

学位論文の要約

題目 和周波発生振動分光による結晶氷の界面誘起強誘電性に関する研究

氏名 相賀則宏

序論（第一章）

我々の身の回りの氷 **Ih** が無秩序な水分子配向をもつ常誘電氷であるのに対し、72 K より低温では水分子配向が強誘電的に揃った氷 **XI** が熱力学的安定状態として存在する。低温では水分子配向緩和時間が増大するため、氷 **XI** を作製するには水分子の再配向を促進する触媒を添加してさらに長時間保つ必要がある。この制約から強誘電氷の実験的研究は非常に限られてきた。

強誘電氷を作製する別の手法として **Pt(111)**基板に水蒸気を曝露して結晶氷薄膜を作製する方法が提唱された。しかし仕事関数測定の実験からは **Pt(111)**上の強誘電結晶氷の成長は否定されており、異種基板との界面を用いた強誘電結晶氷の成長の有無は未解決の問題であった。水分子数の少ない氷薄膜ではバルク氷のような中性子散乱を適用できないため、氷薄膜の基板誘起強誘電性を調べるためには氷の強誘電性を正確に評価するための分光学的手法を確立する必要がある。

本研究では氷薄膜における強誘電性の評価手法を確立して結晶氷薄膜における基板誘起の強誘電性を調べるため、**Pt(111)**基板上の結晶氷を対象として分光研究を行った。以下にその内容を記す。

水素結合型強誘電体の強誘電－常誘電転移の統計力学（第二章）

第二章では本論文で注目した強誘電氷の強誘電－常誘電転移を記述するための統計力学理論について述べる。水素結合型強誘電体に対して提唱されたスレーター・高木の統計力学モデルを用いることにより、水素結合ネットワークの微視的な描像に基づいて強誘電－常誘電転移挙動を数値的にシミュレーションした結果を示す。

実験原理（第三章）

第三章では本研究で行う実験の原理について述べる。最初に超高真空中での表面科学的実験方法の原理について述べ、次いで和周波発生振動分光法(SFG)の原理について述べる。

実験装置（第四章）

第四章では第六章以降に共通する具体的な実験の手順について述べる。最初に試料の準備および評価方法について述べる。次に SFG 測定のための具体的な測定および解析の手続きについて述べる。

金属表面上の強誘電氷薄膜に対する SFG 理論の導出(第五章)

第五章では第三章で一般的な原理を概説した SFG を実際に結晶氷薄膜に適用して強誘電性を評価するための理論的な定式化を行った。特に SFG 信号強度から結晶氷中の水分子配向を見積もる方法を導出する方法、薄膜干渉によるスペクトル形状の歪みを取り除いて振動スペクトルを得る方法を導いた。

Pt(111)基板上の結晶氷薄膜における強誘電性の発現（第六章）

基板との界面における空間反転対称性の破れを利用して強誘電結晶氷を作製できる可能性については先行研究でも論争が行われた。本研究では第三章・第五章で述べた SFG を用いて、Pt(111)基板上の同位体希釈 HDO 結晶氷薄膜の強誘電成長および温度変化に対する誘電的性質を調べた。Pt(111)基板上の HDO 結晶氷薄膜は水分子が水素原子を全体として基板側に向けた H-down 配向の強誘電氷として成長することがわかった。この結果から Pt との界面一層目の水分子の H-down 配向がピン留めとなって水分子配向が多層へと伝播するという強誘電成長機構を示した。さらに温度変化に対する強誘電-常誘電転移は第二種の転移でありさらにその転移温度 T_c はバルクの強誘電氷 XI ($T_c=72$ K) よりも 2 倍以上高温化することを明らかにした。さらに先行研究で強誘電分極に伴う仕事関数変化が観測されなかった点に関しても Pt 基板との電荷移動を考えることで統一的に理解することに成功した。

Pt(111)上の結晶氷薄膜の強誘電性発現の起源と同位体効果（第七章）

第六章で観測した Pt(111)上の強誘電結晶氷薄膜はバルク氷 XI より 90 K 以上転移温度 T_c が高温化されて 160 K を超えるが、この温度領域に T_c をもつ多くの水素結合型強誘電体では H 体と D 体の間で転移温度が数十 K 変化することが報告されている。そこで本研究では H₂O と D₂O の結晶氷薄膜を Pt(111)基板上に成長させその SFG 測定から強誘電性を評価した。H₂O と D₂O の間での転移温度 T_c の同位体差($T_c(\text{H}_2\text{O})=164$ K, $T_c(\text{D}_2\text{O})=168$ K)は氷 XI の場合 ($T_c(\text{H}_2\text{O})=72$ K, $T_c(\text{D}_2\text{O})=76$ K)と同程度であることから、 T_c 自体は Pt 基板との直接の相互作用によって著しく増大するものの同位体効果に関しては基板による T_c の高温化の影響はないことが分かった。水分子回転と並進のモード間カップリングの概念を用いて、同位体効果はバルク・薄膜を問わず結晶氷中の水分子間距離に依存することを示すとともに Pt によ

る水分子のピン留め効果のエネルギーを約 7 meV と見積もった。

強誘電体薄膜の強誘電-常誘電転移における膜厚効果（第八章）

多くの強誘電薄膜においてナノメートル領域の膜厚では常誘電転移挙動が膜厚に依存する膜厚効果が報告されている。第六章・第七章で述べてきた Pt 上の強誘電結晶氷薄膜では基板からの距離に対して分極が減衰する不均一な分極の空間分布をもち、この不均一な分極分布も膜厚効果を生む要因のひとつと理論的に提唱されているが、分極空間分布に対する常誘電転移挙動の依存性は系統的に調べられてこなかった。本研究では統計力学理論に基づいて分極に不均一な空間分布が存在する場合における常誘電転移挙動を数値計算した。その結果、基板との界面において分子配向がピン留めされている場合膜厚が増加するにつれて転移温度が上昇するという計算結果が得られ、Pt(111)上の強誘電氷における実験結果を定性的に再現することに成功した。

基板表面修飾による強誘電性の制御（第九章）

第六章・第七章の結果から、蒸着基板との界面一層目の水分子配向が水素結合を介して多層へと伝播することにより強誘電氷が成長すると考えられる。この結果は、Pt(111)基板に別の分子を事前に吸着させた上に氷を成長させると、界面一層目の水分子配向が変調された結果結晶氷薄膜の強誘電性を容易に制御できる可能性を示唆している。本研究では CO および O で表面を一層覆った Pt 上に結晶氷を成長させその強誘電性を調べた。CO/Pt の上では一層目の水分子が H-down 配向であることを反映して H-down の強誘電氷が成長した。またその転移挙動は清浄 Pt 基板の場合と異なり第一種の常誘電転移を観測した。一方、O/Pt 上に成長させた結晶氷は一層目の水分子が基板に平行に吸着することを反映して、上向きと下向きの水分子が等量混在する常誘電氷が成長した。これらの結果は第五章以降で述べてきた強誘電氷の成長機構を強く支持する結果である。

強誘電性と赤外吸収の相関（第十章）

近年氷薄膜の強誘電性を赤外吸収スペクトルのライブレーション領域を用いて評価できるという提唱がなされたが、その理論的根拠は乏しくまた実験的にも検証されていなかった。本研究では第六章から第九章までの知見を踏まえて Pt 基板上の結晶氷薄膜の強誘電性と反射赤外吸収(IRAS)スペクトルの相関の有無を検証した。その結果、IRAS スペクトルの形状は強誘電性との相関は見られず、結晶氷薄膜のモルフォロジーなどの要因に強く依存して変化することを示した。

総括（第十一章）

最後に本論文の総括を行った。結晶氷薄膜中の水分子配向は基板と水分子の間の直接の相互作用および水分子間の水素結合という多体効果によって支配されている。そこで基板の状態を介してその上の結晶氷の強誘電性を自在に制御できる可能性を示した。これらの結果はバルク氷では出現しなかった氷の新たな物性を基板との界面での空間反転対称性の破れを用いて創出可能であることを示しており、氷に関する理解を促進すると考えられる。