

非晶質珪酸塩の結晶化前に みられる構造変化について

京都大学大学院 理学研究科
地球惑星科学専攻 鉱物学講座

D1 松野淳也

土山明(京大)、今井悠太(阪大)

小原真司(JASRI/SPring-8)

吉朝朗(熊本大)、北島義則(KEK-PF)



宇宙空間の珪酸塩

若い星の星周環境の宇宙塵(星周塵)

- enstatite (MgSiO_3), forsterite (Mg_2SiO_4), silica (SiO_2),

星間空間の宇宙塵(星間塵)

- **非晶質** (Kemper+ 2004)



赤外線天文観測衛星
あかり (2006-2011)

非晶質

星間空間



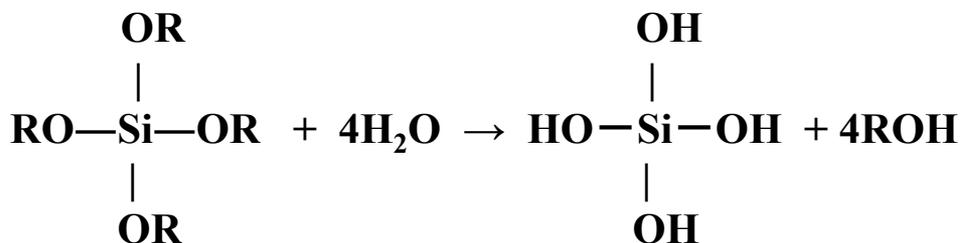
何らかの加熱
を受け結晶化

結晶

星周環境

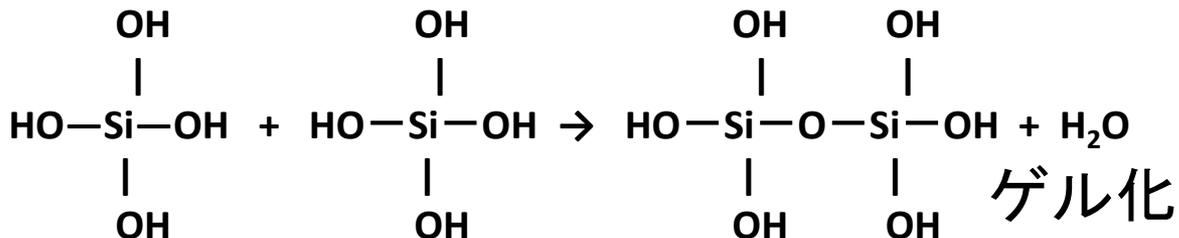
非晶質珪酸塩の準備方法

- ゾルゲル法 (Jäger+ 2003, Murata+ 2007, 2009, Roskosz+ 2009, 2011 Matsuno+ 2012)



ゾル化

(R : $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)



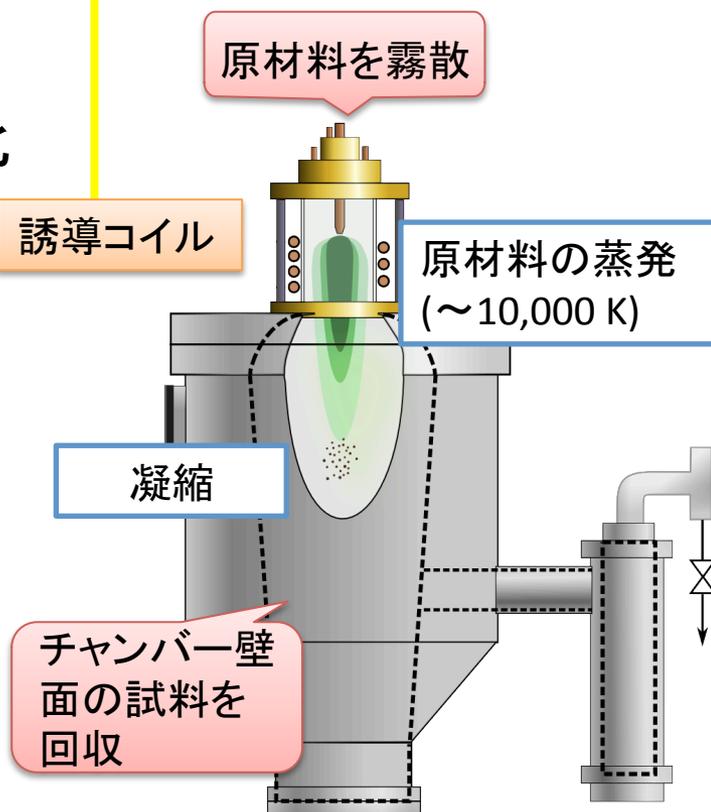
ゲル化

- 熱プラズマ法 (今井 D論, Matsuno+2012, Metsoc.)

- ✓ 原材料を熱プラズマでガス化し凝縮物を得る方法
- ✓ 非晶質・ナノ(~100 nm)粒子の回収ができる

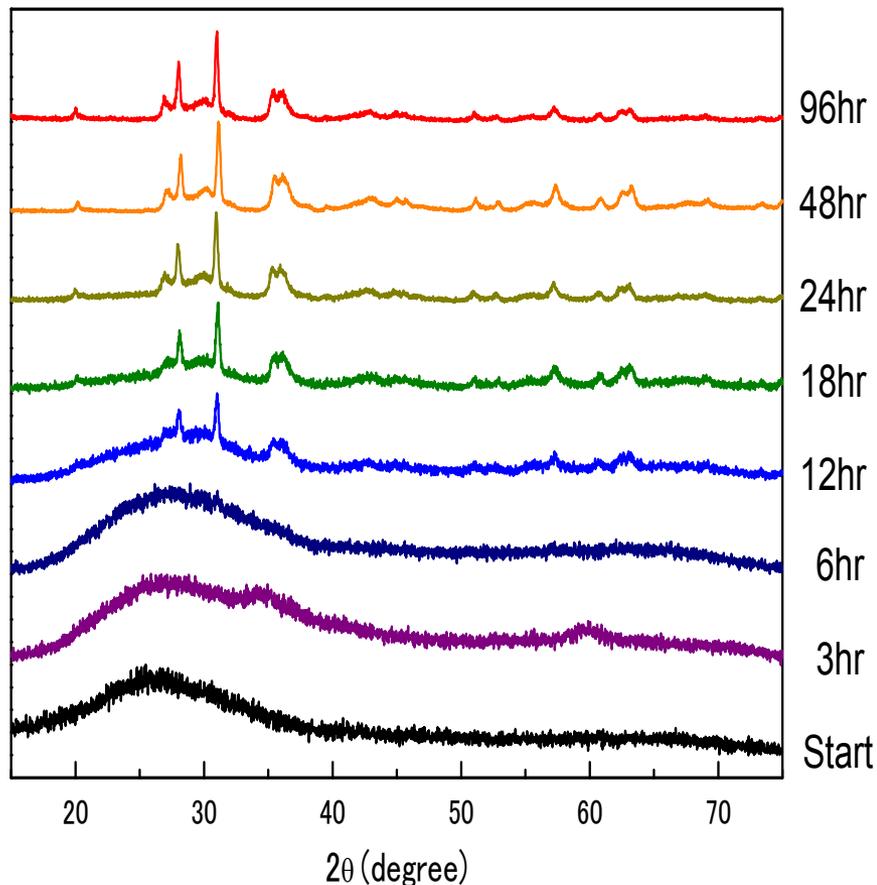
- ✓ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 をエタノール溶媒に分散させ、Ar- O_2 プラズマヘスプレーした(今井, 2012, D論)

- その他: メルト急冷(るつぼの急冷、浮遊法)、スパッタリング、煙粒子



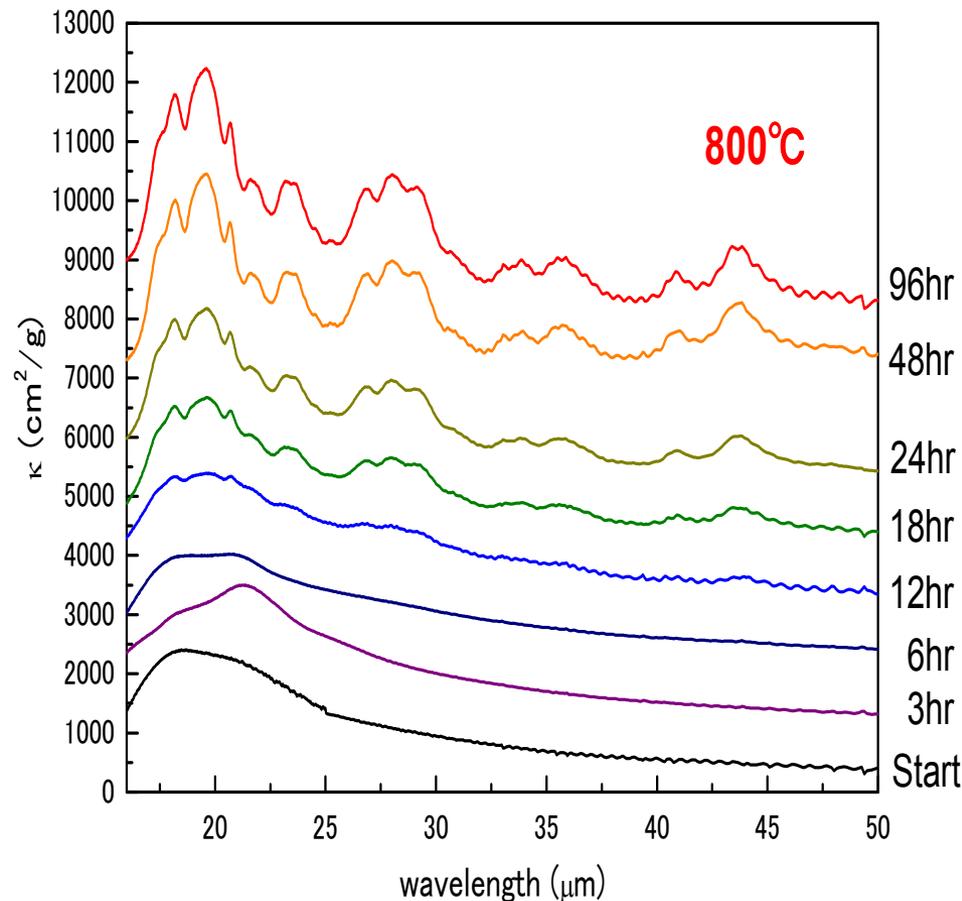
X-ray diffraction: En

800°C



IR-Spectra: En

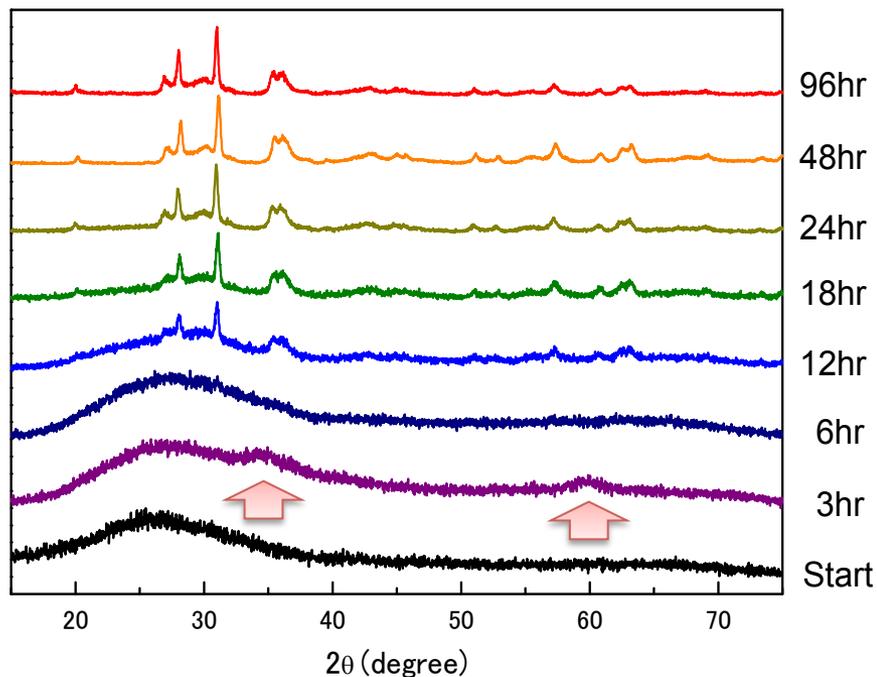
800°C



熱プラズマ法で作成したMgSiO₃, Mg₂SiO₄の非晶質珪酸塩
微粒子(d~70 nm)の加熱結晶化実験・速度論的評価から
星周のダストの結晶加速度・形状を議論 (今井,2012, D論)

X-ray diffraction: En

800°C

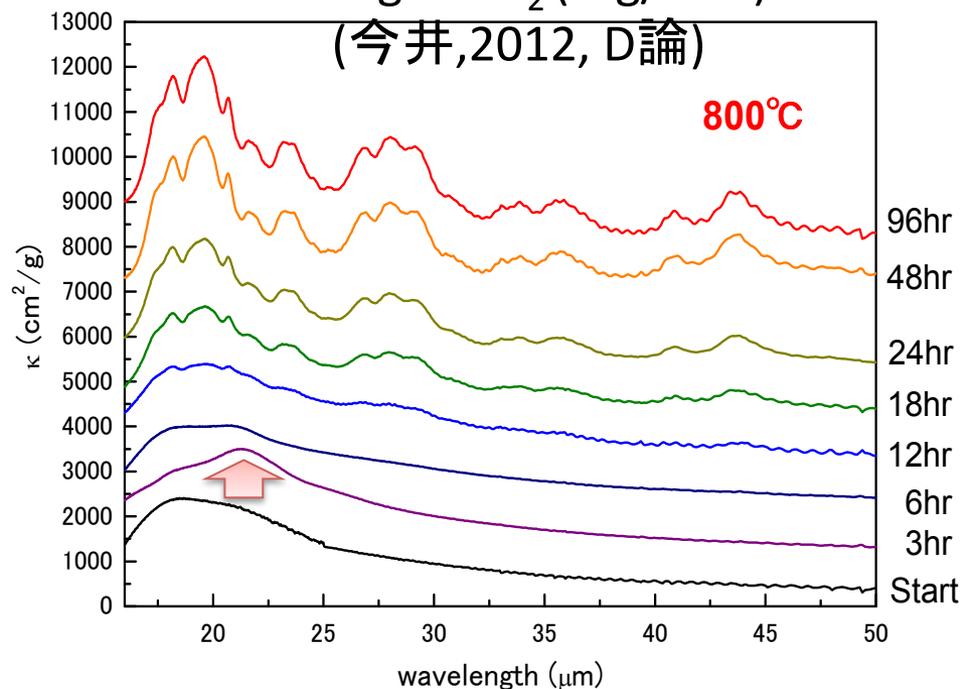


IR-Spectra: En

MgO-SiO₂ (Mg/Si=1)

(今井,2012, D論)

800°C



800°C3hのスペクトルのみ特異
結晶化前の構造変化(非晶質としての?)が起きている?

このような研究報告は前例なし
赤外吸収のスペクトルも変化

- この構造変化はどのようなものか?

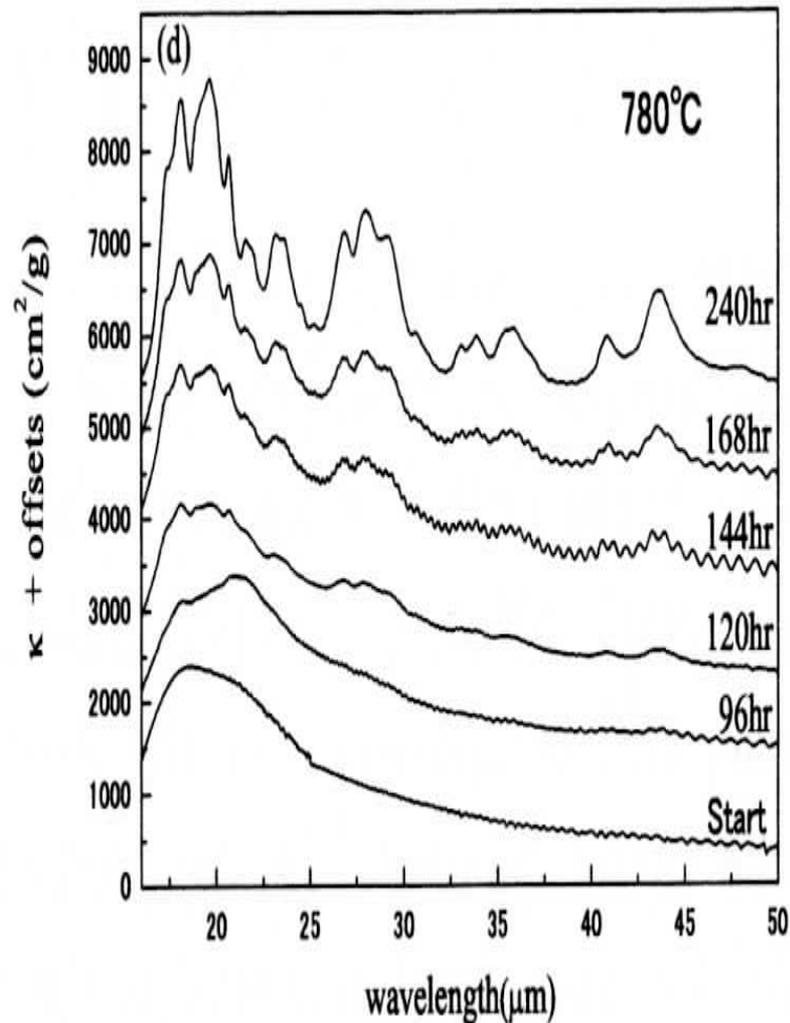
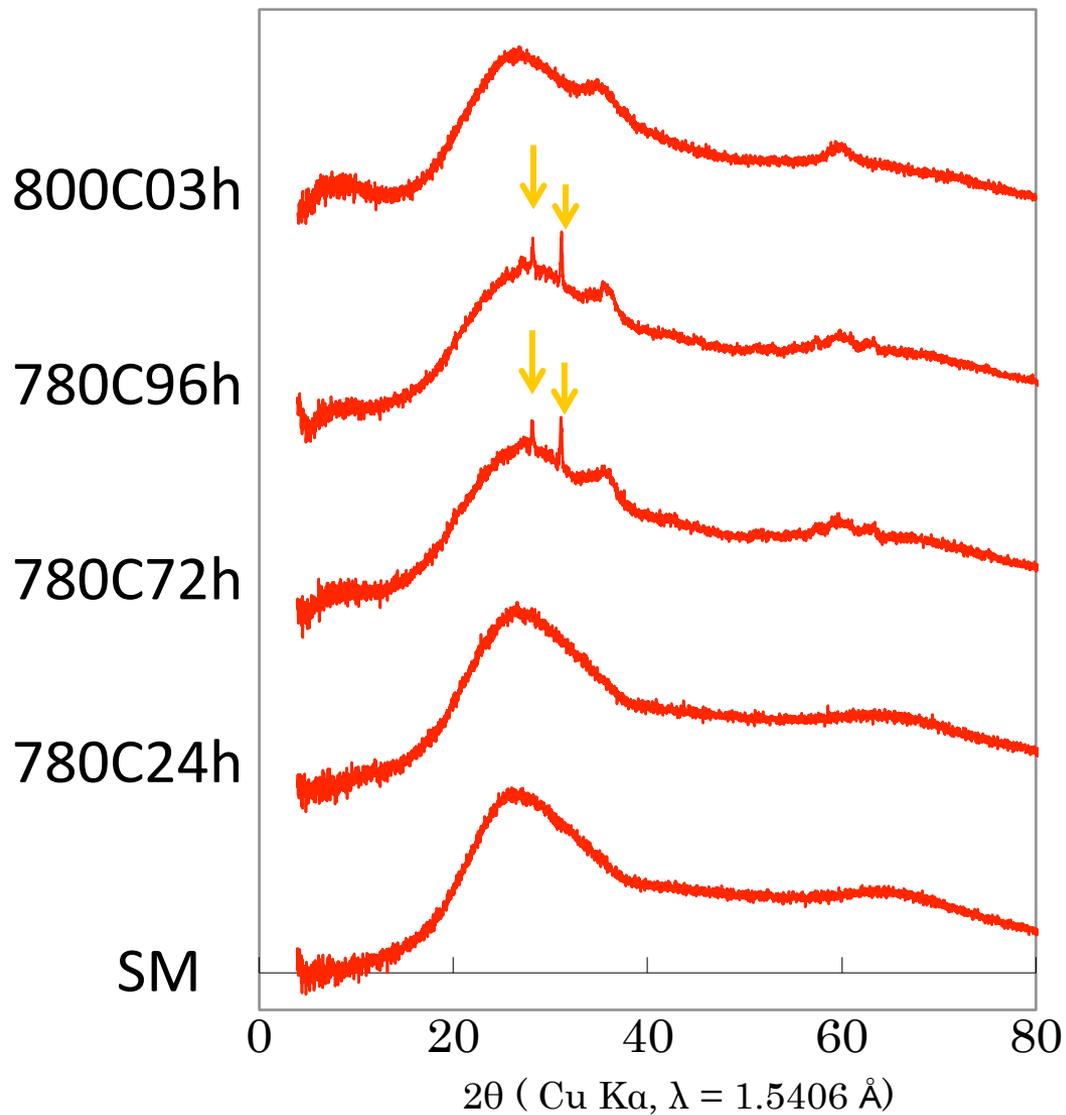
先行研究でも見えているのか?

高エネルギーXRD, EXAFS測定を用いて解析

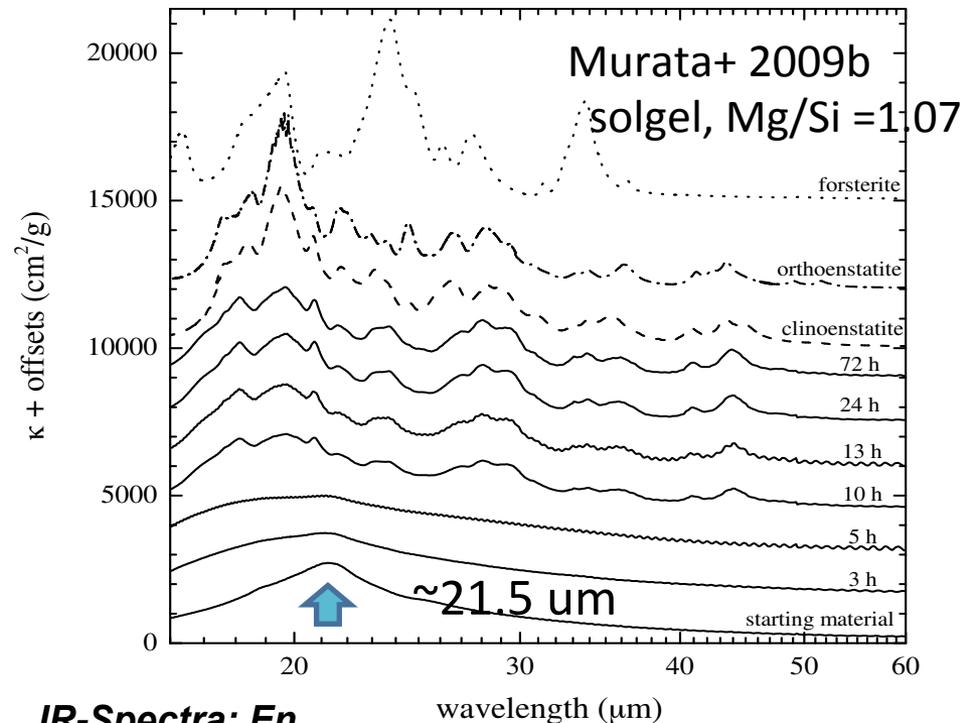
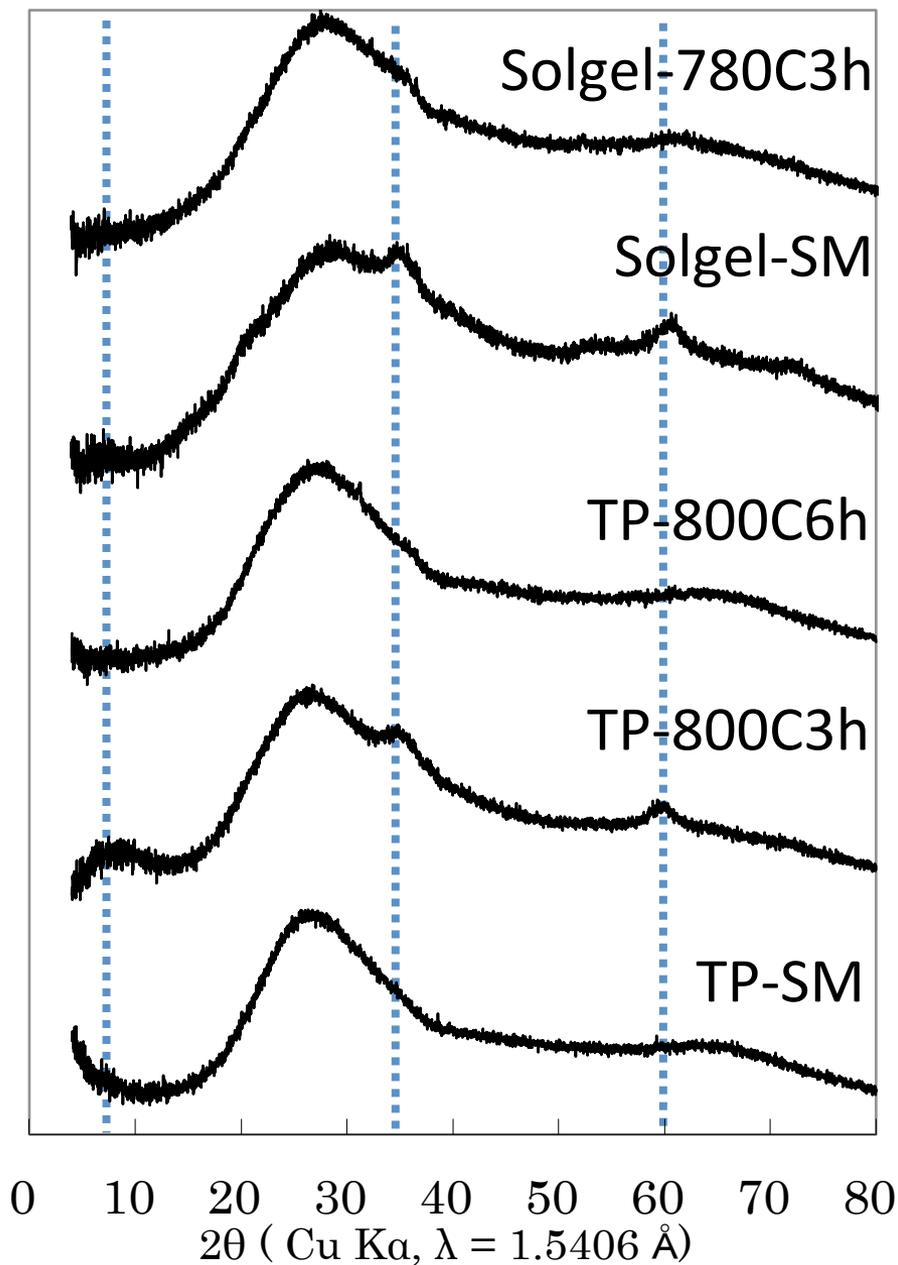
過去の実験のレビュー (熱プラズマ:TP)

MgO-SiO₂ (Mg/Si=1)
(今井,2012, D論)

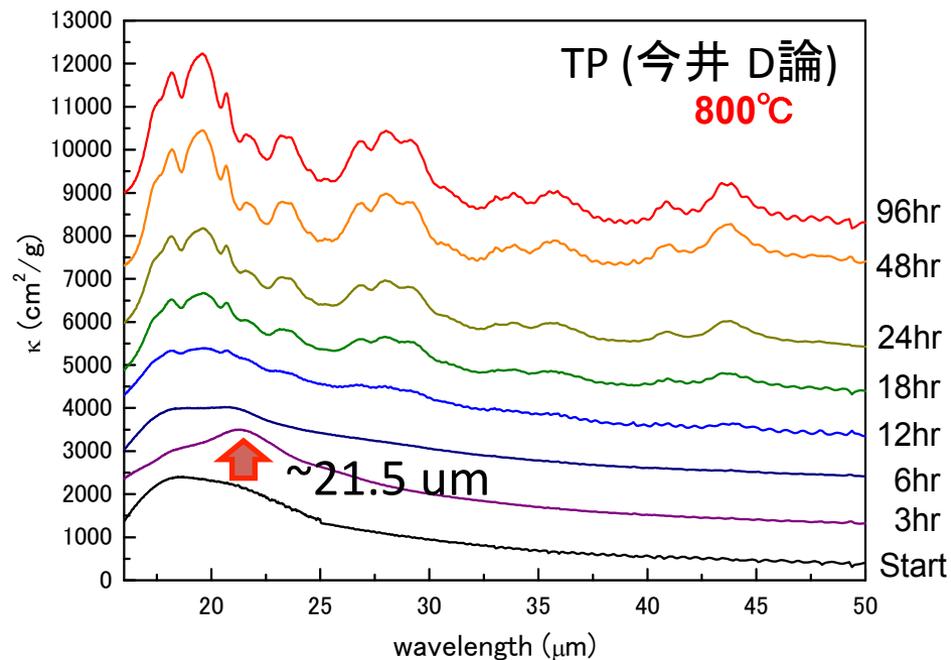
enstatite



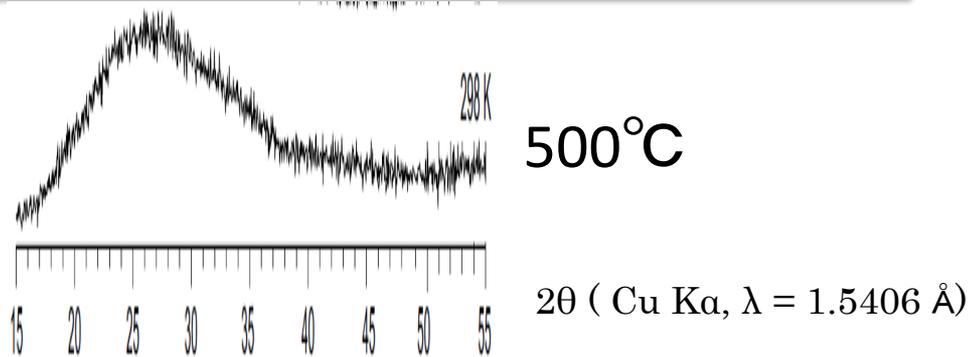
熱プラズマ v.s. ゾルゲル法



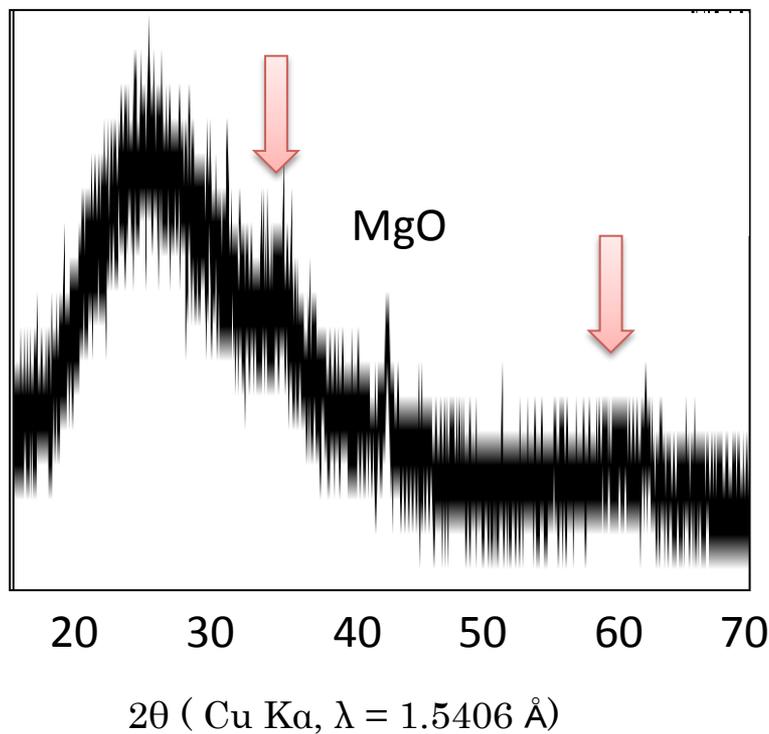
IR-Spectra: En



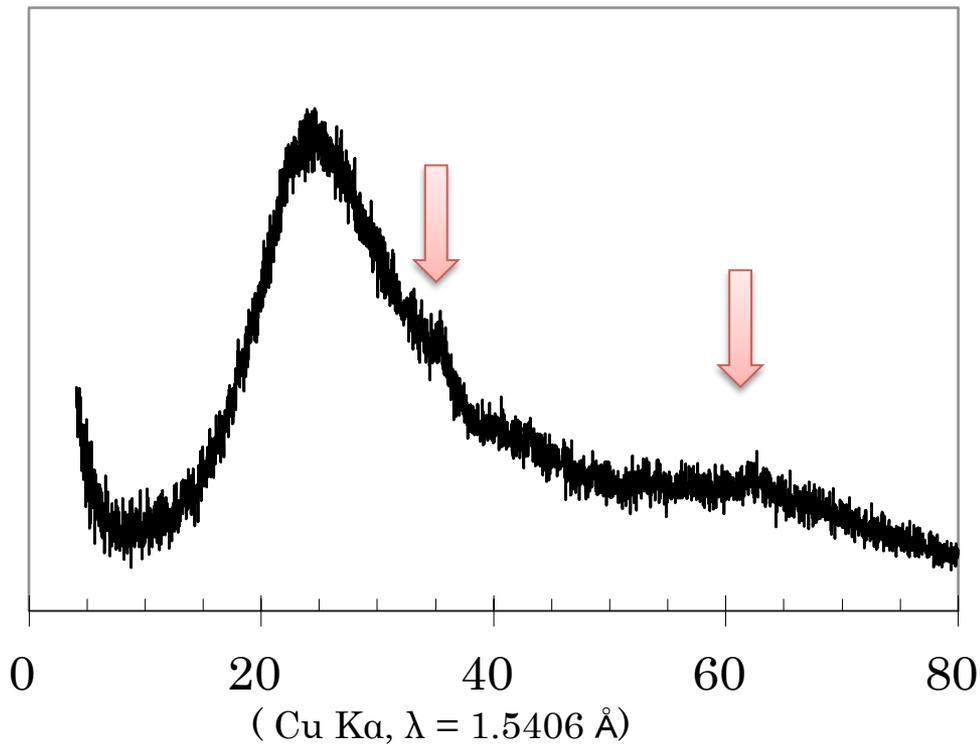
MgSiO₃ glass (solgel) (Roskosz+ 2011, A&A)



MgSiO₃ glass (solgel)
(Douy+ 2011, J. Sol-Gel Sci. & Tec.)



MgO-SiO₂ glass (solgel, Mg/Si=0.66)
(Matsuno+ 2012, ApJ)



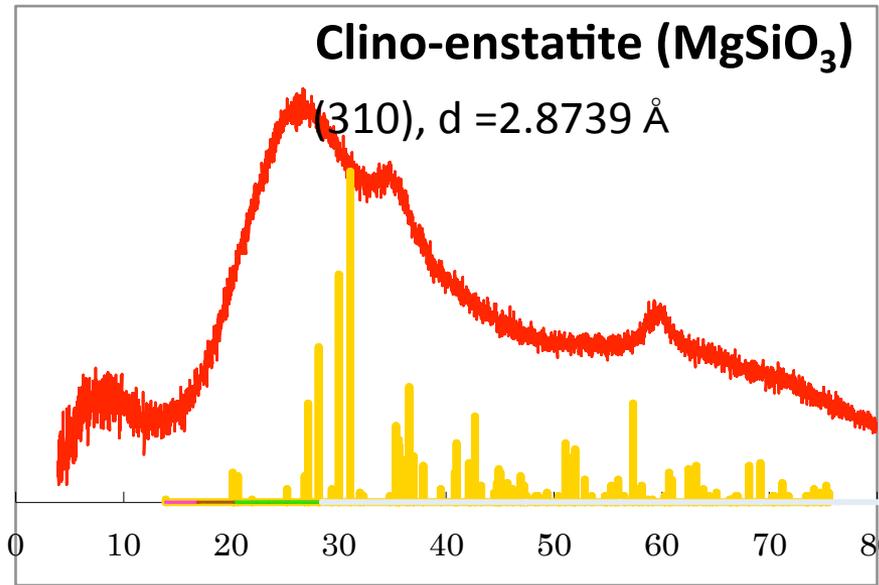
先行研究のまとめ

- 熱プラズマの加熱サンプル、ゾルゲルのサンプルには、 $2\theta = (8^\circ), 35^\circ, 60^\circ$ にブロードなピークあり。
- 様々な加熱温度にもみられる。
- ゾルゲルについては、組成の異なるガラスにもみられる。
- 先行研究では、有機物、水和物の残差ではないかと指摘している(Murata+2009, Matsuno+ 2012)が、特に証拠はない。

主な鉱物と比較 (TP-800°C3h)

Clino-enstatite (MgSiO₃)

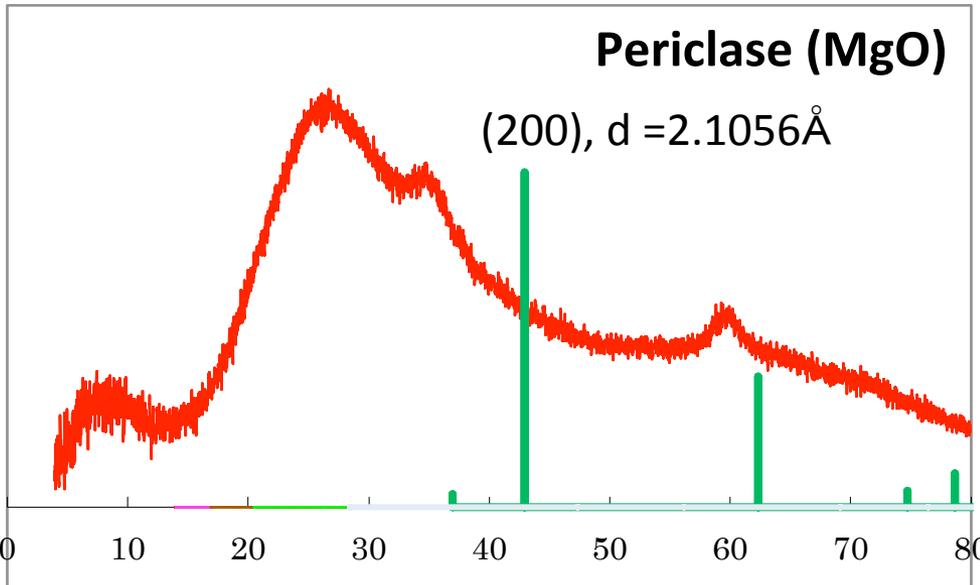
(310), d = 2.8739 Å



2θ (Cu Kα = 1.5406)

Periclase (MgO)

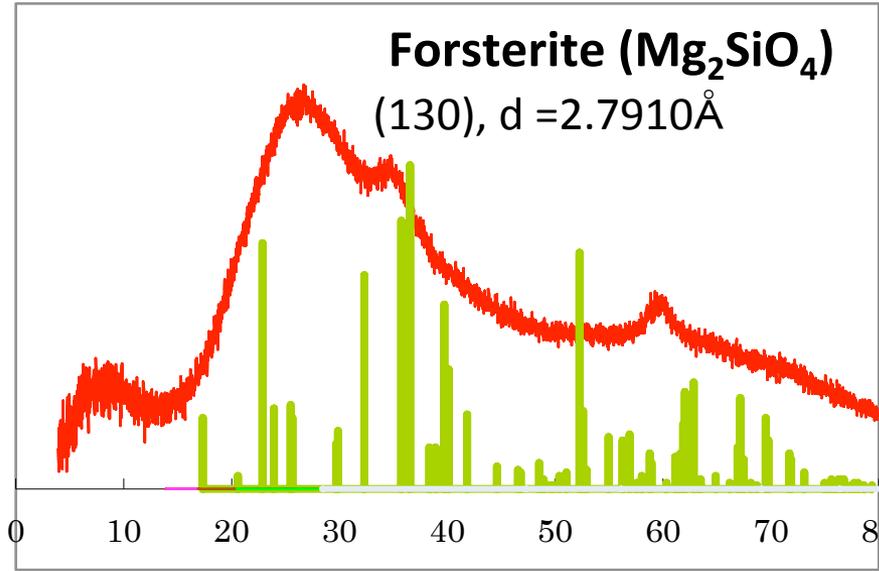
(200), d = 2.1056 Å



2θ (Cu Kα = 1.5406)

Forsterite (Mg₂SiO₄)

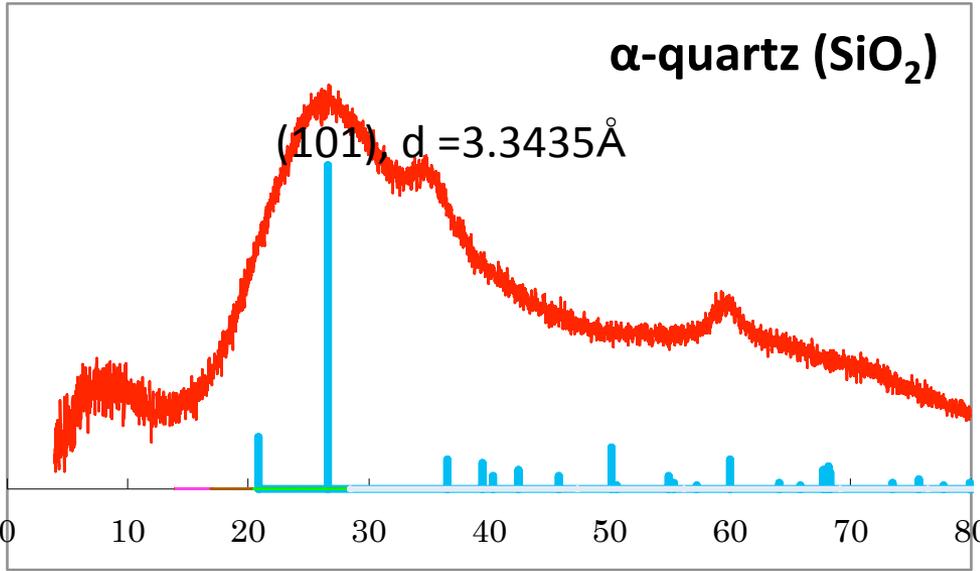
(130), d = 2.7910 Å



2θ (Cu Kα = 1.5406)

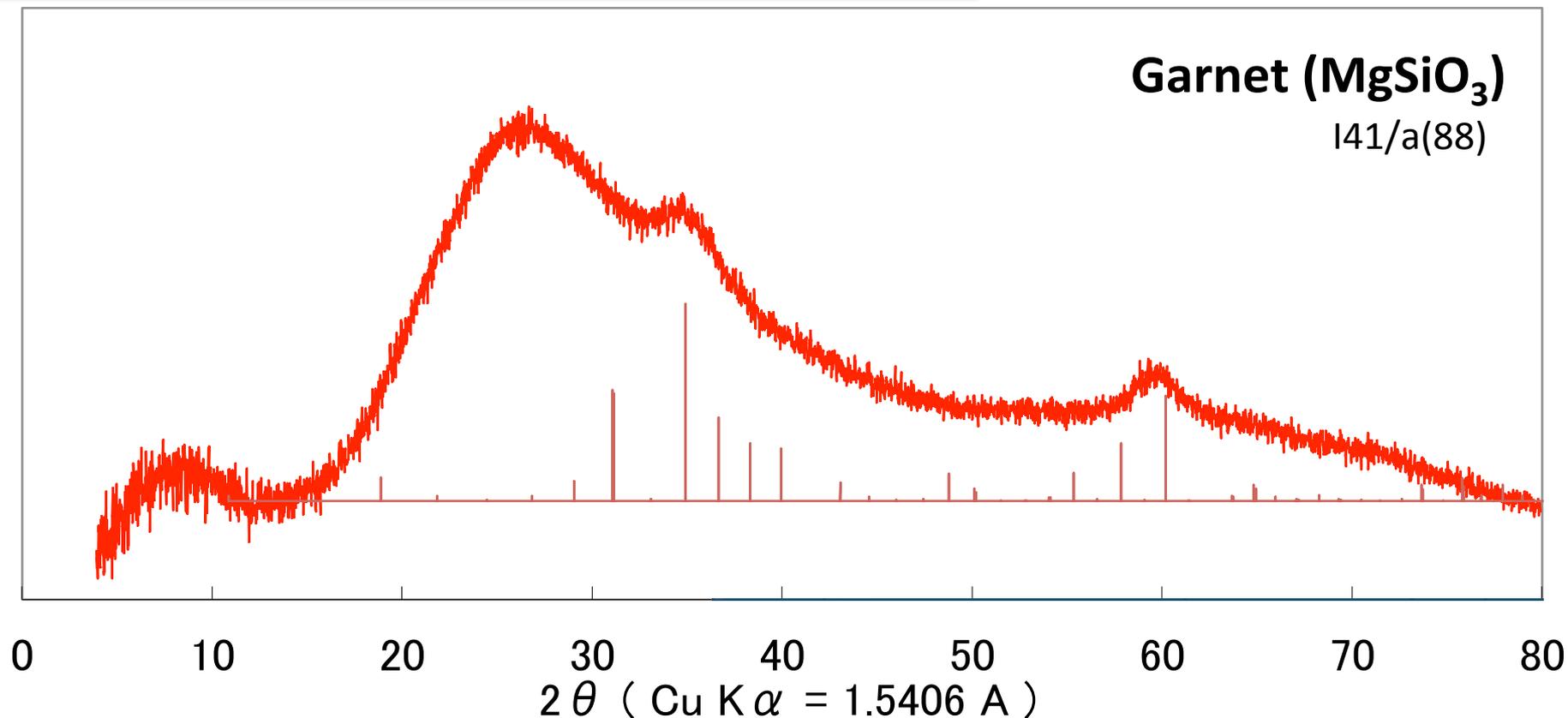
α-quartz (SiO₂)

(101), d = 3.3435 Å



2θ (Cu Kα = 1.5406)

主な鉱物と比較 (熱プラズマ:TP-800°C3h)



高圧相であるGarnet構造のMgSiO₃と似た構造？

その他多形では説明がつかない
(Ringwoodite, Wadsleyite, Akimotoite, Perovskite)

メルトガラスの水熱変成実験
SiO₂-MgO-CaO-Al₂O₃-Na₂O
Solar abundance (Mg/Si = 1.07 mol)

150°C 3 weeks. 野口, D論, 2012
W/R=0.1 wt.

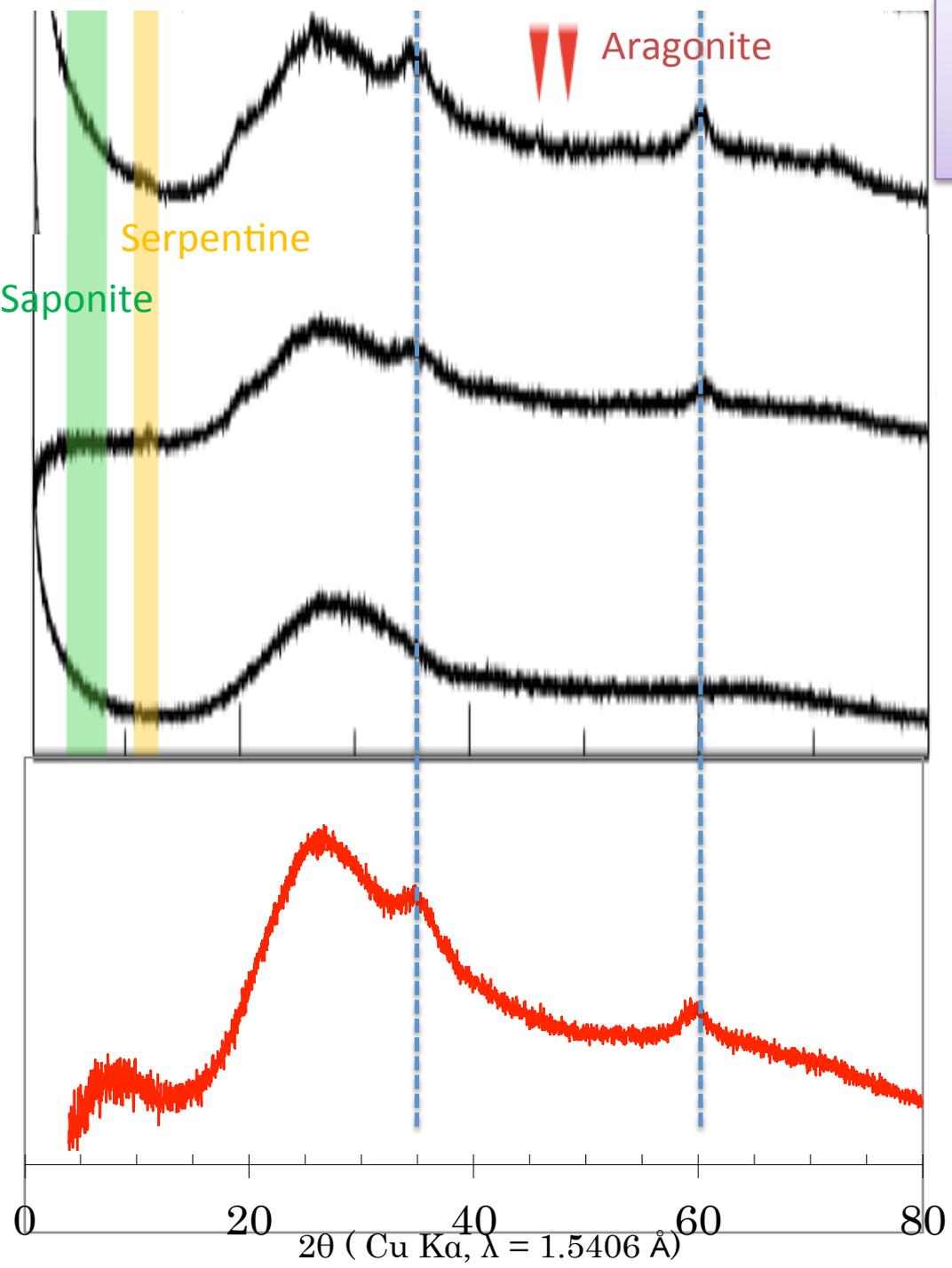
150°C 8 weeks
W/R= 0.1 wt.

Starting
Material

TP試料を作るときに
Mg(OH)₂を使用。水が
ガラス内部に入っていた？
(800°Cだと通常脱水する
はず・・・)

TP-800C3h

MgO-SiO₂ (Mg/Si=1)
(今井, 2012, D論)



非晶質の構造測定

高エネルギーX線回折

- 構造因子($S(Q)$)のフーリエ変換より、二体分布関数 $g(r)$ が求まる

EXAFS (広域X線吸収微細構造) 測定

- EXAFS振動 $\chi(k)$ のフーリエ変換より、分布関数が求まる
- モデル計算のピークフィッティングにより、構造がわかる

$$S(Q) = \frac{\{I_{\text{coh}}(Q) + I_{\text{inc}}(Q)\} - \langle f(Q)^2 \rangle - I_{\text{inc}}^{\text{calc}}(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} + 1$$

$$|Q| = Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Q: 散乱ベクトル, θ : 散乱角
 λ : X線波長

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{n=1}^N \exp(iQ \cdot r_n) \right|^2 \right\rangle$$



フーリエ変換

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin Qr dQ$$

厳密には、部分構造因子 $S_{i-j}(Q)$ から $g_{i-j}(r)$ を求める

$$S_{i-j}(Q) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 (g_{i-j}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr$$

$$g_{i-j}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{\infty} Q(S_{i-j}(Q) - 1) \sin Qr dQ$$

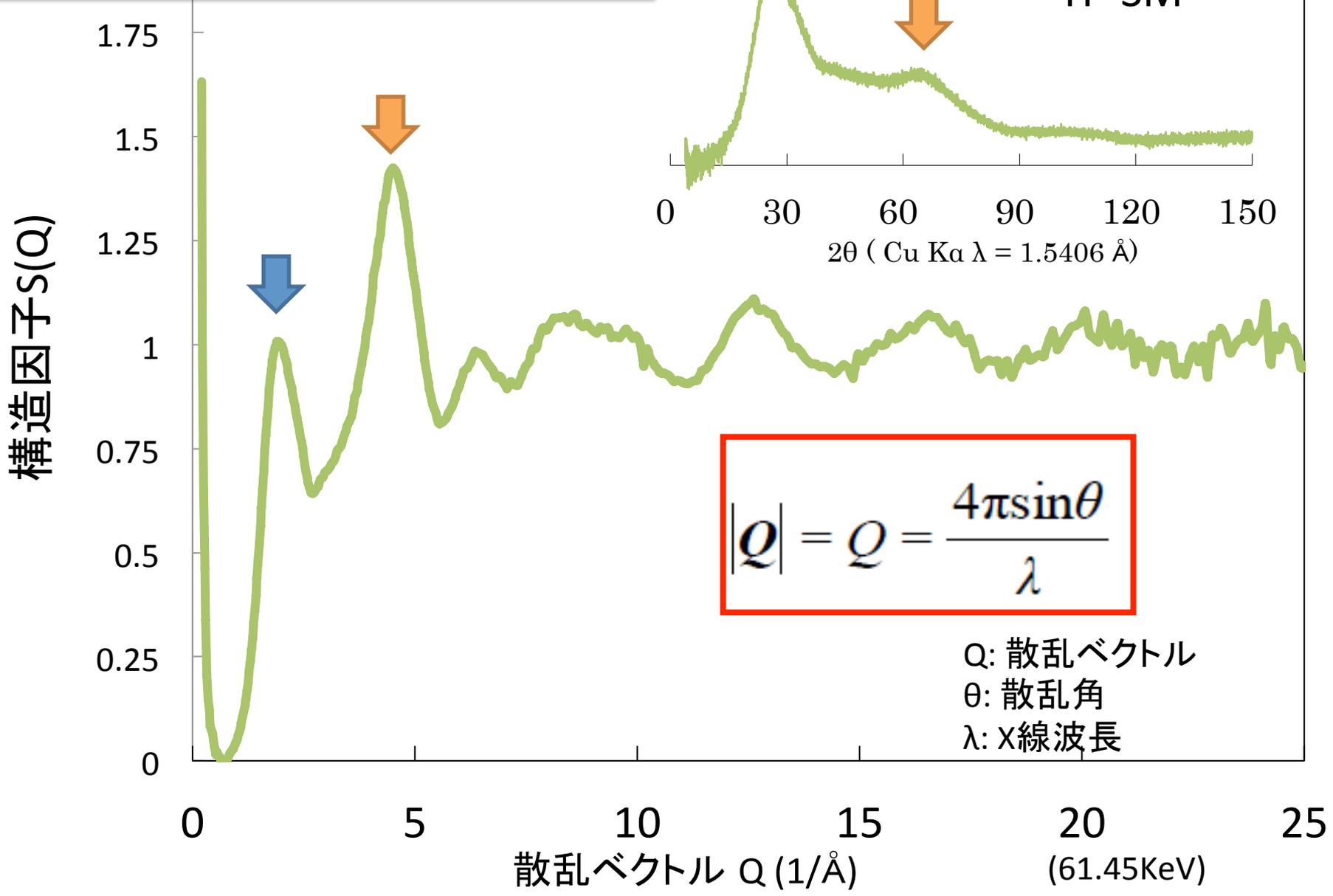
誤差を少なく測定するには、Qの範囲を広く取らないといけない

SPring-8 BL04B2

高エネルギーX線回折ビームライン

$\lambda = 61.45 \text{ keV} = 0.020 \text{ \AA}$ (硬X線)

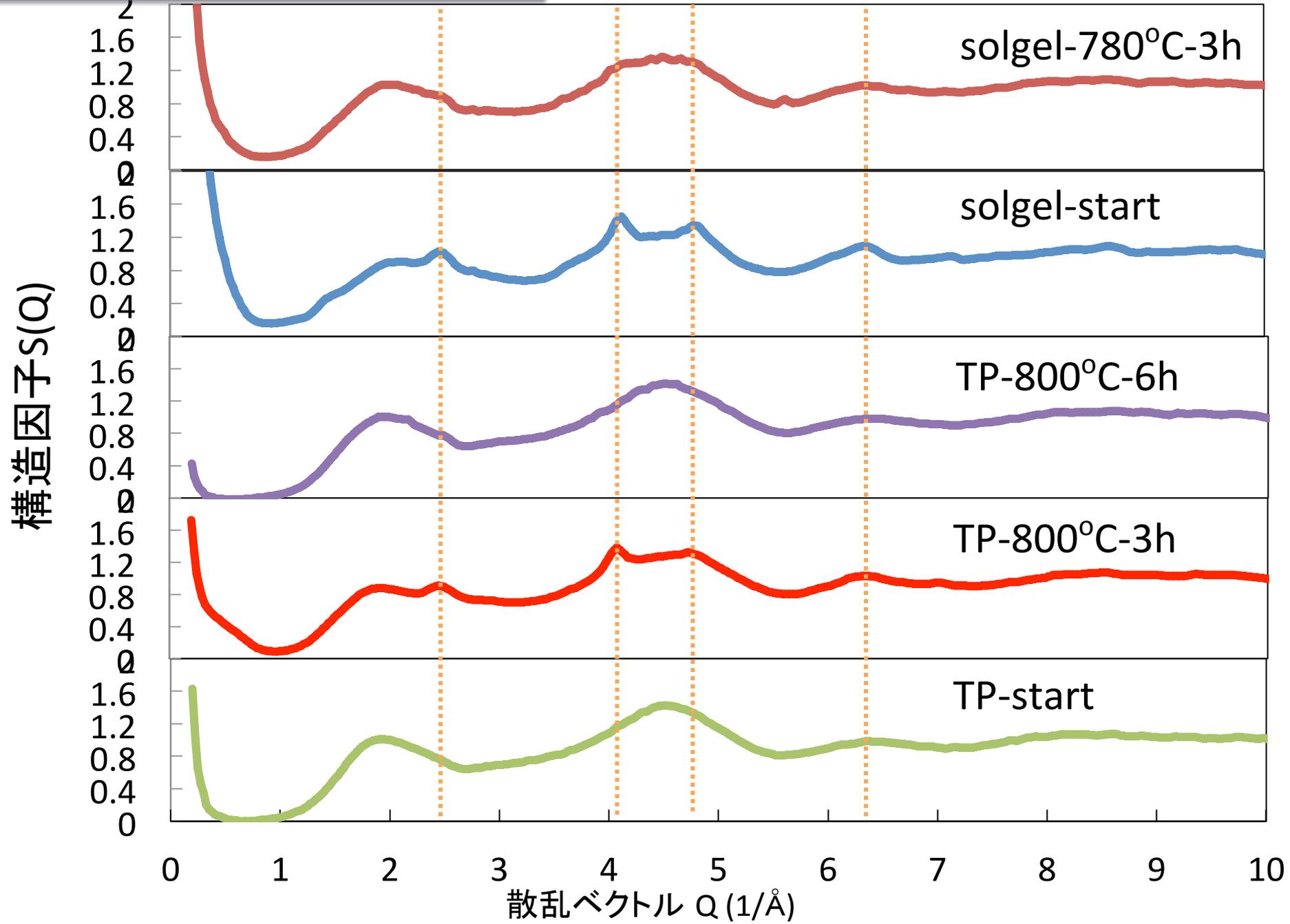
高エネルギーXRD (X線粉末回折)
@Spring-8/BL04B2

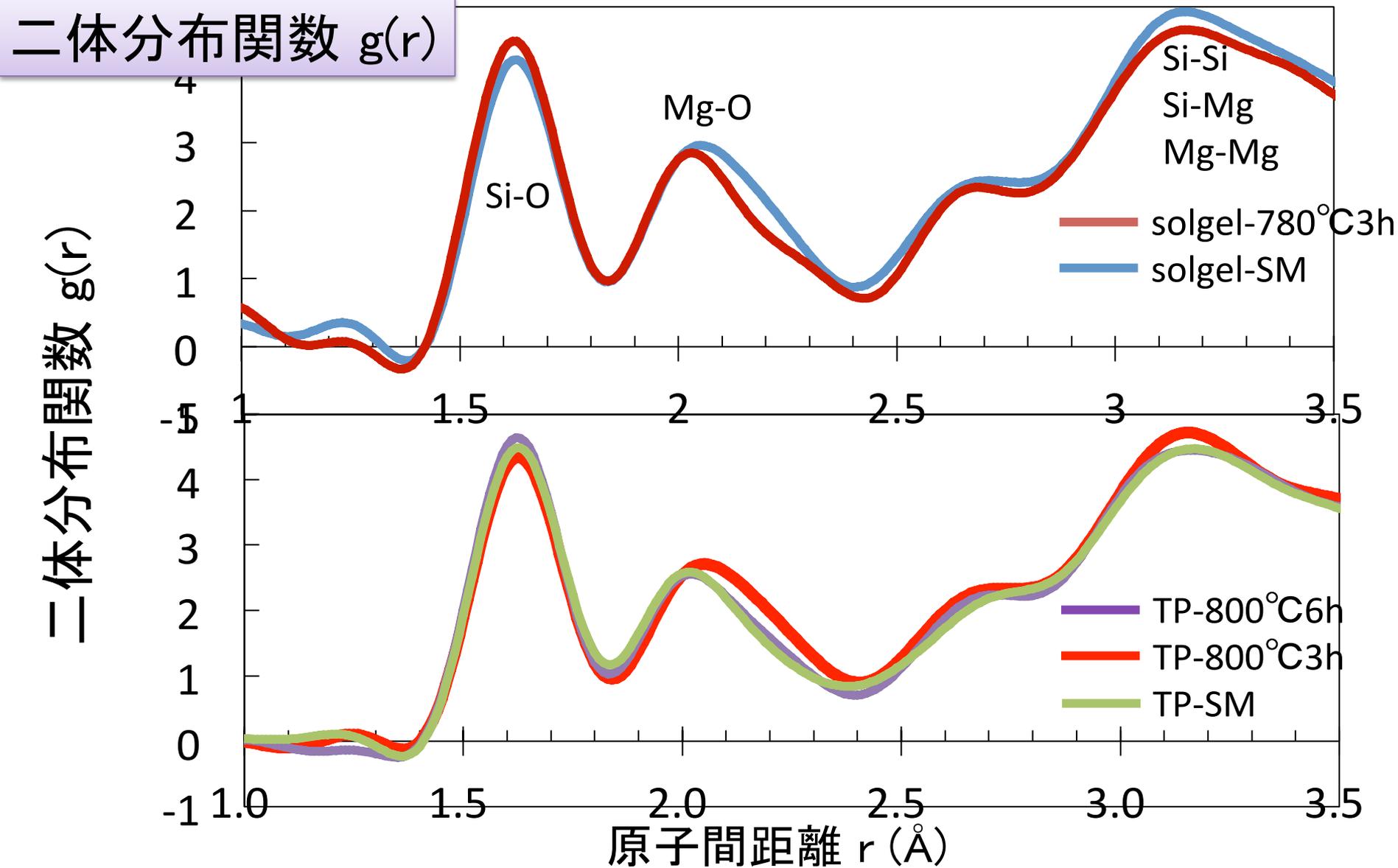


$$|Q| = Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Q: 散乱ベクトル
 θ : 散乱角
 λ : X線波長

高エネルギーXRD (X線粉末回折)





TP-800C3hのMg-Oの結合距離に変化がみられた (2.00 Å => 2.05 Å)
 (但し、6hではSMとほぼ同じに戻った)
 SolgelでもMg-O距離の変化が見られた

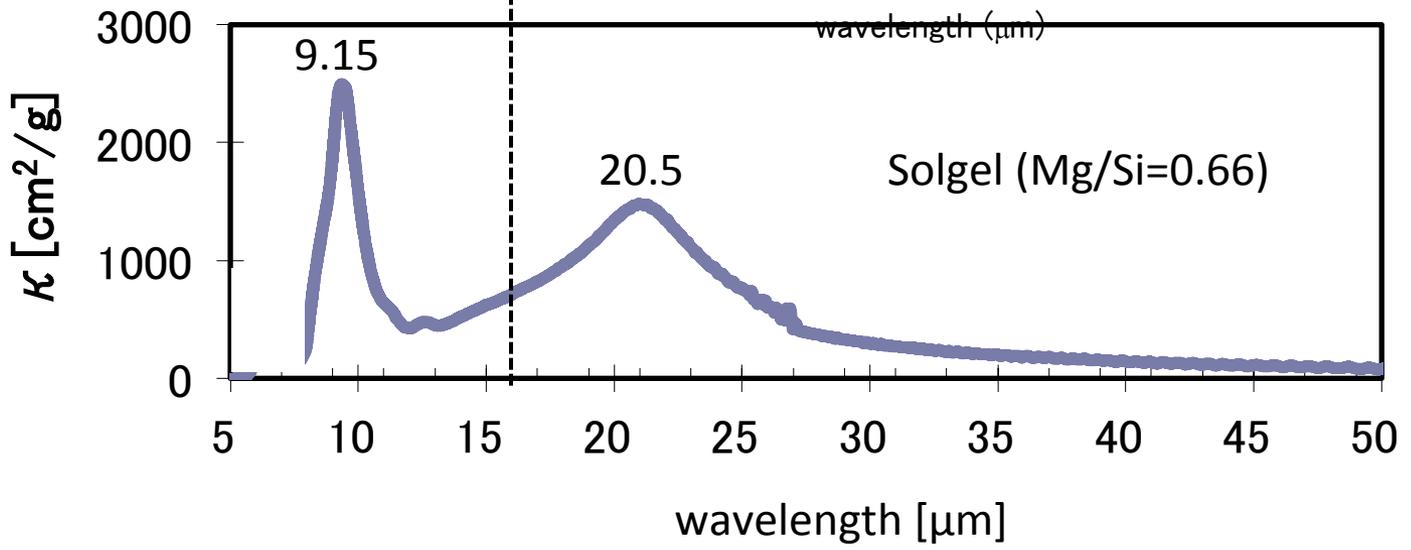
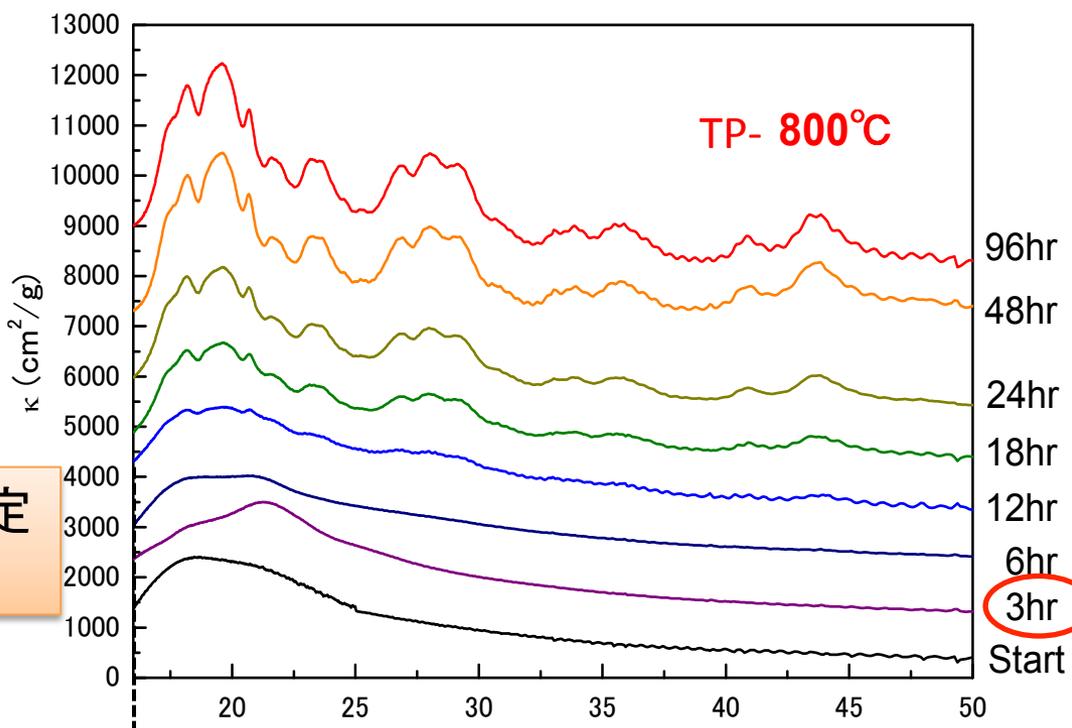
TP, solgelともにみられるXRD, IRの特異なスペクトルはMg-O距離の違いを反映

- garnet(高压相)構造を反映？
- phyllosilicate？

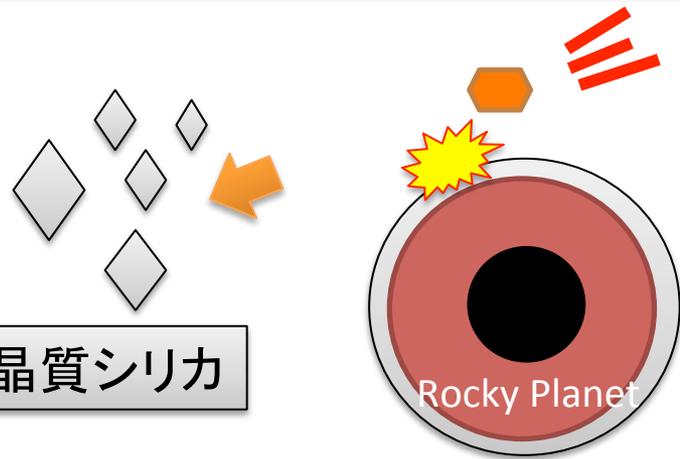
先行研究では遠赤外領域のみで測定
中間赤外はどうか？

遠赤外領域のスペクトルはよく似ている
Solgel試料の中間赤外は、9 μ mにピークを持つ

IR-Spectra: En



9 μm = SiO_2 (cristobalite/tridymite)



分化天体の SiO_2 -richな地殻をはぎ取るような衝突破壊



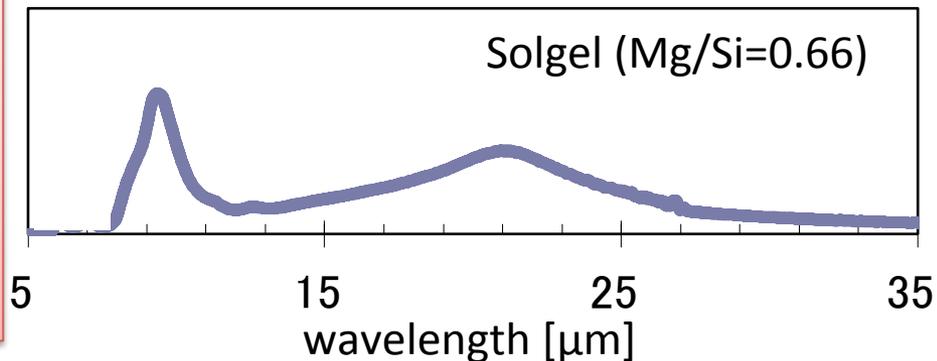
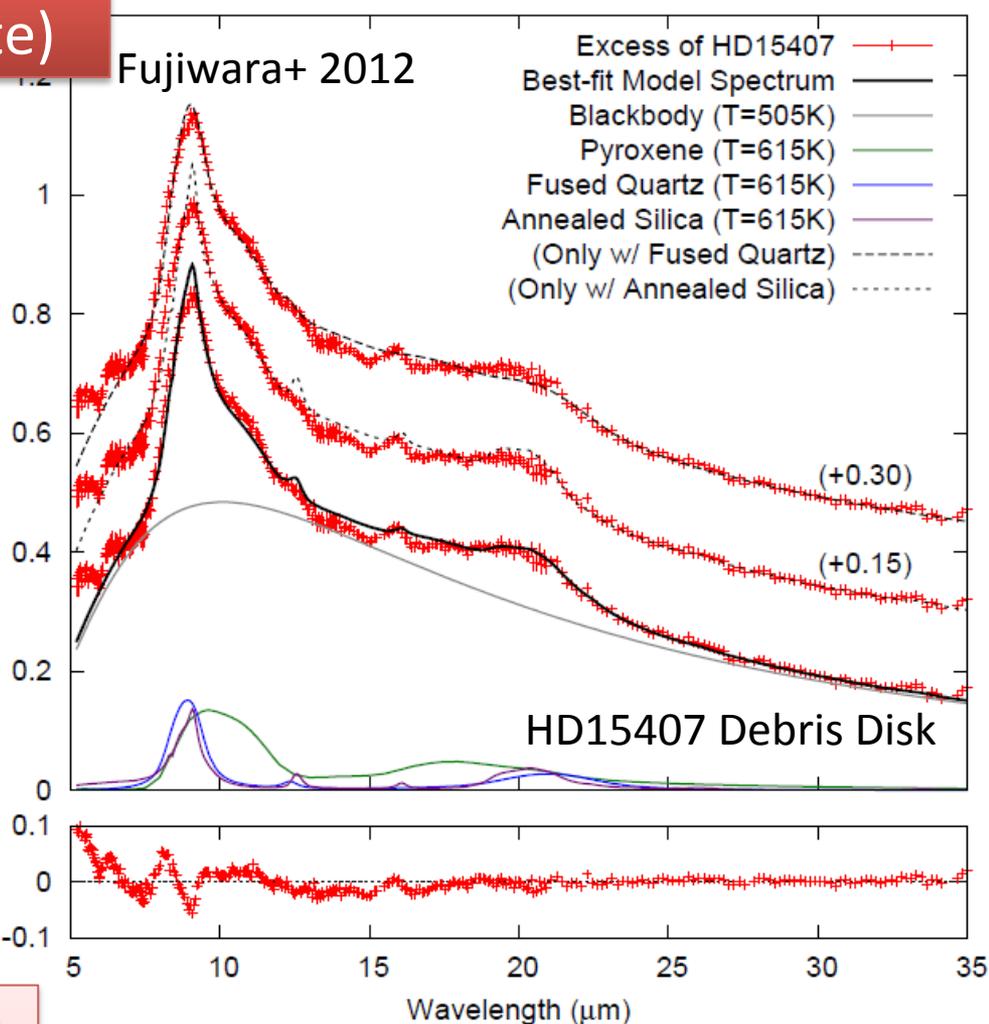
enstatite組成の非晶質珪酸塩でも9 μm にピークをもつ可能性がある

さらに...

=>水和物(含水珪酸塩)?

Fujiwara+ 2012

Excess Flux Density (Jy) + const.



本日のまとめ

- 熱プラズマ法で作成した MgSiO_3 非晶質珪酸塩は、結晶化を始める前段階において一度構造変化をおこし、その後構造が緩和されてから結晶化し始める
- 粉末XRDの結果より、ゾルゲル法で作成した非晶質珪酸塩は、熱プラズマのものが加熱された非晶質構造とよく似ていると示唆される
 - garnet(高圧相)構造を反映？
 - phyllosilicate？
- 高エネルギーXRDより、Mg-Oの結合に起因している可能性が示唆された
- 中間赤外領域では $9\mu\text{m}$ にピークを持つ可能性がある