

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13909

研究課題名(和文)電子線ホログラフィーによるナノスケール隕石磁気学の提唱

研究課題名(英文)Nanometer-scale paleomagnetism by the electron holography

研究代表者

木村 勇気(Kimura, Yuki)

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号：50449542

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：電子線ホログラフィーを用いることで、残留磁化から温度や磁場などの生成環境を紐解く岩石磁気学的手法を隕石中のナノメートルサイズの粒子に適用することに成功した。さらに、従来の隕石のバルク分析では隠れていた、構成粒子個々の残留磁化の可視化から生成環境を解読できることを示した。炭素質隕石中に含まれるマグネタイト粒子に着目し、残留磁化の温度依存性をその場観察した結果、経験した温度が高くなるに従って磁化の強さが変化することが分かり、46億年前にマグネタイトが生成した際の温度を決定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We applied well known paleomagnetism to a nanometer-scale mineral in a meteorite for determination of temperature and magnetic field at the time of formation of nano-minerals in a mother asteroid of carbonaceous chondrite 4.6 billion years ago based on magnetic remnant observed using the electron holography. We successfully visualized a magnetic remnant of individual nano-minerals, which has been hidden in a total bulk value in case of traditional bulk analysis. We focused on magnetite particles in a carbonaceous meteorite and successfully determined its formation temperature in their parent body based on in-situ electron holography observation in a heating experiment.

研究分野：ナノ領域科学

キーワード：ナノ粒子 透過電子顕微鏡 隕石 宇宙塵 残留磁化

### 1. 研究開始当初の背景

岩石中に残された地磁気の記録(残留磁化)から、古い地質変動が調べられ、古地磁気学として発展した。これは隕石に適用され、原始太陽系物質の生成温度や磁場の有無が調べられており、歴史も長い。しかし、同位体分析の手法として強力な二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)の発展もあり、近年の太陽系固体物質の形成年代や温度の決定は同位体分析を主に行われている。例えば、Mn-Cr年代測定では、隕石中の炭酸塩の分析により、小惑星内での水質変成が論じられる。また、酸素同位体の質量分別から生成温度が決定される。これに対し、太陽系形成史の理解を深めるために、異なる評価軸も重要である。環境に敏感な残留磁化は有力候補であるが、バルク的なアプローチが主であり、空間分解能を高めた研究は磁気プローブ顕微鏡など限定的である。そこで、本研究では、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた電子線ホログラフィーによるナノスケールの隕石磁気学の提唱を目指す。

我々は、隕石中に存在する磁鉄鉱粒子が、三次元的に規則正しく配列したコロイド結晶状のフランボイドを発見した[J. Nozawa, K. Tsukamoto, W. J. P. Enckevort, T. Nakamura, Y. Kimura, H. Miura, H. Satoh, K. Nagashima, M. Konoto, Magnetite 3-D Colloidal Crystals Formed in the Early Solar System 4.6 Billion Years Ago, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 8782-8785.]。最近、その生成過程を、電子線ホログラフィーによる磁区構造の観察を元にコロイド科学の視点から明らかにし、小惑星からの水の消失を合わせて報告した[Y. Kimura, T. Sato, N. Nakamura, J. Nozawa, T. Nakamura, K. Tsukamoto, K. Yamamoto, Vortex magnetic structure in framboidal magnetite reveals existence of water droplets in an ancient asteroid, *Nature Communications*, 4 (2013) 2649.]。ここで、隕石に対して岩石磁気学からアプローチすることで、太陽系形成史を紐解くための新たな温度計を用意できると考えた。

磁場の存在下で粒子が加熱されると、冷却過程で熱揺らぎが小さくなり、磁化の固着が起こって磁化を獲得する(熱残留磁化)。また、粒子の生成過程では、サイズが増加すると、熱揺らぎが強くなり、磁化を獲得する(化学残留磁化)。磁鉄鉱では、550°Cから520°Cになると、熱揺らぎによる緩和時間は10<sup>4</sup>億年にもなり、46億年昔の残留磁化でも現代まで保持し続けられる。隕石を加熱して残留磁化が消える温度が、プロセスを受けた温度に対応する。本研究では、電子線ホログラフィー専用のTEM中で、隕石から抽出した磁性粒子1個または数個の残留磁化が消える温度をその場観察し、マイクロな温度計としての有効性を確かめる。

### 2. 研究の目的

残留磁化から温度や磁場などの生成環境を紐解く岩石磁気学的手法を隕石中のナノメートルサイズの粒子に適用する。電子線ホログラフィーを用いて、従来の隕石のバルク分析では隠れていた、構成粒子個々の残留磁化の可視化から生成環境を解読できることを示す。例えば原始太陽系星雲中での微粒子の生成温度や磁場強度、小惑星内部の温度変化に伴う鉱物ごとの析出温度などを非破壊で決定できる。これまで同位体分析や元素分配を主に推定されてきた隕石の構成鉱物の生成温度の決定に新しい温度計を与える研究になる。

### 3. 研究の方法

まずは、変成度が小さく、多様な鉱物粒子が残っている炭素質隕石に着目する。残留磁化を観察するためには、試料を人工的な強い磁場環境下にさらすことなく、観察することが重要であり、その為の実験シーケンスの確立から行った。ナノ領域の磁場像を取得可能な電子線ホログラフィー専用のTEMと人材は世界的にも限られている。ファインセラミックスセンターにある日立HF-3300-EH(加速電圧300 kV)と日立中央研究所の原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡(加速電圧1.2 MV)を用いて、磁性鉱物(磁鉄鉱、カマサイト、テーナイト、一部の硫化鉄や水酸化物)の磁区構造を観察した。

また、加熱によって消える残留磁化に関して、TEM中その場観察実験を行うことで粒子の熱史の決定を行った。段階的に昇温を行い、温度が安定した時点でホログラフィー像を記録した。キュリー温度は飽和磁場をかけてもスピンの向きがそろわなくなる温度で、実際には、下記の式にしたがってより低温で緩和されるスピンが出てくる。

$$= C \exp(-vJh/kT)$$

：スピンの緩和時間  
 C：鉱物ごとの定数  
 v：粒子体積  
 J：自発磁化  
 h：保磁力  
 k：ボルツマン定数  
 T：温度

例えば、磁鉄鉱では、Cは~10<sup>9</sup> Hz、Jは400 K A/mである。ここで、加熱実験を行い、 $\tau$ を計測することで、hが決定でき、スピンの緩和時間の温度依存性が分かる。磁鉄鉱が隕石中で水質変成によって生成してから、数十億年保持されるのに必要な温度を見積もることができる。

### 4. 研究成果

隕石を乳鉢で粉碎し、エタノールで超音波分散し、粒子分布を動的な光散乱装置を用いて測定した。分散時間を徐々に延ばしながら測定を繰り返したところ、TEM観察に適したサイズ分布になるように調整できた。その後

に、マイクロピペットを用いて TEM 観察用の銅製グリッドに保持した非晶質カーボン膜上に滴下することで試料を準備した。通常の TEM 試料室の磁場は 1-2 T と非常に大きいため、このグリッドを TEM に導入して観察してしまうと、試料固有の磁場情報が失われてしまう。そのため、光学顕微鏡などで試料の準備状態を確認した。チャージアップやコンタミの低減、粒子が回転するなど物理的に動くことのないようにカーボン蒸着を行った。その結果、狙いの通りに両者の不具合を排除することができた。電子線ホログラフィー専用の TEM に特別に用意されている磁場フリー（地磁気の半分程度）のローレンツの観察位置に試料を導入し、適した試料を選別した後に残留磁化を観察することができた。このマグネタイト粒子の加熱実験を行った結果、粒子が経験した温度に応じて磁化の強さが変化することが分かり、生成温度を決定することに成功した。

また、隕石中に含まれる数ミクロンのマグネタイト粒子を集束イオンビームで加工して薄片とした後に、split-illumination electron holography 法を適用して、68 枚のホログラムをつなぎ合わせることで数ミクロンに渡って残留磁化を可視化することに成功した。その結果、隕石母天体中で水質変成によって作られたマグネタイト粒子の生成メカニズムの一端を解明できた。

さらに、南極の雪から回収した彗星起源の塵中に含まれる GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides) と呼ばれる、ケイ酸塩ガラス粒子が包有している数十ナノメートルサイズの金属粒子や硫化物粒子に注目した。彗星塵試料を硫黄包埋した後にウルトラマイクロトムで切り出して超薄切片を作製し、TEM グリッド上のカーボン膜上に支持させた。ここでも、電子線によるチャージアップやコンタミネーションを低減するために、TEM グリッドの両面にそれぞれ 10 nm のカーボン蒸着を行った。この試料を電子線ホログラフィー専用の TEM のローレンツホルダーの観察位置に導入した。対象とする粒子のサイズが小さいために、磁束の量も小さいことが予想されたため、位相シフト法を用いて残留磁化を調べた。試料の内部ポテンシャルによる位相変化と磁束による位相変化を切り分けるために、表面と裏面それぞれから電子線を入射させた電子干渉パターンを取得した。両者を差し引きすることで内部ポテンシャルの影響を取り除き、磁場の情報だけを得ることに成功した。データを処理した結果、粒子内に磁束によるものと思われる位相の傾斜を検出することに初めて成功した。

従来の隕石磁気学の研究においては、図 1 に示すように、隕石中に存在する最も大きな残留磁化を持っている鉱物が隕石を代表するため、その生成温度や磁場環境、最高到達温度を知ることができた。本研究では、隕石

の構成鉱物の磁区（ドメイン）一つの熱緩和に注目することで、各鉱物の生成温度を個別に決定する点で、過去に例のない先駆的な研究になった。

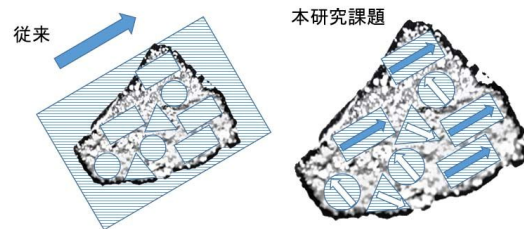


図 1. 矢印は熱残留磁化の方向。従来はマクロ観察で隕石片全体の磁化方向を見ていた。本課題では、個々の粒子の磁化に着目した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

Yuki Kimura, Kazuo Yamamoto, Nanometer-scale paleomagnetism of meteorites using electron holography, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 2017 年.

木村勇気、山本和生、電子線ホログラフィーによる地球外ナノ鉱物の生成過程と生成環境の解明、日本顕微鏡学会 第 73 回学術講演会、2017 年.

木村勇気、山本和生、中村教博、脇田茂、残留磁場から探る隕石中マグネタイト粒子の生成過程、第 34 回 Grain Formation Workshop、2017 年.

Yuki Kimura, Advanced TEM studies give us new perspectives in water-mineral reactions, International Workshop on Water-mineral Interactions, 2016 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/ykimura/research.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 勇気 (KIMURA, Yuki)

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号：50449542

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

山本 和生 (YAMAMOTO, Kazuo)  
一般財団法人ファインセラミックスセ  
ンター・ナノ構造研究所・主任研究員  
研究者番号：80466292

(4)研究協力者

谷垣 俊明 (TANIGAKI, Toshiaki)  
中村 教博 (NAKAMURA, Norihiro)