

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400507

研究課題名(和文)水素結合の対称化周辺圧力における内部構造変化に関する研究

研究課題名(英文)The studies on the structural variations related to hydrogen bonding symmetrization of hydrous minerals

研究代表者

栗林 貴弘 (Kuribayashi, Takahiro)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20302086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)： δ -AlOOHに対する高圧下その場放射光単結晶X線回折実験を行い、回折強度データの消滅則の変化から8 GPa付近で圧力誘起相転移を確認した。軸率の変化傾向が相転移圧力の前後で大きく変化している。回折強度データを収集し、相転移前後での結晶構造解析に成功した。結晶構造解析の結果、相転移前後で(i)空間群はP21nmからPnmmに変化すること、(ii)水素結合に関与するO-O距離が圧力変化に伴って著しく減少し、構造中の水素結合が強化されることなど多くの新事実が明らかとした。圧力誘起相転移は水素結合の対称化へ向けた水素原子の等価サイト間における無秩序配列により生じることが明白となった。

研究成果の概要(英文)：Single crystal X-ray diffraction studies on δ -AlOOH were conducted to clarify its structural change under high-pressure conditions. Around 8 GPa, the pressure induced phase transition was observed, which is second order phase transition. The space group was changed from P21nm to Pnmm. The evolutions of axial ratio (a/c and b/c) with pressure were significantly changed around the phase transition pressure. Structure determination of the post-transition phase was successful, and the O-O distance related to hydrogen bonding was significantly compressed with pressure. This findings shows that the hydrogen bonding in δ -AlOOH was made more strengthen. As the results, hydrogen in the post-transition phase was arranged disorderly between its two equivalent sites. Hydrogen bonding does not show the hydrogen bonding symmetrization strictly up to 8 GPa.

研究分野：鉱物結晶学

キーワード：水素結合の対称化 単結晶構造解析 高圧 高圧含水相 放射光X線回折

1. 研究開始当初の背景

AIOOH 組成の物質には多数の多形が存在し、常圧下では α -AIOOH(diaspore) や γ -AIOOH(boehmite) が土壌構成物質として知られる。一方、 δ -AIOOH 相(以下 δ 相)は、21 万気圧、1000°C の条件で初めて合成された高温高压安定相(Suzuki et al., 2000)であり、その構造的な特徴として、1) 歪んだルチル型構造であること、2) 構造中に水素結合を有することが挙げられる。加えて、 δ 相のもつ特異な鉄力学的な特徴は、これまで報告されているどの含水素相よりも広い安定領域(18-134 万気圧, 300-2300K)をもつこと(e.g. Ohtani et al., 2004; Sano et al., 2008)である。すなわち、その安定領域は下部マントルと外核境界付近にまで達している。この事実は地球深部における軽元素の循環という点で非常に大きな意味を持ち、 δ 相が、下部マントルでの水素のリザーバー(貯蔵者)であるだけでなく、地球核への水素のキャリア(運搬者)としての役割を担う可能性を強く暗示している。そのため、 δ 相の高圧下における様々な振る舞いを明らかにすることは地球深部構造を考える上で重要な知見を与える。

一方、物質科学的観点に立てば、水素結合を有する物質の一つで、かつ、前述の熱力学的な特性があることから、高温高压下における水素の振る舞いを解明する点において重要な役目を負う鉱物である。第一原理計算(Tsuchiya et al., 2002)によって、1) δ 相においては 28 万気圧付近で「水素結合が対称化」すること、2) 対称化によって、鉱物のバルクの弾性的性質が変化すること等が予測されており、実験的な解明が必要な状況である。加えて、 H_2O 系において水素結合の対称化が観察される超高压極低温の条件に比して、 δ 相の対称化の条件は実験的には圧倒的に到達しやすい圧力領域にあり、「水素結合の対称化」に関係した未解決の問題に対して重要な知見を与えうる。このような 2 つの観点から、 δ 相における高圧下における振る舞いを早急に解明する必要がある。

X 線回折法、赤外分光法を用いた含水素相の高圧下における構造変化に関する研究から(Kuribayashi et al., 2003, Kuribayashi et al., 2004 等)、結晶化学的に鉱物結晶中の水素原子の振る舞いを解析し、構造中における水素結合の形成と関連して鉱物の弾性的性質へ大きな影響を与えることを明らかにしてきた。最近高圧下における水素の振る舞いをより精査するために、高圧下における結晶構造中の水素位置の精密化を試みており、放射光を利用した単結晶 X 線回折実験による成功した一例を報告(文献 6)してお

り、X 線回折実験では、困難とされる高圧下における水素位置の解明も期待できる状況である。

2. 研究の目的

本研究では、

- 1) δ -AIOOH 相において、水素結合の対称化は起こるのか？
- 2) 生じた場合、水素結合の対称化前後において構造的な相違点や物理的性質の変化があるのか？
- 3) 歪んだルチル型構造において、組成変化により水素結合の振る舞いに影響があるのか？

の 3 点について明らかにすることを目的として研究を行うこととした。それぞれについて簡潔に記述すると、1) については、 δ 相における水素結合の対称化とこれに関連する圧力誘起相転移は、実験的にはまだ確認されていないが、対称化が予測される 28 万気圧は、単結晶 X 線回折実験においても実験的に到達可能な圧力範囲にあり挑戦に値する。また、水素結合の性質の解明や対称化へのプロセスを多角的な実験的手法により精査できる点で有利である。2) に関しては、X 線回折実験による構造の精密化を対称化前後で行うことにより、構造の変化と弾性的性質の変化を関連させて明らかにする。3) に関しては、ほぼ同じ結晶構造をとり、熱力学的安定性の異なる物質(phase D, $MgSi_2H_2O_6$ や ϵ -FeOOH など)が存在することから、同様な実験を行って、構成元素における「価数の違い ($2Al^{3+} \Leftrightarrow Mg^{2+} + Si^{4+}$)」や「遷移金属 ($Al^{3+} \Leftrightarrow Fe^{3+}$)」による電子配置の違いに関わる影響などを解明し、水素結合の対称化を体系的に理解することを目指す。

3. 研究の方法

本研究は、I) 東北大学大学院理学研究科地学専攻において、必要に応じた試料の合成、試料のキャラクタリゼーション、赤外・ラマン分光観察実験ならびに放射光 X 線回折実験に向けた予備実験を行い、II) 放射光共同利用施設(PF)における高圧下その場放射光単結晶 X 線回折実験を行うことで、前述の 3 つのテーマの解明を目指す。1-3 のテーマは互いに連動しているので、研究を有機的に繋げた議論が可能である。また、多角的な観察を目的としているため、プローブとして様々な光を用いた実験を含んでいる。このように、本研究では放射光 X 線の利点を最大限に利用し、単結晶 X 線回折実験を微小結晶(中性子線では解析不可能な量)に対して特殊環境下で行い、水素原子周辺を精密に解明するとともに、分光学的手法により補完される OH 基の振動モードの情

報を組み合わせて、水素結合の対称化に関する問題にチャレンジする.

4. 研究成果

高压下その場放射光単結晶X線回折実験を 12 GPa 付近まで行い、回折強度データの消滅則の変化から 8 GPa 付近で圧力誘起相転移を確認した。格子定数に不連続な変化は見られなかったが、軸率の変化傾向は相転移圧力の前後で異なっており、相転移に伴う物理的性質の変化を示唆している。また、この相転移は 2 次相転移であることが示唆された。回折強度データを収集し、相転移前後での結晶構造解析に成功した。結晶構造解析の結果、(i)相転移前後で、空間群は $P2_1nm$ から $Pnmm$ に変化すること、(ii)水素結合に関与する O-O 距離は、圧力変化に伴って著しく減少(常圧: 2.5483(11) Å → 8.2 GPa: 2.439(6) Å)し、構造中の水素結合が強化されること(iii)一方で、関与しない O-O 距離の変化は小さく、例えば、 AlO_6 八面体の平均 O-O 距離の変化は 2.7487(5) Å (常圧)から 2.7092(9) Å (@8.2 GPa)であることなど多くの新事実を報告した。構造解析の結果、圧力誘起相転移は、構造中の水素結合の対称化へ向けた水素原子の等価サイト間における無秩序配列により生じることが明白となった。これら結果を早急に学術論文にまとめて投稿し受理された。

相転移後の 12 GPa 付近までのデータ収集と解析を進めたが、厳密な意味での水素結合の対称化を確認するには至らなかった。しかしながら、最終状態へ移行しつつあることを確認することができた。水素結合を形成する O-O 距離の変化から 20 GPa 手前で水素結合の対称化が生じうることが予測され、計算機シミュレーション結果(30 GPa 付近)よりも低い圧力で達成される可能性が示された。

相転移が生じた 8.2 GPa 以降で格子定数の変化傾向が変わり、弾性的性質に変化が生じることが確認され、構造解析の結果と合わせて考えると、水素結合に関与する O-O 距離の変化の程度に密接に関係することが示唆された。上記のように、本研究の目的 1)と 2)に関しては、ほぼ達成することができた。

また、水素結合の結合状態に関しては、公表した論文でも議論されたが、静的な現象と動的な現象を区別することが X 線回折実験による構造解析からは困難であるため、この点についてラマン分光法による分光学的な手法から振動情報を入手した。

3)の目的達成と、高圧力下における構造中の水素の振る舞いに関する議論を深めるために、結晶構造の類似する phase D 相(以下 PhD 相)や Al を含有する phase D 相

(以下、Al-phD 相)だけでなく、結晶構造が全く異なる Al, H を含有する $MgSiO_3$ 相(Bridgmanite, 以下(Al, H-Brg 相)に対して、放射光共同利用(PAC. 2012G015, 2013G127, 2014G081, 2015G503)による単結晶放射光 X 線回折実験を行った。なお、Brg 相は PhD 相と共存する関係にあるため、下部マントル条件での H の振る舞いを考える上で意義深い。

Al-phD 相に関する単結晶放射光 X 線回折実験から、Al-Mg-Si の席選択性と水素位置を決定することに成功した(論文準備中)。水素位置が判明したことにより、 δ 相構造と類似する鉱物種での水素結合様式が明瞭に議論できるようになった。加えて、Al の固容量の変化に伴う格子定数の変化様式とそれらの結晶構造中の占有様式との比較から、ある組成から PhD 型構造における Al の固溶メカニズムは変化し、空間群変化を伴う構造相変化が生じることが示唆された。このことは新に研究テーマを生じさせた。

一方、全く構造の異なる微量の Al, H-Brg 相に関しては、本研究による放射光共同利用実験や他研究グループとの共同研究による中性子回折実験を行うことにより、無水鉱物中の水素位置に関する情報を得ることに成功し、無水鉱物中の H の固溶メカニズムと水素結合の形成に関する詳細な情報を得た(論文準備中)。さらに、ほとんど H が固溶出来ないモナズ石中の H 位置の推定にも成功し、共著論文として報告された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Abe, T., Kuribayashi, T. and Nakamura, M. (2016) OH defects in synthetic xenotime. *European Journal of Mineralogy* (accepted at 20/Jan/2016, in press) (査読有)
- ② Okuchi, T., Purevjav, N., Tomioka, N., Lin, J-F., Kuribayashi, T., Schoneveld, T., Hwang, H., Dunkel, K., Sakamoto, N., Kawasaki, N. and Yurimoto, H. (2015) Synthesis of large and homogeneous single crystals of water-bearing minerals by slow cooling at deep-mantle pressures. *American Mineralogist*, **100**, 1483 - 1492. (査読有)
- ③ Kuribayashi, T., Sano, A. and Nagase, T. (2014) Observation of pressure-induced phase transition of δ - $AlOOH$ by using single-crystal synchrotron X-ray diffraction method, *Physics and Chemistry of Minerals*, **41**, 303 - 312. (査読有)

[学会発表] (計 18 件)

- ① 栗林貴弘, 井上徹, 長瀬敏郎 (2015) (Al, H)-bridgmanite および Al-rich phase D

- の精密構造解析. 第3回愛媛大学先進超高压科学研究拠点シンポジウム, 2016.2.23 - 24, 愛媛大学(松山)
- ② 栗林貴弘, 中村友梨江, 長瀬敏郎, 井上徹 (2015) 地球マントル中での水の挙動: シンクロトロン単結晶構造解析からのアプローチ. 東北放射光ワークショップ, 2015.12.14 - 15, 東北大学(仙台)
- ③ 栗林貴弘, 井上徹, 長瀬敏郎 (2015) Phase D 構造中への Al の置換機構. 高压討論会, 2015.11.10 - 12, アステールプラザ(広島)
- ④ 井上徹, 柿澤翔, Cai, N., 藤野清志, 栗林貴弘, 長瀬敏郎, Greaux, S., 肥後祐司, 阪本直哉, 塚本尚義, 服部高典, 佐野亜沙美 (2015) 高压含水鉱物の合成とそのキャラクタリゼーション. 高压討論会, 2015.11.10 - 12, アステールプラザ(広島)
- ⑤ 栗林貴弘, 井上徹, 長瀬敏郎 (2015) Al-bearing phase D の単結晶放射光 X 線構造解析. 日本鉱物科学会年会, 2015.9.25 - 27, 東京大学(東京)
- ⑥ 阿部健康, 栗林貴弘, 中村美千彦 (2015) 合成モナズ石中の OH 欠陥. 日本鉱物科学会年会, 2015.9.25 - 27, 東京大学(東京)
- ⑦ 柿澤翔, 井上徹, 栗林貴弘, 塚本尚義, Al に富む含水ブリッジマナイトの含水量の圧力依存性. 日本鉱物科学会年会, 2015.9.25 - 27, 東京大学(東京)
- ⑧ Inoue, T., Kakizawa, S., Cai, N., Fujino, K., Kuribayashi, T., Nagase, T., Greaux, S., Higo, Y., Sakamoto, N. and Yurimoto, H. (2015) The stability and water solubility of possible Al-bearing high pressure hydrous and nominally anhydrous minerals in the mantle. Goldschmidt Conference, 2015.8.16 - 21, プラハ(チェコ)
- ⑨ 阿部健康, 中村美千彦, 栗林貴弘 (2015) 水熱合成モナザイト(LaPO₄)及びゼノタイム(YPO₄)中の OH 欠陥. 地球惑星科学関連連合大会, 2015.5.24 - 5.28, 幕張メッセ(千葉)
- ⑩ 栗林貴弘, 井上徹, 藤野清志, 長瀬敏郎 (2014) Al と H を固溶した MgSiO₃ ペロブスカイトの単結晶 X 線回折実験, 物構研サイエンスフェスタ, 2015.3.17 - 18, エポカルつくば(つくば)
- ⑪ 栗林貴弘, 井上徹, 藤野清志, 長瀬敏郎 (2014) Al と H を含有する MgSiO₃ ペロブスカイト, bridgmanite の結晶構造の精密化, 高压討論会, 2014.11.22 - 24, 徳島大学(徳島)
- ⑫ 井上徹, 矢吹智美, 柿澤翔, 藤野清志, 塚本尚義, 栗林貴弘, 長瀬敏郎 (2014) 含水 bridgmanite の合成とキャラクタリゼーション, 高压討論会, 2014.11.22 - 24,

徳島大学(徳島)

- ⑬ 栗林貴弘, 井上徹, 藤野清志, 長瀬敏郎 (2014) Al と H に富む Mg-bridgmanite の放射光 X 線単結晶構造解析. 日本鉱物科学会 2014 年年会, 2014.9.17 - 19, 熊本大学(熊本)
- ⑭ 井上徹, 矢吹智美, 柿澤翔, 藤野清志, 塚本尚義, 栗林貴弘, 長瀬敏郎 (2014) Al と H に富む Mg-bridgmanite の合成とキャラクタリゼーション, 日本鉱物科学会 2014 年年会, 2014.9.17 - 19, 熊本大学(熊本)
- ⑮ 栗林貴弘, 井上徹, 藤野清志, 長瀬敏郎 (2014) Mg 端成分 Bridgmanite, MgSiO₃ 構造中への Al³⁺ と H⁺ の置換機構, 平成 26 年度日本結晶学会年会, 2014.11.1 - 3, 東京大学(東京)
- ⑯ 栗林貴弘, 長瀬敏郎 (2013) 高压下におけるヒューマイトグループ鉱物の構造変化, PF サイエンスフェスタ, 2014.3.18 - 19, エポカルつくば(つくば)
- ⑰ 栗林貴弘, 古川(佐野)亜沙美, 長瀬敏郎 (2013) 単結晶 X 線法による δ-AlOOH 相の圧力誘起相転移後の結晶構造, 高压討論会, 2013.11.14 - 16, トキホール(新潟)
- ⑱ 栗林貴弘, 佐野(古川)亜沙美, 長瀬敏郎 (2013) δ-AlOOH 構造の O-O 距離の変化と相転移, 平成 25 年度日本結晶学会年会, 2013.10.12 - 13, 熊本大学(熊本)

[図書] (計 1 件)

- 1) 栗林貴弘 (2014) 沈み込み帯における含水鉱物の結晶化学. 日本の結晶学 (II) - その輝かしい発展 - (2014) 日本結晶学会: 第一部 第 3 章 2 惑星地球科学, p.p. 149-150. ISBN 9784-9903861-1-5.

[その他]

ホームページ等

<http://www.es.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗林 貴弘 (KURIBAYASHI Takahiro)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 20302086