

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14537

研究課題名（和文）太陽風照射下における鉱物中の欠陥 - 水素相互作用と天体表層物質進化

研究課題名（英文）Defect-hydrogen interactions in minerals under solar wind irradiation and the evolution of celestial surface materials

研究代表者

伊神 洋平 (Igami, Yohei)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：30816020

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では透過型電子顕微鏡と関連回折/分光分析により、鉱物中の欠陥と水素の相互作用をその構造とナノ空間分布から統合的に解析する環境を構築した。これを用いて水素イオン照射した鉱物試料を解析し、鉱物中の損傷および水生成の複合プロセスを顕微鏡的観点で示した。これらの結果は、今後のリターンサンプル分析・解析に直接的に適用可能なものとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

月や小惑星表層で太陽風の水素と鉱物中の酸素との結合による水生成プロセスが提案されてきたが、鉱物の照射損傷過程も含めた原子レベルでの水素の蓄積・反応・水生成過程についてはよく分かっていなかった。本研究では模擬試料の電子線位置分解回折・分光に基づき、これを初めて顕微鏡的観点からの説明を与えた。また、本研究で構築した分析技術基盤は今後のリターンサンプル分析・解析に直接的に適用可能な水準に達し、今後広く活用されていくことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this project, an integrated analytical environment was established using transmission electron microscopy and related spectroscopic/diffractometric techniques, with the aim of investigating both defect structures within minerals and their chemical interaction with hydrogen. Using this analytical method, the combined processes of structural modification and H₂O formation in experimentally hydrogen-ion irradiated samples were microscopically demonstrated. The above results are directly applicable to future return sample analyses.

研究分野：地球惑星物質

キーワード：宇宙風化 水素 格子欠陥 電子顕微鏡 電子分光 電子回折 イオン照射損傷

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

月や小惑星表面で観測される水の主要な起源プロセスの一つとして、太陽風の水素イオンと鉱物中の酸素との結合が考えられている。しかし、通常は鉱物に固溶できない水素がどこでどのように留まり水生成に至るかについての明確な説明は示されていない。太陽風由来の水の生成量や循環、各天体における水の形成条件やタイムスケールについて定量的な議論を展開していく上でこの点は本来基礎とすべきと考えられる。

この問題においては、水素が鉱物の格子欠陥において通常と異なる化学的挙動を示す可能性を無視することができない。拡散の速い水素も欠陥部には容易にトラップされうるうえ、太陽風照射は鉱物に格子欠陥と水素の両者を導入するため、それぞれの形成過程についてナノの視点からボトムアップで理解することが必要で、これが太陽風による水形成を本質的に理解する鍵になると考えられる。

こうした観点での研究を実験に基づき進めるにあたり、不均質組織を持つ鉱物に対して局所的な欠陥と水素の構造及びナノ空間分布を同時に統合的に分析する有効な既存分析手法が存在していないという技術的な障壁があった。そこでまずこの点について解決することが早急の課題となる。これまで取り組んできたナノ電子プローブ走査と電子分光・電子回折との組み合わせおよび拡張を図ることにより、鉱物中の局所水素に関わる化学的あるいは構造的痕跡を抽出することを第一の目標として研究を開始した。

2. 研究の目的

水素イオン照射を受けた鉱物中に潜む水素・格子欠陥の両者のナノ空間分布を、電子顕微鏡を用いた分光分析・回折実験によって評価・比較し、太陽風照射下の鉱物において水生成の活性サイトとして働く格子欠陥を特定することを目的とした。さらに、そうした格子欠陥を形成するに至る太陽風損傷過程をはじき出し点欠陥の形成・拡散・消滅・成長に基づき記述することを通し、小惑星や月の水の生成量やタイムスケールの議論に用いる基礎パラメータを局所構造変化理解の積み上げにより定量決定することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 試料準備

小惑星表層を模擬した鉱物として Mg ケイ酸塩(フォルステライト[Mg₂SiO₄]、直方エンスタタイト[MgSiO₃])の水素イオン照射損傷試料を準備した。また、比較のために平均原子番号は同程度でシリケート特有の SiO₄ 単位構造を持たない酸化物(コランダム, Al₂O₃)についても同様の条

件でイオン照射した試料を準備した。照射表面を含む領域の断面薄膜を集束イオンビームにより作成した。

(2) ナノ電子プローブによる鉱物中の水素 - 欠陥統合解析

研究室所管装置のスクリプト制御や共同設備利用を活用し、電子プローブで試料のナノ領域の二次元グリッド各点から電子エネルギー損失スペクトル(EELS)もしくは電子回折パターンの自動収集を可能とする環境を新たに構築した。また、得られる多次元データセットに対する解析法の検討により、従来得られなかった鉱物中の局在水素および関連構造的欠陥に関する情報の抽出に取り組んだ。これにより、多様な構造要素を持つ種々の鉱物結晶についてそれぞれの損傷・構造破壊過程と、その破壊構造が注入水素に及ぼす化学的影響、およびそれらのカインティクスに関するデータを取得した。

4. 研究成果

(1) 典型的な酸化物構造を持つコランダム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)による水素照射変質について解析を行った。電子線走査とエネルギー損失分光 (STEM-EELS) により取得した多次元データに対して行列分解に基づくスペクトル分離を行い、コランダム中に蓄積した水素を OH 基として検出するとともにそのナノ分布可視化に成功した(図1)。OH 基の形成は、微小亀裂組織と対応しており、また僅かに Al の還元を伴っているようなスペクトルの変化も対応して得られた。一方で、無数のナノボイド組織が見つかった領域においても EEL スペクトルから見積もられる H_2 の存在度は注入した水素量に対して

0.5% 以下であることが算出された。これらの解析から、小惑星表層環境の酸化物においては、水素イオン照射により構成原子のはじき出しおよび水素ガスの蓄積が内部数十~数百 nm 深さで微小亀裂を形成し、そこで形成された不安定表面が水を生成する反応活性サイトとして働いていることが示唆された。

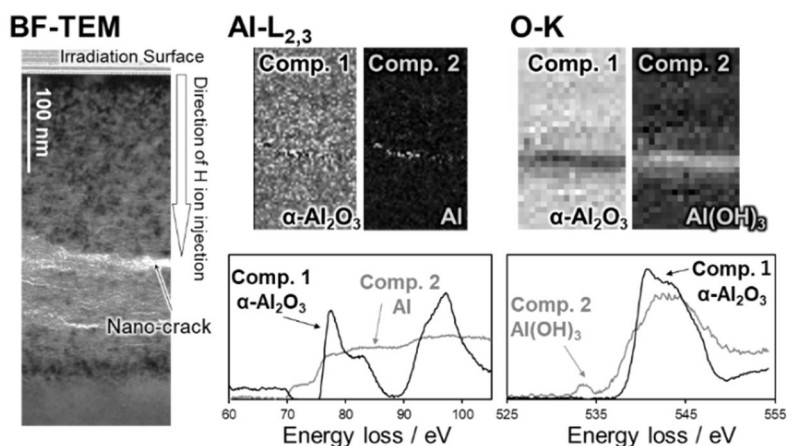


図1 コランダムの水素イオン照射表面近傍断面の分析結果。(左列)透過型電子顕微鏡像。(中列)同領域の分光STEMデータの非負値行列分解を基礎として分離された $\text{Al-L}_{2,3}$ 吸収端スペクトル成分とその空間分布。(右列)同様に O-K 吸収端スペクトルの解析結果。

(2) 主要鉱物であるフォルステライト(Mg_2SiO_4)およびエンスタタイト(MgSiO_3)の照射損傷試料を解析した。比較的単純な構造を持つ酸化物(コランダムなど)と比べて、水形成反応に至る以前の構造破壊プロセスに大きな違いが見られたため、まずその解析に注力した。解析試料は(1)と同様に、単結晶基板に対して水素イオン照射を施した実験試料を用いた。STEM-EELS イメージングの結果、Mg $L_{2,3}$ -edge のスペクトル形状に顕著な変化は見いだされなかった一方で、特にエンスタタイトについて Si $L_{2,3}$ -edge のスペクトル変化からエンスタタイトの骨格を形作る SiO_4 四面体鎖状重合構造に変化が生じて三次元ネットワーク微小クラスターが形成された可能性が示唆された。一方で O K-edge もスペクトル変化が見られたが上記構造とは対応しなかった。これは、注入された H と O との相互作用による結果である可能性があるが、薄膜試料表面の吸着・汚染が影響している可能性も十分に考えられるため、今後試料表面の追加クリーニングを実施した際のスペクトル変化を解析し、試料加工の影響を評価することが必要である。

(3) STEM-EELS に加えて、試料上電子線走査により電子回折パターンを網羅取得することで局所域の原子レベル周期構造の空間変化を捉えることを目指して分析・解析環境を構築した。まず電子顕微鏡のスク립ト制御により試料ドリフトの少ない短時間での分析を可能とすることに成功した。得られたデータからは、疑似的な明視野・暗視野像、局所残留歪み分布の可視化、結晶方位分布、異相ナノ粒子の分布と相同定、が全く同一の領域から取得することが可能となった。この分析手法は小惑星リターンサンプルへの応用にも展開して成果を公表した。現在はさらに、地球内部で生じた局所弾性歪みが残留する試料の研究にも展開している。ナノオーダーの不均質性を捉えるイメージング機能と原子レベル構造パラメータの定量評価とを両立できる点から、この手法が地球惑星物質に広く活用できる有力なツールであることを示すことができた。

さらに当解析を照射損傷鉱物試料に適用することで、Mg ケイ酸塩のみに特有の照射初期圧縮の可能性があること、また、損傷が進むことで短距離構造(SiO_4 , MgO_6)クラスターを保持しつつ中長距離周期を失っていくという損傷過程が明らかとなった。また、直方エンスタタイト試料については、約 10 nm 幅の領域でのみ高温相転移に対応するような周期性の消失可能性を観測した。以上により、エンスタタイトの照射損傷が複合的な過程を経ることを示す一方で、古くからの研究蓄積があるエンスタタイト高温相関係の知見が活用できる可能性も見出しつつある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Igami Yohei, Muto Shunsuke, Takigawa Aki, Ohtsuka Masahiro, Miyake Akira, Suzuki Kohtaku, Yasuda Keisuke, Tsuchiyama Akira	4. 巻 315
2. 論文標題 Structural and chemical modifications of oxides and OH generation by space weathering: Electron microscopic/spectroscopic study of hydrogen-ion-irradiated Al ₂ O ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 61~72
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.gca.2021.09.031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊神洋平、三宅亮
2. 発表標題 ナノ電子プローブによる鉱物の局所歪み計測
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口高明、松本徹、三宅亮、伊神洋平、ほか
2. 発表標題 C型小惑星リュグウから回収された試料の鉱物学的特徴と宇宙風化
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本徹、野口高明、三宅亮、伊神洋平、ほか
2. 発表標題 C型小惑星リュグウ試料に含まれる無水鉱物の宇宙風化組織
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊神洋平、武藤俊介、大塚真弘、瀧川晶、三宅亮
2. 発表標題 宇宙風化の理解に向けた水素/ヘリウムイオン照射アルミナの分析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊神洋平、武藤俊介、大塚真弘、瀧川晶、三宅亮
2. 発表標題 Electron nanoprobe analysis of H ₂ ⁺ /He ⁺ -irradiated alumina to understand the space weathering process
3. 学会等名 JpGU - AGU Joint Meeting 2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------