

Al(OH)₃ 高压相の結晶構造: I. η -Al(OH)₃ の単結晶 X 線回折による構造解析Crystal structure of high pressure Al(OH)₃ polymorphs: I. Single crystal X-ray diffraction study of η -Al(OH)₃

小松 一生 [1]; 栗林 貴弘 [2]; 鍵 裕之 [3]; 工藤 康弘 [1]

Kazuki Komatsu[1]; Takahiro Kuribayashi[2]; Hiroyuki Kagi[3]; Yasuhiro Kudoh[1]

[1] 東北大・理; [2] 東北大・院・理; [3] 東大院・理・地殻化学

[1] Tohoku Univ.; [2] Tohoku Univ.; [3] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

Al(OH)₃ には gibbsite[η -Al(OH)₃], bayerite[α -Al(OH)₃], nordstrandite[β -Al(OH)₃] および doyleite[アルファベット記号なし] の 4 つの多形が知られている。Dachille and Gignel (1983) は急冷回収実験によって 20-450 °C、0-6 GPa の条件下における Al₂O₃-H₂O 系の相図の作成を試みたが、その中で 2 つの新高圧相 η -Al(OH)₃ および β -Al(OH)₃ を報告している。Dachille and Gignel (1983) によると、 η -Al(OH)₃ は比較的低温 (200 °C 以下) で gibbsite を出発物質にしたときにのみ出現する相であり、 β -Al(OH)₃ は出発物質によらず 200-450 °C、2 GPa 以上の条件で出現する。その後、粉末 X 線回折法 (Huang et al., 1996, 1999; Liu et al., 2004) およびラマン分光法 (Johnston et al., 2002) による gibbsite の高圧下における相転移の報告があるものの、これら 2 つの相の結晶構造については現在まで不明であった。ところで Dachille and Gignel (1983) では、gibbsite を η -Al(OH)₃、bayerite を α -Al(OH)₃ と認識しており、もともと η -Al(OH)₃ という名称は bayerite と格子定数が近いことに由来するものであった。しかしながら、現在一般に用いられている Al(OH)₃ 多形に対するアルファベット記号は冒頭に述べたとおりであり、もはや η -Al(OH)₃ という名称は適切ではない。本研究では、gibbsite 高圧相を η -Al(OH)₃ ではなく β -Al(OH)₃ と呼ぶことを提案し、さらに、この β -Al(OH)₃ について単結晶高圧その場 X 線回折による結晶構造解析に成功したので、これを報告する。

試料にはノルウェー産の gibbsite 単結晶を用い、ダイヤモンドアンビルセルに圧力媒体のフッ化カルシウムとともに封入した。試料由来以外の回折線を極力減らすために圧力校正のためのルビーは封入しなかったが、試料のラマンスペクトルを測定することにより、発生圧力および相転移の確認は可能であった。回転体陰極 (MoKa, 50kV, 80mA) を線源とするイメージングプレート X 線回折装置 (R-axisIV++) を用いて得られた高圧相の振動写真から、gibbsite から β -Al(OH)₃ への相転移は単結晶-単結晶相転移であることが明らかになった。次に高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー BL-10A に設置されている垂直型四軸自動回折計を用いて、高圧相の格子定数の精密化および回折強度の測定を行った。直接法によって初期位相を決定し、水素を除いた原子位置および等方性原子変位パラメータを精密化した結果、R 因子は 6.25% となった。本研究によって新たに解かれた β -Al(OH)₃ の結晶構造は他の Al(OH)₃ 多形と同様、(001) と平行な Al 八面体層からなる。