

## delta-Al(OH)<sub>3</sub>相の結晶構造について

### On the crystal structure of delta-Al(OH)<sub>3</sub>

松井 正典<sup>1\*</sup>, 池田恵美<sup>1</sup>, 小松一生<sup>2</sup>

Masanori Matsui<sup>1\*</sup>, Emi Ikeda<sup>1</sup>, Kazuki Komatsu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学理学部, <sup>2</sup>東京大学地殻化学実験施設

<sup>1</sup>School of Science, University of Hyogo, <sup>2</sup>The University of Tokyo

川井式マルチアンビルセルを用いて、18 GPa, 973 KにおいてAl(OH)<sub>3</sub>高压相 (delta相) が合成された(Komatsu et al., 2007a)。Komatsu et al.は、常温常圧下における粉末X線解析に基づいて、delta相が以前にDachille and Gignol(1983)により初めて高压下で合成された空間群Pnamのdelta-Al(OH)<sub>3</sub>と同構造であることを確認するとともに、リートベルト法と差フーリエ法を用いてdelta-Al(OH)<sub>3</sub>相の結晶構造を求め、各重水素原子が、それぞれ1/2の席占有率でdisorderしているとの結果を得た。しかしながら、その後行われた、粉末中性子回折実験データに基づいて、delta-Al(OH)<sub>3</sub>相の真の空間群としては、反射の消滅則からP212121が妥当であり、重水素はorderしている可能性が示された (Komatsu et al., 2007b)。我々は今回、第一原理計算に基づいてdelta-Al(OH)<sub>3</sub>の構造とエネルギー的安定性を詳細に検討したのでその結果を報告する。

計算ソフトVASP (バージョン4.6及び5.2; Kresse and Furthmuller, 1996) を用いて密度汎関数法に基づく第一原理バンド計算を行った。電子構造計算はPAW法 (Blochl, 1994) を用い、また電子の交換相関項については、GGA法 (Perdew et al., 1996) で求めた。計算の精度を確かめるために、Al(OH)<sub>3</sub>の既知の3種の多形、gibbsite, bayerite, eta-Al(OH)<sub>3</sub>について、それらの構造と構造の圧力依存、エネルギー的安定性をVASPを用いて求め、実測データと比較した。結晶の対称性については、それぞれ実測のものに固定して計算を行った。その結果、格子定数、原子座標、原子間距離、それらの圧力依存とも、それぞれの実測値を極めて良い精度で再現すること、加えて、常圧下ではgibbsiteが最安定であることを確かめた。

続いて、以前の空間群Pnamの構造モデル (Komatsu et al., 2007a) に基づいてdelta-Al(OH)<sub>3</sub>の構造を構築した。すなわち、AlとO原子については、Pnam構造モデルのものを用い、一方H原子については、Pnamのdisorderモデルのうちの片方のH原子のみを採用するorderモデルを初期構造として、VASPによる構造最適化を行った。空間群は中性子解析に基づくP212121 (Komatsu et al., 2007b) に固定した。複数の構造モデルを試みた結果、最終的に、実測の格子定数を高精度で再現する構造モデルを得ることに成功した。また、delta-Al(OH)<sub>3</sub>相のエンタルピーを他の3種の多形のものと比較した結果、常圧ではgibbsiteが最安定であること、約2 GPa以上の圧力下ではdelta-Al(OH)<sub>3</sub>相が最安定であること、一方、bayeriteとeta-Al(OH)<sub>3</sub>相は全ての圧力範囲において準安定であることを得たが、この結果は、これら4種の多形における実測の安定性の圧力依存と極めて調和的である。更に今回得られたdelta-Al(OH)<sub>3</sub>相の構造モデルに基づいて中性子回折強度を計算した結果、各反射とも高精度でそれぞれの実測値を再現することを確かめた。

キーワード: Al(OH)<sub>3</sub>, 高压, 相転移, 第一原理計算

Keywords: Al(OH)<sub>3</sub>, high pressure, phase transition, first-principles calculation