

高圧下における  $\delta$ -AlOOD の中性子回折実験 強い水素結合の圧力応答 -Neutron diffraction study of  $\delta$ -AlOOD at high pressure and implications for pressure evolution of strong hydrogen bond

# 佐野 亜沙美 [1]; Vanpeteghem Carine[2]; 大谷 栄治 [3]; 鈴木 昭夫 [4]; 小松 一生 [5]

# Asami Sano[1]; Carine Vanpeteghem[2]; Eiji Ohtani[3]; Akio Suzuki[4]; Kazuki Komatsu[5]

[1] 東大・物性研; [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; [5] 東北大・理

[1] ISSP, Univ. Tokyo; [2] Inst. Mineral., Petr. and Econ. Geol.; [3] Inst. Mineral, Petrol. & Econ. Geol., Tohoku Univ; [4] Inst. Mineral. Petrol. & Econ. Geol., Faculty of Sci., Tohoku Univ; [5] Tohoku Univ

$\delta$ -AlOOH は diaspore ( $\delta$ -AlOOH) の高圧相で、18 GPa 以上で安定な含水鉱物として沈み込む海洋プレートの堆積岩中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 (e.g. Suzuki et al., 2000)。 $\delta$ -AlOOH 中で水素は歪んだルチル構造を形成する AlO<sub>6</sub> 八面体の間の空間に存在するが、常圧で水素結合を含む二つの酸素間距離 (O(H)...O) が 2.50-2.55 Å と短いことが明らかになっており (Suzuki et al., 2000, Kudoh et al., 2004, Komatsu et al., 2006) 強い水素結合の存在が示唆される。水素が二つの酸素間の midpoint に位置する水素結合の対称化は Tsuchiya et al., 2002 による第一原理計算により  $\delta$ -AlOOH では 28 GPa で起きると報告がなされた。しかしその後様々なグループが対称化の起きる圧力について異なる結果を報告しており (-8 GPa; Panero and Stixrude, 2004, 50 GPa; Li et al., 2006)、未だ決着はついていない。圧力により誘起される水素結合の対称化は氷において注目されており広く研究がなされてきているが、対称化した水素結合を持つ氷 X 相は 60 GPa 以上と高圧で出現する相であるため、水素位置を決定することのできる中性子回折実験を行うことは今のところ難しくこれまでは主に分光学的な手法により研究されてきた。前述の通り  $\delta$ -AlOOH では常圧で短い酸素間距離を持ち対称化が氷の場合よりも低圧で起きることが予測され、水素結合の対称化を直接中性子回折実験により観察できる可能性もある。本発表では今年の発表に引き続き異なる構造モデルについての比較を行ったので、その詳細についても報告する。

出発物質の  $\delta$ -AlOOD は川井型高圧発生装置を用い、重水化した Bayerite (Al(OD)<sub>3</sub>) を 18 GPa, 900 °C で 1 時間保持することにより合成した。TOF (Time of Flight) 法による中性子回折実験はラザフォード・アプルトン研究所 ISIS 内、PEARL ビームラインにて行った。まず常温常圧下における構造を精密化するため、バナジウム管中にサンプルを保持して得た回折パターンについてリートベルト解析を行った。さらにパリ - エジンプラ高圧発生装置を用いた高圧実験では、ガスケットには Ti-Zr 合金を使用し、重水素化した混合比 4:1 のメタノール・エタノールを圧力媒体に使用した。圧力は  $\delta$ -AlOOH の状態方程式を用いて求め (Kagi et al., 2006 高圧討論会要旨)、9 GPa まで 10 点の異なる圧力条件で回折パターンを収集し、水素結合の圧力による変化を追った。

常圧における回折パターンの解析では Tsuchiya et al., 2002 により提案された 3 つのモデル; 水素結合が非対称な 2 つのモデル (空間群 P2<sub>1</sub>nm, Pn2<sub>1</sub>m) と対称なモデル (空間群 Pnnm) に加え、水素が二つの酸素間の midpoint を挟んだ二つのサイトの間で非局在化したモデル (空間群 Pnnm) の 4 つに基づいてリートベルト解析を行い、その精密化の度合いを比較した。その結果空間群 P2<sub>1</sub>nm のモデルにおいて顕著に R 因子が低い値を示し、またその他 3 つのモデルでは説明できない反射がこのモデルでは説明できることから常圧では P2<sub>1</sub>nm が最も確からしいという結果が得られた。

さらに常圧の結果から得られた構造モデルに基づき高圧で得られた回折パターンについて解析を行った。その結果圧力が上がり O1-O2 距離が縮むにつれ、O1...D 距離は縮むが O2-D 距離は伸びていき、常圧では O2 に近い位置に結合していた水素が加圧に伴い O1-O2 間の中心へと移動していく様子が観察された。また常圧で AlO<sub>6</sub> 八面体を構成する Al-O 結合は酸素が水素と共有結合により結びついている O2 で長く、水素結合している O1 との距離は短い、加圧に伴い最も長い Al-O2 が最も縮みやすく、また各 Al-O 結合距離の差は加圧により解消される方向にある。これは共有結合している O2-H が圧力とともに伸びるにつれ水素の電荷の酸素への寄与が小さくなることに対応していると考えられる。O1...D 距離と O2-D 距離の圧力による変化を外挿すると各距離は 24 GPa で一致するという結果が得られ、少なくともこの圧力までには水素結合の対称化が起きると予測される。