

論文審査の結果の要旨

氏名 山下 恵史朗

本論文は全5章からなる。第1章はイントロダクションであり、水分子の基礎的な構造情報から始まり、その結晶相である氷の多形について概説している。本論文では2 GPa以上で安定な氷VII相とVIII相を研究対象としており、ともにBCC氷と呼ばれる他の結晶相と併せて類似点、相違点について説明している。また、氷VII, VIII相に見られる塩イオンの取り込みに関しても言及し、本研究で取り組む研究課題を示している。その後、本研究における主要な構造解析の手法として用いる中性子回折実験の利点について紹介している。

第2章では、高圧下での単結晶中性子回折実験に用いるダイヤモンドアンビルセル (DAC) の開発について述べている。従来の高圧セルでは、荷重発生に必要となる金属フレームに中性子ビームが遮蔽され、観測可能な結晶試料の逆格子空間が著しく狭められていた。このような問題を解決するため、本論文ではナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)およびZr系金属ガラス(Zr-BMG)を使用することで、新たなDACを考案した。本研究で開発されたDACでは試料部分を荷重部から離し、ほぼ全方位からの回折パターン測定が可能となっている。いくつかの改良を加えることで、最終的には4.5 GPaまでの圧力発生を検証した。実際の中性子回折実験として、仏国グルノーブルのILL D9で単色光と4軸回折計を用いたNaClの測定、東海村J-PARC MLF BL18 (SENJU)で白色パルス中性子とLaue-TOF型回折系を用いたNH₄Clの測定を行っている。得られた回折パターンには試料以外の回折点は見られず、一意的に試料由来の回折点が同定された。0.1 mm³程度の微小試料を用い、DAC中の試料でもR値10%以下と構造解析に足る測定が可能であることを示した。また、SENJUビームラインで氷VI相の高圧下単結晶中性子回折から構造解析を行い、開発したDACの実用性を証明している。

第3章では、氷VII相に対する詳細な構造解析について述べられている。氷VII相は一般的には立方晶の対称性が高い簡潔な構造で表現される。実際には無秩序構造による複雑さを含んでおり、構造モデルに基づいた従来の解析では恣意性を含み、測定上の限界もあってダイナミクスや局所構造などの詳細な議論を行う基盤には曖昧さが残っていた。本章では、高圧下での実験では未だ報告例の少ない最大エントロピー法 (MEM) と全散乱解析の手法を用いて、氷VIIの本質的な構造の解明を目指している。MEM解析では単結晶中性子回折及び粉末中性子回折のデータを併用することによって試料状態によるバイアスを排し、リング状及び水素結合方向へ伸長する水素原子分布を新たに見出した。全散乱解析では、氷VII, VIII相中のOD共有結合距離が水素の秩序状態によらず、おおむね0.97 Å程度と水蒸気や液体、一般的な氷I中の水分子と近い値であることを明らかにした。同時に、約3 Å以上の距離では、水素無秩序相である氷VIIの相関構造が秩序相である氷VIIIと大きく異なることを実験的に示した。これらの結果は、単純なモデルに

基づく解析では不十分だった氷 VII 相の構造を明らかにしており、氷 VII に見られるダイナミクスの異常をはじめとした基礎物理化学的な事象の直接的な観測による実証が期待される。

第 4 章では、 MgCl_2 を取り込んだ氷 VII の緩和過程及び各段階での体積変化や水素秩序化挙動について述べられている。一般的な氷 I と異なり氷 VII は塩イオンを取り込むことが知られているが、取り込みに伴う膨張や収縮といった体積変化や冷却時の氷 VIII への相転移挙動などには、実験による差異が著しかった。本論文では、低温で水溶液をガラス化させ、アモルファスから高濃度に MgCl_2 を含んだまま氷 VII が結晶化する温度圧力経路で実験を行っている。その後、加熱及び脱圧によって MgCl_2 を含んだ氷 VII を徐々に緩和させながら各段階での単位胞体積や氷 VIII への相転移挙動の変化を追っている。その結果、アモルファスから結晶化した直後は氷 VII が単相であり単位胞体積が 6–8 %ほど純粋な氷 VII より膨張している (α -VII) が、緩和の最終段階ではほぼ純粋な氷 VII と等しくなり (β -VII)、 MgCl_2 の水和物が結晶化することが分かった。この観測から、氷 VII に取り込まれていた MgCl_2 が緩和によって排斥され、より塩濃度の少ない純粋な氷 VII に近い状態へ向かう傾向があり、多量に塩を含む氷 VII が熱力学的に最安定ではないことが確認された。一方で、緩和の過程で氷 VII の回折ピークに分裂が見られた。ここで 2 種の氷 VII の存在を仮定して解析し、結晶化直後から単相で見られた α -VII が分裂後は徐々に強度を落とし最終的に消滅する一方で、分裂して生じた β -VII は依然残りつつ連続的に変化することが分かった。単位胞体積では、 α -VII は強度が減少しつつも常に 5%以上の体積膨張を維持していたのに対し、 β -VII は緩和に応じて徐々に体積が減少した。また冷却した際の水素秩序化に関して、 α -VII 単相では低温でもほとんど回折パターンに変化が見られなかったのに対し、 β -VII の増加に伴って水素秩序化した氷 VIII の 103、211 反射などに対応する回折強度が増大し、水素秩序化における塩イオンによる阻害の差異が明らかになった。これらの観測結果から、 β -VII が純粋な氷 VII に塩が不安定に取り込まれた過渡状態が主である一方で、 α -VII は水和物的な局所秩序構造をもった熱力学的な準安定相である可能性を指摘している。同時に塩イオンを取り込んだ氷 VII の振る舞いに対し、低温又は高圧下の遅いカイネティクスによる停滞という単純な描像の不十分さを示し、アモルファスから結晶化して塩を高濃度に含んだ氷 VII 自身の特徴的な挙動として提案している。本研究は塩を含む氷 VII に対する新機軸での捉え方を提唱しており、塩近傍の局所構造や氷 VII の物理化学的性質への影響といった今後の研究への発展が期待される。

第 5 章では、これまでの章をまとめ、本論文全体を総括している。氷 VII 相は多様な氷多形の中では比較的シンプルに見えるが、その挙動は水素を中心に複雑さに富んでいる。本研究は、これまで曖昧であった氷 VII に関する基盤的かつ新たな知見と観点を提示し、基礎的な物質である水分子を取り巻く未だ曖昧模糊とした科学現象への理解に新たな道を拓くものと期待される。

以上のように、本論文の内容は中性子回折実験を基軸として、氷の高圧結晶相である VII 相に対する多角的な検証から、その物理化学的性質の解明に迫るオリジナリティに富む成果である。本文の第 2 章の一部は、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、山下 恵史朗 氏に博士（理学）の学位を授与できると認める。