にある BL-11 の PLANET を使用した[3]。試料溶液は高压セルに入れて常温高压(25°C、1 GPa)で測定した。また、常温常圧(25°C、0.1 MPa)ではバナジウム円筒セルに試料溶液を入れて測定した。絶対強度への規格化のためにバナジウム棒と、バックグランド補正に空セルも測定した。EPSR 計算：上記の中性子回折で得られた構造因子や濃度、密度、参照ポテンシャルを EPSR プログラムに入力して計算した。

【結果および考察】 **Mg<sup>2+</sup>イオンの水和:** Mg<sup>2+</sup>イオンは平均6個の水分子が結合した八面体構造をとる。塩化物イオンの水和や溶媒水分子の構造に比べて圧力による大きな変化は見られなかった。この結果は、Mg<sup>2+</sup>イオンの静電場により周りの水分子が強固に水和し、水和殻が発達しているからであると考えられる。水和水分子の双極子モーメントのMg-O結合軸に対する配向角は約16度であり、圧力による変化はほとんどない。

**塩化物イオンの水和:** 塩化物イオンの水和数は、周りの水分子の酸素原子数では常圧  $7.4 \pm 1.1$  であるのに対して、1 GPaでは  $10.7 \pm 1.4$  に増加した。一方、水素原子数では常圧  $5.8 \pm 1.4$  であるのに対して、高圧  $6.7 \pm 1.3$  とあまり増加していない。これは配位している水分子の水素原子が静電的相互作用により近づくためである。一方、酸素原子数の増加は配位している水分子間の空間に圧力によって水分子が押し込まれることによると考えている。塩化物イオン周りの水分子(酸素原子)に対する空間密度関数を Fig.1 に示す。水和水分子のO-D軸がCl-O軸となす角度はいずれの圧力でもほぼ0度であり、Cl...D-O(D)はほぼ直線状の水素結合を形成している。

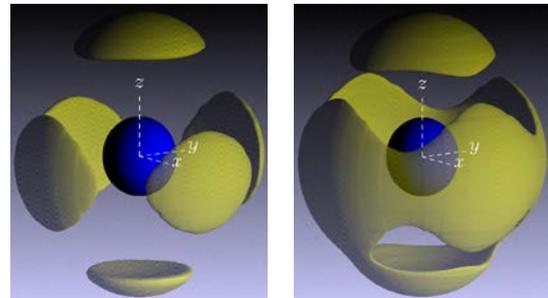


Fig.1 Spatial density functions of the neighboring water molecules (grey) around Cl<sup>-</sup> (black) for an aqueous 2 mol/kg MgCl<sub>2</sub> solution in D<sub>2</sub>O. 0.1 MPa (left) and 1 GPa (right).

**溶媒水分子:** 溶媒の水分子の配位数は常圧では  $4.3 \pm 1.3$  であったのに対して、1 GPaでは  $11.4 \pm 1.6$  へ増加した。1 GPaの動径分布関数には約3、6、9 Åにブロードなピークが現れていることから、溶媒水分子は単純液体に近い構造を取ることがわかった。しかしながら、1 GPaでも分子間O-Dの水素結合による1.8 Åのピークが観測されることから、水素結合は残っている(Fig. 2)。

**イオン会合:** Mg<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>の二体相関関数では2.67 Åにピークが見られた。平均会合数は常圧では  $0.6 \pm 0.9$ 、1 GPaでは  $0.2 \pm 0.7$  であった。高圧での平均会合数の減少は塩化物イオンの水和数の増加に対応している。

【参考文献】

- [1] T. Yamaguchi, et al. J. Mol. Liq. 176, 44 (2012).
- [2] L. E. Bove, et al. Phys. Rev. Lett. 111, 185901 (2013).
- [3] T. Hattori, et al. Nuclear Instrum. Meth. A 780, 55 (2015).

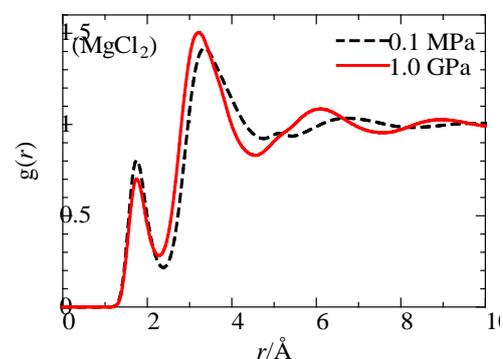


Fig.2 O-D pair correlation functions for an aqueous 2 mol/kg MgCl<sub>2</sub> solution in D<sub>2</sub>O at 1 GPa (solid line) and 0.1 MPa (dashed line).