

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	成田博貴
審査委員	主査 湊崎 員弘 副査 松下 正史 副査 大内 智博

論文名 マルチアンビルプレスを用いて 10 GPa を超える圧力発生と高温下で X 線回折
その場観察実験が可能な高压セルの作製

審査結果の要旨

博士前期課程において放射光 X 線その場観察で得られたヨウ化錫の回折パターンを逆モンテカルロ解析することにより、数十 GPa という高压下で生じる非晶質化の構造変化を実空間で捉えた。また、こうした非晶質化現象を物理的に説明する上で系のエントロピー変化を如何に定量化するかという問題に直面した。

この問題に挑むため博士後期課程に進学した。まず、非晶質化を起こす母体となる結晶構造が未解明であったこと、非晶質構造とその母体構造とは微視的には共通した特徴があるはずだという予想がし得たことにより、非晶質化を生じる 15 GPa 付近の構造を精査することに取り組んだ。その際、母体となる結晶との関連を明らかにするため、数百度の範囲で正確な温度制御を行える実験環境を整えられるよう配慮した。こうしたことは地球科学の分野では既に確立した技術であるため、本学地球深部ダイナミクスセンターの大内准教授に自ら師事し、必要な実験技術をご教授いただいた。また、同センターに設置されている高压発生装置を用いて予備実験に取り組み、目標圧力・温度を安定して達成できる高压セルのプロトタイプ作製の至った。然るに、実験対象となるヨウ化錫は化学的に非常に活性なため、地球科学の分野で標準的に用いられる MgO などを試料周りから極力排除する必要があった。また、6-6 加圧方式という圧力発生法を想定していたため、回折 X 線検出器を縦振りにする必要があり、それに対応すべくプロトタイプセルの改良を施さざるを得なかった。後者に対しては高压セルにホウ素の X 線窓を取り付けるなどの対応策がとられた。

同時に不規則構造のエントロピーの定量評価のために Goddard らの方法を詳細に検討した。同方法は高分子液体をはじめとする複雑液体のエントロピー評価にしばしば用いられているが、その基本となる仮定に不明確な部分が認められたため、高精度なエントロピーが可能ではあるが極めて計算コストの高い別方法を用いて単純液体のエントロピー評価を行い、Goddard らの方法による結果と比較した。その結果、Goddard らの方法は計算コストの低い面では勝るものの、高密度化とともに正確な値とのずれが系統的に大きくなることを見出した。この結果、同方法を非晶質固体には適用できないと判断した。

上記のように問題解明に直結する回折実験データが得られる環境は順調に整えられたが、2020

年からはコロナ禍に見舞われ、約1年に渡って出張が自粛された。放射光X線その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構で実施される予定であったが、この間に実験を進めることができなかった。また、実験で用いる予定であった圧力発生装置MAX80の3度にわたるオーバーホールで高荷重を印加する実験は2022年まで延期された。

しかし、十分な予備実験を行っていたため2022年度からは順調に実験を進めることができた。当初予定していたヨウ化錫の非晶質状態と母体となる結晶との微視的な構造関係までを明らかにするには至らなかったが、必要な圧力・温度を安定して発生できる高圧セルは完成した。この意味で学位授与に十分な成果が得られたと言える。

学位審査にあたっては、まず、令和5年1月19日に予備審査を行い、学位論文内容に対し、質疑応答する機会を設けた。また、内容に関して、より明確に記載すべきこと、訂正すべきことを指示した。

公聴会での発表は、高品質な図を多用し、聴講する者の理解を助けるよう、十分に工夫されたものであった。1時間の発表の後、30分間に渡る質疑に対しても的確に回答を行なった。

英語能力に関しては、これまで主著者論文を含めて4編の英文論文を出版していること、国際会議でのポスター発表を経験していることから、十分な能力を有すると判断した。

以上の学位審査の結果、合格とする。