

delta-AlOOH の圧縮挙動の精密観察と水素結合の対称化

Compression behavior of delta-AlOOH and implication to the hydrogen bond symmetrization at high pressure

鍵 裕之 [1]; 佐野 亜沙美 [2]; 福良 哲史 [3]; 中野 智志 [4]; 永井 隆哉 [5]; 牛嶋 大地 [6]; 大石 泰生 [7]; 大谷 栄治 [8]
Hiroyuki Kagi[1]; Asami Sano[2]; Satoshi Fukura[3]; Satoshi Nakano[4]; Takaya Nagai[5]; Daichi Ushijima[6]; Yasuo Ohishi[7]; Eiji Ohtani[8]

[1] 東大院・理・地殻化学; [2] 東大・物性研; [3] 東大院・理; [4] 物材機構; [5] 北大院・理・自然史科学; [6] なし; [7] J A S R I ・ S P r i n g - 8; [8] 東北大・理・地球物質科学

[1] Geochem. Lab., Grad. School Sci. Univ. Tokyo; [2] ISSP, Univ. Tokyo; [3] Graduate School of Sci., Univ. Tokyo; [4] NIMS; [5] Dept., Natural History Sci., Grad. School Sci., Hokkaido Univ.; [6] Grad. School Sci. Univ. Tokyo; [7] JASRI/SPring-8; [8] Inst. Mineral, Petrol. & Econ. Geol., Tohoku Univ

<http://www.eqchem.s.u-tokyo.ac.jp>

地球内部の温度圧力で安定に存在しうる含水鉱物に形成される水素結合が、圧力に対していかなる応答を示すかは、地球内部での物質の挙動を知る上で重要な問題である。これまで含水ケイ酸塩鉱物に加えて、構造の簡単な金属水酸化物などを対象に研究が進められ、圧力の増加とともに物質中の水素結合は強固になり、さらに高い圧力をかけて水素原子間の距離が近づくと、水素原子周辺から結晶構造がアモルファス化する現象などが観察されている。一方、水素結合を形成する水素原子が、二つの酸素原子の midpoint に位置する対称化が 110 GPa で起こることが氷について報告された。氷だけでなく、水素結合の対称化は地球内部に存在しうる含水相でも起こりうるということが理論的に予測されており、delta-AlOOH では 28 GPa、Phase D では 40 GPa 付近でそれぞれ水素結合が対称化し、体積弾性率がいずれも数十%程度増加することが報告されている。本研究では、ヘリウム及びネオンを圧力媒体として用いた疑似静水圧条件で delta-AlOOH の粉末 X 線回折パターンを測定し、水素結合の対称化が予想される圧力前後での圧縮挙動を詳細に観察した。また、メタノールエタノール圧力媒体を用いて、高圧下でのラマンスペクトルの測定を行った。

試料は東北大学大学院理学研究科の川井式高圧発生装置を用いて、ギブサイトを出発物質として、18 GPa、900 の条件で 30 分間で合成した。得られた試料をキュレット径 300 ミクロンのダイヤモンドアンビルセルに導入したのち、物質材料研究機構に設置されているガス充填設備を利用して、セル中に圧力媒体のヘリウムならびにネオンを充填し、二つのセルでそれぞれ測定を行った。粉末 X 線回折の測定は、SPring-8 の BL4B2 で行った。圧力測定はルビー蛍光法を用いた。室温下で約 60 GPa までの圧力を発生し、検出器にはイメージングプレート (IP) を使用した。IP に記録された 2 次元データを WinPIP により 1 次元データに変換したのち、delta-AlOOH の格子定数を求めた。

ヘリウムを圧力媒体として得られた粉末 X 線パターンの半値幅は圧力が上昇しても大きく増加することなく、加圧された試料の静水圧性が保たれていることが確認された。ただし、ネオンを圧力媒体にした場合は、45 GPa 以上でルビー蛍光の線幅の有意な増加が見られた。b/c 比の圧力変化を観察すると、15 GPa から 20 GPa の圧力領域を境に圧縮挙動が明瞭に変化した。圧力の増加と共に減少していた b/c, a/c, b/a 比が、この圧力領域を境に増加に転じた。これらの傾向はヘリウム圧媒体、ネオン圧媒体を用いたいずれの場合でも同様に観察された。また、体積弾性率もこの領域を境に 20 パーセントほど増加した。講演では観察された現象と水素結合の対称化との関連について議論する。