

論文審査結果の要旨

氏名 山根 峻

本論文は5章からなる。第1章は、イントロダクションであり、これまで知られている氷の多形についてそれらの発見の歴史的な経緯を氷の相図や結晶構造と照らし合わせて説明している。特に、本論文は氷の水素原子の無秩序、秩序状態に立脚した研究であるため、秩序化を伴う氷の相転移に重要なアイスルールや点欠陥（イオン欠陥、配向欠陥）などの概念を導入して秩序化相転移のダイナミクスを氷 Ih を例にして詳説している。本論文は実験手法として、水素原子の秩序化や無秩序状態の再配向のダイナミクス観測に有効な誘電率測定および水素原子位置の同定のための粉末中性子回折測定を用いており、その測定原理も紹介されている。

第2章では、氷 VI 相の新しい秩序相である氷 XIX 相の発見について述べられている。氷 VI 相は、水を室温で加圧し 1–2 GPa の範囲で初めに出現する氷高压相である。氷 VI 相の秩序相としては氷 XV 相の存在が知られており、氷 XIX 相は二つ目の秩序相である。一つの無秩序相に対して、複数の秩序相が競合して出現することは、それらのエネルギー的な縮退から理論的に提案されていたが本研究では実験的に初めて実証した。高压下での実験的な制約により、これまで氷 VI 相に対応する秩序相の研究は進んでいなかったが、本研究では論文提出者が開発した高压下での誘電率測定技術により氷 XIX 相を含む相図の全貌が判明した。氷 VI 相と競合する二つの秩序相との相境界の熱力学的な解析から、秩序化に伴う体積変化が氷 XV 相と氷 XIX 相では正と負であり、ギブスエネルギー的には氷 XIX 相はこの体積減少により高压下で氷 XV 相よりも安定化していることが明らかになった。粉末中性子回折実験による構造研究では、氷 XIX 相の単位胞は氷 VI 相や氷 XV 相の単位胞とは異なり、 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ の大きな単位胞をとることが分かった。また、リートベルト法を用いた構造解析から、氷 VI 相の空間群 $P4_2/nmc$ の部分群である $P\bar{4}, Pcc2$ が氷 XIX 相の空間群の有力な候補であることを明らかにした。これらの空間群は、既知の秩序相である氷 XV 相の空間群 $P\bar{1}$ と異なり、反転対称性を有さない。今後予想される氷 XIX の構造決定において、単結晶中性子回折実験は必須であるが、二つの秩序相の反転対称性の有無に着目した測定、例えば第二高調波発生測定なども有用と考えられる。

第3、4章は、氷 VI 相を室温でさらに加圧して 2–60 GPa の範囲で出現する氷 VII 相について記述されている。30 年ほど前から 10 GPa 付近においてラマン散乱、X 線回折、直流電気伝導度測定など様々な測定でアノマリーが報告されている。3章では、この 10 GPa 付近におけるアノマリー問題に対して、氷 VII 相の無秩序状態を支配するダイナミクスの観点から研究が展開されている。先行する理論研究から無秩序状態の支配的なダイナミクスが水分子の回転運動からプロトンの水素結合上における並進運動に移行することが報告されて

いる。3章では10 GPaを超える氷 VII 相の誘電率実験からその理論予想を実証している。この実験は、2章と同様に論文提出者が開発した高圧下での誘電率測定技術により初めて実現したものである。二つのダイナミクスの活性化体積の符号の違いから、水分子の回転は圧力とともにそのタイムスケールが鈍化するのに対して、プロトンの並進は二つの酸素原子間のポテンシャル障壁の低下により、高圧下でダイナミクスが促進することが予想される。実験では実際に、二つのダイナミクスに起因する誘電緩和が圧力とともに周波数軸上で反対方向にシフトし、10 GPa 付近でプロトンの並進の緩和現象が水分子の回転のダイナミクスよりも速くなることを示した。これは、理論予想された氷 VII 相における無秩序状態の支配的なダイナミクスが10 GPa 付近でクロスオーバーしていることの実証であり、本章により30年来の氷 VII 相の10 GPa アノマリー問題が解決された。

第4章は、先の二つのダイナミクスのクロスオーバーから予想される10 GPa 付近での氷 VII 相の部分的秩序化とその構造に着目した研究である。先行する理論研究から、その秩序構造の候補として氷 VII 相の秩序相である氷 VIII 相以外に強誘電的な水分子配向をもつ構造(FE 構造)の安定性が報告されている。また氷 VII 相中での、電場による FE 構造の電場誘起の可能性も示されており本研究では世界で初めて高圧下中性子回折実験と高電場を組み合わせる FE 構造の誘起に挑戦している。実験的には、最大電場 10 kV/mm を 6.2 GPa の条件下で氷 VII 相に印加したところ中性子回折パターンに顕著な違いは見られず、構造の分極が起きていたとしても中性子回折では検知できない程度であると結論づけられている。

第5章は、本論文の実験基盤となる論文提出者独自の高圧誘電率測定技術の開発についてであり、測定する圧力領域に応じて、ピストンシリンダー型とブリッジマン型の誘電率測定用の高圧セル構成が示されている。二つの技術開発に共通する特徴として、ルビー蛍光法を用いた誘電率と圧力の同時測定が挙げられる。この特徴によって、第2章で明らかになったような詳細な相研究が達成される。また、もう一つの特筆すべき特徴として、高圧セルの構成より測定試料が固体に限らず液体でも測定可能である。誘電率測定で一般的に用いられる平板電極法の測定原理より、液体試料は高圧下で電極を平板に保つことが難しいなど、固体試料に比較して測定難易度が高くなる。本論文では、氷(水)への適用であったが今後様々な試料への高圧下誘電率物性への展開が期待される。

以上のように、本論文は高圧下での氷の相関係について新たな実験手法の開発を行いながら解明したきわめて学術的価値の高いもので、論文提出者の優れた研究能力を示すものである。本文の第4章と第5章の内容は、すでに共著論文として出版されているが、論文提出者が主体となって実験、解析、論文執筆を行ったもので、その寄与が十分であると判断できる。

以上の理由により、山根 峻 氏に博士(理学)の学位を授与できると認める。