

原始太陽系星雲で凝縮するペロヴスカイトの
合成と光学的性質に関する実験的研究

平成 23 年度修士論文

平成 24 年 2 月 23 日提出

北海道大学大学院理学院 宇宙理学専攻 惑星宇宙グループ

修士 2 年 20103074 河西啓公

論文要旨

原始太陽系星雲内縁部では、固体微粒子は原始星の光を直接受け高温に加熱されるだけでなく、絶え間なく衝突してくる星雲ガスを加熱する重要な熱源となりうる。したがってダストの光吸収は星雲の温度構造を決定する上で重要な要素である。このような高温環境下ではケイ酸塩は全蒸発してしまい、難揮発性元素の Al, Ca, Ti を主成分とする高温で安定な鉱物(コランダム (Al_2O_3), ヒボナイト ($\text{CaAl}_{11.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{19}$), ペロヴスカイト ($\text{Ca}_{0.93}\text{Y}_{0.05}\text{REE}_{0.01}\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.04}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$, REE:希土類元素))のみがダストとして存在する。コランダムはもっとも高温で凝縮するが、光をあまり吸収しない。ヒボナイトはわずかに含まれる Ti の 10%が Ti^{3+} として存在し、その結果波長 750nm 付近の光の吸収が生じ青色を呈することが隕石中のヒボナイトの分光測定から知られている (Ihinger & Stolper 1986)。ペロヴスカイトについては、隕石中のペロヴスカイトの分光測定は存在しないが、主要元素の Ti が原始太陽系星雲の還元雰囲気下では Ti^{3+} に還元され、光吸収を示す可能性がある。そこで、市販のペロヴスカイトを還元的な星雲の酸の分圧 ($\log P_{\text{O}_2}=-17.236$) で加熱したところ黒色を呈した (河西 卒論)。またペロヴスカイト中の Ti^{4+} が部分的に還元され Ti^{3+} が生成されていたため、 Ti^{3+} が光吸収の原因であると考えた。一方で隕石中のペロヴスカイトには微量元素が含まれている。イオン半径の大きい Y や REE は同程度のイオン半径をもつ Ca を置換している。Y と REE は 3 価のイオンであるため、結晶中の電荷的な中性を保つに次のようなカップル置換が成立していると考えられる： $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \Leftrightarrow (\text{Y, REE})^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 。このカップル置換によって生成する Ti^{3+} がさらに CaTiO_3 ペロヴスカイトの光吸収を強めると今回予想した。

本研究では、難揮発性の Y と REE が濃集した Hendrix 組成のペロヴスカイト (Hendrix-like Pv)、Ca を Y で 5%置換したペロヴスカイト ($\text{Y}_{0.05}$ -doped Pv)、さらに比較のため純粋な CaTiO_3 (Pure Pv) と隕石に普通に含まれる Al が濃集し Y と REE に乏しいペロヴスカイト (Al-rich Pv)を、温度 1300~1500°C ; 原始太陽系星雲の酸素分圧 (還元雰囲気) にて合成した。これらのサンプルの一部を 1500°C ; 大気中で加熱し、加熱前後の質量変化から $\text{Ti}^{3+}/(\text{Ti}^{4+}+\text{Ti}^{3+})$ 比を決定した。また近紫外・可視分光測定を Hendrix-like Pv, $\text{Y}_{0.05}$ -doped Pv, Pure Pv, Al-rich Pv について行い、測定された透過率から反射率を補正した後、吸収係数を波長の関数として決定した。

$\text{Y}_{0.05}$ -doped Pv、Hendrix-like Pv、Pure Pv の $\text{Ti}^{3+}/(\text{Ti}^{4+}+\text{Ti}^{3+})$ 比は順に 0.063、0.053、0.009 となり、よりカップル置換の進んだ $\text{Y}_{0.05}$ -doped Pv の方が大きい $\text{Ti}^{3+}/(\text{Ti}^{4+}+\text{Ti}^{3+})$ 比を示した。このことから、Ca と同程度のイオン半径を持つ M^{3+} (M:metal)を多く含むほど Ti^{3+} が生成される可能性がある。

透過率の測定から、波長 335nm 以下の領域ではどの組成のサンプルも光をほぼ 100%吸収した (図 1)。還元雰囲気中で加熱していない純粋なペロヴスカイト (CaTiO_3) のバンドギャップエネルギーは 3.4~3.7eV (波長 365-335nm) であることから (Ueda et al., 1998)、波長 335nm 以下の領域における吸収はペロヴスカイトの価電子帯から伝導帯へのバンド間

遷移であると考えられる。Y_{0.05}-doped Pv と Hendrix-like Pv を比較すると Y_{0.05}-doped Pv のほうが波長 450nm 付近での吸収が大きく、また Hendrix-like Pv と Pure Pv を比較すると Hendrix-like Pv のほうが波長 450nm 付近での吸収が大きい。これは Ti³⁺の分裂した d 軌道 (t_{2g} 軌道と e_g 軌道)間の電子遷移による吸収と考えられる。しかし Hendrix-like Pv、Pure Pv では波長 500nm より長波長の領域において吸収係数が増加する。この波長帯の吸収は酸素欠陥のエネルギー準位、Y と希土類元素の 4f 軌道、Ti の 3d 軌道などがブロードなバンド構造を形成し、それらの間の複雑な電子遷移による吸収と考えられる。

決定した吸収係数からプランク平均吸収係数を求め、金属 Fe とコランダムとの値と比較した。Hendrix-like Pv のプランク平均吸収係数 (~300 cm²/g) は金属 Fe より 2-3 桁小さいが、コランダムのプランク平均吸収係数 (5.4cm²/g) と比べると 2 桁大きい。Fe は金属にしるケイ酸塩にしる凝縮温度はペロヴスカイトよりもはるかに低く、星雲内縁部の固体の候補とはなりえない。その代わりにペロヴスカイトが強い光吸収媒体として働いている可能性が示唆される。

高温の星雲に存在するペロヴスカイトによる光学的厚さを 4700K の原始太陽の輻射に対して計算した。太陽系元素存在度を仮定し、ペロヴスカイトの 99%凝縮温度 (~1500K) でガスとダストが共存する場合、全圧 10⁻³bar 下で 0.00123AU で光学的厚さが 1 になる。このことから、星雲内縁部のごく薄い領域で原始星からの輻射が吸収され高温となると考えられる。隕石に含まれる CAI の起源はこのような領域にあると考えられる。

本実験では波長 190nm- 1100nm における光学測定しか行っていないが、赤外域での吸収も重要である；原始太陽からの赤外輻射の他に加熱したダストからの二次的な赤外放射によりダストはさらに加熱される。今後紫外から赤外までの広い波長域において、ペロヴスカイトの吸収・散乱特性を明らかにすることが緊急の課題である。

目次

1. 背景
 - 1-1 太陽系形成過程の概要
 - 1-2 宇宙の化学組成
 - 1-2-1 太陽系元素存在度
 - 1-2-2 平衡凝縮モデル
 - 1-3 隕石
 - 1-3-1 隕石の分類
 - 1-3-2 コンドライト隕石の構成物
 - 1-3-3 同位体組成
 - 1-3-4 CAI 中の希土類元素
 2. 研究目的
 3. 実験
 - 3-1 サンプル合成
 - 3-2 質量変化の測定
 - 3-3 SEM-EDS での観察
 - 3-4 X線回折
 - 3-5 紫外 - 可視分光測定(透過率・反射率)
 4. 実験結果
 - 4-1 化学組成と組織
 - 4-2 質量変化と Ti^{3+} 生成量
 - 4-3 結晶構造の同定
 - 4-4 透過率・反射率・吸収係数
 5. 議論
 6. 結論
- <参考文献>

Appendix 分光測定の基礎

1. 背景

1-1 太陽系形成論の概要

恒星や惑星の材料は星間空間にある星間物質である。星間物質は水素を主成分とする星間ガスと、固体微粒子の星間ダストで構成されており、質量の大部分を星間ガスが占める。宇宙空間における典型的な星間ガスの個数密度は1個 cm^{-3} であるが、分布にはむらがあり、星間ガスが比較的濃く集まった領域 (10^2 - 10^3 個 cm^{-3} 以上) を分子雲と呼ぶ。大部分の分子雲はゆっくりと回転している。分子雲よりもさらに星間物質の密度が高い領域 (10^4 個 cm^{-3} 以上) は分子雲コアと呼ばれ、典型的なサイズは $0.1\sim 1\text{pc}$ ($10^{17}\sim 10^{18}\text{cm}$)、質量は $1\sim$ 数十 M_{\odot} (M_{\odot} は太陽質量) 程度である。分子雲コアの密度が 10^6 個 cm^{-3} を超えると、重力的に不安定になり自己重力により中心部から収縮する。しかし分子雲は角運動量をもっているため、分子雲コアの物質は直接中心へ落下することができず、遠心力と重力がつりあう位置に落下する。こうしてコアの周りにガスとダストからなる円盤が形成される。この円盤は地球をはじめとする惑星の母体となるため、原始惑星系円盤と呼ばれる。収縮による重力エネルギーの解放により、コアと原始惑星系円盤は加熱されるが、特にコア中心部では温度が 4000K 程度に達し、静水圧平衡の状態が実現される。この平衡が成り立っている領域は原始星コアと呼ばれ、中心密度が 10^{16} 個 cm^{-3} 、半径が太陽の数倍、質量が $0.01M_{\odot}$ 程度である。星間ガスは引き続き降着し、中心部では質量が増加するが、この期間を主質量降着期と呼び、この期間の中心星を原始星と呼ぶ。原始星はガスの重力エネルギーにより可視光、紫外線、X線を放出するが、それらは分子雲コアの外側に残るダストやガスに吸収され、最終的に赤外線として星間空間に放出される。したがって、原始星は非常に明るい赤外線天体として観測される。中心星へのガスの降着がさらに進み、分子雲コア外側のガス密度が小さくなると中心星の光が直接観測され、原始惑星系円盤も観測される。この時の中心星を古典的 T タウリ型星と呼び、数百万年続く。分子雲コアの収縮が停止し、原始惑星系円盤への質量の降着が不活発になると、原始惑星系円盤からの熱放射は次第に観測されなくなる。この段階の中心星を弱輝線 T タウリ型星と呼ぶ。この段階が数千万年続いた後に、中心星内部では核融合が起こり始め、主系列星へと進化する。

原始太陽系円盤の温度は円盤への加熱と円盤ダストの赤外放射のバランスによって決定される。加熱源としては中心星からの輻射加熱と、ガスの集積に伴う重力エネルギーの解放による加熱である。大部分の T タウリ型星やハービック Ae/Be 型星の円盤では、輻射加熱は光学的に薄く中心星放射が直接届く円盤表層で優勢で、重力エネルギーの解放による加熱は光学的に厚く中心星からの放射が直接とどかない円盤赤道部で優勢である。赤外・電波観測による円盤ダストの放射スペクトル (SED : Spectral Energy Distribution) からこの 2 相モデルは支持され、さらに外側へ行くほどフレアアップした構造であると考えられている (Kenyon & Hartmann 1987)。

円盤内側の領域について詳しくみる。中心星の近傍の温度はダストの凝縮温度よりも高い。したがってすべての元素はガスとして存在し、ダストの無い領域が存在する。温度は

中心星からの距離に依存し、距離が離れるほど低下する。温度がダストの凝縮温度以下となる領域では、ダストがガスから凝縮し始め円盤内縁部を形成する。はじめに凝縮するダストは難揮発性の酸化物（節 1-2-1、1-2-2 を参照）であり、それよりも少し温度の低い領域でケイ酸塩が凝縮する。ケイ酸塩が凝縮する領域では急激にダストの密度が増加し光学的に厚いと考えられる。Dullemond et al. (2001) は SED における波長 $2\sim 3\mu\text{m}$ でのバンプを説明するために、円盤内縁部がパフアップしたモデルを示した。このモデルは主にハービッグ Ae / Be 型星に適応されてきたが、Muzreolle et al.(2003)は T タウリ型星にも適応されることを明らかにした。

1-2 宇宙の化学組成

1-2-1 太陽系元素存在度

太陽系は太陽と太陽の周りを公転する惑星や小天体、それらの衛星などで構成されているが、太陽系の質量の約 99.9%は太陽が占めている。したがって、太陽の元素存在度は太陽系の元素存在度を示している。太陽の元素存在度の決定には、太陽光球の分光測定と炭素質のコンドライト隕石の一つである CI コンドライト（1-3 参照）の分析が用いられる。太陽光球の分光測定では、太陽スペクトルに見られる吸収線と太陽大気中の輻射や運動量輸送などのモデルと組み合わせて元素存在度を決定する。CI コンドライトの分析値は水素、炭素、窒素、希ガスなどの元素を除き、ほとんどの元素の存在度が太陽光球の元素存在度と一致し（Anders & Grevesse 1988）、微量元素においては太陽光球の分光測定よりも精度よく求めることができる。それぞれの方法で決定した太陽系の元素存在度を表 1-1 に示す。

1-2-2 平衡凝縮モデル

平衡凝縮モデルは、高温の太陽組成のガスが冷却する際に凝縮する固相を多成分系の熱力学平衡計算から求めるもので、Larimer (1967) によって定式化され、その後多くの研究者によって計算された。Grossman (1972) は初めて詳細な高温での凝縮の順番を定義し、Wood & Hashimoto (1993) は、異なる揮発性をもつ 4 つの要素（難揮発性物質、炭素質物質、氷、水素ガス）の割合を変えることにより、化学分別を経験した星雲を想定した平衡凝縮計算を行った。高温の太陽組成ガスの冷却にともなう主要鉱物の凝縮温度と量比（全圧 10^3bar ）を図 1-1 に、元素ごとの凝縮温度と凝縮相を表 1-2 に示す。図 1-1 から、はじめに Al が 1770K でコランダム (Al_2O_3) として凝縮し、続いて Ca や Ti がヒボナイト (CaAl_2O_9)、ペロヴスカイト (CaTiO_3)、ゲーレンナイトのような酸化物として凝縮する。微量元素についてみると、コランダムの凝縮温度よりも高温で、Os、Re、W などからなる合金が凝縮し、それよりも 50K ほど低い温度で Zr が酸化物として凝縮する（表 1-3）。Sc、Y、希土類元素の酸化物も低い蒸気圧を持つが、存在度が低いため酸化物として凝縮することができず、ホストとなる鉱物（ヒボナイトやペロヴスカイト）に固溶する形で凝縮すると考えられる。温度が 1450K 前後まで低下すると、金属 Fe-Ni やフォルステライト

(Mg_2SiO_4) のようなケイ酸塩が凝縮する。Mg や Si、Fe は元素存在度が高いため、これらの金属や鉱物が凝縮すると、ガスに占めるダストの割合は増加する。さらに温度が低下すると、凝縮したケイ酸塩とガス相の反応でエンスタタイト (MgSiO_3) が、金属 Fe と H_2S の反応で FeS が、さらに H_2O との反応で含水ケイ酸塩が生成される。この凝縮モデルで予想される高温凝縮物は実際の隕石中で見ついている。隕石には CAI と呼ばれる Al や Ca に富む鉱物の集合体が存在し、その化学組成は平衡凝縮モデルとよく一致する (Grossman & Rarimer 1974)。また CAI には Os や W、白金族元素からなる合金も発見されており (Palme et al., 1982)、これも平衡凝縮モデルから期待される成分である。

原始惑星系円盤において、物質の蒸発と凝縮は元素の挙動を支配するプロセスの一つであり、元素の揮発性の違いによって元素の分別が生じる。例えば CAI には揮発性の低い Al や Ca が多く存在するが、揮発性の高い K や Na はほとんど存在しない。このような元素の揮発性の違いに基づいた元素の分類を宇宙化学的分類と呼ぶ。系の全圧が 10^{-4}bar のとき高温の星雲ガスから 1400K 以上で凝縮する元素を難揮発性元素、FeS の凝縮温度 700K 以下で凝縮する元素を揮発性元素、この間で凝縮する元素を中程度揮発性元素と呼ぶ。元素の宇宙化学的分類を図 1-2 に示す。

1-3 隕石

毎年数 100 個の地球外物質が地球へ落下し、そのうちのいくつかが隕石として発見されている。数個の隕石は大気圏突入時の軌道が撮影されており、軌道計算からその起源は火星と木星の間に位置する小惑星帯であると確認されている(例えば Halliday et al., 1981 など)。また小惑星の反射スペクトルの観測から小惑星表面の組成の分析がなされており、隕石と小惑星表面の化学組成の類似からも、隕石の大部分が小惑星帯起源であると考えられている。小惑星帯には直径数 100km 以下の小天体が数万個以上存在するとされており、これらの小天体が衝突などによって破壊されると、その一部の破片が地球に飛来する。小惑星起源以外の隕石としては、月や火星に起源を持つものが確認されている。

1-3-1 隕石の分類 (Krot et al., 2005)

小惑星帯に由来する隕石は全岩組成と組織から大きく 2つの区分、コンドライト隕石(始原的隕石)と非コンドライト隕石に分けられる (図 1-3)。コンドライト隕石は、コンドリュールと呼ばれる球状のケイ酸塩、金属 Fe-Ni、難揮発性包有物 (Ca, Al- rich inclusions; CAI、amoeboid olivine aggregates; AOA)、細粒のマトリクスの 4つの構成物が機械的に集合した組織をもつ。このことから、コンドライト隕石は形成時の記録を保持していると考えられる。コンドライト隕石には炭素質コンドライト (carbonaceous chondrite)、普通コンドライト (ordinary chondrite)、エンスタタイトコンドライト (enstatite chondrite) の 3つのクラスがあり、それらは全岩化学組成、全岩同位体組成、鉱物学的特徴、岩石組織の特徴、コンドライト隕石構成物の割合に基づいて 13 個のグループに分類される。いくつかのコンドライト

ト隕石は独特な鉱物学的特徴もしくは化学組成を持ち、”ungrouped”に分類される。炭素質コンドライトは 8 つのグループ (CI、CM、CO、CR、CB、CH、CV、CK) に分類され、CI、CM、CR コンドライトは他のクラスのコンドライトに比べ炭素を多く含んでいる。普通コンドライトは全岩の鉄の存在量によって H、L、LL の 3 つのグループに分類される。H は高い鉄元素濃度を示し、L は低い鉄元素濃度を示す。LL は鉄元素の存在量に対して低い金属鉄濃度を示す。エンスタタイトコンドライトは金属鉄の存在量によって EH と EL に分類される。ケイ酸塩に含まれる鉄元素の存在量と、金属と硫化物に含まれる鉄元素の存在量をプロットしたものを図 1-4 に示す。EH、EL コンドライトに含まれる鉄元素はほとんどが金属であることから、還元的な環境で生成したと考えられる。一方で LL コンドライトは H コンドライトに比べ全鉄元素に占める酸化鉄の割合が大きいことから、H コンドライトよりも酸化的な環境で生成したと考えられている。コンドライト隕石の分類は上記のほかに岩石学的タイプによる分類がある (Van Schmus & Wood 1967)。これはコンドライト構成物の熱変性と水質変質の程度をタイプ 1 からタイプ 6 で示す (表 1-4)。タイプ 3 が最も熱変性と水質変質を受けていない状態を表し、タイプ 1 に近づくにつれ水質変質の程度が、またタイプ 6 に近づくにつれ熱変性の程度が大きくなる。タイプ 3 はより細かな熱変性の程度からさらに細分される。CI コンドライトは岩石学的タイプ 1 に属し、かなりの水質変質を経験している。水質変質で生成される鉱物はマイクロメートル以下の微小な粘土鉱物や酸化物であるため、マトリクスの割合が大きくなっている (表 1-5)。

非コンドライト隕石は部分溶融もしくは全溶融した母天体 (隕石の元となる小天体) の破片であり、そのためコンドライト隕石に見られる組織は消滅している。溶融の程度は母天体によって大きく異なり、その程度から”始原的非コンドライト隕石”と”分化非コンドライト隕石”の 2 つに分類される。始原的非コンドライト隕石はおおよそコンドライト的な全岩組成を持っているが、その組織は火成的で熱変性している。したがって非常に熱変性を受けたコンドライト隕石と考えられる。一方で分化コンドライト隕石は大規模な溶融が生じ、内部が分化した母天体の破片であると考えられている。また非コンドライト隕石は金属 Fe-Ni の存在量から金属 Fe-Ni の少ないエコンドライト、石鉄隕石、鉄隕石に細分される。

1-3-2 コンドライト隕石の構成物

コンドライト隕石はコンドリュール、難揮発性包有物、金属 Fe-Ni、マトリクスが集積した母天体の破片であるが、これらの構成物は形成場所や時期が異なる可能性がある。また構成物の存在度は隕石のグループによって大きく異なる (表 1-5)。

(1) コンドリュール

コンドリュールは、大きさがマイクロメートルサイズからミリメートルサイズの、主として Mg、Fe に富む苦鉄ケイ酸塩鉱物と Ca、Al、Na を含むケイ酸塩ガラスからなる。コンドリュールの岩石学的組織 (図 1-5) はコンドリュールの前駆物質が高温で溶融し急冷し

たことを示す。この溶融をもたらしたプロセスとして、衝撃波によるショック加熱、中心星からの輻射加熱などが考えられている。

(2) 難揮発性包有物

難揮発性包有物は2種類存在し、ひとつはCa-Al-rich inclusions (CAI)で、もうひとつはamoeboid-olivine aggregates (AOA)である。CAIは難揮発性元素のAl、Ca、Tiなどがコンドライトの平均組成よりも20倍以上濃縮しており、大きさは1mm以下のものから数cmのものまで様々である。CAIは炭素質コンドライトに多く存在しているが、普通コンドライトやエンスタタイトコンドライトにも数vol%含まれている(表1-5)。CAIの構成鉱物はコランダム、ヒボナイト、ペロヴスカイト、スピネルなどの酸化物とメリライトやファッサイトなどのケイ酸塩なのである。これらの鉱物は、平行凝縮計算から予測される高温の太陽組成ガスから凝縮する最初の5%の物質に化学組成と鉱物組成が酷似し(Grossman, 1972; Wood & Hashimoto 1993)、主要鉱物の凝縮温度は星雲圧力 10^{-4} bar下で、コランダムは1677K、ヒボナイトは1659K、ペロヴスカイトは1593Kである(Lodders 2003)。また、これらの鉱物全体を取り囲むようなリムが存在し、“Wark-Lovering rim”と呼ばれる(Wark & Lovering 1977)。CAIは細粒のfine-grained CAIと粗粒のcoarse-grained CIAに大きく分類される。coarse-grained CAIは溶融を経験したと考えられる組織を示すが、fine-grained CAIは細粒のダストが集合し焼結した組織を保持しており、このことはfine-grained CAIが星雲ガスから直接凝縮した鉱物の集合体である可能性を示唆する。

AOAは細粒のフォルステライト(5-20 μ m)の集合体であるが、フォルステライトの間を難揮発性鉱物(Al-ダイオプサイド、アノーサイト、スピネル)が埋めている。AOAはタイプ2-3の炭素質コンドライト中の最高で数vol%含まれており(表1-5)、大きさは100-500 μ m程度である(Chizmadia et al., 2002)。鉱物学的・岩石学的な観点から、中程度揮発性元素(Mg、Cr、Naなど)の枯渇、フォルステライトよりも低温で凝縮する低Ca輝石が存在しないことから、AOAは星雲ガスからの凝縮物が低Ca輝石の凝縮前に集積したものであると考えられている。

(3) 金属Fe-Ni

コンドライト隕石には2種類の金属が発見されている。一つは超難揮発性金属(Ir、Os、Wなど)で圧力 10^{-4} barの元では凝縮温度は約1600Kである。もう一つはFe、Ni、Coから成る金属Fe-Niであり、凝縮温度は1350-1450Kである。タイプ3-6コンドライト中の金属Fe-Niは550 $^{\circ}$ C-350 $^{\circ}$ Cの温度領域で比較的緩やかな冷却率(1-1000K/Myr)であったことを記録している(Wood 1967)。これはカマサイトとタイヤナイトの平衡状態から見積もられる。もっとも始原的な金属Fe-NiはCH、CR、CBコンドライトにみられる(Krot et al., 2002)。Niを8%以上含む大部分の金属粒子が低いNi含有量のカマサイトと高いNi含有量のタイヤナイトの状態に分離していない。これはこれらの粒子が300 $^{\circ}$ Cで1年以上

の加熱を受けていないことを示している (Reisener et al., 2002)。

(4) マトリクス

マトリクスは 10nm から 5 μm 以下の粒子の集合体で、コンドリュールや CAI などの間を埋めている。マトリクスの占める割合はコンドライトグループによってかなり異なるが 5-50%程度であるが (表 1-5)、特に CI コンドライトでは 99%に達する。これは CI コンドライトが岩石学タイプ 1 に分類され、非常に強い水質変質作用を受けているためである。マトリクスを構成する鉱物はケイ酸塩、酸化物、硫化物、金属 Fe-Ni がある。これに加えタイプ 2 コンドライトには層状ケイ酸塩と炭酸塩が存在する。これらの鉱物は水質変質と熱変性を経験した細かなコンドリュールの欠片などとプレソーラー粒子の混合物であると考えられている (Scott et al., 1988)。プレソーラー粒子は太陽系とは異なる同位体組成をもつ物質で (1-3-3 参照)、前太陽系で形成した物質で形成したと考えられる SiC、グラファイト、ダイヤモンドなどである。

1-3-3 コンドライト構成物の同位体組成

コンドライト構成物の同位体組成は化学組成と同様に、それらの形成と進化における化学的条件についての情報を与える。

酸素は地球において ^{16}O (99.757%)、 ^{17}O (0.038%)、 ^{18}O (0.205%) の 3 つの安定同位体からなる。地球の酸素同位体比の基準は標準平均海水 (SMOW) で決められ、SMOW と試料の酸素同位体比のずれを

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰}) = \left\{ \frac{\left(\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right\} \times 1000,$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰}) = \left\{ \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right\} \times 1000,$$

で表す。同位体の分別には質量に依存した分別 (質量依存分別) と質量に依存しない分別 (非質量依存分別) がある。例えば、水分子には酸素の質量の異なる H_2^{16}O 、 H_2^{17}O 、 H_2^{18}O が存在するが、液体の水が蒸発するとき、軽い水分子 (H_2^{16}O) の方が重たい水分子 (H_2^{17}O 、 H_2^{18}O) よりも選択的に蒸発し気相へ移る。したがって気相は徐々に ^{16}O に富んでゆき、残った液相は ^{17}O 、 ^{18}O に濃集する。よって蒸発は質量依存分別を引き起こすプロセスで、他にも凝縮、溶融、再結晶、化学反応等の熱力学が支配するプロセスが質量依存を引き起こす。 $\delta^{17}\text{O}$ を縦軸に、 $\delta^{18}\text{O}$ を横軸にとった 3 酸素同位体図を考えると、質量依存分別は傾き 0.52 の直線で近似される (図 1-6)。この傾きは酸素を $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ とした場合の質量差

$$\frac{\Delta^{17}\text{O}}{\Delta^{18}\text{O}} = \frac{\frac{1}{32} - \frac{1}{33}}{\frac{1}{32} - \frac{1}{34}} \approx 0.52$$

である。特に SMOW を通る傾き 0.52 の直線を地球型質量分別線 (TFL) と呼ぶ。一方図 1-6 における A と B を結ぶ直線は傾きが 0.52 ではないため、A の物質から質量分別で B の物質を作ることはできない。したがって、A と B は同位体的に異なる起源の物質であると言える。A と B の物質を任意で混合することにより、直線 AB 上の同位体比をもつ物質を作ることができる。

CAI の酸素同位体比はほぼ傾き 1 の直線に乗る (Clyton et al., 1973)。さらに CAI の鉱物ごとの酸素同位体組成を見ると、スピネルやパイロキシンが 3 酸素同位体図で $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O} \approx -50\%$ に集中するのに対して、後に水質変質で生成したと考えられるメリライトやアノーサイトは $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O} \approx -5 \sim -10\%$ に集中する (Clyton 1993)。また AOA も同様の位置に集中する (Hiyagon & Hashimoto 1999)。一方で、コンドリュールの酸素同位体組成は ^{16}O に欠乏し、 $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O} \approx -8 \sim -5\%$ に分布する。CAI の酸素同位体比が傾き 0.52 ではないことから、原始太陽系星雲中の酸素同位体には ^{16}O に富むリザーバーと ^{16}O に欠乏したリザーバーが存在し、それらの混合が起きたと考えられる。また、難揮発性包有物の始原的な鉱物ほど ^{16}O に富み酸素同位体的に軽く、酸化反応や水質変性作用を強く受けるほど ^{17}O 、 ^{18}O に富み同位体的に重くなると考えられる。Clyton (2002) は紫外線による CO 分子の光解離によって質量に依存しない同位体分別が生じる可能性を指摘した。CO 分子には酸素の質量の異なる C^{16}O 、 C^{17}O 、 C^{18}O が存在し、これらの分子の解離に使われる光の波長はわずかに異なる。 ^{16}O は ^{17}O と ^{18}O に比べ圧倒的に大きな存在度であるため、 C^{16}O を解離する紫外線は星雲の表面で吸収され、星雲奥深くまでは到達できない。一方、 ^{17}O 、 ^{18}O は存在度が小さいため、 C^{17}O 、 C^{18}O を解離する紫外線は星雲奥深くまで到達し、質量に依存しない ^{16}O と ^{17}O 、 ^{18}O の同位体分別を引き起こす。Yurimoto & Kuramoto (2004) は、星雲奥深くで生成した ^{17}O と ^{18}O がスノーライン (H_2O が固体として安定となる中心星からの距離) よりも外側では H_2O 氷となり、この ^{17}O 、 ^{18}O に富む氷が中心星への固着によりスノーラインを超えるとその領域で ^{17}O 、 ^{18}O に富む水蒸気が濃集するというモデルを提唱した。この ^{17}O 、 ^{18}O に富む水蒸気とケイ酸塩が反応することにより、CAI よりも長期間に渡って形成されたと考えられているコンドリュールや水質変質を受けた鉱物の酸素同位体比が ^{17}O 、 ^{18}O になると考えられる。このモデルでは CAI に代表される ^{16}O に富む酸素同位体組成は太陽系の材料物質の組成を反映していると考えられ、すなわち太陽系の大部分の質量を占める太陽も ^{16}O に富むと予想される。最近、太陽分のサンプルリターンを行った Genesis から採取した太陽風の粒子の分析から太陽の酸素同位体組成が決定された (McKeegan et al., 2011)。それによると太陽風は CAI よりもさらに ^{16}O に富むことが示された (図 1-7)。

酸素以外の例えば Ca、Ti、Cr など様々な元素についても同位体異常が発見されている (Lee 1988)。McKeegan et al., (2000) は CV コンドライト中の CAI に、 ^{10}Be の β 崩壊生成される ^{10}B の異常を発見した。 ^{10}Be は中心星の核反応で生成されるのではなく、大部分が中心星近傍で酸素や窒素の核破砕反応によって生成される (MacPherson et al., 2003a)。したがって、 ^{10}Be は年代に関する情報よりも、鉱物の形成場所についての重要な情報を持っている。McKeegan et al., (2000) の他にも Sugiura et al (2001)、MacPherson et al., (2003b) が CV3 コンドライト中の CAI で ^{10}Be が壊変した ^{10}B の超過を報告している。これは CV コンドライト中の CAI が中心星近傍で生成されたことを支持する。他のタイプのコンドライト中の CAI についても分析が必要である。

1-3-4 放射性同位体年代学

放射性元素はある決まった半減期にしたがって放射性壊変する。半減期が 10 億年以上の放射性元素は太陽系形成時から現在まで天然に存在し、それらを用いることで隕石の年代が推定される。放射性元素の親核種の数の時間変化は、

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda P,$$

で、ラムダは壊変定数である。壊変定数は放射性元素の存在量が $1/e$ になる自定数に相当する。したがって、ある年代 t における放射性元素の親核種の存在量 P はもともとの親核種の存在量 P_0 を用いて、

$$P = P_0 \exp(-\lambda t),$$

と表される。よって、ある時刻 t における娘核種の存在量は、もともとの娘核種の存在量 D_0 を用いて、

$$D = D_0 + (P_0 - P) = D_0 + P(\exp \lambda t - 1),$$

である。これを娘核種の安定同位体 D_S で割ると、

$$\frac{D}{D_S} = \left(\frac{D}{D_S} \right)_0 + \frac{P}{D_S} (\exp \lambda t - 1),$$

となり、この D/D_S と P/D_S をプロットすることによって年代 t を求めることができる。ウランの二つの同位体 ^{238}U 、 ^{235}U は α 壊変を繰り返し、鉛の同位体 ^{206}Pb と ^{207}Pb に壊変する。安定同位体 ^{204}Pb を分母にとると、

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{aligned} \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} &= \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) \{ \exp(\lambda_{235\text{U}} t) - 1 \} \\ \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} &= \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \left(\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) \{ \exp(\lambda_{238\text{U}} t) - 1 \} \end{aligned} \right. \\ \Rightarrow \frac{({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}) - ({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_0}{({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}) - ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_0} &= \left(\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right) \left\{ \frac{\exp(\lambda_{238\text{U}} t) - 1}{\exp(\lambda_{235\text{U}} t) - 1} \right\}, \end{aligned}$$

となる。放射起源の鉛をアステリスク（*）で表すと、

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} = \frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{206}\text{Pb}^*} + \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right) \left\{ \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 - \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{206}\text{Pb}^*} \right) \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_0 \right\} \\ \frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{206}\text{Pb}^*} = \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \left(\frac{\exp(\lambda_{235}\text{U}t) - 1}{\exp(\lambda_{238}\text{U}t) - 1} \right) = \frac{1}{137.88} \left(\frac{\exp(\lambda_{235}\text{U}t) - 1}{\exp(\lambda_{238}\text{U}t) - 1} \right) \end{array} \right.,$$

となる。 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ を縦軸に、 ${}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ を横軸にとると、その切片 ${}^{207}\text{Pb}^*/{}^{206}\text{Pb}^*$ から年代を求めることができる。太陽系最古の鉛同位体年代をもつ物質は Efremovka 隕石 (CV) の CAI で、45.672 億年±60 万年と推定されている (図 1-8、Amelin et al., 2002)。これに対し、コンドリュールの鉛同位体年代は CAI に比べ約 200 万年若く、CAI とは異なる形成年代を示す。

1-3-5 CAI 中の希土類元素

CAI には主要な難揮発性元素 (Al、Ca、Ti など) の他に、存在度の小さい難揮発性元素 (Sc、Y、Zr、希土類元素など) が 15~20 倍濃集している。希土類元素は La から Lu までの 15 元素でランタノイドとも呼ばれる。希土類元素は化学的性質がよく似ているが、それは化学結合の性質を決める最外殻の 5s や 5p の電子状態が変化せず、その内側の 4f 軌道に電子を充填させていくためである。希土類元素は 3 価をとり (Ce は 4 価、Eu は 2 価の状態をとることがあるが)、そのイオン半径は La が最も大きく、原子番号が大きくなるにつれ小さくなる (表 1-6)。希土類元素は La から Eu までの軽希土と Dy から Lu までの重希土に分類される。

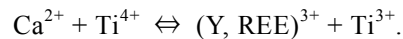
希土類酸化物の凝縮温度は 1400K~1600K と Mg や Si よりも高温であり (図 1-9)、重希土は軽希土に比べて凝縮温度が 100K 程度高い (Eu、Tm、Yb を除く)。さらに細かく見ると、軽希土と重希土の中でも原子番号が大きくなるにつれ凝縮温度が高い。実際には、希土類元素は星雲中での元素存在度が非常に小さいため (表 1-1)、単体の酸化物として凝縮するのではなく、ホストとなる鉱物、例えばヒポナイト、ペロヴスカイト、ファッサイトなどが凝縮する際に、希土類元素がそれらの鉱物に固溶すると考えられる。ホスト相への固溶において、希土類元素間の凝縮温度の違いに起因する大きな分別が生じる。この希土類元素の分別は 5 つのグループに分類される (Mason & Martin 1977)。多くの CAI は CI コンドライトの希土類元素の存在度と比較してほぼフラットなパターン、つまり希土類元素間で分別が起きていないパターンを示す。ただし Eu と Yb に異常が見られ、それに応じて group I, III, V と分類される (図 1-10)。大部分の fine-grained CAI にみられる group II の希土類元素濃集パターンは、軽希土は比較的平坦なパターンを示し、より難揮発性の重希土は軽希土に比べ大きく欠乏し、最も揮発性の高い Eu と Yb は重希土よりも欠乏している (図 1-10)。これに対し、重希土が軽希土に対し 10 倍程度濃収し、重希土の中でもより難揮発性の希土類元素に富む ultra-refractory パターン (図 1-11) が Efremovka 隕石 (CV コンドラ

イト)や Allende 隕石(CV コンドライト)の CAIにおいて発見された(El Goresy et al., 2002、Hiyagon et al., 2003)。group II と ultra-refractory の希土類濃集パターンは互いに相補的である。つまり ultra-refractory パターンは高温の星雲ガスから重希土がホスト相に凝縮したパターンで、group II の濃集パターンはその重希土に欠乏したガスがさらに冷却しホスト相に希土類元素が凝縮したパターンである。このことは高温領域で星雲ガスと固体微粒子(ダスト)の分離が起きたことを示唆する。

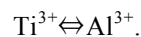
2. 研究目的

原始太陽系星雲内縁部では、固体微粒子は原始星の光を直接受け高温に加熱されるだけでなく、絶え間なく衝突してくる星雲ガスを加熱する重要な熱源となりうる。したがってダストの光吸収は星雲の温度構造を決定する上で重要な要素である。このような高温環境下ではケイ酸塩は全蒸発してしまい、難揮発性元素の Al, Ca, Ti を主成分とする高温で安定な鉱物（コランダム (Al_2O_3)、ヒボナイト (e.g., $\text{CaAl}_{11.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{19}$)、ペロヴスカイト (e.g., $\text{Ca}_{0.93}\text{Y}_{0.05}\text{REE}_{0.01}\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.04}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$, REE:希土類元素))、微量の Zr-, Sc-rich oxide、極微量の難揮発性金属のみがダストとして存在すると考えられる。熱力学平衡計算によればコランダムはもっとも高温で凝縮するが、光を効率良く吸収しないので加熱源としては弱い。同じく平衡計算によれば、ヒボナイトはコランダムに星雲ガス中の Ca が反応して形成する。隕石の CAI 中に見つかるヒボナイトには Ti が数%まで含むものが存在するが、その Ti の約 10%が Ti^{3+} として存在し、波長 750nm 付近の光を吸収して青色を呈することが知られている (Ihinger & Stolper 1986)。従ってヒボナイトはコランダムよりも光の吸収効率が良く、星雲ガスの加熱源として寄与すると考えられる。ペロヴスカイトについてはコランダムまたはヒボナイトの質量の約 1/15 程度しか星雲中に存在しないと元素存在度から予想されるが、主要元素の Ti が原始太陽系星雲の還元雰囲気下で部分的に Ti^{3+} に還元され、強い光吸収を示す可能性がある。河西 (卒論) は、市販のペロヴスカイトを還元的な星雲の酸素分圧 ($\log P_{\text{O}_2} = -17.236$) 下で 1300°C に加熱して黒色のペロヴスカイトを得た。ペロヴスカイト中の Ti^{4+} の約 5%が Ti^{3+} に還元されたことが、強い光吸収の原因であると考えた。

隕石中のペロヴスカイトには本来微量の Y や REE のなどの難揮発性元素が数%も含まれている (e.g., Hiyagon et al., 2003)。イオン半径の大きい Y^{3+} や REE^{3+} は同程度のイオン半径をもつ Ca^{2+} を置換しうるが、結晶中の電気的な中性を保つために次のようなカップル置換が成立するはずである。



一方でペロヴスカイトに少量含まれる Al^{3+} は同程度のイオン半径をもつ Ti^{3+} を置換しうる。即ち、



これは Ti^{3+} を消費する方向に働く。したがって、主要な Ca と Ti 以外に含まれる元素の濃度によってもペロヴスカイト中の Ti^{3+} の量が変化すると予想される。

そこで本研究では、隕石に含まれる組成のペロヴスカイトを星雲の温度・還元条件下で実験的に合成する。紫外・可視光波長における分光を行ってペロヴスカイトの反射率と吸収率を測定し、吸収係数を決定する。また生成した Ti^{3+} の濃度と光吸収の関係を明らかにする。これらの結果を基に、星雲内縁部で予想されるペロヴスカイトの光吸収の効果について議論する。

3. 実験

3-1 サンプル合成

(i) 酸素分圧の制御

本実験では原始太陽系星雲の酸素分圧を達成するために、酸素分圧制御炉（図 3-1）を使用する。ファーネスは Deltech 社製で耐久温度は 1700°C である。ファーネスの中心にアルミナチューブ（外径 65mm、内径 55mm、長さ 800mm）が鉛直に挿入されている。サンプルをアルミナ坩堝（OD15mm×H25mm）またはアルミナ板（20×10mm）に挿入または設置し、温度が最大になる位置（ファーネスの中央よりやや上）に Pt-Rh 合金のワイヤー（もしくは W ワイヤー）で坩堝または板を吊るす。タイプ B 熱伝対をアルミナチューブ外壁にほぼ接するようにファーネスの中央よりやや上に挿入し、温度の測定・制御を行なう。

酸素分圧を制御する目的で、H₂ と CO₂ を各々のガスボンベから供給し、流量制御器（コフロック社製；H₂ 最大 2000±2 cc/min；CO₂ 最大 1.000±0.002 cc/min）によって流量を制御する。流量の少ない CO₂ は、流量制御器の前段に low presser regulator を設置し、流量を安定させる。流量制御器を出たガスは混合後アルミナチューブへと導入される。排気はアルミナチューブ上部の配管を通して排気ダクトに排出される。この間ガス洩れの生じないように、外気に対して完全密閉された設計になっている。高温のアルミナチューブ内に導入された H₂ と CO₂ の化学反応により、チューブの中は温度と H₂-CO₂ 混合比に応じた酸素分圧が維持される。高温のアルミナチューブ内ではガス成分の化学平衡が達成されるため、あらかじめ熱力学平衡計算から所望の酸素分圧を達成する H₂-CO₂ 混合比と温度の条件を求めておく。以下にその決定方法を述べる。

水素と二酸化炭素の化学反応を考える。



この反応の平衡定数 K_A は、

$$K_A = \frac{P_{H_2O} \times P_{CO}}{P_{H_2} \times P_{CO_2}}, \quad (3-2)$$

ここで、 P は各々の分子の分圧を示す。ここで、室温で混合した H₂ と CO₂ の流量比 (H₂/CO₂) を y と書き、高温で平衡状態に達したときの H₂O と CO の分圧を X (bar) と書くと、平衡定数 K_A は次式で表される。

$$K_A = \frac{P_{H_2O} \times P_{CO}}{P_{H_2} \times P_{CO_2}} = \frac{X^2}{\left(\frac{y}{y+1} - X\right) \left(\frac{1}{y+1} - X\right)}. \quad (3-3)$$

X について解くと、

$$X = \frac{K_A - \sqrt{K_A^2 - 4K_A(K_A - 1)\left(\frac{y}{y+1}\right)^2}}{2(K_A - 1)}. \quad (3-4)$$

次に K_A を求める。(3-1) 式は H_2O , CO , CO_2 の生成反応の式



を用いれば、

$$(3-1) = (3-5) + (3-6) - (3-7) ,$$

と表すことができる。(3-5) ~ (3-7) 式の生成反応平衡定数を K_{H_2O} , K_{CO} , K_{CO_2} とおくと、式の平衡定数 K_A は、

$$\log K_A = \log K_{H_2O} + \log K_{CO} - \log K_{CO_2} . \quad (3-8)$$

K_{H_2O} , K_{CO} , K_{CO_2} は JANAF Table (Chase et al., 1999) に 100K ごとに与えられているので、 K_A についても 100K ごとの値を得る。

最後に酸素分圧を求める。(3-1) 式より、酸素の生成の式は



この反応の平衡定数を K_B とすると、

$$\log K_B = -\log K_{CO_2} . \quad (3-10)$$

よって、 P_{O_2} は

$$\begin{aligned} K_B &= \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \\ \Rightarrow P_{O_2} &= K_B^2 \times \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 \\ \Rightarrow \log P_{O_2} &= 2 \log K_B + 2 \log \left(\frac{X}{(y/y+1) - X} \right) \end{aligned} \quad (3-11)$$

X は K_A と α で与えられる。この式に 1000~2200K の K_A , K_B と $y=10\sim6000$ までを代入し計算し、今回の実験で用いる酸素分圧と温度に対応する流量比を決定する。計算結果から、原始惑星系円盤の酸素分圧 ($\log P_{O_2} = -17.236$) では $y = 1800$ に、より還元的な酸素分圧 ($\log P_{O_2} = -17.828$) では $y = 3570$ となる。

(ii) サンプル合成

本実験は 4 種類の組成の多結晶ペロヴスカイトを合成し行う。サンプル組成は、純粋なペロヴスカイト (Pure Pv)、Hendrix Nodule A の分析値に基づいた Y, REE に濃集したペロヴスカイト (Hendrix-like Pv)、Al は濃集するが、重希土や Y、Zr に濃集していないペロヴ

スカイトの分析値（表 3-1）に基づいたペロヴスカイト（Al-rich Pv）、Ca を Y で 5mol% 置換したペロヴスカイト（Y_{0.05}-doped Pv）、Ca を Y で 1mol% 置換したペロヴスカイト（Y_{0.01}-doped Pv）、の 5 種類である。Hendrix-like Pv は主要元素 Ca と Ti の他に Y、Zr、重希土（Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu）からなる。Y と Zr は EPMA の分析値に基づき加え、重希土は Y の CI コンドライト組成に対する濃集度と同じ濃集度になるように加える。今回の実験で用いるサンプルの組成を表 3-2 にまとめる。各組成とも 3-4 個のペレットを作成する。

試薬は、CaTiO₃ 粉末（純度 99%、Aldrich）、CaTiO₃ 粉末（純度 99.9%、三津和化学）、CaO（純度 99.99%、三津和化学）、TiO₂（純度 99.99%、高純度化学）、Y(NO₃)₃·6H₂O（純度 99.9%、高純度化学）、Y₂O₃（純度 99.999%）、ZrCl₄（純度 99.9%、高純度化学）、Al ワイヤ（純度 99.98%、ニッカトー）、Gd₂O₃（純度 99.999%、Alpha Products）Dy₂O₃（純度 99.99%、Alpha Products）、Ho₂O₃（純度 99.999%、Aldrich）、Er₂O₃（純度 99.99%、Alpha Products）、Tb₂O₃（純度 99.9%、高純度化学）、Lu₂O₃（純度 99.9%）を使用する。

Pure-Pv は CaTiO₃ 粉末（純度 99%）、CaTiO₃ 粉末（純度 99.9%）、CaO-TiO₂ 粉末から合成する。CaTiO₃ 粉末（純度 99.9%）は粗い粒子が混入しているため、メノー乳鉢で約 3 時間粉碎混合する。CaO-TiO₂ 粉末は、それぞれをムライト坩堝に入れ 900°C で約 4 時間ファーンレス（Delthech 社製）加熱し脱水を行った後にそれぞれ必要量を計りとり。これをメノー乳鉢に移しアセトン中で約 5 時間混合し、室温で乾燥させる。次に CaTiO₃（99%）、CaTiO₃（99.9%）、CaO-TiO₂ 粉末をそれぞれ約 1g 計りとり、プレスシリンダーに入れ油圧プレス機で圧縮し成型する。この時、CaTiO₃ 粉末（純度 99%）と CaTiO₃ 粉末（純度 99.9%）は直径 12.7mm の穴の開いたステンレス製のプレスシリンダーを用い、CaO-TiO₂ 混合粉末は内壁をテフロンシートで覆った直径 11.2mm のプレスシリンダーを用いる。加圧は 250～300kgf/cm² で合計 4 回行う。その後、それらを大気に開放されているファーンレスで一次焼結する。CaTiO₃ 粉末（純度 99%）と CaTiO₃ 粉末（純度 99.9%）は 1300°C で 13 時間加熱し、CaO-TiO₂ 混合粉末は 1500°C で約 13 時間加熱する。一次焼結後、CaTiO₃ 粉末（純度 99%）と CaTiO₃ 粉末（純度 99.9%）の質量を測定し、還元雰囲気加熱には酸素分圧制御炉を用い、原始惑星系円盤の酸素分圧（logP_{O₂}=-17.236 : H₂:CO₂=1800:1=360cc/min:0.200cc/min）、それよりも還元的な酸素分圧（logP_{O₂}=-17.828 : H₂:CO₂=3600:1=360cc/min:0.100cc/min）、水素ガスのみ（H₂=360cc/min）の雰囲気で行う。加熱は最高温度が 1292°C（1565K）、温度上昇率が 10°C/min、最高温度に達してから 12 時間加熱し、12 時間後ヒーターの電源をオフにし自然冷却させる。取り出した後に、サンプルの色を観察する。CaO-TiO₂ 混合粉末から作成したペレットは一次焼結後、WC ブロックに挟み油圧プレス機で粉碎し、ジルコニア乳鉢で粉碎混合する。この粉末約 0.2g を直径 11.2mm のプレスシリンダーを用い薄いペレットに成型し、酸素分圧制御炉で二次焼結と還元雰囲気加熱を行う。これにより、未反応の CaO と TiO₂ をなくし、より緻密なサンプルを作ることができる。二次焼結はと還元雰囲気加熱は H₂:CO₂ = 3600:1=360cc/min :

0.100cc/min で行う。室温から 10°C/min で 1500°Cまで温度を上げ、最高温度到達後 12 時間加熱する。その後温度を 10°C/min で 1300K まで下げ 12 時間加熱し、終了後はヒーターの電源をオフにし自然冷却する。どのサンプルもファーネスが十分冷えた後取り出し、サンプルの色を観察する。CaTiO₃ (純度 99%) から合成したサンプルを Pure-2N Pv、CaTiO₃ (純度 99.9%) から合成したサンプルを Pure-3N Pv、CaO-TiO₂ 粉末から合成したサンプルを Pure-4N Pv とそれぞれ呼ぶ。

Hendrix-like Pv は CaO と TiO₂ の粉末と Al、Y、Zr、重希土を溶かした溶液から合成する。CaO と TiO₂ の粉末は、それぞれをムライト坩堝に入れファーネスで 900°C、約 4 時間加熱し脱水を行った後に必要量を計りとる。これをメノー乳鉢に移しアセトン中で約 5 時間混合し、自然乾燥させる。Al ワイヤーは表面の酸化膜を紙やすりで磨き落とした後、30%塩酸約 10cc に必要量を溶かす。Y(NO₃)₃·6H₂O は必要量を硝酸約 10cc に溶かす。ZrCl₄ は大気中の水蒸気や酸素とすぐさま反応するため、必要量を正確に計りとることが難しい。そこで必要量以上を N₂ ガスが充填した袋の中で計りとり、純水に溶かし溶液を作成する。重希土は必要量を計りとった後、硝酸の入った一つのビーカーに Dy₂O₃、Er₂O₃、Gd₂O₃、Ho₂O₃、Tb₂O₃、Lu₂O₃ を順々に溶かす。この時、ホットプレートで 60~80°C 加熱する。Lu₂O₃ のみ溶解残ったため、その上澄みをシリンジで吸い上げ別のビーカーに移す。このビーカーに混合した CaO-TiO₂ 粉末、Y(NO₃)₃·6H₂O 溶液、必要量の ZrCl₄ 水溶液、Al 溶液を加え、155~165°C に設定したホットプレート上でかき混ぜながら水分を蒸発させる。ビーカーに残った粉末をムライト坩堝に移し、塩酸と硝酸成分を蒸発させるために大気に解放されたファーネスで最高温度 800°C、最高温度到達後 3.5 時間加熱する。加熱し終えた粉末をメノー乳鉢で約 5 時間すり潰し、粒径 1-4 μm 程度にする。この粉末約 1g を直径 12.7mm のプレスシリンダーを用い油圧プレス機でペレット状に成型し、酸素分圧制御炉で一次焼結する。雰囲気は H₂:CO₂=1800:1、加熱は温度を室温から 10°C/min で 1500°C まで上げ、最高温度で 12 時間行う。その後ヒーターの電源を切り室温まで自然冷却させる。一次焼結後、WC ブロックで挟み油圧プレス機でペレットを粉砕し、メノー乳鉢で粒径が 1-2 μm 程度になるまで約 18 時間すり潰す。次にこの粉末約 0.1g を直径 6.3mm のプレスシリンダーを用いペレット状に成型し、二次焼結と還元雰囲気加熱を行う。雰囲気と加熱条件は Pure-4N Pv の二次焼結と還元雰囲気加熱と同じである。還元雰囲気加熱後のサンプルの色を観察する。

Al-rich Pv は、CaO と TiO₂ の粉末と塩酸に溶かした Al 溶液から合成する。まず CaO と TiO₂ 粉末をそれぞれ 900°C、約 3 時間加熱し、その後必要量を計りとりメノー乳鉢でよく混合する。Al ワイヤーを塩酸に溶かし、その中に CaO-TiO₂ 粉末を加え、粉末が浸る程度まで純水を加える。かき混ぜながら、160°C 前後のホットプレート上で水分を蒸発させる。その後、120°C の乾燥炉に約 2 時間入れ、ジルコニア乳鉢で粉末の塊を崩す。それをムライト坩堝にいれ、塩酸成分を取り除くためにファーネスで 800°C、約 3 時間加熱する。坩堝から取り出しジルコニア乳鉢で混合すると、粘り気があり潮解性を示したため、ファーネスで 900°C、5 時間加熱し、塩酸成分を完全に取り除く。この粉末約 1g を Pure-4N Pv と同

様の手順で一次焼結、二次焼結、還元雰囲気加熱を行う。還元雰囲気加熱後のサンプルの色を観察する。

$Y_{0.01}$ doped-Pv は、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ をエタノールに溶かし $CaO-TiO_2$ 粉末と混合し作成する。 $Y_{0.05}$ doped-Pv は $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液を用いるものと、 Y_2O_3 粉末を用いるものの 2 種類作成する。 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液を用いて作成する $Y_{0.01}$ doped-Pv と $Y_{0.05}$ doped-Pv は、まず CaO と TiO_2 粉末はそれぞれムライト坩堝に入れ $900^\circ C$ 、約 3 時間加熱し、その後必要量を計りとりメノー乳鉢でよく混合する。これをビーカーに移し、粉末が浸る程度までエタノールを加える。 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を 50cc のエタノールに溶かし 0.2mol/l の溶液を作る。その溶液を $CaO-TiO_2$ 粉末の入ったビーカーに加え、 $160^\circ C$ 前後のホットプレート上かき混ぜながらで水分を蒸発させる。 $120^\circ C$ の乾燥炉に入れ、メノー乳鉢で粉末の塊を崩した後、粉末約 1g を直径 12.7 のプレスシリンダーを用い油圧プレス機でペレット状に成型する。ペレットを大気に解放されたファーネスで一次焼結 ($1500^\circ C$ 、12 時間) し、メノー乳鉢で粉碎後、大気に解放されたファーネスで二次焼結 ($1500^\circ C$ 、12 時間) する。この時、直径 12.7mm と 6.4mm の二種類のペレットを作成し、サンプルの色を観察する。二次焼結後のサンプルを酸素分圧制御炉で還元雰囲気加熱を行う。雰囲気ガスは原始惑星系円盤よりもやや還元的な酸素分圧を想定し ($\log P_{O_2} = \text{canonical value} - 0.6$)、目的の温度でその酸素分圧に保つために混合ガスの比を $H_2:CO_2 = 3600:1 = 360\text{cc/min}:0.100\text{cc/min}$ とした。加熱は室温から $10^\circ C/\text{min}$ で $1300^\circ C$ まで温度を上げ、最高温度到達後 12 時間加熱する。加熱終了後はヒーターの電源をオフにし、自然冷却する。サンプルを取り出した後、サンプルの色を観察する。 Y_2O_3 から作成する $Y_{0.05}$ doped-Pv は、 CaO と TiO_2 粉末をそれぞれムライト坩堝に入れ $900^\circ C$ 、約 3 時間加熱し、その後必要量を計りとり、メノー乳鉢にいれ、アセトン中でよく混合したものに、 Y_2O_3 粉末を混合し作成する。一次焼結、二次焼結、還元雰囲気加熱は、 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液を用いて作成するときと同様である。作成したサンプルの焼成条件と色を表 3-3 にまとめる。

3-2 質量変化の測定

還元雰囲気加熱したサンプル ($Pure-2N Pv$ と $Pure-3N Pv$ を除く) を大気に解放されたファーネスで $1300^\circ C$ 、12 時間加熱し、前後の質量の変化を求める。 $Pure-2N Pv$ と $Pure-3N Pv$ は、二次焼結後と還元雰囲気加熱後の質量を測定し、その変化量を求める。またサンプルの色を観察する。

3-3 SEM-EDS 分析

SEM-EDS (SEM: JEOL JSM-5310; EDS: OXFORD 7068) でサンプルの表面観察と定量分析を行い、サンプルの組織と組成を確認する。加速電圧は 15kV で、解析ソフトに LINK/ISIS (マトリックス補正; ZAF 法) を用いる。SEM-EDS での測定は還元加熱後のサンプルについて行うが、 $Y_{0.05}$ doped-Pv は二次焼結後と還元加熱後のサンプルについて測定し、 $Y_{0.01}$

doped-Pv については二次焼結後のサンプルのみ測定する。測定にあたり、Pure-2N Pv と Pure-3N Pv は表面をアルミナ研磨シート（マルトー社）で、その他のサンプルはダイヤモンド砥石とダイヤモンドシート（マルトー社）で鏡面に仕上げる。アルミナシートは#1200、#2000、#3000、#5000（12、9、3、1 μ m）を用い、ダイヤモンド砥石は#1000（15 μ m）、ダイヤモンドシートは#2000、#3000、#5000（12、9、3、1 μ m）を用い、それぞれ荒いものから順に使用する。鏡面に仕上げた後、サンプル表面に炭素蒸着を施す。

3-4 X線回折

粉末 X 線回折装置（マックサイエンス社製 MX-Lab）を用いて X 線回折パターンを測定し、結晶構造を同定する。線源は Cu 管球（40kV、30mA）、CuK α_1 線（ $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ）で、試料板にはガラス板を用いる。測定は、測定速度が 1deg / min、 2θ が 10 ~ 90° の範囲で行う。測定するサンプルは Pure-2N Pv と Pure-3N Pv で、測定前にメノウ乳鉢で粉砕する。

3-5 紫外 - 可視分光測定(透過率・反射率)

紫外可視分光光度計（Thermo Fisher 社, Model Evolution 220）を用い透過率と反射率を測定する。測定に用いた機器の光学系配置を図 3-2 に示す。光源は Xe ランプでビーム径は約 5.6mm である。検出器はデュアルシリコンディテクターで、透過光もしくは反射光を全て検出するために測定には積分球を用いる。ビーム径よりも小さなサンプルがあるため、積分球に直径 5mm の穴の開いたマスクディスクを装着し、ビーム径を絞る。装置の測定波長領域は 190 - 1100nm、波長精度は $\pm 0.8\text{nm}$ 、測定精度は 0.004-0.01A（A は吸光度： $A \equiv -\log_{10}T$ 、T:透過率）、吸光度の測定限界は 3.5 である。測定条件は透過率測定と反射率測定ともに、バンド幅が material、Data interval が 0.1nm、Integration time が 0.10 秒で行う。毎回各測定を行う前に、バンドパスフィルター（中心波長 600nm、半値幅 10nm；中心波長 488nm、半値幅 1nm）を測定し、測定波長のずれを補正する。

光学測定に用いるサンプルは、表面の研磨の際にサンプルが割れることを防ぐために石英ガラスに貼り付けたものを用いる。透過率測定における光の経路の模式図を図 3-3 に示す。サンプルは石英ガラスが光源を向き、試料表面がマスクディスクに接するように設置する。石英ガラスによる吸収、反射の影響を除くための方法として、2 通りの測定方法が考えられる。一つは、空気をブランクにとり、石英ガラスとサンプルの透過率、反射率をそれぞれ測定し、サンプルの透過率から石英ガラスによる吸収と反射を取り除く方法であり、もう一つはブランクを石英ガラスでとる方法である。本測定では後者を採用した。

反射率測定における光の経路の模式図を図 3-4 に示す。全反射を測定するために、サンプルを斜めの板に固定し、積分球に取り付ける。反射率のブランクは白色板で行う。

分光測定は Y_{0.05} doped-Pv、Hendrix-like Pv、Pure-4N Pv、Al-rich Pv の 4 つのサンプルについて行う。研磨の際に割れにくくするためにこれらのサンプルを石英ガラスに接着する。はじめにサンプルの接着面をダイヤモンド砥石（#1000（12 μ m））とダイヤモンドシート

(粒径 9、3、1 μm : マルトー社) を用い鏡面研磨する。次に、サンプルを石英ガラス (直径約 10.5mm、厚さ 2.996~3.017mm、ただし $Y_{0.05}$ doped-Pv のみ直径約 20mm、厚さ 1.5mm 石英ガラス) にペトロポキシ 154 (パールスペトロ・プロダクツ社) で接着するが、この時ペトロポキシの厚さを把握するために、接着前後でのサンプルと石英ガラスの厚さをマイクロメーター(Mitsutoyo 社製)で測定する。ペトロポキシの厚みは 9~30 μm になった。Hendrix-like Pv は ϕ 5.4mm と石英ガラスに比べて小さいため、サンプルの縁が優先的に削れてしまわないよう外径 10mm、内径 7 mm のムライトリングを同時に接着する。接着後それぞれのサンプルを光が透過する厚さまでサンプルをダイヤモンドシート (#600(30 μm) : 日産ダイヤモンド) で研磨する。このとき、サンプルが平行に研磨できるように図 3-5 のようなキットを用いる。光が透過するのを確認できたら、表面をダイヤモンドシート (粒径 9、3、1 μm) とアルミナシート (粒径 0.3 μm) で鏡面に仕上げ、それぞれの分光光度計で透過率と反射率を測定する。透過率と反射率の測定はサンプルの厚さを変え複数回行う。測定したサンプルの厚さを表 3-4 に示す。ただし、 $Y_{0.05}$ doped-Pv の測定は厚み 15 μm の一度だけ行う。また研磨中に網目状にサンプルが割れてしまっており、鏡面研磨も十分にできていない。Hendrix-like Pv と Pure-4N Pv には見た目の色が薄く見える側と濃く見える側が存在した。これは石英ガラスに接着した際、斜めに張り付いてしまったためと考えられる。そこで Pure-4N Pv の透過率は、薄く見える部分、濃く見える部分、積分球に付けたマスクディスクをはずしより広範囲の部分の 3 カ所で測定し、反射率は薄く見える側と濃く見える側の 2 カ所で行う。Hendrix-like Pv については、ほぼサンプルの全面に入射光が当たるため、複数個所で分析は行わない。Hendrix-like Pv はサンプルの厚み 12 μm から 6 μm の研磨の途中で、薄く見える側は剥離してしまった。サンプルがマスクディスクよりも小さくなってしまったため、黒い紙でマスクディスクをさらにマスクし測定を行う。

4. 実験結果

4-1 化学組成と組織

SEM-EDS で観察・分析の結果を表 4-1、図 4-1 に示す。Pure-2N Pv と Pure-3N Pv では、ペロヴスカイトの結晶中と結晶の粒界に Al や Si が含まれていた。Pure-3N Pv は質量パーセントで Mg を 0.02%、Al を 0.11%、Si を 0.53%、Y+Zr を 0.18% 含んでおり、Pure-2N Pv は Mg を 0.04%、Al を 0.30%、Si を 0.52%、Zr+Y を 0.15% 含んでいた。また、ペロヴスカイト粒界には所々、不定形で Si の割合が約 25wt% の相と、それに隣接する Y, Zr に濃集している相が存在した。これらの相は Pure-3N Pv ではあまりみられないが、Pure-2N Pv では多くみられた。

Pure-4N Pv にはペロヴスカイト以外の相は確認できなかった。ペロヴスカイト相には Al と Si がそれぞれ 0.11wt%、0.15wt% 程度含まれていた。表面には約 1 μ m の気孔が確認され、全体の 1% 以下を占める。

Hendrix-like Pv にはペロヴスカイト相のほかに、Y と Zr に富むペロヴスカイト相、Al と Si に富む相、Ca オリビン (Ca_2SiO_4) 相の全部で 4 つの相が確認された。ペロヴスカイト相の代表的な組成は Al_2O_3 (1.13wt%)、 SiO_2 (0.34wt%)、 CaO (41.94wt%)、 TiO_2 (57.96wt%)、 Y_2O_3 (5.15wt%)、 ZrO_2 (2.93wt%)、 Gd_2O_3 (0.52wt%)、 Tb_2O_3 (0wt%)、 Dy_2O_3 (0.72wt%)、 Ho_2O_3 (0.34wt%)、 Er_2O_3 (0.39wt%)、 Lu_2O_3 (0.20wt%) であり、表面の 95% 以上を占める。Y と Zr に富むペロヴスカイト相には、Y が 7~9wt%、Zr が 4.5~6wt% 含まれているが、全体としてはペロヴスカイト組成を保っている。Ca と Ti よりも原子番号の大きい Y と Zr が濃集しているため、反射電子像ではペロヴスカイト相よりも明るく見えるが、表面に占める割合は 1% 以下である。Al と Si に富む相は大きさが 10 μ m 程度で不定形をとっており、反射電子像ではペロヴスカイト相よりも暗く見える。代表的な組成は Al_2O_3 (30.54wt%)、 SiO_2 (19.39 wt%)、 CaO (44.21 wt%)、 TiO_2 (9.28 wt%)、 Y_2O_3 (1.99 wt%)、 ZrO_2 (0.89 wt%)、 Gd_2O_3 (0.29 wt%)、 Tb_2O_3 (0.00 wt%)、 Dy_2O_3 (0.00 wt%)、 Ho_2O_3 (0.00 wt%)、 Er_2O_3 (0.24 wt%)、 Lu_2O_3 (0.15 wt%) であり、ペロヴスカイト組成を保っていない。この相は表面の約 3% を占めるが、十数個が密集した領域が表面全体に一様に分布している。Ca オリビン相は大きさが 10 μ m 程度で円形をとっている。反射電子像ではペロヴスカイト相よりも暗く見える。代表的な組成は Al_2O_3 (0.37 wt%)、 SiO_2 (18.20 wt%)、 CaO (51.62 wt%)、 TiO_2 (21.55 wt%)、 Y_2O_3 (3.43 wt%)、 ZrO_2 (1.40 wt%) で、この相は一つずつの粒子が一様に分布しており、全体の 1% 以下である。

Al-rich Pv には、ペロヴスカイト相と Al に富む相の全部で 2 相が確認された。ペロヴスカイト相の代表的な組成は Al_2O_3 (0.44wt%)、 SiO_2 (0.20 wt%)、 CaO (43.45 wt%)、 TiO_2 (61.31 wt%)、 ZrO_2 (0.17 wt%) で、Al は調査した量 (0.75wt%) の半分程度がペロヴスカイトに固溶している。ペロヴスカイト相は全体の 99% を占める。Al に富む相は大きさ 5 μ m の程度の円形で、全体の 1% を占める。代表的な組成は MgO (0.68wt%)、 Al_2O_3 (43.02 wt%)、 SiO_2 (0.33 wt%)、 CaO (29.11 wt%)、 TiO_2 (32.36 wt%)、 ZrO_2 (0.18 wt%) で、ペ

ロヴスカイト組成を保っていない。

二次焼結後の $Y_{0.05}$ doped-Pv には、ペロヴスカイト相(>98 vol%)の他に結晶粒界に Si に富む相 (SiO_2 ~27wt%) が見られる。ペロヴスカイトには Y が 3~5wt%含まれる。調合の通りならば、Y の割合は 4.06wt%であるため、ペロヴスカイト中の Y はやや少ない。一方、Si に富む相には Y が~18wt%と濃集しており、Ti が~23wt%と枯渇している。還元加熱後の $Y_{0.05}$ doped-Pv では、ペロヴスカイト相とその結晶粒界にある Si に富む相、ペロヴスカイトの結晶の周囲を覆うように明るい相が存在する。ペロヴスカイト相には Y が 5.3~5.9wt%存在し、二次焼結後より高くなっている。逆に Si に富む相では、Si は~27wt%と二次焼結後と同程度であるが、Y は~3.8wt%と減少している。明るく見える相は小さすぎるため分析できていないが、反射電子像では原子番号の大きい元素ほど明るく見える。したがって二次焼結の段階で Si に富む相に入っていた Y が、還元雰囲気での加熱により、ペロヴスカイト結晶界面を伝って結晶中へ入ったと考えられる。

$Y_{0.01}$ doped-Pv にはペロヴスカイト相と Si に富む相が確認された。ペロヴスカイト相の組成は Al_2O_3 (0.14wt%)、 SiO_2 (0.30 wt%)、CaO (43.02 wt%)、 TiO_2 (60.18 wt%)、FeO (0.11 wt%)、 Y_2O_3 (1.63 wt%) で、調合した Y はほぼ全てペロヴスカイト相に固溶している。Si に富む相は $1\mu m$ 程度の円形の相で、全体の 1%以下である。

定量分析の結果、多くのサンプルで Si の汚染が確認された。汚染の原因として、試薬からの汚染、乳鉢からの汚染が考えられる。SEM-EDS の分析から、試薬 $CaTiO_3$ (純度 99%) には Si、Al、K に富むガラス質の不純物が確認された。試薬 $CaTiO_3$ (純度 99.9%) には不純物の混入はなかったが、ペロヴスカイトの中に Al と Si がそれぞれ~0.2wt%と~0.4wt%確認された。この分析は点分析であり、点分析は分析時間を長くするほど Si の質量パーセントが高くなる傾向にあり、同じ点を何度も分析しても Si の質量パーセントが回数を重ねるほど高くなる傾向にあった。したがって、点分析での Si の分析値は人工的な効果の可能性はある。試薬 TiO_2 (純度 99.99%) をペレット状に成型し、SEM-EDS で分析を行ったところ、面分析で Al と Si がそれぞれ約 0.11wt%と約 0.13wt%検出された。乳鉢からの汚染は一次焼結後に行ったサンプルの粉砕プロセスで起きたと考えられる。一次焼結後のサンプルはどれも非常に硬く、メノー乳鉢で $Y_{0.05}$ doped-Pv と Hendrix-like Pv を粉砕したところ、メノー乳鉢の表面に多くの傷が生じていた。そのため一次焼結後の Pure-4N Pv と Al-rich Pv の粉砕にはメノー乳鉢よりも硬度が高いジルコニア乳鉢を使用した。粉砕後にジルコニア乳鉢の表面を観察すると傷ついたように見えた。ジルコニア乳鉢の組成は $ZrSiO_4$ のため、そこから Si と Zr が汚染した可能性がある。

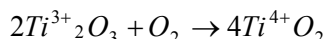
4-2 質量変化と Ti^{3+} 生成量

二次焼結後に還元雰囲気加熱したサンプルの加熱前後での色と質量の変化と、還元雰囲気加熱後に大気下で再加熱したサンプルの加熱前後での色と質量の変化を表 4-2 にまとめる。大気下で二次焼結した Pure-2N Pv と Pure-3N Pv は薄紫色~紫色を呈していたが、還

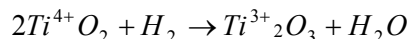
還元雰囲気加熱することにより灰色～黒色を呈した。Pure-2N Pv と Pure-3N Pv はそれぞれ 3 つのペレットを異なる還元雰囲気 ($\log P_{O_2} = -17.236$, $\log P_{O_2} = -17.828$, 水素のみ) でそれぞれ加熱を行ったが、Pure-2N Pv はどの雰囲気での加熱後も黒色を呈し、Pure-3N Pv は H_2/CO_2 が高くなるにつれ灰色、灰黒色、黒色を呈した。還元雰囲気加熱後に大気下で再加熱したサンプルは、Hendrix-like Pv、 $Y_{0.05}$ doped-Pv、 $Y_{0.01}$ doped-Pv が黒色から薄黄色～黄土色へ、Pure-4N Pv が黒色から薄橙へ、Al-rich Pv が黒色から薄灰色へとそれぞれ変化した。

質量の変化についてみる。二次焼結後に還元雰囲気で加熱し、その前後で質量を測定したサンプルはどれも質量が減少し、還元雰囲気での加熱後に大気下で再加熱したサンプルはどれも質量が増加した。Pure-2N Pv と Pure-3N Pv は H_2/CO_2 高いほど質量が変化した (ただし Pure-2N Pv-#3 は除く)。このことから質量の減少は酸素分圧に依存していると考えられる。Pure-2N Pv-#3 はの質量変化率が小さいのは、一次焼結をすでに還元的な雰囲気 ($H_2:CO_2 = 9:1$) で行ったためと考えられる。還元雰囲気後に大気下で再加熱を行ったサンプルでは、 $Y_{0.05}$ doped-Pv が最も質量変化率が大きく、Pure-4N Pv が最も質量変化率が小さかった。

質量変化量から $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を求める。還元雰囲気加熱サンプルを大気下で再加熱すると、 Ti^{3+} が生成していた場合、 Ti^{3+} は大気中の酸素と反応し Ti^{4+} へ酸化される。



2mol の Ti^{3+} が Ti^{4+} に酸化されると 16g の酸素が結合し、質量が増加する。大気下での二次焼結後に還元雰囲気加熱すると Ti^{4+} が還元され Ti^{3+} が生成される。



2mol の Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元されると 16g の酸素が失われ、質量が減少する。これらの関係を用いて、質量変化から $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を計算し、その結果を表 4-2 に示す。この計算から最も Ti^{3+} が生成されたのは H_2 雰囲気加熱した Pure-2N Pv で 7.41%、最も Ti^{3+} が生成されなかったのは Pure-4N Pv で 0.96%であった。

この計算は Ti 以外に電荷の変化する元素は存在せず、大気再加熱もしくは還元雰囲気加熱において元素の蒸発は起きないことを仮定している。Al、Ca、Y、Dy、Gd、Ho、Er、Lu は他の電子価 (Ca は 2 価 ; Al、Y、Dy、Gd、Ho、Er、Lu は 3 価) をとらず、また難揮発性の元素であるため、1300℃の加熱で蒸発するとは考えにくい。Zr は難揮発性元素であるため 1300℃の加熱で蒸発するとは考えにくい、還元雰囲気では、大気下で安定な 4 価のほか 3 価をとることがある。そのため還元雰囲気加熱において Ti と同様に還元されている可能性がある。サンプルに汚染している Si は、電子価は還元雰囲気でも 4 価であるが、他の元素と比べて揮発性が高い。

4-3 結晶構造の同定

X 線粉末回折の回折図を図 4-2 に示し、コンピューターによって選ばれた各サンプルに最も一致する ASTM データを表 4-3 にまとめる。分析より、サンプルは 3 種類のペロヴス

カイトを示した。各ペロブスカイトはいずれも斜方晶系をとっているが、その3辺の長さ
と空間群が異なっている。回折の分解能の低さ (1deg / min) のためと考えることもできる
が、酸素欠損によって結晶構造がわずかにゆがめられた可能性も否定できない。

4-4 透過率・反射率・吸収係数

(i) 透過率、反射率

Hendrix-like Pv、Pure-4N Pv、Al-rich Pv、 $Y_{0.05}$ -doped Pv の透過スペクトルを図 4-3 に、
反射スペクトルを図 4-4 に、吸光度 ($A=-\log T$) を図 4-5 にそれぞれ示す。図 4-3、図 4-4
において線が太く見えるのは、波長 1nm ごとの透過率、反射率をプロットしたことにより
シンボルが重なってしまったためである。Hendrix-like Pv はサンプルの厚みを薄くするに
つれ透過率が高くなった。透過率のピークは波長 488nm と波長 415nm にあり、波長 330nm
以下では透過率が急激に低下しほぼゼロとなった。波長 488nm よりも長波長の領域では透
過率は指数関数的に減少した。図 4-5 から波長 900nm ではサンプルの厚みが 20 μ m 以上で
は吸光度が検出限界である 3.5 を超えている。波長 300nm 付近ではサンプルの厚みが 6 μ
m でも吸光度が 3.4 程度で検出限界に近い。反射率は長波長領域ほど低く、波長 1000nm
では約 22%でそこから緩やかに高くなった。波長約 430nm からは反射率が急激に高くなり
波長 290nm と 224nm でピークを迎え、その後急激に小さくなった。反射率は測定時のサ
ンプルの厚みとの相関がなかった。反射率の絶対値のずれは、サンプルに当たるビームの
位置に依存していると考えられる。

Pure-4N Pv の色が薄く見える部分の透過率の測定では、基本的にサンプルの厚みを薄く
するにつれ透過率が高くなったが、サンプルの厚み 19 μ m での透過率が、より薄い 15 μ m
での透過率よりも高くなってしまった。サンプルの色が濃く見える部分の測定とより広範
囲の部分の測定ではこのような逆転が多く起こっている。これはサンプルの場所によって
透過率が異なり、同一の部分の測定できていないためと考えられる。透過率は長波長から
短波長に向かうにつれ緩やかに高くなり、波長 488nm でピークを迎えた。その後、緩やか
に透過率は低くなり、波長 330nm 付近で急激に低下し、波長 325nm 以下ではほとんど光
を透過しなかった。もっともサンプルの厚みが薄い 10 μ m の測定においても波長 325nm
では吸光度が検出限界である 3.5 付近である。反射率は長波長領域ほど低く、波長 1000nm
では約 22%で、そこからほぼ平坦ながらも緩やかに高くなった。波長約 430nm から反射率
上昇率が大きくなり、波長 290nm と 224nm でピークを迎え、その後急激に小さくなった。
反射率のピークの高さはサンプルの厚みとの相関がなかったが、厚みの薄いサンプル (厚
み 30 μ m 以下) では波長約 348nm に小さなピークがあり、また長波長領域で反射率が 1%
程度高くなった。これは、サンプルの厚みが薄くなった事により、サンプル表面での反射
だけでなくサンプル背面での反射が含まれているためと考えられる。反射率のピークにお
ける絶対値のずれは、サンプルに当たるビームの位置に依存していると考えられる。

Al-rich Pv の透過率の測定では、サンプルの厚みを薄くするにつれ透過率が高くなった。

透過率は波長 1000nm から波長 950 nm の間で緩やかに高くなるが、そこから波長 650nm までほぼ平坦であった。波長 650nm からは再び緩やかに高くなり波長約 350nm で最大を迎えた。その後、透過率は急激に低下し、波長 325nm 以下の波長領域では光をほとんど透過しない。もっともサンプルの厚みが薄い $7\mu\text{m}$ の測定においても波長 325nm では吸光度が検出限界である 3.5 付近である。反射率は長波長領域ほど低く、波長 1000nm では約 25% で、そこからほぼ平坦ながらも緩やかに高くなった。波長約 430nm から反射率上昇率が大きくなり、波長 290nm と 224nm でピークを迎え、その後急激に小さくなった。反射率のピークの高さはサンプルの厚みとの相関がなかったが、Pure-4N Pv と同様、厚みの薄いサンプル（厚み $30\mu\text{m}$ 以下）では波長約 348nm にピークがあり、また長波長領域で反射率が 1%程度高くなった反射率のピークの高さはサンプルの厚みとの相関がなかったが、厚みの薄いサンプルでは波長約 348nm にピークがあり、また長波長領域で反射率が 1%程度高くなった。よって Al-rich Pv でも薄いサンプルでは、光が入射するサンプル表面での反射と、背面での反射を検出していると考えられる。反射率のピークにおける絶対値のずれは、サンプルに当たるビームの位置に依存していると考えられる。

(ii) 吸収係数

一般的な透過率の測定では、入射光はサンプル表面での反射と、サンプル内部での吸収によって減衰される（Appendix 内の図 A-1、式 (A.39) を参照）。したがって、測定した透過率には反射に関する項と吸収に関する項が含まれている。よって、透過率から吸収係数を求めるには反射の効果を除かなければならない。図 4-6 にブランク（石英ガラス）測定における入射光の経路を示す。ブランクの測定において、反射は石英ガラスの前面（光源に近い側）と背面（積分球に近い側）で起こる。サンプルの測定において、反射は空気と石英ガラス前面との境界、石英ガラス背面とペトロポキシとの境界、ペトロポキシとサンプル前面との境界、サンプル背面と空気との境界で生じる。ここで、2 つの媒質境界（絶対屈折率 N_1 と N_2 ）での反射率は屈折率を用いて、

$$R = \left| \frac{N_2 - N_1}{N_2 + N_1} \right|^2 \quad (4.1)$$

と表される。ペトロポキシは石英ガラスに非常に近い屈折率になるように作られているため、式 (4.1) から石英ガラスとペトロポキシの境界での反射はゼロに非常に近くなる。以下、石英ガラスとペトロポキシの屈折率は同じであると仮定し、透過率測定時の入射光の経路を図 4-7 のように考える。空気-石英ガラス境界での反射係数を R_1 、石英ガラス-サンプル境界での反射係数を R_2 、サンプル-空気境界での反射係数を R_3 、入射光強度を I_0 とする。入射光強度 I_0 に対するサンプル測定における透過光強度 I_1 は式 (A.39) を参考にし、

$$I_1 = I_0(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)10^{-\alpha_{\text{quartz}}x_{\text{quartz}}}10^{-\alpha_{\text{Sample}}x_{\text{Sample}}}, \quad (4.2)$$

と表される。ここで α_{quartz} と α_{Sample} は石英ガラスとサンプルの吸収係数、 x_{quartz} と x_{Sample} は石英ガラスとサンプル厚さである。今回の測定ではブランクとして石英ガラスをとっており、この時の入射光強度 I_0 に対する透過光強度 I_2 は、

$$I_2 = I_0(1-R_1)^210^{-\alpha_{\text{quartz}}x_{\text{quartz}}}, \quad (4.3)$$

である。式 (4.2) において I_0 を I_2 を用いて表すと、

$$I_1 = \frac{I_2}{(1-R_1)}(1-R_2)(1-R_3)10^{-\alpha_{\text{Sample}}x_{\text{Sample}}},$$

となる。したがって透過率 T は、

$$T = \frac{I_1}{I_2} = \frac{(1-R_2)(1-R_3)}{(1-R_1)}10^{-\alpha_{\text{Sample}}x_{\text{Sample}}},$$

である。よって吸収係数は、辺々常用対数をとって

$$\begin{aligned} -\alpha_{\text{Sample}}x_{\text{Sample}} &= \log_{10} T + \log_{10} \left(\frac{(1-R_1)}{(1-R_2)(1-R_3)} \right), \\ \alpha_{\text{Sample}} &= \frac{\log_{10}(1-R_2) + \log_{10}(1-R_3) - \log_{10} T - \log_{10}(1-R_1)}{x_{\text{Sample}}}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

となる。

反射率 R_1 、 R_2 、 R_3 は以下の方法で決定した。

(1) 空気と石英ガラス境界での反射 R_1 は、空気と石英ガラスの絶対屈折率 N_{air} と N_{glass} を用いると、式 (4.1) より、

$$R_1 = \left| \frac{N_{\text{air}} - N_{\text{glass}}}{N_{\text{air}} + N_{\text{glass}}} \right|^2 = \left| \frac{1 - \frac{N_{\text{glass}}}{N_{\text{air}}}}{1 + \frac{N_{\text{glass}}}{N_{\text{air}}}} \right|^2.$$

$N_{\text{glass}}/N_{\text{air}}$ の値は石英ガラスの屈折率（信越石英株式会社カタログ；表 4-4）から波長 1nm ごとに求めたものを用いた。

(2) 空気とサンプル境界での反射 R_3 は、積分球を用いたサンプルの反射率の実測値を用いた。

(3) 石英ガラスとサンプル境界での反射である R_2 は、空気とサンプル境界での反射 R_3 を用いて次のように決定した。サンプルの絶対屈折率を N_s とすると R_3 は式 (4.1) より、屈折率と空気の屈折率をそれぞれ N_s 、 N_{air} とすると、 R_3 は式 (4.1) より、

$$R_3 = \frac{\left| \frac{1 - \frac{N_s}{N_{air}}}{1 + \frac{N_s}{N_{air}}} \right|^2}{\left| \frac{1 - N_s'}{1 + N_s'} \right|^2}$$

ここで N_s' は空気に対するサンプルの屈折率である。これらから、

$$\Rightarrow N_s' = \frac{1 + \sqrt{R_3}}{1 - \sqrt{R_3}} \quad (\because N_s' > 1).$$

一方、

$$R_2 = \frac{\left| \frac{\frac{N_{glass}}{N_{air}} - N_s'}{\frac{N_{glass}}{N_{air}} + N_s'} \right|^2}{\left| \frac{N_{glass}}{N_{air}} + N_s' \right|^2}$$

求めた R_1 、 R_2 、 R_3 と測定した透過率の実測値、透過率測定時のサンプルの厚さを式 (4.4) に代入することで、吸収係数を得た。吸収係数は測定を行ったときのサンプルの厚みごとに得ることができる。サンプルの厚みが厚いときは吸光度が検出限界である 3.5 を超えてしまうため、正確な値を得ることはできない。そこで、測定波長領域の大部分において吸光度が 3.5 を下回っている、サンプルの厚みが 12–15 μm での測定から得た吸収係数を図 4-8 に示す。

どのサンプルも、波長 325nm 付近で急激に吸収係数が増加する。しかし波長 325nm 付近は非常に透過率が低く、サンプルが薄くなっても吸光度が検出限界の 3.5 付近であるため、吸収係数の絶対値の誤差は大きいと考えられる。また、どのサンプルについても波長 290nm と波長 224nm で吸収係数が下に凸になっているが、これは反射率のピークに対応している。各サンプルについてみると、Hendrix-like Pv では、吸収係数は波長 488nm で最も小さく約 0.0252 であり、波長 488nm 以上では徐々に増加する。波長 1050nm 以上では吸収係数が小さくなっている。これは波長 1000nm 以上では、サンプルの厚みが薄くても吸光度が検出限界の 3.5 付近であることと、波長 200nm 以下と波長 1000nm 以上の領域では装置の性能上ノイズが大きくなってしまったためと考えられる。また、厚み 6 μm のサンプルにおける吸収係数は他の厚みのサンプルにおける吸収係数よりも大きい。これはサンプルを厚み 12 μm から 6 μm に研磨する際に、色の薄く見える側が剥離し、色の濃く見える側が残ってしまったためと考えられる。Pure-4N Pv では、吸収係数は波長 488nm で最も小さく約 0.0252 であり、波長 488nm 以上では単調増加するが Hendrix-like Pv に比べて 1/2~1/3 倍程度の吸収係数である。Al-rich Pv では、吸収係数は波長 350nm で最も小さく約 0.0252 であり、波長 350nm 以上でもほとんど一定である。これらから、Hendrix-like Pv は Pure-4N Pv と Al-rich Pv に比べて大きな吸収係数を持つ。

5. 議論

$Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ についてみる。もっとも大きな $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を示したのは Pure-2N Pv-#1 であったが、Pure-2N Pv の試薬中には Na や K を含むガラス質の不純物が含まれており、二次焼結後もサンプルに残ったこれらの元素が還元雰囲気加熱で蒸発し、質量が大きく減少し、結果として大きな $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を示した可能性がある。Pure-2N Pv と Pure-3N Pv は異なる還元雰囲気 ($\log P_{O_2}=-18.236$, $\log P_{O_2}=-18.828$, 水素のみ) で加熱しており、高い H_2/CO_2 比で加熱されたサンプルほど $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ が大きかった。これは還元的な雰囲気ほど Ti^{4+} が還元され、 Ti^{3+} が生成されやすいことを示す。Hendrix-like Pv、 $Y_{0.05}$ -doped Pv、Pure-4N Pv、Al-rich Pv を比べると、Y や REE が入ったサンプルの方が $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ が大きかったが、Pure-4N Pv と Al-rich Pv は 1~2%の $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を示し、また Hendrix-like Pv、 $Y_{0.05}$ -doped Pv はカップル置換で予想される $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ よりも大きな $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を示したことから、還元雰囲気で加熱をするだけで、 Ti^{3+} が生成されることが示された。もっとも多く Y と REE を入れたサンプルは Hendrix-like Pv であるが、Hendrix-like Pv には Al^{3+} が 4mol%含まれており、 Al^{3+} によって Y + REE と Ti^{3+} のカップル置換が相殺されるため $Y_{0.05}$ -doped Pv よりも小さな $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を示したと考えられる。Pure-2N Pv と Pure-3N Pv では、 $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ 比が 4%以上のサンプルは黒色を呈し、 $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ が 2.23%の Pure-3N Pv-#2 は灰黒色を呈した。一方、Pure-4N Pv と Al-rich Pv は $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ が約 2%以下であるにも関わらず黒色を呈している。これは、不純物の蒸発による質量の減少から Pure-2N Pv と Pure-3N の $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を大きく見積もっている可能性と、PvPure-4N Pv と Al-rich Pv の $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ を小さく見積もっている可能性がある。

次に、何によって光が吸収されているのか議論する。約波長 335nm 以下の領域では、どの組成のサンプルも光をほぼ全吸収する。常温大気下で安定な純粋なペロヴスカイト ($CaTiO_3$) の荷電子帯 (O_{2s} 軌道、 Ti_{3d} 軌道) から伝導帯 ($Ti_{4s, 4p}$ 軌道) へのバンドギャップエネルギーは 3.4~3.7eV (波長 365-335nm) であることから (Ueda et al., 1998 など)、波長 335nm 以下の領域における吸収はペロヴスカイト中の電子が荷電子帯から伝導帯へ遷移したためと考えられる。 Ti^{3+} は 3d 軌道が t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂しており、そのエネルギーギャップ (約 2.48eV) に対応した光 (約波長 500nm) を吸収する。 $Y_{0.05}$ doped-Pv と Hendrix-like Pv を比較すると $Y_{0.05}$ doped-Pv のほうが波長 450nm 付近での吸収が大きく、また Hendrix-like Pv と Pure-4N Pv を比較すると Hendrix-like Pv のほうが波長 450nm 付近での吸収が大きい。したがって Ti^{3+} が多く生成されたサンプルほど波長 450nm 付近での吸収が大きいと考えられる。これは、一方、Hendrix-like Pv、 $Y_{0.05}$ doped-Pv、Pure-4N Pv では波長 500nm より長波長の領域において連続的に光を吸収している。長波長領域 (>600nm) の光子がもつエネルギーはペロヴスカイトの荷電子帯と伝導帯のバンドギャップエネルギーよりも小さく、よりエネルギーギャップの小さいバンド間での遷移と考えられる。この吸収帯の原因として、希土類元素の 4f 軌道、Ti の 3d 軌道、酸素欠陥のエネルギー準位が入り乱れて存在し、それらの様々なエネルギー準位間で遷移が起きているためと推定する。ま

た波長が長くなるにつれ吸収係数が大きくなっていることから、小さなエネルギーギャップのバンド間での遷移ほど、遷移が起こる可能性が高いと予想される。

決定した吸収係数と、金属 Fe の消失係数 (Johnson & Christy 1973)、コランダムの吸収係数 (Izerrouke & Benyahia 2010) を用いて、温度 4000-11000K に対するプランク平均吸収係数を求めた。この温度範囲は今回の測定波長領域に対応する黒体輻射の温度である。プランク平均吸収係数 κ_p は、質量吸収係数 $\chi (= \alpha / \rho)$ を用いて、

$$\kappa_p = \frac{\int \chi_\lambda B_\lambda d\lambda}{\int B_\lambda d\lambda} = \frac{\int \frac{\alpha_\lambda}{\rho} B_\lambda d\lambda}{\int B_\lambda d\lambda},$$

と表される。 B_λ はプランク関数、 ρ はペロヴスカイト、金属 Fe、コランダムの密度である。積分範囲は波長 190nm から 1100nm で 1nm ごとに行った。その結果を表 4-4 と図 4-9 にまとめる。Hendrix-like Pv のプランク平均吸収係数は金属 Fe に比べると 3 桁程度小さいが、コランダムに比べると 2 桁程度大きい。ここで、水素雰囲気中で加熱した $\text{Ca}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{TiO}_3$ は波長 1-10 μm 間の透過率がほとんどゼロであることから (Ueda et al., 1997)、波長 800nm 以上での透過率がほぼゼロである Hendrix-like Pv と $\text{Y}_{0.05}$ doped-Pv も同様に波長 1000nm-10 μm 間でゼロに近いと考えると、赤外域にピークをもつ黒体放射 (黒体の温度が 3000K 以下) に対する吸収係数はかなり大きいと予測される。これらのことから、現在の太陽表面温度よりも低い表面温度をもつ原始星や、星雲内縁部に存在するダストの赤外放射を非常に効率よく吸収すると考えられる。

星雲内縁部におけるペロヴスカイトの光吸収の効果について議論する。半径 $a \mu\text{m}$ の Hendrix-like Pv の粒子が凝縮できる原始星中心からの距離 r_{in} は、原始星からの入射エネルギーと粒子の放射エネルギーの釣り合いを考えると、

$$\frac{L}{4\pi r_{in}^2} \pi a^2 (1-R)(1-e^{-\alpha a}) = 4\pi a^2 \sigma T_{Pv}^4. \quad (5.1)$$

ここで L は表面温度 4700K で半径 3 太陽半径の原始星の光度、 R は反射率、 σ はステファン・ボルツマン定数、 T_{Pv} はペロヴスカイトの凝縮温度 1565K である。これより、Hendrix-like Pv は原始星中心から 0.022AU で凝縮し始める。ペロヴスカイトが凝縮し始めた r_{in} から光学的厚さが 1 になるまでの距離 r_{out} は、

$$\int_{r_{in}}^{r_{out}} \kappa_p \rho dr = \tau, \quad (5.2)$$

$$\Rightarrow \kappa_p \rho_{vol} (r_{out} - r_{in}) = 1.$$

ここで ρ_{vol} はペロヴスカイトの空間密度である。太陽系元素存在度を仮定し、星雲内縁部に存在する Ti が全てペロヴスカイトとして存在する考えると ρ_{vol} は、

$$\rho_{vol} = \rho_{gas} \times \frac{A_{Ti}}{A_{H_2}} \times \frac{M_{Pv}}{M_{H_2}}, \quad (5.3)$$

$$\rho_{gas} = \frac{P\mu M_p}{kT}.$$

ここで、A は太陽系元素存在度、M は分子量、P : 全圧 10^{-3} (bar)、 μ : ガスの分子量、 M_p は陽子の質量、k はボルツマン定数、T はガスの温度 1500K である。同様の計算をコランダムについても行った。その結果を表 4-5 にまとめる。ペロヴスカイトの存在量はコランダムの 1/12 倍であるが、 $1 \mu\text{m}$ の Hendrix-like Pv はコランダムの~0.25 倍の距離で光学的厚さが 1 となり、その距離は $1.23 \times 10^{-3}\text{AU}$ である。このことから星雲内縁部のごく薄い領域で原始星からの輻射が吸収され高温となる可能性がある。また隕石に含まれる CAI はこのような領域に起源があると考えられる。

6. 結論

本実験で分光測定を行ったペロヴスカイトはどれもコランダムの数倍の吸収係数を示し、原始太陽系星雲中において効率よく太陽放射を吸収し、星雲内縁部において有効な加熱媒体となる可能性が示された。特に難揮発性の Y や希土類元素が濃集したペロヴスカイトは純粋のペロヴスカイトよりもはるかに大きな吸収係数を持つ。吸収係数の大きさと $Ti^{3+}/(Ti^{4+}+Ti^{3+})$ は必ずしも相関していないが、Y と希土類元素との相乗効果によって強い光吸収が発現すると考えられる。ペロヴスカイトのような強い光吸収をもつダストが星雲内縁部に存在すると、星雲内縁部のごく薄い領域で原始星からの輻射が吸収され高温になると考えられる。そのような領域に隕石に含まれる CAI の起源があると考えられる。

本実験では、波長 190nm~1100nm における光学測定しか行っていない。原始太陽からの放射とダストの赤外放射を考慮するためには赤外線領域での光学測定が必要である。また、CAI に含まれるヒボナイト ($CaAl_2O_9$) は質量パーセントで Ti を多いもので 6wt%程度含んでいる。これらのヒボナイトの一部は Ti^{3+} が含まれており (Beckett et al., 1988)、青色を呈している。Ti の含有量はペロヴスカイトに比べ少ないが、Al は Ti の約 30 倍の存在度であるため、ペロヴスカイトに比べ小さな吸収係数であったとしても太陽放射を効率よく吸収する可能性がある。今後ヒボナイトについても光学測定を行う必要があるであろう。

表 1-1 太陽系の元素存在度 (Lodders 2003)

元素	Recommended Abundance		Chondritic		Photosphere	
	A (El)	N (El)	N (El)	A (El)	N (El)	A (El)
H...	12	2.884×10^{10}	5.498×10^6	8.28 ± 0.05	2.884×10^{10}	12
He...	10.899 ± 0.01	2.288×10^9	0.604	1.32	2.288×10^9	10.899 ± 0.01
Li...	3.28 ± 0.06	55.47	55.47	3.28 ± 0.06	0.3631	1.10 ± 0.10
Be...	1.41 ± 0.08	0.7374	0.7374	1.41 ± 0.08	0.4074	1.15 ± 0.20
B...	2.78 ± 0.04	17.32	17.32	2.78 ± 0.04	14.45	$2.7^{+0.21} - 0.12$
C...	8.39 ± 0.04	7.079×10^6	7.724×10^5	7.43 ± 0.06	7.079×10^6	8.39 ± 0.04
N...	7.83 ± 0.11	1.950×10^6	5.535×10^4	6.28 ± 0.07	1.950×10^6	7.83 ± 0.11
O...	8.69 ± 0.05	1.413×10^7	7.552×10^6	8.42 ± 0.02	1.413×10^7	8.69 ± 0.05
F...	4.46 ± 0.06	841.1	841.1	4.46 ± 0.06	1047	4.56 ± 0.30
Ne...	7.87 ± 0.10	2.148×10^6	2.355×10^{-3}	-1.09	2.148×10^6	7.87 ± 0.10
Na...	6.30 ± 0.03	5.751×10^4	5.747×10^4	6.30 ± 0.03	5.754×10^4	6.30 ± 0.03
Mg...	7.55 ± 0.02	1.020×10^6	1.040×10^6	7.56 ± 0.02	1.000×10^6	7.54 ± 0.06
Al...	6.46 ± 0.02	8.410×10^4	8.308×10^4	6.46 ± 0.02	8.511×10^4	6.47 ± 0.07
Si...	7.54 ± 0.02	1.000×10^6	1.00×10^6	7.54 ± 0.02	1.00×10^6	7.54 ± 0.05
P...	5.46 ± 0.04	8373	7833	5.43 ± 0.04	8913	5.49 ± 0.04
S...	7.19 ± 0.04	4.449×10^5	4.449×10^5	7.19 ± 0.04	4.634×10^5	7.20 ± 0.05
Cl...	5.26 ± 0.06	5237	5237	5.26 ± 0.06	9120	5.5 ± 0.3
Ar...	6.55 ± 0.08	1.025×10^5	9.622×10^{-3}	-0.48	1.025×10^5	6.55 ± 0.08
K...	5.11 ± 0.05	3692	3582	5.09 ± 0.05	3802	5.12
Ca...	6.34 ± 0.03	6.287×10^4	5.968×10^4	6.32 ± 0.03	6.607×10^4	6.36 ± 0.02
Sc...	3.07 ± 0.04	34.2	34.2	3.07 ± 0.04	42.66	3.17 ± 0.10
Ti...	4.92 ± 0.03	2422	2422	4.92 ± 0.03	3020	5.02 ± 0.06
V...	4.00 ± 0.03	288.4	288.4	4.00 ± 0.03	288.4	4.00 ± 0.02
Cr...	5.65 ± 0.05	1.286×10^4	1.313×10^4	5.66 ± 0.05	1.259×10^4	5.64 ± 0.13
Mn...	5.50 ± 0.03	9168	9168	5.50 ± 0.03	7079	5.39 ± 0.03
Fe...	7.47 ± 0.03	8.380×10^5	8.632×10^5	7.48 ± 0.03	8.128×10^5	7.45 ± 0.08
Co...	4.91 ± 0.03	2323	2246	4.89 ± 0.03	2399	4.92 ± 0.08
Ni...	6.22 ± 0.03	4.780×10^4	4.780×10^4	6.22 ± 0.03	4.780×10^4	6.22 ± 0.13
Cu...	4.26 ± 0.06	527	527	4.26 ± 0.06	467.7	4.21 ± 0.04
Zn...	4.63 ± 0.04	1226	1250	4.64 ± 0.04	1202	4.62 ± 0.15
Ga...	3.10 ± 0.06	35.97	35.97	3.10 ± 0.06	21.88	2.88 ± 0.10
Ge...	3.62 ± 0.05	120.6	120.6	3.62 ± 0.05	109.6	3.58 ± 0.05
As...	2.32 ± 0.05	6.089	6.089	2.32 ± 0.05
Se...	3.36 ± 0.04	65.79	65.79	3.36 ± 0.04
Br...	2.59 ± 0.09	11.32	11.32	2.59 ± 0.09
Kr...	3.28 ± 0.08	55.15	1.643×10^{-4}	-2.24	55.15	3.28 ± 0.08
Rb...	2.36 ± 0.06	6.572	6.572	2.36 ± 0.06	11.48	2.6
Sr...	2.91 ± 0.04	23.64	23.3	2.91 ± 0.04	23.99	2.92 ± 0.05
Y...	2.20 ± 0.03	4.608	4.538	2.20 ± 0.04	4.677	2.21 ± 0.02
Zr...	2.60 ± 0.03	11.33	11.45	2.60 ± 0.02	11.22	2.59 ± 0.04
Nb...	1.42 ± 0.03	0.7554	0.7522	1.42 ± 0.03	0.7586	1.42 ± 0.06
Mo...	1.96 ± 0.04	2.601	2.804	1.99 ± 0.04	2.399	1.92 ± 0.05
Ru...	1.82 ± 0.08	1.9	1.806	1.80 ± 0.08	1.995	1.84 ± 0.07

元素	Recommended Abundance		Chondritic		Photosphere	
Rh...	1.11 ± 0.03	0.3708	0.3613	1.10 ± 0.02	0.3802	1.12 ± 0.12
Pd...	1.70 ± 0.03	1.435	1.457	1.70 ± 0.02	1.413	1.69 ± 0.04
Ag...	1.23 ± 0.06	0.4913	0.4913	1.23 ± 0.06	-0.251	-0.94
Cd...	1.74 ± 0.03	1.584	1.584	1.74 ± 0.03	1.698	1.77 ± 0.11
In...	0.80 ± 0.03	0.181	0.181	0.80 ± 0.03	1.047	1.56 ± 0.2
Sn...	2.11 ± 0.04	3.733	3.733	2.11 ± 0.04	2.884	2.0 ± 0.3
Sb...	1.06 ± 0.07	0.3292	0.3292	1.06 ± 0.07	0.2884	1.0 ± 0.3
Te...	2.22 ± 0.04	4.815	4.815	2.22 ± 0.04
I...	1.54 ± 0.12	0.9975	0.9975	1.54 ± 0.12
Xe...	2.27 ± 0.02	5.391	3.495 × 10 ⁻⁴	-1.92	5.391	2.27 ± 0.02
Cs...	1.10 ± 0.03	0.3671	0.3671	1.10 ± 0.03
Ba...	2.18 ± 0.03	4.351	4.436	2.19 ± 0.03	4.266	2.17 ± 0.07
La...	1.18 ± 0.06	0.4405	0.4405	1.18 ± 0.06	0.389	1.13 ± 0.03
Ce...	1.61 ± 0.02	1.169	1.169	1.61 ± 0.02	1.096	1.58 ± 0.09
Pr...	0.78 ± 0.03	0.1737	0.1737	0.78 ± 0.03	0.1479	0.71 ± 0.08
Nd...	1.46 ± 0.03	0.8355	0.8355	1.46 ± 0.03	0.912	1.50 ± 0.12
Sm...	0.95 ± 0.04	0.2542	0.2542	0.95 ± 0.04	0.2818	0.99
Eu...	0.52 ± 0.04	0.09513	0.09475	0.52 ± 0.04	0.0955	0.52 ± 0.04
Gd...	1.06 ± 0.02	0.3321	0.3321	1.06 ± 0.02	0.3802	1.12 ± 0.04
Tb...	0.31 ± 0.03	0.05907	0.05907	0.31 ± 0.03	0.05495	0.28 ± 0.30
Dy...	1.13 ± 0.04	0.3862	0.3862	1.13 ± 0.04	0.3981	1.14 ± 0.08
Ho...	0.49 ± 0.02	0.08986	0.08986	0.49 ± 0.02	0.09772	0.53 ± 0.10
Er...	0.95 ± 0.03	0.2554	0.2554	0.95 ± 0.03	0.2455	0.93 ± 0.06
Tm...	0.11 ± 0.06	0.037	0.037	0.11 ± 0.06	-0.0288	(0.00 ± 0.15)
Yb...	0.94 ± 0.03	0.2484	0.2484	0.94 ± 0.03	0.3467	1.08 ± 0.15
Lu...	0.09 ± 0.06	0.03572	0.03572	0.09 ± 0.06	0.03311	0.06 ± 0.10
Hf...	0.77 ± 0.04	0.1699	0.1699	0.77 ± 0.04	0.2188	0.88 ± 0.08
Ta...	-0.14 ± 0.03	0.02099	0.02099	-0.14 ± 0.03
W...	0.65 ± 0.03	0.1277	0.1277	0.65 ± 0.03	(0.372)	(1.11 ± 0.15)
Re...	0.26 ± 0.04	0.05254	0.05254	0.26 ± 0.04
Os...	1.37 ± 0.03	0.6738	0.6738	1.37 ± 0.03	0.8128	1.45 ± 0.10
Ir...	1.35 ± 0.03	0.6448	0.6448	1.35 ± 0.03	0.6918	1.38 ± 0.05
Pt...	1.67 ± 0.03	1.357	1.357	1.67 ± 0.03	1.585	1.74
Au...	0.83 ± 0.06	0.1955	0.1955	0.83 ± 0.06	(0.295)	(1.01)
Hg...	1.16 ± 0.18	0.4128	0.4128	1.16 ± 0.18
Tl...	0.81 ± 0.04	0.1845	0.1845	0.81 ± 0.04	(0.15 0.36)	(0.721.10)
Pb...	2.05 ± 0.04	3.258	3.258	2.05 ± 0.04	2.884	2.00 ± 0.06
Bi...	0.68 ± 0.03	0.1388	0.1388	0.68 ± 0.03
Th...	0.09 ± 0.04	0.03512	0.03512	0.09 ± 0.04
U...	-0.49 ± 0.04	9.306 × 10 ⁻³	9.306 × 10 ⁻³	-0.49 ± 0.04	<9.772 × 10 ⁻³	<-0.47

表 1-2 主要鉱物の凝縮温度 (Lodders 2003)

Mineral Name	Ideal Formula	Solar System Composition(K)	Photospheric Composition(K)
Corundum	Al ₂ O ₃ ...	1677	1665
Hibonite	CaAl ₁₂ O ₁₉ ...	1659	1647
Grossite	CaAl ₄ O ₇ ...	1542	1531
Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ...	1529	1519
Perovskite	CaTiO ₃ ...	1593	1584
Ca titanate	Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀ ...	1578	1567
Ca titanate	Ca ₃ Ti ₂ O ₇ ...	1539	1529
Ca titanate	Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀ ...	1512	1502
Perovskite	CaTiO ₃ ...	1441	1429
Spinel	MgAl ₂ O ₄ ...	1397	1387
Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ...	1387	1378
Forsterite	Mg ₂ SiO ₄ ...	1354	1346
Enstatite	MgSiO ₃ ...	1316	1308
Diopside	CaMgSi ₂ O ₆ ...	1347	1339
Fe alloy	Fe...	1357	1351
Schreibersite	Fe ₃ P...	1248	1245
Troilite	FeS...	704	693
Magnetite	Fe ₃ O ₄ ...	371	365
Water ice	H ₂ O...	182	181

※全圧 10⁻⁴bar

表 1-3 太陽系元素存在度をもつ系における元素別の凝縮温度及び凝縮相 (Lodders 2003)

Element	T_c (K)	Initial Phase	50% T_c (K)	Major Phase(s) or Host(s)
H...	182	H ₂ O ice
He...	<3	He ice
Li...		{Li ₄ SiO ₄ , Li ₂ SiO ₃ }	1142	Forsterite + enstatite
Be...		{BeCa ₂ Si ₂ O ₇ }	1452	Melilite
B...		{CaB ₂ Si ₂ O ₈ }	908	Feldspar
C...	78	CH ₄ ·7H ₂ O	40	CH ₄ ·7H ₂ O + CH ₄ ice
N...	131	NH ₃ ·H ₂ O	123	NH ₃ ·H ₂ O
O...	182	Water icea	180	rock + water ice
F...	739	Ca ₅ [PO ₄] ₃ F	734	F apatite
Ne...	9.3	Ne ice	9.1	Ne ice
Na...		{NaAlSi ₃ O ₈ }	958	Feldspar
Mg...	1397	Spinel		
	1354	Forsteriteb	1336	Forsterite
Al...	1677	Al ₂ O ₃	1653	Hibonite
Si...	1529	Gehlenite		
	1354	Forsteriteb	1310	Forsterite + enstatite
P...	1248	Fe ₃ P	1229	Schreibersite
S...	704	FeS	664	Troilite
Cl...	954	Na ₄ [Al ₅ Si ₃ O ₁₂]Cl	948	Sodalite
Ar...	48	Ar·6H ₂ O	47	Ar·6H ₂ O
K...		{KAlSi ₃ O ₈ }	1006	Feldspar
Ca...	1659	CaAl ₁₂ O ₁₉	1517	Hibonite + gehlenite
Sc...		{Sc ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Ti...	1593	CaTiO ₃	1582	Titanate
V...		{VO, V ₂ O ₃ }	1429	Titanate
Cr...		{Cr}	1296	Fe alloy
Mn...		{Mn ₂ SiO ₄ , MnSiO ₃ }	1158	Forsterite + enstatite
Fe...	1357c	Fe metalc	1334	Fe alloy
Co...		{Co}	1352	Fe alloy
Ni...		{Ni}	1353	Fe alloy
Cu...		{Cu}	1037	Fe alloy
Zn...		{Zn ₂ SiO ₄ , ZnSiO ₃ }	726	Forsterite + enstatite
Ga...		{Ga, Ga ₂ O ₃ }	968	Fe alloy + feldspar
Ge...		{Ge}	883	Fe alloy
As...		{As}	1065	Fe alloy
Se...		{FeSe0.96}d	697	Troilite
Br...		{CaBr ₂ }	546	Cl apatite
Kr...	53	Kr·6H ₂ O	52	Kr·6H ₂ O
Rb...		{Rb silicate}	800	Feldspar
Sr...		{SrTiO ₃ }	1464	Titanate
Y...		{Y ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Zr...	1764	ZrO ₂	1741	ZrO ₂
Nb...		{NbO, NbO ₂ }	1559	Titanate

Element	T_c (K)	Initial Phase	50% T_c (K)	Major Phase(s) or Host(s)
Mo...	69	{Mo}	1590	Refractory metal alloy
Ru...		{Ru}	1551	Refractory metal alloy
Rh...		{Rh}	1392	Refractory metal alloy
Pd...		{Pd}	1324	Fe alloy
Ag...		{Ag}	996	Fe alloy
Cd...		{CdSiO ₃ , CdS}	652	Enstatite + troilite
In...		{InS, InSe, InTe}	536	FeS
Sn...		{Sn}	704	Fe alloy
Sb...		{Sb}	979	Fe alloy
Te...		{Te}	709	Fe alloy
Li...		{Ca ₂ }	535	Cl apatite
Xe...		Xe-6H ₂ O	68	Xe-6H ₂ O
Cs...		{Cs silicate}	799	Feldspar
Ba...		{BaTiO ₃ }	1455	Titanate
La...		{La ₂ O ₃ }	1578	Hibonite + titanate
Ce...		{CeO ₂ , Ce ₂ O ₃ }	1478	Hibonite + titanate
Pr...		{Pr ₂ O ₃ }	1582	Hibonite + titanate
Nd...		{Nd ₂ O ₃ }	1602	Hibonite
Sm...		{Sm ₂ O ₃ }	1590	Hibonite + titanate
Eu...		{EuO, Eu ₂ O ₃ }	1356	Hibonite + titanate + feldspar
Gd...		{Gd ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Tb...		{Tb ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Dy...		{Dy ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Ho...		{Ho ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Er...		{Er ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Tm...		{Tm ₂ O ₃ }	1659	Hibonite
Yb...		{Yb ₂ O ₃ }	1487	Hibonite + titanate
Lu...		{Lu ₂ O ₃ }	1659	hibonite
Hf...		1703	HfO ₂	1684
Ta...	{Ta ₂ O ₅ }	1573	Hibonite + titanate	
W...	{W}	1789	Refractory metal alloy	
Re...	{Re}	1821	Refractory metal alloy	
Os...	{Os}	1812	Refractory metal alloy	
Ir...	{Ir}	1603	Refractory metal alloy	
Pt...	{Pt}	1408	Refractory metal alloy	
Au...	{Au}	1060	Fe alloy	
Hg...	{HgS, HgSe, HgTe}	252	Troilite	
Tl...	{Tl ₂ S, Tl ₂ Se, Tl ₂ Te}	532	Troilite	
Pb...	{Pb}	727	Fe alloy	
Bi...	{Bi}	746	Fe alloy	
Th...	{ThO ₂ }	1659	Hibonite	
U...	{UO ₂ }	1610	Hibonite	

表 1-4 隕石の岩石学的分類

	1	2	3	4	5	6
Homogeneity of olivine and pyroxene composition	-	Greater than 5% mean deviations		Less than 5% mean deviations to uniform	uniform	
Structural state of low-Ca pyroxene	-	Predominately monoclinic		Abundant monoclinic crystals	Orthorhombic	
Degree of development of secondary feldspar	-	Absent		Predominately as microcrystalline aggregates		Clear, interstitial grains
Igneous glass	-	Clear and isotropic primary glass; variable abundance		Turbid if present	Absent	
Metallic minerals (maximum Ni content)	-	Taenite absent or very minor (<20%)	Kamacite and taenite present (>20%)			
Sulfide minerals (average Ni content)	No chondrules	>0.5%	<0.5%			
Overall texture	No chondrules	Very sharply defined chondrules		Well-defined chondrules	Chondrules readily delineated	Poorly defined chondrules
Texture of matrix	All fine-grained, opaque	Much opaque matrix	Opaque matrix	Transoarent microcrystalline matrix	Recrystallized matrix	
Bulk carbon content	~2.8%	0.6-2.8%	0.2-1.0%	<0.2%		
Bulk water content	~20%	4-18%	<2%			

表 1-5 コンドライトグループごとのコンドライト構成物質の割合 (Krot & Scott 2005 : 一部改変)

コンドライト クラス	グループ	CAI+AOA (vol%)	Chondrule (vol%)	Matrix (vol%)	Metal (vol%)
Carbonaceous	CI	□1	□1	>99	0
	CM	5	20	70	0.1
	CO	13	48	34	1-5
	CR	0.5	50-60	30-50	5-8
	CH	0.1	~70	5	20
	CB	<0.1	30-40	<5	60-70
	CV	10	45	40	0-5
	CK	4	15	75	<0.01
ordinary	H	<0.1	60-80	10-15	8.4
	L	<0.1	60-80	10-15	4.1
	LL	<0.1	60-80	10-15	2.0
Enstatite	EH	<0.1	60-80	<0.1	10.1
	EL	<0.1	60-80	<0.1	10.2
Ungrouped	K	<0.1	27	60	7.4
	R	<0.1	40	30	<0.1

表 1-6 希土類元素の原子量とイオン半径

	元素 記号	原子番号	原子量	イオン半径 (3 価)	
				6 配位	8 配位
(LRE: light rare earth elements) 軽希土	La	57	138.9055	104.5	116.0
	Ce	58	140.115	101	114.3
	Pr	59	140.90765	99.7	112.6
	Nd	60	144.24	98.3	110.9
	Pm	61	144.9127	97	109.3
	Sm	62	150.36	95.8	107.9
	Eu	63	151.965	94.7	106.6
(HRE: Heavy rare earth elements) 重希土	Gd	64	157.25	93.8	105.3
	Tb	65	158.92534	92.3	104.0
	Dy	66	162.50	91.2	102.7
	Ho	67	164.93032	90.1	101.5
	Er	68	167.26	89.0	100.4
	Tm	69	168.93421	88.0	99.4
	Yb	70	173.04	86.8	98.5
	Lu	71	174.967	86.1	97.7

表 2-1 典型的な Hendrix 中のペロブスカイトの EPMA での分析値

Phase	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per
Sample	Allende	Allende	Allende	Allende	Allende	Allende	Allende	Allende	Allende
No.	15	19	20	21	29	55	56	57	58
MgO	0.03	0.06	0.09	0.07	0.05	0.11	0.06	0.04	0.07
Al ₂ O ₃	1.54	1.48	1.55	1.66	0.83	0.98	1.49	1.35	1.40
SiO ₂	0.35	0.56	0.07	0.33	0.78	0.08	0.10	0.09	0.79
CaO	36.18	34.79	35.57	35.15	37.33	37.34	35.79	36.51	34.85
Sc ₂ O ₃	0.11	0.15	0.06	0.23	0.15	0.35	0.20	0.06	0.20
TiO ₂	52.75	51.72	54.26	52.04	53.95	53.61	52.82	53.81	51.61
V ₂ O ₃	0.13	0.10	0.14	0.12	0.18	0.01	0.01	0.07	0.00
Cr ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
FeO	0.18	0.12	0.28	0.11	0.24	0.23	0.16	0.22	0.19
Y ₂ O ₃	3.70	4.34	4.57	4.27	0.36	1.43	4.19	3.73	4.07
ZrO ₂	2.07	2.04	1.38	2.78	2.41	4.86	2.15	1.57	2.21
HfO ₂	0.04	0.00	0.15	0.22	0.00	0.06	0.00	0.23	0.13
Total	97.09	95.52	98.13	97.01	96.33	99.04	96.98	97.73	95.53
Si	0.067	0.108	0.014	0.062	0.148	0.015	0.020	0.017	0.152
Ti	7.494	7.482	7.633	7.431	7.636	7.486	7.532	7.604	7.450
Al	0.344	0.336	0.341	0.371	0.185	0.213	0.332	0.299	0.316
Cr	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.005	0.003
V	0.019	0.016	0.021	0.018	0.028	0.002	0.002	0.010	0.000
Fe	0.029	0.019	0.044	0.017	0.038	0.035	0.025	0.034	0.030
Mg	0.008	0.017	0.025	0.020	0.015	0.029	0.018	0.012	0.021
Ca	7.324	7.171	7.128	7.150	7.527	7.428	7.272	7.351	7.167
Sc	0.018	0.025	0.010	0.038	0.025	0.056	0.033	0.010	0.033
Y	0.371	0.444	0.455	0.431	0.036	0.142	0.423	0.373	0.416
Zr	0.190	0.192	0.126	0.257	0.222	0.440	0.199	0.144	0.207
Hf	0.002	0.000	0.008	0.012	0.000	0.003	0.000	0.012	0.007
All cations	15.869	15.809	15.805	15.809	15.858	15.850	15.855	15.873	15.801
Oxygen	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000

表 3-1 Alが濃集し、Y、Zrが濃集していないペロヴスカイトの分析値

Phase Sample No.	Per Allende 4	Per Allende 5	Per Allende 6	Per Allende 7	Per Allende 16	Per Allende 17
MgO	0.08	0.08	0.11	3.96	0.11	0.22
Al ₂ O ₃	0.64	0.75	0.79	11.97	0.79	1.02
SiO ₂						
CaO	37.55	37.42	38.28	30.6	37.19	37.29
Sc ₂ O ₃	0.03	0.11	0.06	0.05	0.06	0.11
TiO ₂	56.7	55.06	56.52	46.62	54.81	55.3
V ₂ O ₃						
Cr ₂ O ₃						
FeO	0.23	0.21	0.21	0.24	0.32	0.38
Y ₂ O ₃	0.17	0.09	0.1	0.1	0.13	0.19
ZrO ₂	0.69	0.71	0.67	0.58	0.7	0.73
Er ₂ O ₃						
HfO ₂	0	0	0	0.05	0.06	0.17
Total	96.88	95.85	97.37	94.89	95.17	96.31
Si	0.104	0.232	0.064	0.104	0.128	0.096
Ti all	7.916	7.763	7.868	6.366	7.804	7.787
Al	0.144	0.168	0.176	2.559	0.176	0.224
Cr	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.024	0.016	0.040	0.016	0.048	0.056
Fe	0.040	0.032	0.032	0.040	0.048	0.064
Mg	0.024	0.024	0.032	1.072	0.032	0.064
Ca	7.469	7.515	7.596	5.950	7.540	7.483
Sc	0.008	0.016	0.008	0.008	0.008	0.016
Y	0.016	0.008	0.008	0.008	0.016	0.024
Er	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zr	0.064	0.064	0.064	0.056	0.064	0.064
Hf	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.008
All cations	15.816	15.837	15.888	16.179	15.872	15.885
Oxygen	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000

表 3-2 作成するサンプルの化学組成

	Pure Pv	Hendrix-like Pv	Al-rich Pv
Al ₂ O ₃		1.49	0.75
CaO	41.25	37.35	41.42
TiO ₂	58.75	53.14	57.82
Y ₂ O ₃		4.22	
ZrO ₂		2.16	
Gd ₂ O ₃		0.35	
Tb ₂ O ₃		0.07	
Dy ₂ O ₃		0.56	
Ho ₂ O ₃		0.14	
Er ₂ O ₃		0.46	
Lu ₂ O ₃		0.06	
total	100.00	100.00	100.00
Al		0.328	0.161
Ca	8.000	7.453	8.027
Ti	8.000	7.444	7.866
Y		0.418	
Zr		0.196	
Gd		0.022	
Tb		0.004	
Dy		0.034	
Ho		0.008	
Er		0.027	
Lu		0.003	
total	16.000	15.937	16.054
Oxygen	24.000	24.000	24.00

表 3-3 各サンプルの作成条件と色

		Pure-2N Pv			Pure-3N Pv		Pure-4N Pv	Hendrix-like Pv	Al-rich Pv	Y _{0.05} -doped Pv	Y _{0.01} -doped Pv
		#1	#2	#3	#1	#2					
一次焼結	雰囲気	大気			大気		大気	H ₂ :CO ₂ =1800:1	H ₂ :CO ₂ =1800:1	大気	大気
	温度 (□)	1300			1300		1500	1500	1500	1500	1500
	時間 (h)	13			13		12	12	12	12	12
一次焼結後の色		紫			薄紫		紫	灰黒	灰	暗紫	紫
二次焼結	雰囲気	-			-		H ₂ :CO ₂ =3600:1	H ₂ :CO ₂ =3600:1	H ₂ :CO ₂ =3600:1	大気	-
	温度 (□)	-			-		1500	1500	1500	1500	-
	時間 (h)	-			-		12	12	12	12	-
二次焼結後の色		-			-		-	-	-	黄土	土色
還元雰囲気加熱	雰囲気	H ₂	H ₂ :CO ₂ =3600:1	H ₂ :CO ₂ =1800:1	H ₂	H ₂ :CO ₂ =1800:1	H ₂ :CO ₂ =3600:1	H ₂ :CO ₂ =3600:1	H ₂ :CO ₂ =3600:1	H ₂ :CO ₂ =3600:1	H ₂ :CO ₂ =3600:1
	温度 (□)	1292	1292	1292	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
	時間 (h)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
還元雰囲気加熱後の色		黒	黒	黒	黒	灰黒	黒	黒	黒	黒	黒
再加熱 大気下で	雰囲気	-	-	-	-	-	大気	大気	大気	-	-
	温度 (□)	-	-	-	-	-	1300	1300	1300	-	-
	時間 (h)	-	-	-	-	-	12	12	12	-	-
大気下で再加熱後の色		-	-	-	-	-	薄黄	黄	薄灰	黄土	黄土

表 3-4 分光測定を行ったサンプルの厚み (μm)

Hendrix-like Pv	97	80	59	47	41	36	30	22	21	16	12	6
Pure-4N Pv	123	96	74	62	47	38	36	31	24	19	15	10
Al-rich Pv	103	81	62	44	41	36	30	25	21	26	7	

表 4-1 各サンプルの化学組成

A : Hendrix-like Pv の代表的な分析値

画面全体	28 面	21 面	33 面	35 面	37 面	14 点	43 点	44 点	19 点	41 点	42 点	3 点	4 点
Al ₂ O ₃	1.45	1.15	1.32	1.30	1.17	31.47	30.14	30.57	2.04	1.76	1.99	0.37	0.70
SiO ₂	0.35	0.28	0.24	0.55	0.33	18.70	18.68	20.09	0.10	0.64	0.84	18.20	9.57
CaO	41.25	41.61	41.29	41.77	41.67	44.83	44.55	44.51	37.51	37.37	36.79	51.62	40.98
TiO ₂	57.15	58.51	57.93	57.81	58.33	10.61	10.79	6.10	53.27	50.62	50.20	21.55	40.32
Y ₂ O ₃	5.27	5.50	5.58	5.43	5.32	2.05	2.19	1.72	9.62	9.02	9.86	3.43	4.11
ZrO ₂	2.98	2.88	2.95	2.84	3.07	0.97	1.27	0.93	5.03	6.74	7.01	1.40	1.90
Gd ₂ O ₃	0.25	0.02	0.73	0.30	0.54	0.00	0.00	0.12	0.35	1.15	0.68		
Tb ₂ O ₄	0.13	0.11	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.02	0.34	0.00	0.00		
Dy ₂ O ₃	0.62	0.59	0.28	0.75	0.56	0.00	0.00	0.01	0.58	1.18	0.86		
Ho ₂ O ₃	0.24	0.53	0.00	0.55	0.21	0.49	0.00	0.13	0.00	0.06	0.14		
Er ₂ O ₃	0.38	0.27	0.82	0.82	0.77	0.31	0.00	0.00	1.07	0.93	1.40		
Lu ₂ O ₃	0.36	0.00	0.06	0.00	0.00	0.17	0.07	0.07	0.00	0.27	0.32		
total	110.43	111.45	111.20	112.12	112.26	109.60	107.69	104.27	109.91	109.74	110.09	96.57	97.58
Al	0.290	0.227	0.262	0.256	0.231	3.244	3.155	3.285	0.419	0.366	0.412	0.081	0.152
Si	0.059	0.047	0.040	0.092	0.055	1.636	1.659	1.832	0.017	0.113	0.148	3.389	1.766
Ca	7.497	7.476	7.454	7.491	7.467	4.201	4.240	4.349	6.997	7.061	6.932	10.299	8.101
Ti	7.292	7.380	7.342	7.278	7.337	0.698	0.721	0.418	6.976	6.715	6.641	3.018	5.596
Y	0.476	0.491	0.500	0.484	0.473	0.095	0.104	0.083	0.891	0.847	0.923	0.340	0.404
Zr	0.246	0.235	0.242	0.232	0.250	0.041	0.055	0.041	0.427	0.580	0.601	0.127	0.171
Gd	0.014	0.001	0.041	0.017	0.030	0.000	0.000	0.004	0.020	0.067	0.040		
Tb	0.007	0.006	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.001	0.019	0.000	0.000		
Dy	0.034	0.032	0.015	0.040	0.030	0.000	0.000	0.000	0.033	0.067	0.049		
Ho	0.013	0.028	0.000	0.029	0.011	0.014	0.000	0.004	0.000	0.003	0.008		
Er	0.020	0.014	0.043	0.043	0.040	0.009	0.000	0.000	0.059	0.052	0.077		
Lu	0.018	0.000	0.003	0.000	0.000	0.004	0.002	0.002	0.000	0.014	0.017		
Cation	15.966	15.938	15.943	15.963	15.941	9.942	9.935	10.019	15.859	15.885	15.848	17.255	16.190
Oxygen	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	14.000	14.000	14.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
Ca,Y,REE	8.079	8.048	8.057	8.104	8.068	4.323	4.345	4.442	8.019	8.111	8.046	10.639	8.505
Ti,Al,Si,Zr	7.887	7.890	7.887	7.859	7.874	5.619	5.590	5.577	7.839	7.773	7.802	6.616	7.685

赤字は分析誤差 (2σ) 以内. 青字はマイナスの値を示したため 0 にする

B : Pure-4N Pv の代表的な分析値

	1 点	10 点	11 点	2 面	3 面	4 面	7 面	12 面	5 面	8 面	13 面	33 面	34 面	35 面
Na ₂ O	0.00			0.05	0.02									
MgO	0.07			0.00	0.00									
Al ₂ O ₃	0.06	0.10	0.06	0.04	0.11	0.15	0.08	0.08	0.09	0.12	0.17	0.11	0.18	0.08
SiO ₂	0.26	0.00	0.00	0.16	0.24	0.16	0.29	0.23	0.15	0.12	0.17	0.19	0.05	0.15
P ₂ O ₅					0.06									
SO ₃	0.58			0.00	0.03									
K ₂ O	0.00			0.07	0.01									
CaO	25.45	38.93	38.00	43.96	44.18	44.05	43.97	43.75	43.79	44.22	44.07	44.26	44.12	44.35
TiO ₂	38.49	51.72	49.76	61.40	60.82	61.55	61.26	61.12	61.24	61.23	61.94	61.52	61.38	61.33
Cr ₂ O ₃	0.05			0.00	0.00									
MnO	0.00			0.01	0.00									
FeO	1.47			0.00	0.00									
ZrO ₂	3.20	0.17	0.00	0.40	0.45	0.25	0.30	0.37	0.27	0.25	0.27	0.24	0.25	0.24
MoO ₃	0.00			0.29	0.00									
Rh ₂ O ₃	9.03			0.06										
WO ₃	0.00	27.87	32.69	0.13								0.00	0.24	0.03
PtO ₂	42.53			0.00	0.00									
Total	121.19	118.79	120.51	106.57	105.92	106.16	105.90	105.55	105.54	105.94	106.62	106.32	106.22	106.18
Na	0.00			0.01	0.00									
Mg	0.02			0.00	0.00									
Al	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02
Si	0.05	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03
P					0.01									
S	0.09			0.00	0.00									
K	0.00			0.01	0.00									
Ca	5.43	7.07	6.93	8.03	8.11	8.06	8.06	8.05	8.06	8.11	8.02	8.08	8.08	8.12
Ti	5.76	6.60	6.37	7.87	7.83	7.90	7.88	7.89	7.91	7.88	7.91	7.89	7.89	7.88
Cr	0.01			0.00	0.00									
Mn	0.00			0.00	0.00									
Fe	0.24			0.00	0.00									
Zr	0.31	0.01	0.00	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mo	0.00			0.02	0.00									
Rh	0.85			0.00										
W	0.00	1.22	1.44	0.01								0.00	0.01	0.00
Pt	2.24			0.00	0.00									
Oxygen	15.02	14.93	14.75	16.02	16.06	16.04	16.03	16.03	16.03	16.06	16.02	16.05	16.04	16.06
ΣCa サイト	5.45	7.07	6.93	8.04	8.11	8.06	8.06	8.05	8.06	8.11	8.02	8.08	8.08	8.12
ΣTi サイト	6.39	6.63	6.38	7.94	7.93	7.98	7.97	7.98	7.98	7.95	8.00	7.96	7.95	7.94

赤字は分析誤差 (2σ) 以内. 青字はマイナスの値を示したため 0 にする

C : Al-rich Pv の分析値

	16 点	21 点	28 点	27 点	17 面	19 面	29 面	30 面	24 面	25 面	26 面	31 面	32 面
MgO	0.77	0.80	0.34	0.78	0.04	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.05	0.00
Al ₂ O ₃	61.89	57.92	29.64	71.13	0.43	0.44	0.57	0.37	0.41	0.93	0.84	0.92	0.81
SiO ₂	0.32	0.15	0.26	0.17	0.09	0.20	0.20	0.34	0.18	0.24	0.24	0.17	0.16
CaO	16.68	18.54	34.17	14.87	44.48	43.45	43.31	43.75	44.12	43.48	43.78	43.99	43.68
TiO ₂	15.75	16.80	42.24	11.25	62.06	61.31	61.90	60.81	60.81	60.92	61.40	60.72	60.71
ZrO ₂	0.31	0.36	0.42	0.46	0.12	0.17	0.13	0.24	0.13	0.26	0.33	0.08	0.17
total	95.72	94.57	107.07	98.66	107.22	105.62	106.11	105.51	105.67	105.83	106.60	105.93	105.53
Mg	0.10	0.11	0.05	0.10	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Al	6.67	6.40	3.18	7.31	0.086	0.089	0.114	0.075	0.083	0.187	0.168	0.185	0.164
Si	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.06	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03
Ca	1.63	1.86	3.33	1.39	8.05	7.97	7.90	8.04	8.10	7.95	7.95	8.05	8.02
Ti	1.08	1.18	2.89	0.74	7.88	7.89	7.92	7.85	7.84	7.82	7.83	7.80	7.83
Zr	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01
Cation	9.54	9.59	9.48	9.57	16.05	16.01	15.98	16.04	16.08	16.02	16.02	16.08	16.05
Oxygen	14.00	14.00	14.00	14.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00
ΣCa サイト	1.74	1.97	3.37	1.49	8.06	7.98	7.90	8.04	8.11	7.95	7.95	8.06	8.02
ΣTi サイト	7.80	7.61	6.11	8.08	7.99	8.03	8.08	8.00	7.97	8.07	8.06	8.02	8.03

赤字は分析誤差 (2σ) 以内. 青字はマイナスの値を示したため 0 にする

表 4-2 質量変化と色の変化

	Pure-2N Pv			Pure-3N Pv		Pure-4N Pv	Hendrix-like Pv	Al-rich Pv	Y _{0.05} -doped Pv
	#1	#2	#3	#1	#2				
二次焼結後の色	紫	紫	紫	薄紫	薄紫	-	-	-	-
二次焼結後の質量	0.98230	2.01205	0.96925	0.99958	1.02956	-	-	-	-
還元雰囲気加熱後の色	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒
還元雰囲気加熱後の質量	0.97804	2.00471	0.96573	0.99720	1.02824	0.133982	0.083381	0.122453	0.09380
大気下再加熱後の色	-	-	-	-	-	薄黄	黄	薄灰	黄土
大気下再加熱後の質量	-	-	-	-	-	0.134058	0.083617	0.122582	0.09414
質量変化量(g)	0.00426	0.00734	0.00352	0.00238	0.00132	-0.000076	-0.000236	-0.000129	-0.000347
質量変化率%	0.434	0.365	0.363	0.238	0.128	0.057	0.282	0.105	0.368
Ti ³⁺ /(Ti ³⁺ +Ti ⁴⁺)	7.369	6.199	6.171	4.046	2.179	0.963	5.303	1.817	6.389

表 4-3 X線粉末解析結果

サンプル#	Pure-2N Pv		Pure-3N Pv		CaTiO ₃ 試薬	CaTiO ₃ 試薬
	#3	#1	#2	#1	(99.9%)	(99%)
鉱物名	CaTiO ₃	CaTiO ₃	CaTiO ₃	CaTiO ₃	CaTiO ₃	CaTiO ₃
結晶系	斜方晶系	斜方晶系	斜方晶系	斜方晶系	斜方晶系	斜方晶系
空間群	Pnma	Pbnm	Pnma	Pcmm	Pcmm	Pcmm

表 4-4 合成石英ガラスの屈折率

表 4-5 ペロブスカイトの光学的厚さが 1 になる距離 (AU)

	Hendrix-like Pv	Pure-4N Pv	Al-rich Pv	コランダム
4700K の放射に対するプランク 平均吸収係数 (cm ² /g)	303.43	44.98	37.76	5.578
光学的厚さが 1 になるまでの距離 (AU)	1.22×10 ⁻³	8.19×10 ⁻³	9.63×10 ⁻³	5.17×10 ⁻³

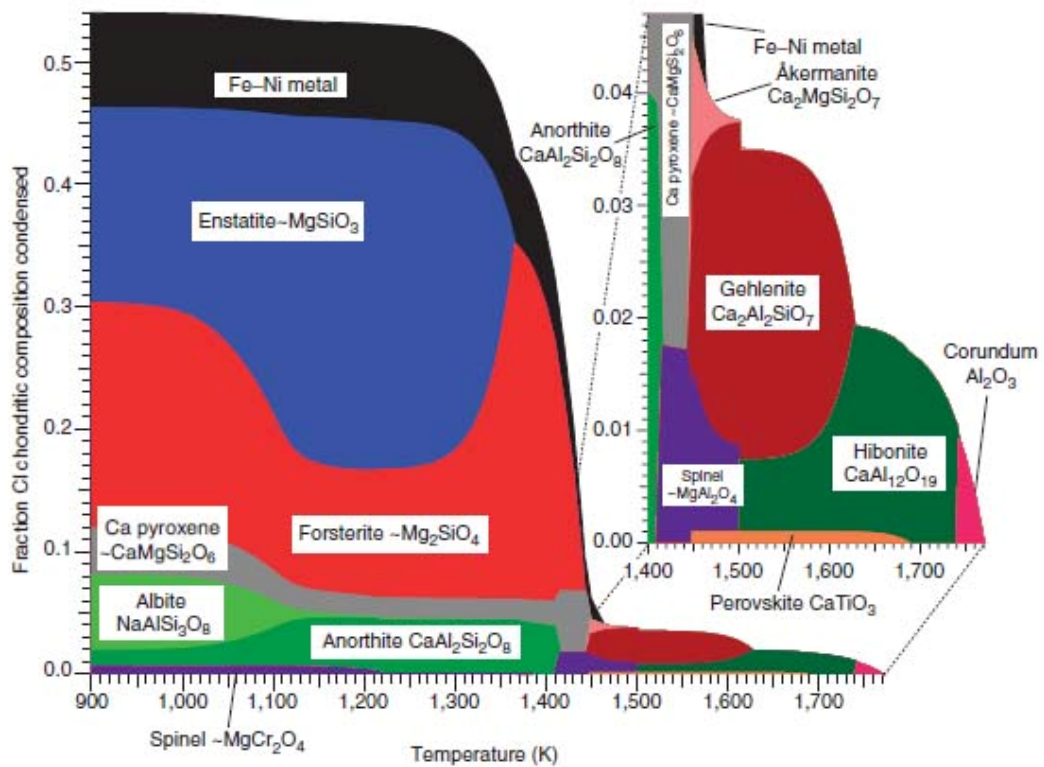


Figure 2 Condensation of major rock-forming phases from a gas of solar composition (Anders and Grevesse, 1989) at a total pressure of 10^{-3} atm. This calculation was done with the best currently available internally consistent thermodynamic data for solid and gaseous phases and includes nonideal solid solution models for melilite, Ca-rich pyroxene, feldspar, and metal. This calculation is the same as the one shown in table 1 and figure 1 of Yoneda and Grossman (1995).

図 1-1 平衡凝縮計算 (Davis & Richer 2005)

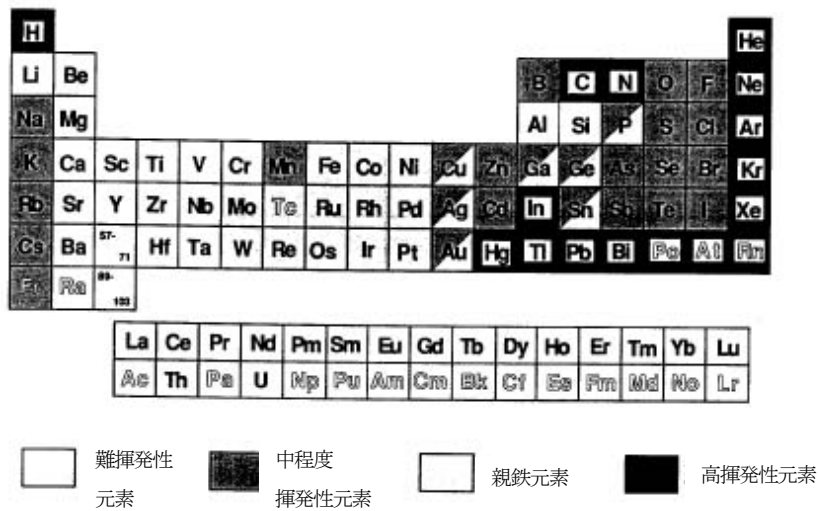


図 1-2 元素の宇宙化学的分類

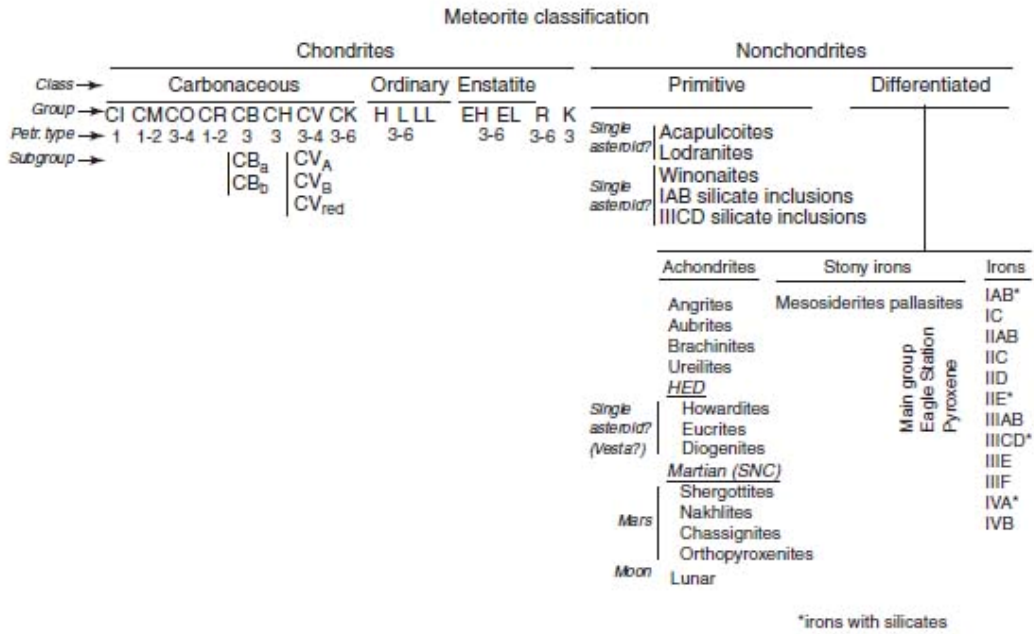


図 1-3 隕石の分類図 (Krot & Scott 2005)

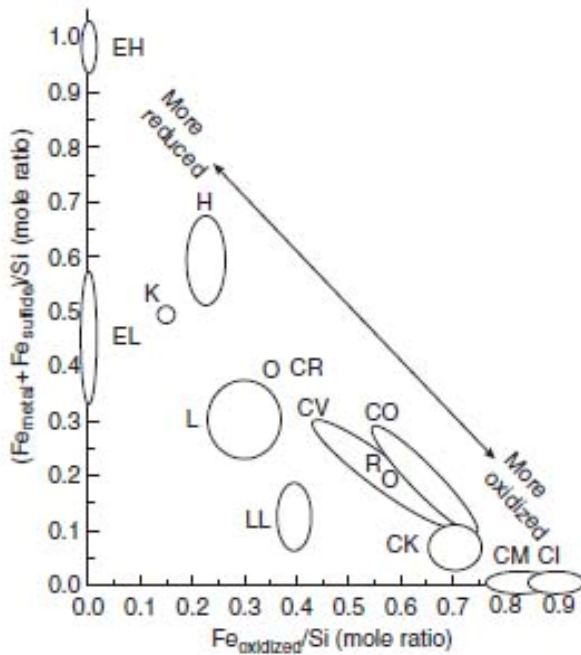


図 1-4 Urey-Craig 図 (Krot & Scott 2005)

鉄の含有量とその酸化状態をコンドライトグループごとに示す。

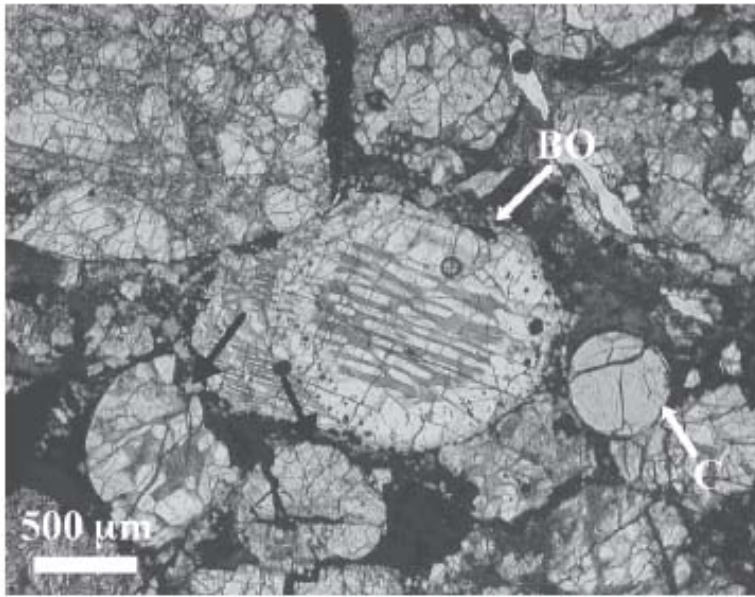


図 1-5 コンドリュールの岩石組織

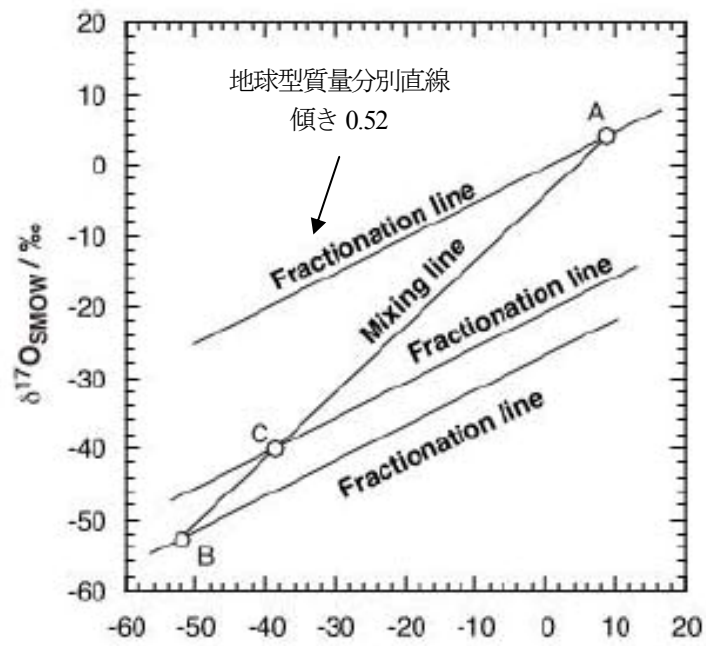


図 1-6 3 酸素同位体図模式図 (坂本 1999)

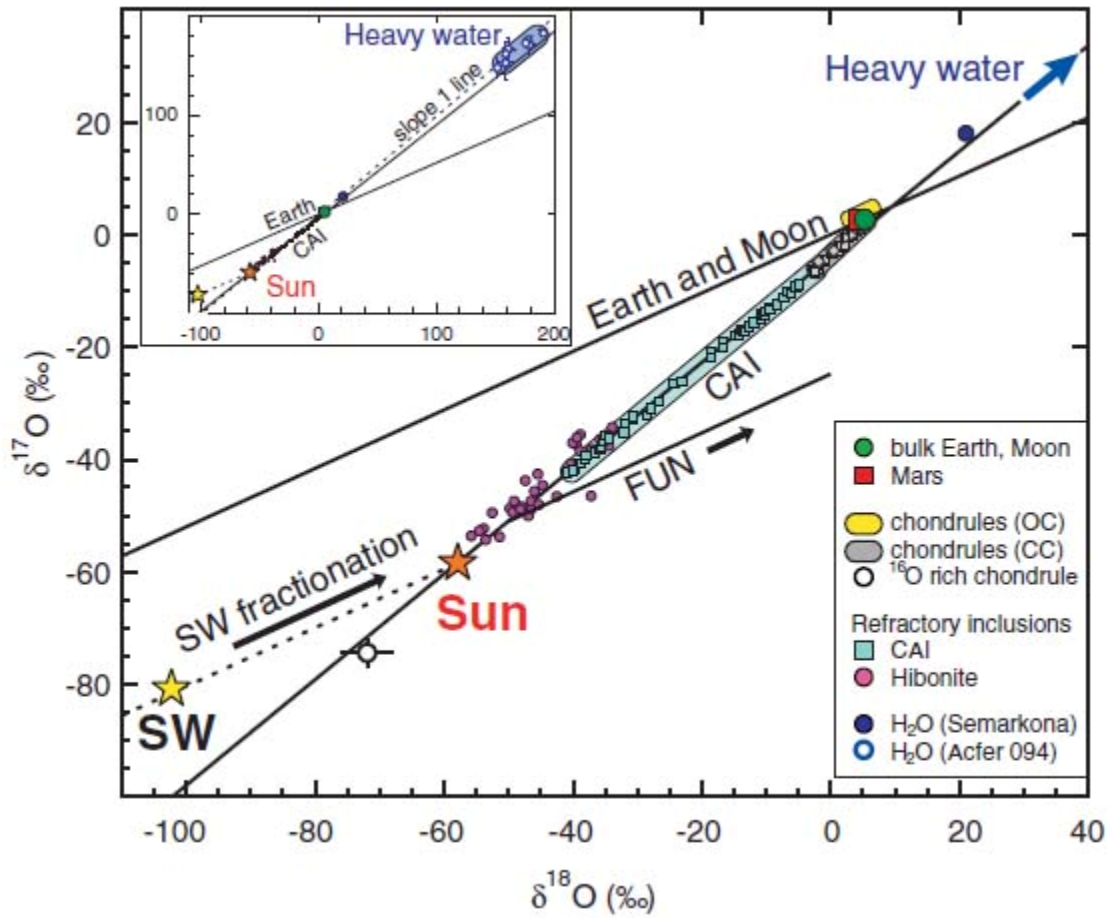


図 1-7 3 酸素同位体図 (McKeegan et al., 2011)

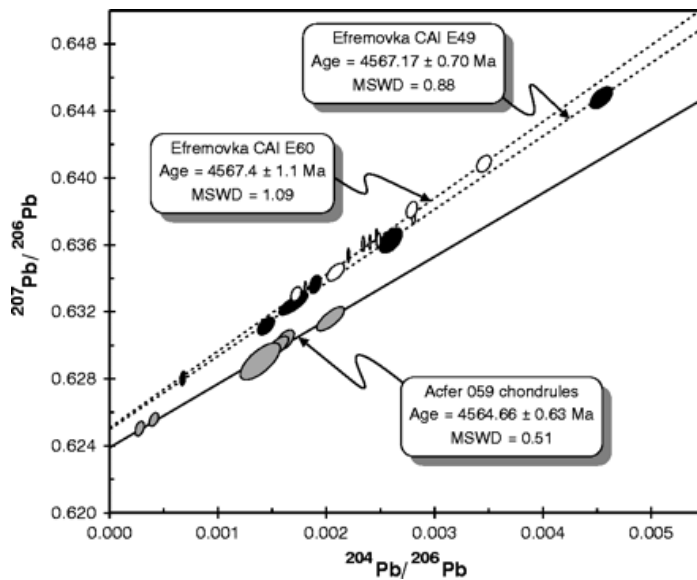


図 1-8、鉛-鉛アイソクロン (Amelin et al., 2002)

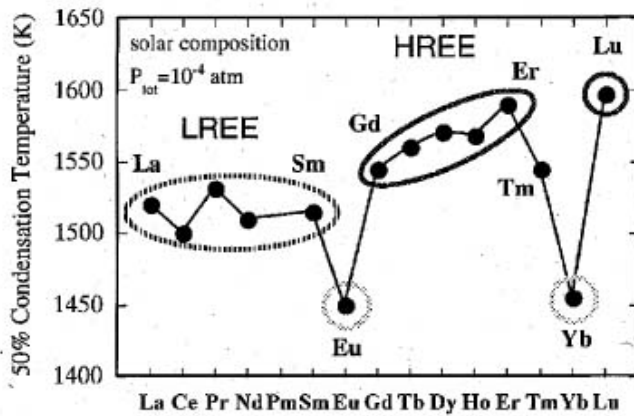


図 1-9 希土類酸化物の 50%凝縮温度
 実際の希土類元素はホストとなる相に固溶する形で凝縮する

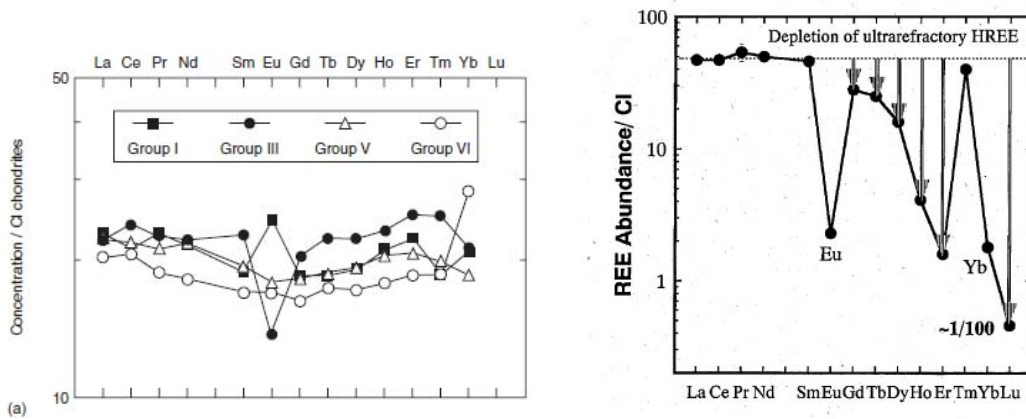


図 1-10 group I、II、III、V、VIの希土類元素濃集パターン (左図: Krot & Scott、右図: 比屋根 2005)
 縦軸はCIコンドライトに対する濃集度

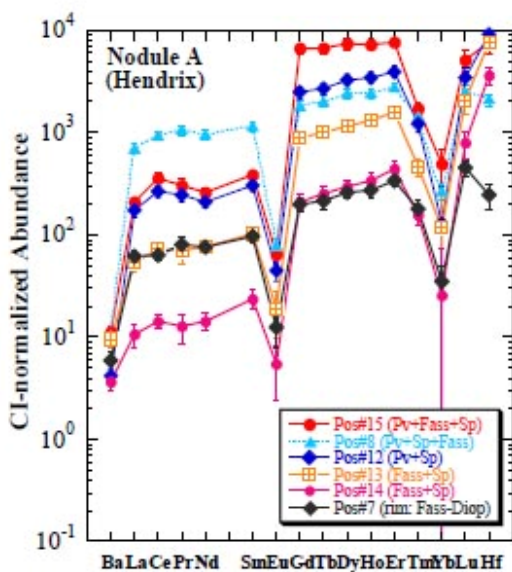


図 1-11 ultra-refractory 希土類元素濃集パターン (Hiyagon et al., 2003)
 Allende 隕石における fine-grained CAI 中のペロヴスカイトとその周りの鉱物の分析値

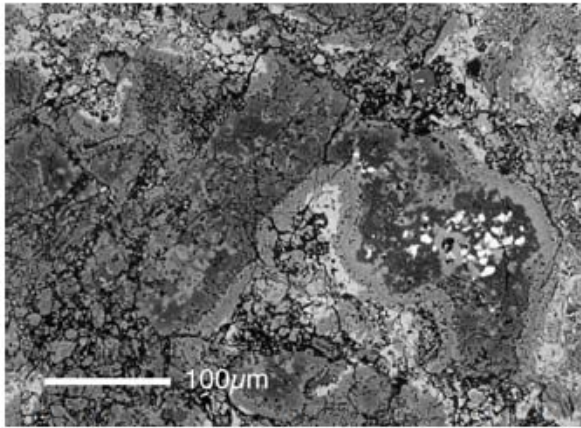


図 1-12 Allende 隕石における fine-grained CAI の Nodule A (Hendrix) の反射電子像 (Hiyagon et al., 2003)
 Nodule A の右半分が Hendrix。暗い領域が Fe-poor スピネルで、最も明るい点が Zr 酸化物をともなったペロヴスカイト

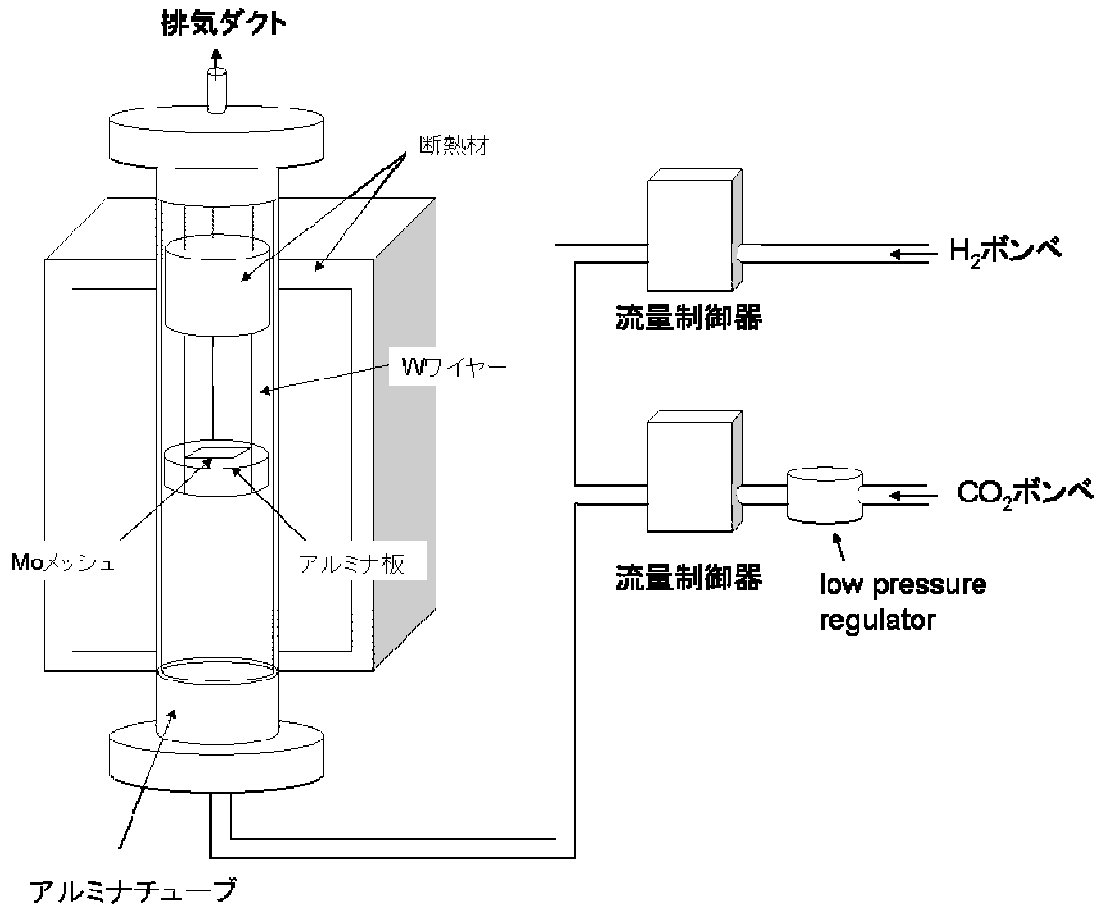


図 3-1 酸素分圧制御炉

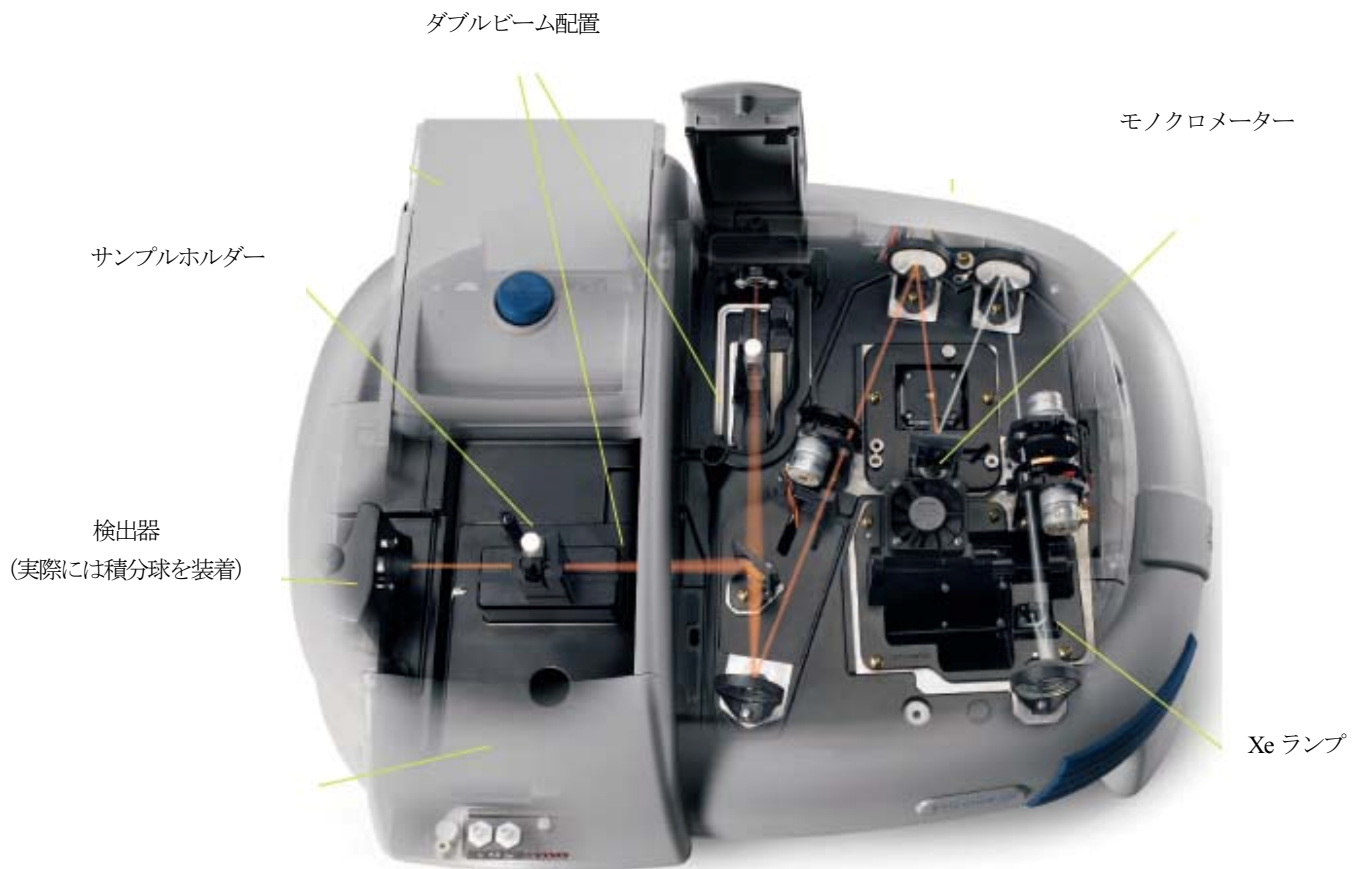


図 3-2 分光光度計の機器の配置

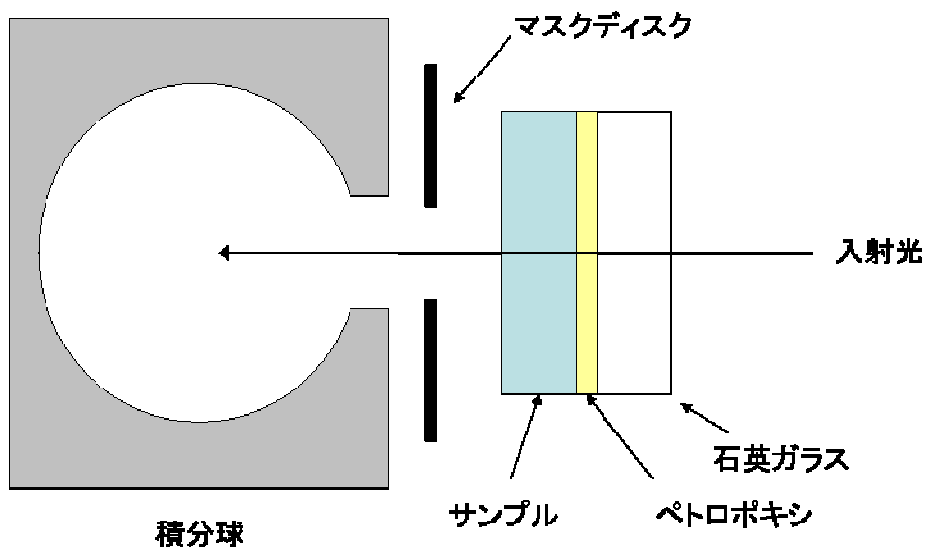


図 3-3 透過測定時の入射光経路

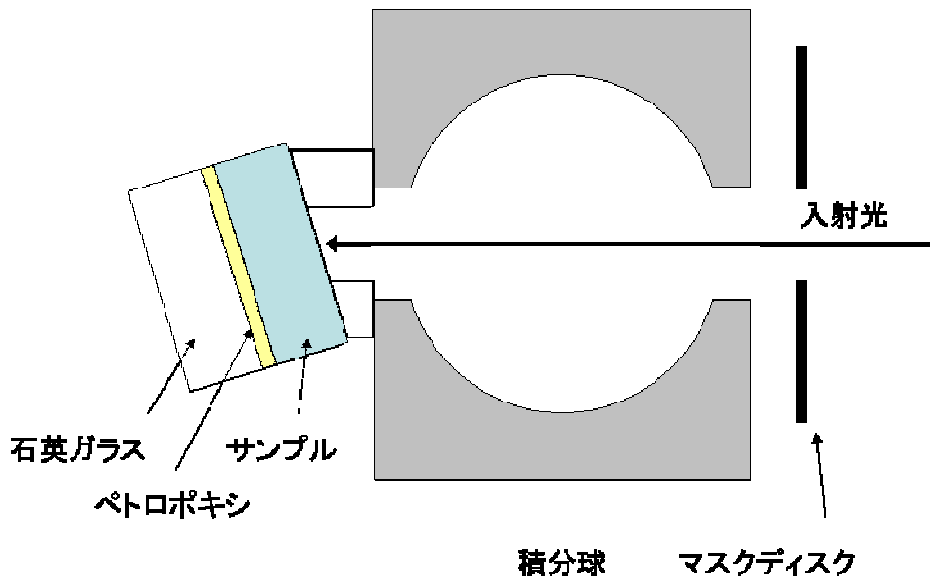


図 3-4 反射測定時の入射光経路

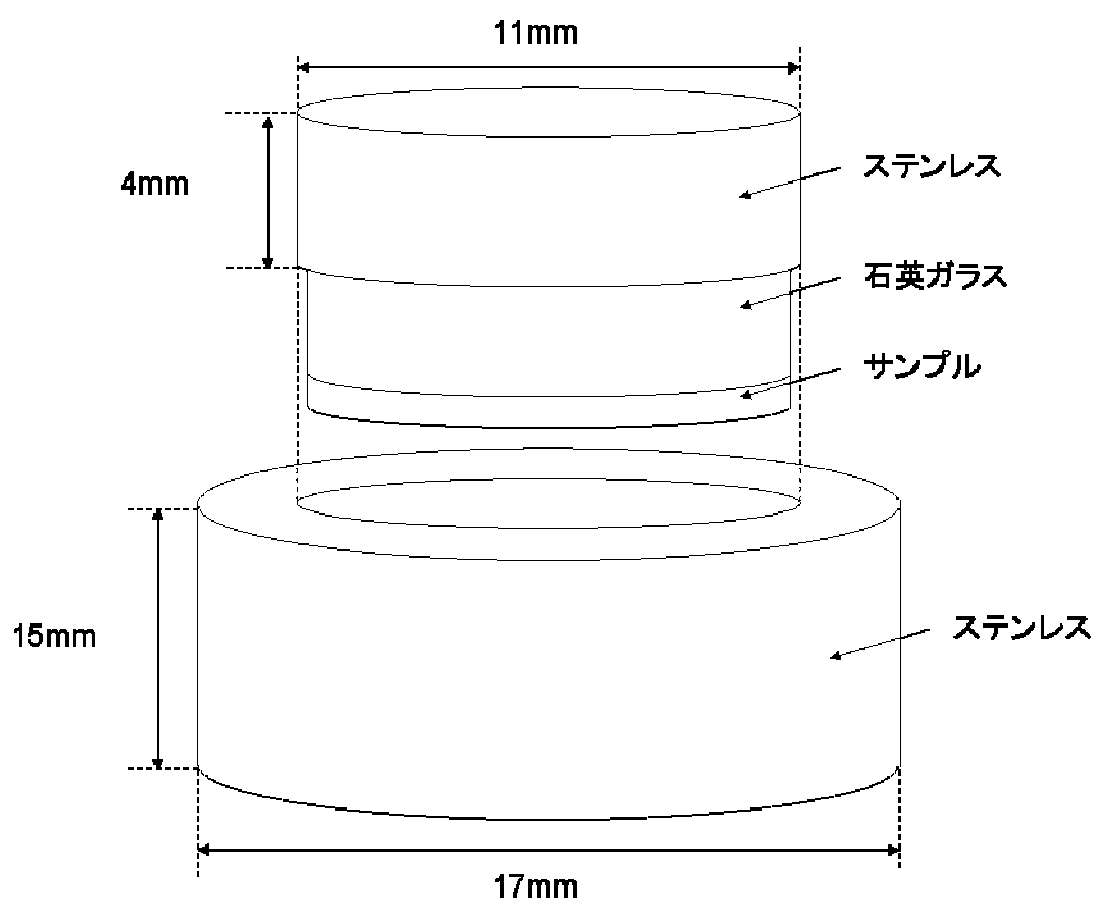


図 3-5 研磨キット

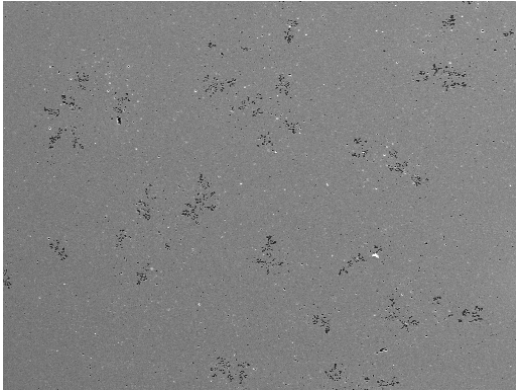


図 4-1a Hendrix-like Pv の二次電子像

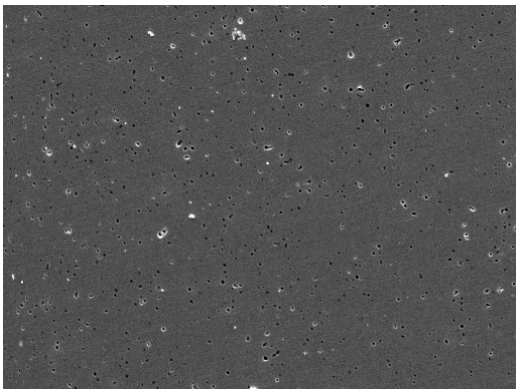
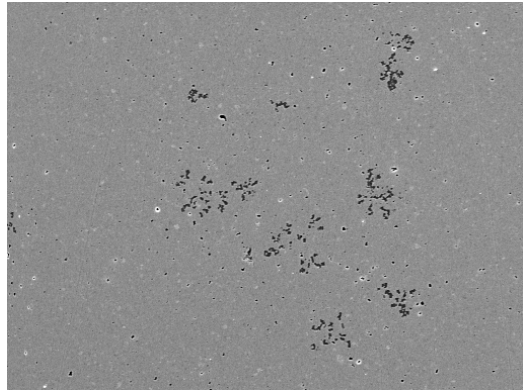


図 4-1b Pure-4N Pv の二次電子像

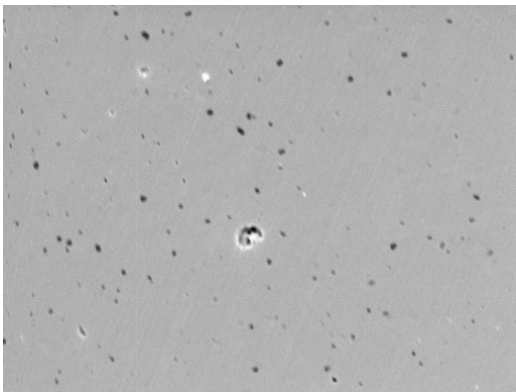
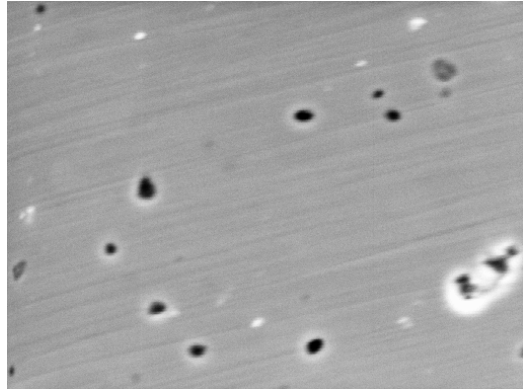


図 4-1c Al-rich Pv の二次電子像

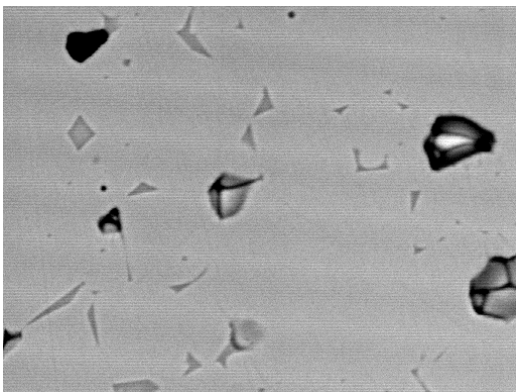
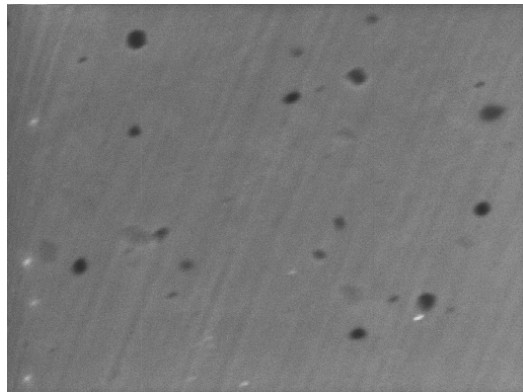
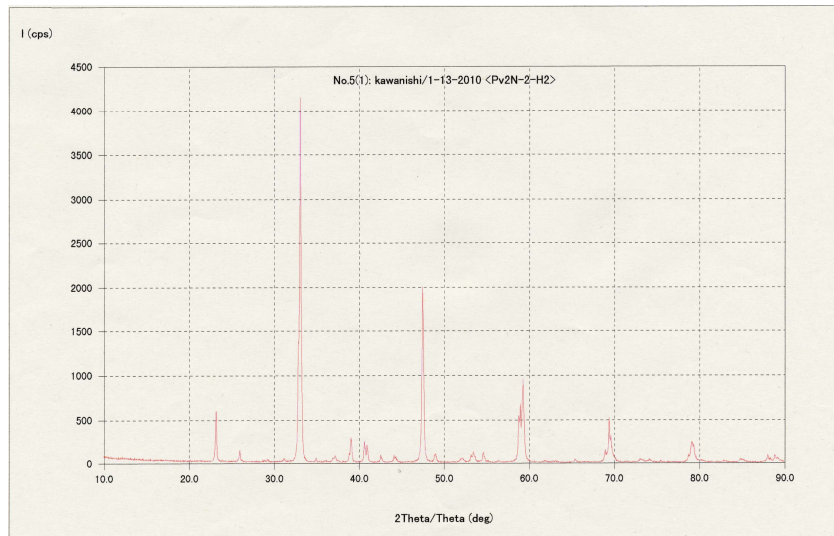
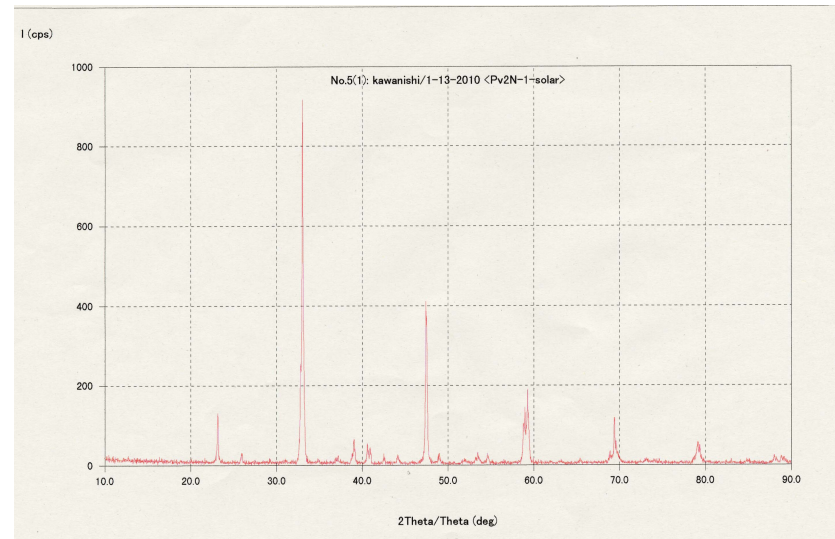


図 4-1d $Y_{0.05}$ doped-Pv の反射電子像

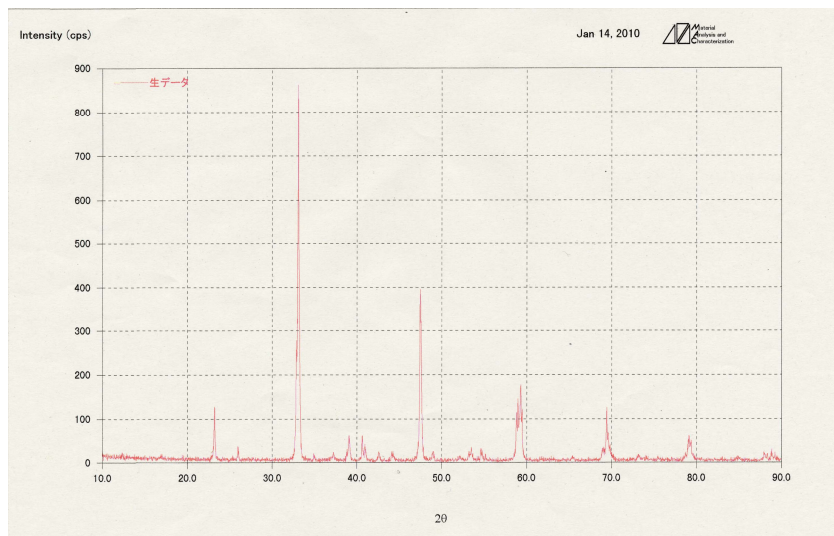
図 4-1 SEM-EDS による合成サンプル表面の二次電子像と反射電子像



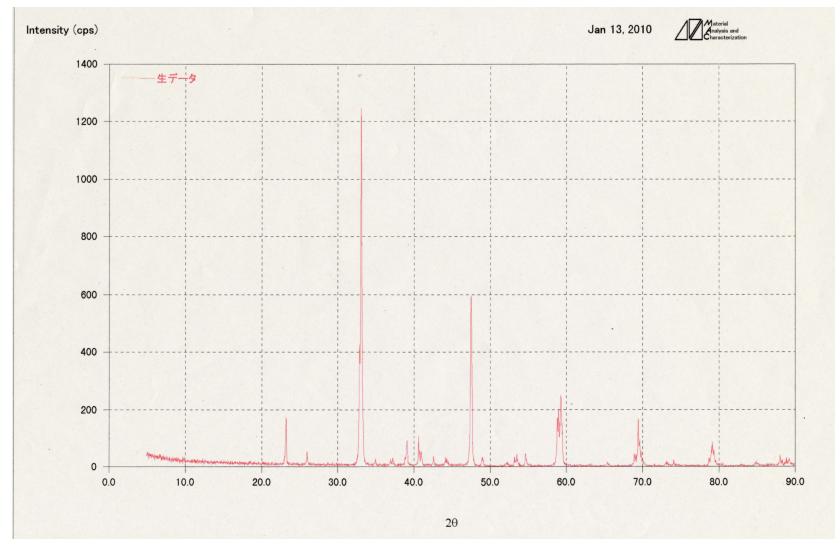
a : Pure-2N Pv-#1



b : Pure-2N Pv-#3



d : Pure-3N Pv-#1



e : Pure-3N Pv-#2

図 4-2 X線粉末回折スペクトル

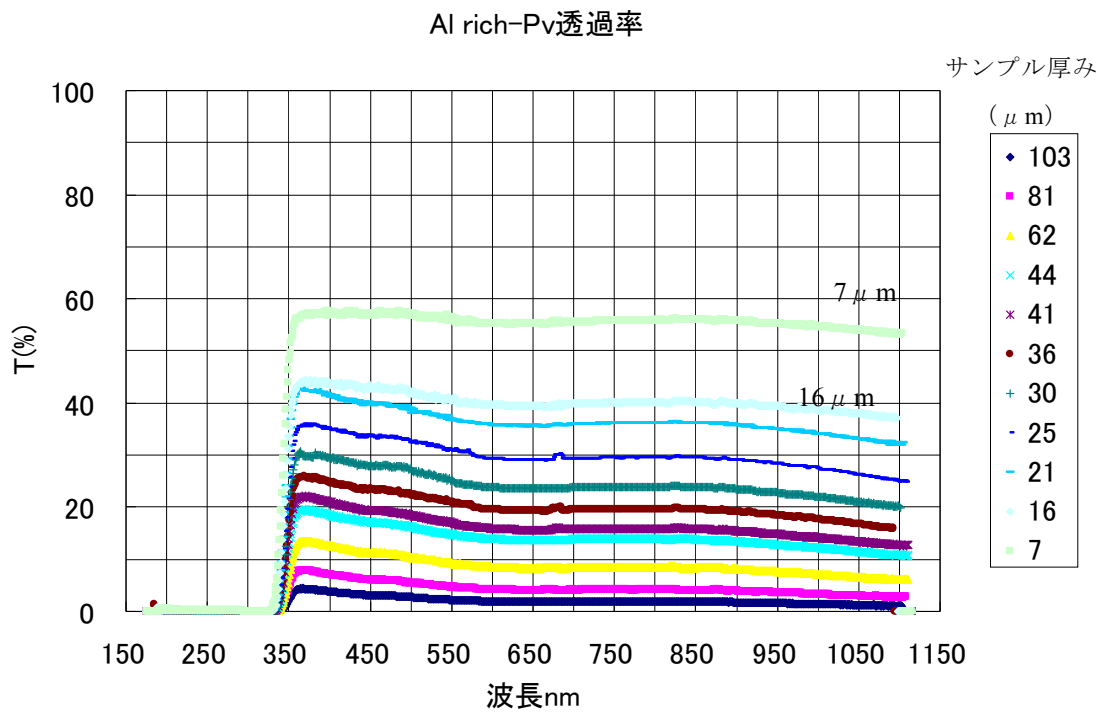


図 4-3c 各厚み時の Al-rich Pv の透過スペクトル

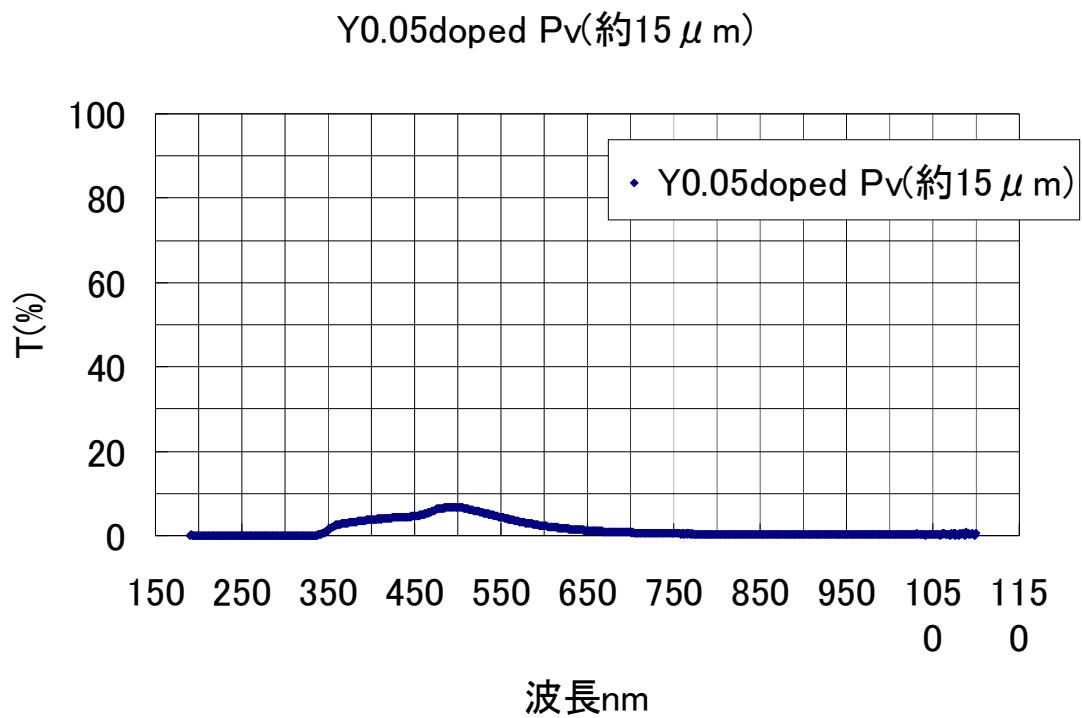


図 4-3d 厚み 12 μm における Y_{0.05} doped-Pv の透過スペクトル

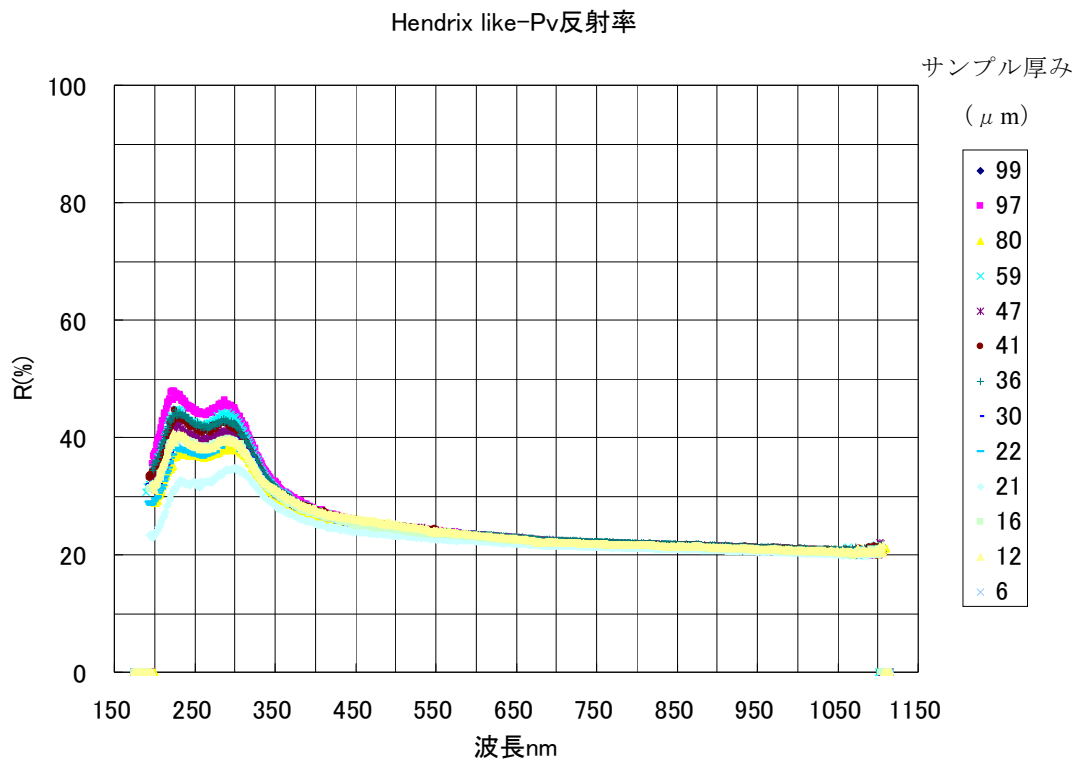


図 4-4a 各厚みにおける Hendrix like-Pv の反射率

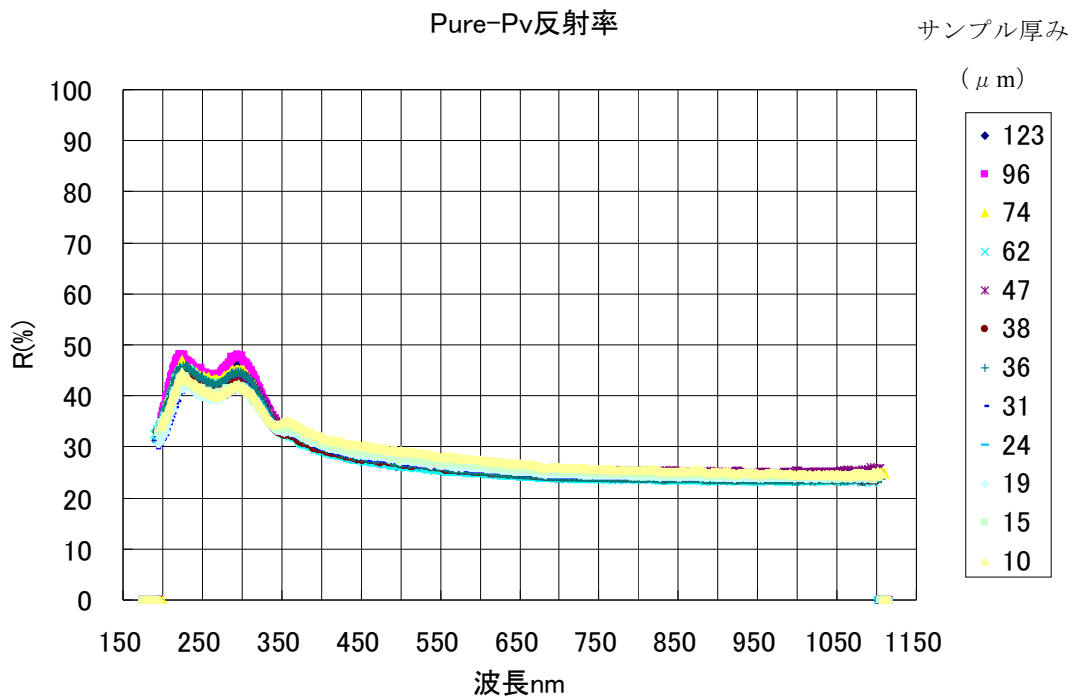


図 4-4b 各厚みにおける Pure-4N Pv の反射率

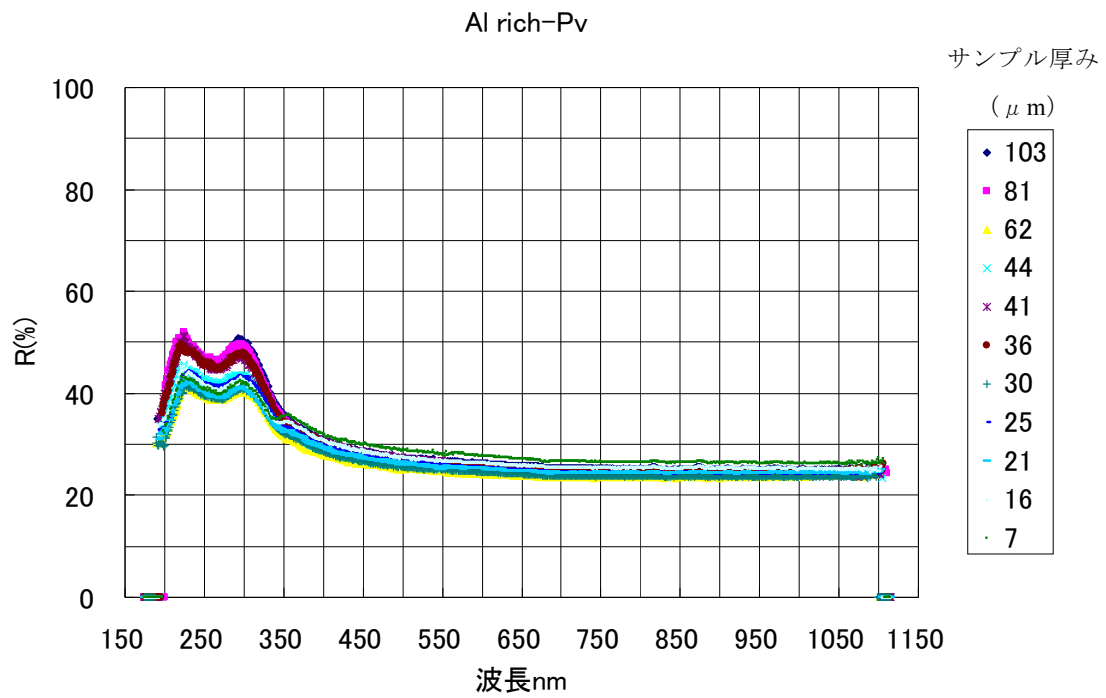


図 4-4c 各厚みにおける Al-rich Pv の反射率

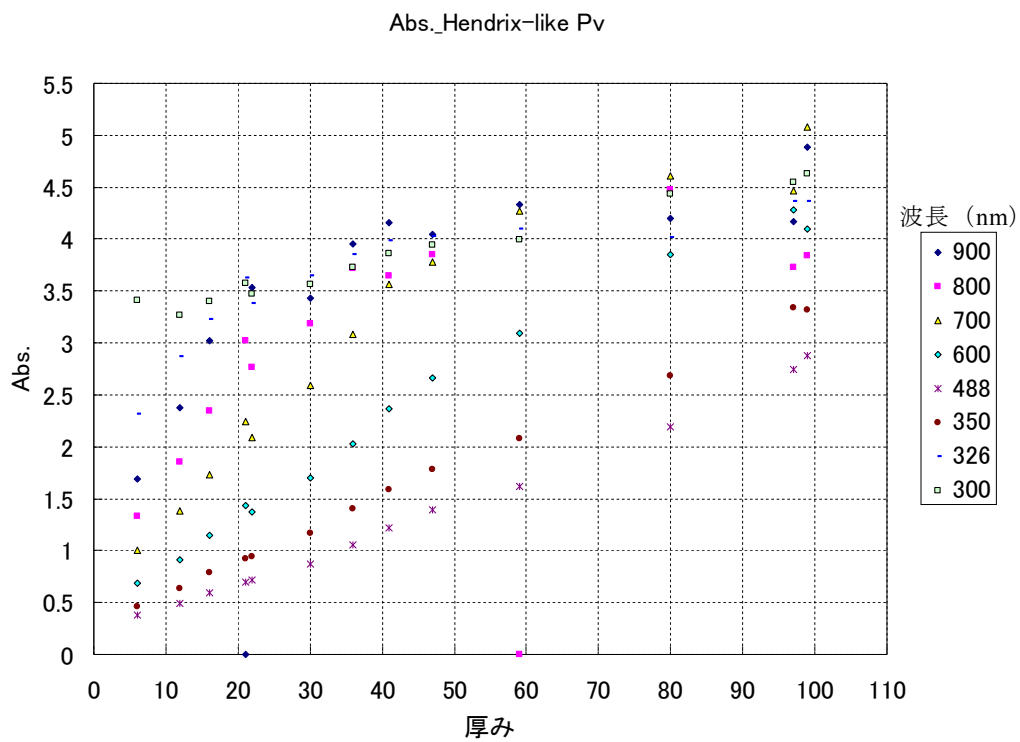


図 4-5a 各波長についての Hendrix-like Pv の吸光度

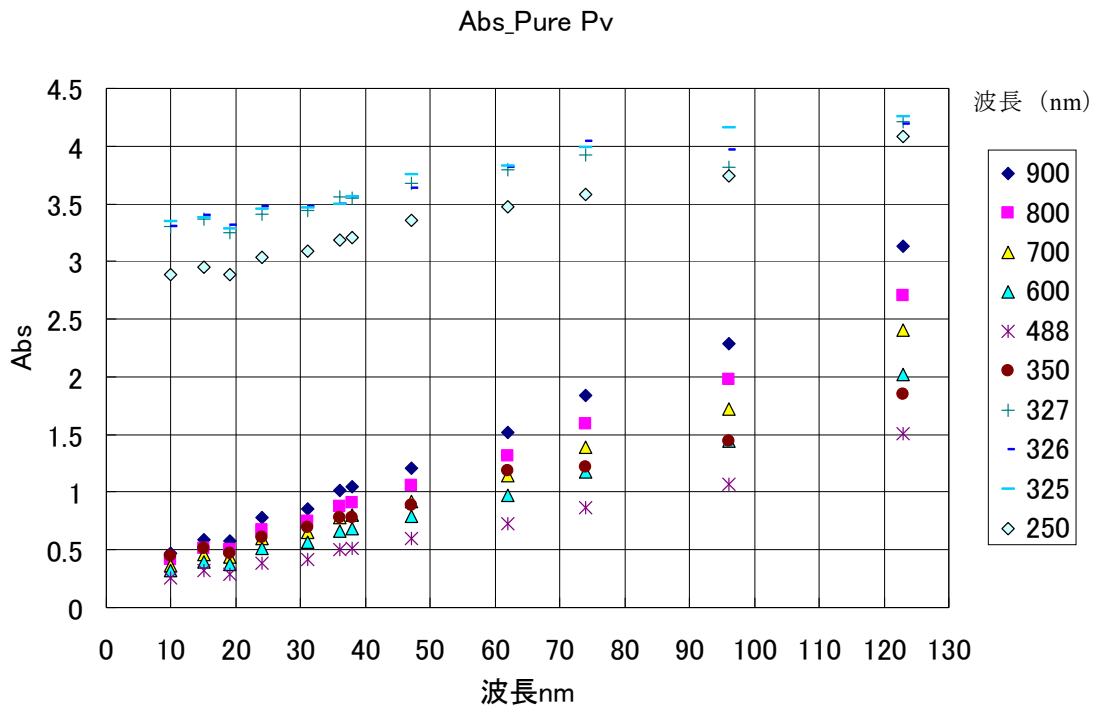


図 4-5b 各波長についての Pure-4N Pv の吸光度

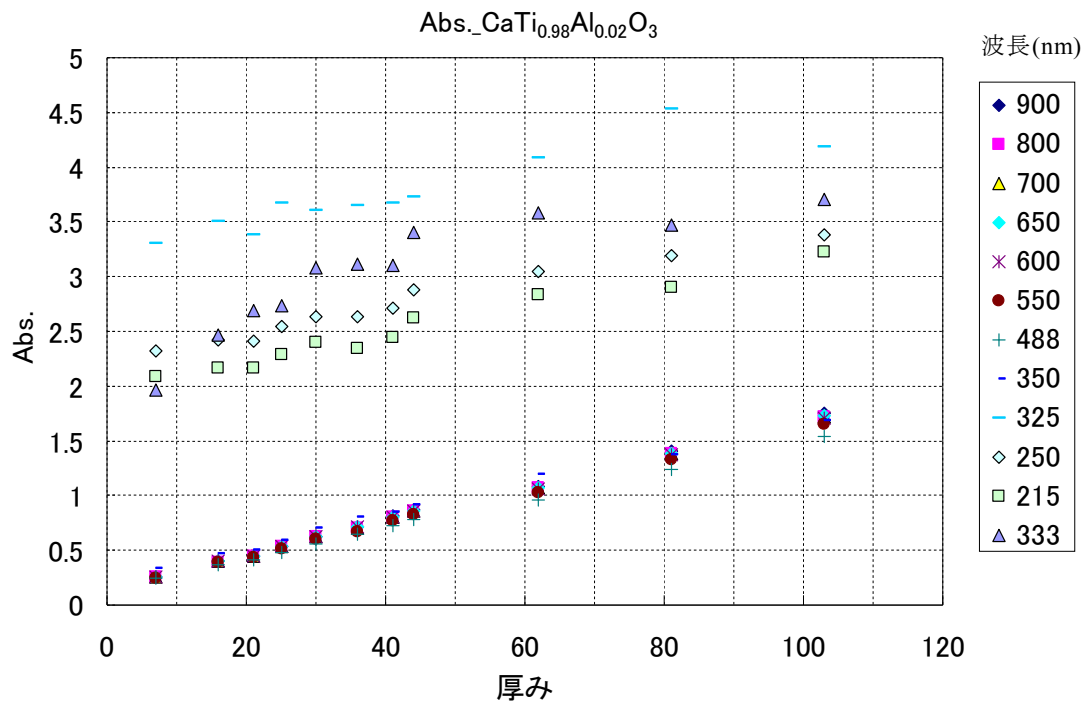


図 4-5c 各波長についての Al-rich Pv の吸光度

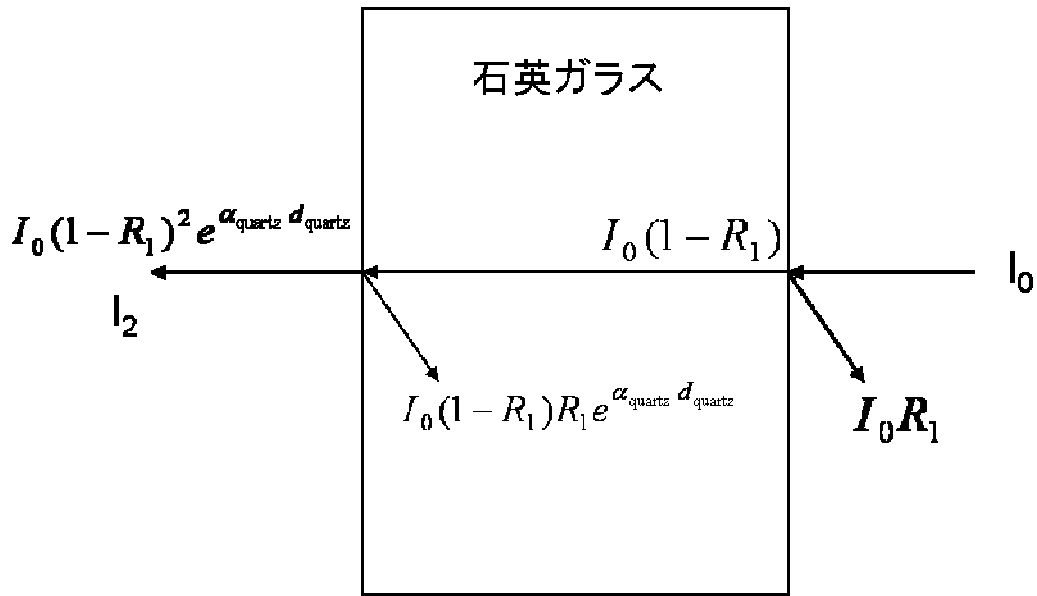


図 4-6 ブランク測定における入射光の反射と透過

α_{quartz} , d_{quartz} は石英ガラスの吸収係数と厚み

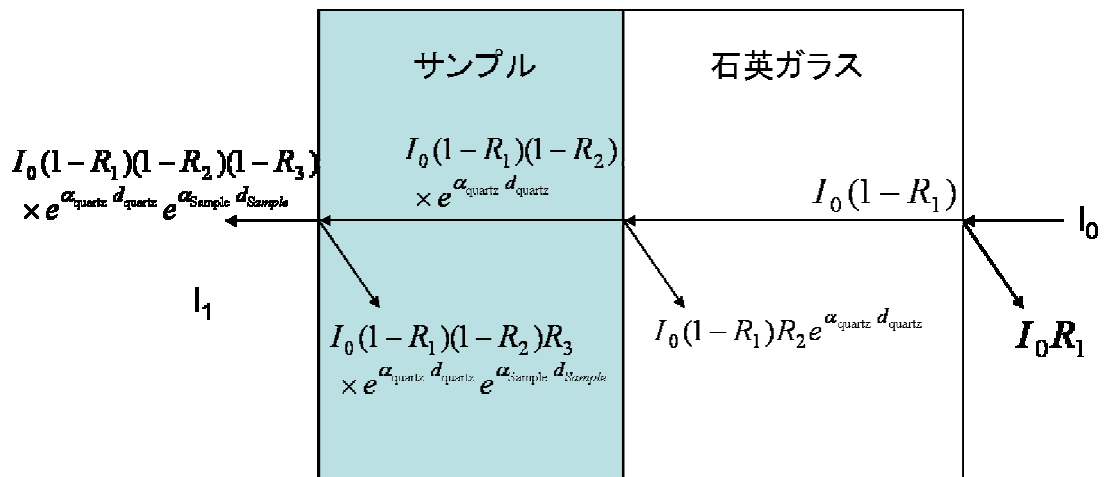


図 4-7 サンプル測定における入射光の反射と透過

α_{sample} , d_{sample} はサンプルの吸収係数と厚み

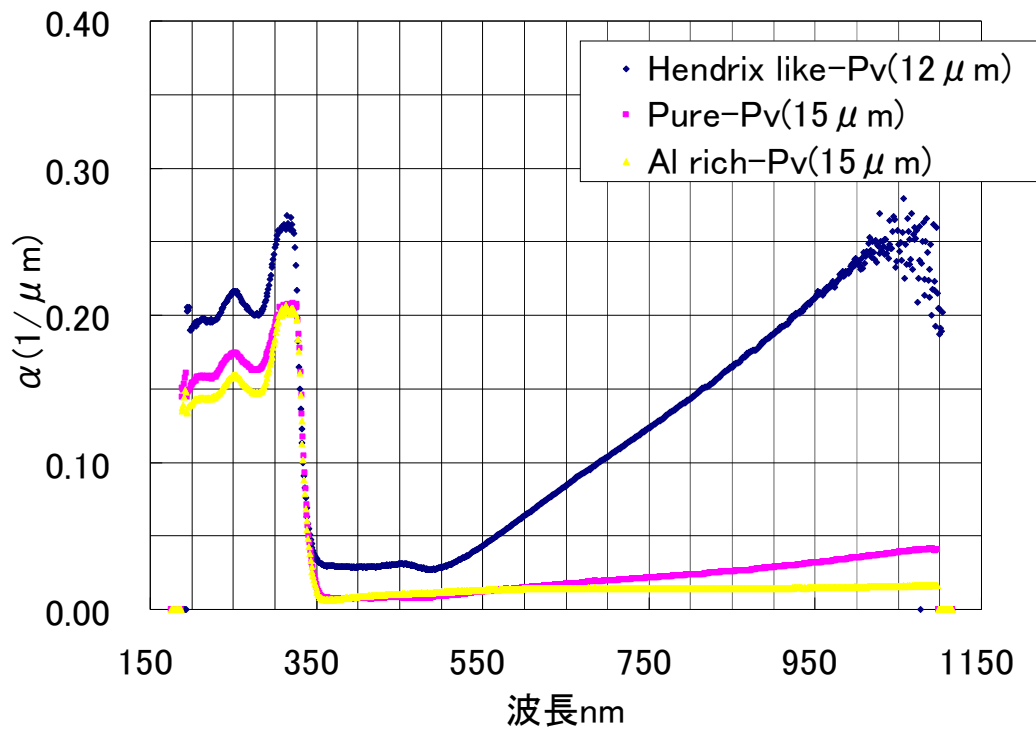


図 4-8 Hendrix-like Pv、Pure-4N Pv、Al-rich Pv、 $Y_{0.05}$ doped-Pv の $1 \mu m$ あたりの吸収係数
括弧の中の数字はサンプルの厚み

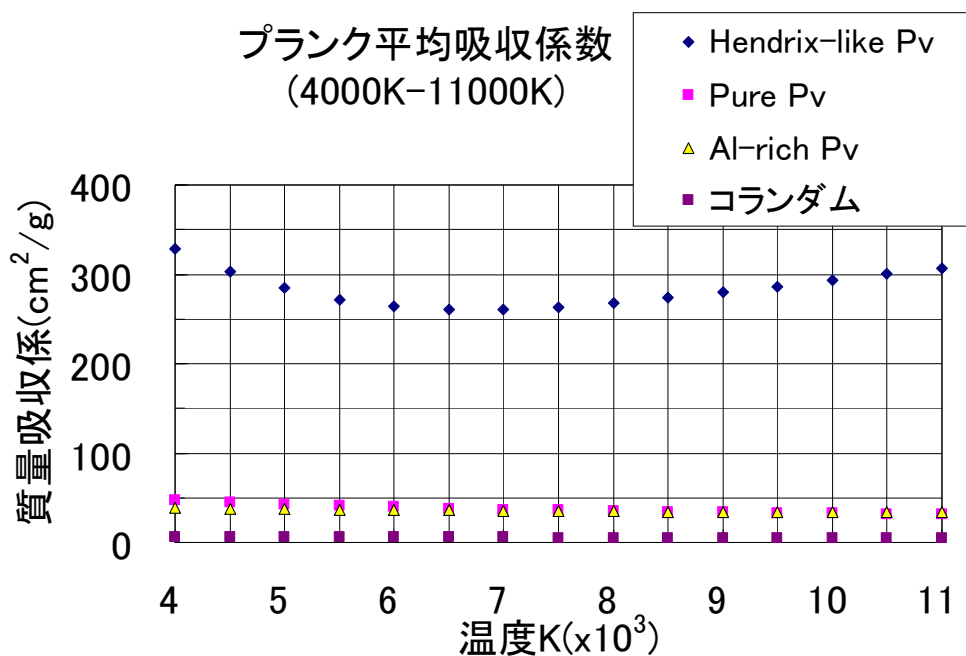


図 4-9 温度 10000K~4000K に対する各サンプルのプランク平均吸収係数
コランダムは単結晶の吸収係数 (Izerrouke & Benyahia, 2010)を用いた。

謝辞

本研究を行うにあたり橋元先生には、実験についての基礎知識、実験方法、実験における考察にいたるまで幅広くご指導いただきました。また、論文作成においても大きなお力添えをいただきました。この場を借りてお礼を申し上げます。短い期間でしたが、先生の下で学んだ「常に考える」ということをこれからも心がけ、理科に取り組みたいと思っております。ありがとうございました。

また、橋元研のお二人の先輩、鶴巻さんと中埜さんにも大変お世話になりました。鶴巻さんにはいつも質問させていただき、また、マンツーマンで勉強を見ていただき本当にありがとうございました。光の反射散乱は一人ではどうにもならなかったと痛感しております。中埜さんには分析について様々なアドバイスをいただきました。特に分光光度計は一人では操れない代物でした。ありがとうございました。

比較惑星学コロキウムでは倉本研究室の方々からたくさんのご意見をいただきました。特に倉本先生からは数多くのアドバイスを頂き、実験やスペクトルの解析において大変参考になりました。研究以外のお話でも考えるきっかけを与えていただくものが多く、今後もっとよく考えていきたいと思っております。また、忘年会でのおでんの味は忘れられません。とても美味しかったです。ありがとうございました。

無機化学研究室の分島先生には固体の電子構造についてのアドバイスをいただきました。無知な私に一から丁寧に教えていただき本当にありがとうございました。大変参考になりました。また釣りにご一緒できたらと思っております。

地球惑星物質学グループの永井先生からペロヴスカイトやサンプル作成に関して様々なアドバイスをいただき、三浦先生と大脇さんには X 線粉末回折時に機器の使用法から分析結果に至るまでサポートいただきました。

薄片技術室の中村さんには光学測定用のサンプル作成の際に大変大きなお力添えをいただきました。未熟な私では気泡や干渉を入れずにサンプルを石英ガラスに接着することができませんでしたが、お忙しい中やり方を丁寧に教えていただき、また干渉が入ってしまう原因についてアドバイスもいただき、本当にありがとうございました。

固体表面分析室の松本さんには右も左もわからない SEM 初心者の私に丁寧に使い方を教えていただきました。試料室が真空に引けずかなり慌てている私への的確な指示、ありがとうございました。

最後になりましたが、札幌での学生生活を支えてくれた家族の皆に感謝の念を伝えたいと思います。本当にありがとうございました。

<参考文献>

Amelin, Y.; Krot, Alexander N.; Hutcheon, Ian D.; Ulyanov, Alexander A., 2002, Lead Isotopic Ages of chondrules and Calcium-Aluminum-Rich Inclusions, *Science*, 297, pp. 1678-1683

Anders, E.; Grevesse, N. 1989, Abundances of the elements - Meteoritic and solar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, Jan. 1989, p. 197-214

Armstrong, John T.; Meeker G. P.; Huneke J. C.; Wasserburg G. J.; 1982, The Blue Angel: I. The mineralogy and petrogenesis of a hibonite inclusion from the Murchison meteorite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, pp. 575-595

Beckett, John R.; Live, David.; Tsay, Fun-Dow.; Grossman, Lawrence.; Stolper, Edward., 1988, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 52, pp. 1479-1495

Bohren Craig F.; Huffman Donald R., 1983, Absorption and scattering of light by small particles, Wiley.

Chizmadia L. J.; Rubi A. E.; Wasson J. T., 2002, Mineralogy and petrology of amoeboid olivine inclusions in CO₃ chondrites: relationship to parent-body aqueous alteration, *Meteorites and Planetary Science*, 37, pp. 1781-1796.

Clyton R. N., 1993, Oxygen isotopes in meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 21, pp. 115-149.

Clayton Robert N.; Grossman Lawrence.; Mayeda Toshiko K 1973, A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites, *Science*, 182, pp. 485-488

Clayton, Robert N., 2002, Solar System: Self-shielding in the solar nebula, *Nature*, vol. 415, Issue 6874, pp. 860-861

Davis A.M.; Richer F. M.; 2003, Condensation and Evaporation of Solar System Materials, In *Treatise on Geochemistry*, vol. 1, pp. 1-31

Dullemond C. P.; Dominik C.; Natta A., 2001, Passive Irradiated Circumstellar Disks with an Inner Hole, *The Astrophysical Journal*, 560, pp. 957-969

Dullemond C. P.; Holenbach D.; D'Alessio P.; 2007, Models of the Structure and Evolution of Protoplanetary Disk. In Protostars and Planets V. University of Arizona Space Science Series, pp 555-572

Grossman Lawrence., 1972, Condensation in the primitive solar nebula, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 36, pp. 597-619

Grossman Lawrence.; Larimer J. W., 1974, Early chemical history of the solar system, *Reviews of Geophysics*, vol. 12, no. 1, pp. 71-101.

El Goresy, A.; Zinner, E.; Matsunami, S.; Palme, H.; Spettel, B.; Lin, Y.; Nazarov, M., 2002, Efremovka 101.1: a CAI with ultrarefractory REE patterns and enormous enrichments of Sc, Zr, and Y in Fassaite and Perovskite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.66 , pp. 1459–1491

Halliday, I.; Griffin, A. A.; Blackwell, A. T., 1981, The Innisfree meteorite fall - A photographic analysis of fragmentation, dynamics and luminosity, *Meteoritics*, vol. 16, June 30, 1981, pp. 153-170

Hiyagon, Hajime.; Hashimoto, Akihiko., 1999, 16O Excesses in Olivine Inclusions in Yamato-86009 and Murchison Chondrites and Their Relation to CAIs, *Science*, vol. 283 no. 5403 pp. 828-831

Hiyagon, H.; Hashimoto, A.; Kimura, M.; Ushikubo, T., 2003, First Discovery of an Ultra-Refractory Nodule in an Allende Fine-grained Inclusion, 34th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 17-21, 2003, League City, Texas, abstract no.1552

Ihinger, P. D.; Stolper, E., 1986, The color of meteoritic hibonite - an indicator of oxygen fugacity, *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 78, Issue 1, May 1986, Pages 67–79.

Kenyon, S. J.; Hartmann, L., 1987, Spectral energy distributions of T Tauri stars - Disk flaring and limits on accretion, *The Astrophysical Journal*, 323, pp.714-733

Larimer, John W., 1967, Chemical fractionations in meteorites?I. Condensation of the elements, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 31, Issue 8, pp. 1215-1238

Lee, Typhoon., 1988, Implications of isotopic anomalies for nucleosynthesis, IN: *Meteorites and*

the early solar system (A89-27476 10-91). Tucson, AZ, University of Arizona Press, 1988, p. 1063-1089.

Lodders, Katharina., 2003, Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements, *The Astrophysical Journal*, Vol. 591, No. 2, pp. 1220-1247.

MacPherson, G. J., 2003, Calcium-Aluminum-rich Inclusions in Chondritic Meteorites, *Treatise on Geochemistry*, Volume 1. Editor: Andrew M. Davis. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 711.

MacPherson, G. J.; Huss, G. R.; Davis, A. M., 2003, Extinct ^{10}Be in Type A calcium-aluminum-rich inclusions from CV chondrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, iss. 17, pp. 3165-3179

Mason, B.; Martin, P. M., 1974, Minor and trace element distribution in melilite and pyroxene from the Allende meteorite, *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 22, p.141

McKeegan, K. D.; Kallio, A. P. A.; Heber, V. S.; Jarzebinski, G.; Mao, P. H.; Coath, C. D.; Kunihiro, T.; Wiens, R. C.; Nordholt, J. E.; Moses, R. W.; Reisenfeld, D. B.; Jurewicz, A. J. G.; Burnett, D. S., 2011, The Oxygen Isotopic Composition of the Sun Inferred from Captured Solar Wind, *Science*, Vol. 332, Issue 6037, pp. 1528

McKeegan, Kevin D.; Chaussidon, Marc; Robert, Francois., Incorporation of Short-Lived ^{10}Be in a Calcium-Aluminum-Rich Inclusion from the Allende Meteorite, 2000, *Science*, Vol. 289, Issue 5483, pp. 1334-1337

Palme, H.; Wlotzka, F.; Nagel, K.; El Goresy, A., 1982, An ultra-refractory inclusion from the Ornans carbonaceous chondrite, *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 61, Issue 1, , Pages 1-12

van Schmus, W. R.; Wood, J. A., 1967, A chemical petrologic classification for the chondritic meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.31 , pp. 747-754

Scott, E. R. D.; Barber, D. J.; Alexander, C. M.; Hutchinson, R.; Peck, J. A., 1988 ,Primitive material surviving in chondrites - Matrix, IN: *Meteorites and the early solar system (A89-27476 10-91)*. Tucson, AZ, University of Arizona Press, 1988, p. 718-745.

Scott, E. R. D.; Krot, A. N., 2003, Chondrites and their Components, In Treatise on Geochemistry, vol. 1, pp. 1-31 Tachibana & Huss 2005

Sugiura, N.; Shuzou, Y.; Ulyanov, A., 2001, Beryllium-boron and aluminum-magnesium chronology of calcium-aluminum-rich inclusions in CV chondrites, Meteoritics & Planetary Science, vol. 36, no. 10, pp. 1397-1408

Ueda K., Yanagi H., Hosono H., Kawazoe H., 1997, Carrier generation and composition in Y- and Nb-doped CaTiO₃ single crystals, Physical Review B, vol. 56, no. 20, pp.12999-13005

Ueda K.; Yanagi H.; Noshiro R.; Mizoguchi H.; Omata T.; Ueda N.; Hosono H.; Kawazoe H., 1998, Observation of Electronic Structure in Conduction Band of CaTiO₃, Journal of Ceramic Society Japan, vol.106, pp. 964-967

Wood John A., 1967, Icarus, Volume 6, Issues 1-3, Pages 1-49

Wood, J. A.; Hashimoto, A., 1993, Mineral equilibrium in fractionated nebular systems, Geochimica et Cosmochimica Acta (ISSN 0016-7037), vol. 57, no. 10, p. 2377-2388.

Yurimoto, Hisayoshi; Kuramoto, Kiyoshi., 2004, Molecular Cloud Origin for the Oxygen Isotope Heterogeneity in the Solar System, Science, Vol. 305, Issue 5691, pp. 1763-1766

井田茂、2007、系外惑星、東京大学出版会

伊藤光男、1976、新実験化学講座4 基礎技術3 光Ⅱ、丸善

上相真之、赤木剛、関谷実、2006、コンドリュールの形成過程とその物質化学的特徴との関連、日本惑星科学会誌、vol.15, No. 1

魚崎浩平、高橋誠、米田龍、金子晋、固体の電子構造と化学、1989、技報堂出版

田中誠之、寺前紀夫、1993、機器分析実技 赤外分光法、共立出版

野崎弘、飯田武揚、1964、酸化チタンの物性特に着色の電子構造、生産研究、vol. 16、 pp. 201-207

野津憲治、2010、朝倉化学大系 6 宇宙・地球化学、朝倉書店

比屋根肇、2005、酸素同位体と希土類元素からみた太陽系最古の固体物質 CAI の起源、岩石鉱物科学、34、pp. 106-113.

松田准一、坂本尚義、2008、地球化学講座2 宇宙・地球化学、培風館

坂本尚義、1999、隕石中の酸素同位体：太陽系誕生期のトレーサー、表面科学**20**, 658-664

信越石英株式会社カタログ

Appendix 分光測定の基本と原理

物質に光を照射するとある波長で吸収や反射を示すことがあり、分光測定はこのような物質の光応答を測定する。物質による光の吸収・反射は、電磁波である光と物質内部の原子・分子との相互作用のために生じる。以下、電磁波と物質の相互作用についてレビューする (Bohren & Huffman 1983)。

物質内のマクスウェル方程式は以下のように書かれる。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_F, \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_F + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (\text{A.4})$$

ここで、 \mathbf{E} は電場で \mathbf{B} は磁束密度である。電気変位もしくは電束密度 \mathbf{D} と磁場 \mathbf{H} は

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}, \quad (\text{A.6})$$

で表され、 \mathbf{P} は電気分極 (単位体積あたりの平均電気双極子モーメント)、 \mathbf{M} は磁化 (単位体積あたりの平均磁気双極子モーメント)、 ε_0 は真空の誘電率、 μ_0 は真空の透磁率である。真空において分極と磁化は同じように消える。ここで伝導度 σ 、透磁率 μ 、電気感受率 χ をもちいていると、

$$\mathbf{J}_F = \sigma \mathbf{E}, \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (\text{A.8})$$

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (\text{A.9})$$

を得る。時間調和場を考え、式(A.7)–(A.9)を式(A.1)–(A.4)に代入すると以下の式を得る。

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}_C) = 0, \quad (\text{A.10})$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_C = i\omega \mu \mathbf{H}_C, \quad (\text{A.11})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_C = 0, \quad (\text{A.12})$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_C = -i\omega \mu \mathbf{E}_C. \quad (\text{A.13})$$

ここで ω は振動数、複素誘電率 ε は

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) + i \frac{\sigma}{\omega}, \quad (\text{A.14})$$

である。

次に、平面電磁波

$$\mathbf{E}_C = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t); \quad \mathbf{H}_C = \mathbf{H}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t), \quad (\text{A.15})$$

を考える (\mathbf{E}_0 と \mathbf{H}_0 は定ベクトル)。波数ベクトル \mathbf{k} は複素数で、

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + i\mathbf{k}'', \quad (\text{A.16})$$

であり、 \mathbf{k}' と \mathbf{k}'' は実ベクトルである。式(A.10)を式(A.15)に代入すると、

$$\mathbf{E}_C = \mathbf{E}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - i\omega t),$$

$$\mathbf{H}_C = \mathbf{H}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - i\omega t),$$

を得る。 $\mathbf{E}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x})$ と $\mathbf{H}_0 \exp(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x})$ は電磁波の振幅で、 $\phi = \mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - \omega t$ は波の位相である。

式(3.15)を式(3.10)–(3.13)に代入すると、平面波についてのマクスウェル方程式は

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0, \quad (\text{A.17})$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_0 = 0, \quad (\text{A.18})$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = \omega \mu \mathbf{H}_0, \quad (\text{A.19})$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 = -\omega \mu \mathbf{E}_0, \quad (\text{A.20})$$

となる。式(3.19)の両辺に \mathbf{k} との外積をとると

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0) = \omega \mu \mathbf{k} \times \mathbf{H}_0 = -\omega^2 \varepsilon \mu \mathbf{E}_0$$

である。左辺についてベクトル恒等式 $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ を用いると、

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \omega^2 \varepsilon \mu, \quad (\text{A.21})$$

を得る。私たちの解析は、 \mathbf{k} , \mathbf{E}_0 , \mathbf{H}_0 は垂直であると仮定すると、平面波(A.15)はマクスウェル方程式に矛盾しない。均一な波の波数ベクトルは $\mathbf{k} = (k' + ik'')\hat{\mathbf{e}}$ で書かれる。ここで k' と k'' は負でなく、 $\hat{\mathbf{e}}$ は伝播方向の単位実ベクトルである。これを式(3.21)に代入すると、

$$k = k' + ik'' = \omega N/c$$

となる。 c は真空中の光速、複素屈折率 N は、

$$N = c\sqrt{\varepsilon\mu} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}}, \quad (\text{A.22})$$

である。ここで N を

$$N = n + ik \quad (\text{A.23})$$

とおく (n と k は負ではない)。真空中での波数は $\omega/c = 2\pi/\lambda$ で、 λ は真空中での波長である。均一平面波は以下の式

$$E_c = E_0 \exp\left(-\frac{2\pi kz}{\lambda}\right) \exp\left(\frac{i2\pi mz}{\lambda} - i\omega t\right),$$

で表される ($z = \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{x}$)。したがって、複素屈折率の虚部は媒質中を伝播する波の減衰を決め、実部は位相速度 $v = c/n$ となる。 n と k のペアはしばしば光学定数と呼ばれる。

ここで、ポインティングベクトル \mathbf{S} を導入する。ポインティングベクトルは電場と磁場のベクトル積で、電磁波のもつエネルギーの流れの密度を表す。平面波のポインティングベクトルは

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*\} = \text{Re}\left\{\frac{\mathbf{E} \times (\mathbf{k}^* \times \mathbf{E}^*)}{2\omega\mu^*}\right\}$$

で、ここで $\mathbf{E} \times (\mathbf{k}^* \times \mathbf{E}^*) = \mathbf{k}^*(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*) - \mathbf{E}^*(\mathbf{k}^* \cdot \mathbf{E})$ である。波が均一ならば、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ は $\mathbf{k}^* \cdot \mathbf{E} = 0$ を意味する。方向 $\hat{\mathbf{e}}$ における波の伝播について

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \right\} |\mathbf{E}_0|^2 \exp\left(-\frac{4\pi k z}{\lambda}\right) \hat{\mathbf{e}},$$

を得る。驚くべきことではなく、 \mathbf{S} は伝播の方向である。記号 I で表される \mathbf{S} の大きさは放射照度と呼ばれ、単位は単位面積時間あたりのエネルギーである。波が媒質を横切るにつれて、指数関数的に減衰する、

$$I = I_0 \exp(-\alpha z)$$

ここで吸収係数 α は

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (\text{A3.24})$$

で、 I_0 は $z=0$ での放射照度である。媒質を伝播するにつれ波の電磁波エネルギーは減衰し、その速度は複素屈折率の虚部によって決定される。放射照度 I_0 と I_t が異なる位置 $z=0$ 、 h で測定されているならば、原理的に次の関係から

$$\alpha h = \ln \frac{I_0}{I_t}, \quad (\text{A.25})$$

α と、それゆえ k が得られる。この式は、2つの境界面での反射が無視できるとき有効できる。

屈折率 $N_2 = n_2$ の吸収がない媒質中を伝播する平面波が、屈折率 $N_1 = n_1 + ik_1$ の媒質に入射することを考える。入射電場の振幅は \mathbf{E}_i で、振幅 \mathbf{E}_t と \mathbf{E}_r の透過波と反射波があると仮定する。媒質境界両側の内部の点での平面波におけるマクスウェル方程式の解は、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_t \exp\left[i\omega \frac{N_1 z}{c} - t\right] \quad (z > 0), \\ \mathbf{E}_i \exp\left[i\omega \frac{N_2 z}{c} - t\right] + \mathbf{E}_r \exp\left[-i\omega \frac{N_2 z}{c} + t\right] \quad (z < 0), \end{aligned}$$

である。電場の接線成分は境界 $z=0$ にわたって連続であることを必要とする：

$$\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r = \mathbf{E}_t. \quad (\text{A.26})$$

磁場の接線の連続から、

$$\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_r = \frac{N_1}{N_2} \mathbf{E}_t \quad (\text{A.27})$$

を得る。ここで式 (3.19) を使い、 $\mu_1 = \mu_2$ を仮定した。式 (A.26)、(A.27) は振幅 \mathbf{E}_r と \mathbf{E}_t について容易に解くことができ、

$$\mathbf{E}_r = \tilde{r} \mathbf{E}_i, \quad \mathbf{E}_t = \tilde{t} \mathbf{E}_i, \quad (\text{A.28})$$

を得る。ここで反射係数と透過係数は

$$\tilde{r} = \frac{1-m}{1+m}, \quad \tilde{t} = \frac{2}{1+m}, \quad (\text{A.29})$$

であり、

$$N_1 / N_2 = m = n + ik$$

は媒質 2 と比較した媒質 1 の複素屈折率である。入射照度と反射強度の比として定義される、垂直入射光についての反射率 R は、

$$R = |\tilde{r}|^2 = \left| \frac{1-m}{1+m} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (\text{A.30})$$

である。 $n \gg 1$ 、 $n \ll 1$ 、 $k \gg 1$ のいずれかの場合、 $R \times 100\%$ は 100% にごく近いことに注意する。 $k \gg 1$ の物質は高い吸収があると考えられるかもしれないが、そのような物質は高い反射を示し、入射波は物質の中へ入ることができない。ここで、 \tilde{r} を振幅 r と位相 Θ で表すと、

$$\tilde{r} = r e^{i\Theta}, \quad (\text{A.31})$$

となる。ここで、 $r = \sqrt{R}$ である。反射係数は n と k の陽関数として書くことができ、

$$\tilde{r} = \frac{1-n^2-k^2}{(1+n)^2+k^2} - i \frac{2k}{(1+n)^2+k^2}, \quad (\text{A.32})$$

これから

$$n = \frac{1-R}{1+R+2\sqrt{R} \cos \Theta}, \quad k = \frac{-2\sqrt{R} \sin \Theta}{1+R+2\sqrt{R} \cos \Theta}, \quad (\text{A.33})$$

が導かれる。 k が正ならば、 $\sin \Theta$ は負でなくてはならない。

$$\log \tilde{r} = \text{Log} r + i\Theta, \quad (\text{ここで、} \text{Log } r = \ln r)$$

で定義される、 $\log \tilde{r}$ は $r > 0$ 、 $\pi \leq \Theta < 2\pi$ の領域で解析的である。因果律のために、関数 $\tilde{r}(\tilde{\omega})$ は複素平面 $\tilde{\omega}$ の上半分において解析的である。 $\tilde{r}(\tilde{\omega})$ が $\log \tilde{r}$ の定義の領域にあるならば、関数 $\log \tilde{r}(\tilde{\omega})$ は複素平面 $\tilde{\omega}$ の上半分において解析的である。よって、関数

$$F(\omega) = \frac{\log \tilde{r}(\omega)}{\omega}$$

は有限で ω が大きくなるにつれ消滅する。さらに、 $F(\tilde{\omega})$ は複素平面 $\tilde{\omega}$ の上半分において解析的である。したがって、 $F(\omega)$ は関係式(2.35)を満足する。位相シフトの分散関係は横断条件 $F^*(\omega) = -F(-\omega)$ から従い、

$$\Theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\text{Log} r(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega, \quad (\text{A.34})$$

である。反射率が十分に広い範囲の振動数 ω にわたって測定されたのならば、位相は式(A.34)から得られ、式(A.33)から振動数 ω での光学定数は反射率と位相によって決定される。

入射波 $E_i \exp[i\omega(N_2 z/c - t)]$ が、吸収のない媒質に埋め込まれた任意の物質の平行平板に垂直に入射したときの反射と透過を考える。反射波と透過波はそれぞれ

$$E_r \exp\left[-i\omega\left(\frac{N_2 z}{c} + t\right)\right], \quad E_t \exp\left[i\omega\left(\frac{N_2 z}{c} - t\right)\right],$$

であり、すべての境界条件を満足するために、 $+z$ と $-z$ 方向に伝播する平板内部の波、

$$E_1^+ \exp\left[i\omega\left(\frac{N_1 z}{c} - t\right)\right], \quad E_1^- \exp\left[-i\omega\left(\frac{N_1 z}{c} + t\right)\right],$$

を仮定しなければならない。場振幅はスカラー量として書かれ、なぜならば、垂直入射の

反射と透過は偏光に依存しないためである。最初の境界 ($z=0$) では、振幅は一般的に境界条件を満足する：

$$E_i + E_r = E_1^+ + E_1^-, \quad E_i - E_r = N_1/N_2(E_1^+ - E_1^-),$$

そして、2つ目の境界 ($z=h$) では、

$$E_1^+ \exp(ikN_1h) + E_1^- \exp(-ikN_1h) = E_t \exp(ikN_2h),$$

$$E_1^+ \exp(ikN_1h) - E_1^- \exp(-ikN_1h) = \frac{N_2}{N_1} E_t \exp(ikN_2h),$$

を得る。ここで、 $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ である。反射係数と透過係数はこれらの4つの連立方程式を解くことによって得られ、

$$\tilde{r}_{slab} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{\tilde{r}[1 - \exp(i2kN_1h)]}{1 - \tilde{r}^2 \exp(i2kN_1h)}, \quad (\text{A.35})$$

$$\tilde{t}_{slab} = \frac{E_t}{E_i} = \frac{4m \exp(-ikN_2h)}{(m+1)^2 [\exp(-ikN_1h) - \tilde{r}^2 \exp(ikN_1h)]}, \quad (\text{A.36})$$

である。ここで \tilde{r} は式(A.29)の反射係数である。さらなる式変形し、

$$T_{slab} = |\tilde{t}_{slab}|^2 = \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{R^2 e^{-\alpha h} + e^{\alpha h} - 2R \cos(\zeta + 2\psi)}, \quad (\text{A.37})$$

ここで、

$$\psi = \tan^{-1} \left(\frac{2n_2 k_1}{n_1^2 + k_1^2 - n_2^2} \right) \quad 0 \leq \psi \leq \pi$$

$$\zeta = \frac{4\pi m_1 h}{\lambda}, \quad \alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda}, \quad R = |\tilde{r}|^2.$$

透過実験は一般的に大気中($n_2 \doteq 1$)での平板について行なわれ、測定可能な光の量が透過されたときのみ、実現することができる。これは、とても薄いサンプル($h \ll \lambda$)以外について、 k_1 が1に比べて小さくなくてはならないことを要求する。この制約にともない、 ϕ が ζ に比べて小さく、平板の透過率は以下の式によってよく近似される。

$$T_{slab} = \frac{(1-R)^2}{R^2 e^{-\alpha h} + e^{\alpha h} - 2R \cos \zeta}. \quad (\text{A.38})$$

さらに物理的に満足するアプローチは、入射ビームの複数の反射と透過を考えることである。平板に入射する放射照度 I_i のビームを考える (図 A-1)。入射光のうち R の割合だけ1つ目の界面で反射され、反射されなかった部分は平板を横断し、 $e^{-\alpha h}$ 倍減少する。2つ目の界面で、光の一部は反射され、 $I_i(1-R)_2 e^{-\alpha h}$ の量が透過される。反射された光は平板を横断し、1つ目の境界で反射され、再び平板を横切る、そして $I_i(1-R)^2 R^2 e^{-3\alpha h}$ の量の光が透過される。このやり方では、全透過光照度は

$$I_t = I_i(1-R)^2 e^{-\alpha h} (1 + R^2 e^{-2\alpha h} + R^4 e^{-4\alpha h} + \dots),$$

であり、無限級数は容易に計算できる。その結果、

$$T_{slab} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha h}}{1-R^2 e^{-2\alpha h}}, \quad (\text{A.39})$$

を得る。 $R^2 e^{-2\alpha h}$ は、可視波長において多くの非伝導体の種類について 1 よりも十分に小さいため、式(A.39)は

$$T_{slab} = (1-R)^2 e^{-\alpha h},$$

となる。一般に吸収係数は常用対数で表されるため、

$$T_{slab} = (1-R)^2 10^{-\alpha h}, \quad (\text{A.40})$$

となる。以後 α' を α と表記する。

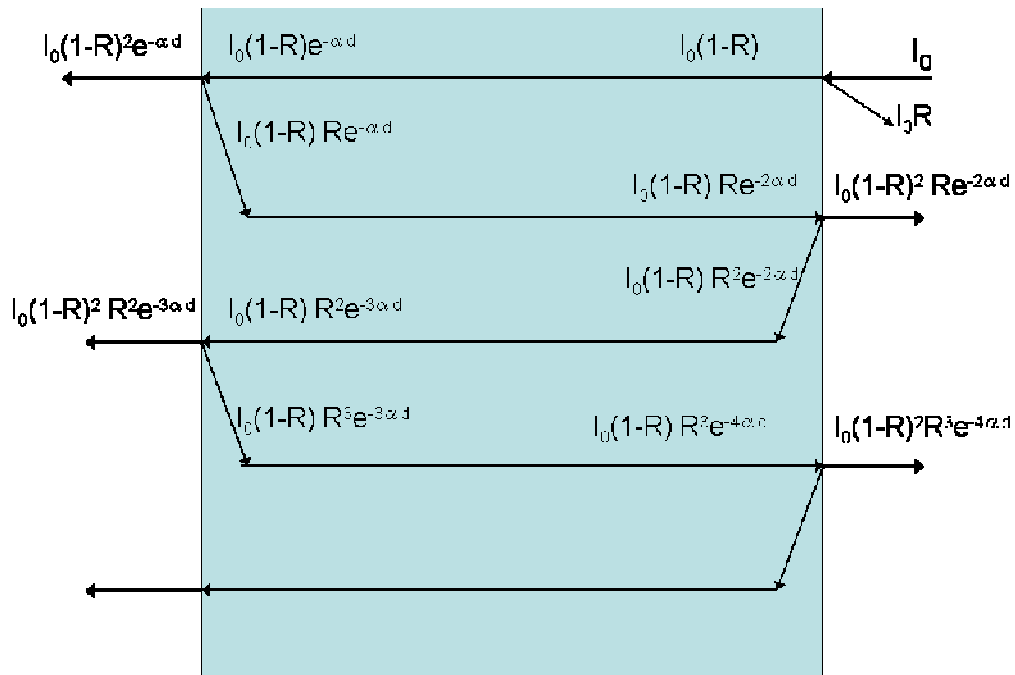


図 A-1 平板中を複数回反射・透過する入射光の模式図
 平板の吸収係数を α 、厚みを d とする