

# 非平衡凝縮理論から読みとる隕石物質の生成環境

田中 今日子

〈日本学術振興会特別研究員／東京工業大学地球惑星科学科 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1〉

e-mail: kitagami@geo.titech.ac.jp

隕石内にある固体微粒子は、原始太陽系星雲の中で形成されたと考えられている。それらの生成環境を調べることにより、原始太陽系星雲の様々な情報が得られる可能性がある。本研究では最も始原的と思われる難揮発性粒子の起源に着目し、星雲ガスから固体微粒子への凝縮過程について調べた。凝縮核の生成過程を考慮した非平衡凝縮計算の結果、個体微粒子は10万年以上という非常にゆっくりとした冷却時間の環境下で形成されたことが分かった。

## 1. 原始太陽系星雲の情報を保持する始原粒子

隕石は我々が直接手にとって調べられる地球外物質であり、太陽系形成論にとって有力な情報源のひとつである。化学成分が太陽組成と良く似ているコンドライトと呼ばれる始原的隕石の構成物質は、蒸発、凝縮、融解などの高温過程を経て形成された粒子と、高温過程を経なかった微細粒子の集合体（マトリクス）とに分類される。これら構成粒子の起源は、原始太陽系星雲の進化、特に熱史に深く関わっている。すなわち隕石の構成粒子の生成環境を詳細に調べることは、単にその起源を知るためのみならず、原始太陽系星雲のさまざまな情報が得られる可能性がある意味でも重要である。しかし、構成粒子の生成環境は良く分かっておらず、隕石物質の起源と星雲の進化は未だ結び付けられていないのが現状である。

隕石の構成粒子の中で特に高温で凝縮する粒子は、原始太陽系星雲形成初期の情報を維持している。CAI (Ca-Al rich inclusion) と呼ばれる粒子は1600K程度で凝縮する難揮発性の鉱物で主に構成されている<sup>1)</sup>。この始原的粒子であるCAI中には、ごくわずかながら難揮発性金属塊と呼ばれるタン

グステン、オスミウムなどの存在度の少ない難揮発性金属元素から成る微粒子が存在する<sup>2)</sup>。平衡凝縮計算によると難揮発性金属は1800K程度で凝縮するので、これらは太陽組成のガスから一番最初に作られる凝縮物ではないかと考えられている。

このように隕石の高温過程を経た粒子の起源を調べる際の重要なプロセスは「凝縮」である。本研究では隕石内で最も始原的と思われる難揮発性金属塊に着目し、星雲ガスから固体微粒子への凝縮過程について調べた。そして粒子の凝縮温度や冷却時間などの生成環境を明らかにした。

## 2. 凝縮過程

### 2.1. 平衡凝縮と非平衡凝縮

過去において、凝縮過程についての理論的研究の多くは、平衡凝縮モデルが用いられてきた。このモデルではガスと固体間での平衡が成立する温度で凝縮が起こると仮定されている。しかし、現実の有限の時間で冷却する系においては、ガスはすぐには凝縮できず、過冷却状態になる。過冷却状態での凝縮核の生成を考慮したものが非平衡凝縮モデルである。本研究では核生成理論に基づいた非平衡凝縮計算を行った。

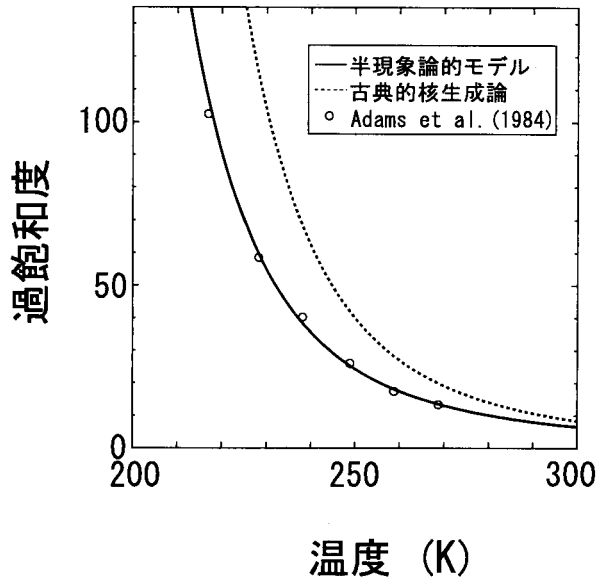


図1 一定の核生成率 ( $=1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ) の実現に必要な過飽和度と温度の関係. 丸印はノナン ( $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ) の実験結果で<sup>6)</sup>, 実線と点線はそれぞれ半現象論的核生成モデルと古典的核生成論の結果を示す.

## 2.2. 核生成率の精密化

前述したように、非平衡凝縮では、ガスから凝縮核が作られる核生成過程が重要である。従来、核生成理論としては古典的核生成理論<sup>3)</sup>が用いられ、天文の分野でも広く適用されてきた。しかし、この古典的核生成理論を用いることには批判も挙げられている<sup>4)</sup>。それは、古典的核生成理論から得られる核生成率が実験値から得られるものと数桁から10桁程度もずれているからである。

一方、実験値を良く再現する高精度の核生成モデルが1991年に提案された<sup>5)</sup>。このモデルは半現象論的核生成モデルと呼ばれ、古典的核生成理論をガスの第2ビリアル係数を用いて補正したものである。実験値と理論値の比較例を図1に示す。ある一定の核生成率の実現に必要な過飽和度（分子の分圧/平衡蒸気圧）と温度の関係を表す。図より、半現象論的核生成モデルは古典的核生成理論に比べ実験の値を良く再現していることが分かる。

図1の古典的核生成理論から予想される、必要とされる過飽和度のずれは核生成率では10桁程度の誤差に対応する。これに対し、半現象論的核生成モデルでは、核生成率の誤差は1桁以内である。核生成率が得られている実験はいくつかの揮発性物質に限られてはいるが、このモデルはそれらの再現にも成功している。従って、粒子の非平衡凝縮過程を定量的に論じる場合、この高精度の核生成モデルが非常に有効である。

先に述べたように、半現象論的核生成モデルではガスの第2ビリアル係数が必要となる。一方、我々が調べたい物質である難揮発性金属元素にはビリアル係数のデータがなく、このモデルをそのまま適用することができないと考えられていた。しかし、我々は第2ビリアル係数が2原子分子の化学ポテンシャルと関係していることに着目し、2原子分子の化学ポテンシャルを直接理論計算することで、この高精度の核生成モデルの適用を可能にした<sup>7), 8)</sup>。

### 3. 非平衡凝縮計算

#### 3.1. 非平衡凝縮の様子

2.2 で述べた核生成率を用いて難揮発性金属元素の非平衡凝縮過程を調べよう。難揮発性金属は原始太陽系星雲内での一番初めの凝縮物と考えられる。よって本研究では、初めに不純物がない場

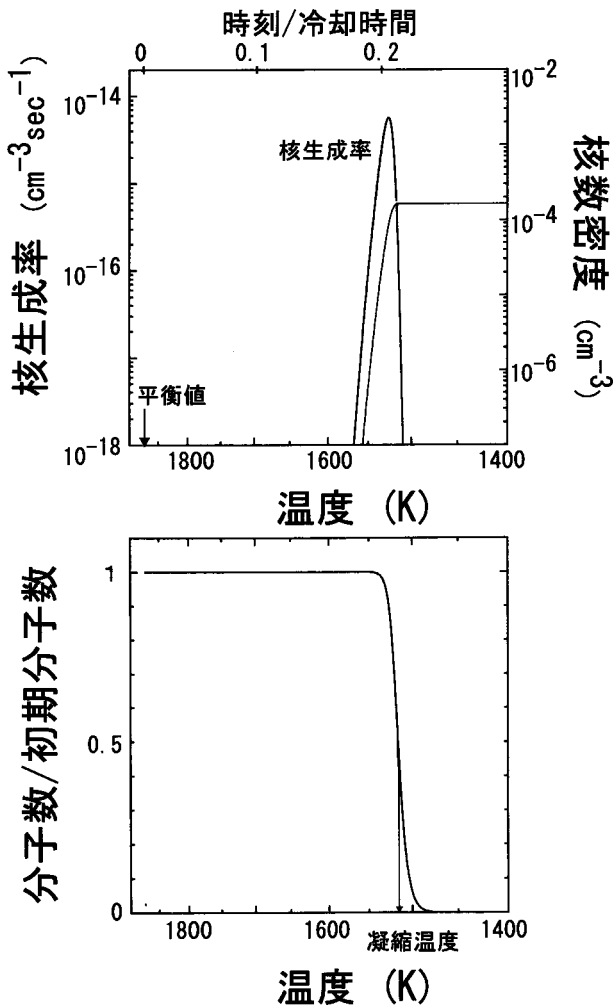


図2 タングステンの凝縮の様子 (冷却時間が10万年, 全圧が $1 \times 10^{-5}$ 気圧の場合)。核生成率 (黒線), 凝縮核の数密度 (青線), 及び分子数密度を温度 (又は時間) の関数として表わす。

合 (いわゆる, 均質核生成の場合) における難揮発性金属の凝縮を考える。このとき系の冷却時間はパラメータとする。ある核生成率で作られた凝縮核は, ガス分子を集めて成長していく。その結果, ガス分子は消費され, 凝縮が進行していく<sup>9)</sup>。

難揮発性金属の代表として, 冷却時間が10万年の場合のタングステンの凝縮の結果を図2に示す。全圧は原始太陽系星雲の1AU付近で考えられる標準値 ( $1 \times 10^{-5}$ 気圧) を用い, タングステンの存在度は太陽組成での値を採用した。図は核生成率, 凝縮核の数密度, 分子数密度が温度 (又は時間) により, どのように変化するのが示されている。平衡凝縮理論から予想される温度 (1870K) では凝縮が起きず, 過冷却状態に入り, そこから1600K程度まではほとんど核生成は起こらない。1500K程度になると核生成率は一気に上昇する。生成された凝縮核は, 分子の衝突付着により急激に成長し, その結果, 分子の量は激減し, 凝縮が完了する。

分子の量が半分になる温度を凝縮温度と定義すると, この場合1520Kである。つまり, 平衡値に比べ350Kも下がって凝縮が起こったことになる。この平衡値からの大幅な減少はタングステンの存在度が少ないため, 分子同士の衝突が起こりにくく, 核が作られにくい為に起こると考えられる。一方, 凝縮の結果作られる粒子の最終半径も得られる。凝縮が起こっている間, 凝縮核同士の衝突はほとんど起こらず, 凝縮核は分子との衝突付着により成長する。この場合, 凝縮が完了した時点の粒子の半径は0.02ミクロンになる。

#### 3.2. 凝縮温度

平衡凝縮理論における凝縮温度は冷却時間に依らず一定であったが, 非平衡凝縮理論から得られたものは冷却時間により変化する。図3はタングステンの凝縮温度が, 冷却時間によりどのように変化するかが示されている。凝縮温度

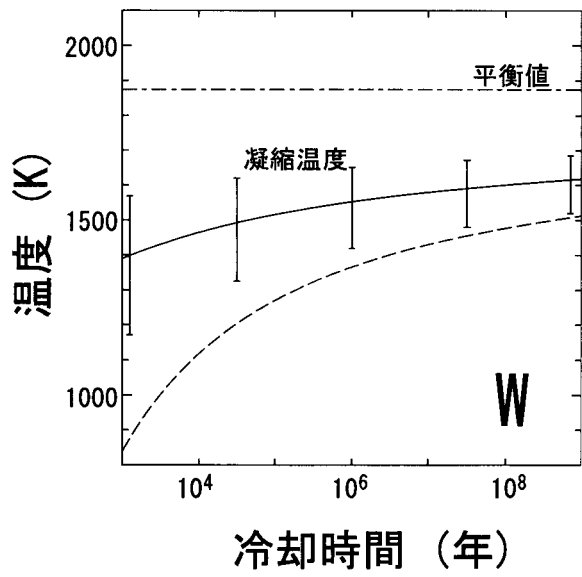


図3 実線は本研究で得られたタンゲステンの凝縮温度。凝縮温度は冷却時間に依存し平衡凝縮温度から大きく減少する。点線は比較のために示した古典的核生成論を用いた場合の結果。

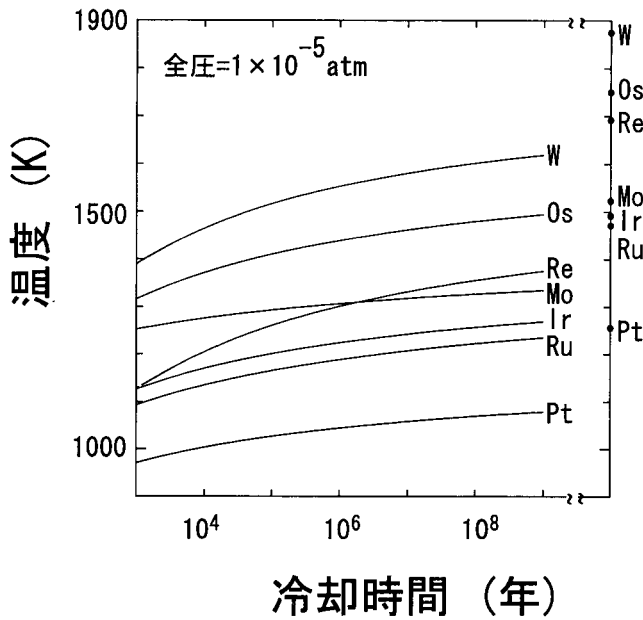


図4 様々な難揮発金属元素の凝縮温度。右軸に各元素の平衡凝縮温度を示す。

は冷却時間が長くなると平衡値に近づく。しかし、 $10^9$ 年という非常に長い冷却時間に対してもまだ300Kの差がある。これは原始太陽系星雲の密度が小さいため、冷却時間が非常に長い場合でも依然核が作られにくいことを示している。又、図内の誤差棒は2原子分子の化学ポテンシャルの誤差から来るものである。この誤差を考慮しても、平衡値からの大幅な減少は有意である。

本研究では核生成を解く際、高精度の核生成モデルを用いた。比較のために古典的核生成率を用いた場合の結果を図の点線に示す。2つの核生成モデルの結果は100K以上も差がついていることが分かる。古典的核生成論を用いた場合、高精度の核生成モデルを用いた場合に比べて粒子のサイズはそれほど変わらないが、凝縮温度が大きく変わることが分かった。

様々な難揮発性金属元素について計算し、得られた凝縮温度を図4に表す。これは全ての金属元素が独立に凝縮した場合の結果である。右軸に各元素の平衡凝縮温度を示す。図より、凝縮の順序は平衡凝縮理論から得られるものと大きく変わらないが、凝縮温度は平衡値に比べて全体的に200Kから500K程度下がる事が分かる。

### 3.3. 粒子サイズ

様々な難揮発性金属元素に対する粒子の最終半径の計算結果を図5に表す。粒子サイズは冷却時間によって大きく変化し(ナノメートルからミリの範囲)、長い冷却時間に対して大きくなる。また、粒子サイズは存在度の少ない金属(W, Os)の方が存在度の大きな金属(Mo, Ru)よりひと桁程度小さくなる。

一方、隕石内で見ついている難揮発性金属塊の粒子サイズは0.05-5ミクロンの範囲にある<sup>2)</sup>。本研究の計算結果と比較すると、サ

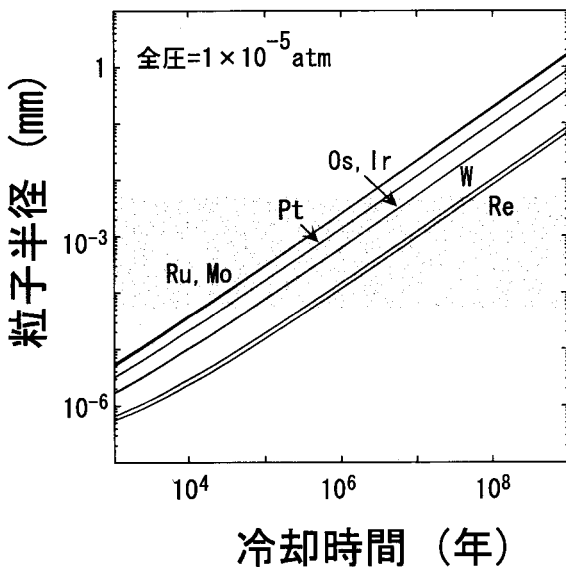


図5 難揮発性金属元素から成る粒子の最終半径。青色の領域は隕石中で見つかっている難揮発性金属塊のサイズの範囲を表す。

ブミクロンより大きい粒子を作るために、およそ10万年以上という非常にゆっくりとした冷却時間が必要であることが分かる。今回示した非平衡凝縮計算の結果は冷却時間だけでなく圧力にも依るが、結果が冷却時間と分子間の衝突時間との比によりスケールされることから、圧力が変わった場合も簡単に予想できる。例えば圧力がひと桁高い場合は、冷却時間がひと桁大きい場合に対応している。すなわちこの場合、難揮発性金属塊を作るために必要な冷却時間は1万年である。

#### 4. まとめと議論

本研究では隕石内で見つかっている難揮発性金属塊の起源に関連し、原始太陽系星雲内の非平衡凝縮計算を行った。その結果、凝縮温度が平衡値より200Kから500K程度も大きく下がること分かった。また、凝縮核のサイズとの比較から、難揮発性金属塊がおよそ10万年以上という非常にゆっくりとした冷却時間の環境下で形成されるこ

とが分かった。

ではこの結果をもとに、原始太陽系星雲内での難揮発性金属塊の形成について考察しよう。原始太陽系星雲形成後の初期の段階において、星雲ガスは中心星方向への降着による重力エネルギーの解放により、温度が高くなる。中心星方向への降着期間は10万年から100万年のオーダーであり、その間徐々に降着率が減少していくと考えられる。この時代の星雲の温度はガスの降着率や面密度の不確定性のためはっきりしていないが、1AU以内では1000Kよりも高くなると見積もられている<sup>10)</sup>。もし、星雲の一部で最高到達温度が2000K程度まで上昇すれば、星雲ガス内のダスト成分は完全蒸発しているだろう。中心星方向への降着期間を冷却のタイムスケールとみなせば、本研究で得られた難揮発性金属塊の形成の描像と一致する。すなわち、難揮発性金属塊は原始太陽系星雲の中心星への降着期において形成可能である。

最後に、本研究では各元素の凝縮は独立に起こるという均質核生成を仮定した。一方、初めに不純物がある場合、それを核として凝縮が進む非均質凝縮の場合も考えられる。難揮発性金属塊の中には数種の元素から成る合金も見つかっており、非均質凝縮が起こっていることを示唆している。この非均質凝縮過程は今後、難揮発性金属塊以外の構成粒子を調べる上でも重要となるであろう。非均質凝縮計算について、これまで定式化はなされていないが<sup>11)</sup>、界面エネルギーのデータ不足のため、特定の物質にしか適用されていない。今後、さまざまな物質のデータが得られれば、非均質凝縮過程を調べることにより、さらに詳しい生成環境の情報が得られるであろう。

#### 5. 謝辞

ここで紹介した内容は筆者の博士論文<sup>6)</sup>の一部です。本研究の遂行にあたり、御指導をいただきました東京工業大学の中澤清教授に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Grossman L., Larimer J. W., 1974, Rev. Geophys. Space Phys. 12, 71
- 2) Goresy A. E., Nagel K., Ramdohr P., 1978, Proc. Lunar. Planet. Sci. Conf. 9th, 1279
- 3) Feder J., Russell K. C., Lothe J., Pound G. M., 1966, Adv. in Phys. 15, 111
- 4) Donn B., Nuth J. A., 1985, ApJ. 288, 187
- 5) Dillmann A., Meier G. E. A., 1991, J. Chem. Phys. 94, 3872
- 6) Adams G.W., Schmitt J.L., Zalabsky R.A., 1984, J. Chem. Phys. 81, 5074
- 7) Tanaka K.K., 2001, Doctoral thesis (Tokyo Institute of Technology)
- 8) Tanaka K.K., Tanaka H., Nakazawa K., 2001, Icarus, submitted
- 9) Yamamoto T., Hasegawa H., 1977, Prog. Theor. Phys. 58, 816
- 10) 渡辺誠一郎, 井田 茂, 1997, 比較惑星学 (岩波講座), 第3章
- 11) Chigai T., Yamamoto T., Kozasa T., 2001, Meteoritics and Planetary Science, submitted

**Non-Equilibrium Condensation of refractory metals in a primordial solar nebula****Kyoko K. TANAKA***Research Fellow of the Japan Society of the Promotion of Science, Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8551*

Abstract: We investigated non-equilibrium condensation of refractory metals in the primordial solar nebula theoretically, in relation to the origin of refractory metal nuggets in chonrites. On the basis of the nucleation theory, we performed numerical simulations of the non-equilibrium condensation of refractory metals and found that the condensation temperatures decrease considerably from the values in equilibrium condensation. We found that the cooling time should be longer than  $1 \times 10^5$  years in the primordial solar nebula for the formation of sub-micron size or larger refractory metal nuggets.