

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540272

研究課題名(和文)天文学的関連ナノダスト生成構造に関する実験的研究

研究課題名(英文)Experimental studies on the astronomical interested ultrafine particles

研究代表者

埴内 千尋(KAITO, Chihiro)

立命館大学・総合科学技術研究機構・研究員

研究者番号：80027812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：新しいガス中蒸発法により、注目されてきた非晶質エンスタタイト超微粒子を生成し、結晶化、カーボン包埋法による室温での結晶化を明らかにした。注目されてきたフォルステライト、オリビン、シリコンオキシドの超微粒子の生成の新しい方法を報告した。カーボンスターで重要なシリコンオキシドの創製法をFe₃Cの創製で試み、異なる現象を見出したので論文で報告する。

研究成果の概要(英文)：The crystallization temperature of the amorphous enstatite grains was determined to be 600°C. When the amorphous grains were covered with an amorphous carbon layer, crystallized of enstatite phase took place at 450°C, and when it was covered with an amorphous carbon layer produced in CH₄ gas, crystallization took place at room temperature in less than 16 min upon exposure to air. Crystalline fayalite, olivine and silicon carbide grains with diameter less than 50 nm are produced by the direct evaporation of a mixture of (Fe, SiO), (Fe, Mg, SiO), and (Si, C).

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：天文学・天文学

キーワード：超微粒子創製 エンスタタイト超微粒子 ファイヤライト超微粒子 オリビン超微粒子 カーバイド超微粒子 Fe₃C超微粒子 Fe超微粒子上の酸化物

1. 研究開始当初の背景

太陽系組成のガスからの鉱物の析出温度(グロスマン、1972年)および宇宙組成ガスからの固体の析出温度(ハフマン、1977)が宇宙固体粒子に関する元素となっている。カーボンと酸素の比(C/O)は比の1より大きいものはカーボンスター、1より小さいものは酸素リッチスターと表現されている。我々の太陽系は酸素リッチスターである。1ミクロンメートル以下の粒子は例えば岩石を粉砕しても得られない。通常粉砕した粉は篩で分けられるが、1ミクロンメートル以下の粒子(超微粒子)になると篩の目につまり、分ける事は出来ない。これは粒径が小さくなると体積に対して表面積の割合が増加することから、超微粒子では表面が活性であるためと考えられる。例えばFeの粒子サイズと原子数は1.10ナノメートル及び1ミクロンメートルでは85個、8万4千個、850億個のFe原子(金属元素、2.8665オングストローム)が存在する。1ミクロン以下の超微粒子生成が重要である。例えば50ナノメートルオーダー以下の金属超微粒子が生成する。金属の構造は体心立方(fcc)、面心立方(bcc)、および六方構造(hcp)であるが、三次元の超微粒子が生成する。例えば体心立方(fcc)Fe超微粒子は12面体の「110」面からなる50ナノメートルの超微粒子である。このような超微粒子を空气中に露出することにより、ほとんどの金属超微粒子の表面に10ナノメートル以下の非晶質構造の酸化物層が生成する。このような酸化物の同定と構造解析に関しては高分解能電子顕微鏡像(STEM)ではじめて明らかにできる。

宇宙環境がほとんどガスと固体の世界であることより、日本でスタートしたガス中蒸発法による固体粒子の実験的研究は、ナノダスト生成手法の芽として、天文分野から関心がもたれてきた。結晶質シリケイダストの生成に初めて成功し、さらに、非晶質ダスト生成と結晶化をその場観察することにより、低温での結晶化ダストを実験的に初めて明らかにできたことにより、酸素リッチ及びカーボンリッチスター超微粒子生成と吸収特性について明らかにすることを目的とした。

2. 研究の目的

宇宙空間におけるダスト研究に対して、実験室でのアプローチの重要性がアストロミネラロジ(ヘーニング、2003)、太陽系外惑星科学の展開(田村、H16-H20)および低温結晶化モデル(山本、2005)等で提案され、超微粒子の生成実験の重要性がいわれてきた。星の誕生、星の終わり、星間空間、銀河円盤などあらゆるところにダスト(超微粒子)が存在し、星や惑星の形成を考えるうえで重要な物質が非常に多く存在する。

本研究ではナノオーダーのダストの生成から、非晶質ダストの結晶化に至るプロセス

を明らかにし、スパッタリングによる結晶質ダストの構造変化と物性に関する実験的アプローチを目的としている。不活性ガスを中心として、実験室実験で、ガスから直接固体超微粒子を作製することである。この中では超微粒子生成中に粒子間の接合成長が重要なプロセスである。コアレスセンスプロセスは非常に短時間($10^{-3} \sim 10^{-2}$ 秒)でおこる。

天文学関連ナノダスト生成構造に関する実験的研究に関してフォルステライト(Mg_2SiO_4)で初めて展開した。シリコンオキサイド(SiO)とマグネシウム(Mg)超微粒子の接合成長で結晶性フォルステライト超微粒子を初めて報告した(Meteoritics and Planetary Science 38,Nr1,49-57(2003))。また、非晶質フォルステライトの生成により、低温での結晶手法まで初めて展開できた。

今回エンスタタイト($MgSiO_3$)で展開を目的とした。これらの酸素リッチスター以外に、カーボンリッチスターにおいてよく研究されたCの次に重要なSiCと Fe_3C 超微粒子の構造と赤外スペクトルの特性を明らかにする。さらに結晶超微粒子の直接生成が出来ていないファイアライト(Fe_2SiO_4)、オリビン($Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$ 結晶超微粒子の生成をはじめて試みた。

3. 研究の方法

真空容器中にガスを導入できるようにし、10~100 Torrのガス圧中で、ヒーターに電流を流し、物質を蒸発させると、蒸発した原子や分子はまわりのガスと衝突して、冷やされ、固体粒子をつくる。ガス中の一点に高温ヒーターが存在することより、導入ガスは上昇する。したがって、ガスの対流が生ずる。この対流によって、固体粒子が上昇する。煙中での粒子の成長過程では固体の粒子同士が衝突、合体して接合成長する。

実験室でのガス中蒸発法による固体超微粒子生成はヘリウムあるいはアルゴン10~100トル中蒸発源中から物質粉末を蒸発温度1トルオウダにして蒸発する。酸化物生成には酸素ガス1トル導入するか、例えばシリコンオキサイド(SiC)の蒸発とマグネシウム(Mg)の蒸発で酸化物超微粒子が合成できる。接合成長がガス中蒸発による超微粒子生成に重要である。接合成長は短時間(10^{-2} から 10^{-3} 秒)で生成する。煙の中での接合は2つのプロセス、すなわち表面融解とリキッド状の接合成長がおこる。この二つの段階はグレインサイズと温度に依存する。100nm超微粒子2個がリキッド状で接合成長したとすると126nmのサイズ粒子となる。100nmと50nmの時は104nmサイズ超微粒子が生成する。形態、グレインサイズおよび結晶構造は煙中でのマスデシティと温度で決まる。

気体から固体超微粒子を生成することを主として、新カーボン包埋超微粒子手法を展

開し、300kVTEM手法で像と回折像を主として超微粒子の構造を明らかにし、赤外吸収の測定値を明らかにする。分解能0.18nmの300kVTEM中心結晶化プロセスを調べる。電子の透過率が直線的増加している事により、100nm以上のダストについても効率よく実験が行えた。回折パターンや原子オーダーイメージでのナノ領域の構造分析を行えた。結晶化プロセスを詳細に解明できた。化学反応をとまなう低温結晶化についても展開できた。300KVTEMで、 10^{-7} Torr中での測定を出来るようにした。また、100KV電子顕微鏡で例えば非晶質超微粒子を60分観察していると結晶化する。用いている300KVTEMでは観察中に結晶化は起こらない。これらのことが50ナノメートル以下の非晶質超微粒子の結晶現象が明らかにできる。

4. 研究成果

フォスフェイト(Mg_2SiO_4)超微粒子に関してはじめて展開して、非晶質形成、結晶化温度、カーボン包埋化および酸素を導入したカーボンカバーした室温での結晶化をつば型加熱用ホルダーの試料取付部のTEM観察の手法を初めて成功したことで室温での結晶化ができるようになった。

今回、アルゴンガス圧10トール中でシリコンオキシド(SiO)粉末を1600で蒸発し、シリコンオキシド蒸発源より25mm上方でマグネシウム(Mg)を蒸発(600)することにより、50ナノメートル以下のエンスタタイト($MgSiO_3$)と酸化マグネシウム(MgO)混合非晶質超微粒子が初めて生成できた。SEM中での直接観察し、600度で結晶化し、カーボン(C)10ナノメートル非晶質相でカバーすることで、450でのエンスタタイトの結晶化、及びCH₄ガス中での非晶質カーボン相でカバー包埋することで、室温での結晶現象を明らかにし、以前の4論文を1件の論文にして提出した。酸化マグネシウム(MgO)の結晶化温度が非常に高いことより、結晶化したエンスタタイト超微粒子中に非晶質超微粒子が混在する。

(Fe, SiO) (Fe, Mg, SiO)、(Si, C)の初めての蒸発手法により、ファイアライト(Fe_2SiO_4)オリビン($Mg_xFe_{1-x}SiO_4$)およびシリコンオキシド(SiC)の50nm以下の結晶超粒子を生成し、形成の原因を明らかにし、3個の研究内容を1件の論文にして提出した。

バナジウム(V)の体心立方格子と面心立方格子超微粒子の生成構造と室温での酸化を明らかにし、論文を提出した。

鉄(Fe)超微粒子上で酸化反応による FeO , $-Fe_2O_3$, Fe_2O_3 の酸化物を生成し、赤外吸収を明らかにし、論文を提出した。

カーボン鉄(Fe_3C)及びカルシウム(C

a)超微粒子の生成及び種々の($CaCO_3$)(CaC_2)化合物生成を展開している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

C.Kaito, Yaito, C.Koike, Iron oxide layer formations on Fe ultrafine particles, Journal of the physical society of Japan. 2014, (2014)印刷中
C.Kaito, Y.Saito, C.Koike, T.Fujita, Structure of Ultrafine Vanadium Particles and oxidation by exposure to air, Japanese Journal of Applied Physics, 2014, (2014)印刷中
C.Kaito, Y.Saito, C.Koike, Direct Observation of Formation and Crystallization of Amorphous $MgSiO_3$ -MgO Grains, Earth, Planets and Space, 2014 (印刷中)

C.Kaito, Y.Saito, C.Koike, Formation of Ultrafine Fayalite, Olivine and Silicon Carbide Grains, Center for Planetary Science, (2014)印刷中

C.Kaito, Y.Saito, C.Koike, T.Fujisaki, Influence on formation of crystalline fayalite (Fe_2SiO_4) and olivine ($Mg_xFe_{1-x}SiO_4$ grains), '2012 (2013) Production of the 30th Grain Formation Workshop /Dust in Galaxies 2012, 2012 (2013)

C.Kaito, Y.Saito, C.Koike, T.Miyashita, T.Fujisaki, Laboratory analogy of amorphous enstatite fine grain formation and crystallization, Proceedings of the 29th Grain Formation Workshop /Dust in Galaxies 2011, 2012 (2012) 87-95

[学会発表](計12件)

C.Kaito, Fe_3C 超微粒子の生成、日本物理学会第65年次大会、2014年03月27日、東海大学(神奈川県)

C.Kaito, Fe超微粒子表面の酸化物の生成、日本物理学会2013年秋季大会、2013年09月25日、徳島大学(徳島県)

C.Kaito, Laboratory analogy of crystalline Fe_2SiO_4 , ($Mg_xFe_{1-x}SiO$) and SiC grain formation, The 6th meeting Cosmic Dust, 2013年08月06日、惑星科学研究センター(兵庫県)

C.Kaito, ガス中蒸発法バナジウム超微粒子構造と室温での酸化、日本物理学会第68回年次大会、2013年03月26日、広島大学(広島県)

C.Kaito, ファイアライト(Fe_2SiO_4)オリビン($Mg_xFe_{1-x}SiO_4$)超微粒子結晶の成長、第30回 Grain Formation Workshop/平成24年度銀河のダスト研究会、2012年11月28日、惑星科学研究センター(兵庫県)

C.Kaito, MgSiO₃ 非晶質超微粒子の結晶化、2012年秋季第73回応用物理学会学術講演会、2012年09月13日、愛媛大学(愛媛県)

C.Kaito, Mg・Fe 混合物のガス中蒸発法で生成する超微粒子、日本物理学会2012年秋季大会、2012年09月20日、横浜国立大学(神奈川県)

C.Kaito, Laboratory analogy of amorphous enstatite fine grain and crystallization, The 5th meeting on Cosmic Dust, 2012年08月06日、惑星科学研究センター(兵庫県)

C.Kaito, エンスタタイト超微粒子の生成と結晶化温度、日本物理学会第67回年次大会、2012年3月25日、関西学院大学(兵庫県)

C.Kaito, カーボン包埋 SiC 超微粒子の生成とIR スペクトル、2012年春季第59回応用物理学会関係連合講演会、2012年3月17日、早稲田大学(東京都)

C.Kaito, 非晶質 エンスタタイト超微粒子の生成と結晶化温度, 第29回 Grain Formation Workshop, 平成23年銀河のダスト研究会、2011年11月10日、惑星科学研究センター(兵庫県)

C.Kaito, 数ナノメートルの金属及び合金超微粒子の生成、日本物理学会2011年秋季大会、2011年09月21日、富山大学(富山県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

埴内 千尋 (KAITO CHIHIRO)

立命館大学 総合科学技術研究機構・研究員

研究者番号: 80027812