

水素結合の量子力学現象の発見

青木勝敏（化学技術研究所、物質工学工業技術研究所）

1990年代の半ばから約10年間、100万気圧に及ぶ高圧下で氷の水素結合状態を研究した。数十万気圧下で起こると予測されていた水素結合対称化転移、言い換えれば H_2O 分子で構成された分子結晶から水素と酸素原子から構成された原子結晶への転移を観測するためである。水素結合対称化転移はH原子の波動性に起因するトンネル効果が関与する量子力学的転移である。 H_2O 氷では室温、約60万気圧で、 D_2O 氷では同位体効果により、より高圧の約80万気圧で対称化転移は観測された。対称化転移に至る過程で、水素原子の振動状態が絡む共鳴、さらには干渉などの量子力学現象が観測された。

1. はじめに

氷は水素結合分子固体の典型であり、最も身近な物質でもある。水素結合の柔軟性、多様性に惹かれた氷の高圧研究の歴史は古く、P. W. Bridgmanの研究はその後のノーベル物理学賞受賞（1946年）に繋がる。彼は自ら開発した高圧発生装置を用いて数万気圧の高圧下で数種類の高圧氷が出現することを見出した。それ以降、発生圧力が拡大され、測定技術が開発される度に氷は高圧研究の対象物質となって来た。氷は炭素材料と同様に“NATURE マテリアル”と呼ばれる物質の一つでもある。新しい氷の結晶構造の発見は必ずと言って良いほどNATURE誌に掲載されるからである。NATURE誌掲載を狙うのであればまずは氷を圧せ、というのが高圧研究者の共通の認識であった。氷の高圧研究に関する論文はBridgman以降の半世紀の間に数千を優に超えていると思われる。

そのNATURE誌にある編集者によって高圧研究の重要課題の一つとして、氷の水素結合対称化転移、すなわち対称氷と呼ばれる酸素原子と水素原子から構成された氷の実現、が紹介されたのは1990年代の半ばであったと記憶している。高圧研究を専門とする研究者の一人として対称氷に思いを馳せ始める契機となった。この頃、100万気圧下におよぶ高圧実験で対称氷の観測実験が実施可能になる環境が整いつつもあった。鉱工業に資する技術開発をミッションとする通商産業省工業技術院傘下の研究所においても基礎研究の重要性が強く叫ばれ、基礎研究が奨励されていた。計算科学手法の急速な発展があり、分子運動とそれに伴う電子状態変化を同時に計算する第一原理分子動力学法、Car - Parinello法が開発されていた。氷が水素結合分子固体からイオン結合分子固体に変わる圧力、～100万気圧の超高圧が実験室で比較的容易に発生できるようになっていた。

水素結合は水素原子と電子が関与する複合結合であり、金属結合や共有結合と比較して柔軟性に際立った特徴がある。代表的な水素結合物質は H_2O 氷であり、その液相である水である。水を冷却する、あるいは加圧すると氷の結晶が形成されるが、0 - 1000 K、0.1 MPa - 10 GPa（1 - 10万気圧）の温度圧力領域で20近くの結晶と2つの非晶質状態がこれまで発見されている。水素結合 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ の結合距離、結合角はそれぞれの結晶中では微妙に異なっており、結合の柔軟性が多くの結晶構造が出現する要因になっている。液相の水の中でも第一近接の水分子の配置は結晶中で見られる正四面体、すなわち酸素原子を中心に、正四面体の4つの頂点を占める酸素原子全てが水素結合で結合している。水素結合の持続時間は温度によって変化し、高温では持続時間が短くなり、沸点を超えたより高温の気相中では水素結合は消失して水分子は孤立して存在することになる。このような結合の指向性は共有結合結晶であ

るダイヤモンドやシリコンに特徴的な見られ、水素結合はソフトな共有結合としても見做される。水および氷は水素結合 100% の完全水素結合物質であり、他の同程度の分子量を持つ分子と比較して融点と沸点が高く、この特性が 46 億年の地球進化の過程で生命が育まれる環境を維持して来たことは広く認識されていることである。

水を圧縮することにより数十万気圧の超高压下では H^+ と O^- のイオン結晶になるとの予測は半世紀以上も前になされていた。通常の氷中の水素結合 $O-H\cdots O$ の酸素間距離は約 3Å (オングストローム) であり、 $O-H$ 共有結合距離は約 1Å であることから H 原子は約 3Å の OO 原子間の約 $1/3$ に位置することになる。加圧による水素結合変化は $O-H\cdots O$ 結合距離の減少をもたらす、いずれある圧力で H 原子が $O-O$ 原子間の midpoint に位置することが予測される。 H_2O 分子はもはや認識されなくなり、結晶は H と O 原子、それらは多分にイオン化している、から構成される対称氷への転移である。分子結晶から原子結晶への転移、観方を変えれば H_2O 分子の解離とも呼べる。

氷の水素結合対称化が古くから化学者、物理学者の関心を集めてきたのは、対称化転移機構に顕著な量子効果が関与するからである。水素結合上で H 原子を移動した際に H 原子が受けるポテンシャルは両端の O 原子付近で極小値を持つ二重井戸型ポテンシャル (以下、double well potential、DWP と記す) で模式的に表現される。そのポテンシャルの OO 原子間距離の減少に伴う変化を図 1 に示した。水素結合対称化転移は DWP (図 1-a) から SWP (single well potential、図 1-d) への変形過程として表すことが出来る。SWP では H 原子が両端の O 原子からの等距離位置、すなわち対称位置を占めることになる。

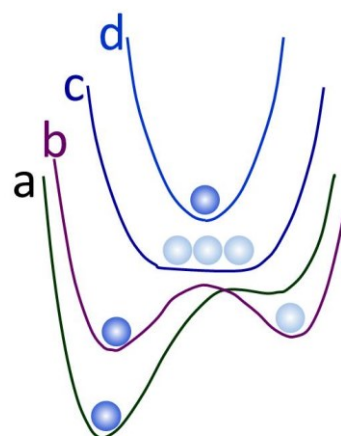


図 1 水素結合軸上の水素原子ポテンシャルの圧力変化の模式図。加圧により $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ へと変形する。

量子現象は $DWP \rightarrow SWP$ 変形の途中で現れる。図 1-b で示される中間状態では 2 つの極小間にエネルギー障壁が依然として存在しており、 H 原子は一方の極小にトラップされるはずである。しかし、質量の小さな H 原子は粒子性に加えて波動性を有することからトンネル効果で中央のエネルギー障壁を透過して左右のポテンシャル極小点を行ったり来たり出来るようになる。 D 原子は H 原子の質量の 2 倍を持つことから零点振動エネルギー準位が H 原子よりも低く、さらにトンネル確率も H 原子よりも小さくなることから、原子の存在確率が 2 つの極小位置で等しくなる量子力学的水素結合対称化が実現する転移圧力は D_2O 氷では H_2O 氷と比べて高くなる。いわゆる同位体効果が期待される。加圧による氷の水素結合対称化転移の理論的研究は 1980 年代にモデルポテンシャルを使った解析的な計算でその転移機構の特徴が半定量的に解明された。その後 1990 年代の後半に入ってから第一原理動力学法によってモデルフリーな転移過程が提案されるに至り、実験での観測に大きな期待が寄せられるようになったのである。

2. 装置の開発

氷の水素結合対称化転移が観測されていない原因は有効な測定法が無かったからであり、転移を観測するための新たな測定法が開発が実験成功の鍵を握っていた。対称化転移圧力に関しては多くの理論予測が報告されてきたが、最も信頼性の高い第一原理分子動力学法による予測は 50–60 万気圧であった。

超高圧下の X 線回折や分光測定に広く使用されていたダイヤモンドアンビルセル(diamond anvil cell、以下 DAC と記す) を用いた圧力発生は比較的容易に 100 万気圧発生が可能になっており、氷の水素結合対称化転移は十分、射程距離内に入っている。問題は如何にして対称化転移を観測するかである。

最も有効な観測手法は水素原子位置の決定が可能な中性子回折法である。しかしながら中性子回折測定にはグラム単位の大量試料が必要であり、高々数十マイクログラムの微小試料を加圧する DAC では全く無力である。水素原子が関与した振動スペクトル測定は間接的ではあるが対称化の検出に使用できる。特にレーザーラマン振動分光法は微小試料でも十分なスペクトル強度が得られることから氷の高圧状態測定に頻繁に使われていた。が、対称化転移の観測には不向きである。水分子の水素原子伸縮振動はラマン活性であり強いピークとして観測できるが、加圧によって水素結合対称化に近づくにつれてラマン強度は弱くなり、対称化後はラマン不活性になることが結晶構造から予測される。すなわち確認したい水素結合対称化状態をラマン分光法では観測できないのである。ラマン不活性すなわち赤外活性の相補則から赤外振動スペクトルが有効な観測手段であるとの結論に当然至ることになる。

赤外測定を観測手段として選定してから始めに取り組んだのは顕微赤外分光器の開発である。実際に分光器を製作するのではなく、仕様を満たす分光器の製作を引き受けてくれる製造業者を探したのである。数社に相談したところ堀場製作所が反射対物鏡を対向させた顕微鏡システムの開発に関心を示してくれた。赤外分光器の設計者が来訪し、研究所の一室で分光器の仕様について一日議論したことを今でも鮮明に覚えている。赤外スペクトル用の小型 DAC の搭載が可能な作業空間の確保、狭帯域と広帯域の赤外検出器の選択使用、波数分解能の選択など、当方の仕様を実現する分光器が製作されることになった(図2)。当時、つくば研究学園都市では第二世代の放射光施設フォトンファクトリーが稼働しており、赤外分光用のビームラインも整備されていたが、24 時間 365 日稼働のラボ実験の利便性を優先させて顕微赤外分光器を整備したのは後の研究の進捗を考えると適確な判断であった。

次に開発したのは顕微赤外分光器に搭載できる小型 DAC である。DAC を用いた 100 万気圧の発生は比較的容易にはなっていたが小型 DAC での超高圧発生は未踏技術であった。赤外光の集光には反射対物鏡(倍率 16 倍)が用いられるが、対向する反射対物鏡間の空間は光軸に沿って 40 mm 程度であったのでそれよりも短いセル長の小型セルの製作が必須である。小型 DAC の加圧は多段ギアで構成されている精密加圧装置で行い、所定の圧力発生を確認した後、3 本のネジで圧力クランプして加圧装置から顕微赤外分光器のステージに移すことにした。図3に小型 DAC の写真を示す。

氷は対向するダイヤモンドアンビル間で加圧され、赤外スペクトルはダイヤモンドアンビルを通して測定される。良質な赤外スペクトルを測定するためには不純物を含まない高純度のダイヤモンドアンビルが必要不可欠であり、窒素フリーのタイプ-IIa ダイヤモンドを使用した。ダイヤモンド中に窒素が僅



図2 超高圧下の赤外振動スペクトル測定に使用した顕微赤外分光器。



図3 超高圧下の赤外振動スペクトル測定に使用した小型 DAC。

かでも含有されていると窒素由来の吸収が現れ、スペクトル測定範囲が狭められてしまう。当然のことながら高純度ダイヤモンドは高価で、一組（対向する 2 個のアンビル）40 万円弱であった。100 万気圧の発生後は一気圧まで戻す過程でアンビルは必ず破壊される。アンビルを支持する炭化ケイ素製半球受け皿、氷試料の封入に使われるレニウム金属ガスケットなどの費用を含めると、一回の 100 万気圧実験には 100 万円のコストが掛かることになる。幸い、基礎研究を推進するために 1995 年、新技術開発事業団がスタートさせた戦略的基礎研究推進事業の第一回公募で「超高压下における水素結合の量子力学現象の創出と発現（1995–2001 年度）」が採択されていたこともあり、ダイヤモンドアンビル購入費が潤沢に使えたことは研究の加速に繋がった。

実験装置が整備され、氷の赤外振動スペクトル測定にいよいよ取り掛かって直面したのは氷薄膜の作製であった。水素結合対称化は水分子の O-H 伸縮振動ピークの圧力変化を追いながら観測するのであるが O-H 伸縮振動の赤外吸収は極めて強く、吸収飽和を避けて良好なスペクトルが測定できる最適厚みは 1 μm 程度である。DAC の加圧試料室の形状は直径 60~100 μm 、厚さ ~100 μm であるから、試料室を氷で満たしたのでは吸収が強すぎて振動ピークは測定できない。赤外スペクトル測定では常套手段である KBr 粉末中への分散などいくつか試料作製法を試みたが最終的には、試料室を KBr で充填した後、その表面に氷の薄膜を蒸着する方法に落ち着いた。氷の薄膜を使って良好な赤外吸収振動スペクトルが測定できるようになったのである。氷の水素結合対称化転移の観測に関しては Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington の高压研究グループとの熾烈な争いになった。彼らは DAC を Brookhaven National Laboratory の放射光施設に持ち込んで赤外スペクトルを測定したのであるが、DAC の試料室を満たした氷とダイヤモンドアンビルとの界面からの反射スペクトルを測定して Kramers–Kronig (K-K) 変換により吸収スペクトルを得ていた。我々も当初、同様な測定とスペクトル変換を試みたがダイヤモンドの吸収・反射補正や K-K 変換の際に使用する参照スペクトルの測定などの問題が克服できず、スペクトル変換を断念して前述のような薄膜を使った吸収スペクトル測定に徹した経緯がある。

3. 水素結合対称化の観測

水素結合が対称化した氷、すなわち対称氷の赤外振動スペクトルを図 4 に示す。私にとって生涯で測定した中で最も美しいスペクトルと言える。対称氷の結晶構造から予測される赤外活性振動モードは H および O 原子の互いに逆方向への並進運動

(Translational mode) と OH_4 正四面体の捻じれ運動 (Distortional mode) の二つであり、112 万気圧で測定されたスペクトルには予測通り二本の強い吸収ピークが観測されている。H 原子を D 原子で置換した重水 D_2O でも同様に二本の吸収ピークを示すスペクトルが観測されており、水素結合対称化が実現したことは間違いなく、当初の目的が達成できたことになる。

対称化転移圧力は図 1 で示したように動的対称化を経て静的対称化へと進むことから明確には決定できなかった。当初は OH 伸縮振動数の加圧による減少が増加にターンする圧力点で決定できると予想していた。しかしながら、ピークブロードニングに加えて、後述するように他の振動モードとの共鳴・干

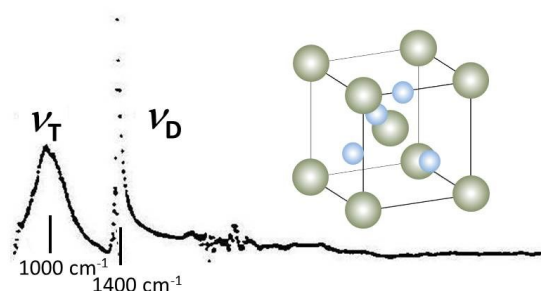


図 4 対称氷の赤外振動スペクトル
室温、112 万気圧下で測定。

渉現象が次々と起こり、転移点が不明瞭になったのである。それでも対称氷の2本の格子振動ピークの明確な観測を転移圧力として、室温での対称化転移圧は H_2O 氷で約 62 万気圧、 D_2O 氷では約 80 万気圧と決定した。対称化転移過程の詳しい解析については原著論文、解説記事に譲ることとして、以下、対称氷の観測を目指した実験の中で得られた予想外の副産物について以下に紹介することにする。

対称化転移が起こる以前の低圧領域で振動状態間の共鳴現象と干渉現象が観測された。加圧によって水中の水分子は接近する、すなわち水素結合距離 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ が減少する一方で $\text{O}-\text{H}$ 共有結合距離は増加して結合力が弱くなる。この $\text{O}-\text{H}$ 結合力の弱体は $\text{O}-\text{H}$ 伸縮振動数の急速な減少をもたらすが、他の振動モードの振動数は加圧により増加することから、振動数の交差が起こる。ある条件を満たす振動モード間では振動数の交差が回避される共鳴現象が起こる。振動モード間の共鳴現象は CO_2 分子振動で最初に観測され、その量子論的な説明を与えた E. Fermi に因んでフェルミ共鳴と呼ばれている。同じ対称性を持つ二つの振動モードの振動数が近づいたときに振動モードの混成状態が形成されるために起こる一般的な現象である。氷では 22 万気圧付近で明快なフェルミ共鳴現象が初めて観測されたのであるが、これは極めて幸運な発見であった[1]。と言うのは、カナダの氷の研究グループが 20 万気圧直前まで氷の赤外スペクトルを先行して測定しており、僅かに共鳴現象の兆候を捉えていたが共鳴効果は微小であったことから見逃していたのである。測定圧力の拡張が新しい現象の発見をもたらしたのであり、実験屋の醍醐味でもある。

干渉現象は 40 万気圧を超えた、より高い圧力領域における赤外スペクトル測定で観測された。H 原子が水素結合軸に沿って感じるポテンシャルの形が調和振動ポテンシャルから著しく変形して、浅くフラットな形状になることがその原因である (図 1-c)。O-H 伸縮振動は連続的な振動数 (連続帯) をとるようになり、その連続帯に離散的な O-H 変角振動数が重なった時に両者の振動モード間で干渉現象が生じるのである。この干渉現象は電子スペクトルで観測され、その量子論的な説明を与えた U. Fano に因んでファノ干渉と命名されている。氷の赤外スペクトルでは O-H 変角振動ピークの非対称な微分型のピーク波形が観測され、水素結合対称化転移の前駆現象と見做すことが出来ることから対称化転移機構を解明する上での重要な発見となった[2]。

4. 連携と競争

先にも書いたように水素結合は H 原子と電子が絡んだ複合結合であり、H 原子の振動運動と電子状態を同時に計算することで理解される。第一原理動力学法が開発される 1990 年代以前では、経験的なポテンシャルを使った古典的分子動力学、あるいは H 原子を安定位置に固定して電子状態を計算する量子化学計算を用いて圧縮された氷の水素結合状態が議論されていた。Parinello グループの第一原理動力学法による氷の水素結合対称化転移の計算は 1990 年代の後半、NATURE 誌、アメリカ物理学会誌等に掲載されるようになり、私は一通り目を通して実験計画に反映させるよう努めていた。が、思わぬ出会いを契機に第一原理動力学を使う研究グループとの連携が始まったのである。

当時は都内から筑波まで常磐線を利用して通勤しており、荒川沖駅発工技院行きの通勤バスの車中で寺倉清之先生と知り合う機会を得た。Parinello グループの論文を座席に座って読んでいる私を見かけて声を掛けて下さったのである。寺倉先生は東大物性研から産業技術融合研究所へ移ってきた直後であり、固体電子論の教科書などを執筆されていたのでお名前は存じ上げていた。バスを降りてからカフェテリアに立ち寄って氷の水素結合対称化転移研究への興味を熱っぽくお話ししたことを覚えている。それが縁となり、戦略的基礎研究推進事業では計算科学グループのリーダーとして先生に参画して戴いた。先生ご自身、第一原理動力学の計算手法に興味があったようで Parinello と親交があり、彼のお弟子さん

を何人かポスドクとして雇用して、日本の若手研究者の育成役を担わせていた。推進事業期間中は毎年、Parinello（当時、Max-Planck 研究所、Stuttgart）をつくばに短期招へいし、その都度、我々の実験グループとの議論を深める機会を作ってくださった。超高压下の状態測定法は限られ、従って構造や結合状態に関する情報も限られる中で、第一原理分子動力学法による超高压状態の計算結果は限られた実験結果からより多くの物理を引き出す上で極めて有効であった。

対称氷の探索研究は高压研究の COE である Geophysical Laboratory、Carnegie Institution of Washington との熾烈な争いとなった。対称氷観測の第一報はアメリカの物理学会誌、Physical Review B に 1996 年 3 月 4 日に投稿したが査読結果がなかなか届かず、漸く 5 月に入ってからマイナーチェンジの査読結果が届いた。コメントを反映させた改訂版が受理されたのは 7 月 22 日である。後で判ったことであるが、Geophysical Laboratory グループの同様な氷の赤外スペクトル測定結果は Science 誌に 3 月 20 日付で投稿されており、5 月 8 日に受理されている。論文投稿日から第一発見者を判定するのがルールだと思うが、Geophysical Laboratory グループの論文が Science 誌に先に掲載されたことから第一発見者は彼らと広く認識されてしまった。実を言うと、Science 誌への投稿を最初に考えたのであるが速やかな受理が期待できる Physical Review B に敢えて投稿した経緯がある。初志貫徹して Science 誌に投稿していたらどのような展開が見られたのであろうか。

その後も Geophysical Laboratory グループとの競争は続いた。O-H 伸縮振動数の急速な減少に由来する逐次フェルミ共鳴現象を Cascading Fermi Resonances という洒落たタイトルで Physical Review Letters (1997) に先を越されて発表されるなど、苦汁を吞まされることが一度ならずあった。この熾烈な競争を通して得た教訓は、「この瞬間、同じアイデアに閃いた研究者は世界に 3 人居る。後はスピードの勝負」である。論文執筆に掛かる時間は英語圏の研究者と比べると長くなることは否めない。しかし、世界的な競争がより熾烈になっている現状では、欧米人並みの短時間での論文執筆は克服すべき必須技術であろう。

5. その後の展開

対称氷の研究が一段落した 2000 年以降は氷中のプロトン移動に焦点を当てた高压研究を展開した。プロトンが水中では高速で移動することは良く知られているが氷中での移動は極めて遅く、詳しい研究はなされていなかった。プロトン移動は熱励起型で起こることから氷中であっても高温下では速くなると予想される。氷の融点は例えば 10 万気圧下では約 300°C まで上昇し、プロトン拡散速度が数桁上昇し、実測可能になるとの予測を立てて研究を開始した。H₂O 氷/D₂O 氷拡散対を使った高温高压下でのプロトンの拡散過程を赤外反射スペクトルで観測する新手法を開発して、60 万気圧までの高压領域でプロトンの拡散係数を測定することに成功した。その結果は Science 誌[6]に、長時間掛けて開発した実験法は Review of Scientific Instruments 誌[7]に発表した。

2003 年 3 月に産総研から日本原子力研究所放射光科学センター（大型放射光施設 SPring-8、兵庫県）に転出したのを機会に氷の高压研究からは完全に手を引くことにした。しかしながら国内外では氷の高压研究に取り組む研究者がむしろ増えて、放射光や中性子を使用した新たな研究が展開されており、共同研究者として参加する機会がしばしば与えられた。12 万気圧付近における氷の交流電導度の極大値の発見[10]や同じく 12 万気圧付近での X 線照射によって誘起される H₂O 分子解離率の極大の発見[11]などが、最近の共同研究研究成果としていずれも NATURE 姉妹誌、Scientific Reports 誌で発表されている。

海外では強力パルス中性子を使った高压氷の中性子回折実験による、水素結合対称化転移を直接観察する試みがなされている。予備的な実験結果ではあるが加圧によって H 原子が水素結合軸上から徐々に

変位するとの報告がなされており、これまで想定されていた水素結合軸上での結合対称化とは異なる転移過程の可能性が出てきた。それに呼応するかのように高圧氷の精密ラマンスペクトル測定実験でも対称氷への転移が確認されなかったとの報告がなされている。我々と **Geophysical Laboratory** グループが観測した赤外スペクトルからは間違いなく対称氷が実現していると言えるのだが、対称氷に至るまでの過程が複雑である可能性もある。氷の水素結合対称化転移はここに来て第二ステージに入った様相を呈しており、今後の展開が待たれる。

最後に、水素結合対称化転移は地球化学の分野でも重要な研究課題になっていることを紹介しよう。地球の内部を構成している鉱物の中には水を含み、水酸基 OH 間で水素結合を形成しているものがある。地表から深部に進むにつれて圧力が高くなり、含水鉱物中で水素結合対称化が起こると予想された。実際にモデル鉱物の高圧状態を X 線回折・中性子回折で測定するとある圧力で水素結合対称化転移が起こり、その前後で体積弾性率が変換ることが見出されている。体積弾性率は地震波速度に直接関係する量であり、地球内部の地震波速度マップ上で観測されている“異常”を鉱物中の水素結合対称化転移と関連付けて解釈する試みがなされており、我々の氷の研究成果がしばしば引用されている。全くの予想外の展開だが基礎科学の面白さでもあろう。

6. おわりに

氷を対象とした 100 万気圧に及ぶ超高下での水素結合対称化転移研究で得られた成果を解説した。氷実験と並行して H_2S 、 HCl 、 HBr などの水素結合分子固体に対しても同様な高圧実験を実施しており、いくつかの新しい現象が観測されている。 HBr では水素結合の対称化がトリガーとなって分子解離が起こり H_2 と Br_2 分子が形成されることを見出され、第一原理動力学法で HBr の分子解離のミクロな過程が解析されたのはその一例である。本稿ではそれらの成果は割愛した。

対称氷の観測を目標にした研究から得られた教訓は「研究目標は高く設定すべし」である。例えるならば 3000 メートル級の登山では山頂に至るまでの中腹でお花畑や湿原などの美しい山の風景に出会うことができるが、1000 メートル級の登山では山頂での眺望のみが手に入るだけである。対称氷の観測を目指したハイリスクの研究に取り組んだからこそ、予想外に **Fermi** 共鳴と **Fano** 干渉の発見という副産物を得ることができたのである。延長線上からのジャンプを試みるのが研究者としての重要なマインドと思われるが、短期間に数多くの成果を求められる現在の風潮の中では、特に若手研究者にそれを臨むのは酷かもしれない。基礎研究のあり方についてはいつの時代も議論されて来たのであろうが、現在その重要性はより一層高くなっているように思える。

謝 辞

水素結合分子固体の高圧研究は当時の研究グループメンバー、山脇浩、坂下真美、藤久裕司、加藤えり子、**M. Song** の各氏との共同研究として進めた。また山脇氏には本稿に掲載した写真の提供と本稿の校閲をお願いした。ここに感謝の意を表する。

原著論文

1. K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, “Pressure-tuned fermi resonance in ice VII”,
Science, 268 (1995) 1322-1324.
2. K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, “Observation of fano interference in high-pressure ice VII,”
Physical Review Letters, 76 (1996) 784-786.
3. K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa,
“Infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice to 110 GPa”,
Physical Review B, 54 (1996) 15673-15677.
4. M. Song, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki,
“Infrared absorption study of fermi resonance and hydrogen-bond symmetrization of ice up to 141 GPa”,
Physical Review B, 60 (1999) 12644-12650.
5. E. Katoh, M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki,
“Infrared spectroscopic study of H₂O-D₂O mixed ice up to 100 GPa”,
Physical Review B, 62 (2000) 2976-2979.
6. E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, “Protonic diffusion in high-pressure ice VII”,
Science, 295 (2002) 1264-1266.
7. K. Aoki, E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita,
“High-pressure spectroscopic measurement on diffusion with a diamond anvil cell”,
Review of Scientific Instruments, 74 (2003) 2472-2476.
8. M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki,
“IR investigation on ice VIII and the phase diagram of dense ices”,
Physical Review B, 68 (2003) 014106(1)-(10).
9. M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki,
"Infrared observation of the phase transitions of ice at low temperatures and pressures up to 50 GPa and the metastability of low-temperature ice-VII", Physical Review B, 68 (2003) 024108(1)-(6).
10. Taku Okada, Toshiaki Iitaka, Takehiko Yagi, Katsutoshi Aoki, “Electrical conductivity of ice VII”,
Scientific Reports 4 (2014)5778-(1)-(5)
11. Hiroshi Fukui, Nozomu Hiraoka, Naohisa Hirao, Katsutoshi Aoki, Yuichi Akahama,
“Suppression of X-ray-induced dissociation of H₂O molecules in dense ice under pressure”,
Scientific Reports 6 (2016) 26641-(1)-(9).

関連解説記事

12. 話題の研究” 対称氷を作る”、日経サイエンス、7月号（1995）12-14.
13. 青木勝敏、“100万気圧の超高压下で対称氷をつくる”、日本結晶学会誌、39巻（1997）248-253.
14. 青木勝敏、“水素結合の量子力学現象の発見”、工業技術、38巻（1997）1-10.
15. 青木勝敏、“超高压下の氷の水素結合対称化”、日本物理学会誌、54巻 No.4（1999）257-263.
16. 青木勝敏、“光学技術”、実験化学講座第6巻「温度・熱、圧力」、（日本化学学会編、丸善）、（2005）428-435.

著者略歴

青木勝敏 (Aoki Katsutoshi)

1978年3月 東京大学理学系研究科 博士課程修了 理学博士

1978年4月 東京工業試験所入所

1991年10月 化学技術研究所 基礎部 集合系物性課長

1999年7月 物質工学工業技術研究所 首席研究官

2002年4月 産業技術総合研究 物質プロセス研究部門 副研究部門長

2003年3月 日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター次長

2008年4月 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット長

2012年11月 東北大学金属材料研究所 上級研究員

2015年4月～東京大学大学院理学系研究科 客員共同研究員

この間、マックスプランク固体研究所客員研究員、カリフォルニア大学ロサンゼルス校客員研究員、東京大学物性研究所客員助教授、筑波大学連携大学院化学研究科教授を歴任。

受賞

1995年4月 科学技術庁長官賞 (科学技術庁)

1997年2月 つくば賞 (茨城県科学技術振興財団)

受理日：2016年12月17日