

論文審査の結果の要旨

氏名 飯塚 理子

本論文は、含水鉱物の中でも最も基本的な物質である水酸化カルシウムに着目し、高圧下での結晶構造の変化や水素結合の圧力応答について、多角的な実験に基づいた詳細なデータから記述しており、全5章から構成される。

第1章では、導入として、含水鉱物が地球内部への水の循環や地球内部ダイナミクスに果たす重要な役割が述べられ、さらに高圧下での含水鉱物の構造変化と物性との関連について過去の研究がレビューされている。層状構造をもつ金属水酸化物は、金属元素によって高圧下での構造変化の挙動が異なる。なかでも水酸化カルシウムは、室温下約 20 GPa でのアモルファス化のほか、約 6 GPa で構造未解明の高圧相に相転移し、他の金属水酸化物とは異なる性質を持つことが知られている。本章では水酸化カルシウムの高圧下での挙動を解明することの重要性と、本論文における研究内容の位置づけが述べられている。

第2章では、水酸化カルシウムの圧力応答と圧力誘起相転移への同位体効果について述べられている。ヘリウムを圧力媒体とした準静水圧条件下での赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトル、X線回折その場観察から、約 6 GPa で水酸化カルシウムは高圧相へ相転移することが明らかになった。この相転移はこれまで実験条件によって再現されないこともあったが、それが静水圧条件によるものであることも明らかにした。さらに約 20 GPa では水素原子周辺が部分的にアモルファス化する現象が観察され、これらの変化が可逆的であることも示された。さらにこれらの相転移に、H と D との間で同位体効果があることも本研究によって初めて明らかになり、圧力誘起相転移が水素原子周辺から起こっていることが確認された。

第3章では、これまで未解明であった水酸化カルシウムの高圧相の結晶構造について述べられている。より広い開口角で X線回折を観測することが可能となるようダイヤモンドアンビルセルの改良を施し、高圧下での単結晶 X線回折の解析から、高圧相の空間群ならびに格子定数を決定した。理論計算で推定した構造をもとに、結晶構造を推定し、高圧下で測定された粉末 X線パターンに基づいて構造パラメーターの最適化を行い、水酸化カルシウムの高圧相の結晶構造を決定した。さらに得られた結晶構造に基づいて、高圧下での水酸化カルシウムの相転移のメカニズムを提案した。

第4章では、高圧下で中性子回折を測定するための高圧セルの開発について述べられている。世界の中性子実験施設で汎用されている Paris-Edinburgh セルをベースに、新たにアンビル形状を最適化し、信号強度を倍以上に増加することに成功した。さらにアンビル内に SiC の光学窓を入れることで、これまで光学的に内部を観察することが出来なかった Paris-Edinburgh セル内の光学スペクトル測定を可能にした。ここで開発された新しい高圧セルは、今後の高圧下中性子回折実験に広く応用されていくことが予想される。

第5章は以上の研究成果のまとめである。

本研究により、きわめて単純な構造でありながら、高圧下で起こる相転移について未解明な点が多かった水酸化カルシウムについて、ヘリウムを圧力媒体として準静水圧条件における高圧下その場観察により、いくつもの新しい知見が得られた。特に本研究で明らかになった、水酸化カルシウムの高圧相転移における同位体効果や高圧相の構造解明は、層状金属水酸化物の圧力応答の本質的に理解を深める新たな描像を与えるものである。このような新規な圧力応答メカニズムの提案とその科学的意義を提示した本論文の内容は高く評価できる。

本論文第2章の主要部分は、*Journal of Physics: Conference Series* 誌と *Physics and Chemistry of Minerals* 誌に公表済みである。いずれにおいても、論文提出者が主体となって実験および解析を行っており、その寄与が十分であるので、学位論文の一部とすることに何ら問題ないと判断する。

以上の理由から、論文提出者 飯塚理子に博士（理学）の学位を授与できると認める。