

論文審査の結果の要旨

氏名 小竹 翔子

本論文は6章からなる。第1章はイントロダクションに相当する章であり、ダイヤモンドの地球科学的及び物質科学的な重要性についてまとめた。それらの背景に対応して、天然ダイヤモンドを用いて生成の温度圧力、酸化還元環境を推定し、人工ダイヤモンドを用いてレーザー加工特性を比較する本研究の目的を述べている。

顕微ラマン分光法の鉱物学への応用の中でも、ラマンシフトの圧力依存性を用いると、鉱物中の包有物周辺の残留圧力を3次元ラマンマッピングから求めることができ、鉱物生成の温度圧力条件の推定が行える。第2章では、そのための装置の制作と、測定精度向上について述べている。まず、XY自動ステージとZ軸制御装置を既存の装置に付設し、3次元測定を可能にした。さらに室温変動をNeの発光線波長で校正する方法を開発したことにより、 $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ 精度でのラマンスペクトル測定を可能にし、ダイヤモンドでは0.02GPa精度の圧力測定ができるようになった。第3章では、本研究で作成した装置を用いて、ロシア産ダイヤモンド中に包有されている大きさ数10~100 μm 程度のオリビンとクロマイト結晶の周囲の3次元顕微ラマンマッピングの結果が示されている。論文提出者は、ダイヤモンド中の2種類の包有鉱物結晶が同じ温度圧力条件下で取り込まれた場合、鉱物ごとに圧縮率と熱膨張率が異なることを利用すると2種類の包有鉱物周辺の残留圧力から、包有物捕獲時の温度圧力が求まることに気づき、新たな定式化を行ってこのダイヤモンド試料に適用した。得られた温度圧力は約450°Cと約3Gpaであり、従来から推定されていたダイヤモンドの生成温度圧力より低く求められた原因についての考察を行い、自ら提案した方法の問題点を指摘した。

第4章では、下部マントルの酸化還元状態を推定するパラメータとしてCrの2価含有量が使えることを世界で最初に提案している。従来地球深部の酸化還元状態は鉱物中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ から推定されたが、問題点が多く、本研究では $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ に着目した。天然鉱物中で Cr^{2+} は極めて還元的環境下で生成した月物質のオリビ

ン中にしか見つかっておらず、地球物質ではこれまで報告がなかった。本研究では下部マントル起源のダイヤモンド中に包有物として存在するフェロペリクレースのクロム K 端 XANES 測定を高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー、BL4A ビームを用いて行い、得られたスペクトルから Cr^{2+} の存在を発見した。地球試料では最初の発見である。測定した 3 試料とも Cr^{2+} は存在するが、全 Cr 中の Cr^{2+} 量は 3~10% とばらついており、今後の定量的な検討が必要ではあるが、発見そのものの意義は極めて大きく、地球深部の酸化還元状態を知る指標として使われ得ることを指摘した。

単結晶ダイヤモンドより硬度の人工の高いナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) は、工作材料や高压装置材料としての用途が広がり、研究用の高温高压発生装置でも欠かせない材料である。第 5 章では研究装置に使うために研究者自らが加工技術の開発を行う背景が述べられ、レーザー加工特性を調べ、その評価を行った。パルス幅 100 ns で Nd:YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) を使って人工 NPD に作った加工溝を FE-SEM、TEM、顕微ラマン法で観察したところ、単結晶ダイヤモンドに作った加工溝に比べ、より深くまで 100nm 以下の表面粗さで、ダメージもなく加工できることが示され、人工 NPD の加工にレーザーを用いることは有効で、高压発生装置の性能改善に大きく寄与することが示された。

第 6 章では本研究全体をまとめており、逐次波数校正 3 次元ラマンマッピング装置を作成してダイヤモンド生成の温度圧力推定を行ったこと、ダイヤモンドに包有する鉱物に Cr^{2+} を発見しダイヤモンドが生成する場の酸化還元状態を明らかにしたこと、さらに高压実験装置に使う NPD のレーザー加工技術を確立したことは、ダイヤモンドの鉱物学のみならず地球化学全般に大きな貢献をすることができた。

なお、本論文の第 2 章の主要部分は福良哲史、鍵裕之と、その一部は水上知行と、第 3 章の主要部分は鍵裕之、福良哲史、D. Zedgenizov と、その一部は N. J. Cayzer、B. Harte と、第 4 章の主要部分は福良哲史、荒川雅、太田充恒、B. Harte、鍵裕之と、第 5 章の主要部分は大藤弘明、奥地拓生、鍵裕之、角谷均、入船徹男の共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できると認める。