

論文審査の結果の要旨

氏名 荒川 雅

本論文は 7 章からなる。

第 1 章は序論で、氷のこれまでの研究背景と本論文の学問的位置づけが述べられている。氷には、これまでに 16 の相が知られており、常圧では氷 Ih として存在する。氷 Ih の水素原子は無秩序配置を取るが、低温では水素が秩序化した氷 XI が安定と考えられている。水素の秩序化により、氷 XI は強誘電性を有する氷となる。しかし、低温では水素の動きが緩慢であるため、氷 Ih から氷 XI への相転移を実験室のタイムスケールで観測することはできない。そこで、氷 XI は水酸化カリウムを添加した氷において生成されてきた。さらに、近年、氷 XI の宇宙における存在が提唱され、強誘電性により生ずる静電気力が惑星形成に影響を与えた可能性が指摘されている。本研究では、水素秩序相形成について、粉末中性子回折、及び赤外分光法を用いて議論した。

第 2 章では、不純物を添加した氷の粉末中性子回折を測定し、不純物の種類と濃度、温度履歴が氷 XI の生成に与える影響について議論した。本研究では、これまで先行研究がなされてきた水酸化カリウムに加えて、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムを添加した氷においても氷 XI の生成が観測された。得られた中性子回折パターンは、リートベルト解析を行い、構造の精密化を行った。それぞれの不純物を添加した氷 XI の構造パラメータは、全て誤差の範囲で一致した。

また、リートベルト解析により、生成した氷 XI の割合を求めた。不純物濃度が 10^{-4} mol/L の試料及び純水の氷では、氷 XI への相転移が観測されなかった。一方、 10^{-3} mol/L より濃度の高い試料では、不純物濃度が低いほど生成割合が大きくなった。また、氷 XI の生成割合は温度履歴により変動することが分かった。

第 3 章では、水酸化カリウムを添加した氷粉末を生成して中性子回折を測定し、温度履歴が氷 XI の生成に与える影響を調べた。低温下で氷 XI を生成したところ、生成割合は 0.14 となった。次に、試料を上げ 100 K に保つと氷 Ih に戻った。そして、再び冷却し、一度目の相転移と同じ温度履歴で氷 XI を生成すると、生成割合は 0.23 となった。一度氷 XI を経験した試料は、76 K 以上の温度でも微小な秩序領域が存在する、と仮説を立てた。二度目の相転移では、微小な秩序領域が氷 XI の形成を促進したと考えられる。

第4章では、過去に氷 XI への相転移を経験した氷 Ih が、核形成が起こらない温度領域で氷 XI に相転移するかどうかを調べた。水酸化ナトリウムを添加した氷粉末を生成し、時間分割中性子回折パターンを測定した。その結果、過去に氷 XI を経験した氷では、核形成がおこらない 70, 72 K でも氷 XI が生成することが分かった。この実験結果は、第3章で立てた仮説を裏づける。

第5章では、水素秩序氷の赤外線吸収スペクトルの測定を行った。宇宙における氷 XI 存在の直接的な証拠を得るためには、実験室で生成した氷 XI の赤外スペクトルの特徴について詳しく理解することが不可欠である。そこで、薄膜氷の赤外吸収スペクトル測定を行った。その結果、水素秩序化に伴い、水素の挙動に敏感なピークの幅に顕著な減少が観測された。このことから、天体望遠鏡や探査機による赤外線観測により、宇宙空間における氷 XI の存在を証明する道を切り拓くことができた。

第6章では、氷の高圧相である氷 VI の水素秩序構造について議論するため、高圧セルの低温下での氷の粉末中性子回折測定への最適化を行った。圧力媒体の材質や試料のサイズを工夫し、遮蔽を行うことで、試料以外からの中性子散乱を除去することに成功した。このセルを用い、1.6 GPa の氷の中性子回折パターンを測定した。得られた回折パターンから、氷 VI の水素秩序相が強誘電性である可能性が示唆された。

第7章では、第2章から第6章で得られた結果と議論についてまとめている。

なお、本論文の第3章及び第5章は深澤裕博士、鍵裕之教授との共著論文として既に出版されており、第2章及び第4章は深澤裕博士、鍵裕之教授、J. A. Fernandez-Baca 博士、B. C. Chakomakos 博士との共著論文として投稿の予定である。いずれの出版論文についても論文提出者が主体となって実施したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断できる。

本研究は、秩序相である氷 XI の生成過程を多くの実験条件の下で系統的に観察し、いくつかの新しい発見がもたらされ、その研究成果を審査委員会一同で高く評価した。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。