含水鉱物の相転移における水素結合の役割

The role of hydrogen bond in the phase transition of hydrous minerals

小松 一生 (Kazuki KOMATSU)*

Here I briefly review the results of crystallographic studies for high pressure phases of aluminum hydroxides, δ -AlOOH and δ -Al(OD)₃ by using X-ray and neutron diffraction. The neutron diffraction study for δ -AlOOH and δ -(Al_{0.86}Mg_{0.07}Si_{0.04})OOH resolved the long-standing problem of the symmetry of this phase. The observed reflection conditions clearly show that the space group of pure δ -AlOOH is $P2_1nm$ with ordered hydrogen bonds, whereas that of δ -(Al_{0.86}Mg_{0.07}Si_{0.04})OOH is $Pnn2$ or $Pnnm$ with disordered hydrogen bonds. The space group of δ -Al(OD)₃ was first reported as $Pnam$ with disordered hydrogen bonds by powder X-ray diffraction, but it was subsequently revised to $P2_12_12_1$ with ordered hydrogen bonds by the neutron diffraction study. From the viewpoint of polyhedra and hydrogen bond network, I present how their symmetry and order-disorder state of hydrogen are related to the polyhedra in their crystal structures.

Keywords: Hydrogen Bond, Hydrous Minerals, Phase Transition, High Pressure

I. はじめに

もし 2 つの原子 X, Y (X, Y: O, N, F, P, S, Cl, Br...) の間に水素があると、水素は片方の原子と共有結合を形成し、もう片方の原子と静電相互作用あるいはファンデアワールス相互作用によって引き寄せられることがある (Fig. 1a)。したがって、水素はあたかも X と Y を結びつけているように働く。これを水素結合という (Pauling, 1960)。ここで、X と Y が同じ元素で結晶学的な環境もかなり似通っている場合、X と Y を区別する要素はほぼ水素との距離のみとなる。水素が X と Y のどちらと共有結合するかは、X, Y, H の 3 つの原子だけが存在する場合は完全にランダムであるが、実際の系では、水素結合は Figure 1a のように孤立して存在しているわけではない。例えば、カリシナイト (KHCO₃) は、CO₃ 分子が 2 つの水素結合によって結びつき 2 量体を形成しており (Fig. 1b)、ナコライト (NaHCO₃) は CO₃ 分子が水素結合によって 1 次元鎖を成している (Fig. 1c)。カリシナイトの場合、2 つの水素結合中の水素がどちらも同じ CO₃ 分子に共有結合するのは極めて不安定なため、片方の水素位置を決めれば自動的にもう片方の水素位置は決まってしまう。ナコライトにおいても、1 つの CO₃ 分子には 1 つしか水素が共有結合し

ない、というルールを適用すると、一本の鎖内にあるいずれかの水素位置を決めれば、鎖中のすべての水素位置が決まってしまう。2 次元または 3 次元の水素結合ネットワークを持つ四角酸 (C₄O₄H₂; Fig. 1d) や KDP (KH₂PO₄; Fig. 1e) もごく少数の水素位置を固定すると、2 次元シートあるいは 3 次元結晶全体の水素位置が決まる。3 次元系ですべての水素位置が少数の水素位置によって決まることはすぐ理解できるが、0~2 次元系でも、ある分子 (0 次元)、鎖 (1 次元)、シート (2 次元) の水素位置は、分子内あるいはネットワーク内のみならず、となりの分子・ネットワークにも影響を与え、3 次元系同様、1 つか 2 つの水素位置を指定するだけで結晶中のすべての水素位置が定まる。結果として、1 つの水素結合の対称性が水素結合ネットワークを通して、結晶全体の対称性と関係することになる。例えば、X と Y の距離が 2.5 Å 程度だと、水素は X-H...Y と X...H-Y の 2 状態を熱ゆらぎによって行き来できるようになるため、高温で高対称相に相転移する。あるいは低温でも、トンネル効果によって X-H...Y と X...H-Y の両方の状態を併せ持ったり、X と Y の距離がさらに短くなると、ついには X-H-Y のように水素が X と Y の中心に位置する‘水素結合の対称化’が起こる。熱ゆらぎやトンネル効果、水素結合の対称化のいずれによっても、結晶全体の

doi: 10.2465/gkk.121203

(平成 24 年 12 月 3 日受付, 平成 24 年 12 月 6 日受理)

* 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

* Geochemical Research Center Graduate School of Science The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan E-mail: kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

Fig. 1. Hydrogen bond and structures with 0-3 dimensional hydrogen bond networks. (a) X-H...Y hydrogen bond. (b) Kalicinite (KHCO₃). (c) Nahcolite (NaHCO₃). (d) Squalic acid (H₂C₄O₄). (e) KDP (KH₂PO₄). Brown, red, pink and purple spheres correspond to C, O, H and P, respectively. Color version of Figure 1 is available online from <http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/gkk/121203>.

対称性は水素が局在化している場合に比べ高対称になる。

ところで水素結合ネットワークとは、氷などの特別な場合を除き、水素結合のみのネットワークではなく、水素結合と他の分子が作るネットワークであるという点をここで強調しておきたい。ナコライトやカリシナイトのケースで述べたように、1つのCO₃分子が1つの水素としか共有結合しないという条件が水素の秩序化に大きく寄与している。一方含水鉱物の場合、上の例のように分子と水素結合が作るネットワークと言う代わりに、配位多面体と水素結合とで構成されるネットワークと捉えると都合がよいことがある。筆者はこれまで、アルミニウム水酸化物の高压多形 δ -AlOOH、 δ -Al(OH)₃および η -Al(OH)₃の結晶構造に関する研究を行ってきたが、配位多面体と水素結合との関係を見ることで、それら高压相の空間群や相転移機構がよく理解できることに気づいた。 η -Al(OH)₃については既報(小松, 2011)を参照していただくこととし、以下の章では、 δ -AlOOHと δ -Al(OD)₃を例に、含水鉱物における配位多面体と水素結合の関係を考えてみたい。

II. δ -AlOOH

δ -AlOOHは、2000年に鈴木らによって発見されたダイアスポア(α -AlOOH)やペーマイト(γ -AlOOH)の高压相である。 δ -AlOOHは18 GPaから少なくとも130 GPaまで安定であることが報告されており(Ohtani *et al.*, 2001; Sano *et al.*, 2004, 2008), 含水鉱物としてはこれまで知ら

れている中で最も広い安定領域を持つため、地球深部での水の担い手として注目を浴びるようになった。また土屋らによって、 δ -AlOOHが高压下で水素結合の対称化を起こし、さらに対称化によって弾性的に硬くなることが報告されたことで、水素結合研究の好対象としても注目されるようになった(Tsuchiya *et al.*, 2002, 2008; Tsuchiya and Tsuchiya, 2009, 2011; Li *et al.*, 2006; Panero and Stixrude, 2004)。土屋らの研究は水素結合の対称化という一見非常に小さな変化が、体積弾性率というマクロな物性に影響を及ぼしうるということを初めて示した点で意義深い。その後、 δ -AlOOHの軸比が10 GPa付近で顕著に折れ曲がるのがわかり、水素結合の対称化が不連続に物性に影響を与えることが実験的に確認された(Sano-Furukawa *et al.*, 2009)。

ところで、 δ -AlOOHの空間群については、つい最近まで結論が出ていなかった。2000年の鈴木らによる粉末X線回折では、 δ -AlOOHおよびわずかにMgおよびSiを含む δ -(Al_{0.86}Mg_{0.07}Si_{0.07})OOHについて $P2_1nm$ で解析されており、一方、2004年の工藤らによる単結晶X線回折の報告では、 δ -(Al_{0.84}Mg_{0.07}Si_{0.09})OOHについて $Pnn2$ であるとしている。筆者はこの不一致に疑問を持ち、2006年に δ -AlOOHの放射光を用いた単結晶X線回折実験を行い、消滅則からユニークに $P2_1nm$ であることを突き止め(Komatsu *et al.*, 2006)、その後2007年のVanpeteghemらによる粉末中性子回折実験によっても δ -AlOO(D_{0.74}H_{0.26})

については $P2_1nm$ となることが確認された (Vanpeteghem *et al.*, 2007)。また, ^1H NMR の結果も, $\delta\text{-AlOOH}$ 中の水素が単一の席にいることを示しており, $P2_1nm$ の空間群を持つことは矛盾しない (Xue *et al.*, 2007)。これで, Mg や Si を含まない $\delta\text{-AlOOH}$ や $\delta\text{-AlOOD}$ については $P2_1nm$ であることを確信した。ところが, Mg や Si を含む工藤らの単結晶 X 線回折データを再確認したところ, 確かに $0kl: k+l \neq 2n$ と $0k0: k \neq 2n$ という $P2_1nm$ にはない消滅則が存在し, 空間群は $Pnnm$ あるいは $Pnn2$ であることを示唆していた。 $\delta\text{-AlOOH}$ における $P2_1nm$ および $Pnnm$ や $Pnn2$ の違いは, 水素の秩序・無秩序状態に対応しているが (Fig. 2), もし上記 2 つの単結晶 X 線回折の結果がどちらも正しいとすると, わずかな Mg や Si が水素の秩序・無秩序状態を変えてしまうことになる。地球深部に本当に $\delta\text{-AlOOH}$ が存在するとなると, Mg や Si を含んだ形で存在することが予想され, さらに水素結合の対称化も水素の秩序・無秩序と深く関連しているため, ひいては体積弾性率の変化にも影響を及ぼすかもしれない。そこで, Mg や Si を含む $\delta\text{-(AlMgSi)OOH}$ を改めて合成し, 粉末中性子回折実験を行うことにした (Komatsu *et al.*, 2011)。

東北大学にある 1500 トン川井型プレスを用いて, これまでに報告されている Mg, Si 量比に近い $\delta\text{-(Al}_{0.86}\text{Mg}_{0.07}\text{Si}_{0.07})\text{OOH}$

と, 比較のために Mg, Si を含まない $\delta\text{-AlOOH}$ とを合成した。粉末中性子回折実験はフランスの原子炉中性子施設である ILL の D20 というビームラインで行った。D20 は世界最高強度を誇るビームラインで, たった 1 回のランによる試料の量 ($\sim 50 \text{ mm}^3$) でも現実的な測定時間 ($\sim 1 \text{ h}$) で十分な強度の粉末パターンを得ることが可能である。今回のように複数の陽イオンを含む場合は, ランごとに成分を一定にすることは容易ではなく, 1 回のみのランによる生成物で中性子回折を行うことが理想的である。また, 通常中性子回折を行う際は, 水素を重水素で置換するのが普通であるが, D20 ほどの高強度になると水素のままでも測定が可能である。

粉末中性子回折実験の結果, $\delta\text{-(Al}_{0.86}\text{Mg}_{0.07}\text{Si}_{0.07})\text{OOH}$ は $\delta\text{-AlOOH}$ では現れていた 010, 032, 041 といった反射が消滅しており, 確かに $Pnn2$ か $Pnnm$ に対称性が上がっている, すなわち, 水素は無秩序になっていることが明らかになった (Fig. 3)。それでは, なぜわずかな Mg や Si が水素の秩序・無秩序状態を変えることができるのだろうか。これは冒頭で述べたように, 水素結合が配位多面体とネットワークを作っていると考ええると理解できる。すなわち, 純粋な $\delta\text{-AlOOH}$ では, 1 つの配位多面体には 3 つの H が結合するが, 例えば配位多面体中の Al が Si に置き換わると, その配位多面体中の O はより多くの電子が Si 側に引き寄せられてしまうため, 1 つの配位多面体に 2 つしか H が結合できない, という状況が起こりうる。同様に Al が Mg に置き換わると, 電荷のバランスから 1 つの配位多面体に 4 つの H が結合したほうが安定になるだろう。このように, 価数の異なる陽イオンが Al を置き換えると, それにあわせて水素位置も変動し, 結果水素は無秩序な配置をとると考えることができる。

III. $\delta\text{-Al(OH)}_3$

1983 年に Dachille と Gigl は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の相平衡状態に関する網羅的な実験を行い, その中で $\beta'\text{-Al(OH)}_3$ (後に Komatsu *et al.* (2007a) によって $\eta\text{-Al(OH)}_3$ と改名された) および $\delta\text{-Al(OH)}_3$ の 2 つの未知相を発見した。このうちギブサイトの室温高圧相である $\eta\text{-Al(OH)}_3$ は, その後もいくつかの研究例があった (Huang *et al.*, 1996; Huang *et al.*, 1999; Johnston *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2005) もの, $\delta\text{-Al(OH)}_3$ に関する研究例は不思議な事に全く皆無といってよいほどであった。唯一, Baneeva and Bendeliani (1973) で Al(OH)_3 を出発物質に 8.0 GPa, 400 °C で合成された $\text{Al(OH)}_3\text{-II}$ なる相が報告されているが, これが Dachille and Gigl (1983) で報告された $\delta\text{-Al(OH)}_3$ と同じ相と考えられる。非常に紛らわしいが, $\text{Al(OH)}_3\text{-II}$ は Baneeva and Bendeliani (1973) によって $P2_13$ または $P4_23$ の立方晶と報告されていたために, Dachille と Gigl 自身は自らの発見した $\delta\text{-Al(OH)}_3$ と $\text{Al(OH)}_3\text{-II}$ を同一だとは判断せず, $\text{Al(OH)}_3\text{-II}$ に対して $\varepsilon\text{-Al(OH)}_3$ と新たに

Fig. 2. Crystal structure models of $\delta\text{-AlOOH}$ based on (a) $P2_1nm$ and (b) $Pnn2$ or $Pnnm$ space groups. Color version of Figure 2 is available online from <http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/gkk/121203>.

Fig. 3. Observed and calculated neutron diffraction patterns for (a) δ -AlOOH and (b) δ -(Al_{0.86}Mg_{0.07}Si_{0.07})OOH. The difference of observed and calculated patterns and their distributions (right insets) are enlarged 10 times in order to show no serious deviations in the patterns. Upper insets show enlargements around important reflections with respect to the extinction conditions. Color version of Figure 3 is available online from <http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/gkk/121203>.

命名した。しかし、両者の粉末 X 線回折パターン的一致具合や、合成された温度圧力条件を現在の知見から顧みると、Al(OH)₃-II は δ -Al(OH)₃ そのものであると考えるのが自然である。いずれにせよ、Dachille and Gisl (1983) 以降 δ -Al(OH)₃ はほとんど注目を浴びてこなかった。実は著者自身も、 δ -Al(OH)₃ に最初から注目していたわけではない。この相は、共同研究者の古川(佐野)亜沙美氏が、先述した δ -AlOOH の中性子回折を行うために重水素化した δ -AlOOD を合成していたところ、たまたま見つけたものである。中性子回折を行うには 100 mm³ 程度の試料が必要であり、高圧合成実験でも大容積を加圧しなければならないが、 δ -AlOOD の合成には 18 GPa という比較的高い圧力が必要で、しばしば十分に加圧されずに失敗した実験があった。その実験生成物に δ -Al(OD)₃ が含まれていたというわけである。

合成された δ -Al(OD)₃ は、本来の合成目的物質であった δ -AlOOD をわずかに含んでいたが、結晶構造解析に耐える粉末 X 線回折パターンを得ることができた (Fig. 4a)。回折パターンは斜方晶で指数付けでき、得られた消滅則から推定される可能な空間群は Dachille と Gisl の提案したものと同じく *Pnam* (#62) であった。Le Bail 法によって積分強度を抽出し、ローレンツ・偏光因子等を補正してスケール化した $|F_o|^2$ に対して直接法を施したところ、重水素位置を除く初期モデルを難なく得ることができ

た。その結果 δ -Al(OD)₃ は、Al を中心とする八面体が頂点共有でつながっている、ReO₃ 型構造あるいは A サイト欠損型ペロブスカイト構造と呼ばれる構造を持つことがわかった。さらに、差フーリエ図から 4 つの重水素位置を推定し重水素位置も含めたモデルでのリートベルト解析を行い、最大エントロピー法による電子密度の推定も行なうと、重水素は水素結合上で無秩序状態にあると結論づけた (Komatsu *et al.*, 2007b)。

さてこれで一件落着かと思ったのだが、II で述べた δ -AlOOH の中性子回折実験を ILL の D20 で行う機会を得たため、 δ -Al(OD)₃ についても粉末 X 線回折で得られた重水素位置を確認する目的で粉末中性子回折実験を行うことにした。その結果、*Pnam* では消滅則にあたるピークが見つかってしまった (Fig. 4b)。すなわち、重水素は無秩序ではなく秩序状態にあり、結晶全体の対称性も *Pnam* から *P2₁2₁2₁* へ下がっていることがわかった。こうして新たに得られた構造モデルは、後に、松井らによって第一原理計算による安定性の評価とあわせて報告された (Matsui *et al.*, 2011)。ちなみに、松井らは標準的な結晶軸のセッティングを採用しているため、Komatsu *et al.* (2007b) とは結晶軸のとり方が異なっていることに注意されたい。

粉末 X 線回折で水素位置を推定することの難しさは分かってはいたつもりであったが、解析結果を過信してしまったのにはいくつか理由があった。まず、粉末 X 線回折で

Fig. 4. (a) X-ray diffraction pattern and the result of Rietveld fitting for δ -Al(OD)₃ based on the $Pnma$ space group, and (b) the corresponding neutron diffraction pattern based on the $P2_12_12_1$ space group. Short green vertical lines indicate the positions of Bragg reflections for δ -Al(OD)₃ (upper) and δ -AlOOD (lower) in (a) and only for δ -Al(OD)₃ in (b). Insets show enlargements around important reflections with respect to the extinction conditions. Note that indices are not based on the non-standard setting adopted by Komatsu *et al.*, (2007b), but based on the standard setting of the respective space groups as adopted by Matsui *et al.*, (2011). Color version of Figure 4 is available online from <http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/gkk/121203>.

Fig. 5. Crystal structure for δ -Al(OD)₃ drawn by (a) polyhedral model, (b) ball-and-stick model with polyhedra and (c) wireframe model for 1-D hydrogen bond networks, which are composed of zigzag O1...O1...O1 network and crankshaft O2...O3...O2...O3 network as indicated in (b). Color version of Figure 5 is available online from <http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/gkk/121203>.

は消滅則を破るピークは全く確認できなかった (Fig. 4a)。もし重水素が秩序状態にあれば Al や O の位置もその影響を受けて対称性が下がり、X 線でも検出できるだろうと考えていたが、実際には Al や O はほとんど重水素の影響を受けずに高対称を保っていた。また差フーリエ図でも水素結合上に 2 つの極大を見出すことができたが (Fig. 3 in Komatsu *et al.*, 2007a)、差フーリエ合成をする際には重水素はモデルから外しているため、モデルの影響を受けず、したがって 2 つの極大は重水素からのピークだろうと考えた。しかし後で気づいたことであるが、差フーリエ合成では、構造モデルから導かれる位相をそのまま用い

ているので、得られる差フーリエ図も構造モデルの対称性を強く反映するのである。したがって Al と O が高い対称性を持っていれば、差電子密度として浮き上がってくる D もその対称性にしたがって 2 つに見えた、ということであろう。さらに、 δ -Al(OD)₃ の水素結合ネットワークに注目すると、O1...O1...O1 というジグザグのネットワークと、O2...O3...O2...O3 というクランクシャフト状のネットワークの 2 種類が存在するが、この 2 種の水素結合ネットワークはいずれも 1 次元でそれぞれ直接には交わることがなく、一見相互作用が弱いように見えた (Fig. 5c)。したがって、1 つの水素結合ネットワークの中では

重水素の位置は束縛を受けても、隣のネットワークには影響が小さく、結晶全体としては重水素は無秩序になるのではないかという考えがあった。しかし、 $\delta\text{-Al}(\text{OD})_3$ の水素結合ネットワークは、Figure 5c のように独立して存在するのではなく、Fig. 5b のように Al 八面体を通してそれぞれつながっており、隣と無関係というわけではなかったのである。

IV. おわりに

本稿で紹介した $\delta\text{-AlOOH}$, $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ では水素結合と配位多面体の関係が水素結合の秩序無秩序状態の理解に有用であることを述べた。また既報 (Komatsu *et al.*, 2007a ; 小松, 2011) で紹介した $\eta\text{-Al}(\text{OH})_3$ も、その相転移機構が配位多面体と水素結合のネットワークという視点からシンプルに理解することができる。本報で述べた考え方を推し進めると、含水鉱物中の水素結合は、多くの場合配位多面体を介して他の水素結合と相互作用があるため、配位多面体中の陽イオンが無秩序状態のときは水素も無秩序に、逆に陽イオンが秩序状態のときは水素も秩序化するのではないかという、極端ではあるがシンプルな仮説を立てることができる。この仮説が成立するには、水素結合が直線上でかつ極端に強くない、など多くの補足条件がおそらく必要で、筆者自身この仮説自体を強く主張するものではないが、このような観点から他の含水鉱物を眺めてみることは有用であろう。例えば、 $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ と同じ OH 基を含む A サイト欠損型ペロプスカイトとして、13 の鉱物及びいくつかの化合物が知られているが (Table 5 in Komatsu *et al.*, 2006), $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ を除き全ての物質で水素は無秩序化していると報告されている。しかし一方で、これまで $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ 以外に中性子回折実験がなされた例はない。先の仮説に照らし合わせると、A サイト欠損型ペロプスカイトの多くが秩序化していてもおかしくはない。逆に $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ についても、 $\delta\text{-AlOOH}$ と同様に、陽イオン席に Mg や Si が入ると水素も無秩序になるかもしれない。また、ペーマイト ($\gamma\text{-AlOOH}$) は一般的には無秩序な水素結合を持つとされているが、中性子回折パターンに同定できないピークが存在することが古くから知られており (Corbato *et al.*, 1985), 秩序化した構造モデルの安定性が第一原理計算により議論されている (Noel *et al.*, 2009)。ペーマイトについては、粒径が非常に小さくなると水素が無秩序になることも中性子散乱から示されており (Loong and Ozawa, 2005), この場合には、逆に陽イオン席の方も無秩序になっているかもしれない。このように水素結合と配位多面体の関係という観点から、これまでの含水鉱物の構造研究を見なおしてみることは大いに価値があると思われる。

最後に、茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 J-PARC に、つい最近完成した高圧実験専用中性子回折ビームライン PLANET について述べたい。筆者も 2003 年ごろか

ら、PLANET の設計・建設・コミッショニング作業に微力ながら関わってきたが、完成した装置は、これまでの中性子回折装置とは一線を画す大変ユニークなものになった。PLANET は、世界に先駆けて 6 軸プレスを中性子施設に導入し、地球深部の高温高圧領域での中性子回折実験が可能である。現在のところ、地球深部の高温高圧条件下において水素位置が明らかになっている鉱物は皆無である。百歩譲って、室温常圧に回収した高圧相が高温高圧時とはほぼ同じ水素位置を持っていると仮定しても、室温常圧下での水素位置ですら、ワズレアイトなどで部分的に決まっているにすぎない (Sano-Furukawa *et al.*, 2011)。さらに言えば、たとえ水素を含んでいなくとも、高温高圧下で信頼のおける構造解析を行うこと自体、これまでは大変困難であった。PLANET はこれまで手付かずだったこれらの研究課題にアプローチする有効な手段となるだろう。筆者も、多くの研究者が使いたくなるような魅力ある研究成果を PLANET から発信できるよう、今後も精進していきたい。

謝 辞 東北大学在学中にご指導頂き本研究奨励賞にご推薦下さった工藤康弘東北大学名誉教授、学生時代に中性子回折を行うきっかけを作って下さり、現在に至るまで多方面でお世話になっている東京大学の鍵 裕之教授に深く感謝申し上げたい。 $\delta\text{-AlOOH}$ の合成では、東北大学の太谷栄治教授、岡山大学の下宿 彰博士に、 $\delta\text{-Al}(\text{OD})_3$ の合成では、東京大学の八木健彦教授、後藤弘匡博士に大変お世話になった。共同研究者である原子力機構の古川 (佐野) 亜沙美博士、VESTA (Momma and Izumi, 2008, 2011) の主開発者である国立科学博物館の門馬綱一博士との協力は本研究の遂行に不可欠であった。ここに深く感謝したい。

電子付録 Figure 1, 2, 3, 4, 5 のカラー写真は下記の WEB サイトに掲載しています。

<http://japanlinkcenter.org/DN/JST.JSTAGE/gkk/121203>

引用文献

- Baneeva, M.I. and Bendeliani, N.A. (1973): НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ $\text{Al}(\text{OH})_3$ -II, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **212**, 361-362 (in Russian).
- Corbato, C.E., Tettenhorst, R.T. and Christoph, G.G. (1985): Structure refinement of deuterated boehmite. *Clays Clay Min.*, **33**, 71-75.
- Dachille, F. and Gigl, P. (1983): Two high-pressure $\text{Al}(\text{OH})_3$ phases and contributions to the $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. *High Temp. High Press.*, **15**, 657-675.
- Huang, E., Li, A., Xu, J.A., Chen, R.J. and Yamanaka, T. (1996): High-pressure phase transition in $\text{Al}(\text{OH})_3$: Raman and X-ray observations. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 3083-3086.
- Huang, E., Lin, J.F., Xu, J., Huang, T., Jean, Y.C. and Sheu, H.S. (1999): Compression studies of gibbsite and its high-pressure polymorph. *Phys. Chem. Minerals*, **26**, 576-583.

- Johnston, C.T., Wang, S.L., Bish, D.L., Dera, P., Agnew, S.F. and Kenney, J.W. (2002): Novel pressure-induced phase transformations in hydrous layered materials. *Geophys. Res. Lett.*, **29**.
- 小松一生 (2011): 層状含水鉱物ギブサイトの圧力誘起相転移における水素結合の役割. 日本結晶学会誌, **53**, 25–29.
- Komatsu, K., Kuribayashi, T., Kudoh, Y. and Kagi, H. (2007): Crystal structures of high-pressure phases in the alumina-water system: I. Single crystal X-ray diffraction and molecular dynamics simulation of η -Al(OH)₃. *Z. Kristallogr.*, **222**, 1–12.
- Komatsu, K., Kuribayashi, T., Sano, A., Ohtani, E. and Kudoh, Y. (2006): Redetermination of the high-pressure modification of AlOOH from single-crystal synchrotron data. *Acta Crystallogr. E* **62**, i216–i218.
- Komatsu, K., Sano, A., Momma, K., Ohtani, E. and Kudoh, Y. (2007): Crystal structures of high-pressure phases in the alumina-water system: II. Powder X-ray diffraction study of a new dense aluminum deuterioxide, δ -Al(OD)₃. *Z. Kristallogr.*, **222**, 13–22.
- Komatsu, K., Sano-Furukawa, A. and Kagi, H. (2011): Effects of Mg and Si ions on the symmetry of δ -AlOOH. *Phys. Chem. Minerals*, **38**, 727–733.
- Li, S., Ahuja, R. and Johansson, B. (2006): The elastic and optical properties of the high-pressure hydrous phase δ -AlOOH. *Solid State Commun.*, **137**, 101–106.
- Liu, H., Hu, J., Xu, J., Liu, Z., Shu, J., Mao, H.K. and Chen, J. (2004): Phase transition and compression behavior of gibbsite under high-pressure. *Phys. Chem. Minerals*, **31**, 240–246.
- Liu, H.Z., Tse, J.S., Hu, J.Z., Liu, Z.X., Wang, L.H., Chen, J.H., Weidner, D.K., Meng, Y., Hausermann, D. and Mao, H.K. (2005): Structural refinement of the high-pressure phase of aluminum trihydroxide: In-situ high-pressure angle dispersive synchrotron X-ray diffraction and theoretical studies. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8857–8860.
- Loong, C.K. and Ozawa, M. (2005): Mass-fractal-like microstructure and proton disorder in nanostructured pseudoboehmite: a neutron-scattering study. *J. Electroanal. Chem.*, **584**, 5–8.
- Matsui, M., Komatsu, K., Ikeda, E., Sano-Furukawa, A., Gotou, H. and Yagi, T. (2011): The crystal structure of δ -Al(OH)₃: Neutron diffraction measurements and ab initio calculations. *Amer. Mineral.*, **96**, 854–859.
- Momma, K. and Izumi, F. (2008): VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653–658.
- Momma, K., and Izumi, F. (2011): VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272–1276.
- Noel, Y., Demichelis, R., Pascale, F., Ugliengo, P., Orlando, R., and Dovesi, R. (2009): Ab initio quantum mechanical study of γ -AlOOH boehmite: structure and vibrational spectrum. *Phys. Chem. Minerals*, **36**, 47–59.
- Ohtani, E. (2005): Water in the mantle. *Elements*, **1**, 25–30.
- Ohtani, E., Litasov, K., Suzuki, A. and Kondo, T. (2001): Stability field of new hydrous phase, δ -AlOOH, with implications for water transport into the deep mantle. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 3991–3993.
- Panero, W.R. and Stixrude, L.P. (2004): Hydrogen incorporation in stishovite at high pressure and symmetric hydrogen bonding in δ -AlOOH. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **221**, 421–431.
- Pauling, L. (1960): The nature of chemical bond, pp. 449, Cornell University Press, New York.
- Sano, A., Ohtani, E., Kondo, T., Hirao, N., Sakai, T., Sata, N., Ohishi, Y. and Kikegawa, T. (2008): Aluminous hydrous mineral δ -AlOOH as a carrier of hydrogen into the core-mantle boundary. *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L03303.
- Sano, A., Ohtani, E., Kubo, T. and Funakoshi, K. (2004): In situ X-ray observation of decomposition of hydrous aluminum silicate AlSiO₃OH and aluminum oxide hydroxide δ -AlOOH at high pressure and temperature. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 1547–1554.
- Sano-Furukawa, A., Kagi, H., Nagai, T., Nakano, S., Fukura, S., Ushijima, D., Iizuka, R., Ohtani, E. and Yagi, T. (2009): Change in compressibility of δ -AlOOH and δ -AlOOD at high pressure: A study of isotope effect and hydrogen-bond symmetrization. *Amer. Mineral.*, **94**, 1255–1261.
- Sano-Furukawa, A., Kuribayashi, T., Komatsu, K., Yagi, T., and Ohtani, E. (2011): Investigation of hydrogen sites of wadsleyite: A neutron diffraction study. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **189**, 56–62.
- Suzuki, A., Ohtani, E. and Kamada, T. (2000): A new hydrous phase δ -AlOOH synthesized at 21 GPa and 1000 °C. *Phys. Chem. Minerals*, **27**, 689–693.
- Tsuchiya, J. and Tsuchiya, T. (2009): Elastic properties of δ -AlOOH under pressure: First principles investigation. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **174**, 122–127.
- Tsuchiya, J. and Tsuchiya, T. (2011): First-principles prediction of a high-pressure hydrous phase of AlOOH. *Phys. Rev. B*, **83**, 054115.
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., Tsuneyuki, S. and Yamanaka, T. (2002): First principles calculation of a high-pressure hydrous phase, δ -AlOOH. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1909.
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T. and Wentzcovitch, R.M. (2008): Vibrational properties of δ -AlOOH under pressure. *Amer. Mineral.*, **93**, 477–482.
- Vanpeteghem, C.B., Sano, A., Komatsu, K., Ohtani, E. and Suzuki, A. (2007): Neutron diffraction study of aluminous hydroxide δ -AlOOD. *Phys. Chem. Minerals*, **34**, 657–661.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2007): High-pressure δ -Al(OH)₃ and δ -AlOOH phases and isostructural hydroxides/oxyhydroxides: New structural insights from high-resolution ¹H and ²⁷Al NMR. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13156–13166.