

宇宙塵を模擬した非晶質 $MgSiO_3$ 微粒子の加熱時にみられる構造変化と水和物の結晶化の関係性

Annealing of amorphous $MgSiO_3$ as an analogue of cosmic dust:
relationship between the structural modification and crystallization of the hydrous silicate.

松野淳也^{1*}, 土山明¹, 小池千代枝², 茅原弘毅³, 小原真司⁴, 北島義典⁵, 吉朝朗⁶, 高橋竜平¹,
今井悠太⁷, 村田敬介⁷

Junya Matsuno^{1*}, Akira Tsuchiyama¹, Chiyoeko Koike², Hiroki Chihara³, Shinji Kohara⁴, Yoshinori Kitajima⁵,
Akira Yoshiasa⁶, Ryohei Takahashi¹, Yuta Imai⁷, Keisuke Murata⁷

¹京都大学, ²立命館大学, ³大阪産業大学, ⁴高輝度光科学研究センター, ⁵高エネルギー加速器研究機構,
⁶熊本大学, ⁷大阪大学

¹Kyoto Univ., ²Ritsumeikan Univ., ³Osaka Sangyo Univ., ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
⁵High Energy Accelerator Research Organization, ⁶Kumamoto Univ., ⁷Osaka Univ.

1 はじめに

宇宙空間には宇宙塵(ダスト)と呼ばれる固体微粒子(直径およそ $0.1 \mu m$)が存在する。星間空間のダストは非晶質珪酸塩のみから成るのに対し、若い星や晩期型巨星の星周環境では非晶質珪酸塩に加え enstatite ($MgSiO_3$)や forsterite (Mg_2SiO_4)の結晶質珪酸塩も見られる。これらの結晶は非晶質珪酸塩から結晶化したものであると考えられており、ダスト模擬物質の加熱結晶化速度を調べ、原始惑星系円盤内のダストの温度履歴等について議論されてきた[1-6]。

ダスト模擬物質を合成する方法の一つに熱プラズマ法と呼ばれるものがある。これは熱プラズマ(~ 10000 K)に原材料を導入することで高温のガスを作成しその後急冷(10^4 - 10^5 K/sec)させることでナノ粒子を合成する手法である。Imai (2012)は熱プラズマ法を用いて非晶質 $MgSiO_3$ のサブミクロン粒子($\sim 0.1 \mu m$)を合成し、その加熱実験を行ない enstatite 結晶化の活性化エネルギーを求め、星周環境でのダストの結晶化を速度論的に取り扱った[3]。粉末 X 線回折(XRD)のスペクトルは出発物質では非晶質に特徴的なブロードなピークであり(図 1a)、 $800^\circ C$, 12 時間以上の加熱では enstatite が結晶化した。3 時間の加熱では出発物質のブロードなピークに加えて $2\theta = 9, 35, 60^\circ$ 付近に弱いピークが現れ(図 1b)、6 時間加熱すると消滅し出発物質のものと変わらないスペクトルになった(図 1c)。赤外線(IR)吸収のスペクトルは出発物質では $18 \mu m$ に O-Si-O の変角振動が見られた(図 2a)が 3 時間加熱では $18 \mu m$ に加えて $22 \mu m$ に肩をもち(図 2b)、6 時間では出発物質と同様のピークに戻った(図 2c)。Enstatite の結晶化前に見られたこれらのスペクトル変化は非晶質の構造変化を反映している可能性がある。また IR の 18 - $22 \mu m$ のピーク位置の変化は星周円盤のダスト種の推定に影響を与える可能性がある。

そこで X 線吸収端エネルギー分光(XAFS)法や高エネルギー X 線回折(HEXRD)を用いて結合距離などを調べた。また $800^\circ C$, 3 時間加熱試料の XRD はゾ

ルゲル法で合成した非晶質珪酸塩のものとよく似ていた(図 1f, g)。ゾルゲル法は合成時に水が必要であることからこのピークは水が関係している可能性がある。そこで水質変成実験を行い、上に述べた構造変化に対する水の影響を考察した。

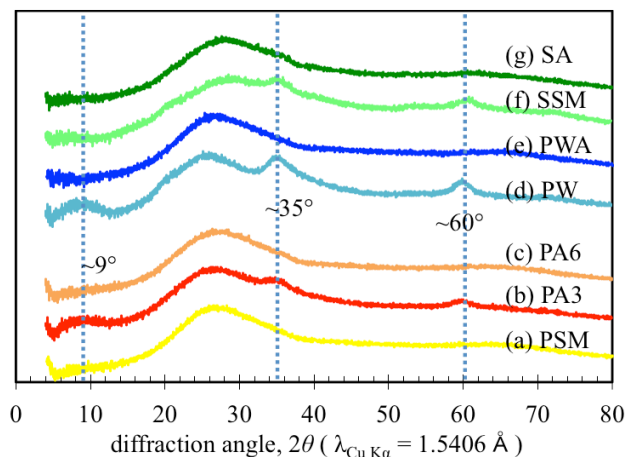


図 1. 粉末 X 線回折スペクトル

(a) 熱プラズマ法で合成した非晶質 $MgSiO_3$ (PSM) (b) PSM の $800^\circ C$, 3 時間加熱試料(PA3) (c) PSM の $800^\circ C$, 6 時間加熱試料(PA6) (d) PSM の水質変成実験試料 (PW) (e) PW の $700^\circ C$, 3 時間加熱試料(PWA) (f) ゼルゲル法で合成した非晶質 $MgSiO_3$ (SSM) (g) SSM の $780^\circ C$, 3 時間加熱試料(SA)

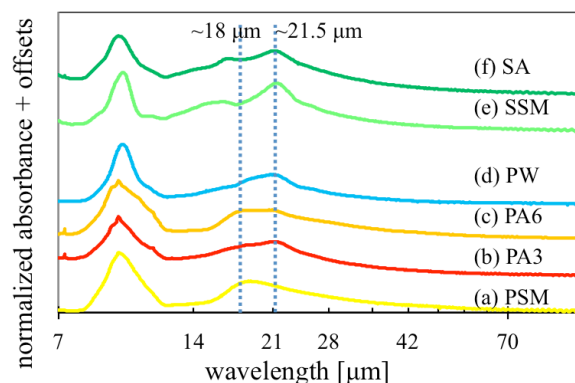


図 2. 赤外線吸収スペクトル

2 実験

熱プラズマ法の原材料には SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用い、 $\text{Mg}:\text{Si} = 1:1$ の組成に調合した。これらをエタノールで分散させスプレーして装置に導入した。また熱プラズマ法は $\text{Ar}-\text{O}_2$ 混合ガス中、大気圧下で行なった。加熱実験では試料を白金るつぼに入れ、空气中、大気圧下で加熱した。水質変成実験では、熱プラズマ法で合成した非晶質 MgSiO_3 とともに 0.5 wt. % の水をテフロン容器に入れ、 150°C 、3 週間密封加熱した。XRD は SmartLab (Rigaku) を用いて行なった。管球には Cu を用い、シリコン無反射板に試料を載せて測定した。IR 測定は Nexus 670 (Nicolet) を用いて行なった。中間赤外では試料を KBr 中に、遠赤外ではポリエチレン中に分散させ測定した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の PF 棟 BL-11A, 11B にて行なった。測定法には電子収量法を用いた。HEXRD は SPring-8 の BL-4B2 にておこなった。

3 結果および考察

Mg-K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) のスペクトルは、XRD や IR の結果と同じく、 800°C 、3 時間の加熱のものが未加熱と 800°C 、6 時間加熱のものに比べて特異な形状をしており、1309, 1321, 1337 eV 付近でスペクトルの相対強度が減少していた(図 3a-c)。また、 800°C 、3 時間加熱の試料はゾルゲル法で合成した試料のスペクトルと良く似ていたが、これを加熱した試料のスペクトルは熱プラズマ試料の未加熱や 800°C 、6 時間加熱のものに似ていた(図 3f, g)。HEXRD から得られた全相関関数により、 800°C 、3 時間の加熱の Mg-O 結合距離($\sim 2.05 \text{ \AA}$)が出発物質と 6 時間加熱のもの($\sim 2.00 \text{ \AA}$)よりも伸びていることがわかった。XAFS の結果もこれを支持していた。一方、 150°C 、3 週間、水/岩石比が 0.1 の水質変成実験試料の XRD, IR, XANES は、 800°C 、3 時間の加熱試料のものとよく似ており、これを加熱した XRD, XANES (IR は試料量が少なく測定できなかった) は出発物質や 800°C 、6 時間のスペクトルと類似したスペクトルになった(図 1d, e, 図 2d, 図 3d, e)。このことから enstatite 結晶化前に見られた XRD や IR のピーク変化は水が関係していると考えられる。結晶相同定はできていないが同様の水質変成実験[7]と比較すると、例えば serpentine と stevensite といった含水層状珪酸塩が不規則混合層を作っていることが考えられる。熱プラズマ法の原材料には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いており、非晶質物質が凝縮する際に蒸発して生成された H_2O もしくは OH 分子(もしくは H , O 原子)を取り込んでいる可能性がある。この場合、XRD や IR のピーク変化は以下のように説明できる(図 4)：(1) H_2O や OH 分子等を取り込んだ含水非晶質珪酸塩が凝縮(未加熱)、(2)含水珪酸塩鉱物が含水非晶質珪酸塩から結晶化する(800°C 、3

時間加熱)、(3) 含水珪酸塩鉱物が脱水し再び非晶質化する(6 時間加熱)。

星周ガスから凝縮する際に H_2O もしくは OH 分子(もしくは H , O 原子)を取り込むなど、非晶質ダストがこれらの分子・原子を含む可能性は高い。無水珪酸物の結晶化速度に影響を与える可能性が考えられるため、今後の結晶化実験では水の影響を評価することが重要になる。

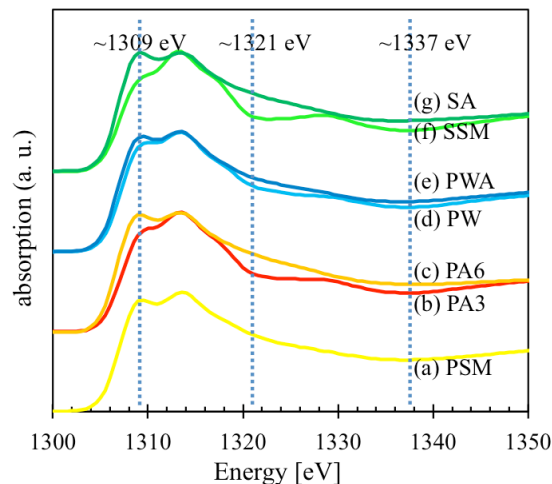


図 3. Mg-K 吸収端の XANES スペクトル

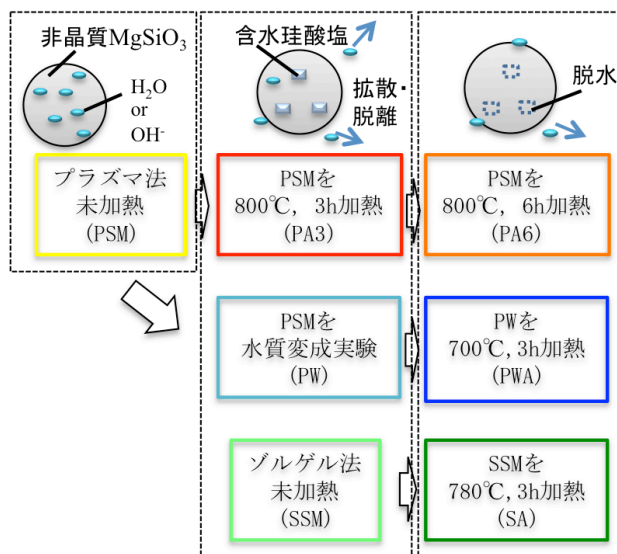


図 4. 含水珪酸塩の結晶化・脱水過程の模式図

参考文献

- [1] Tielens et al. (1997) Ap&SS, 255, 415-426
- [2] Kemper et al. (2004) ApJ, 609, 826-837
- [3] Imai (2012) PhD thesis
- [4] Murata et al. (2009) ApJ, 697, 836-842
- [5] Matsuno et al. (2012) ApJ, 753, 141-147
- [6] Thompson et al. (2012) A&A, 545, A60
- [7] Takahashi et al. (2013), JpGU Meeting, PPS-24-P14

* jmatsuno@kueps.kyoto-u.ac.jp