

## 学位論文題名

## 氷および氷内部の水溶液のラマン散乱および中性子散乱

## 学位論文内容の要旨

過去 30 万年に及ぶ地球環境の変動の解明を目的として、極地氷床の深層の氷が掘削されている。この氷床の氷の物性研究において、氷の中の分子原子の振動状態を理解することが重要になっている。何故なら、振動状態の理解は古環境復元に不可欠な氷の誘電的性質や水分子及び不純物（過去の火山活動が起源である硫酸や硝酸等）の存在状態の解明をもたらすからである。また分光法を用いて、木星や土星の月等の宇宙に存在する氷の物性を調査する上でも、氷の分子原子の振動と構造の関係を解明する必要がある。さらに、最も身近な物質である水の過冷却の状態における水素結合の研究においても、氷の水素結合強度とプロトン配置の関係を振動スペクトルから解析することが重要になっている。このように、氷の中の分子原子の振動状態を解明することが、化学物理や地球の環境に関する研究において非常に重要になっている。しかしながら、プロトンの振動状態や、氷に含まれる不純物の分布と存在状態についての理解は乏しいのが現状である。

本研究では、氷の中の分子原子の振動状態の解明を目的として、氷 Ih（プロトンが無秩序な通常の氷）、氷 XI（プロトンが秩序化した氷）及び極地氷床の深層から掘削された氷の精密な顕微ラマン散乱及び中性子散乱を初めて測定した。得られた振動スペクトルの解析を行い、以下の新しい発見をした。

プロトンの秩序化にともなってプロトンの振動のエネルギー幅が減少することを明らかにした。さらに、プロトンの配置と水素結合強度の関係を解明した。これらの結果と南極氷床の氷の顕微ラマン散乱及び中性子散乱の測定結果の解析を行い、南極氷床においてプロトン秩序相転移が生じていることを発見した。この発見から、南極氷床の約 30% が秩序氷であり、木星や土星の月に存在する氷も秩序化していることが推定される。

また、南極氷床の氷の顕微ラマン散乱測定を行い、氷に含まれている不純物（硫酸及び硝酸）は三叉粒界（粒界が交差する線）に水溶液として偏析していることを発見した。このことから、氷床の氷の電気伝導度が非常に高い値を示すのはこの溶液の存在に起因していることがわかった。

本論文は、氷 Ih、XI 及び極地氷床の氷の中の分子原子の振動状態を、ラマン散乱及び中性子散乱の実験研究から解明した成果を述べたものである。

本論文は、全部で 8 章から構成されている。

第 1 章では本研究の背景と目的を述べる。

第2章では南極氷床の Vostok 基地にて掘削された氷 (Vostok コア氷) のラマン散乱を測定した結果について述べる。得られたラマンスペクトルから、格子振動の translational (束縛並進) モードの  $300\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度が、試料の深さとともに増加することを発見した。深さ  $500 - 2452\text{ m}$  の増加において、 $220\text{ cm}^{-1}$  に対する  $300\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比は 6% 増加した。この結果から Vostok コア氷のプロトン配置は深さにもなって変化していることを示した。

第3章では南極及びグリーンランド氷床の多数の地点で掘削された氷のラマンスペクトルを測定した結果について述べる。それらのスペクトルに見られる translational モードの  $225\text{ cm}^{-1}$  と  $300\text{ cm}^{-1}$  のピークに着目し、そのピーク強度が、深さ、年代、氷床温度 ( $T_i$ ) に対してどの様な変化を示すのかについて調べた。その結果、 $300\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度は  $T_i$  に依存することが明らかになった。このピーク強度は、 $T_i$  が  $237\text{ K}$  以上の場合には一定であるが、 $237\text{ K}$  以下では減少した。この結果から、極地氷床氷のプロトン配置は  $T_i$  にもなって変化することを明らかにした。

第4章では南極氷床に建設されたドームふじ基地にて掘削された氷 (ドームふじコア氷) のラマン散乱と非干渉性非弾性中性子散乱 (IINS) の測定結果について述べる。ラマン散乱の解析結果は、 $T_i = 237\text{ K}$  においてプロトン無秩序相から秩序相への二次相転移が生じていることを示した。さらに、人工の氷 Ih とそのプロトン秩序相である氷 XI の IINS 測定を行った。その結果、氷 XI とドームふじコア氷のスペクトルは librational (束縛回転) モードにおいて  $79\text{ meV}$  にピークをもつものに対し、氷 Ih はピークをもたないことがわかった。これらの結果から、ドームふじコア氷のプロトンが氷 XI と同様に秩序配置していることを発見した。

第5章では深さ  $201 - 2201\text{ m}$  におけるドームふじコア氷の IINS スペクトルを測定した結果について述べる。ドームふじコア氷のスペクトルにおいて、librational モードのピーク強度が  $T_i$  にもなって変化することを発見した。得られたスペクトルから、秩序変数 (氷中の秩序化したプロトンの割合) の  $T_i$  依存性を計算した。この依存性は、氷 Ih におけるプロトン配置からプロトン秩序配置への秩序-無秩序相転移が  $T_i = 237\text{ K}$  において生じていることを示した。この結果から、 $T_i \leq 237\text{ K}$  における南極氷はプロトン秩序配置をもつことが明らかになった。

第6章では氷 Ih と XI の IINS スペクトルを測定した結果について述べる。測定した氷 Ih 及び XI のスペクトルにおいて  $27\text{ meV}$  と  $36\text{ meV}$  にピークが存在した。氷 XI におけるこれらのピーク強度は氷 Ih と同じであった。この結果から、氷と過冷却水に結合力の異なる2種類の水素結合が存在するという仮説は否定されることを示した。さらに秩序化によるプロトン配置数の減少にもなって librational モードのピークのエネルギー幅が減少することを明らかにした。

第7章では南極氷床から掘削された多結晶氷における三叉粒界の顕微ラマン散乱を測定した結果について述べる。ラマンスペクトルは硫酸及び硝酸水溶液中の  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  のピークをもつことがわかった。従って、三叉粒界において硫酸と硝酸が  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  に解離している。この結果から、三叉粒界に硫酸及び硝酸水溶液が存在することを発見した。

第8章では本研究の総括を行う。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 前 晋 爾  
副 査 教 授 丸 川 健三郎  
副 査 教 授 堤 耀 広

## 学 位 論 文 題 名

### 氷および氷内部の水溶液のラマン散乱および中性子散乱

最近、氷の分子原子の振動と構造の関係を解明する必要性が増してきている。さらに、最も身近な物質である水の過冷却の状態における水素結合の研究においても、氷の振動スペクトルを解析することが重要になっている。このように、氷の中の分子原子の振動状態を解明することが、化学物理や地球の環境に関する研究において非常に重要になっている。しかしながら、プロトンの振動状態や、氷に含まれる不純物の分布と存在状態についての理解は乏しいのが現状である。

本論文では、氷の中の分子原子の振動状態の解明を目的として、氷 Ih（プロトンが無秩序な通常の氷）、氷 XI（プロトンが秩序化した氷）及び極地氷床の深層から掘削された氷の精密な顕微ラマン散乱及び中性子散乱を初めて測定した。得られた振動スペクトルの解析を行い、以下の新しい発見をした。

プロトンの秩序化にともなってプロトンの振動のエネルギー幅が減少することを明らかにした。さらに、プロトンの配置と水素結合強度の関係を解明した。これらの結果と南極氷床の氷の顕微ラマン散乱及び中性子散乱の測定結果の解析を行い、南極氷床においてプロトン秩序相転移が生じていることを発見した。

また、南極氷床の氷の顕微ラマン散乱測定を行い、氷に含まれている不純物（硫酸及び硝酸）は三叉粒界（粒界が交差する線）に水溶液として偏析していることを発見した。このことから、氷床の氷の電気伝導度が非常に高い値を示すのはこの溶液の存在に起因していることがわかった。

本論文は、氷 Ih、XI 及び極地氷床の氷の中の分子原子の振動状態を、ラマン散乱及び中性子散乱の実験研究から解明した成果を述べたものである。

本論文は8章から構成されている。

第1章では本研究の背景と目的を述べる。

第2章では南極の Vostok 基地にて掘削された Vostok コア氷のラマン散乱を測定した結果について述べる。得られたラマンスペクトルから、格子振動の translational（束縛並進）モードの  $300\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度が、試料の深さとともに増加することを発見した。この結果から Vostok コア氷のプロトン配置は深さにともなって変化していることを示した。

第3章では南極及びグリーンランド氷床の多数の地点で掘削された氷のラマンスペクトルを測定した結果について述べる。氷床温度 ( $T_i$ ) が  $237\text{ K}$  以下で、 $300\text{ cm}^{-1}$  のピーク

強度は減少することがわかった。この結果から、極地氷床氷のプロトン配置は  $T_i$  にもなって変化することを解明した。

第4章では南極のドームふじ基地にて掘削されたドームふじコア氷のラマン散乱と非干渉性非弾性中性子散乱 (IINS) の測定結果について述べる。ラマン散乱の解析結果は、 $T_i = 237 \text{ K}$  においてプロトン無秩序相から秩序相への二次相転移が生じていることを示した。さらに氷 Ih と氷 XI の IINS 測定を行った。その結果、氷 XI とドームふじコア氷のスペクトルは librational (束縛回転) モードにおいて  $79 \text{ meV}$  にピークをもつものに対し、氷 Ih はピークをもたないことがわかった。これらの結果から、ドームふじコア氷のプロトンが氷 XI と同様に秩序配置していることを発見した。

第5章では深さ  $201 - 2201 \text{ m}$  におけるドームふじコア氷の IINS スペクトルを測定した結果について述べる。ドームふじコア氷のスペクトルにおいて、librational モードのピーク強度が  $T_i$  にもなって変化することを発見した。得られたスペクトルから、秩序変数 (水中の秩序化したプロトンの割合) の  $T_i$  依存性を計算した。この依存性は、秩序-無秩序相転移が  $T_i = 237 \text{ K}$  において生じていることを示した。この結果から、 $T_i \leq 237 \text{ K}$  における南極氷はプロトン秩序配置をもつことが明らかになった。

第6章では氷 Ih と XI の IINS スペクトルを測定した結果について述べる。測定した氷 Ih 及び XI のスペクトルにおいて  $27 \text{ meV}$  と  $36 \text{ meV}$  にピークが存在した。氷 XI におけるこれらのピーク強度は氷 Ih と同じであった。この結果から、氷と過冷却水に結合力の異なる2種類の水素結合が存在するという仮説は否定されることを示した。さらに秩序化によるプロトン配置数の減少にもなって librational モードのピークのエネルギー幅が減少することを明らかにした。

第7章では南極氷床から掘削された多結晶氷における三叉粒界の顕微ラマン散乱を測定した結果について述べる。ラマンスペクトルから、三叉粒界において硫酸と硝酸が  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  に解離していることがわかった。この結果から、三叉粒界に硫酸及び硝酸水溶液が存在することを発見した。

第8章では本研究の総括を行う。

これを要するに、著者は氷 Ih、氷 XI 及び極地氷床氷の中の分子原子の振動状態を顕微ラマン散乱及び非弾性中性子散乱という高度な技術を有する方法で測定し、氷結晶中の水素原子の配置に関する新しい事実を明らかにしたものである。この新知見は水素結合の解明の発展に寄与するとともに、応用物理学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。