

酸素雰囲気下におけるダイヤモンドの反応速度の解析と原始太陽系星雲中のプレソーラーダイヤモンドの生存条件

Kinetics of diamond oxidation in O₂ and oxidation of presolar diamonds in the solar nebula

藤岡 聡介[1]

Toshiyuki Fujioka[1]

[1] 阪大・理・宇宙地球

[1] Earth and Space Sci, Osaka Univ

太陽系の材料となった分子雲コアの収縮から隕石母天体が形成されるまでの温度上昇は、太陽系前駆物質の一つであるプレソーラーダイヤモンドの生存条件を考えることで制限できるかも知れない。本研究ではダイヤモンドと酸素の反応に着目し、燃焼温度 500-600 K、燃焼時間 15-60 分、酸素分圧 $1.3\text{e-}4\sim 6.5\text{e-}3\text{atm}$ ($0.1\sim 5.0\text{Torr}$) の様々な条件下で両者を反応させた。結果から反応が多結晶粒子内部で均一に起こり、多結晶を構成する単結晶粒子表面における化学反応が律速している事が分かった。この結果を用いて原始星雲環境下でのプレソーラーダイヤモンドと酸素の反応をシミュレートした結果を報告する。

本研究の目的はプレソーラーダイヤモンドが現在まで生き残るための周囲の圧力、温度の制限から原始太陽系星雲の環境を推察することである。プレソーラーダイヤモンドをはじめ、プレソーラーグレイン(太陽系前駆物質)は太陽系が形成する以前の恒星内元素合成起源成分を含むことからこのような名で呼ばれている。ダイヤモンドはコンドライトの中でも熱変成度の低い、より始原的な隕石中に比較的多く含まれている(100-1000ppm)。その単位マトリクス量当たりの含有量が化学グループによってファクターで 2-3 程度の違いしかないことから、プレソーラーダイヤモンドは原始太陽系星雲中の隕石母天体形成領域において広く均一に分布していたと考えられる。太陽系の材料となった分子雲コアの収縮から隕石母天体が形成されるまでの温度上昇は、プレソーラーダイヤモンドの生存条件を考えることで制限できるかも知れない。以上のことを議論するためにはダイヤモンドの反応性を知ることが重要である。一般的に炭素物質は酸素、二酸化炭素、水蒸気、水素との反応が重要とされるが、この中でも酸素との反応性が最も大きい。原始太陽系は酸化的雰囲気である(C/O=0.6)ことから今回ダイヤモンドと酸素の反応に着目した。

用意した試料は μm サイズの合成ダイヤモンド(多結晶ダイヤモンド)である。プレソーラーダイヤモンドが nm サイズであることから、試料は三種類の粒径(1、9、30 μm)を用意し実験で反応速度の粒径依存性を調べて nm サイズに外挿することを試みた。実験装置は燃焼型ガス抽出同位体測定装置の試料燃焼ユニットを用いた。燃焼温度 500-600 K、燃焼時間 15-60 分、酸素分圧 $1.3\text{e-}4\sim 6.5\text{e-}3\text{atm}$ ($0.1\sim 5.0\text{Torr}$) の様々な条件下で合成ダイヤモンドと酸素を反応させた。生成ガス量を測定して反応速度を見積もった。

結果において反応量が時間に比例して増加する事から、ある温度に対して反応速度が一意に決まると言える。さらに反応速度は温度変化に対してアレニウス型の依存性を示す事が分かった。この時のみかけの活性化エネルギーは 146-166kJ/mol であった。また酸素分圧の違いに対してある圧力までは反応量が比例して増加し、ある圧力から一定量になることからラングミュア型の吸着平衡が成り立っていると考えられる。これらの傾向は粒径の異なる試料間で一致した。しかし試料間で反応速度に違いがなかったことから本実験では粒径依存性は見られなかったと言える。実験前と実験後の試料を SEM で観察したところ、実験前後で粒径はほとんど変化しておらず、粒子表面から内部にかけて非常に多孔質な状態に変化している事が分かった。SEM 観察から考察して、ダイヤモンドと酸素の反応は試料表面だけでなく試料内部でも起こっていると考えられる。つまり酸素の粒子内拡散速度が表面化学反応速度よりも速い事を意味している。また粒径の異なる試料間で反応量に違いが見られなかった事から、酸素が試料ダイヤモンド内部に均一に拡散しており、反応が起こっている実質的な表面積に違いがなかったと考えられる。このことは反応が多結晶粒界(単結晶粒子表面)で起こっていると考えれば説明可能である。これらの考察から本実験の条件下におけるダイヤモンドと酸素の反応では、(単結晶粒子)表面化学反応が律速しており反応は多結晶粒子内部で均一に起こる(多結晶粒界に酸素が十分拡散する)と結論した。反応が起こっている場所を単結晶粒子(粒径 10nm)の表面とみなして単位表面積あたりの反応速度式を求めた。

発表ではこの式を用いて原始太陽系星雲環境下でのプレソーラーダイヤモンド粒子と酸素との反応をシミュレートした結果も報告する予定である。その具体的な方法としては、原始星雲における元素を H, C, O, He と単純化し、太陽元素存在度と $\text{CO}+\text{H}_2=\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ の化学平衡からある温度における H_2O 分圧を求める。さらに $\text{H}_2+1/2\text{O}_2=\text{H}_2\text{O}$ の化学平衡から O_2 分圧を決定し、実験で求めた反応速度式を用いてダイヤモンド量の減少を考える。原始星雲の温度上昇期間は数十万年～数百万年と考えられるので、少なくとも数十万年生存可能な温度の上限値を与えることを

試みる。適用にあたっては酸素分圧が実験系と実際の太陽系で大きく異なることに困難があるかもしれない。より広い圧力域での酸素分圧依存性を知ることが重要である。また反応性は低いものの、原始星雲における存在度によっては水蒸気、二酸化炭素あるいは水素との反応も考慮してダイヤモンドの生存条件を考えることがこれからの課題となるだろう。