

phase D の水素結合について：ラマン分光法による研究

On hydrogen bonding of phase D: A Raman study

神崎 正美 [1]; 薛 献宇 [2]

Masami Kanzaki[1]; Xianyu Xue[2]

[1] 岡大・地物科研セ; [2] 岡大・地物研セ

[1] ISEI, Okayama Univ.; [2] ISEI, Okayama Univ.

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/>

phase D は高圧含水マグネシウムケイ酸塩相 (DHMS) の 1 つであり、これまで見つかった DHMS の中では唯一構造中の Si 全てが 6 配位席を占めている。最近我々は NMR 分光法により phase D の構造を詳しく調べた。¹H NMR の測定からは強い水素結合の存在が示されたが、これはこれまでのラマン分光法と結晶構造解析による報告と一致しない。この不一致の原因を探るために今回顕微ラマン分光法を使って、phase D の OH 伸縮振動部分を詳細に調べたので報告する (Xue et al., *Am. Min.*, 2008)。

顕微ラマン分光法測定では蛍光等の影響を見るために、488nm と 514nm の 2 つの励起レーザー波長を使って測定を行った。試料は 24GPa, 900 & 1100°C で A. Shatskiy 博士により合成されたものであり、NMR 測定等で phase D と少量の superhydrous B が存在することが分かっている。x50 の対物レンズでレーザー光を試料に数ミクロン径で照射し、後方ラマン散乱を同じ対物レンズで取り込み、直径 100 ミクロンのピンホール位置で 1 度集光させて、余計な散乱等を排除した。その光を分光器 (f=500mm, 300 & 1200g/mm) に導き、分散した光を液体窒素冷却 CCD で検出した。

顕微ラマン測定においても phase D と superhydrous B の存在が確認された。phase D の低波数 (1500cm⁻¹ 以下) のラマンスペクトルはこれまで報告されていたものと同じであった (Ohtani et al., 1998; Frost and Fei, 1998)。これらの研究において OH 伸縮振動領域については 2850cm⁻¹ のバンドのみを報告している。しかし我々は phase D に帰属できる 3 つのブロードなバンド (2240, 2470, 2810cm⁻¹) を確認した。これらは 488, 514nm 励起レーザー両方で観察されており、蛍光の可能性は除外される。この内 2810cm⁻¹ バンドは既報の 2850cm⁻¹ と対応すると考えられる。既報は全て 514nm の励起レーザーを使って測定されており、それらのスペクトルは今回の 514nm で取得したスペクトルと似ている。また 2470cm⁻¹ と見られるバンドは Frost & Fei (1998) が示したスペクトルにも確認できる。したがって以前の研究では 2240 と 2470cm⁻¹ のバンドを見落としていたと考えられる。

今回低波数のバンドが確認されたことより、phase D の水素結合がこれまで考えられてきたよりも強いことは自明である。実は 1800-3000cm⁻¹ 領域で出現する 3 つのブロードなバンドは強い水素結合 (O-H...O=2.55Å) をもつ物質に普遍的に見られるものであって (Novak, 1974)。これらはそれぞれ独立な OH 種に帰属するべきではない。高圧相では delta-AlOOH および egg 相と同様のラマンスペクトルが観察されており、それらが実際強い水素結合を示すことは構造解析と NMR により知られている (e.g., Xue and Kanzaki, 2007)。¹H NMR からは phase D には 3 つのブロードなピークが見られ、メインピークが最も水素結合強度が強く、delta-AlOOH と egg 相と同程度の化学シフトを示す。¹H NMR 化学シフトと水素結合強度の相関から、この H が作る OH が観察された 3 つのラマンバンドの原因と考えられる。他のより水素結合の弱い、存在度も低い 2 つの H による振動は 2810cm⁻¹ バンドに重なるか、その高波数部分の裾野に乗っていると思われる。後者はいくつかのスペクトルで見られたが、弱いため確定までには至って無い。

今回 phase D のラマン測定を行い、OH 伸縮振動バンドを同定した。そこから phase D の水素結合はこれまで考えられたよりも強いことが分かった。これは ¹H NMR の観察と一致する。単結晶構造解析との不一致は、水素占有率が低いことにより算出された O-H...O 距離が水素結合のない O-O 距離も含んでいることで説明できる。ここでは振動分光法によるバンド解釈の難しさ及び回折法の限界が見えており、NMR を含めた多様な分光法によるアプローチが水素結合の理解に必要な不可欠であることを示している。

References:

Frost, D.J. & Y. Fei (1998) *JGR*, 103, 7463.Novak, A. (1974) in *Structure and Bonding* 18, 177-216, Springer.Ohtani, E. et al. (1998) *Min. J.*, 20, 163.Xue, X. & M. Kanzaki (2007) *J. Phys. Chem. B.*, 111, 13156, 2007.Xue, X et al. (2008) *Am. Mineral.*, in press.