

フォルステライト凝縮の実験的研究

Experimental study on condensation of forsterite

稲葉 治美[1], 永原 裕子[2], 小澤 一仁[3]

Harumi Inaba[1], Hiroko Nagahara[2], Kazuhito Ozawa[3]

[1] 東大・理・地球惑星, [2] 東大・理, [3] 岡山大・固地センター

[1] Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo, [2] Geol. Inst., Univ. Tokyo, [3] ISEI

蒸発における逆反応に着目し、そのカインेटクスを理解し、凝縮係数を求めることを試みた。合成フォルステライトの単結晶を、(001)面が最大面積となるように切り出し、様々なサイズのオリフィスをあけた白金カプセルに入れ、1700、12時間、真空中で加熱した。実験後サンプル表面はオリフィスサイズ変化にともない連続的に変化する構造を示す。蒸発係数にガス組成依存性がないと仮定すると、凝縮係数は平衡に近い条件では0.1程度、カインेटクな条件に近づくにつれおおきくなるという結果になった。この結果、太陽系星雲における物質進化をモデル化することが可能となる。

凝縮反応は、太陽系星雲における固体粒子形成に不可欠な過程である。フォルステライトはメタル元素のうちでは元素存在度の最も大きいMg、Siからり、Ca、Al相以外でもっとも初期に凝縮する。したがって、フォルステライト凝縮のカインेटクスを明らかにすることは、太陽系進化のタイムスケールを考える上で非常に重要である。凝縮は核形成、結晶成長という2つの過程からなる。核形成は実験的にはコントロールの極めて困難な過程であるため、結晶成長過程を明らかにするという目的で実験を計画した。しかし、金属と異なりフォルステライトは化合物であり、気相からの結晶成長でさえ複雑な素反応の複合的結果である。そこで本研究においては蒸発における逆反応に着目し、そのカインेटクスを理解し、凝縮係数を求めることを試みた。

気体分子運動論によると、結晶表面で生じている凝縮及び蒸発のフラックスは、各々のカインेटクなバリアを cond 、 evap と表すと、 $j_{\text{in}} = \text{cond}P/\sqrt{2} m kT$ 、 $j_{\text{out}} = \text{evap}P_e/\sqrt{2} m kT$ で与えられる。ここで、 P は蒸気圧、 P_e は平衡蒸気圧、 m はガス分子の質量、 k はボルツマン係数、 T は絶対温度である。 $P < P_e$ の条件では、結晶表面での分子の正味のフラックスは、 $j = j_{\text{out}} - j_{\text{in}} = (\text{evap}P_e - \text{cond}P) / \sqrt{2} m kT$ となる。 cond は凝縮係数、 evap は蒸発係数と呼ばれる。これらの係数は表面反応にともなう様々な素過程の活性化エネルギーに由来するもので、物質固有のものであると考えられている。

本研究では、Knudsenセルを用いてフォルステライトをその平衡蒸気圧に近い蒸気で満ちた環境で蒸発させ、このときフォルステライトの結晶表面で蒸発と同時に生じている凝縮の効果を見積もり、凝縮係数を求めるという試みを行なった。出発物質は、合成したフォルステライトの単結晶を、(001)面が最大面積となるように切り出したものを用いた。カプセルは、直径5.0mm、厚さ0.2mm、長さ15mmの白金チューブの上下を溶接したもので、各々のカプセルには直径が0.25mm~1.6mmのオリフィスを開けた。試料の入ったカプセルを、1700、12時間真空中で加熱した。実験中、真空容器内は10⁻⁹bar程度の真空が保持されている。

実験後サンプル表面をSEMで観察したところ、すべてのオリフィスサイズのものに、ダイヤモンド型の蒸発ピットが観察された。これは真空中で蒸発したフォルステライト(001)面に特有に観察されるピットと類似している。しかしそのサイズは真空中のものにくらべ小さく、ピットが核形成後成長しなかったことを示している。オリフィスサイズの大きなカプセルにいたものは、ピットサイズは50nm程度、ピットのエッジが鋭く、ピット以外の部分の表面は面内を走る転位に起因するくぼみが観察される。オリフィスサイズが小さくなるにつれ、ピットは小さくなり、閉じたカプセルのものでは10nm程度である。エッジは丸みをおび、ピット以外の部分の表面はなめらかとなる。すなわち、オリフィスサイズが小さくなるにしたがい、逆反応と表面拡散が進行し、表面の平衡化が進行していると考えられる。

実験前後の重量は、オリフィスサイズの増大にともない減少する。容器形状によるコンダクタンス補正(クロージング係数)を施したオリフィスサイズと、単位時間当たりの重量減少の関係を見ると、重量減少はオリフィスサイズが小さい場合はかなり直線に近く、オリフィスサイズが大きくなるにつれ減少程度がゆるくなる。Knudsenセル内の圧力、平衡蒸気圧、セルサイズ、クロージング係数、カインेटクパラメータの関係(Paul and Margrave, 1967)より凝縮係数を求めた。真空実験により求められている蒸発のカインेटクパラメータ(蒸発係数=0.1)にガス組成依存性がないと仮定すると、凝縮係数は平衡に近い条件では0.1程度、カインेटクな条件に近づくにつれおおきくなる、という結果になった。平衡条件下では凝縮フラックスと蒸発フラックスは釣り合っなければならないので、凝縮係数と蒸発係数は等しくならなくてはならない。したがって、本実験結果得られた凝縮係数の0.1程度という値はその条件を満たしている。しかし、平衡から遠ざかるにつれ凝縮係数が増大するというのは、もしセル中の蒸気圧の推定が正しいとすれば、入射フラックスが小さいと凝縮のバリアが大きく、入射フラックスが大きいと凝縮のバリアが小さい、ということを示しており、その是非の判断はむずかしい。この結果に関しては

検討中である。