

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	相賀 則宏
論文題目	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		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>我々の身の回りの氷(Ih相)は無秩序な水分子配向をもつ常誘電氷であり、水分子配向が強誘電的に揃った熱力学的に安定な氷(XI相)との間には大きな速度論的障壁があるため、自発的な転移は極めて困難である。本論文は、Pt(111)表面上に水の薄膜氷結晶を作製し、金属との特異な相互作用を利用することにより、水分子配向を揃えることを試み、その氷薄膜結晶中の水分子配向を決定し、さらに水分子配向がどのように薄膜結晶内で伝播するかについてのメカニズムを解明した。本論文は以下の11章から構成されている。</p> <p>第一章では、緒言として強誘電氷作製に関するこれまでの研究を俯瞰し、特にPt(111)表面上に形成された氷薄膜結晶における過去の研究における問題点を論じ、本研究の目的と意義を明確に記している。</p> <p>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スレーター・高木の統計力学模型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している。</p> <p>第三章では、本研究で行った超高真空中での表面科学的実験方法、および和周波発生振動分光法(SFG)の原理について述べている。</p> <p>第四章では、第六章以降に共通する具体的な実験の手順として、試料の準備および評価方法、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ている。</p> <p>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い、SFG信号強度から結晶氷中の水分子配向を見積もる方法、および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ている。</p> <p>第六章では、SFGを用いたPt(111)基板上的同位体希釈D<sub>2</sub>O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の結果を示している。すなわち、(1) Pt(111)基板上的D<sub>2</sub>O結晶氷薄膜では、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、(2) Ptとの界面一層目の水分子のH-down配向のピン留め効果により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ている。さらに、(3) 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<sub>c</sub>はバルクの強誘電氷XI (T<sub>c</sub>=72 K)よりも2倍以上高温化することを明らかにしている。また、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できることを示している。</p> <p>第七章では、H<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oの結晶氷薄膜をPt(111)基板上に成長させ、転移温度の同位体効果について議論している。その結果、T<sub>c</sub>の同位体差(T<sub>c</sub>(H<sub>2</sub>O)=164 K, T<sub>c</sub>(D<sub>2</sub>O)=168 K)は氷XIの場合(T<sub>c</sub>(H<sub>2</sub>O)=72 K, T<sub>c</sub>(D<sub>2</sub>O)=76 K)と同程度であることから、T<sub>c</sub>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<sub>c</sub>の高温化の影響はないことを示している。また、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7meVと見積もっている。</p>			

(続紙 2)

第八章では、第六章・第七章で述べた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持つ。そこで、このような結晶氷について、統計力学理論に基づいて常誘電転移挙動を数値計算している。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ている。

第九章では、COおよび酸素原子で表面を一層覆ったPt上に結晶氷を成長させ、その強誘電性について述べている。その結果、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、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示すが、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することを示している。

第十章では、ここ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、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ている。

第十一章では、本研究内容の総括が記されている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、Pt(111)という表面を用いて異方性を導入することによって氷薄膜結晶中の水分子配向がどのように影響を受けるかについての詳細な研究について述べている。このようなテンプレートを使い強誘電性を有する氷薄膜結晶を形成することに関しては、過去の研究結果は矛盾しており、また最新の研究ではこれは不可能とされてきた。これに対して、本研究は和周波発生分光法を用い、(1)同表面では強誘電性氷薄膜結晶が成長すること、(2)Pt(111)表面と直接相互作用する第一層の水分子が水素原子を基板に向けて配向すること、そして、(3)その配向が第二層以上の水分子の配向に伝播すること、また、(4)秩序-無秩序転移温度がバルク氷の転移温度にくらべて、きわめて高いことなどの重要な結果を得ている。このように、Pt(111)と接する第一層の水分子の配向が強誘電性氷薄膜結晶成長の鍵を握っていることを明らかにし、また同表面をCOや酸素原子で修飾することにより、成長の様子を制御できることも明らかにしている。統計力学モデルを用いた解析により、これらの結果を半定量的に説明できることも示している。さらに、このようにして成長させた強誘電性氷薄膜の赤外吸収分光を行ない、水分子の秤動モードと氷結晶の強誘電性の間には相関が無いことを示し、天文学分野で議論されてきた氷のライブレーション領域の赤外吸収スペクトルによる強誘電性評価には根拠がないことを明らかにした。

このように、本論文は従来から矛盾する実験結果によりきわめて議論の多かった氷結晶における強誘電性発現の問題を、精緻な分光実験と統計力学モデルを用いて初めて解明したものであり、その学術的意義は高い。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年10月31日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降