

高圧下における δ -AlOOD の水素結合

Neutron diffraction study of hydrogen bonding of delta AlOOD at high pressure

佐野 亜沙美 [1]; Vanpeteghem Carine[2]; 大谷 栄治 [3]; 鈴木 昭夫 [4]

Asami Sano[1]; Carine Vanpeteghem[2]; Eiji Ohtani[3]; Akio Suzuki[4]

[1] 東北大・理・地球物質科学; [2] 東北大・理、地球物質科学科; [3] 東北大、理、地球物質科学; [4] 東北大・理・地球物質科学

[1] Inst.Mineral. Petrol.& Econ. Geol., Faculty of Sci.,Tohoku Univ; [2] Inst. Mineral., Petr. and Econ. Geol.; [3] Institute of Mineralogy, Petrology, and Economic Geology, Tohoku University; [4] Faculty of Science, Tohoku Univ.

δ -AlOOH は diaspore(δ -AlOOH) の高圧相で、18GPa 以上で安定な含水鉱物として地球深部で水のリザーバーとなる可能性が指摘されている鉱物である。その構造はスティショバイトの高圧相である $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2$ と類似し歪んだルチル構造で、Al-O6 八面体が陵共有して c 軸方向に一重鎖をつくる。また、この鉱物のラマンスペクトルには OH 伸縮振動の領域で他の含水鉱物に比べて低波数側にブロードなピークが観測されており、経験的な OH 伸縮振動の振動数と酸素酸素間の距離の関係 (Nakamoto et al., 1955) から強い水素結合が形成されていることが予測される。さらに近年、第一原理計算により水素結合の対称化が起こるとい報告がなされた (Tsuchiya et al., 2002, Panero and Stixrude, 2004)。水素結合の対称化とは水の X 相などで報告されている水素が二つの酸素の中心に位置する状態で、 δ -AlOOH 相の場合は水素結合の非対称から対称化への転移に伴って体積弾性率が増加することが第一原理計算により予言されている。このように δ -AlOOH 相は水素結合が鉱物の物性に与える影響を探る上で大変興味深い物質であるが、X 線を用いた構造解析では軽元素である水素の位置を決定することは困難であり、水素に対して感度の高い中性子による回折実験が必要である。本研究では重水化した δ -AlOOD の水素位置を決定し、またその高圧下での振る舞いを明らかにするために中性子回折実験を実施した。

TOF(Time of Flight) 法による中性子回折実験は英国のラザフォード・アプルトン研究所 ISIS 内、PEARL ビームラインにて行った。出発物質には重水化した Bayerite($\text{Al}(\text{OD})_3$) を金カプセルに封入し、川井型高圧発生装置で 18GPa, 900 K で 1 時間保持して合成した δ -AlOOD を用いた。常温常圧下での構造解析ではバナジウム管にサンプルを詰めて得た回折パターンについてリートベルト解析を行い、水素位置を含めた構造の精密化を行った。さらにパリ - エジンバラセル高圧発生装置を用いた高圧実験を行った。ガスケットには Ti-Zr 合金を使用し、ブロードニングを防ぐために重水化した混合比 1:4 のメタノール・エタノールを圧力媒体に使用した。圧力は δ -AlOOH の状態方程式を用いて計算した。実験では 9 万気圧程度まで加圧を行いながら異なる圧力で数点の粉末回折パターンを収集することに成功した。結果については現在解析中であり、発表では特に酸素 - 水素間距離の圧力に対する変化などについて結果を報告する予定である。