



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Evaluation of factors controlling laser heating phenomena of inclusions during Raman spectroscopy and their influence on quantitative analysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	萩原, 雄貴; Hagiwara, Yuuki
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14792号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85920
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuuki_Hagiwara_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 萩原 雄貴

主 査 教 授 塚 本 尚 義
審査担当者 副 査 教 授 永 井 隆 哉
副 査 准教授 山 本 順 司（総合博物館）
副 査 助 教 馬 上 謙 一

学 位 論 文 題 名

Evaluation of factors controlling laser heating phenomena of inclusions during Raman spectroscopy and their influence on quantitative analysis

（ラマン分光法における包有物のレーザー加熱現象の制御因子とその定量分析への影響の評価）

博士學位論文審査等の結果について（報告）

ラマン分光法は非破壊分析かつ高い空間分解能を有するため、現在では包有物研究において最も汎用性の高い手法の一つとして確立されている。一般的に、定量分析に十分な S/N 比を有する包有物のラマンスペクトルを得るためには、10–100 mW のレーザーパワーが必要であり、焦点でのエネルギー密度は数 GW/cm^2 にも及ぶ。このような高いエネルギーが照射されると、ホスト鉱物や包有物自体による吸光により、定量分析の補正法に対して無視できない温度上昇をもたらされる可能性がある。このような加熱が生じるとラマンスペクトルの形状が変化し、データの誤った解釈に繋がりがうるが、この重要なパラメータである「温度」をその場測定する手法が存在しなかったため、具体的な温度上昇量は勿論、加熱の影響を低減させるために有効な手段もほとんど提案されていなかった。そこで本論文では、ラマン分光分析が包有物研究に適用され始めてから約 40 年に渡り問題視されていた、「分析中に励起レーザーにより誘発される加熱現象」の制御因子の特定とそれが定量分析に与える影響の評価に取り組んだ。

本研究では、ラマン分光分析中の包有物温度のその場測定法を開発し、分析中の包有物の温度上昇量の測定に初めて成功した。そして、その結果を有限要素法による熱伝導シミュレーションと組み合わせることで包有物のレーザー加熱の制御因子を特定し、加熱を抑えるための指針を提示した。更に、この研究ではレーザー加熱の存在下でも正確なラマンデータを取得するための解析手順を提案し、その有用性を実験的に実証しており、研究室間で比較可能な高品質なデータを提供するための分析手法や解析手順の基盤を築いている。

更に本研究では、レーザー加熱の存在下でも、ラマン分光法により CO_2 流体包有物の密度を正確に測定する方法を確立するために、高温高压光学セルを利用して、 CO_2 のラマンスペクトルのピークの波数差(Δ)と流体密度(ρ)と温度(T)を関係づける検量線を取得した。先行研究では最大で 50 MPa までしか有効ではなかった Δ - ρ - T の関係を 248.7 MPa という遥かに高い圧力領域まで拡張した結果、ラマン分光法により高密度 CO_2 流体包有物の密度を正確に測ることが可能になった。

これらの結果を基に、流体包有物を利用した地質圧力計の利用可能性を評価するために、この密度計をマントル捕獲岩中のかんらん石、直方輝石、単斜輝石、スピネルにトラップされた高密度 CO_2 流体包有物に適用し、流体密度の鉱物種・直径依存性の解明を試みた。その結果、密度はスピネル>直方輝石=単斜輝石>かんらん石中の包有物の順である。また、直方輝石、単斜輝石、スピネルでは、小さい包有物程低密度になる傾向が初めて観察された。本

論文で明らかになった $\Delta\rho$ - T の関係と単位レーザーパワー当たりの包有物の温度上昇量 ($\partial T/\partial P_{\text{ill}}$), $\partial T/\partial P_{\text{ill}}$ の吸光係数依存性と包有物径依存性から、レーザー加熱はこれらの依存性をもたらす要因でないことが示されたため、観察された密度の鉱物種・直径依存性は再平衡過程の結果を反映することが明らかになった。

再平衡過程の要素として、弾性変形・粘性変形・塑性変形・流体の拡散・流体—ホスト鉱物間の反応・相分離等、様々な機構が考えられるが、本研究ではその内の一つで、最も基本的な機構である弾性変形が流体包有物の密度に与える影響を定量的に評価した。弾性変形が包有物密度に及ぼす影響を評価するためには、ホスト鉱物の良く制約された状態方程式 (EoS)が必要であるが、 MgAl_2O_4 の場合、報告されている物性値のばらつきや Mg-Al 交換反応の影響で EoS が良く制約されていないため、本研究では体積、体積弾性率、熱容量の温度・圧力依存性を調べた先行研究を網羅的にレビューし、EosFit7c を用いて MgAl_2O_4 の EoS を決定した。得られた EoS は、ばらつきの大きい先行研究の体積-温度データの中から他の物性値と整合性の高いデータを C_p -EoS を用いて選択した点や、 MgAl_2O_4 の物性に適した thermal pressure モデルを選択したこと、モデルの適合度、先行研究で報告された物性値との調和性等の様々な観点から、先行研究の EoS と比較して信頼できると結論付けられた。この EoS は本研究の対象であるスピネル中の CO_2 包有物を使った地質圧力計だけでなく、ダイヤモンド中のスピネル包有物やクロミタイト中のかんらん石包有物等を利用した弾性地質圧力計を利用するために必要不可欠であり、スピネルを利用した弾性地質圧力の基盤となる成果である。

本研究で制約した MgAl_2O_4 の EoS と、先行研究で報告されたかんらん石、直方輝石、単斜輝石の EoS を用いて弾性変形が流体密度に与える影響を計算したところ、少なくともかんらん石、直方輝石、単斜輝石中の流体包有物はトラップ温度圧力条件よりも低温低圧条件で再平衡しており地質圧力計として適切ではないことが明らかになった。また、弾性変形のみでは測定した密度の鉱物種依存性が説明できないことが明らかになり、流体密度を変化させるメカニズムとして弾性変形以外の機構が関与していることも示された。

以上から、本論文は包有物研究において汎用性が高く長年使われてきた分析手法に対し根本的な問題点を指摘すると共にその対処法を提案し、更に正確なデータを得るための分析の基盤を構築しその手法を天然試料へ応用しており、包有物研究のコミュニティーに大きく貢献するものである。よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。