

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月6日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22740349

研究課題名（和文） 歪んだルチル構造をとる含水鉱物の水素結合の圧力応答と
圧縮機構の解明研究課題名（英文） Investigation of pressure response of hydrogen bond in distorted
Rutile type hydrous phase

研究代表者

佐野 亜沙美 (SANO ASAMI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員

研究者番号：30547104

研究成果の概要（和文）：

歪んだルチル型構造をとる含水鉱物 δ -AlOOH について高圧下中性子散乱実験を行い、水素結合の圧力応答を追った。水素結合のジオメトリーには大きな同位体効果が見られ、高圧下において水素がディスオーダーもしくは対称化した際の空間群 $Pn3m$ への相転移が起きることが明らかになった。圧縮挙動の変化が観測されているより低圧側での相転移であり、対称化にいたるまでには空間群の変化、および圧縮挙動の変化を伴う2段階のプロセスがあることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

d-AlOOH, distorted rutile type oxyhydroxide is an important hydrous mineral in the deep earth that is stable at the lower mantle condition. Theoretical studies have pointed out that hydrogen would locate at the center between two oxygen atoms at high pressure, which is so called symmetrization of the hydrogen bond. To investigate D/H isotope effect in the pressure response of strong hydrogen bond in δ -AlOOH, Neutron diffraction experiment was conducted. Strong D/H isotope effect was found in hydrogen bond geometry. The result indicate there is two stage to the symmetrization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 ・ 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：鉱物物理・高圧・中性子散乱・含水鉱物・同位体効果・水素結合

1. 研究開始当初の背景

含水鉱物は沈み込む海洋プレート中に存在し水を地球深部へもたらすキャリアーの

役割を担うため、その高圧下における振る舞いを明らかにすることは地球深部科学の重要課題のひとつである。水素は含水鉱物中で

主に水素結合を形成して固定されているが、近年、第一原理計算を用いた理論研究により下部マントル条件でも安定な含水鉱物 δ -AlOOH と phase D($\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$)において、高圧下で水素結合が対称化することが指摘された。水素結合の対称化とは圧力が上がり二つの酸素間距離が縮んで、共有結合(O-H)と水素結合(H...O)が等価となり二つの酸素間の中央に水素が存在するようになるものである。水素が両側の酸素と強固に結びつくようになり低圧で見られるような静電的なつながりとしての弱い水素結合は消滅してしまうため、新たな性質が発現する可能性がある。

δ -AlOOH における対称化の理論的予測を実証するために申請者はこれまで高圧下における中性子回折実験と X線回折実験による研究を行ってきた。重水素化した試料について行った 9 GPa までの中性子回折実験では共有結合距離が圧力と共に伸張し水素が酸素間の中点へと近づいていく、対称化の前駆現象を初めて観測したが、より高圧で起きると考えられる対称化の直接観察にはまだ至っていない。

2. 研究の目的

前述の背景を踏まえ本研究では、歪んだルチル構造中をとる含水鉱物中の水素結合が圧力により対称化に至るまでの相転移機構の解明をめざした。これまでの氷についての理論研究では、60 GPa で水素結合の対称化に至るまでに、水素がトンネリングや熱振動によりディスオーダーした状態やゼロ点振動により酸素間の中点でブロードな分布をとる状態があると提唱されているが、それらについて実験的な実証はない。 δ -AlOOD では 12 GPa に圧縮挙動の変化がありこれまで知られている物質の中でも最も低圧で対称化

が起きると予測されるが、以前の中性子実験は 9 GPa 以下に限られておりその真偽は不明である。本研究は高圧下中性子回折実験を通して、水素結合が対称化に至るプロセスを解明し、圧縮挙動の著しい変化が対称化のどのステージに対応しているのかを明らかにしようとしたものである。

3. 研究の方法

中性子散乱実験は米国オークリッジ国立研究所内 SNS の SNAP において行った。高圧発生にはパリーエジンバラプレスを用いた。試料の δ -AlOOH は 3000 ton プレスを用い 19 GPa, 900 °C で合成した。先端径 ϕ 6 mm のキュービック BN 製アンビルに TiZr のガスケットを設置し、試料を圧力媒体のメタノール-エタノール混合体とともに封入した。圧力は δ -AlOOH の状態方程式から求めた。

また類似構造をもつ水酸化物についての圧縮実験を行い、常圧における水素結合距離と圧縮挙動変化の圧力、および同位体効果について調べた。

4. 研究成果

最終的には常温において異なる荷重で 6~12 時間程度データを収集しながら、最終的には 100 ton, 7 GPa までのデータを取得した。空間群 $P2_1nm$ に固有なピークが弱くなっていく様子が観測され、高圧下において水素がディスオーダーもしくは対称化した際の空間群 $Pnnm$ への相転移が起きることが明らかになった。以前の X線回折実験の結果では 10 GPa で圧縮挙動の変化が観測されているが、それより低圧側での相転移であり、対称化にいたるまでには空間群の変化、および圧縮挙動の変化を伴う 2 段階のプロセスがあると考えられる。

またより高圧下における中性子散乱実験

を目指して、放射光を用いた予備実験を行った。パリエジンバラプレスに焼結ダイヤモンド製のダブルトロイドアンビルを用いて様々なジオメトリーや遮蔽を施し、質の良いデータ取得のための基礎データを収集した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Sano-Furukawa, T. Yagi, T. Okada, H. Gotou, T. Kikegawa, 2012. Compression behaviors of distorted rutile-type hydrous phases, MOOH (M=Ga, In, Cr) and CrOOD. *Physics and Chemistry of Minerals* 39, 375-383. 査読有
DOI: 10.1007/s00269-012-0487-y
2. Sano-Furukawa, T. Kuribayashi, K. Komatsu, T. Yagi, E. Ohtani, Investigation of hydrogen sites of wadsleyite: A neutron diffraction study, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 189, 2011, 56-65. 査読有
DOI: 10.1016/j.pepi.2006.07.004
3. M. Matsui, K. Komatsu, E. Ikeda, A. Sano-Furukawa, H. Gotou, T. Yagi, The crystal structure of δ -Al(OH)₃: Neutron diffraction measurements and ab initio calculations. *American Mineralogist* Vol. 96 854-859, 2011. 査読有
DOI:

[学会発表] (計 8 件)

1. A. Sano-Furukawa, Neutron diffraction studies on hydrous and nominally anhydrous minerals, Joint Symposium of Misasa-2012 and Geofluid-2, 2012/3/18-21, 三朝町
2. 佐野亜沙美, CrOOH の圧縮挙動における D/H 同位体効果, 第 52 回高圧討論会 2011/11/9-11,

沖縄

3. A. Sano-Furukawa, Neutron diffraction study on δ -AlOOH at high pressure, International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-23), 2011/9/25-30, Mumbai, India
4. 佐野亜沙美, 歪んだルチル型の含水鉱物における大きな D/H 同位体効果, 地球惑星連合大会 2011 年年会 2011/5/22-27, 千葉
5. Asami Sano, Neutron diffraction study on wadsleyite: H sites for "an ocean in the Earth's interior", 地球内部ダイナミクスシンポジウム, 2011/2/15-16, 仙台
6. 佐野亜沙美, 中性子回折実験用各種高圧発生装置の圧力発生試験, 第 2 回 MLF シンポジウム, 2011/1/17-18, つくば
7. 佐野亜沙美, 米国パルス中性子施設 SNS の SNAP における高圧中性子実験, 第 51 回高圧討論会, 2010/10/20-22, 仙台
8. Asami Sano, High pressure neutron diffraction experiment at SNAP, The 3rd YESA workshop 2010/9/2-3, 松山

[その他]

ホームページ等

<http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/research01/hps.html>

<http://www.mendeley.com/profiles/asami-sano-furukawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 亜沙美 (SANO ASAMI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量

子ビーム応用研究部門・研究員
研究者番号：30547104

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし