HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Experimental Studies on Evaporation and Condensation Kinetics in the System, H-C-O-Mg-Si
Author(s)	鶴巻, 亮一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	乙第7017号
Issue Date	2017-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.r7017
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68567
Type	doctoral thesis
File Information	Ryoichi_Tsurumaki.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士論文

Experimental Studies on Evaporation and Condensation Kinetics in the System, H-C-O-Mg-Si

(H-C-O 系ガス中におけるケイ酸塩の蒸発と凝縮に関する実験的研究)

鶴巻 亮一
北海道大学大学院 理学院 宇宙理学専攻

2017 年 3 月

ABSTRACT

本研究では, 原始惑星系円盤におけるフォルステライト (Fo: Mg_2SiO_4) の蒸発と凝縮のメカニズムと反応速度を明らかにするために, H_2-Mg_2SiO_4 系および H_2-CO_2-Mg_2SiO_4 系の速度論的反応実験をおこなった. H_2-Mg_2SiO_4 系の実験では, 蒸発反応を H 原子が, 凝縮反応を OH 分子が制御していることがわかった. H_2-CO_2-Mg_2SiO_4 系の実験では, 酸素が多いほど蒸発速度は減少した. その原因として 3 つの可能性を検討した. (1) Fo 蒸気分子の intrinsic (内的) 凝縮の可能性. (2) 反応容器表面の効果としての気相中の H 原子の枯渇. (3) Fo 表面上での H 原子と OH 分子の反応の可能性. 検討の結果, 第 2 の可能性は否定された. 残った第 1 と第 3 の可能性はどちらも Fo 表面上での反応機作に関わる. いずれも Fo 表面上に吸着する OH 分子が主体であり, 第 1 の可能性では凝縮速度のみを制御し, 第 3 の可能性では蒸発と凝縮の両プロセスを制御する. いずれも混合ガス中に大量に存在する H_2O 分子の Fo 表面への解離吸着が根本的要素と考えられる. 今回の H_2-CO_2-Mg_2SiO_4 系の実験のように過剰の OH が系に存在する場合, 気相中の SiO 分子の Fo 表面への衝突率が凝縮速度の可能な最大値を与える. これらのことから, 宇宙空間にあまねく存在する原子・分子の中, 濃度は低くても非常に反応性に富む H ラジカルと OH ラジカルが, 惑星の主要岩石成分のマグネシウム・ケイ酸塩の表面に吸着し反応することで, 惑星源材料の安定性を決定することが初めて明らかとなった. さらに岩石成分へのラジカル吸着反応が, 地球型惑星の水の起源の問題において極めて重要な鍵となりうる可能性を実験的に初めて提示した.

目次

1 序論 1

2 先行研究 2
2.1 真空中でのフォルステライトの蒸発 3
2.2 水素ガス雰囲気での Fo の蒸発 5
2.3 Hashimoto (1998) および Kuroda and Hashimoto (2002) による水素と Fo の反応の研究 11

3 実験 15
3.1 サンプル 15
3.1.1 作成方法 15
3.1.2 表面観察と化学分析 17
3.2 実験装置 18
3.3 温度の測定 22
3.4 圧力決定法 24
3.5 実験条件と手順 27

4 結果 30
4.1 水素ガス実験 30
4.1.1 蒸発速度 J_{exp} の表面積依存性 30
4.1.2 蒸発速度 J_{exp} の圧力依存性 32
4.1.3 蒸発速度 J_{exp} の温度依存性 33
4.2 混合ガス実験 34
4.2.1 流出を考慮した反応室内の各分子種の分圧 (平衡計算) 34
4.2.2 蒸発速度 J_{exp} の圧力および温度依存性 37
4.2.3 蒸発速度 J_{exp} と正反応速度 J_F との比較, そして逆反応速度 J_B の推定 42
4.2.4 逆反応速度 J_B と Fo 表面への分子の衝突フラックス J_{coll} との比較 - 重大な矛盾 45

5 議論 48
5.1 三つの純粋水素と Fo の反応実験の比較・考察 48
5.1.1 H 原子に対する金属の吸蔵効果と水素脆性および本実験への影響 . . 49
5.1.2 J_{exp} の圧力依存性と温度依存性についての考察 50

5.2 混合ガス実験において蒸発速度 J_{exp} が激減する原因の究明 51
5.2.1 Fo 蒸気分子の intrinsic (内的) 凝縮の可能性 51
5.2.2 気相中の H 原子の枯渇の可能性 - その 1 . 反応室内と触媒室内とでの化学組成の違い 53
5.2.3 気相中の H 原子の枯渇の可能性 - その 2 . Pt 表面上での反応 53
5.2.4 気相中の H 原子の枯渇の可能性 - その 3 . CO の被毒効果 62
5.2.5 Fo 表面上での H 原子と OH 分子の反応の可能性 64
5.3 Fo の凝縮メカニズムと凝縮速度の推定 66

6 結論 69

謝辞 69

補遺 A 分子間の平均自由行程 70

1 序論

原始惑星系円盤では, 大小さまざま (0.1 μm - 1 mm) の性質の異なったダスト粒子が観測される. 原始惑星系ダストはサブミクロンサイズの非晶質物質からなる星間ダスト (e.g., Gillett et al., 1975; Roche and Aitken, 1984; Kemper et al., 2005) とはあきらかに異なる. T Tauri 型星 (e.g., Honda et al., 2003, 2006; Kessler-Silacci et al., 2006; Bouwman et al., 2008) と Herbig Ae/Be 型星 (e.g., Bouwman et al., 2001; van Boekel et al., 2004; Kessler-Silacci et al., 2006) のまわりの原始惑星系円盤の赤外スペクトルは結晶質と非晶質のケイ酸塩ダストの混在の証拠を示す. また, 円盤ではより成長したダスト粒子のサイズ分布がサブミリ・ミリ波観測からみてとれる (e.g., Calvet et al., 2002; Testi et al., 2003; Natta et al., 2004; Rodmann et al., 2006; Lommen et al., 2007; Bouwman et al., 2008). これら 2 つの観測事実は, 円盤形成段階にはすでにダストの熱変成とサイズ成長の物理・化学プロセスが円盤中で生じていることを示唆する.

原始惑星系円盤中のガスとダストの加熱プロセスは主に, 中心星からの輻射 (e.g., Calvet et al., 1991; Chiang and Goldreich, 1997; D'Alessio et al., 1998, 1999; Dullemond et al., 2001), 粘性加熱 (e.g., Lynden-Bell and Pringle, 1974; Pringle, 1981), 衝撃波などの局所加熱 (e.g., Hood and Horanyi, 1993; Wood, 1996; Miura et al., 2002; Miura and Nakamoto, 2005), 円盤形成時の分子雲物質の降着加熱 (e.g., Cassen and Moosman, 1981; Neufeld and Hollenbach, 1994), である. 円盤形成初期段階には, 岩石惑星を構成する物質 (ケイ酸塩, 金属鉄, 有機物など) が形成した中心星からの距離が約 3 AU 以内の領域において岩石を部分的または完全に蒸発するほどの高温状態 (>1000K) にあると理論的に予測されている (e.g., Boss, 1998).

コンドライト隕石や惑星物質はおのおのが異なる程度に太陽系元素存在度 (Anders and Grevesse, 1989; Lodders, 2003; Asplund et al., 2006; Grevesse et al., 2007) から分別された化学組成をもつ (e.g., Brearley and Jones, 1998; Lodders and Fegley, 1998). このことは, 太陽系星雲の素となった分子雲に存在した極細粒のダストの集合体つまり一様な平均化学組成の物質から多様な化学組成をもつ別の物質に変化する化学分別が, 原始太陽系星雲の少なくとも惑星形成領域 (≤1 - 10 AU) では普遍的に起きていたことを示唆する. 化学分別の原因として, 星雲で生じたダストの蒸発と凝縮のプロセスが隕石学的研究から推測された (e.g., Larimer and Anders, 1967, 1970; Wood, 1988; Boss, 1998). 原始太陽系星雲で蒸発と凝縮は, 分子雲起源のダストをさまざまの鉱物・化学・同位体組成からなるコンドライト隕石の構成成分に変化させたと考えられる. 原始太陽系星雲と原始惑星系円盤でのダストの化学進化の問題は長年, 熱力学的平衡論を頼りに取り扱われてきた (e.g., Lord, 1965; Larimer, 1967; Grossman, 1972; Wood and Hashimoto, 1993;

Ebel and Grossman, 2000). しかし平衡論は物理・化学プロセスの素過程にかんする情報をまったく持たないので, さまざまの素過程の連携により時間的に進行する物理・化学的現象を予言できない. 太陽系の物質進化の問題は平衡論でごまかすのではなく, 素過程の反応速度論的研究によって取り組むべきである.

本研究の最終目的は, 星雲の物理条件 (温度, 圧力, ガス組成) においてケイ酸塩の蒸発と凝縮のメカニズムを反応速度論的に明らかにすることである. 本博士論文では, H-C-O 系からなる (擬似) 星雲ガス中でフォルステライト (Fo: Mg_2SiO_4) の加熱実験をおこなう. フォルステライトは岩石惑星と隕石を構成する主要鉱物であり, じっさいに原始惑星系円盤の赤外観測ではフォルステライトはエンスタタイトとともにダストの主要成分として直接同定される (e.g., van Boekel et al., 2004). 星雲ガスは大部分が水素からなるので, 先行研究 (Nagahara and Ozawa, 1996; Hashimoto, 1998; Tsuchiyama et al., 1998; Kuroda and Hashimoto, 2002) では水素ガス雰囲気で Fo の加熱実験がおこなわれた. この場合, 蒸発はケイ酸塩と水素とのあいだの反応によって決定される. ところが星雲ガスは水素だけでなく, ヘリウムを除いて 2 番目と 3 番目に多い酸素と炭素が水素に対して約 1/1000 の割合で存在する. 他の元素も含めて, 星雲ガスはさまざまの分子種から構成されていたはずである. どんな分子種がケイ酸塩とのあいだの反応に関与するのか明らかでない. とくに, 酸素はケイ酸塩をつくる重要な元素なので酸素を含む分子種は凝縮に関与するはずである.

2 先行研究

原始惑星系ダストの可能な構成成分としていくつかの金属や鉱物についての蒸発速度が実験的に決定された. 物質が蒸発・凝縮する速度は物性と温度および雰囲気ガスの圧力や組成などに依存する. 金属のように単原子分子で構成されている場合の凝縮速度 J_c (単位時間・単位表面積あたりに物質に凝縮する分子数) は分子運動論に基づいて, 凝縮する分子・原子の分圧 P を用いて

$$J_c = \frac{\alpha_c P}{\sqrt{2\pi m k T}} \equiv \alpha_c J_{coll} \tag{2.1}$$

のように記述できる. ここに, J_{coll} は質量 m の分子の衝突フラックス, α_c は凝縮係数, k はボルツマン定数, T はガスの温度である. 凝縮係数は, 固体表面に入射した分子・原子のうち固相にとり込まれる (凝縮する) 割合をあらわす (Paule and Margrave, 1967). 金属の場合, その組成のガスが金属表面に入射してそのまま結晶相にとり込まれることが知られる (Paule and Margrave, 1967). つまり金属については $\alpha_c = 1$ である. 平衡状態では単位時間・単位表面積あたりに物質にとり込まれる分子・原子量がその物質の蒸発量に

等しいので, 蒸発速度 J_v は平衡蒸気圧 P^{eq} と関連づけられ, Hertz-Knudsen 式

$$J_v = \frac{\alpha_v P^{eq}}{\sqrt{2\pi mkT}} \equiv \alpha_v J_e \tag{2.2}$$

であらわされる. ここに, J_e は物質と平衡状態にある蒸気分子の衝突フラックス (平衡衝突フラックス) であり, α_v は蒸発係数と呼ばれる. 平衡状態において可能な最大の凝縮速度が平衡衝突フラックス J_e で与えられるはずなので, 理論的に予想される最大の蒸発速度は J_e に等しい. これより, 凝縮係数 α_c と蒸発係数 α_v のとりうる値の範囲はどちらも 0 から 1 である. これらの係数は固体表面上で生ずる蒸発・凝縮に関与する素過程 (吸着, 脱離, 反応, 拡散など) のうち, いずれかのエネルギー障壁が原因で決定されると考えられる. 平衡での蒸発速度と凝縮速度は等しいので, 金属に関しては $\alpha_c = \alpha_v = 1$ で与えられる (Hirth and Pound, 1963). したがって, 金属の蒸発・凝縮には大きなエネルギーを必要としない. 一方, 複数の原子 (Mg, Si, O) からなるフォルステライトは比較的大きな蒸発の活性化障壁をもち (Hashimoto, 1990), 蒸発速度は真空と水素ガス雰囲気とでは大きく異なる (Nagahara and Ozawa, 1996; Tsuchiyama et al., 1998; Hashimoto, 1998; Kuroda and Hashimoto, 2002).

2.1 真空中でのフォルステライトの蒸発

ケイ酸塩の蒸発メカニズムを明らかにするため, Hashimoto (1990) は多結晶 Fo を用いて蒸発の速度論的研究をおこなった. この実験では温度 1600 - 2050°C における真空中での蒸発速度 J_v が測定され, 蒸発係数 α_v が求められた (図 1). Fo の α_v の値は, 融点以下 (1600 - 1890°C) では $0.09 < \alpha_v < 0.16$, 融点以上 (1890 - 2050°C) では $0.20 < \alpha_v < 0.21$ である. このことは, Fo の平衡蒸気圧が難揮発性鉱物のそれよりも高いにもかかわらず, 非平衡真空下ではそれらの鉱物と同様に Fo は難揮発性であることを意味する.

Hashimoto (1990) は Fo の蒸発メカニズムを次のように推論した. 蒸発後の Fo 表面は Fo 組成を保持しているので, 蒸気の組成は Fo と同じ原子比, つまり Mg:Si:O = 2:1:4 であると考えられる. 平衡蒸気においては, Si を含む分子種は SiO が大部分を占める. したがって, Fo の蒸発係数 α_v は J_v を SiO 分子の平衡衝突フラックス J_e で割って求めた. つぎに, 固体もしくは液体 Fo が自身の蒸発によって生成された蒸気と平衡にある状況を想定してみる. この場合も Fo の蒸発速度が真空下での測定値 J_v に等しいと考えるならば, $\alpha_v \ll 1$ ということは, SiO (および Mg) が Fo 表面に入射してもその一部が凝縮するのみで, 大部分は凝縮せずに蒸気相に戻ることを意味する. このような解釈は可能であるが, Hashimoto (1990) は次のようなアイデアに思い至った. じっさいに生じている蒸発・凝縮反応式として

$$Mg_2SiO_4\,(s) \rightleftharpoons 2Mg\,(g) + SiO_2\,(g) + O_2\,(g) \ \text{ or } \ 2O\,(g) \tag{2.3}$$

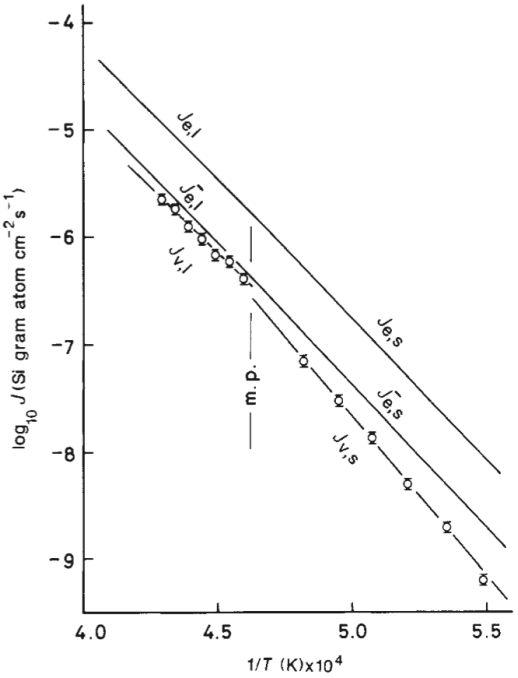

FIGURE 1 Evaporation rates $J_{v,s}$ and $J_{v,l}$ (open circles) of forsterite (Fo) in vacuum, measured by Hashimoto (1990) for temperatures T above and below the melting point (m.p.), respectively. $J_{v,s}$ is the evaporation rate of solid Fo and $J_{v,l}$ is that for liquid Fo (denoted by the subscript s for solid and the subscript l for liquid). The ideal evaporation rate J_e for $\alpha_v = 1$ calculated using the equilibrium Fo vapor pressures is shown for comparison.

を仮定すると, SiO_2 分子の平衡衝突フラックス (J_e^-) の値を計算できる. その値 J_e^- と測定値 J_v とを比較すると, $J_e^- \approx J_v$ であることがわかる (図 1). つまり (2.3) 式に従えば, 真空 (あるいは平衡) 下での Fo の蒸発はほぼエネルギー障壁なしに進行する. このことから Hashimoto (1990) は, Fo の蒸発・凝縮プロセスが SiO ではなく, SiO_2 を介して生ずると推論した. また, 純粋の SiO_2 固体 (クリストバライト) の蒸発速度 J_v が $SiO_2(s) \rightleftharpoons SiO_2(g)$ の蒸発・凝縮反応式から予測される J_e^- とほぼ一致することを示し, Fo の場合と同様の結論を導いた.

この推論の妥当性は, 蒸発による Fo の質量依存同位体分別効果を調べた実験的研究によってより強固なものとなった. Davis et al. (1990) は固体・液体 Fo の蒸発実験をおこない, 蒸発残渣の Mg, Si, O の同位体組成の変化を蒸発率 (Fo サンプルの初期重量に対する蒸発量) の関数として求めた. 同位体組成の変化は Rayleigh 型の質量依存同位体分別でよく近似でき, それらの分別傾向を定量的に説明するためには Fo の蒸発分子種として Mg, SiO_2, O_2 (もしくは O) でなければならないことを示した.

これらの実験結果を受けて, Fo の蒸発によって生成される分子種を特定するため, Nichols et al. (1995) は Fo を真空蒸発させ, その蒸気を直接質量分析した. 分析の結果, Fo 表面から蒸発する Si を含む分子種は SiO_2 ではなく SiO が圧倒的に多いことが示された.

これらの結論を統一的に説明するために, Hashimoto (1999) は次のような可能性を提案した. 蒸発は Fo 表面上での一連のプロセスの帰結である. 蒸発に必要な素過程として次のようなものが考えられる. (1) Fo 結晶の化学結合の切断と構成分子 (SiO_2, SiO, Mg, O, O_2 など) への分解, (2) Fo 表面上での分子・原子の拡散, (3) 表面から気相への分子・原子の脱離, である. これらの素過程のうち, もっとも遅い素過程が蒸発を律速し, それ以外は基本的に蒸発速度や同位体分別効果に寄与しないはずである. SiO_2 分子の関与する化学反応が Fo の蒸発を律速するのであれば (Hashimoto, 1990; Davis et al., 1990), 実験で得られた蒸発速度も同位体分別もその反応で制御されるはずである. Nichols et al. (1995) の分析結果を整合的に説明するためには, 生成された SiO_2 分子が Fo 表面から脱離する前に SiO と O に分解すればよい.

2.2 水素ガス雰囲気での Fo の蒸発

Hashimoto (1990) がおこなった真空蒸発実験は, 原始惑星系円盤でのダストの蒸発の素過程を解明する上で基礎となる第一歩であった. しかし現実の円盤では, ダストは水素分子を主成分とするガス中に存在する. 水素は還元力により酸化物やケイ酸塩の蒸発を促進させることがすでに予想されていた. Nagahara and Ozawa (1996) は純粋の水素ガス雰囲気での単結晶 Fo の蒸発実験をおこなった. 蒸発実験は一定温度 1700°C でさまざまの水素分子の分圧 P_{H_2} ($10^{-7} < P_{H_2}/\mathrm{bar} < 1.2\cdot10^{-3}$) でおこなわれ, 蒸発速度 J が測定された (図 2). P_{H_2} = 10^{-7} - 10^{-6} bar では J の値が一定で, Hashimoto (1990) の真空蒸発速度 ($1.5\cdot10^{-6}$ g cm^{-2} s^{-1}) にほぼ等しい. 水素圧力が十分低ければ, 蒸発に与える水素の影響は小さいことを暗示する. P_{H_2} = 10^{-6} - 10^{-4} bar では, P_{H_2} の増加とともに J の値は 1.19 次で増加する. 図 2 のデータの最小二乗フィッティングから, 温度 1700°C での蒸発速度 J の実験式が以下のように得られた.

$$J/\mathrm{g\,cm^{-2}\,s^{-1}} = 1.72\,P_{H_2}^{1.19} + 9.87\cdot10^{-7}. \tag{2.4}$$

この P_{H_2} に対する蒸発速度の依存性は, のちに言及する Hashimoto (1998) と Kuroda and Hashimoto (2002) のそれとは異なる.

Nagahara and Ozawa (1996) の実験にはいくつかの重大な問題がある. それらを項目別に以下で説明する.

1. サンプル近傍の圧力と真空計で測定される圧力の違いについて.

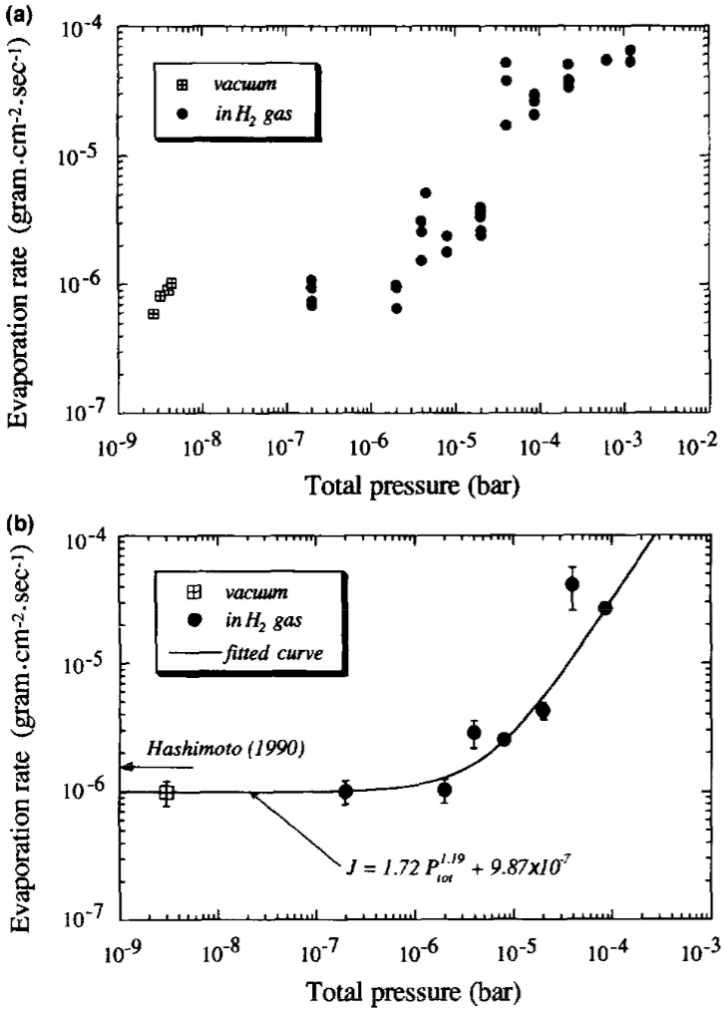

FIGURE 2 Evaporation rate J versus hydrogen pressure P_{H_2} (filled circle) and that in vacuum (open square) at 1700°C, obtained by Nagahara and Ozawa (1996). Graph (a) represents the measured evaporation rates and (b) the optimized evaporation rates. The evaporation rate in vacuum by Hashimoto (1990) is shown by an arrow.

2. 真空ポンプの排気能力について.
3. Fo 蒸気の再凝縮の効果について.
4. 初期重量に対して蒸発量が多すぎる問題.
5. Fo 単結晶サンプルの結晶面が c 軸面を除いて制御されていない問題.
6. サンプルとグラファイトるつぼとの反応の程度の検証がおこなわれていない.
7. H_2 の解離ついて.

1) かれらの実験では, サンプルはタングステン線をらせん状に巻いた内径 10 mm, 長

さ 50 mm のアルミナ円筒のほぼ中央に, 浅いグラファイト製るつぼ (内径 4 mm, 深さ 3 mm) 内で斜めに立てかけられている. この円筒形の炉は, ステンレス鋼製のチャンバーの上部スペースと下部スペースをつなぐ役割もしており, 上部スペースに供給される水素ガスはこの筒を介して真空系に接続した下部スペースに流れる (排気される) ように構成される. マイクロバルブから上部スペースに一定流量で供給される水素ガスの流入量と下部スペースから排気される水素ガスの流出量が釣り合うことで, 上部スペース内の水素圧力はどこでもほぼ同じ値に保たれているはずである. 真空計は上部スペースの側面の, 炉からの輻射をうけない距離 (~100 mm) に取りつけられ, 実験の水素分子の分圧 P_{H_2} はこの真空計で測定される. したがって, 円筒上部の入口での圧力は真空計の測定値 P_{H_2} にほぼ等しいと考えられる. 円筒下部の出口に近い下部スペースは, 排気能力が充分であれば, 上部スペースに比べて 1 桁以上低い圧力に保たれるであろう.

かれらの研究では, 円筒内に吊るされたサンプル近傍の水素分子の分圧 P_s が真空計の設置される位置での水素分子の分圧 P_{H_2} に等しいと仮定された. 炉が off の状態, つまり室温で水素ガスを流す場合を考える. このとき, 円筒の入口付近の水素圧力がもっとも高く, 出口付近の圧力 P_0 はそれよりも低い. 円筒内に吊るされたサンプル近傍の圧力 P_s は円筒入口と出口の圧力との中間値になるはずである (つまり $P_0 < P_s < P_{H_2}$). 円筒内の上下方向には強い圧力勾配があるので (50 mm で 1 桁以上の圧力差), サンプルの微妙な位置関係でサンプルの感ずる圧力は大きく異なるはずである. つぎに, 炉が高温の状態 (たとえば 1700°C) で水素ガスを流す場合を考える. このとき, 水素分子が円筒内壁に頻々と衝突して熱交換するので円筒内での水素ガスの圧力は高まる. 円筒のほぼ真ん中に置かれたサンプル近傍の水素圧力 P_s は, 円筒をつうじた排気による減圧効果を考慮して, 真空計の測定値 P_{H_2} よりも数倍高いと予想される (つまり $P_{H_2} < P_s$). ここまでは, 円筒内が分子流の条件を満足する場合の予想である. 水素圧力が低い場合 (1700°C で 10^{-4} bar 以下) には円筒内のガスの流れは分子流的であるが (Nagahara and Ozawa, 1996), 圧力が高い場合 ($> 10^{-4}$ bar) には中間流 - 粘性流的になる. サンプル近傍の圧力は真空計の測定値より数倍高いので, $P_{H_2} \sim 10^{-4}$ bar ですでに円筒内でのガスの流れは中間流の領域に入る. 粘性流の場合, 円筒のコンダクタンスは圧力に比例するので, 常温であれば円筒内の圧力は円筒入口から急激に減少する. さらに, 高温度では円筒内壁との衝突によりガス温度は高まり, その結果として圧力も上昇するが, 粘性流のため内壁との衝突が阻止される傾向にあるのでガスの温度と圧力は分子流の場合ほど上昇しない. したがって, もし低圧力のときと同じ位置にサンプルを吊るすならば, 中間流もしくは粘性流になる高圧力では水素圧力を増加させたつもりでも低圧力のときと比較してサンプル近傍の水素圧力はそれほど上昇せず, そこでのガス温度も炉の温度より低い可能性がある.

このような真空技術の基礎を無視した結果, かれらの実験は次のような問題を抱える. 低い水素圧力 ($P_{H_2} < 10^{-4}$ bar) の実験では, じっさいのサンプル近傍の水素圧力 P_s は真

空計の測定値 P_{H_2} よりも数倍高いと予想される. 一方, 高い水素圧力 ($P_{H_2} > 10^{-4}$ bar) では, 円筒内でのガスの流れは中間流・粘性流なので強い圧力勾配による減圧と高温度による圧力上昇が部分的に相殺して, じっさいのサンプル近傍の水素圧力 P_s はより真空計の値 P_{H_2} に近づくと考えられる. このとき, サンプル近傍の水素ガス温度は炉の温度 (1700°C) よりも低いと予想される. 加えて, 分子流にしても粘性流にしても円筒内の上下方向には大きな圧力勾配があるので, 各実験で仕掛けるサンプルを正確に同じ位置に設置しなければ同じ水素圧力 (粘性流の場合には温度も) の条件にはならない. 前者の問題は, 全体として水素圧力を低く見積もりすぎた実験結果になる一方, ガスの流れの様式が変化することにより実際の水素圧力 P_s が真空計の測定値 P_{H_2} に比例しないという厄介な問題をはらむ. $P_{H_2} > 10^{-4}$ bar の実験で水素圧力の上昇に対して蒸発速度 J がそれほど増加しないようにみえるのは (図 2), じっさいのサンプル近傍の水素圧力 P_s が真空計の値 P_{H_2} に比例しないことと, 水素ガス温度が炉の温度よりも低くなるためと考えられる. けっして, 系が平衡状態に近づいている (P.1447 in Nagahara and Ozawa, 1996) わけではない. 後者のサンプル位置の再現性の問題は, 真空計が同じ値を示しても蒸発速度 J が最大 3 倍もの実験誤差を生む原因になったと考えられる.

2) 水素分子の分圧が $P_{H_2} < 10^{-4}$ bar の実験ではターボ分子ポンプ (高真空側) と油回転ポンプ (低真空側) を連動させているが, $P_{H_2} > 10^{-4}$ bar では油回転ポンプのみで排気することには問題がある. 圧力が 10^{-4} bar 以上では, ターボ分子ポンプの排気能力を超えるので彼らは off にしたと考えられる. しかし油回転ポンプの性能 (100 L/min) では, 仮にガスを流さずに真空引きしたとしても, ポンプの構造上, 高真空側の引き口を 10^{-5} bar 以下にすることは不可能である. コンダクタンスを用いた簡単な計算によれば, チャンバー上部スペースの水素圧力を 10^{-3} bar とすると, 油回転ポンプの高真空側の引き口は 10^{-4} bar 以上になる. 引き口から遠い円筒下部の圧力は当然ながら引き口よりもやや高いはずなので, 円筒入口と出口の水素ガスの圧力差はほとんどないことになる. あきらかに排気の限界である. おそらく, 供給する水素ガス流量が少ないとしても真空計は高い値を示すことが推測される. 水素のみならず Fo から蒸発した蒸気の排気能力も同様に低いと考えられるが, Mg や SiO などの蒸気はチャンバーの低温部に蒸着することで効果的に取り除かれうる. しかし, OH や H_2O は残る. さらに問題は, 回転ポンプの能力ではチャンバーからの残留ガス (主に H_2O) や微量のもれ (空気) は有効に排気されないので, 純粋の水素ガス実験とは言いがたい.

3) サンプルから蒸発した蒸気はグラファイトるつぼ及び円筒内壁に衝突したあと, サンプル表面に衝突してある確率で再凝縮が起きるはずである. かれらの実験では再凝縮がどの程度起きるのか工夫も考察もされていない. 再凝縮速度は単位時間あたりに蒸発する分子数に比例するはずである. したがって, サンプルの表面積を統一することが望ましい. しかしサンプル表面積は実験ごとに異なり, 質量で比較すると最大約 8 倍の違いが

ある. 各実験でサンプル表面積が変化することは実験データの解析を意味のないものにする.

4) 初期重量に対する蒸発量がほとんどの実験で 50% を超え, 90% 以上の実験も少なくない. 単位表面積あたりで評価する蒸発速度の決定には表面積の大きな変化は大きな誤差の原因となる.

5) 実験的に得られる蒸発速度 J は簡単のため, すべての結晶方位で等しいと仮定された. しかし, Takigawa et al. (2009) がおこなった水素ガス雰囲気での単結晶 Fo の加熱実験 (T = 1153 - 1657°C) によれば, 結晶方位によって蒸発速度の値とその温度依存性は異なる. したがって, 上記の仮定はあきらかに妥当ではない. その上, Fo サンプルの結晶方位までコントロールされていないので, 実験ごとに異なる表面積の結晶方位面が露出される. 蒸発速度は結晶方位に依存するので, 同じ温度・水素圧条件だとしても得られる結果は実験ごとに変化する.

6) Fo サンプルとグラファイトとの接触部について詳細な説明はなく, 反応がどの程度まで生じているか判断できない. また, サンプルとグラファイトるつぼの幾何学的配置から Fo から生じた蒸気の 2/3 以上が必ず 1 回以上グラファイト表面に衝突するはずだが, その表面での蒸気の挙動についてもまったく考察がなされていない.

7) 水素ガスは常温では H_2 分子として供給されるため, 円筒形の炉の内壁やグラファイトるつぼに衝突して部分的に H 原子に解離する. 円筒内壁はアルミナ管であるが, その解離率の情報はない. サンプルに衝突する前にどの程度 H_2 が解離するかは不明である. すなわち, 反応ガスのキャラクタリゼーションが曖昧なまま実験はおこなわれている. したがって, Fo との反応機作を解明することが困難である.

Nagahara and Ozawa (1996) では H_2 と Fo との反応に関する蒸発係数をテーマとして大部分の紙面をさいて議論している. これは本稿とは無縁の議論なのでこれ以上は述べないこととする.

Tsuchiyama et al. (1998) は一定の P_{H_2} (= $1.4 \cdot 10^{-5}$ bar) でさまざまの温度 (1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450°C) について蒸発実験をおこなった. その結果を図 3 に示した. 図において, j_{Fo} は {010} 面の単位時間・単位表面積あたりの蒸発量である. 温度が増加すると j_{Fo} の値は増加する. $P_{H_2} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ bar で予想される蒸発速度 j_{Fo} の実験式は

$$\ln(j_{Fo}/\mathrm{mol\,cm^{-2}\,s^{-1}}) = -\frac{E}{RT} + 7.82 \tag{2.5}$$

のように得られた. ここで, E は蒸発速度の温度依存性をあらわすパラメータで, E = 372 kJ/mol (= 88.9 kcal/mol) である.

Tsuchiyama et al. (1998) の実験システムでは, サンプルは真空チャンバー内の Ta ヒーターにとり囲まれた細長い Mo るつぼ (内径 16 mm, 長さ 124 mm) の底に置かれ加熱される. るつぼの上方から水素 (H_2) ガスが拡散し Fo サンプルと反応する. 生成さ

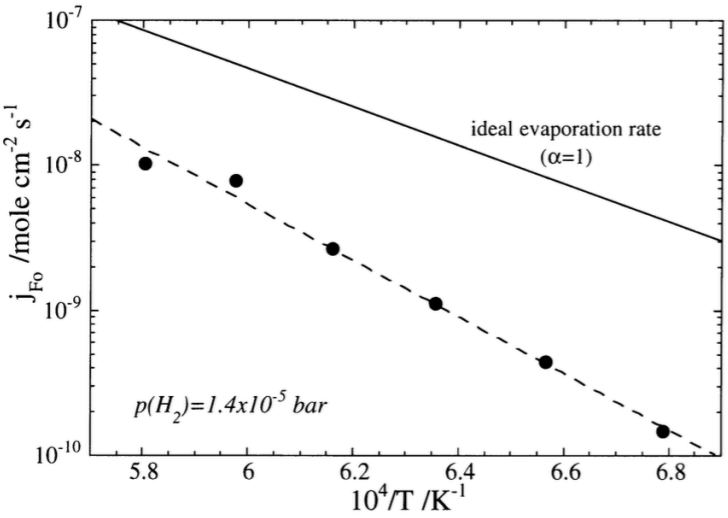

FIGURE 3 Arrhenius plot of the evaporation rate j_{Fo} for $P_{\mathrm{H_2}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ bar, obtained by Tsuchiyama et al. (1998). Also shown are ideal evaporation rates ($\alpha = 1$) derived from the equilibrium vapor pressure at that temperature.

れた Fo 蒸気はるつぼ外部に拡散し, H_2 ガス共々ターボ分子ポンプで排気される. 水素圧力はるつぼの上方から約 10 cm 離れた真空計で測定される. Nagahara and Ozawa (1996) と同様に, かれらは直感的にサンプル近傍 (るつぼ底) の水素圧力の値を真空計の測定値としたが, Mo るつぼ内部には圧力勾配があり, サンプル近傍での水素圧力は測定値とはあきらかに異なる. Kuroda and Hashimoto (2002) によると, Tsuchiyama et al. (1998) の実験システムにおける温度 1500°C でのるつぼ底の圧力は真空計で測定された圧力 ($P_{\mathrm{H_2}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ bar) より 14 倍高い. このようにして $P_{\mathrm{H_2}}$ の値を 14 倍補正すると, Tsuchiyama et al. (1998) の蒸発速度 j_{Fo} の値は同じ物理条件 ($P_{\mathrm{H_2}}, T$) における Kuroda and Hashimoto (2002) のそれとほぼ等しくなる. さらに温度依存性は後述のように Kuroda and Hashimoto (2002) に誤差内で一致する.

このように, Nagahara and Ozawa (1996) と Tsuchiyama et al. (1998) は実験に不可欠であるにも拘らず制御できていない因子が多数ある. そのような問題に対して彼らはまったく検討していないので, 実験結果を額面どおり評価できない. すなわち, 水素ガスと Fo との反応について蒸発メカニズムを推測することができず, 適切に星雲の化学進化に応用することもできない. 水素ガスと Fo との反応メカニズムを明らかにするためには, 実験結果をきちんと評価できる装置が必要である. 水素ガス雰囲気におけるケイ酸塩の蒸発の素過程を解明したのが Hashimoto (1998) と Kuroda and Hashimoto (2002) である. かれらの実験では H_2 分子と H 原子の圧力が正確に求められ, 蒸発速度と再凝縮速度を区別して測定することが可能となった. しかし, Hashimoto (1998) と Kuroda and

Hashimoto (2002) は純粋の水素ガスと Fo の反応実験である. 星雲ガスは水素だけから構成されているわけではなく, 水素以外の多様な分子種が星雲には存在する. どんな分子種が Fo との反応に関与し, その反応速度を制御しているかは明らかでない. とくに酸素を含む分子種は凝縮に関与すると考えられる. 星雲での化学分別の原因となりうるので, 蒸発だけでなく凝縮も重要である. さまざまの原子を含む星雲ガス雰囲気での Fo の蒸発と凝縮のメカニズムを明らかにするための実験的研究が必要とされる. そこで本研究では, 元素の宇宙存在度においてヘリウムをのぞく 2 番目と 3 番目に豊富な酸素と炭素をふくむ H-C-O 系のガスと Fo との反応の実験的研究をおこなった. まず, 先行研究の純粋の水素のみを用いた Kuroda and Hashimoto (2002) との比較が重要である. 以下では, かれらの実験の手法と結果および議論について詳細に述べる. 以後, Kuroda and Hashimoto (2002) を KH2002 と略す.

2.3 Hashimoto (1998) および Kuroda and Hashimoto (2002) による水素と Fo の反応の研究

Hashimoto (1998) と Kuroda and Hashimoto (2002) は多結晶 Fo を用いて蒸発実験をおこない, さまざまの温度 (1200 - 1500°C)・圧力 ($6.1\cdot10^{-5} < P_{H_2}/\mathrm{atm} < 5.5\cdot10^{-4}$) についての蒸発速度を測定した. これまでの水素ガス雰囲気での実験とは異なり H_2 分子と H 原子の分圧が正確に決定された. 結論として, Fo の蒸発は H 原子によって制御されていることが明らかになった. さらに蒸発速度の温度依存性から, Fo と H 原子とのあいだの反応の活性化エネルギー E_F (= 32.6 ± 4.8 kcal/mol) が実験的に得られ, その反応速度 J_F が次式のようにアレニウス型の速度式であらわされた.

$$\log(J_F/\mathrm{g\ cm^{-2}\ s^{-1}}) = -\frac{E_F}{2.303RT} + \log(P_H/\mathrm{atm}) + 4.00\,(\pm 0.07)\,. \tag{2.6}$$

ここに, P_H は H 原子の分圧, R はガス定数である. 以下では, KH2002 でおこなわれた実験の詳細について述べる.

図 4 に KH2002 で使用された実験装置の概念図 (左図) と反応容器内部の図 (右図) を示した. Fo サンプルは反応容器内に設置される. 反応容器は高温炉内に挿入されるアルミナ管内部で固定される. 水素ガスは実験装置上方から連続的に反応容器内に導入される. 水素ガス流量は炉外に設置される質量流量制御器で精密にコントロールされる. 反応容器内で水素ガスは Fo サンプルと反応し, それによって生成された Fo 蒸気とともにそこから流出する. これらのガスは, 反応容器を出てからは, 3000 l/s の排気能を有する拡散ポンプで真空排気される. 細粒の金属タングステンおよび細切れのタングステン箔が反応容器の上部 2/3 の体積に敷きつめられている. このタングステンは H_2 分子の解離 ($H_2 \rightarrow 2H$) と H 原子同士の反応 ($H + H \rightarrow H_2$) を有効に生じさせる触媒の役割をする. 反

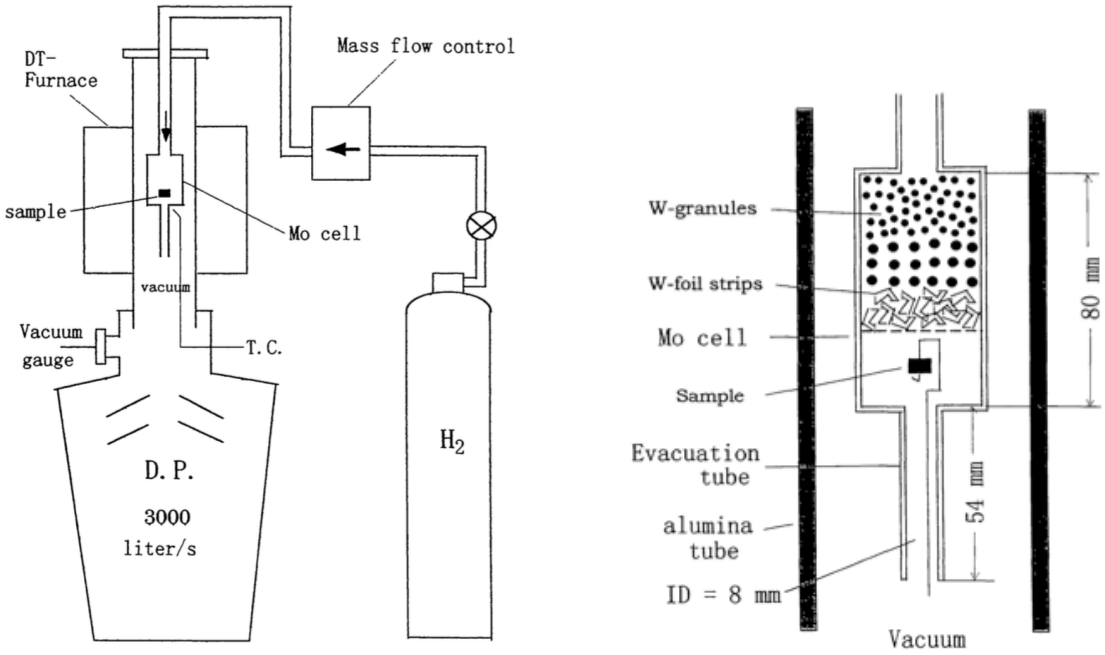

FIGURE 4 *Left*): Experimental system for the solid-hydrogen reaction used by Kuroda and Hashimoto (2002). T.C.: thermocouple. D.P.: diffusion pump. DT-Furnace: Deltech DT-31-VT-68-C furnace. *Right*): Inside view of the reaction cell.

応容器内に流入する水素 (H_2) ガスはタングステン層を通過する間に解離平衡 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ に達する (KH2002). Fo サンプルの重量と表面積が加熱前後に測定された.

図 5 に一定温度 1400°C で異なる水素ガス流量についておこなった実験結果を水素分子の分圧 P_{H_2} を変数として示した. 図において, $\dot{W}$ は単位時間あたりに減少する Fo サンプルの質量, J_{exp} は単位時間・単位表面積あたりの蒸発量で, $J_{exp} = \dot{W}/A$ (A は加熱前後のサンプル表面積の平均値) で与えられる. $\dot{W} \propto A$ なので, 図 5 は表面積の小さいサンプルほど J_{exp} の値が大きいことを示す. KH2002 は, その原因として J_{exp} が真の蒸発量とその蒸気分子の戻り (つまり凝縮) の量との差に帰すると考えた. すなわち, サンプルから蒸発した Fo 蒸気分子はすぐに排気されず反応容器の内壁などとの衝突によって運動方向を変え, そのうちのある割合は再びサンプル表面に衝突し Fo 結晶相に取り込まれるはずである. Fo 蒸気分子の凝縮速度はサンプル付近に存在する蒸気分子の分圧に比例するはずである. $\dot{W}$ は蒸気分子の分圧に比例するので, 凝縮速度 J_B は $\dot{W}$ に比例すると推測される (KH2002). これより, 真の蒸発速度を J_F とすると, 実験で得られる正味の蒸発速度 J_{exp} は

$$J_{exp} = J_F - J_B = J_F - \chi \dot{W} \tag{2.7}$$

と書ける. ここに, 比例定数 χ は $\dot{W}$-J_{exp} 直線の軸に対する傾きであり, 温度 T と水素圧

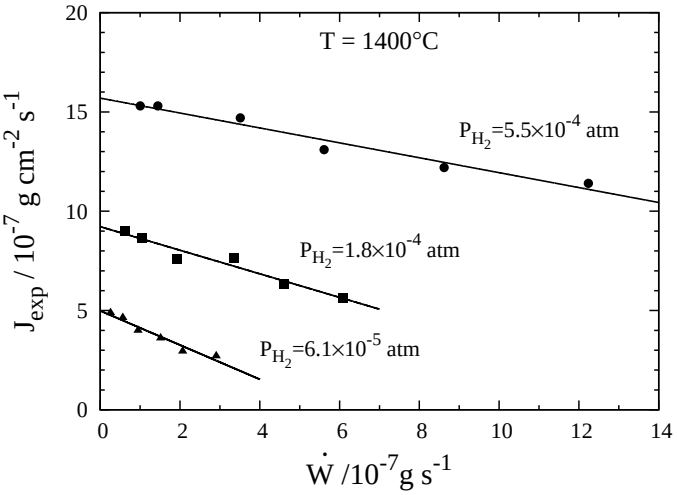

FIGURE 5 Evaporation rates J_{exp} of forsterite (Fo) for three different hydrogen pressures ($P_{\mathrm{H_2}} = 5.5 \cdot 10^{-4}$, $1.8 \cdot 10^{-4}$, $6.1 \cdot 10^{-5}$ bar) at 1400°C, based on KH2002.

$P_{\mathrm{H_2}}$ に依存する (KH2002). 図 5 のデータの回帰曲線が直線性のよいようにみえることは, 実際に (2.7) 式のような $\dot{W}$ と J_{exp} の 1 次関係の成立することを示す. J_{F} は表面積が無限小のときの Fo サンプルの蒸発速度と定義され, 実験的にはその値はデータの回帰直線と縦軸との交点の値で決定できる.

図 6 に温度 1400°C における J_{F} の値を水素分子の分圧 $P_{\mathrm{H_2}}$ および水素原子の分圧 P_{H} の関数で示した. J_{F} は $P_{\mathrm{H_2}}$ の 1/2 次に, P_{H} の 1 次に比例する. KH2002 の実験のような低圧・高温条件では, Fo 表面上における H 原子の吸着濃度は分圧 P_{H} に比例する (Langmuir の等温吸着平衡). もし吸着した H 原子が Fo の蒸発に直接関与するのであれば, J_{F} は P_{H} に比例することが期待される. 図 6 をみると, J_{F} は P_{H} に比例することがわかる. このような考察から KH2002 は, Fo と反応し蒸発を促している分子種が H 原子であると考え, J_{F} の実態は Fo と H 原子とのあいだの反応速度であると結論づけた. ちなみに, 1500°C でおこなった Hashimoto (1998) の実験でも同様の結果が得られた.

KH2002 は 1400°C 以外の温度 (1500, 1300, 1200°C) についても一定の水素ガス流量でサンプル表面積 A を変化させて同様の実験をおこない, $A \to 0$ のときの J_{exp}, すなわち J_{F} の値を求めた. その結果を図 7 に示した. 黒丸で表されたデータは各温度について先に述べた方法で得られた J_{F} の値である. 図をみるとわかるように, $\log J_{\mathrm{F}}$ と $1/T$ とは線形関係にある. このことは, J_{F} がアレニウス型の温度依存性をもつことを示唆する. 導入する H_2 ガスの流量はどの温度でもすべて等しいので, 各黒丸のデータで反応容器内での $P_{\mathrm{H_2}}$ と P_{H} の値は異なるはずである. なぜならば, 温度ごとに H_2 分子に対する H 原子の解離度 (つまり $P_{\mathrm{H}}/P_{\mathrm{H_2}}$ 比) と熱膨張率とが異なるからである. Fo と H 原子の反応速度

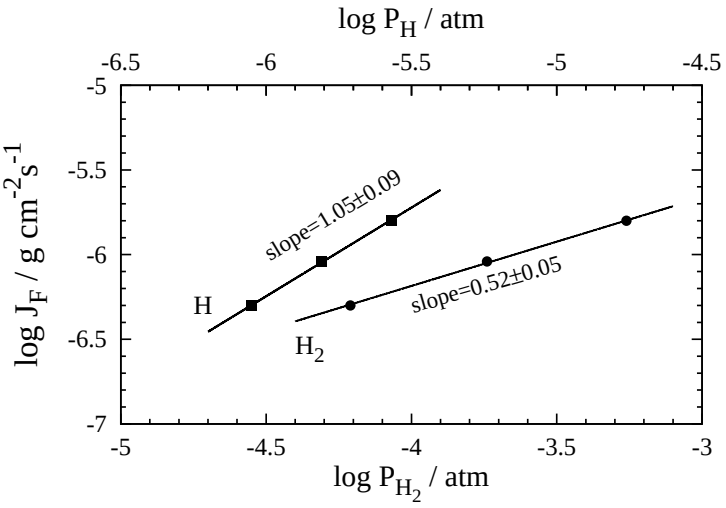

FIGURE 6 Reaction rates J_{F} of solid Fo with atomic H in hydrogen atmosphere at 1400°C, shown as functions of $P_{\mathrm{H_2}}$ (lower abscissa) and P_{H} (upper abscissa) in respective pressure scales. Dissociation equilibrium is assumed between H_2 and H.

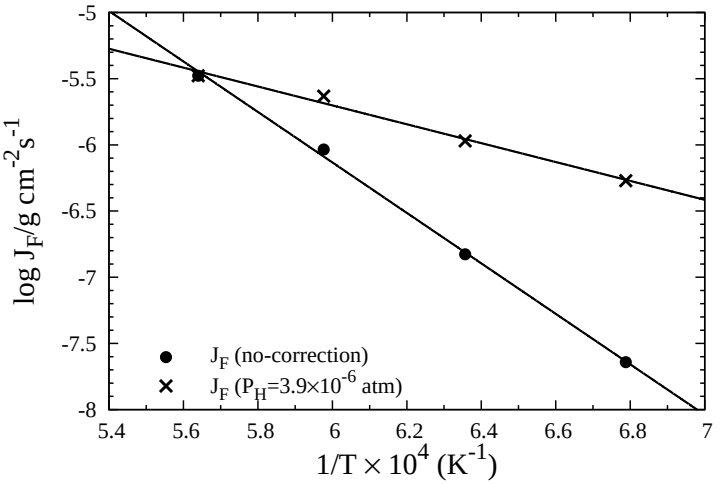

FIGURE 7 Arrhenius plot of the true evaporation rate J_{F} as a function of the inverse temperature $1/T$ in a hydrogen flow rate of 20 cc/min at the standard state (1 atm, 20°C). Filled circles and crosses show the values of J_{F} without and with the pressure correction, respectively. See text for the details.

J_F は P_H に比例するので (図 6), 反応速度の温度依存性を調べるためには等しい P_H で J_F の値を比較すればよい. 一定の H 原子の分圧 ($P_H = 3.9 \cdot 10^{-6}$ atm) になるよう補正された各温度における J_F の値を図 7 のばつ印に示した. その回帰曲線の傾きから, Fo と H 原子とのあいだの反応の活性化エネルギーが 32.6 ± 4.8 (2σ) kcal/mol と求められる. KH2002 では, 温度 T および水素原子の分圧 P_H に依存するように記述された反応速度式が (2.6) 式で与えられた. 水素ガス雰囲気では, Fo の蒸発が Fo と H 原子とのあいだの反応に起因するので, この蒸発速度式は気相中の H と H_2 とが解離平衡にあるかどうかに関わらずつねに成り立つものである.

先に述べたように, 星雲ガスを構成している原子は水素だけではなく, 酸素と炭素が水素に対して 1/1000 と 1/2000 の割合で存在する. 水素以外の原子を含む分子がどのようにして Fo との反応に関与するのかは明らかでない. 本実験では, 蒸発と凝縮の反応メカニズムを実験的にあきらかにするため, 星雲ガスの構成元素の大部分を占める (He を除く) H-C-O 系のガスを H_2 と CO_2 の混合によりつくり Fo に作用させ, 蒸発と凝縮の反応速度を測定する. 反応速度論的議論から, 実験結果を説明するような蒸発と凝縮のメカニズムを提案し, その可能性について考察する. 本稿の第 3 章では実験装置と原理を述べる. 第 4 章の実験結果では, 雰囲気ガスの温度・圧力・組成の違いによって Fo の蒸発速度がどの程度変化するのかを示す. 第 5 章では実験結果と反応ネットワーク計算により, 考えられる可能な蒸発・凝縮メカニズムについて議論する.

3 実験

3.1 サンプル

本実験で用いたサンプルは多結晶フォルステライト (Fo: Mg_2SiO_4) である. 以下, Fo サンプルの作成方法と, 出発サンプルの表面および断面観察と化学分析の結果を示した.

3.1.1 作成方法

純度 5N の MgO 試薬と SiO_2 試薬 (Alfa Aesar, puratronic) から Fo サンプルを合成した. SiO_2 試薬は粒径が数 10 μm 以上の粗い粒子を含むため, それをメノウ乳鉢で約 6 時間すりつぶして粉末化した. 水分をとばすため MgO 試薬と SiO_2 試薬をそれぞれ 1000°C で 5 時間加熱した後すみやかに, Fo の化学量論数 ($MgO:SiO_2 = 2:1$) になるようにこれらの試薬を秤量した. 秤量された MgO 試薬と SiO_2 試薬をアセトンに浸しながらメノウ乳鉢で約 3 時間よくかき混ぜた. 乾燥させてから, MgO と SiO_2 とからなる混合粉末 (Fo 未反応粉末) を油圧プレス機にかけて直径 6.35 mm, 厚み約 5 mm, 重さ約 0.25 g の円筒型のペレットに成型した. MgO と SiO_2 とを反応させて結晶質 Fo をつくるた

め, このペレットを白金シート上にのせて 1500°C で 12 時間加熱した. この焼結されたペレットをいくつかの小さな破片に粉砕してから, メノウ乳鉢で約 3 時間アセトンに浸しながらすりつぶして粉末 (Fo 反応済み粉末) にした. モリブデン製のシリンダー (内径 1.1, 1.3, 1.7, 1.9, 2.2ϕ) を用いて, Fo 反応済み粉末を実験で用いる直径の円盤に圧密成型した (Fo 未焼結サンプル). 内径 1.9ϕ の Mo シリンダーを用いて成型された Fo 未焼結サンプルについては, 1400°C で 12 時間加熱したあと 0.5ϕ の HSS ドリル を使って PtRh 支持ワイヤーで支えるための孔をその中心に空けた. ドリルによるサンプル内部への汚染を防ぐため, 実体顕微鏡のもとで孔の側面にこびりついた汚れをつまようじを用いてとり除き, そのあと濃度 14% の過塩素酸水溶液に 2 - 3 時間つけ込んでその汚れを完全に落とした. その未焼結サンプルを 1700°C で 20 時間焼結した (Fo 焼結済みサンプル). Fo 焼結済みサンプルをアルコワックスに埋め込んで所望する円盤の厚みまでサンプルの表面を削り落とし, 同時に研磨もおこなった. 研磨には, アルミナの粒径が 30μm (#600), 12μm (#1200), 3μm (#4000), 1μm (#8000) のラッピングフィルムシート (3M) を使用した. サンプルを削りすぎたりその表面が傾いたりしないように, 実体顕微鏡でサンプル表面の様子を観察しながら, 粒径の大きい順 (#600 → #1200 → #4000 → #8000) に注意深く研磨をおこなった. サンプルに付着したアルコワックスを除去する目的で, 研磨サンプルをアセトンとアルコールとの中にそれぞれ数時間ずつ漬け込み, そのあと超音波洗浄も 5 分間ずつおこなった. サンプルを 1000°C で数時間加熱してアルコワックスを完全に蒸発させた.

1.9ϕ 以外の Fo 未焼結サンプルについては, 1500°C で 150 時間焼結したものを研磨せずにそのまま実験で使用した. ただし, これらのサンプルには支持ワイヤーを通すための孔を空けていないため, 実験中サンプルを支えるための白金製のカゴを用意した. このカゴは白金ワイヤーで作られ, 全体が円筒型の縦横 1 mm 程度の隙間をもった網目構造からなる.

サンプル作成の工程で, 焼結させては粉砕するという作業をくり返した. この作業はサンプルを緻密にするためにおこなわれたものである. 空隙の少ないサンプルは, その内部で孔が独立に点在するため, ガスを流した実験中に蒸発や凝縮に寄与する分子・原子が内部まで侵入してこれらの反応を促進することから防ぐ. したがって, 緻密なサンプルは実験的にコントロールできないサンプル内部の効果を無視できる. じっさいに走査型電子顕微鏡でサンプルの断面を観察したところ, サンプル内部にはいくつかの独立した小さい孔のみが存在していることを確認した (図 9 下). フォルステライトの固体密度 (= 3.22 g/cm^3) から見積もられる Fo サンプルの理想的な重量とじっさいに測定された重量との比較から, サンプルの空隙率はつねに 5% 以下を実現した. このことから, Fo サンプルの蒸発と凝縮は気相に直接接触している表面から生ずると考えることができる.

3.1.2 表面観察と化学分析

実験前後のサンプル表面を観察するために, 反射顕微鏡 (NIKON, ECLIPSE E600 POL) を用いた. また, 実験前のサンプルの表面および断面の観察と化学分析のために, 北海道大学地球惑星科学部門で管理されている走査型電子顕微鏡 (SEM: JEOL JSM-5310) とそれに取り付けられたエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS: Oxford Energy200) とを使用した. 分析条件は, 電子ビームの加速電圧が 15 kV, 特性 X 線光子の収集時間が 300 秒とした. 分析用サンプルは, 実験で用いるサンプルと同様の方法で作成されたものを代表的な出発サンプルとして別に用意した. 分析用スタンダードとして San Carlos オリビンを用いた.

実験前と後の代表的なサンプル表面の反射顕微鏡写真を図 8 に示した. サンプル表面は実験前後どちらとも直径 100 μm 程度の結晶で覆われ, 隣りあう結晶のあいだには結晶粒界が存在する. 実験前のサンプル表面は平坦な結晶面が露出していて, 全体的に鏡面に研磨されている. 実験後のサンプル表面には, 直径 1 - 5 μm のピットが多数存在し, 実験前とくらべると結晶粒界が深くえぐられている.

図 9 に代表的な出発サンプルの研磨表面 (上図) と, 断面および未研磨表面 (下図) に関する後方散乱電子 (BSE) 像を示した. 表 1 には, 代表的な出発サンプル表面の化学分析の結果を示した. 出発サンプルは 100 μm サイズの多結晶 Fo から構成される. 個々の Fo 結晶は粒界で分け隔てられ, 結晶表面には直径 1 - 5 μm のピットが存在する. 図 9 の上図でみられるような構造はサンプル表面全体で一様に観察される様相で, 他の鉱物相は見つからなかった. ピットの直径は小さく, 数も少ないので, その存在は蒸発や凝縮に有効な表面積にほとんど寄与しない (< 10%). サンプル内部にはおのおの独立した直径 1 - 5 μm の孔だけが存在する (図 9 下). 先に述べたように, ガスが孔を伝ってサンプル内部に浸透するとは考えられない. 未研磨サンプル表面の構造の起伏は乏しいようにみえる (図 9 下). したがって, 研磨しなくともサンプルの幾何学的表面積に与える影響は小さいと予測される.

表 1 をみてみると, 出発サンプルは Fo の化学量論的組成 (Mg:Si:O = 2:1:4) と比べて 2 - 4% だけ Si に欠乏していることがわかる. その要因は分析の系統誤差であると考えられる. この SEM で分析された San Carlos オリビンの組成は Si^{4+} に対して 2 価の陽イオン (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}) の総数 ΣA^{2+} が 5% だけ高い. より精度のよい EPMA で測定した San Carlos オリビンの標準値 $(\Sigma A^{2+}/Si^{4+})_{st.} = 2.0$ なので (Jarosewich et al., 1980), この SEM は実際のサンプルの Mg/Si 比より数 % だけ Si に欠乏する値を示す傾向がある. SEM スペクトルは微量成分として Al, Na, P の存在することを示した. これらの元素はアルミナ研磨シートを構成している成分である. サンプル中のこれらの元素からなる酸化物濃度はすべて足しても 0.5 wt% 程度なので, そのすべてが蒸発したとしても, 実験

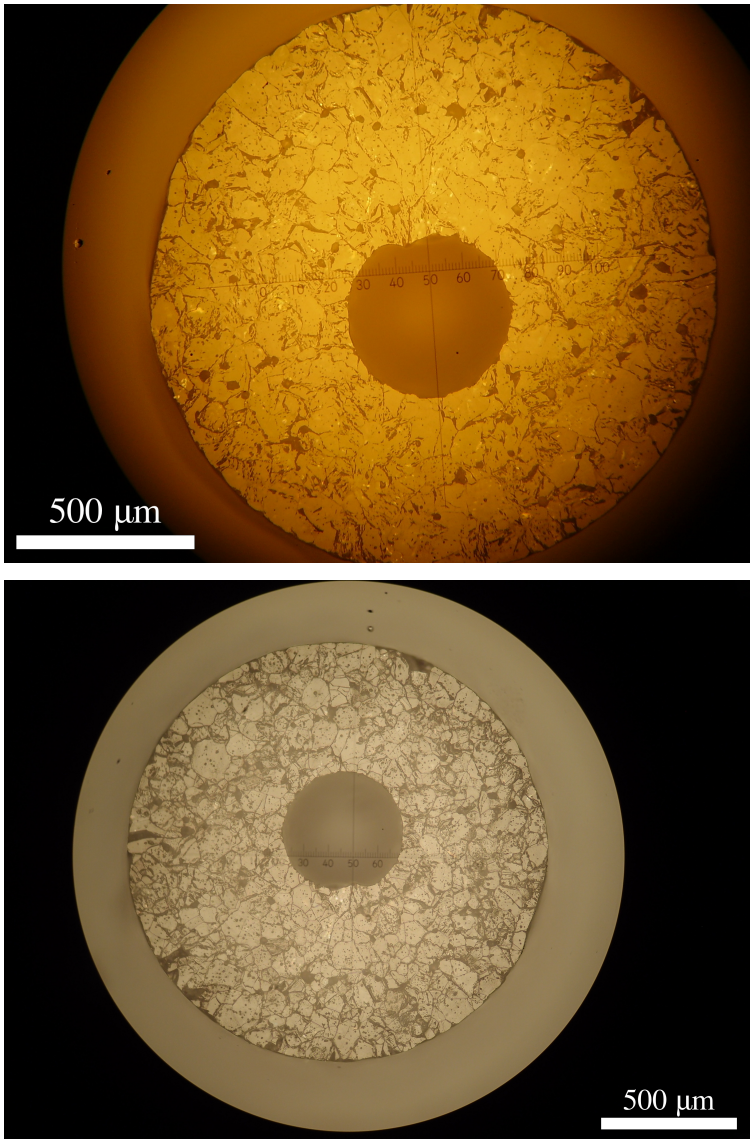

FIGURE 8　Reflected-light photographs of typical Fo samples before (*top*) and after (*bottom*) the run (RUN #T-32). There is a hole for the PtRh supporting wire in the center of the samples.

の蒸発量と比べて小さい.

3.2　実験装置

本研究で用いた実験装置を図 10 に示した. 円筒形の反応容器 (Pt80Rh20) を高純度アルミナ管 (長さ ~700 mm, 内径 55 mm；ニッカトー社製, SSA-S) 内につり下げ, 反応容

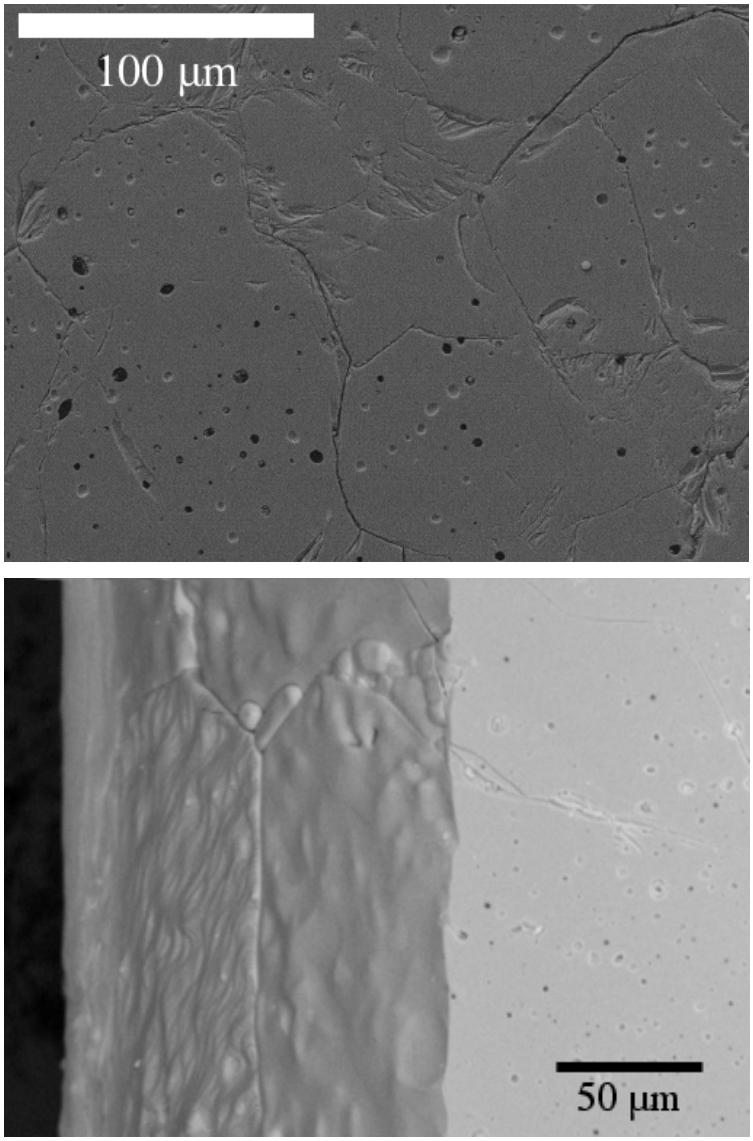

FIGURE 9 Back-scattered electron (BSE) images of starting samples, (*top*) showing a surface region of polycrystalline Fo minerals with grain boundaries and some pits on the surface, and (*bottom*) showing the cross section of the inside and the surface structure without polishing, which are separated each other by a boundary vertical line in the center of the figure. The surface topography is briefly inspected in this figure to verify that the region is free from rough structures on the surface with its less uphills and downhills.

器内にサンプルを挿入する. 温度制御用高温炉 (Deltech DT-31-VT-68-C) の中心部でサンプルを加熱する. 反応容器の上下の位置に Pt もしくは Pt-Rh 合金の円盤状の輻射板を上側に 3 枚, 下側に 2 枚とり付ける. 輻射板は輻射による反応容器の熱損失を防ぎ, 容器

TABLE 1 Chemical compositions of the representative starting sample.

Sample	Fo# 4 (surface [a])	Fo# 4 (spot [b])	San Carlos Olivine
Na_2O	0.11	0.10*	0.18
MgO	59.36	65.12	54.96
Al_2O_3	0.37	0.03*	0.02*
SiO_2	43.34	46.69	43.90
P_2O_5	0.10*	0.11*	0.19
CaO	–	–	0.17
TiO_2	–	–	0.02*
MnO	–	–	0.05*
FeO	0.06*	-0.07*	9.38
Total	103.34	112.07	108.87
Cation [c]	18.06	18.08	18.08
Mg/Si [d]	2.04	2.08	2.05

Note. All compositional data of oxides are in weight per cent. Asterisk marks signify the data below analytical errors.

[a] Surface analysis with a magnification of 350.

[b] Spot analysis on the Fo surface.

[c] Cationic number. Anion oxygen number remains 24.

[d] Atomic ratio. San Carlos Olivine data is calculated using all oxides (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}) with the +2 valence state in the numerator.

全体の温度を均一に保つ役目をする. 光の漏れをできるだけ少なくするため, 反応容器上側の 3 枚の輻射板の直径 (54 mm) はアルミナ管の内径とほぼ等しくする. 下部の輻射板は, 真空排気を損なわないように直径 36 mm の円板と, 内径 36 mm, 外径 54 mm のドーナッツ型円板とを組み合わせる. 反応容器に近いアルミナ管外壁に接した Type B 熱電対 (PtRh30-PtRh6. TC1) を温度制御器に接続する. サンプルに近い反応容器外壁に Type B 熱電対 (TC2) を接触させて温度を測定する. 3000 l/s の排気能を有する拡散ポンプを用いてチャンバー内を高真空に保つ. 電離真空計 (ANELVA M-430 HG) をチャンバーに接続し, その内部の圧力をモニターする. ガス流量ゼロかつサンプルがない状態での真空度は 10^{-6} Pa のオーダーであり, サンプルを設置してガスを流すと 10^{-3} - 10^{-1} Pa となる. 測定している温度と圧力はいずれもサンプルの感ずるものとは異なる. サンプル温度の決定法については 3.3 項で, 圧力決定法については 3.4 項で述べる.

反応容器の内部を図 11 に示した. Pt-Rh 合金 (Pt80Rh20) 製の円筒形の反応容器 (長さ

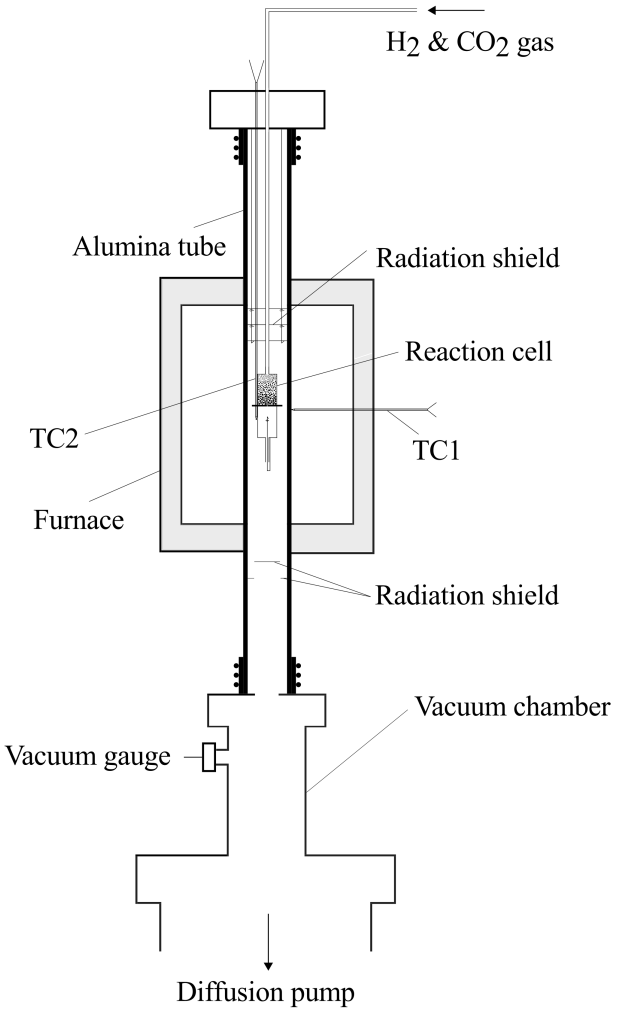

FIGURE 10 Experimental assembly.

L_{cell} = 80 mm, 外径 d_{cell} = 24 mm, 厚み 0.3 mm) の上部に同じ合金の細管 (内径 3.86 mm) を溶接する. 水素 (H_2) ガスまたは二酸化炭素 (CO_2) ガスは上方からこの細管をとおして容器内に流入する. 容器下部に同じ合金の細管 (長さ L_1 = 30.38 mm, 内径 d_1 = 3.86 mm) を溶接する. この細管はこれらのガスが排気される導管となる. 反応容器の中央に細いガイド管 (長さ L_2 = 13.5 mm, 内径 d_2 = 1.02 mm) の付いた同じ合金の円板 (厚み 0.3 mm) をはさんで, 上下の容器の「つば」の外周に沿って 3 枚の薄板を溶接する. ガイド管は反応容器の上下の部屋をつなぐ. 容器上部から流入する H_2 と CO_2 をすみやかに反応させるため, 上部の部屋 (触媒室) には白金の顆粒 (最上部粒径 0.1 - 最下部粒径 1 mm) を触媒として封入する. 中央に小さな孔 (d_{hole} = 0.45 mm) のあいた円盤状のサンプルを Pt-Rh

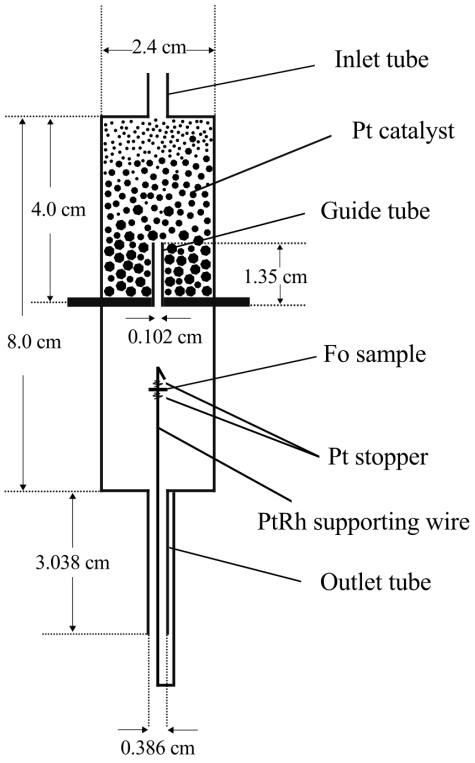

FIGURE 11　Schematic illustration of the reaction cell.

合金の支持ワイヤー (Pt70Rh30, 直径 0.3mm) に通し, その上下に落下防止の目的で直径 0.1 mm の Pt ワイヤーを巻きつける. サンプルを導管にとおして反応容器下部の空スペース (反応室) のガイド管から真下約 15 mm の位置に挿入する.

3.3　温度の測定

サンプルの温度を直接測定することは困難である. その理由は第一に, 出口導管の形状と寸法の都合上, サンプルと熱電対とを同時に反応室に挿入できないからである. 第二に, 水素の影響で熱電対の示す起電力が, 同じ温度でも時間とともに変化してしまうからである. したがって, サンプル温度を知るために以下の方法を採用した.

アルミナ管外壁と反応容器外壁に接触された 2 つの熱電対 TC1, TC2 に加えて, サンプルの吊るされる予定の位置に Type R 熱電対 (PtRh10-Pt. TC3) を設置する. サンプルがない状態で炉の温度を上昇させ, おのおのの熱電対の示す温度を測定する. 炉の温度制御器は TC1 の示す温度を読んでヒーターの加熱を自動調節する. さまざまの温度制御器の設定温度 T_1 のときの TC2 の示す反応容器外壁の温度 T_2 および TC3 の示すサンプル

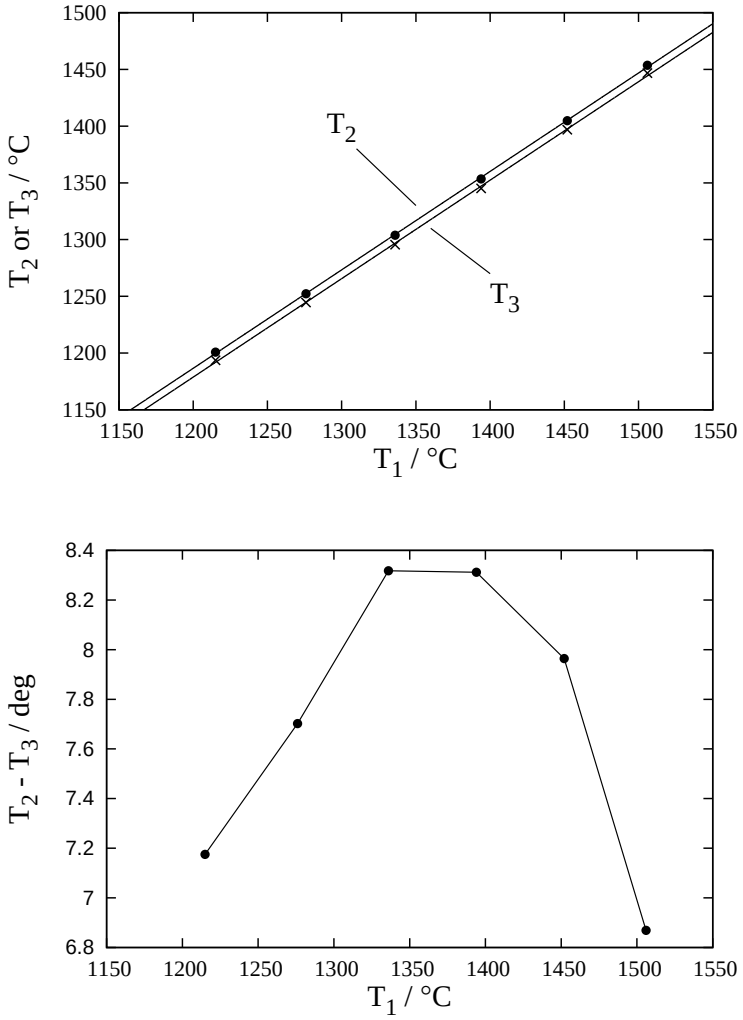

FIGURE 12 Temperatures measured without a sample and gas in the reaction room. T_1 is the temperature measured by the Type B thermocouple on the outer wall of the alumina tube near the reaction cell. T_2 is measured by the Type B thermocouple on the outer wall of the reaction cell near the site where a sample is set. T_3 is measured by the Type R thermocouple at the sample site. Measurement errors of these thermocouples are within ±0.5 deg.

位置での温度 T_3 を図 12 に示した.

おのおのの熱電対の示す温度はほぼ線形関係にある. アルミナ管と反応容器とのあいだの温度差は実験温度範囲内では $15 < T_1 - T_2 < 53$ deg であり, 温度を上昇させるとその差は大きくなる. 反応容器とサンプル位置との温度差 $T_2 - T_3$ は 7 - 8 deg と比較的小さく, 温度によらずほとんど変化しない. 熱電対の温度測定誤差は Type B, R ともに ±0.5

deg である. サンプルを入れた実験において, 所望する温度 T_3 になるために温度制御器で設定すべき温度 T_1 を図 12 の上図における T_3 の隣り合ったデータ点の線形内挿から求めた.

3.4 圧力決定法

高温下にある反応室 (サンプルが吊るされた反応容器下部の部屋) の全圧と分子の分圧を真空計で直接測定することができないため, 下記に示す理論的手法によって決定した.

H_2 ガスと CO_2 ガスの流量は, 質量流量制御器 (H_2: KOFLOC MODEL 3510, 3660; CO_2: KOFLOC MODEL 3200SR) で制御しながら一定流量で連続的に反応容器内に流した. このとき制御されるガスの流量は標準状態 (STP: $P_0 = 1$ atm, $T_0 = 20$°C) における体積流量 (cc/min) である. 定常状態では, 質量保存則より単位時間内に反応容器に流入する原子 (C, H, O) の数とそこから流出する原子の数は等しい. 質量流量制御器を通過する標準状態での H_2 ガスの体積流量を f_{H_2}, CO_2 ガスの体積流量を f_{CO_2} とすると, 反応容器内に単位時間あたりに流入・流出する C, H, O 原子の数 $\dot{N}_j$ はそれぞれ,

$$\dot{N}_C = \frac{P_0 f_{CO_2}}{kT_0}, \tag{3.1a}$$

$$\dot{N}_H = \frac{2P_0 f_{H_2}}{kT_0}, \tag{3.1b}$$

$$\dot{N}_O = \frac{2P_0 f_{CO_2}}{kT_0} \tag{3.1c}$$

で与えられる.

反応容器内に流入した H_2 と CO_2 はまず, 容器上部の部屋に封入された白金触媒によって解離し, 生成された原子や分子同士の反応がそれにひき続いて起きる. その結果, H, CO, H_2O, OH, O, O_2 などの分子が形成される. 触媒室内の全圧は高く ($\sim 10^{-2}$ bar), 白金表面との衝突も数 100 回以上起こるため, 分子は平衡組成になっていると考えられる. これらの分子からなる混合ガスは中間流もしくは粘性流としてガイド管を流れて, 圧力に応じた平衡組成を保ちながら反応室内に流入する. 反応室内では分子は約 500 回 Pt-Rh 反応容器内壁に衝突して容器から出ていく. 反応室内での分子の滞在時間は 10^{-3} - 10^{-2} 秒と見積もられ, そのあいだ分子は気相および容器表面上で他の分子と反応する機会を多く持つ. したがって, 反応室内でも混合ガスは熱力学的平衡状態にあると考えられ, その分子組成は熱力学平衡計算から予測することができる. 本研究では, 系のギブスの自由エネルギーを最小値化させて分子の平衡組成を求めた. 計算で考慮したガス分子種は原子 C, H, O を含む 26 種で, C, H, O, H_2, CO_2, H_2O, CO, OH, O_2, HO_2, CH, HCO, CH_2, H_2CO, CH_3, CH_4, C_2, C_2H, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_4O, C_2O, C_3, C_4, C_3O_2, C_5 である. それに対応する分子種の標準化学ポテンシャルは JANAF (Chase et al., 1985) のデータを用い

た. 分子は細長い出口導管をとおって反応容器から流出するが, その流出速度は出口導管のコンダクタンスに依存する. 単位時間あたりに流出する分子種 i の数 $\dot{n}_i$ は, 分圧 P_i とコンダクタンス U_i を用いて

$$\dot{n}_i = \frac{P_i U_i}{kT} \tag{3.2}$$

で与えられる. 本研究で用いた出口導管 (長さ L_1, 内径 d_1) にかんするコンダクタンスは,

$$U_i^{(\mathrm{m})} = \frac{d_1^3}{6L_1}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m_i}} \quad \text{for } \textit{molecular flow}, \tag{3.3a}$$

$$U_i^{(\mathrm{i})} = \epsilon U_i^{(\mathrm{m})} + U^{(\mathrm{v})} \quad \text{for } \textit{intermediate flow}, \tag{3.3b}$$

$$U^{(\mathrm{v})} = \frac{P_\mathrm{T}}{256\eta_\mathrm{m}}\frac{\pi d_1^4}{L_1} \quad \text{for } \textit{viscous flow} \tag{3.3c}$$

である. ここに $U_i^{(\mathrm{m})}$, $U_i^{(\mathrm{i})}$, $U^{(\mathrm{v})}$ はそれぞれ, 分子流, 中間流, 粘性流の場合のコンダクタンスで, P_T は反応室内の全圧, η_m は導管内の分子運動が粘性流のときの粘性係数, m_i は分子種 i の質量である. (3.3b) 式の ϵ は中間流領域の流れを特徴づけるパラメータで,

$$\epsilon = \frac{1 + 2.00/\eta_\mathrm{m}\sqrt{m_i/kT}\, d_1\, P_\mathrm{T}/4}{1 + 2.47/\eta_\mathrm{m}\sqrt{m_i/kT}\, d_1\, P_\mathrm{T}/4} \tag{3.4}$$

とした (Knudsen, 1909). 分子は反応室の広い空間から細長い出口導管をつうじて排気されるため, 分子の分圧は拡散ポンプ直上の真空チャンバー内のそれと比較して高いはずである. 簡単なコンダクタンスの計算より, 出口導管の流入側と流出側の圧力は約 300 倍異なるので, (3.2) 式において流出側の圧力は無視した.

流出速度が分子量に依存するので, 反応室内では質量依存の元素分別が生ずる. (3.3), (3.4) 式をみるとわかるように, 分子流と中間流のコンダクタンスは分子の質量に依存し, その値は質量が大きいほど小さい. このことは, 重い分子ほど排気されにくいことを意味する. したがって, 重い分子は軽い分子にくらべて相対的に反応室内で濃集する. 混合ガスをある H 原子に対する C 原子および O 原子の比, $(C/H)_0$, $(O/H)_0$, で反応容器内に流入したとすると, 反応室内の原子比はそれぞれ, $(C/H)_\mathrm{cell} > (C/H)_0$, $(O/H)_\mathrm{cell} > (O/H)_0$ となることが予想される. このような質量に依存した分子の流出速度を考慮して, 以下のように反応室内の全圧と分子の分圧を数値的に求めた.

反応室内の全圧と分子の分圧を数値的に導出する手順を図 13 のフローチャートに示した. 温度 T, $\mathrm{H_2}$ ガス流量 $f_{\mathrm{H_2}}$, $\mathrm{CO_2}$ ガス流量 $f_{\mathrm{CO_2}}$ の場合を考える. まずはじめに, 適当な全圧 P_T と元素組成 $(C/H)_\mathrm{cell}$, $(O/H)_\mathrm{cell}$ を与える. これらの条件で熱力学平衡計算をおこない, 分子種 i の分圧 P_i を求める. $P_\mathrm{T} = \Sigma P_i$ より新たな P_T を得る. (3.2) 式にしたがって, 単位時間内に反応容器から流出する分子数 $\dot{n}_i$ を計算する. 原子 j に関する単位時間あたりの流出量を $\dot{N}_j = \nu_{ij}\dot{n}_i$ から計算する. ここで, ν_{ij} は分子種 i に含まれる原子

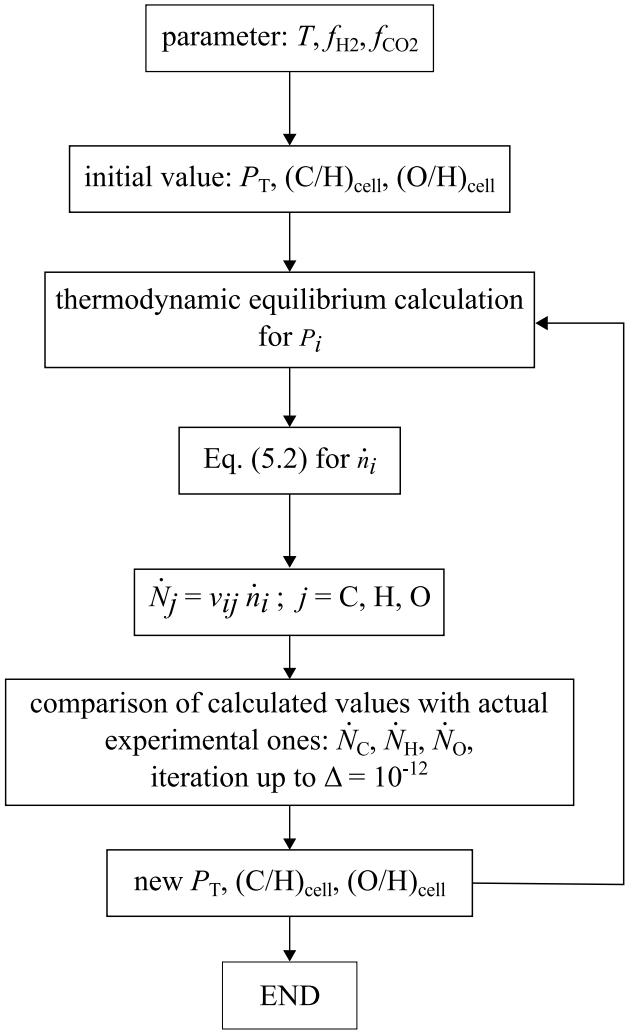

FIGURE 13 Flow chart of the numerical calculation for the derivation of gaseous pressure in the sample room. Δ is the iteration accuracy, for which we took $\Delta = 10^{-12}$.

j の数である. こうして 3 つの原子の流出速度 $\dot{N}_C, \dot{N}_H, \dot{N}_O$ について, 計算値と (3.1) 式より得られる実際値とを比較してイタレーションをおこなうか判断する. イタレーションは $\Delta = 10^{-12}$ 以下の精度に収束するまで続ける. その精度より悪ければ, 新たに P_T と $(C/H)_{cell}, (O/H)_{cell}$ を収束させるような値に補正してから熱力学平衡計算を再度くり返す.

3.5 実験条件と手順

実験条件のまとめを表 2 に示した. 実験で制御しているガスの物理パラメータは温度 T と H_2 ガスの流量 f_{H_2}, CO_2 ガスの流量 f_{CO_2} である. 実験前のサンプル重量 W_1 と実験後のサンプル重量 W_2 との差 ΔW がつねに $\Delta W/W_1 \sim$ 数 % 程度 ($\Delta W \sim 50\mu$g) になるように加熱時間 Δt を決定した.

H_2 ガスのみを用いておこなった H_2-Mg_2SiO_4 系の実験である KH2002 が使用した実験装置と, 本研究の実験装置とは少し異なるので, 本研究でもまずはじめに同様の実験 (水素ガス実験) をおこなった. この実験は, KH2002 の実験結果に対して矛盾のない結果が本研究でも得られるかどうかを検証することが目的である. 水素ガス実験では, KH2002 がおこなった実験条件の一つと同じ条件 (T = 1400°C, $P_{H_2} = 1.9 \cdot 10^{-4}$ atm) についてサンプル表面積を変化させて実験をおこなった. さらに, ほぼ等しい表面積のサンプルを用いて, 温度 1400°C で 4 つの異なる水素ガス流量 (水素圧力) について実験をおこなった. さいごに, 一定の水素ガス流量で 4 つの異なる温度 (1250, 1300, 1350, 1450°C) について実験をおこなった.

つぎに, H_2 と CO_2 の混合ガスを用いた H_2-CO_2-Mg_2SiO_4 系の実験 (混合ガス実験) をおこなった. 混合ガス実験では, 温度 1400°C で 3 つの異なる混合比 f ($= f_{CO_2}/f_{H_2} = 1/30, 1/10, 1/3$) について全体流量 ($f_{H_2} + f_{CO_2}$) を変化させた. 全体流量を変化させることによって反応室内の圧力 (全圧 P_T と分子種 i の分圧 P_i) を変化させる. 図 14 に混合ガス実験でおこなわれた反応室内の全圧 P_T の値を各 f 値ごとに示した. この図は, f = 1/30 の実験では 10 つの異なる全圧について, f = 1/10, 1/3 の実験では 5 つの異なる全圧について実験がおこなわれたことを示している. 全圧範囲はおおよそ 10^{-4} - 10^{-2} bar である. さらに, 4 つの異なる温度 (1250, 1300, 1350, 1450°C) で 2 つの異なる混合比 f (1/30, 1/10) について実験をおこなった. 各 f 値で流したガスの流量は同じなので, 全圧はほぼ等しい (図 14 の黒塗り). 混合ガス実験ではすべて, 15% の誤差で等しい表面積のサンプルを用いた (表 2). 採用した混合ガスの比率 f (= 1/30, 1/10, 1/3) は, 現実の星雲ガスの O/H 比 (~1/1000) や C/H 比 (~1/2000) にくらべて著しく高い. その理由は, 酸素による凝縮の効果をより明確に実験的に示すことにある. すなわち, 凝縮反応のメカニズムを明らかにする目的で高い f 値を採用した.

実験前に, サンプルの直径 d_{Fo} と高さ h_{Fo} を 0.01 mm まで測定可能なデジタルノギスを用いて測定した. サンプルの重量は, 測定精度 2 μg のマイクロ電子天秤 (METTLER MT5) を用いて測定した. 重量測定では, 実験サンプルと類似した重量の Mo 製ワイヤー (2.704 ± 0.002 mg) を標準重量として用いた. サンプルの孔に Pt-Rh 支持ワイヤーを通して Pt ストッパーで固定したあと, 反応室内にサンプルを挿入した. サンプルの保持さ

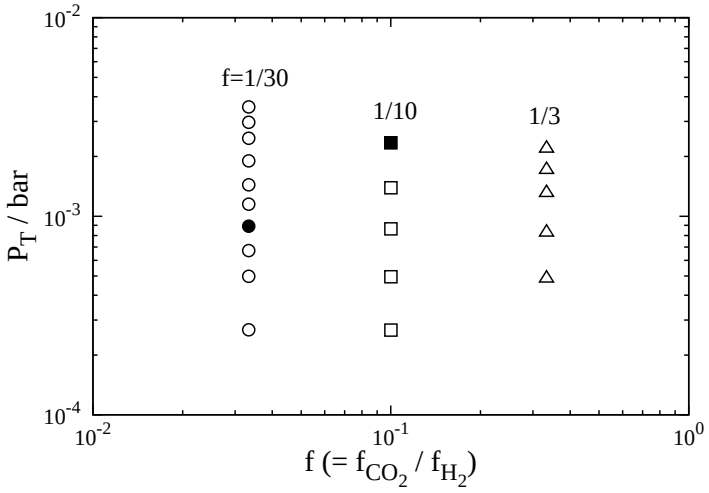

FIGURE 14 Experimental conditions in the mixing gas experiment. This P_T variation is achieved modifying the H_2 and CO_2 gas flow rates at 1400°C. Filled symbols represent the nearly same conditions in varied temperature experiments (1250, 1300, 1350, 1400, 1450°C).

れた反応容器をアルミナ管のなかに挿入し, 高温炉のもっとも熱くなる領域で固定した. たまった空気を排気する目的で流量 20 cc/min の H_2 ガスを油回転ポンプで排気しながら約 3 分間連続的に実験装置内に流したあと, 拡散ポンプで真空チャンバー内の真空度が 10^{-4} Pa 以下になるまで排気した. そのあと, 炉の温度を室温から 10°C/min の速度で上昇させ, 温度制御器に設定された目的の温度に到達した瞬間に, 規定された流量の H_2 ガスと CO_2 ガスを流し, Fo の加熱実験を開始した. 実験中, H_2 ガスと CO_2 ガスを質量流量制御器で精密にコントロールした. 加熱時間 Δt だけ経過したのち, 炉のスイッチを切り, 流していたガスも止めた. 加熱停止後の反応容器の冷却速度は最初の数分間は平均 50°C/min で, そのあとは温度の低下とともに減少した. 実験装置内が室温まで冷却したあと, 反応容器をそこから引き上げ, すぐに容器内に挿入されたサンプルを取り外して, サンプル重量の測定をおこなった.

TABLE 2 Summary of experimental conditions and results for evaporation and condensation of forsterite.

RUN #	T (°C)	P_{T} (bar)	$f_{\mathrm{H_2}}$ (cc/min)	$f_{\mathrm{CO_2}}$ (cc/min)	$f_{\mathrm{CO_2}}/f_{\mathrm{H_2}}$ ratio	Δt (min)	A (cm^2)	W_1 (g)	W_2 (g)
T-4	1400	$1.86\cdot10^{-4}$	4.06	0	0	90	0.130	0.006005	0.005530
T-5	1400	$1.86\cdot10^{-4}$	4.06	0	0	60	0.057	0.002020	0.001835
T-7	1400	$1.86\cdot10^{-4}$	4.06	0	0	60	0.075	0.003395	0.003195
T-8	1400	$1.86\cdot10^{-4}$	4.06	0	0	80	0.282	0.025200	0.024410
T-16	1400	$5.05\cdot10^{-4}$	9.12	0.301	1/30	50	0.076	0.003331	0.003249
T-18	1400	$2.78\cdot10^{-4}$	4.90	0.162	1/30	40	0.076	0.003346	0.003313
T-21	1400	$1.44\cdot10^{-3}$	30.2	0.997	1/30	10	0.075	0.003107	0.003056
T-22	1400	$2.47\cdot10^{-3}$	60.3	1.99	1/30	6	0.075	0.003025	0.002975
T-23	1400	$3.54\cdot10^{-3}$	100	3.30	1/30	5	0.075	0.003140	0.003085
T-24	1400	$1.90\cdot10^{-3}$	42.7	1.41	1/30	8	0.077	0.003252	0.003201
T-25	1400	$2.96\cdot10^{-3}$	77.6	2.56	1/30	6	0.077	0.003343	0.003288
T-26	1400	$8.88\cdot10^{-4}$	17.0	0.56	1/30	13	0.077	0.003288	0.003237
T-27	1400	$6.66\cdot10^{-4}$	12.3	0.406	1/30	20	0.077	0.003427	0.003390
T-28	1400	$1.15\cdot10^{-3}$	22.9	0.756	1/30	11	0.077	0.003338	0.003288
T-31	1400	$2.34\cdot10^{-3}$	45.7	4.57	1/10	30	0.069	0.002652	0.002589
T-32	1400	$1.39\cdot10^{-3}$	22.9	2.29	1/10	40	0.070	0.002733	0.002690
T-33	1400	$8.64\cdot10^{-4}$	12.9	1.29	1/10	80	0.072	0.002826	0.002778
T-34	1400	$4.96\cdot10^{-4}$	6.92	0.692	1/10	180	0.073	0.002930	0.002881
T-35	1400	$2.76\cdot10^{-4}$	3.72	0.372	1/10	480	0.070	0.002665	0.002575
T-36	1400	$2.19\cdot10^{-3}$	24.4	8.11	1/3	120	0.071	0.002757	0.002733
T-37	1400	$1.71\cdot10^{-3}$	17.4	5.79	1/3	240	0.072	0.002843	0.002801
T-38	1400	$1.31\cdot10^{-3}$	12.2	4.07	1/3	240	0.070	0.002659	0.002625
T-39	1400	$8.27\cdot10^{-4}$	6.92	2.30	1/3	330	0.075	0.002982	0.002947
T-40	1400	$4.83\cdot10^{-4}$	3.74	1.25	1/3	450	0.073	0.002885	0.002859
T-41	1350	$2.29\cdot10^{-3}$	45.7	4.57	1/10	70	0.073	0.002912	0.002885
T-42	1450	$2.39\cdot10^{-3}$	45.7	4.57	1/10	8	0.076	0.003111	0.003068
T-43	1300	$2.24\cdot10^{-3}$	45.7	4.57	1/10	480	0.076	0.003190	0.003151
T-44	1250	$2.20\cdot10^{-3}$	45.7	4.57	1/10	2700	0.074	0.002953	0.002904
T-60	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.040	0.001498	0.001467
T-61	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.031	0.001085	0.001062
T-62	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.066	0.003216	0.003167
T-63	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.082	0.004310	0.004246
T-64	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.103	0.005674	0.005595
T-65	1400	$3.76\cdot10^{-4}$	8.2	0	0	15	0.080	0.004418	0.004321
T-66	1400	$7.52\cdot10^{-4}$	16.4	0	0	15	0.080	0.004160	0.004018
T-67	1400	$1.39\cdot10^{-3}$	32.8	0	0	15	0.080	0.004231	0.004016
T-68	1400	$9.19\cdot10^{-5}$	2.0	0	0	15	0.080	0.004154	0.004116
T-69	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.238	0.018632	0.018448
T-70	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.476	0.037089	0.036793
T-71	1400	$1.88\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	15	0.832	0.053853	0.053462
T-75	1400	$1.39\cdot10^{-3}$	22.9	2.29	1/10	60	0.081	0.004290	0.004224
T-76	1400	$2.34\cdot10^{-3}$	45.7	4.57	1/10	30	0.080	0.004145	0.004093
T-77	1400	$8.63\cdot10^{-4}$	12.9	1.29	1/10	80	0.081	0.004341	0.004292
T-78	1400	$4.96\cdot10^{-4}$	6.92	0.692	1/10	180	0.081	0.004348	0.004298
T-79	1350	$8.73\cdot10^{-4}$	17.0	0.56	1/30	30	0.081	0.004272	0.004241
T-80	1300	$8.57\cdot10^{-4}$	17.0	0.56	1/30	210	0.081	0.004324	0.004251
T-81	1250	$8.41\cdot10^{-4}$	17.0	0.56	1/30	720	0.080	0.004178	0.004131
T-82	1450	$9.05\cdot10^{-4}$	17.0	0.56	1/30	7	0.079	0.004178	0.004027
T-86	1450	$1.91\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	10	0.080	0.004171	0.004100
T-83	1350	$1.85\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	30	0.080	0.004202	0.004132
T-84	1300	$1.82\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	60	0.080	0.004213	0.004146
T-85	1250	$1.79\cdot10^{-4}$	4.1	0	0	120	0.080	0.004145	0.004087

Note. T: temperature, P_{T}: total pressure, f_i: flow rate of H_2 or CO_2, Δt: heating duration, A: sample surface area, W_1: weight before an experiment, W_2: weight after an experiment.

4 結果

Fo サンプルの蒸発量を ΔW とすると, 単位時間あたりの蒸発量 $\dot{W}$ を

$$\dot{W} = \frac{\Delta W}{\Delta t} \tag{4.1}$$

から求めた. ガスと接触する表面積は外面と, サンプルを吊るすために空けられた孔の内面からに限られるとする (その根拠は 3.1.2 項をみよ). このとき, 円筒形サンプルの表面積 A は

$$A = \frac{1}{2}\pi(d_{\mathrm{Fo}}^2 - d_{\mathrm{hole}}^2) + \pi(d_{\mathrm{Fo}} + d_{\mathrm{hole}})\,h_{\mathrm{Fo}} \tag{4.2}$$

である (表 2). ここに, d_{Fo} は Fo サンプルの直径, h_{Fo} はその高さ, d_{hole} はサンプルに空けた孔の直径で, その大きさはどのサンプルもほぼ等しい ($d_{\mathrm{hole}} \approx 0.45$ mm). 蒸発速度 J_{exp} は

$$J_{\mathrm{exp}} = \frac{1}{A}\frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{\dot{W}}{A} \tag{4.3}$$

から求めた. ΔW の値は初期重量 W_1 と比べて十分小さいため (1 - 3%), 蒸発中のサンプル表面積 A の変化は無視した. 実験の目的温度に達する前の真空での Fo の蒸発量は Hashimoto (1990) によって得られた真空蒸発速度の外挿値 (図 1) を用いて見積もることができるが, その蒸発量は無視できるほど小さい ($< 0.1\mu$g). 重量 ($\pm 2\mu$g) と寸法 (±0.01mm), 流量 ($f_{\mathrm{H_2}} > 10$ cc/min の実験では ±1cc/min, $f_{\mathrm{H_2}} < 10$ cc/min の実験では ±0.1cc/min) の測定によって生じる誤差の伝播法則に基づいて, 計算された物理量 (A, $\dot{W}$, J_{exp}, P_{T}) の誤差を求めた. Fo は結晶方位によって反応速度が異なるが (Takigawa et al., 2009), 用いた Fo サンプルはさまざまの方位を向いた多結晶なので, 実験的に得られた蒸発速度は方位に関する平均値とみなせる.

4.1 水素ガス実験

4.1.1 蒸発速度 J_{exp} の表面積依存性

水素ガス雰囲気で Fo の蒸発速度 J_{exp} の表面積依存性を調べた実験には 3 つのシリーズが存在する. 第 1 は KH2002 で, Mo 製反応容器と W 製触媒を用いたものである. 本研究では, Pt-Rh 製反応容器と Pt 製触媒を用いて 2 つのシリーズの実験をおこなった. 最初のシリーズはこの新しい仕掛けを使った最も初期の実験で, KH2002 で使用した Fo サンプルを流用した. この実験を水素ガス実験シリーズ 1 と称する. もう 1 つのシリーズは本実験の後期 (実験の通し番号参照) におこなったもので, Fo サンプルは 3.1 節で述べた方法で作成したものを用いた. この実験を水素ガス実験シリーズ 2 と称する. これら 2

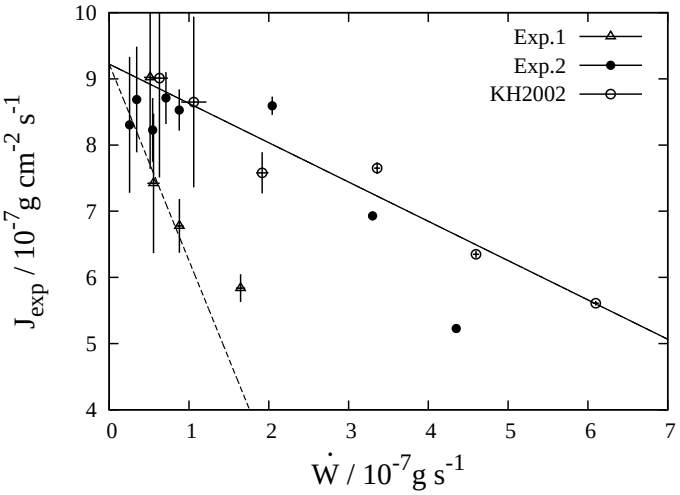

FIGURE 15 Results in the hydrogen experiment for $P_{H_2} = 1.88 \cdot 10^{-4}$ atm at 1400°C, compared with those of KH2002 and the regression curve (solid line) in the same condition. Also shown is a predicted evaporation rate (dashed line) for the present study, estimated from KH2002 using a change in the conductance of outlet tubes.

つのシリーズ間には混合ガス実験など数 10 回の実験がある (表 2). KH2002 を含めた 3 つの実験シリーズはすべて, 温度 1400°C, $P_{H_2} = 1.9 \cdot 10^{-4}$ bar でおこなわれた. 温度と水素圧力を共通にしているので, これらの実験結果は直接の比較が可能である. これらの実験について得られた $\dot{W}$ と J_{exp} の関係を図 15 に示した. 各データ点は表面積の異なるサンプルを用いた実験結果をあらわし, 本研究の水素ガス実験シリーズ 1 (白三角) と実験シリーズ 2 (黒丸), KH2002 (白丸) との結果を比較した. 実験シリーズ 1 では, サンプル表面積 A を増加させると ($0.057 < A/\mathrm{cm}^2 < 0.28$), J_{exp} の値は減少した. サンプル表面積が増加すると J_{exp} の値が減少する傾向は KH2002 のそれと同じである. 測定量の蒸発速度 J_{exp} は蒸発をひき起こす正反応 (Fo の分解反応) 速度 J_F と逆反応 (凝縮) 速度 J_B との差である (Kuroda and Hashimoto, 2002). サンプル周囲の Fo 蒸気の圧力が高ければ凝縮しやすいので, 凝縮速度 J_B は $\dot{W}$ とともに増加すると考えられる. なぜならば, サンプル周囲の Fo 蒸気分子の分圧は $\dot{W}$ に比例するからである. $A \to 0$ のとき $J_B \to 0$ なので, 正反応速度 J_F は凝縮が起きていない, サンプル表面積が 0 のときの蒸発速度と定義される. つまり $J_F = J_{exp}(A \to 0)$ である. KH2002 で明らかになったように, J_F はサンプル表面積には依存せず, H 原子の分圧 P_H と温度 T に依存し, その値は (2.6) 式で与えられる. したがって, サンプル表面積を増加させると, 凝縮速度 J_B は増加し, 蒸発速度 J_{exp} は減少するはずである. 図 15 をみると, たしかに実験シリーズ 1 と KH2002 の実験結果はそのような傾向を示す. しかし, 回帰直線の傾きは互いに異なり, KH2002 のほうが緩やか

である. J_{exp} を (2.7) 式であらわすと, χ の値が回帰直線の傾きに当たる. この χ は凝縮速度 ($J_{\mathrm{B}} = \chi \dot{W}$) の程度を制御する量なので, Fo 蒸気の圧力に依存するはずである. 本研究の出口導管のコンダクタンスは KH2002 のそれの 1/4.9 倍なので, 反応室内の蒸気の圧力は 4.9 倍高まると予想される. 分子の衝突フラックスは分圧に比例するので, 両実験で凝縮のメカニズム (素反応) が変わらないとすれば, 本研究で予想される回帰直線の傾きは KH2002 のそれよりも 4.9 倍急になると推測される. その回帰直線を図 15 の破線で示している. 実験シリーズ 1 の J_{exp} の値はその予想に近い. 本研究と KH2002 の実験で反応容器の材質と形状および触媒の違いがあるにも拘らず, 蒸発と凝縮は基本的に同じメカニズムで生じていることを示唆する (実験シリーズ 1 のデータ 4 点の回帰直線は図 15 の縦軸と $9.2 \cdot 10^{-7}$ g cm^{-2} s^{-1} で交わる. この値は KH2002 の J_{F} の値に等しいが, 実験シリーズ 1 のデータの分散を考えると一致はむしろ偶然であると考えられる).

水素ガス実験シリーズ 2 では, 表面積 A が小さい ($0.031 < A/\mathrm{cm}^2 < 0.103$) ときは J_{exp} の値はほぼ一定で, ある表面積 ($A \approx 0.24\,\mathrm{cm}^2$) より大きくなると J_{exp} の値は A とともに減少した (図 15). この傾向は実験シリーズ 1 と KH2002 とはまったく異なる. 実験シリーズ 2 の表面積の小さいサンプルの J_{exp} の平均値は実験シリーズ 1 や KH2002 の J_{F} の値と 10% 程度しか変わらない. このことは, Fo 蒸気が逆反応によって Fo 結晶相に戻らず, その蒸気の大部分は排気されることを意味する. Fo が成長するためには SiO 分子や Mg 原子に加えて酸素を含む分子を必要とする. 反応室内に存在する酸素を含む主要な分子種は H_2O, OH, SiO と予想されるが, 5.3 節で述べるように, 水素ガス実験では OH が凝縮を制御していると考えられる. 反応室内の OH の分圧を制御する主因として, サンプルとくらべて圧倒的な表面積をもつ反応容器内壁, つまり Pt-Rh 表面上での反応が考えられる. 実験シリーズ 1 から長期間経過したあとの実験シリーズ 2 では, Pt-Rh 表面の性質が長時間の水素への被曝によって変化 (水素脆性) した可能性がある. このことについては, 5.1 節で詳しく考察する.

4.1.2 蒸発速度 J_{exp} の圧力依存性

図 16 に温度 1400°C における J_{exp} の $P_{\mathrm{H_2}}$ 依存性を示した. 本研究の蒸発速度 J_{exp} は $P_{\mathrm{H_2}}$ に対して 0.63 (±0.03) 次の依存性をもつが, KH2002 の正反応速度 J_{F} は 0.52 (±0.04) 次である. 本研究と KH2002 の実験における水素分子の圧力範囲は $P_{\mathrm{H_2}} = 10^{-4}$ - 10^{-3} bar なので, そのような低圧では, 固体表面での分子の吸着濃度は分圧の 1 次に比例する過程のみを考えれば十分であると予想される (Langmuir の等温吸着平衡). KH2002 はこの仮定に基づき, もし吸着した H 原子によって蒸発が促進されるならば, 正反応速度 J_{F} は P_{H} に比例するはずであると推測した. 実験では H_2 と H とのあいだで解離平衡が達成されているはずなので, 分圧関係は $P_{\mathrm{H}} \propto P_{\mathrm{H_2}}^{0.5}$ である. KH2002 では, じっさいに $J_{\mathrm{F}} \propto P_{\mathrm{H}}$ なので, H 原子が Fo の分解・蒸発の主役であると論じられた. 一方, 水素圧力を変化させ

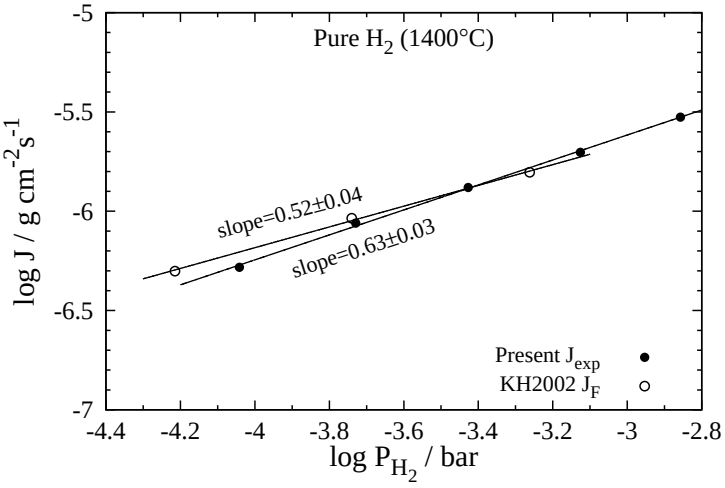

FIGURE 16 Evaporation rates J_{exp} in the present study and forward reaction rates J_{F} between Fo and atomic H in KH2002 at 1400°C, shown as a function of $P_{\mathrm{H_2}}$.

る本実験では, 小さい表面積 ($\sim 0.07\,\mathrm{cm}^2$) のサンプルを用いたので $J_{\mathrm{exp}} \approx J_{\mathrm{F}}$ であると考えられる (図 15). これより, 本研究でも H 原子が蒸発速度を決定し, H_2 と H の解離平衡が成立していれば, KH2002 と同様に J_{F} は $P_{\mathrm{H_2}}$ の 0.5 次に比例するはずである. しかし J_{exp} は $P_{\mathrm{H_2}}$ の 0.63 次に比例する. このことは本研究では, P_{H} が $P_{\mathrm{H_2}}$ に対して 0.63 次の依存性をもつか, もしくは J_{F} が P_{H} の 1.26 次に比例することを意味する. 前者は解離平衡：$H_2 \rightleftharpoons 2H$ で決定される圧力依存性とは異なる. これらの矛盾については 5.1 節で詳しく論じる. しかし, J_{exp} の $P_{\mathrm{H_2}}$ 依存性の 0.63 次は 0.5 次に近く, このことは本実験でも, 蒸発が Fo と H 原子とのあいだの反応によって促進されていると予想することができる.

4.1.3 蒸発速度 J_{exp} の温度依存性

水素圧力を変化させる実験 (4.1.2 項) と同様に小さい表面積 ($\sim 0.07\ \mathrm{cm}^2$) のサンプルを用いて, 一定の水素ガス流量 ($f_{\mathrm{H_2}} = 4.1$ cc/min) で 5 つの異なる温度について得られた J_{exp} (黒丸) の値を, KH2002 の J_{F} (白丸) の値と比較して図 17 に示した. 本研究について得られた $\log J_{\mathrm{exp}}$ は $1/T$ と線形関係にあり, その温度依存性は 69.7 kcal/mol に相当する. この温度依存性は KH2002 によって得られた J_{F} の温度依存性 (86.3 kcal/mol) と異なる. KH2002 は, 気相反応：$H_2 \rightleftharpoons 2H$ のエンタルピー変化の値 (53.7 kcal/mol) を 86.3 kcal/mol からひいて, 正反応 (Fo の分解) の活性化エネルギーとして E_{F} の値 (32.6 kcal/mol) を求めた (図 17 の破線). 本研究の値 (69.7 kcal/mol) から等しいエンタルピー変化の値をひくと $E_{\mathrm{F}} = 16.0$ kcal/mol になり, 正反応の活性化エネルギーが両実験で異なってしまう. 同じ Fo について H 原子との反応の活性化エネルギーが異なるのは不自然

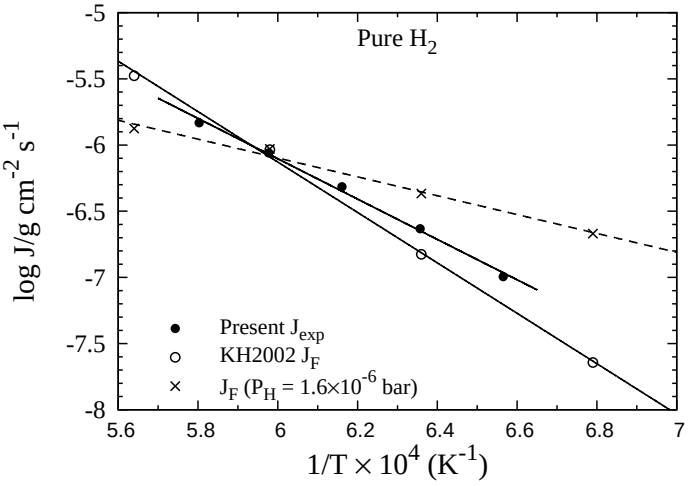

FIGURE 17 Comparison of the present study (J_{exp}) and KH2002 (J_F) for the evaporation rate of forsterite in pure hydrogen atmosphere.

である. 各温度の実験について H_2 分子の分圧 P_{H_2} の値だけでなく, H 原子の分圧 P_H の値も異なるので, P_H の温度依存性が本研究と KH2002 とで異なるのかもしれない. その場合, H 原子の分圧は気相だけでなく反応容器内壁の表面 (本研究は Pt80Rh20, KH2002 は Mo) を含めた反応で決定されている可能性がある. このことについても 5.1 節で詳しく論じる.

4.2 混合ガス実験

4.2.1 流出を考慮した反応室内の各分子種の分圧 (平衡計算)

常温で混合された $H_2 + CO_2$ ガスは反応容器上部の触媒が封入された部屋 (触媒室) に流入し, Pt の触媒効果により速やかに反応容器の温度での化学平衡に達する. 反応で生じた各分子種は中間のガイド管をつうじて下部のサンプルが吊るされた部屋 (反応室) に流入する. 定常状態では, 流入するガスの平均元素組成は混合時の C:H:O 比を保持しているはずである. 下部の出口導管からガスが定常的に流出するため, 反応室内の圧力は触媒室内と比較して 1 桁以上低くなる. 反応室内の分子種の平衡組成も, 触媒室内と比べて, 減圧にともない変化する. 分子は出口導管をとおして反応室から定常的かつ部分的に流出する. このとき, 導管内を分子流として流れる場合には質量の軽い分子種が流出しやすく, 重い分子種ほど流出しにくい. このことが反応室内のガスの平均元素組成を変化させる. どのような分子種が Fo との反応に関与しているのかを速度論的にあきらかにするためには, どんな分子種が反応室内に存在し, その分圧が全圧や温度とどんな依存性をもつ

かを知ることが重要である. 本研究では, 3.4 節で述べた圧力決定法により流出を考慮した分子の平衡分圧を計算した. 本項では, 反応室内で Fo と相互作用 (衝突) すべき各分子種の分圧の計算結果を述べる.

図 18 に温度 1400°C で f = 1/30, 1/10, 1/3 の条件における各分子種 i の分圧 P_i を全圧 P_T の関数で示した. 平衡ガスの主成分は H_2, CO, H_2O であり, 微量成分として CO_2, H, OH, O, O_2 などが反応室内に存在する. 計算に考慮されているが, 図 18 に示されていない分子種は 10^{-14} bar 以下の分圧のものである. P_T を増加させたとき, O と O_2 を除いたどの分子種の分圧も増加するが, P_T 依存性は分子種ごとに異なる. H_2, CO, H_2O, CO_2 は P_T の 1 次に, H, OH は P_T の 0.5 次にだいたい比例する. O, O_2 は f 値で決定され, P_T に対してほぼ一定である. 反応室内は排気のため部分的に開いた系であり, 各分圧の P_T 依存性は系の元素組成を固定したときに熱力学平衡計算で予想されるものとはわずかに異なる. 図 19 に 2 つの異なる流量 (f = 1/30: f_{H_2} = 17.0 & f_{CO_2} = 0.56 cc/min STP, f = 1/10: f_{H_2} = 45.7 & f_{CO_2} = 4.57 cc/min STP) について各分子種 i の分圧 P_i を温度 T の関数で示した. 実験温度範囲 (1250 - 1450°C) では, P_T の変化 (<15%) は小さいので H_2 の分圧はほとんど変化せず, CO, H_2O, CO_2 の分圧もあまり変化しない. しかし, 微量成分である H, OH, O, O_2 の分圧は温度に対して大きく変化する. H と OH の場合には約 1 桁, O と O_2 の場合には約 2 桁変化する.

これらの分圧を用いて, ある実験条件における反応室内のガスの元素組成 (C:H:O 比) を計算できる. すでに説明したように (3.4 節), 重い分子ほど反応室から流出しにくいので, 反応室内での水素原子に対する炭素原子と酸素原子の比, $(C/H)_{cell}$, $(O/H)_{cell}$, は流入 (流出) する比, $(C/H)_0$, $(O/H)_0$, よりも高いことが予想される. 実験条件範囲内では, 炭素・酸素原子ともに $(C/H)_0$, $(O/H)_0$ 比に対して最大約 3.6 倍まで濃集し, $(C/H)_{cell}$, $(O/H)_{cell}$ 比は全圧が高くなるにつれて小さくなり, $(C/H)_0$, $(O/H)_0$ 比に近づく (図 20). これは各分子種の流出速度の違いが全圧とともに小さくなる結果である. 出口導管内でのガスの流れの様式は圧力の増加とともに分子流から中間流, 粘性流にと順に変化する. 図 21 に, 分子濃度で重みをつけた出口導管のコンダクタンスの平均値を全圧 P_T の関数で示した. 図から, (3.3) 式より中間流・粘性流領域では P_T が増加するとコンダクタンスの値も増加するので, $P_T \approx 10^{-3}$ bar 付近で流れの様式は分子流から中間流に滑らかに移行することがわかる. 分子流領域での分子の流出速度は質量に依存するが, 粘性流領域では質量に依存せずどの分子種も等しい速度で流出する. 中間流領域では, 質量に依存して分子の流出速度は異なるが, 分子種ごとの速度の違いは全圧の増加とともに小さくなる. したがって, 全圧に応じて分子流 - 中間流 - 粘性流へと乗り換えることで分子量の違いによるコンダクタンスの差が小さくなり, 分子種ごとの流出速度の違いは小さくなる. 最終的に, 粘性流領域では完全に分子種ごとの流出速度の違いはなくなり, 反応室内の元素組成も流入・流出比と等しくなる. 一方, 一定ガス流量で温度を変化させ

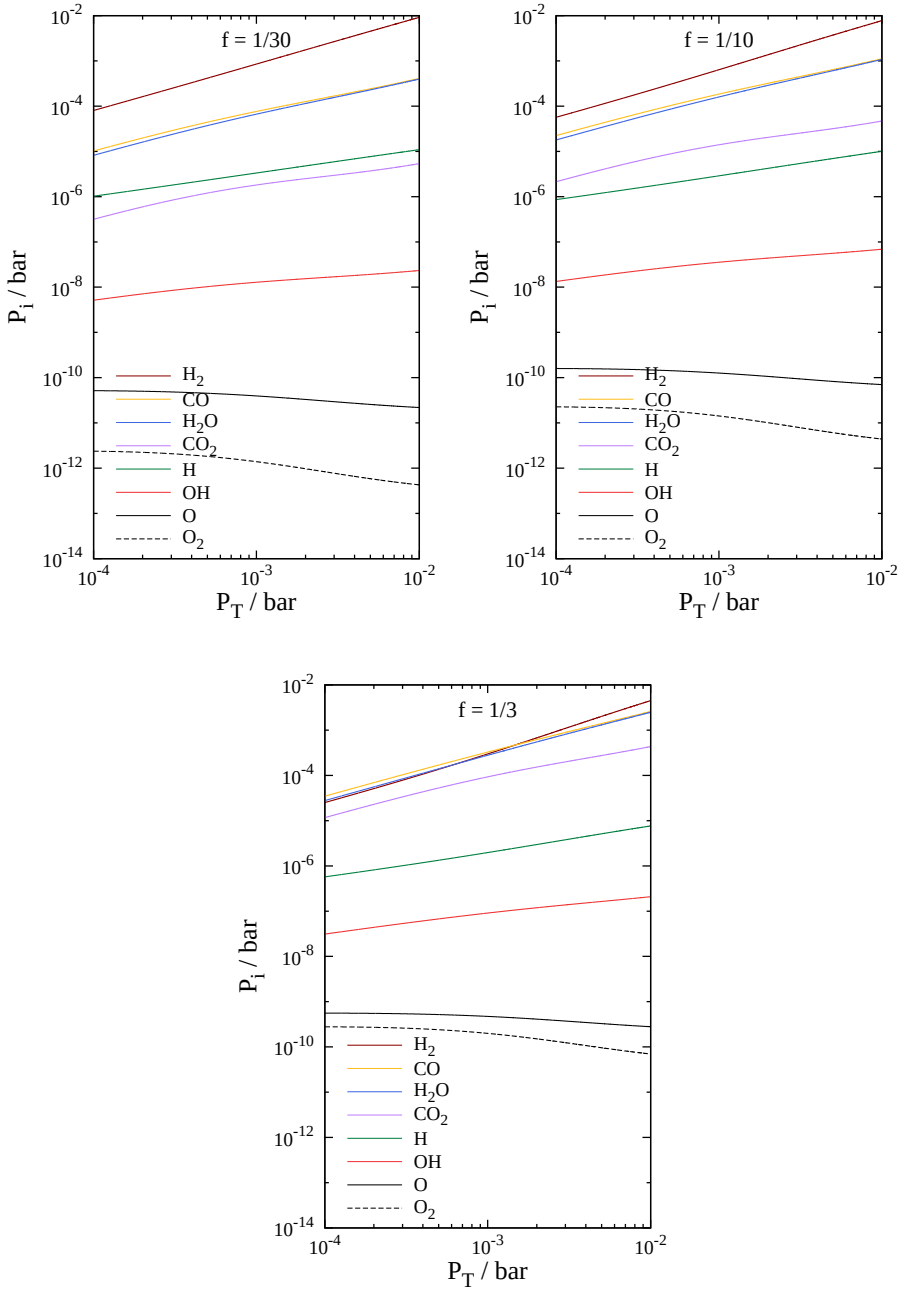

FIGURE 18 Partial pressures P_i of species i inside the sample room for f = 1/30 (*top left*), 1/10 (*top right*), and 1/3 (*bottom*) at 1400°C, as a function of P_T.

ても $(C/H)_{cell}$, $(O/H)_{cell}$ 比は 3 - 4% 変わるだけである (図 22). これは, 分子流にしても粘性流にしてもコンダクタンスの温度依存性が分子種にほとんど依らないことによる.

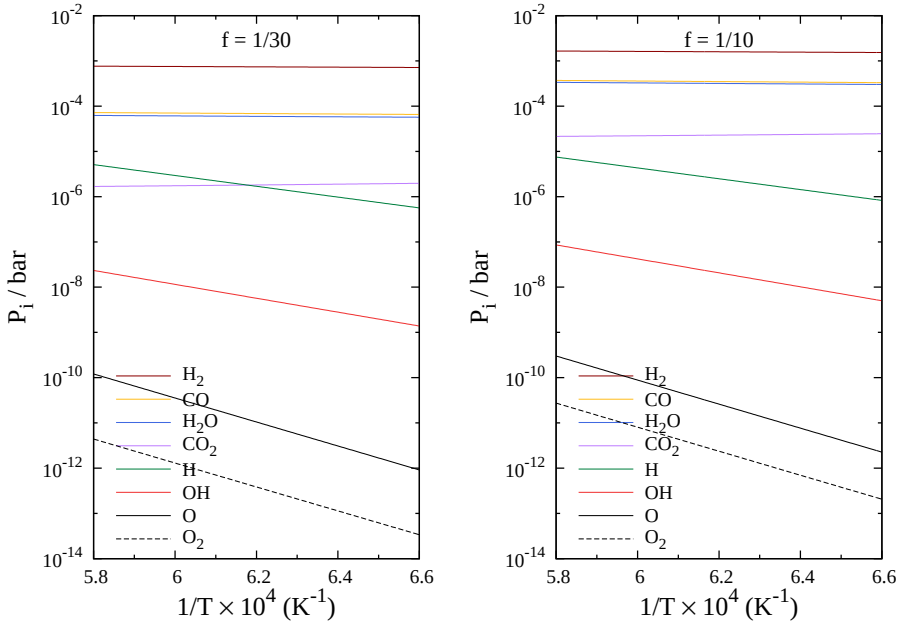

FIGURE 19　Partial pressures P_i of species i for $f = 1/30$ with $f_{H_2} = 17.0$ and $f_{CO_2} = 0.56$ cc/min at STP (*left*), and for $f = 1/10$ with $f_{H_2} = 45.7$ and $f_{CO_2} = 4.57$ cc/min at STP (*right*), as a function of $1/T$.

4.2.2　蒸発速度 J_{exp} の圧力および温度依存性

3 つの異なる f 値 (1/30, 1/10, 1/3) について温度 1400°C でおこなった実験の結果を表 3 にまとめ, 図 23 に示した. どの f 値でも, 全圧 P_T を増加させると蒸発は促進した. P_T に対する J_{exp} の依存性を $\xi = \mathrm{d}\log J_{exp}/\mathrm{d}\log P_T$ であらわすと, ξ の値はおのおのの f 値で異なる. $f = 1/30$ の場合 $\xi = 1.02\,(\pm 0.12)$, $f = 1/10$ の場合 $\xi = 1.17\,(\pm 0.17)$, $f = 1/3$ の場合 $\xi = 0.85\,(\pm 0.11)$ である. ここで, ξ の誤差はデータに対する最小二乗直線の傾きの 2 σ をあらわす. これらの ξ の値は水素ガス雰囲気でおこなわれた実験 (水素ガス実験) で得られた J_{exp} の P_T 依存性 (0.63 次) とは明らかに異なる. $f = 1/30$ では, 図 23 において中ほどの全圧 ($P_T \sim 8 \cdot 10^{-4}$ bar) で J_{exp} の値の急激な変化が生じた. その全圧を境に両側で J_{exp} の P_T 依存性が異なるようにみえる. 高圧側の 7 点のみの最小二乗直線の傾きは $\xi = 0.77$, 低圧側の 3 点のみの傾きは $\xi = 0.95$ である.

どの全圧 P_T でも, f 値が増加すると J_{exp} の値は減少した (図 23). $f = 1/3$ では, J_{exp} の値が $f = 1/30$ の場合とくらべて約 1.5 桁減少する. J_{exp} は f に対して強い依存性をもつことがわかる. 実験で得られる蒸発速度 J_{exp} は Fo 表面を離れる蒸気分子の蒸発フラックス J_1 と, 反応室内に一時的に滞在するそれらの分子の Fo への凝縮フラックス J_2 との

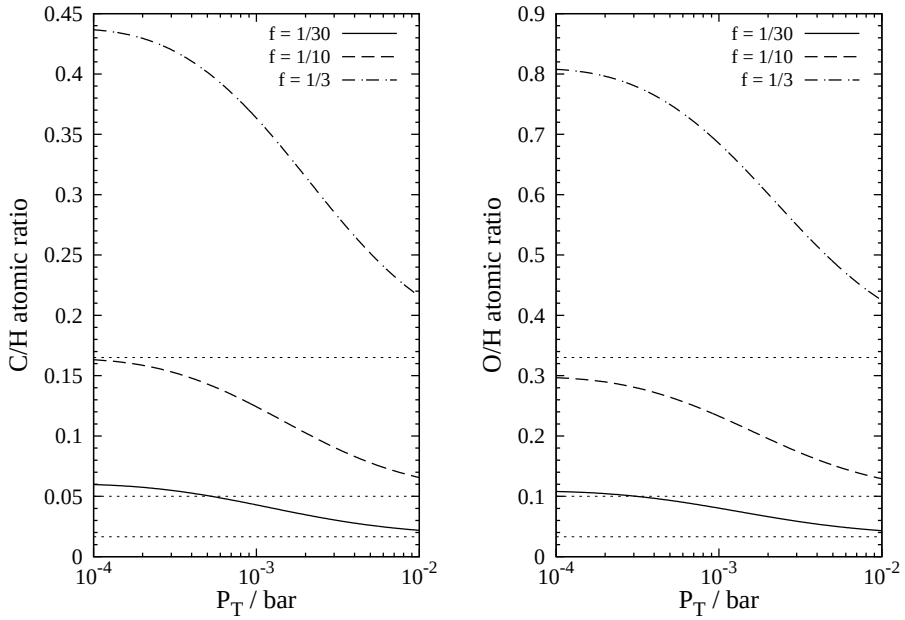

FIGURE 20 Elemental ratios, $(C/H)_{\mathrm{cell}}$, $(O/H)_{\mathrm{cell}}$, of carbon (*left*) and oxygen (*right*) relative to hydrogen in the sample room for f = 1/30 (solid line), 1/10 (dashed line), and 1/3 (dashed-dot line) at 1400°C, as a function of P_{T}. Dotted lines represent the inlet (= outlet) ratios, $(C/H)_0$, $(O/H)_0$, for respective f values.

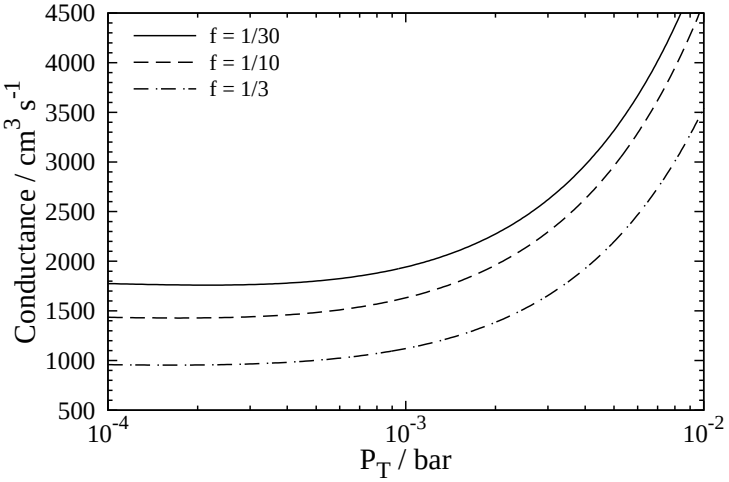

FIGURE 21 Mean conductance of the outlet tube (ID = 3.86 mm; L = 30.38 mm) for f = 1/30 (solid line), 1/10 (dashed line), and 1/3 (dot-dashed line) at 1400°C; weighted means in accordance with abundances of coexisting molecular species.

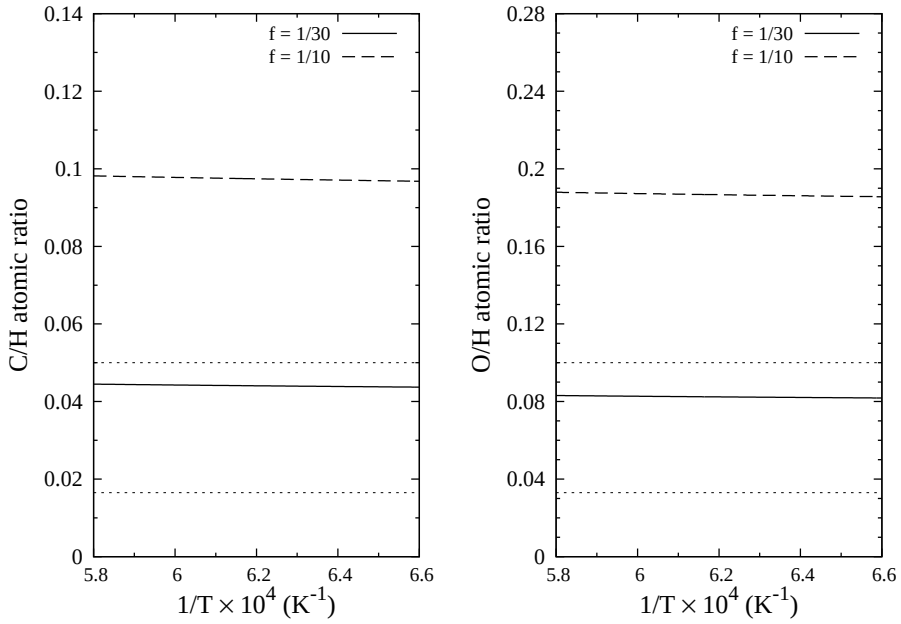

FIGURE 22 Elemental ratios, $(C/H)_{\rm cell}$, $(O/H)_{\rm cell}$, of carbon (*left*) and oxygen (*right*) relative to hydrogen in the sample room for f = 1/30 with $f_{\rm H_2}$ = 17.0 and $f_{\rm CO_2}$ = 0.57 cc/min at STP (solid line), and for f = 1/10 with $f_{\rm H_2}$ = 45.7 and $f_{\rm CO_2}$ = 4.57 cc/min at STP (dashed line), as a function of $1/T$. Dotted lines represent the inlet (= outlet) ratios, $(C/H)_0$, $(O/H)_0$, for respective f values.

差である. したがって, $J_{\rm exp}$ は

$$J_{\rm exp} = J_1 - J_2 \tag{4.4}$$

であらわされる. 一般的に, J_1 と J_2 の値は系の温度 T と体積 V, および気相の分子種 i の組成と密度, つまり分圧 P_i とで決定される. いま体積 V は一定 (反応室) なので, 定めるべき熱力学量として T と分子種 i の分圧 P_i をとればよい. すなわち,

$$J_1 = J_1(T, P_i), \tag{4.5}$$
$$J_2 = J_2(T, P_i). \tag{4.6}$$

したがって, $J_{\rm exp} = J_{\rm exp}(T, P_i)$ になる. 本実験では P_i は $T, f, P_{\rm T}$ の関数になっているので, けっきょく $J_{\rm exp}$ の値は T, f, $P_{\rm T}$ に依存する. もし J_1 か J_2 のいずれかが T と P_i の関数で与えられていれば, 実験値 $J_{\rm exp}$ と組み合わせて (4.4) 式から J_1 か J_2 のどちらかの未知量を計算できる. 1400°C において f 値の増加とともに $J_{\rm exp}$ の値が減少するという事実は, 蒸発フラックス J_1 の減少または凝縮フラックス J_2 の増加あるいは両方の可能性を示唆する.

TABLE 3 Summary of experimental results for three different f values (1/30, 1/10, 1/3) at 1400°C. $J_{\rm exp}$ are observed evaporation rates in the experiments. $J_{\rm F}$ are predicted reaction rates between Fo and atomic hydrogen from Eq. (2.6) according to Kuroda and Hashimoto (2002) for the corresponding experimental conditions.

f	$\xi\,(2\sigma)$	$P_{\rm T}$/bar	$J_{\rm exp}/{\rm g\,cm^{-2}\,s^{-1}}$	$J_{\rm F}/{\rm g\,cm^{-2}\,s^{-1}}$
1/30	1.02 (±0.12)	$2.78\cdot10^{-4}$	$1.80\,(\pm0.16)\cdot10^{-7}$	$9.38\cdot10^{-7}$
		$5.05\cdot10^{-4}$	$3.59\,(\pm0.13)\cdot10^{-7}$	$1.28\cdot10^{-6}$
		$6.66\cdot10^{-4}$	$3.99\,(\pm0.31)\cdot10^{-7}$	$1.47\cdot10^{-6}$
		$8.88\cdot10^{-4}$	$8.47\,(\pm0.48)\cdot10^{-7}$	$1.71\cdot10^{-6}$
		$1.15\cdot10^{-3}$	$9.81\,(\pm0.56)\cdot10^{-7}$	$1.95\cdot10^{-6}$
		$1.44\cdot10^{-3}$	$1.14\,(\pm0.64)\cdot10^{-6}$	$2.20\cdot10^{-6}$
		$1.90\cdot10^{-3}$	$1.38\,(\pm0.77)\cdot10^{-6}$	$2.54\cdot10^{-6}$
		$2.47\cdot10^{-3}$	$1.86\,(\pm0.11)\cdot10^{-6}$	$2.91\cdot10^{-6}$
		$2.96\cdot10^{-3}$	$1.98\,(\pm0.10)\cdot10^{-6}$	$3.20\cdot10^{-6}$
		$3.54\cdot10^{-3}$	$2.46\,(\pm0.13)\cdot10^{-6}$	$3.51\cdot10^{-6}$
1/10	1.17 (±0.17)	$2.76\cdot10^{-4}$	$4.46\,(\pm0.15)\cdot10^{-8}$	$7.91\cdot10^{-7}$
		$4.96\cdot10^{-4}$	$6.26\,(\pm0.36)\cdot10^{-8}$	$1.08\cdot10^{-6}$
		$8.64\cdot10^{-4}$	$1.41\,(\pm0.08)\cdot10^{-7}$	$1.45\cdot10^{-6}$
		$1.39\cdot10^{-3}$	$2.52\,(\pm0.17)\cdot10^{-7}$	$1.88\cdot10^{-6}$
		$2.34\cdot10^{-3}$	$5.02\,(\pm0.23)\cdot10^{-7}$	$2.51\cdot10^{-6}$
1/3	0.85 (±0.11)	$4.83\cdot10^{-4}$	$1.32\,(\pm0.14)\cdot10^{-8}$	$7.14\cdot10^{-7}$
		$8.27\cdot10^{-4}$	$2.34\,(\pm0.19)\cdot10^{-8}$	$9.65\cdot10^{-7}$
		$1.31\cdot10^{-3}$	$3.43\,(\pm0.28)\cdot10^{-8}$	$1.26\cdot10^{-6}$
		$1.71\cdot10^{-3}$	$4.13\,(\pm0.28)\cdot10^{-8}$	$1.48\cdot10^{-6}$
		$2.19\cdot10^{-3}$	$4.76\,(\pm0.55)\cdot10^{-8}$	$1.71\cdot10^{-6}$

f = 1/30, 1/10 について異なる温度 (1250, 1300, 1350, 1400, 1450°C) でおこなった実験の結果を表 4 にまとめ, 図 24 に示した. どちらの f 値でも, 温度をあげると $J_{\rm exp}$ の値は増加し, $\log J_{\rm exp}$ と $1/T$ とのあいだに線形関係がみられた. この実験事実は, $J_{\rm exp}$ がアレニウス型の温度依存性 $e^{-\zeta/RT}$ をもつことを暗示する. ここに, ζ は $J_{\rm exp}$ の温度依存性をあらわすパラメータである. ζ の値は f に依存し, f = 1/30 の場合 ζ = 126(±14) kcal/mol, f = 1/10 の場合 ζ = 153(±14) kcal/mol である. 流している混合ガス流量は両 f 値の実験で異なるので, 同じ温度でも全圧はそれぞれ異なる. さらに, 各 f 値の実験で一定流量の混合ガスを流しているので, 異なる温度ではガスの熱エネルギー変化により全圧が異な

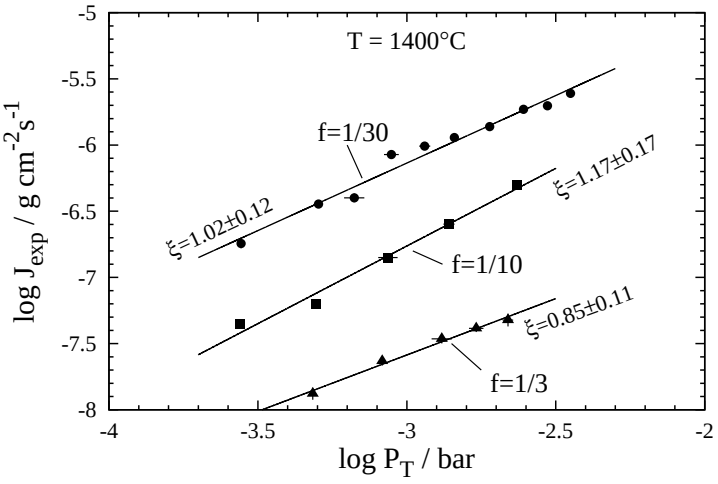

FIGURE 23 Evaporation rates J_{exp} for the mixing ratios f = 1/30 (circle), 1/10 (square), and 1/3 (triangle) at 1400°C. Slopes $\xi(= \mathrm{d}\log J_{\mathrm{exp}}/\mathrm{d}\log P_{\mathrm{T}})$ of the regression curves are represented for each f value.

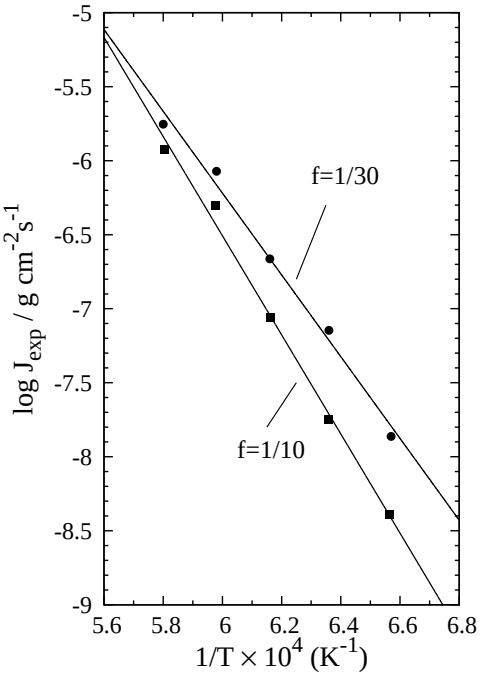

FIGURE 24 Arrhenius plots of J_{exp} for f = 1/30 ($f_{\mathrm{H_2}}$ = 17.0 and $f_{\mathrm{CO_2}}$ = 0.56 cc/min at STP), and for f = 1/10 ($f_{\mathrm{H_2}}$ = 45.7 and $f_{\mathrm{CO_2}}$ = 4.57 cc/min at STP).

TABLE 4 Summary of experimental results for five different temperatures (1250, 1300, 1350, 1400, 1450°C) for $f = 1/30$ with $f_{H_2} = 17.0$ and $f_{CO_2} = 0.56$ cc/min at STP, and for $f = 1/10$ with $f_{H_2} = 45.7$ and $f_{CO_2} = 4.57$ cc/min at STP.

f	$\zeta(2\sigma)$ / kcal mol^{-1}	T/°C	P_T/bar	J_{exp}/g cm^{-2} s^{-1}	J_F/g cm^{-2} s^{-1}
1/30	126 (±14)	1250	$8.41 \cdot 10^{-4}$	$1.37\,(\pm 0.08) \cdot 10^{-8}$	$1.29 \cdot 10^{-7}$
		1300	$8.57 \cdot 10^{-4}$	$7.14\,(\pm 0.28) \cdot 10^{-8}$	$3.22 \cdot 10^{-7}$
		1350	$8.73 \cdot 10^{-4}$	$2.17\,(\pm 0.20) \cdot 10^{-7}$	$7.62 \cdot 10^{-7}$
		1400	$8.88 \cdot 10^{-4}$	$8.47\,(\pm 0.48) \cdot 10^{-7}$	$1.71 \cdot 10^{-6}$
		1450	$9.05 \cdot 10^{-4}$	$1.76\,(\pm 0.09) \cdot 10^{-6}$	$3.67 \cdot 10^{-6}$
1/10	153 (±14)	1250	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$4.08\,(\pm 0.24) \cdot 10^{-9}$	$1.89 \cdot 10^{-7}$
		1300	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$1.79\,(\pm 0.13) \cdot 10^{-8}$	$4.72 \cdot 10^{-7}$
		1350	$2.29 \cdot 10^{-3}$	$8.67\,(\pm 0.93) \cdot 10^{-8}$	$1.12 \cdot 10^{-6}$
		1400	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$5.02\,(\pm 0.23) \cdot 10^{-7}$	$2.51 \cdot 10^{-6}$
		1450	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$1.18\,(\pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	$5.39 \cdot 10^{-6}$

る (≤15%). 異なる温度の J_{exp} について同じ全圧で比較するため, 次のような操作をおこなった. 温度 1400°C については J_{exp} の P_T 依存性 ξ がわかっているので (図 23), 他の温度でもその依存性が等しいと仮定すると, ある P_T のときに期待される J_{exp} の値を計算できる. 全圧値を $P_T = 8.9 \cdot 10^{-4}$ bar に選んで J_{exp} の値を補正した結果を図 25 に示した. 同じ T, P_T で比較すると, f 値の増加とともに J_{exp} の値は減少する. つまり, f 値の増加は J_1 の減少または J_2 の増加あるいは両方の原因となることを示唆する.

4.2.3 蒸発速度 J_{exp} と正反応速度 J_F との比較, そして逆反応速度 J_B の推定

Fo と H 原子とのあいだの正反応速度 J_F は KH2002 の実験式 (2.6) で与えられる. その式によれば, どんな物理・化学条件でも水素原子の分圧 P_H と温度 T さえわかれば, J_F の値を計算できる. ここでは, 混合ガス実験で予測される J_F の値を求めるために, 図 18, 19 で示されるような各実験条件に対応した P_H の計算値を用いた. それらの対応する P_H の値を (2.6) 式に代入して得られた J_F の値を表 3, 4 に併記した. 各 f 値について 1400°C で全圧を変数としておこなった実験の J_{exp} と, それに対応する J_F の値を図 26 で比較して示した. 水素ガス実験では表面積の小さなサンプルを用いた場合 $J_{exp} \approx J_F$ だが (図 15), 混合ガス実験では同様に小さなサンプルを用いたにもかかわらず, あきらかに $J_{exp} \neq J_F$ である. さらに, J_F はほぼ 0.5 次の P_T 依存性をもつが, J_{exp} はそれとは異な

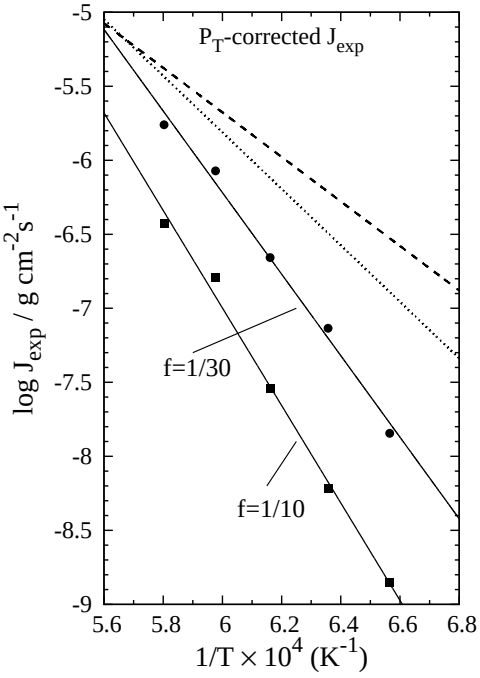

FIGURE 25 Arrhenius plots of J_{exp} of Fo for f = 1/30 (circle) and 1/10 (square) corrected for a constant P_T of $8.9 \cdot 10^{-4}$ bar. Dashed and dotted lines are the regression curves of J_{exp} for the present study and J_F for Kuroda and Hashimoto (2002) in a pure hydrogen for the same P_T condition, respectively.

る P_T 依存性 ($\xi \approx 1.0$) をもつ. この事情は温度を変数とした実験についても同じである. すなわち, $J_{exp} \neq J_F$ であり, J_{exp} と J_F の温度依存性もあきらかに異なる (図 25). 図 27 に J_F に対する J_{exp} の比を全圧 (上図) と温度 (下図) の関数で示した. 一般的な傾向として, f 値が増加するほど, P_T と T が減少するほど, J_{exp}/J_F 比は減少する. これらの結果は, 純粋な H_2 ガスに対して H_2-CO_2 混合ガスを高温で Fo に作用させる場合, 再凝縮率が増加することによって正味の蒸発速度 J_{exp} が減少することを示唆している. その意味で本研究が意図する凝縮反応の解明への鍵となる. 4.2.2 項で定義した $J_{exp} = J_1 - J_2$ において, 混合ガス実験での蒸発フラックス J_1 を KH2002 で決定された (P_H と T で決まる) J_F に等しいと仮定する. J_2 は定義のとおり凝縮フラックスであり, ('F' に呼応して) J_B (Backward) と書こう. 実験値 J_{exp} を使えば, 逆反応速度は $J_B = J_F - J_{exp}$ から求まる. このようにして計算された $J_B(= J_F - J_{exp})$ と J_F との比を全圧を変数として図 28 に示した. すべての実験についてこの比は 1 以下, つまり J_{exp} が J_F を超えることがないので矛盾はない. f 値が異なると, この比は大きく変わる. もっとも高い f = 1/3 の条件では, P_T に依存せず $J_B \approx J_F$ である. すなわち, 凝縮が蒸発とほぼ釣り合うことを示唆する. ただ

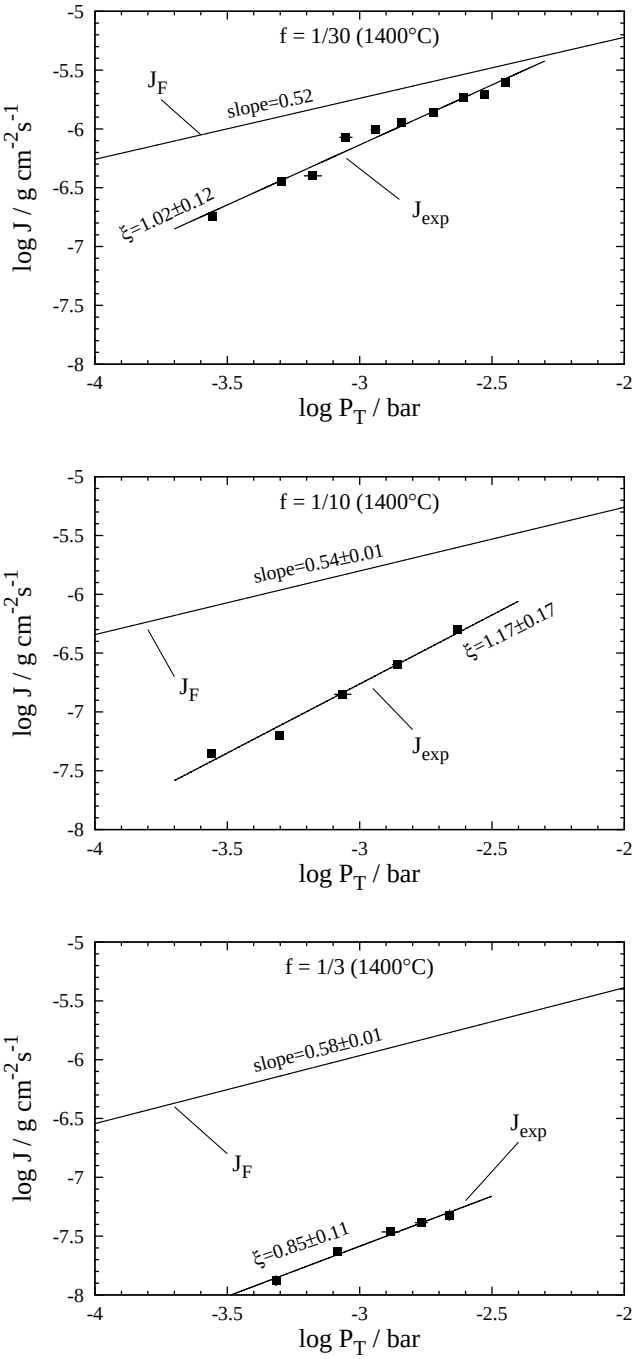

FIGURE 26 Comparison of J_{exp} and J_{F} for f = 1/30 (*top*), 1/10 (*middle*), and 1/3 (*bottom*) at 1400°C.

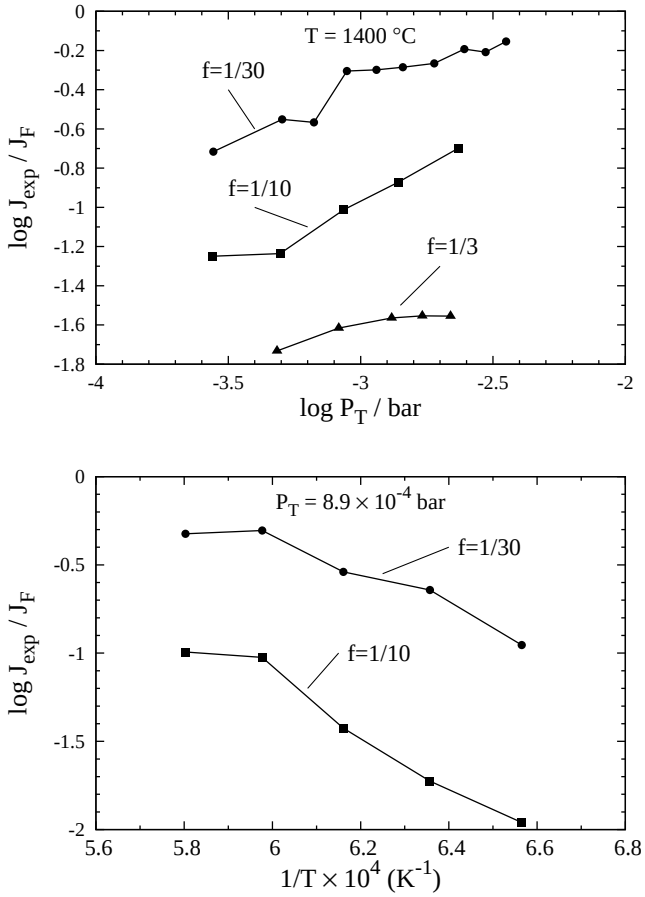

FIGURE 27 The systematic variation of $J_{\rm exp}$ in f relative to reaction rates $J_{\rm F}$ between Fo and atomic H, as functions of $P_{\rm T}$ at 1400°C (*top*), and $1/T$ for $P_{\rm T} = 8.9 \cdot 10^{-4}$ bar (*bottom*).

し, この結論は $J_1 = J_{\rm F}$ の仮定が条件となっている.

4.2.4 逆反応速度 $J_{\rm B}$ と Fo 表面への分子の衝突フラックス $J_{\rm coll}$ との比較 - 重大な矛盾

Fo 蒸気の凝縮は, Fo の蒸発によって生じた分子が再度 Fo 表面に衝突し, 表面上に吸着したそれらの分子同士が反応して Fo の構成元素の割合 (Mg:Si:O = 2:1:4) からなる単位結晶格子をつくることで実現する. したがって, 逆反応 (凝縮) 速度 $J_{\rm B}$ は蒸気分子の Fo 表面への衝突フラックスを超えることはないはずである. 別の言い方をすれば, 凝縮に必要な分子種の衝突フラックスは凝縮速度の可能な最大値を与える. Fo 結晶をつくるためには Mg と SiO は欠くことができない. Fo 1 分子生成 (すなわち凝縮) のためには SiO 1 分子が必要不可欠なので, Fo 表面への SiO の衝突フラックスが凝縮速度の可能な最大値

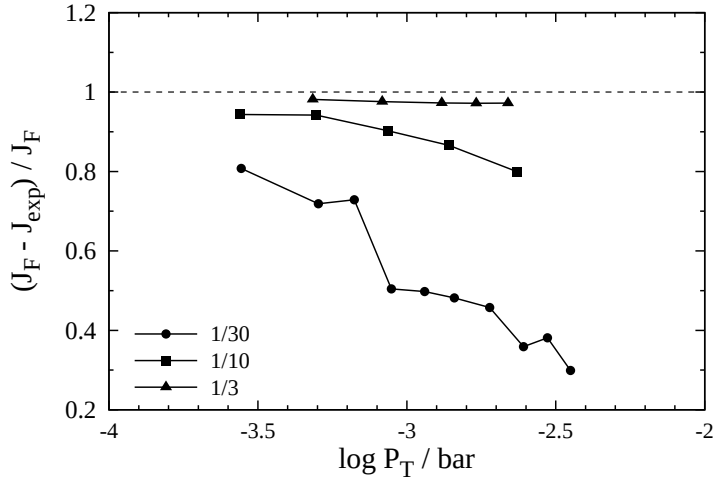

FIGURE 28 $(J_F - J_{exp})/J_F$ for f = 1/30, 1/10, and 1/3 at 1400°C, as a function of P_T. If $J_B = J_F - J_{exp}$, a dashed line ($J_B/J_F = 1$) represents a balance between evaporation and condensation.

を与えると考えられる.

分子種 i の衝突フラックス $J_{coll,i}$ は分圧 P_i を用いて,

$$J_{coll,i} = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \tag{4.7}$$

から計算される (Moore, 1972). 実験により, Fo の単位時間あたりの蒸発量 $\dot{W}$ が求まっているので, 反応室内の P_{SiO} は

$$P_{SiO} = \frac{\dot{W}RT}{M_{Fo}U_{SiO}} \tag{4.8}$$

で与えられる. ここに, M_{Fo} は Fo の分子量, U_{SiO} は SiO に関する出口導管のコンダクタンスである. 図 29 では, 3 つの f 値について 1400°C でおこなった実験における Fo 表面への主要な分子種の衝突フラックスを J_{exp}, J_F, J_B と比較して示した. ここでは, $J_{coll,SiO}$ と J_B が比較すべき値である.

f = 1/10 と 1/3 の場合には, すべての P_T で $J_{coll,SiO} < J_B$ となり矛盾である. f = 1/30 では, P_T が大きければ $J_{coll,SiO} > J_B$ であるが, 低圧では $J_{coll,SiO} \approx J_B$ であり, ぎりぎりである. f 値の増加とともに J_B と $J_{coll,SiO}$ との差が大きくなるので, 矛盾の原因は流した H_2 と CO_2 ガスの混合比 f に関連しているようにみえる. $J_{coll,SiO}$ はあくまで J_B の上限を与えるだけなので, f = 1/30 の実験のように $J_{coll,SiO} \gtrsim J_B$ であっても J_B がほんとうの凝縮速度を与えているかは疑わしい.

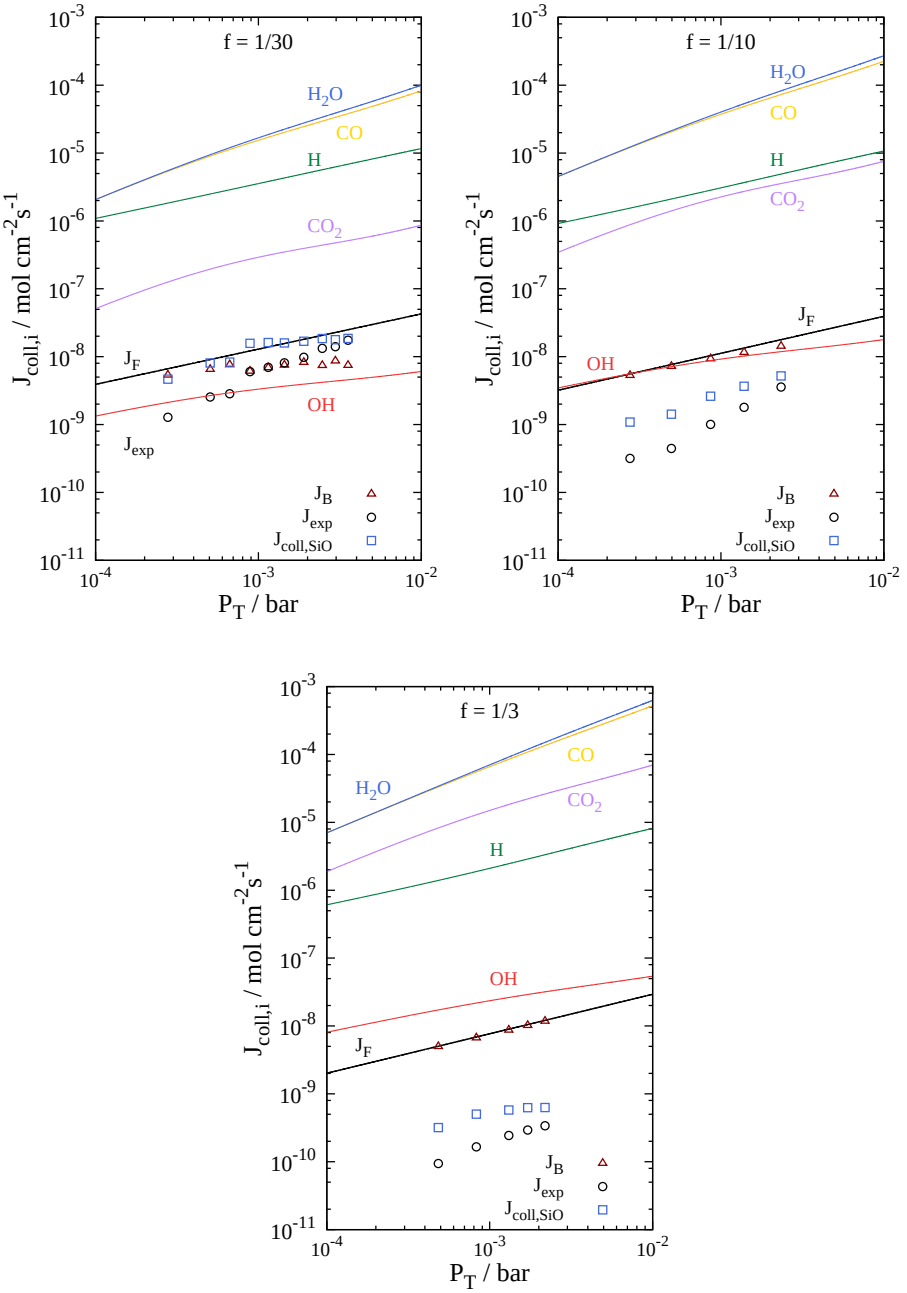

FIGURE 29 Collision rates $J_{\mathrm{coll},i}$ of the relevant species i for f = 1/30 (*top left*), 1/10 (*top right*), and 1/3 (*bottom*) at 1400°C, compared with the condensation flux J_{B} when $J_1 = J_{\mathrm{F}}$ is assumed. Also shown are the data for J_{exp} and J_{F}.

こうした矛盾は $J_1 = J_F$ の仮定が誤っている可能性を示唆する. このことは, $J_{exp} = J_F - J_B$ の関係を利用して J_B の値, すなわち凝縮速度を求めようと考えていた当初の目論見を破綻させる. ではなぜ $J_1 \neq J_F$ なのか (或いは $J_1 < J_F$ なのか), そして実験で何が生じているのかを 5 章で検討していく.

5 議論

前章において, さまざまの実験条件 (サンプル表面積, ガスの組成, 全圧, および温度) における Fo の蒸発と凝縮の速度論的データの解析と評価をおこなった. そのなかで, 本実験結果と KH2002 の純粋水素と Fo の反応実験のデータとの比較・検討が問題解明の大きな鍵となっていることがより鮮明となった. 本章 5.1 節では, 本研究でおこなった Pt-Rh 系の反応容器と触媒を用いた純粋水素と Fo の反応実験 (水素ガス実験) について, KH2002 (Mo 製反応容器および W 製触媒) の結果との比較において相違点を生じた原因を追求し, そこから Fo の蒸発と凝縮を制御する因子を探る. 5.2 節では, 混合ガスを用いた実験 (混合ガス実験) で浮き彫りとなった問題点の原因の究明をする. 5.3 節では, KH2002 の実験結果を用いて Fo の凝縮の本質について考察する.

5.1 三つの純粋水素と Fo の反応実験の比較・考察

本研究では時期を異にして, サンプル表面積を変えた純粋水素と Fo の反応実験を 2 回 (水素ガス実験シリーズ 1 と実験シリーズ 2) おこなったが, それらの結果は予想外のものであった. 実験シリーズ 1 は, 本研究の Pt-Rh 反応システム完成後はじめておこなったもので, その結果は KH2002 と整合的である. しかし, 数 10 回のさまざまの実験 (純粋水素および混合ガスを用いた実験) のあとに同じ Pt-Rh 反応システムでおこなった水素ガス実験シリーズ 2 の結果は, サンプル表面積が 0.10 cm^2 よりも小さいときは表面積に依存せず J_{exp} は 一定値を示し, 表面積が大きい ($> 0.10\,cm^2$) ときは表面積の増加とともに J_{exp} の値は減少した (図 15). 表面積が小さいときの J_{exp} の値は, KH2002 および実験シリーズ 1 において表面積を無限小としたときの値, すなわち J_F の値よりもわずか 10% 程度小さいだけで, ほぼ J_F に等しいとみなすことができる. 水素ガス実験シリーズ 1 および 2 の実験条件は同じであり, 違いは実験シリーズ 1 では KH2002 の使用済みサンプルを用いた点だけである. しかし, KH2002 と本研究の Fo サンプル合成に用いた試薬および合成方法は同じで, SEM-EDS 分析によっても組成の違いはみられない. 2 つの実験シリーズを異にするものは実験をおこなった時期に大きな開きがあることである.

実験シリーズ 2 とほぼ同時期に (表 2 ではデータが時系列順に並べられている), 純粋水素を用いた J_{exp} の圧力依存性の実験をおこなったが, J_{exp} は P_{H_2} の 0.63 (±0.03) 次に

比例した (図 16). これは, KH2002 の J_F の P_{H_2} 依存性の 0.52 (±0.04) 次とあきらかに異なる. 本研究で最後におこなった純粋水素を用いた J_{exp} の温度依存性実験では, その依存性はアレニウスプロットにおいて 69.7 kcal/mol に相当し, KH2002 の 87.3 kcal/mol よりも随分と小さい (図 17). これらの圧力依存性と温度依存性を調べる実験はすべて本研究の後期におこなったものであり, 初期におこなったものがないので実験時期による比較はできない. サンプル表面積に対する J_{exp} の依存性を調べる水素ガス実験シリーズ 1 と実験シリーズ 2 の違いの原因を反応容器の経年変化と仮定すると, 水素が金属に与える水素脆性の可能性が強く疑われる.

5.1.1 H 原子に対する金属の吸蔵効果と水素脆性および本実験への影響

水素は原子半径が 0.53 Å で, 自然界で存在する元素のなかでもっとも小さい原子である. H 原子は Pt 表面上に吸着すると金属内部に侵入し, 結晶格子間を拡散的に浸透できる. この場合, Pt 金属内への侵入速度は拡散で支配される. 一定濃度の H 原子が Pt 金属内にとけ込むことができ (吸蔵), この濃度は水素圧と温度に依存する (ジーベルツの法則). 一般的に, 水素分子の分圧の増加とともに固溶する濃度は増加するが, 溶解が吸熱か発熱かによって温度依存性は逆になる. 白金は吸熱なので温度とともにその濃度は上昇する. ある温度における Pt 金属内での水素の固溶度 (H/Pt 比) は実験的に決定された溶解のエンタルピーとエントロピーを用いて計算できる. たとえば, Pt に関する H 原子の固溶のエンタルピーとエントロピーがそれぞれ, 46 kJ/mol, -58 J/mol K (e.g., Fukai et al., 1998) であることを用いると, 1400°C, $P_{H_2} = 10^{-4}$ bar では H 原子の平衡固溶度は $3 \cdot 10^{-7}$ と見積もられ, 比較的多量に H 原子を Pt 金属は固溶できる. すなわち, この値から求まる本実験の反応室 (厚み 0.3 mm, 面積 $A_{cell} = 39.19\,cm^2$) が貯蔵できる H 原子の総数は反応室内 (体積 $V_{cell} = 18.09\,cm^3$) を H 原子の圧力 $P_H \approx 2 \cdot 10^{-4}$ bar で満たすことができる分子数である.

金属の水素脆性に関する研究によって, 鉄鋼材料やさまざまの遷移金属はその物質内に侵入した水素によってもろくなり亀裂が生ずることが報告されている. この水素脆性は, H 原子が Pt の原子結合を切断し多くの格子欠陥を生み, 整然とした Pt 結晶と比べて H 原子の捕獲されるサイト数を増加させる. 一般的に, 格子欠陥の数が増加すると H 原子の固溶濃度は増加し, 固溶に関する物理量 (エンタルピー, エントロピー, 拡散係数) も変化する. なぜならば, 固溶のエンタルピーとエントロピーはそれぞれ, H 原子と格子欠陥とのあいだの結合エネルギーと格子欠陥の数に依存するからである. また, H 原子は Pt 結晶格子間にあるよりも格子欠陥に入り込むほうが安定なので, 格子欠陥の濃度が増加すると拡散係数は減少する. 格子欠陥の濃度と種類に依存するので定量的にはいえないが, 今回のような水素溶解度の比較的小さい ($\sim 10^{-7}$) 場合には, Pt 内部に拡散した H 原子の多くはエネルギー状態の深い格子欠陥に選択的に捕獲され Pt 内部に蓄えられると考

えられる. これらの物理量の値は時間の経過とともに変化するはずである.

格子欠陥の濃度が高まると, 点から線, 線から面へと格子欠陥が発達し, 無数のミクロなひび割れをひき起こす. 本実験では, 反応容器を幾度となし常温 → 高温 → 常温のサイクルで熱変形させているので, その効果は増大したと考えうる. 水素ガスは無数のひび割れを伝って Pt 内部に侵入し, そこから H 原子として格子欠陥に入り込み, また Pt 原子間にも拡散すると考えられる. その結果, 実験回数を重ねるごとに反応容器と触媒の H 原子の吸蔵効果が高まったのであろう. のちの議論において, H 原子が Fo 蒸気の凝縮に及ぼす効果について詳しく考察することになるが, Pt 表面上で H 原子は Fo の凝縮に必要な OH を H_2O に変えてしまうと考えられる. その結果, H 原子をより多く蓄えた反応容器は Fo の凝縮を阻害する. このことが, サンプル表面積の増加によって (蒸発量が増えて) 増加する OH をある限界まで消費することになると考えうる. その限界に相当するサンプル表面積が $\sim 0.10\,\mathrm{cm}^2$ なのであろう. それ以上の OH は Pt 内部から表面上に供給される H 原子で消費し尽くすことができず, OH が気相に戻り Fo 表面に衝突して凝縮を促すと考えられる.

5.1.2 J_{exp} の圧力依存性と温度依存性についての考察

前項の H 原子に対する Pt 金属の吸蔵効果と水素脆性の解釈で, 水素ガス実験の J_{exp} の圧力・温度依存性を説明できるであろうか. KH2002 では, $P_{\mathrm{H_2}}$ に対する J_{exp} の 0.5 次の依存性は気相中の $\mathrm{H_2} \rightleftharpoons 2\mathrm{H}$ の解離平衡によるものと解釈された. しかし, 後述の議論からわかるが, この圧力依存性は Pt 表面上での H_2 の解離吸着と H 原子同士の結合反応 ($\mathrm{H_2} + 2* \rightleftharpoons 2\mathrm{H}^*$) の平衡をあらわしていると解釈される. この場合, 全圧 (主に $P_{\mathrm{H_2}}$) を増加させると Pt 表面上での H 原子の吸着濃度は $P_{\mathrm{H_2}}$ の 0.5 次に比例して増加する. これは, 吸着する表面積が一定の場合である. もし吸着する実効表面積が水素圧力とともに増加すれば, H 原子の吸着量は $P_{\mathrm{H_2}}$ の 0.5 次以上の冪で増えるであろう. 水素脆性で Pt 金属内でマイクロクラックが発達した場合, 水素圧力の増加は H 原子の浸透域を増加させるのではないだろうか. もしそうならば, H 原子の吸着する実効表面積は水素圧力とともに増加する. その結果, J_{exp} の $P_{\mathrm{H_2}}$ 依存性は 0.5 次よりもわずかに大きくなったと考えられる.

J_{exp} の温度依存性を, Pt 表面への H_2 の解離吸着 ($\mathrm{H_2} + 2* \rightarrow 2\mathrm{H}^*$) やその表面上での H 原子同士の反応 ($\mathrm{H}^* + \mathrm{H}^* \rightarrow \mathrm{H_2}^* + *$), Pt 表面からの H 原子の脱離 ($\mathrm{H}^* \rightarrow \mathrm{H} + *$) などの活性化エネルギーの総合的効果と考えると, Mo 反応容器を使用した KH2002 の実験での反応室内における H 原子の分圧が Mo 表面で生ずる同様の反応で制御されている可能性を考えざるをえない. J_{exp} の温度依存性 (アレニウスプロットにおいて 69.7 kcal/mol に相当) と KH2002 の J_{F} のそれ ($E_{\mathrm{F}} = 87.3$ kcal/mol) との違いは反応容器となる金属が異なることで説明できるかもしれない. J_{exp} の温度依存性が水素脆性により本来の Pt 表面

のものから変化している可能性もあるが, いまのところ検証不可能である.

図 17 をみると, 温度依存性実験に関する本研究の J_{exp} と KH2002 の J_F とは温度 1400°C でたまたま一致しているが, 温度依存性が異なるので, 他の温度ではもちろん異なる. つまり, 本研究の小さいサンプル表面積での J_{exp} の値と KH2002 の J_F の値が 1400°C で測定誤差範囲内で等しいのは偶然といえる. じつは本研究では, 表面積依存性や圧力依存性のすべての実験を 1400°C でおこなったので, その偶然性に気づかなかっただけなのかもしれない.

5.2 混合ガス実験において蒸発速度 J_{exp} が激減する原因の究明

前章で提議された重大事項は, Fo と混合ガスの反応実験における蒸発フラックス J_1 が H 原子の分圧で決定される正反応 (Fo の分解) 速度 J_F に等しくない, という問題である. f 値 (f_{CO_2}/f_{H_2} 比) が増加すると, J_1 は J_F をかなり下回る必要がある ($f = 1/3$ では $J_1 < 0.1 J_F$). その原因を本節で探る.

5.2.1 Fo 蒸気分子の intrinsic (内的) 凝縮の可能性

KH2002 では, Fo 表面にある単位結晶格子が H 原子により結合を切断され, Mg や SiO, および他の O を含む分子として気相へ脱離することで Fo の蒸発が進行すると結論した. さらにかれらは, 蒸発した気相中のガス分子が Fo 表面に再衝突して部分的に凝縮することを示し, サンプル表面積が無限小の場合にのみ J_{exp} が凝縮なしの Fo と H 原子の正反応速度 J_F に等しいと考えた. しかし, もし表面の結合を切断された分子のすべてが気相に脱離するのではなく, その一部は表面上に吸着状態で残り, それらのあるものが再結合して Fo の単位格子を再構築したとすると, 蒸発フラックス J_1 は実際の正反応速度 J_F からその戻り反応の分を差し引いた値になる. 戻り反応がどれだけ結果に寄与しているかは KH2002 の実験からは知ることができない. 仮想的な戻り反応をここでは intrinsic (内的) 凝縮とよぶ.

絶対反応速度論では, 反応は反応座標上を活性化状態を経由して進行すると仮定し, その活性錯合体にはそのまま分解する正方向とは逆方向の反応系に戻る部分が存在することも認める (Laidler and Eyring, 1941). おそらく蒸発の素反応でも活性錯合体を経由して蒸発が進行すると考えられ, Hashimoto (1990) は固液状態の SiO_2 は SiO と O に分解する前に $SiO_2^{\ddagger}$ なる活性錯合体を経由すると考えた. ここで, ‡ は分子の活性化状態をあらわす. さらにかれは, 水素と Fo とのあいだの反応においては $SiO_2H^{\ddagger}$ なる活性錯合体を経由すると予想した. しかし, 今ここで考える Fo 表面上の吸着状態は, すでに安定な分子 (Mg, SiO, OH など) に分解したものが気相に脱離する前に一時的に吸着している状態である. それらの一部が再結合, つまり逆反応によって (活性錯合体を経由して) Fo の結晶

格子を造ると考える. 正反応 (分解) で生ずる活性錯合体の逆方向への戻り部分のことではない.

Intrinsic 凝縮が混合ガス実験で支配的に生じているのではないかと考えてみる. その場合, 蒸発反応により生じた Mg や SiO は Fo 表面上で O を含む分子と出会わなければならない. 純粋水素と Fo の反応実験では, O を含む分子種 (OH や H_2O など) は同時に生成される Mg や SiO と同程度の表面吸着量しかない. しかし, 混合ガスには大量の O を含む分子が存在するので, 混合ガス実験では Fo 表面上にこれらの分子が大量に吸着していると考えられる. Fo 表面上で Mg や SiO が O を含む分子に出会う確率は水素ガス実験と比較して数桁上昇するであろう. したがって, 混合ガス実験では Fo 表面上での intrinsic 凝縮が大幅に促進されると考えられる. 以上の議論から, 混合ガス実験での蒸発フラックス J_1 は促進された intrinsic 凝縮の分だけ J_F よりも小さくなる. つまり, $J_1 < J_F$ が予想される. f 値の増加は混合ガス中の O/H 比を増加させるので, intrinsic 凝縮をより促進させるであろう. じっさい, f 値の増加とともに J_{exp} の値は減少し (図 23), このことは intrinsic 凝縮により蒸発フラックス J_1 が大幅に減少することで説明される.

もし intrinsic 凝縮の概念が正しければ, 蒸気分子が表面から脱離する蒸発フラックス J_1 は

$$J_1 = J_F - J_{B,int} \tag{5.1}$$

と書くべきである. ここに, $J_{B,int}$ は Fo 結晶から分解した吸着状態にある分子の一部が脱離せずに再度 Fo 結晶相に取り込まれる速度 (intrinsic 凝縮速度) である. 4.2.4 項でおこなった議論から, 凝縮フラックス J_2 は Fo 表面への SiO の衝突フラックス $J_{coll,SiO}$ より小さいはずなので, 定義：$J_{exp} = J_1 - J_2$ より, 不等式 $J_F - J_{exp} \leq J_{coll,SiO} + J_{B,int}$ が成立する. 温度 1400°C の混合ガス実験から, $J_{coll,SiO} = (1-4)\, J_{exp}$ なので (図 29), 最終的に $J_F - J_{B,int} \leq (2-5)\, J_{exp}$ を得る. これを $f = 1/3$ の実験に適用すると, J_{exp} は J_F の 1/55 - 1/35 なので (図 27), $J_{B,int}$ はほぼ J_F に等しいことになる. つまり, 蒸発した分子は気相に脱離することなく, ほぼすべて Fo 結晶に戻る. のちの議論 (5.2.5 項) から, Fo 表面上での OH や H_2O, および他の O を含む分子の総数はこれらの分子種の脱離エネルギーのデータを用いると被覆率が 10^{-3} - 10^{-2} であることがわかる. 脱離前に Mg と SiO のすべてを, O を含む分子種と反応させるには, これらの分子の吸着エネルギーは比較的高いことが要求される (少なくとも 30 kcal/mol 以上). Intrinsic 凝縮がじっさいに起きているかをさらに検証するには, Fo 表面上での素反応を明らかにし, Mg や SiO などの表面での吸着・脱離や反応に関する活性化エネルギーのデータを用いたより定量的な裏付けが必要とされるが, それについては今後の課題である.

5.2.2 気相中の H 原子の枯渇の可能性 - その１. 反応室内と触媒室内とでの化学組成の違い

反応室内と触媒室内とで全圧および分子の化学組成は異なる. ガイド管のコンダクタンスは全圧に依存するが, 約 15 - 25 倍だけ出口導管のそれよりも小さいので, 触媒室内の全圧はそれだけ反応室内の全圧より高い. 触媒室内ではそこでの全圧に応じた分子の平衡組成が達成されるはずだが, この組成は反応室内での平衡組成とは異なる. 反応容器に流入した混合ガスは触媒室をとおってガイド管内で減圧されながら反応室内に到達する. ガイド管内で中間流もしくは粘性流として少なくとも分子同士 10 - 100 回衝突するが, 反応室内に到達直後の組成はまだ触媒室内の平衡組成に近いかもしれない.

次のような作業仮説を設定する. ガイド管から反応室に流入したガスの分子組成は触媒室のそれと等しいと仮定し, 反応室内ではそれらの分子間で反応がまったく起きない極端な場合を想定する. ただし, 減圧によりすべての分子の分圧は一様に下がる. そのときに予測される反応室内での分子種の分圧を図 30 に示した. どの f 値でも, 主要分子種 (H_2, CO, H_2O, CO_2) の分圧は反応室内の平衡で予測される分圧 (図 18) とほぼ変わらない. しかし, マイナーな分子種 (H, OH, O, O_2) の分圧は総じてその平衡分圧よりも低い. 図 18 (平衡) と図 30 (作業仮説) の P_H の値を吟味すると, いずれの場合も P_H の値は流している H_2 と CO_2 の混合比 f にほとんど影響されないことがわかる (つまり P_H は H_2 の解離平衡で決まっている). したがって, 気相での平衡計算の結果を見るかぎり, f 値の増加とともに P_H の値が激減 (H 原子の枯渇) することはない. そもそも上記の作業仮説は, 純粋水素を用いた水素ガス実験の結果と矛盾する. なぜならば, 水素ガス実験でも同じ反応容器を使用しており, 結果は $J_{exp} \approx J_F$ だからである.

5.2.3 気相中の H 原子の枯渇の可能性 - その２. Pt 表面上での反応

これまでの議論では, 分子の化学組成は気相での熱力学平衡を仮定して進めてきたが, じっさいの分子組成を気相のみの熱力学平衡で完全に予想できるかどうか保証はない. 反応室内の分子は約 500 回反応容器内壁に衝突してそこから出ていく. 分子間の平均自由行程は反応容器の内径 (= 24 mm) 程度かそれ以下なので (補遺 A の図 33 を参照), 気相でも分子同士の衝突が多数回生ずる. 気相と固体表面で分子の化学ポテンシャルは異なるので, それぞれで分子組成は異なる. したがって, 反応容器内壁の Pt 表面上での反応が十分に速ければ, 分子の分圧は気相と Pt 表面上の両方で生ずる諸々の反応によって決定されると考えられる. もし H 原子が Pt 表面上で効果的に消費されるのであれば, それに応じて気相での H 原子濃度は平衡値よりも低くなることが予想される. それが気相での H 原子の枯渇をまねく主因になるかどうかを本項で検討する.

H 原子に関連した Pt 表面上でのプロセスは以下のようだと考えられる. (1) Pt 表

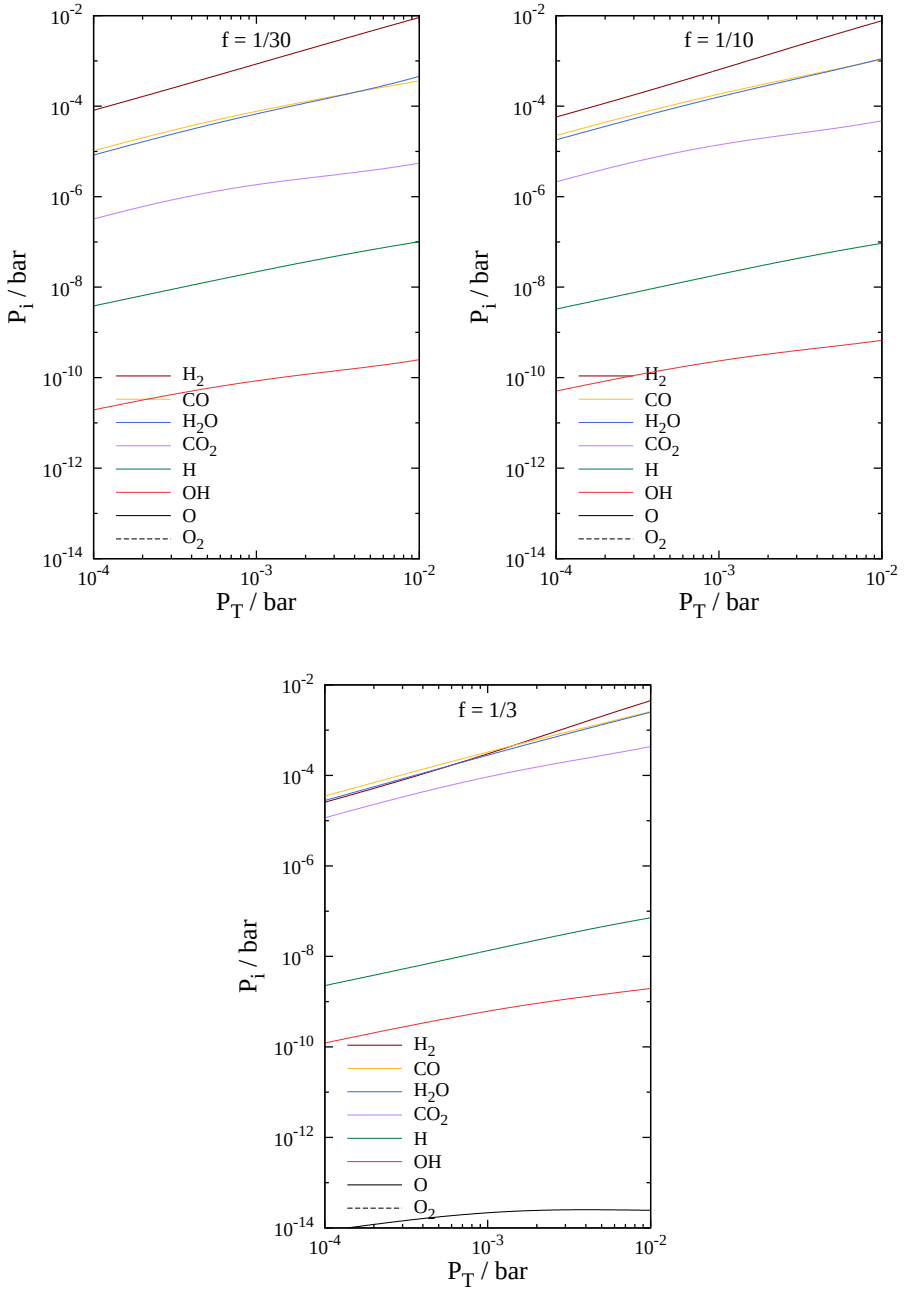

FIGURE 30 Partial pressures P_i of species i for f = 1/30 (*top left*), 1/10 (*top right*), and 1/3 (*bottom*) at 1400°C with the equilibrium composition of molecules in the upper catalytic room assumed.

面上の H 原子は気相からの H 原子の吸着および H_2 の解離吸着によって供給される ($H + * \rightarrow H^*$, $H_2 + 2* \rightarrow 2H^*$). ここで, 記号 * は吸着状態または吸着サイトをあ

らわす. (2) H 原子を含む他の吸着分子 X との反応によって H 原子は消費される ($X^* + H^* \rightarrow XH^* + *$). (3) 上記の反応をまぬがれた表面上の H 原子は気相に脱離する ($H^* \rightarrow H + *$). Pt 表面上での反応が効果的であるかどうかを推定するためには, H 原子を消費する反応を特定する必要がある. 結果的に気相中の H 原子が枯渇するかどうかの評価は P_H/P_{H_2} 比を見ればよい.

P_H/P_{H_2} 比が f 値 (CO_2/H_2 混合比) に依存するかどうかを調べるために, 気相と Pt 表面の共存系の反応ネットワーク計算をおこなった. ただし, Fo の蒸発・凝縮とその表面上での反応はここでは含めない. 表 5 に本計算で考慮した 26 個の気相反応を示した. 主要分子種 (H_2, CO, H_2O, CO_2, H, OH) に関与する反応だけを主に考慮し, 反応速度があきらかに遅い存在度の低い分子種との反応は無視した. 反応の結果 1 分子のみ形成する反応 (たとえば, $2H \rightarrow H_2$, $CO + O \rightarrow CO_2$, $H_2 + O \rightarrow H_2O$, $H + O \rightarrow OH$) は非常に遅いので気相の反応ネットワークでは考慮しない. イオン-分子反応のようなイオンが関与する反応は無視した. その理由は以下のようである. Saha の式から原子の電離度を計算できる. $P_H = 10^{-4}$ bar, $T = 1673$ K では, H 原子の電離度は電離エネルギー 13.6 eV を用いて $5.4 \cdot 10^{-7}$ と見積もられる. この値は反応に関与する主要分子種の存在度と比較するとかなり低く, イオンや電子の効果はこれらの分子種が関与する 25 kcal/mol (~13000 K) 以下の活性化エネルギーをもつ反応ネットワークには影響をおよぼさない. 表 5 をみると, 主要分子種同士の反応のうち H 原子を生成する反応以外はそのような高い活性化エネルギーの気相反応は存在しない. Pt 表面上での反応ネットワークは Mhadeshwar and Vlachos (2004) のマイクロ反応速度モデルで決定されたものを利用した. これは Fischer-Tropsch 反応や water gas shift 反応, 水素と一酸化炭素の酸化反応を含む 46 個の反応からなる (表 6).

分子種 i について気相での数密度 n_i と Pt 表面上での吸着濃度 N_i を求めるために, 以下の連立方程式を数値的に解く.

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \sum_l \sum_j k_{l,j} n_l n_j - n_i \sum_j k_{i,j} n_j - (J_{\mathrm{a},i} - J_{\mathrm{d},i}) \frac{A_{\mathrm{cell}}}{V_{\mathrm{cell}}}, \tag{5.2}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} = \sum_l \sum_j k^{(\mathrm{Pt})}_{l,j} N_l N_j - N_i \sum_j k^{(\mathrm{Pt})}_{i,j} N_j + \sum_j k^{(\mathrm{Pt})}_j N_j - k^{(\mathrm{Pt})}_i N_i + J_{\mathrm{a},i} - J_{\mathrm{d},i}. \tag{5.3}$$

ここに, $k^{(\mathrm{Pt})}_i$ は Pt 表面上での分子種 i の解離の速度定数, $k_{l,j}$ と $k^{(\mathrm{Pt})}_{l,j}$ はそれぞれ, 分子種 l-j 間の気相反応と Pt 表面反応の速度定数, $J_{\mathrm{a},i}$ は吸着フラックス, $J_{\mathrm{d},i}$ は脱離フラックス, A_{cell} と V_{cell} はそれぞれ反応室の表面積と体積である. (5.2), (5.3) 式の右辺第一項と第二項はそれぞれ, 2 分子反応による分子種 i の生成と消費, (5.3) 式の右辺第三項と第四項はそれぞれ, 単分子反応による分子種 i の生成と消費をあらわす. これらの反応速度の頻度因子 (pre-exponential term) の値はどちらも 10^{10} - 10^{13} $\mathrm{cm^{-2}\,s^{-1}}$ の範囲にわたる. 分子種

TABLE 5 Gas phase reactions included in the model.

No.	Reactants	Products	$\alpha^{\dagger}$	β	γ	T range (K)	reference
1	$H_2 + H_2$	$H_2 + H + H$	1.00(-8)	0	84100	2803 - 41000	1
2	$H_2 + H$	$H + H + H$	4.67(-7)	-1.00	55000	1833 - 41000	1
3	$C + O_2$	$CO + O$	5.56(-11)	0.41	-26.9	10 - 8000	1
4	$C + OH$	$CO + H$	1.00(-10)	0.00	0.0	10 - 300	1
5	$CH_2 + O$	$CO + H + H$	1.33(-10)	0	0	10 - 2500	1
6	$CH + CO_2$	$HCO + CO$	2.94(-13)	0.50	3000	100 - 300	1
7	$CH + O$	$CO + H$	6.02(-11)	0.10	-4.5	10 - 2000	1
8	$CH + OH$	$HCO + H$	1.44(-11)	0.50	5000	166 - 300	1
9	$CO + O_2$	$CO_2 + O$	5.99(-12)	0	24075	300 - 6000	1
10	$H_2 + C$	$CH + H$	6.64(-10)	0	11700	300 - 2500	1
11	$H_2 + O$	$OH + H$	3.14(-13)	2.70	3150	297 - 3532	1
12	$H_2 + OH$	$H_2O + H$	2.05(-12)	1.52	1736	250 - 2581	1
13	$H + CH$	$C + H_2$	1.31(-10)	0	80	300 - 2000	1
14	$H + CO_2$	$CO + OH$	3.38(-10)	0	13163	300 - 15223	1
15	$H + H_2O$	$OH + H_2$	1.59(-11)	1.20	9610	250 - 3000	1
16	$H + HCO$	$CO + H_2$	1.50(-10)	0	0	200 - 2500	1
17	$H + HCO$	$O + CH_2$	6.61(-11)	0	51598	1200 - 1812	1
18	$H + O_2$	$OH + O$	2.61(-10)	0	8156	250 - 4000	1
19	$H + OH$	$O + H_2$	6.99(-14)	2.80	1950	300 - 2500	1
20	$O + CO_2$	$O_2 + CO$	2.46(-11)	0	26567	300 - 6000	1
21	$O + OH$	$O_2 + H$	3.69(-11)	-0.27	12.9	10 - 500	1
22	$OH + CO$	$CO_2 + H$	2.81(-13)	0	176	80 - 3150	1
23	$OH + HCO$	$CO + H_2O$	1.70(-10)	0	0	10 - 2500	
24	$H + H + H$	$H_2 + H$	3.90(-30)	-1	0	> 300 K	2
25	$H + H + H_2$	$H_2 + H_2$	9.63(-32)	-0.464	0	—	2
26	$H + CO + M$	$HCO + M$	5.29(-34)	0	370	300 - 2500	3

Note. The reaction rate k is represented by $k = \alpha(T/300\ \mathrm{K})\exp(-\gamma\ \mathrm{K}/T)$. The units of k are $\mathrm{cm^3\,s^{-1}}$ for bi-molecular reactions, and $\mathrm{cm^6\,s^{-1}}$ for ter-molecular reactions.

† $a(b)$ means $a \times 10^b$.

[1] UMIST database (McElroy et al., 2013).

[2] Glover and Savin (2009).

[3] NIST Chemical Kinetics Database (`http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp`).

i の吸着フラックス $J_{\mathrm{a},i}$ は

$$J_{\mathrm{a},i} = k_{\mathrm{a},i}\, n_i \tag{5.4}$$

とし, 吸着定数 $k_{\mathrm{a},i}$ は分子運動論より

$$k_{\mathrm{a},i} = \alpha_i \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}}\, \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{a},i}/RT} \tag{5.5}$$

TABLE 6 Surface reaction mechanism in a system of H-C-O on Pt, proposed by Mhadeshwar and Vlachos (2004).

No.	Reactants	Products	Activation energy (kcal/mol)
1	$H_2 + 2*$	$2H^*$	0.0
2	$2H^*$	$H_2 + 2*$	19.8
3	$O_2 + 2*$	$2O^*$	0.0
4	$2O^*$	$O_2 + 2*$	50.9
5	$OH^* + *$	$H^* + O^*$	27.1
6	$H^* + O^*$	$OH^* + *$	8.8
7	$H_2O^* + *$	$H^* + OH^*$	17.8
8	$H^* + OH^*$	$H_2O^* + *$	13.5
9	$H_2O^* + O^*$	$2OH^*$	8.8
10	$2OH^*$	$H_2O^* + O^*$	22.7
11	$OH + *$	OH^*	0.0
12	OH^*	$OH + *$	63.0
13	$H_2O + *$	H_2O^*	0.0
14	H_2O^*	$H_2O + *$	10.0
15	$H + *$	H^*	0.0
16	H^*	$H + *$	62.0
17	$O + *$	O^*	0.0
18	O^*	$O + *$	85.0
19	$CO + *$	CO^*	0.0
20	CO^*	$CO + *$	40.0
21	$CO_2 + *$	CO_2^*	0.0
22	CO_2^*	$CO_2 + *$	3.6
23	$CO_2^* + *$	$CO^* + O^*$	26.4
24	$CO^* + O^*$	$CO_2^* + *$	20.6
25	$CO_2^* + H^*$	$CO^* + OH^*$	6.0
26	$CO^* + OH^*$	$CO_2^* + H^*$	18.5
27	$COOH + *$	$COOH^*$	0.0
28	$COOH^*$	$COOH + *$	55.3
29	$COOH^* + *$	$CO^* + OH^*$	5.3
30	$CO^* + OH^*$	$COOH^* + *$	19.1
31	$COOH^* + *$	$CO_2^* + H^*$	1.0
32	$CO_2^* + H^*$	$COOH^* + *$	2.4
33	$CO^* + H_2O^*$	$COOH^* + H^*$	23.7
34	$COOH^* + H^*$	$CO^* + H_2O^*$	5.6
35	$CO_2^* + OH^*$	$COOH^* + O^*$	26.5
36	$COOH^* + O^*$	$CO_2^* + OH^*$	7.0
37	$CO_2^* + H_2O^*$	$COOH^* + OH^*$	17.5
38	$COOH^* + OH^*$	$CO_2^* + H_2O^*$	11.9
39	$HCOO + 2*$	$HCOO^{**}$	0.0
40	$HCOO^{**}$	$HCOO + 2*$	53.0
41	$CO_2^* + H^*$	$HCOO^{**}$	18.5
42	$HCOO^{**}$	$CO_2^* + H^*$	0.0
43	$CO_2^* + OH^* + *$	$HCOO^{**} + O^*$	36.8
44	$HCOO^{**} + O^*$	$CO_2^* + OH^* + *$	0.0
45	$CO_2^* + H_2O^* + *$	$HCOO^{**} + OH^*$	25.8
46	$HCOO^{**} + OH^*$	$CO_2^* + H_2O^* + *$	3.0

Note. The activation energy is at 300 K with no adsorption of any molecules.

で与えられる. ここに, α_i は分子種 i の固体表面への付着係数, $E_{a,i}$ は吸着の活性化エネルギーである. じっさいには, 実験温度 (1250 - 1450°C) ではどの分子も Pt 表面に衝突したらほとんど吸着する ($\alpha_i \approx 1$). 脱離フラックス $J_{d,i}$ は

$$J_{d,i} = k_{d,i} N_i \tag{5.6}$$

とする. ここに $k_{\mathrm{d},i}$ は脱離定数で, 一般的に

$$k_{\mathrm{d},i} = \nu_{\perp,i}\, \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{d},i}/RT} \tag{5.7}$$

で与えられる. ここに, $\nu_{\perp,i}$ は振動因子, $E_{\mathrm{d},i}$ は脱離の活性化エネルギーである. $\nu_{\perp,i}$ の値は典型的には 10^{12} - 10^{14} s^{-1} で温度に依存する (Mhadeshwar and Vlachos, 2004).

(5.2), (5.3) 式の問題の解を求めるために, $t = 0$ における数密度と吸着濃度を定めなければならない. 反応容器内に流入した H_2 と CO_2 の混合ガスは触媒室を通りガイド管を通じて反応室内へと流出する. 反応室内に流入した瞬間の混合ガスの分子組成は触媒室内のそれに近いと考えられる. したがって, 時刻 t における反応室内の分子組成を計算するために, 初期条件として触媒室内の分子組成 (図 30) がもっとも妥当であると考えられる. また, $t = 0$ では各分子種は Pt 表面上に吸着していないと仮定した. 計算結果をみると, 定常状態で達成される分子の吸着濃度は気相における数密度に影響を及ぼすほど高くはない. 反応室内での分子種 i の滞在時間は V_{cell}/U_i で与えられ, 約 10^{-3} - 10^{-2} 秒であると見積もられる. 以下の数値計算によれば, 10^{-3} 秒もあれば分子組成は定常状態に達する.

図 31 に f = 1/30 (RUN# T-28), 1/10 (#T-31), 1/3 (#T-36) の実験条件に対応する分子種の数密度と吸着濃度を時間の関数で示した. 気相と Pt 表面上での H_2, CO, H_2O, CO_2 の密度はほとんど変化せず, 気相のみの熱力学平衡で予想されるものにほぼ等しい. これらの分子種の存在度は高く, 反応室内では表面反応や吸着・脱離の影響をほとんど受けないことを示唆する. 一方, H, OH, O, O_2 の数密度と吸着濃度は時間の経過とともに増加する. O_2 を除いて, 分子密度は 10^{-3} 秒までには一定値になる. H_2 と O_2 は Pt 表面上で原子同士の反応によって形成してすぐさま脱離するので, 吸着濃度は 0 とした.

H 原子を生成する主な気相反応は反応 2 (H_2 + H) であるが (表 5), この反応のタイムスケールは 10^5 秒と非常に長い. したがって, 反応室内の H 原子は Pt 表面上での H_2 の解離によって生成される. OH は Pt 表面上での H_2O の解離によって生成される. 生成された OH の一部は解離して O と H になる. O_2 は Pt 表面上での O 原子同士の反応によって形成される. Pt 表面上で H_2O が OH + H に解離するエネルギー (17.8 kcal/mol) が OH の解離エネルギー (27.1 kcal/mol) よりも低いので, 表面上では OH は H_2O よりも豊富となる. Pt 表面上では OH が H と O に分解する速度がその逆反応よりも多少速いので, OH よりも O の濃度が増加する. Pt 表面上での反応がはやいため, 一般的に吸着濃度は $t = 10^{-7}$ 秒までには定常状態になる. それに対して, 気相の数密度変化は比較的緩やかである. なぜならば気相での分子同士の衝突率は低く, かつ気相から Pt 表面上に分子が吸着するのも遅いからである. H, OH, O, O_2 の吸着のタイムスケールはそれぞれ, $3.2\cdot10^{-6}$, $1.3\cdot10^{-5}$, $1.3\cdot10^{-5}$, $1.8\cdot10^{-5}$ 秒である. したがって, $t = 10^{-3}$ 秒には気相の数密度は定常状態になる (O_2 は除く). この 10^{-3} 秒は反応室内の分子の滞在時間よりも短いので, 流出

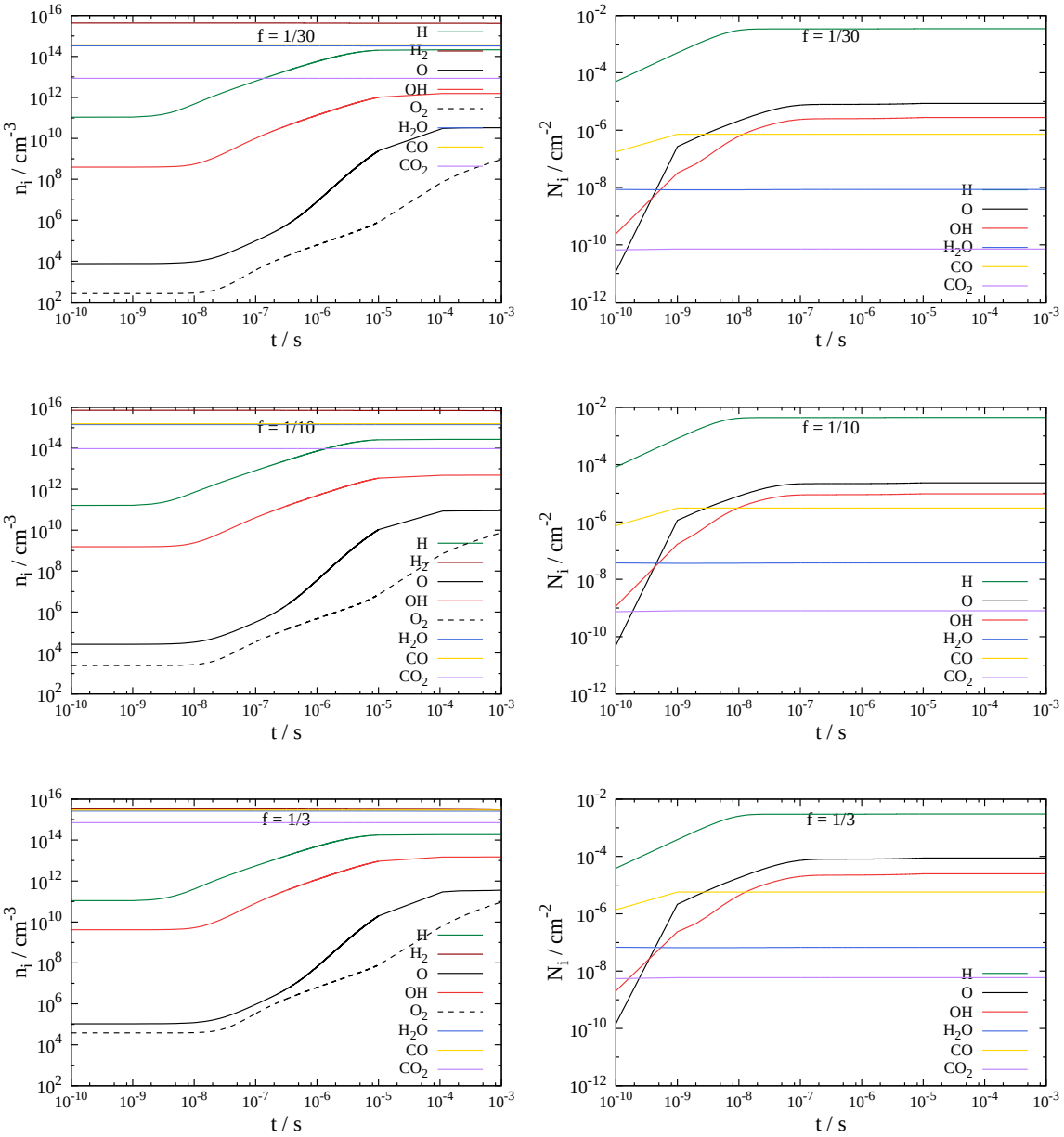

FIGURE 31　Time evolution of the number densities of species i in gas phases (*right*) and on Pt surfaces (*left*) for $f = 1/30$ (*upper*), $f = 1/10$ (*middle*), $f = 1/3$ (*bottom*) at 1400°C.

前に定常状態が保証される. さまざまの実験条件における定常状態 ($t = 10^{-3}$ 秒) での分子種 i の数密度 n_i を表 7 に, 被覆率 θ_i を表 8 に示した. ここで, 被覆率を $\theta_i = N_i/N_{\text{site}}$ と定義し, Pt 単位表面積あたりの吸着サイトの総数 N_{site} は一般的な 10^{15} cm^{-2} の値を採用

TABLE 7 Number density $n_i\,(\mathrm{cm}^{-3})$ of major species i in the gas phase for the experimental conditions at $t = 10^{-3}$ sec and $T = 1400°\mathrm{C}$.

f_{H_2}	f_{CO_2}	H	H_2	O	OH	O_2	H_2O	CO	CO_2	H/H_2	$(H/H_2)_{eq}$
4.90	0.162	9.9(13)	9.3(14)	2.6(10)	1.0(12)	5.0(8)	9.4(13)	1.2(14)	3.4(12)	1.1(-1)	7.6(-3)
9.12	0.301	1.4(14)	1.7(15)	3.2(10)	1.3(12)	7.9(8)	1.6(14)	1.9(14)	5.3(12)	7.8(-2)	5.6(-3)
12.3	0.406	1.6(14)	2.3(15)	3.4(10)	1.4(12)	8.9(8)	2.1(14)	2.4(14)	6.3(12)	6.8(-2)	4.8(-3)
17.0	0.56	1.8(14)	3.1(15)	3.4(10)	1.5(12)	9.4(8)	2.6(14)	3.0(14)	7.5(12)	5.8(-2)	4.2(-3)
22.9	0.756	2.1(14)	4.1(15)	3.3(10)	1.6(12)	9.4(8)	3.2(14)	3.7(14)	8.5(12)	5.1(-2)	3.6(-3)
30.2	0.997	2.4(14)	5.2(15)	3.2(10)	1.6(12)	9.0(8)	3.9(14)	4.3(14)	9.5(12)	4.5(-2)	3.2(-3)
42.7	1.41	2.7(14)	7.0(15)	2.9(10)	1.6(12)	8.2(8)	4.8(14)	5.3(14)	1.1(13)	3.9(-2)	2.8(-3)
60.3	1.99	3.1(14)	9.2(15)	2.6(10)	1.6(12)	7.2(8)	5.9(14)	6.3(14)	1.2(13)	3.4(-2)	2.4(-3)
77.6	2.56	3.4(14)	1.1(16)	2.5(10)	1.6(12)	6.5(8)	6.8(14)	7.1(14)	1.3(13)	3.1(-2)	2.2(-3)
100	3.30	3.8(14)	1.3(16)	2.3(10)	1.6(12)	5.9(8)	7.9(14)	8.0(14)	1.4(13)	2.8(-2)	2.0(-3)
3.72	0.372	8.3(13)	6.5(14)	6.3(10)	2.6(12)	3.1(9)	2.1(14)	2.6(14)	2.3(13)	1.3(-1)	9.0(-3)
6.92	0.692	1.1(14)	1.2(15)	8.8(10)	3.5(12)	5.7(9)	3.6(14)	4.4(14)	3.8(13)	9.4(-2)	6.6(-3)
12.9	1.29	1.6(14)	2.2(15)	1.0(11)	4.2(12)	7.9(9)	6.0(14)	7.1(14)	5.5(13)	7.0(-2)	4.9(-3)
22.9	2.29	2.0(14)	3.8(15)	1.0(11)	4.6(12)	8.5(9)	9.1(14)	1.0(15)	7.3(13)	5.4(-2)	3.8(-3)
45.7	4.57	2.7(14)	6.7(15)	9.0(10)	4.9(12)	8.0(9)	1.4(15)	1.6(15)	9.5(13)	4.0(-2)	2.8(-3)
3.74	1.25	7.5(13)	5.1(14)	1.8(11)	7.9(12)	2.8(10)	5.7(14)	7.1(14)	2.2(14)	1.5(-1)	1.0(-2)
6.92	2.30	1.0(14)	9.4(14)	2.7(11)	1.1(13)	5.2(10)	9.9(14)	1.2(15)	3.5(14)	1.1(-1)	7.4(-3)
12.2	4.07	1.4(14)	1.6(15)	3.3(11)	1.3(13)	8.5(10)	1.6(15)	1.8(15)	4.9(14)	8.5(-2)	5.6(-3)
17.4	5.79	1.6(14)	2.2(15)	3.5(11)	1.4(13)	8.8(10)	2.0(15)	2.3(15)	5.9(14)	7.3(-2)	4.8(-3)
24.4	8.11	1.8(14)	2.9(15)	3.6(11)	1.5(13)	9.5(10)	2.6(15)	2.9(15)	7.0(14)	6.3(-2)	4.2(-3)

[1] The eq subscript refers to the value at equilibrium (Fig. 18).

した.

気相と Pt 表面上での反応を含めたネットワーク計算によれば, すべての実験条件で, 気相中の H と H_2 の数密度比, $n_H/n_{H_2}(= P_H/P_{H_2})$, は気相のみの平衡計算で求めた値 $(n_H/n_{H_2})_{eq}$ よりも 1 桁以上高くなる (表 7 の最後の 2 列の比較). Pt 表面は気相の H 原子濃度を増加させる働きをもつことがわかった. しかし, 気相の n_H/n_{H_2} 比はどの f 値でも, またはどの実験条件でも $(n_H/n_{H_2})_{eq}$ の約 15 倍である. $(n_H/n_{H_2})_{eq}$ の値は表 7 からも明らかなように, P_{H_2} が一定ならば, f 値によらず一定である. したがって, 気相の H 原子濃度は f 値とともに激減することはない.

この計算結果を解析的に検討してみる. Pt 表面上での H 原子の吸着濃度は, H_2 の解離吸着と表面反応：$H^* + H^*$ の釣り合いで決定される. 気相での H 原子の数密度は主に吸着と脱離の釣り合いで決定され, 吸着・脱離平衡がほぼ成立する. もし $T = 1400°\mathrm{C}$, $n_{H_2} = 2.9\cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (実験条件：$f_{H_2} = 24.4$, $f_{CO_2} = 8.11$ cc/min STP) ならば, 解析的に $J_{a,H_2} = 1.7\cdot 10^{20}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$ で $\theta_H = 4.1\cdot 10^{-3}$ と求まる. この値は厳密な計算値 ($3.0\cdot 10^{-3}$; 表 8) とくらべて 30% だけ高い. この値を用いて吸着・脱離平衡から計算される H 原子の数密度は $n_H = 2.5\cdot 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ である. この値は厳密な計算値 ($1.8\cdot 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$; 表 7) とくらべて 30% だけ高い. このように, 気相での H 原子の数密度は Pt 表面上での H_2 の解離吸着と反応：$H^* + H^*$ および吸着・脱離から決まる. したがって, H 原子は O を含む分

TABLE 8 Surface coverage θ_i of major adsorbent i on the Pt metal for the experimental conditions at $t = 10^{-3}$ sec and $T = 1400$°C.

f_{H_2}	f_{CO_2}	H	H_2	O	OH	O_2	H_2O	CO	CO_2
4.90	0.162	1.6(-3)	0	9.8(-6)	1.5(-6)	0	2.5(-9)	2.3(-7)	2.9(-11)
9.12	0.301	2.2(-3)	0	9.6(-6)	2.0(-6)	0	4.3(-9)	3.8(-7)	4.4(-11)
12.3	0.406	2.6(-3)	0	9.3(-6)	2.3(-6)	0	5.4(-9)	4.8(-7)	5.3(-11)
17.0	0.56	3.0(-3)	0	9.0(-6)	2.5(-6)	0	6.9(-9)	6.0(-7)	6.3(-11)
22.9	0.756	3.4(-3)	0	8.6(-6)	2.8(-6)	0	8.5(-9)	7.2(-7)	7.1(-11)
30.2	0.997	3.9(-3)	0	8.2(-6)	3.0(-6)	0	1.0(-8)	8.5(-7)	8.0(-11)
42.7	1.41	4.5(-3)	0	7.7(-6)	3.2(-6)	0	1.3(-8)	1.0(-6)	9.0(-11)
60.3	1.99	5.1(-3)	0	7.3(-6)	3.5(-6)	0	1.5(-8)	1.2(-6)	1.0(-10)
77.6	2.56	5.7(-3)	0	7.0(-6)	3.7(-6)	0	1.8(-8)	1.4(-6)	1.1(-10)
100	3.30	6.2(-3)	0	6.7(-6)	3.9(-6)	0	2.1(-8)	1.6(-6)	1.2(-10)
3.72	0.372	1.4(-3)	0	2.9(-5)	3.7(-6)	0	5.4(-9)	5.0(-7)	2.0(-10)
6.92	0.692	1.9(-3)	0	2.9(-5)	5.1(-6)	0	9.5(-9)	8.6(-7)	3.1(-10)
12.9	1.29	2.6(-3)	0	2.8(-5)	6.7(-6)	0	1.6(-8)	1.4(-6)	4.6(-10)
22.9	2.29	3.3(-3)	0	2.6(-5)	8.0(-6)	0	2.4(-8)	2.0(-6)	6.1(-10)
45.7	4.57	4.4(-3)	0	2.3(-5)	9.6(-6)	0	3.7(-8)	3.0(-6)	8.0(-10)
3.74	1.25	1.2(-3)	0	9.7(-5)	1.1(-5)	0	1.5(-8)	1.4(-6)	1.8(-9)
6.92	2.30	1.7(-3)	0	9.8(-5)	1.5(-5)	0	2.6(-8)	2.3(-6)	2.9(-9)
12.2	4.07	2.2(-3)	0	9.4(-5)	2.0(-5)	0	4.1(-8)	3.6(-6)	4.1(-9)
17.4	5.79	2.6(-3)	0	9.1(-5)	2.2(-5)	0	5.3(-8)	4.6(-6)	5.0(-9)
24.4	8.11	3.0(-3)	0	8.8(-5)	2.5(-5)	0	6.8(-8)	5.7(-6)	5.9(-9)

子種には影響を及ぼされないので, H 原子の分圧は f には依らないことになる.

今回の気相と Pt 表面の両方を考慮した分子濃度の計算結果は重大な問題を提議する. 反応室の気相中の H 原子濃度 n_H は気相のみの $H_2 \rightleftharpoons 2H$ の化学平衡から計算される値と比較して約 15 倍高い. このことは, 気相のみの平衡を仮定して計算した P_H を用いて Fo 表面への H 原子の衝突率を予想することが誤りであることを示唆する. したがって, KH2002 の求めた蒸発速度の実験式は $\log 15 = 1.2$ 桁だけ過大評価していることになる.

のちの議論 (5.3 節) の際に, OH が凝縮に重要な役割をもつことを述べる. そこで, 気相の OH 濃度は Pt 表面上での反応を含めてどのような素反応で決定されるかを以下で定量的に見積もる. Pt 表面上での OH および O の吸着濃度を決定する重要な反応は表面反応：$H^* + O^* \rightleftharpoons OH^* + *$ である. じっさい, 1400°C における Pt 表面上での反応：$OH^* + * \rightarrow H^* + O^*$ と $H^* + O^* \rightarrow OH^* + *$ の速度定数がそれぞれ, $1.4 \cdot 10^{10}\,s^{-1}$, $1.3 \cdot 10^{12}\,s^{-1}$ なので, $\theta_H = 3.0 \cdot 10^{-3}$ (実験条件：$f_{H_2} = 24.4$, $f_{CO_2} = 8.11$ cc/min STP) のとき $N_O/N_{OH} = 3.6$ と解析的に見積もられる. この値はたしかに厳密な計算値 (=3.5) とほぼ一致する (表 8). H 原子の数密度が高まると ($n_H > 10^{13}\,cm^{-3}$), OH は気相で反応 15 ($H + H_2O$) によって形成できるが, それ以上に反応 12 ($H_2 + OH$) によって消費される. 気相での OH の数密度は (5.2) 式で決定されるので, あきらかに $J_{d,OH} > J_{a,OH}$ である. Pt 表面上での反応は $OH^* + * \rightarrow H^* + O^*$ より $H^* + O^* \rightarrow OH^* + *$ のほうがその差 ($= J_{d,OH} - J_{a,OH}$)

だけ速い. OH の脱離のタイムスケール (~ 10^{-7} 秒) とくらべて Pt 表面上での反応のそれ (~ 10^{-10} 秒) が小さいので, OH の吸着濃度は表面反応の釣り合いから決定できる. 定常状態における OH と O の吸着濃度はそれぞれ, 以下のように近似的に決定される.

$$0 = k^{(Pt)}_{H_2O} N_{H_2O} - k^{(Pt)}_{OH} N_{OH} + k^{(Pt)}_{H,O} N_H N_O - k^{(Pt)}_{OH,H} N_{OH} N_H, \tag{5.8}$$

$$0 = k^{(Pt)}_{OH} N_{OH} - k^{(Pt)}_{H,O} N_H N_O. \tag{5.9}$$

上記の実験条件 (T = 1400°C, f_{H_2} = 24.4, f_{CO_2} = 8.11 cc/min STP) の場合を考える. このとき, H と H_2O の被覆率はそれぞれ, $\theta_H = 3.0 \cdot 10^{-3}$ と $\theta_{H_2O} = 6.8 \cdot 10^{-8}$ である (表 8). (5.8), (5.9) 式に基づいて, OH と O の被覆率は $\theta_{OH} = 2.9 \cdot 10^{-5}$, $\theta_O = 1.0 \cdot 10^{-4}$ と求まる. ここに, $H_2O^* + * \rightarrow OH^* + H^*$ と $OH^* + H^* \rightarrow H_2O^* + *$ の速度定数の値としてそれぞれ, $3.6 \cdot 10^{10}\,s^{-1}$ と $2.8 \cdot 10^{10}\,s^{-1}$ を用いた. 解析的に求められた OH と O の被覆率の値は数値的に計算された厳密な値 ($2.5 \cdot 10^{-5}$, $8.8 \cdot 10^{-5}$) と比較するとそれぞれ, 14% と 12% だけ高い. 一方, 気相での反応 12 (H_2 + OH) と吸着のタイムスケールは同程度である (10^{-5} - 10^{-4} 秒). OH の数密度 n_{OH} の値は近似的に

$$0 = -k_{OH,H_2} n_{OH} n_{H_2} - (J_{a,OH} - J_{d,OH}) \frac{A_{cell}}{V_{cell}} \tag{5.10}$$

から計算できる. じっさい, 上記の実験条件における水素分子の数密度は $n_{H_2} = 2.9 \cdot 10^{15}\,cm^{-3}$ で与えられるので, 気相反応 12 の速度定数を用いて (表 5), OH の数密度は $n_{OH} = 1.5 \cdot 10^{13}\,cm^{-3}$ と見積もれる. この値は数値的に求めた値とほぼ一致する. すなわち, 気相の OH 濃度は OH の Pt 表面への吸着・脱離, Pt 表面上の結合・分解反応, さらに気相中での反応の釣り合いで決定される.

5.2.4 気相中の H 原子の枯渇の可能性 - その３. CO の被毒効果

白金を電解液と水素気流に接触させると固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte membrane fuel cells; PEMFCs) における水素電極 (陽極) となることが一般的に知られる. 一方, 電気化学の分野ではさまざまの有機燃料 (メタノール, 天然ガス, ガソリンなど) を利用して水蒸気改質 (steam reforming) による水素ガスの製造がおこなわれる. 水蒸気改質では水素や二酸化炭素だけでなく微量の一酸化炭素が生成される. PEMFC の典型的な作動温度は 100°C 程度と比較的低温であるが, 改質で同時に生成される一酸化炭素の含有量が数 10 ppm もあれば電池性能の低下をもたらす (e.g., Li et al., 2003; Camara et al., 2002; Amphlett et al., 1993). この効果を (白金) 電極触媒に与える CO の被毒 (poisoning) 効果と呼ぶ. 水蒸気改質で生成された水素 (H_2) ガスの酸化は白金表面上での H_2 の解離吸着と, そのあとに生ずる水素イオンと電子との分解の 2 段階プロセスであると考えられている. すなわち, まず H_2 の解離吸着によって Pt 表面上に 2 つの H 原子が付着する ($H_2^* + * \rightarrow 2H^*$). 生成された H 原子は Pt 表面上で酸化して水素イオンと電子とに分解す

る ($H^* \rightarrow H^+ + e^-$). しかし, 一酸化炭素は水素分子と比べて Pt 表面に吸着しやすいことが観測されている. Seebauer et al. (1986) は Pt (111) 面での H_2 と CO の付着確率をさまざまの固体表面温度について測定した. 清浄な Pt (111) 面では, CO の場合 160 - 430 K の温度範囲において付着確率は 5% の誤差で一致し, その値は約 0.9 である. 一方, H_2 の付着確率は温度が 160 - 280 K まで上昇すると 0.06 - 0.09 まで増加する. これより, 改質ガス中に含まれる CO は優先的に空いている Pt 表面の吸着サイトを埋めて, H_2 の解離吸着と酸化反応を妨げる (CO の被毒効果). ちなみに, CO 分子と H 原子の Pt 原子とのあいだの結合エネルギーはそれぞれ, 43 kcal/mol (Yeo et al., 1997), 64 kcal/mol (Poelsema et al., 1981) なので, 常温ではこれらの分子・原子が Pt 表面に吸着したら脱離せずにそのままそこに留まると考えられる. 温度が 200°C 以上では CO の被毒効果の影響は小さいと言われるが (Li et al., 2003), 本研究でおこなわれた実験において Pt 表面の吸着サイトを CO が独占している可能性は否定できない. CO の被毒効果によって H_2 分子は効率的に解離できずに, 充分の H 原子を解離反応によって供給できないかもしれない. この場合, H 原子の分圧を決定する重要な要素の一つは Pt 表面上での CO の吸着濃度あるいは被覆率である.

吸着と脱離の定常状態では, 分子の吸着濃度は固体表面への吸着フラックスとその表面からの脱離フラックスとの釣り合いで決定できる. 分子種 i の吸着フラックス $J_{a,i}$ と脱離フラックス $J_{d,i}$ は一般的に以下のように与えられる. CO の吸着濃度は吸着・脱離平衡で決定される. このとき, CO の吸着と脱離のフラックスはそれぞれ,

$$J_{a,CO} = \alpha_{CO} n_{CO} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{CO}}}, \tag{5.11}$$

$$J_{d,CO} = \nu_{\perp,CO}\, \theta_{CO}\, N_{site}\, e^{-E_{d,CO}/RT} \tag{5.12}$$

で与えられる. (5.11) 式によれば, CO の吸着量をコントロールするパラメータは付着確率である. 付着確率は一般的に温度とともに増加する. 温度 160 - 430 K で $\alpha_{CO} \approx 0.9$ なので (Seebauer et al., 1986), 1000°C 以上の高温度では CO の付着確率は 1 に近いと推測できる. 固体表面を脱離する吸着分子の数フラックスは表面を構成する原子とその分子とのあいだの結合エネルギーと振動因子とによってコントロールされる. Yeo et al. (1997) は熱量測定によって温度 300 K での Pt (111) 面に対する CO の化学吸着エネルギーが 43 ± 2 kcal/mol (1.87 ± 0.09 eV) であることを示した. 吸着エネルギーは吸着サイトごとに異なるが, この値は理論的に計算された結合エネルギーの値 (1.72 - 1.92 eV) とほぼ一致する (Ford et al., 2005). Campbell et al. (1981) は四重極質量分析計を用いて CO/Pt (111) の脱離速度を測定し, 温度 520 - 700 K においてその速度式が (5.12) 式のように表されることを示した. このとき, $\nu_{\perp,CO} = 1.25 \cdot 10^{15}\,s^{-1}$, $E_{d,CO} = 34.9$ kcal/mol である. これらの値を (5.11), (5.12) 式に代入して $J_{a,CO} = J_{d,CO}$ を仮定すると, Pt 表面上での

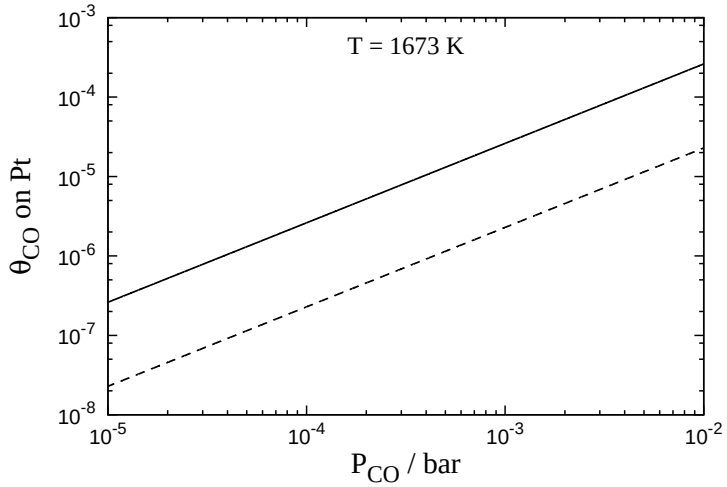

FIGURE 32 Coverage θ_{CO} of CO adsorbate as a function of P_{CO} at 1673 K. Solid and dashed lines represent the best estimate of θ_{CO} expected for pre-exponetial factor $\nu_{\perp,CO}$ = $1.25 \cdot 10^{15}$ s^{-1}, and desorption energies $E_{d,CO}$ = 43 and 34.9 kcal/mol, respectively. Total number N_{site} of site on Pt is assumed to be $1.54 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}.

CO の被覆率 θ_{CO} を求めることができる.

図 32 に 1400°C のときの θ_{CO} の値を P_{CO} の関数として示した. ここで, 総吸着サイト数は白金の格子定数 3.92 Å を用いて $N_{site} = 1.54 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} とした. 図 32 から, θ_{CO} の値は実験圧力範囲内では 10^{-8} - 10^{-5} である. もし H_2 の吸着を阻害する割合が CO の被覆率に等しいとすれば, θ_{CO} の値はかなり低いので被毒効果は効かないかもしれない. しかし, CO が Pt 表面に平行に横たわって吸着を妨げる可能性がある. じっさい, 1 個の CO 分子は Pt 表面のオントップサイトとブリッジサイトに直立して吸着し, C-O, Pt-C 結合長はそれぞれ, d_{C-O} = 1.15 Å, d_{Pt-C} = 1.85 Å である (Ogletree et al., 1986; Lynch and Hu, 2000). O-H の核間距離は d_{OH} = 0.971 Å なので (Herzberg, 1950), Pt 表面上での H 原子に対する CO の最大の支配領域は $\pi(d_{OH} + d_{C-O} + d_{Pt-C})^2$ で与えられる. この値は 49.504 $Å^2$ であり, Pt 原子の断面積 (~ 6.067 $Å^2$) とわずか 8 倍程度しか変わらない. したがって, 実効の被覆率は図の値の 8 倍になるが, それでも被覆率は H_2 の吸着を阻害することはないと考えられる.

5.2.5 Fo 表面上での H 原子と OH 分子の反応の可能性

前項までの議論で, 混合ガス実験において蒸発速度 J_{exp} が激減する原因を究明できなかった. 唯一, intrinsic 凝縮が f 値の増加とともに (J_1 の減少にともなって) J_{exp} の減少する傾向を説明した. しかし, 真の原因は Fo 表面上で H 原子を消費する反応が f 値の増

加とともに卓越するのではないかと予想し, 本節でその可能性を検討する.

混合ガス実験では, H_2 と混合された CO_2 の半数が H_2O になる. したがって, f 値の大きい実験では大量の H_2O が反応室内に存在する. Fo 表面は H_2O を容易に OH + H に解離できることが密度汎関数理論 (DFT; Goumans et al., 2009b; de Leeuw et al., 2010; Asaduzzaman et al., 2013, 2015) と実験 (Vattuone et al., 2013) により示された. H_2O の Fo 表面への解離吸着の活性化エネルギーはわずか 6.5 kcal/mol である (Asaduzzaman et al., 2015). この値は, 温度 1400°C において H_2O の衝突のうち 14% が Fo 表面上に吸着して解離すると概算される値である. このことから, 本実験 (1250 - 1450°C) では H_2O の相当量が Fo 表面上で解離すると期待される. Fo の吸着サイトは, その総数が $1 \cdot 10^{15}\,cm^{-2}$ の (010), (100), (110) 面と, $5 \cdot 10^{14}\,cm^{-2}$ の (001) 面がある (Asaduzzaman et al., 2015). H_2O は Fo の (010) 面でもっとも解離吸着しやすく, その吸着エネルギーは 65 kcal/mol である (Asaduzzaman et al., 2015). DFT によれば, OH は Fo 結晶格子の 2 個の Mg 原子に配位する (Asaduzzaman et al., 2015). この結合は強いので OH は脱離しにくい. 一方, H 原子は Fo 格子の O 原子とゆるく結合する. (010) 面での H 原子の化学吸着エネルギーは 18 kcal/mol (Downing et al., 2013) あるいは 24 kcal/mol (Goumans et al., 2009a) であるとそれぞれ別の計算で見積もられている. したがって, H 原子は OH にくらべて脱離しやすい. その結果, H_2O の解離吸着により Fo 表面上に高濃度の OH が吸着する状態がうまれる (Vattuone et al., 2013).

気相平衡が成立していれば, 気相には H_2 の 10^{-3} - 10^{-2} 倍程度の H 原子が存在する. しかし前項において, 反応室の Pt 表面上での H_2 の解離によって大量の H 原子が気相に放出されるので, 反応室内には H_2 の 10^{-2} - 10^{-1} 倍程度の H 原子が気相に存在することを述べた (表 7 を参照). 気相の H 原子は直接 Fo 表面上に衝突・吸着する. また, 気相に大量に存在する H_2 も Fo 表面に衝突して容易に解離吸着する (Goumans et al., 2009a; Kerkeni and Bromley, 2013). H_2 の解離吸着の活性化エネルギーは 16.2 kcal/mol なので (Goumans et al., 2009a), Fo 表面上に H_2 の解離吸着により供給される H 原子の数と同程度かそれ以上の数の H 原子が気相から H 原子として供給される. H_2 の解離吸着にせよ, H 原子の直接吸着にせよ, Fo 表面上で吸着状態にある H 原子は OH にくらべて Fo 表面との結合がゆるいので脱離しやすいと考えられる. また, Fo 表面上での H 原子同士の結合反応とそれにひき続く H_2 の脱離 ($H^* + H^* \rightarrow H_2 + 2*$) の活性化エネルギーは 11 kcal/mol と低いので (Goumans et al., 2009a), その反応によっても H 原子の H_2 としての脱離が生ずる.

OH は反応性の高いラジカル分子で, 電子を引き抜く酸化力が強い. Fo 表面上に吸着している H 原子と出会えば即座に反応 ($OH^* + H^* \rightarrow H_2O^* + *$) して, その反応で生成された H_2O は Fo 表面上から脱離すると考えられる. この反応は Fo 表面上の H 原子濃度を減少させる. $f(= f_{CO_2}/f_{H_2})$ 値を上昇させれば, Fo 表面上に吸着する OH ラジカルの濃

度が高まり, Fo 表面上の H 原子濃度をさらに減少させるであろう. 実験結果 (図 23) は, f 値の増加にともない蒸発速度 $J_{\rm exp}$ が激減することを示しているが, それは蒸発反応の主役たる Fo 表面上の H 原子濃度が激減することが原因となっていると, 予想することができる. Fo 表面上では, この反応の他に吸着 H 原子を消費する反応：$H^* + H^*$ が生じていると考えられる. この表面反応の活性化エネルギーは 11 kcal/mol (Goumans et al., 2009a) である. 一方, H 原子と OH とのあいだの表面反応：$OH^* + H^* \rightarrow H_2O^* + *$ の活性化エネルギーは 4.3 kcal/mol (Goumans et al., 2009b) である. H と OH の脱離エネルギーがそれぞれ 18 kcal/mol (Downing et al., 2013) と 65 kcal/mol (Asaduzzaman et al., 2015) であることを考慮すると, 混合ガス実験では OH の吸着濃度は H のそれと比較して非常に高いことが予想される. 表面上での反応は吸着濃度に比例するはずなので, 前者の反応 ($H^* + OH^*$) 速度が後者 ($H^* + H^*$) の速度を上回る. したがって, 混合ガス実験 (とくに大きな f 値) での Fo の蒸発速度は専ら気相中の H_2O 濃度で決まると結論される.

5.3 Fo の凝縮メカニズムと凝縮速度の推定

前節まで混合ガス実験における蒸発速度 $J_{\rm exp}$ の議論を深めてきた. そのなかで最も高い可能性として浮上したのは, H_2O の解離吸着による OH が Fo 表面上に吸着する H 原子の量を制限することで蒸発速度 $J_{\rm exp}$ を制御しているらしいことである.

本節では, Fo の凝縮を制御する因子が何であるかを考察する. この問題のヒントは KH2002 の水素圧力 $P_{\rm H_2}$ とサンプル表面積を変えておこなった実験結果である. 図 5 によると, $P_{\rm H_2}$ が高いほど $J_{\rm exp}$ の $\dot{W}$ に対する線形相関の傾きが小さくなる. (2.7) 式から, この傾きは凝縮速度 $J_{\rm B}$ の $\dot{W}$ に対する比例定数 χ に等しく, $P_{\rm H_2}$ の増加が凝縮を抑制する効果をもつと考えることができる. 蒸気分子が Fo 結晶に凝縮するためには, 反応室の気相中に Mg と SiO の他に O を含む分子種が必要である. 水素ガス実験では, O 原子は Fo の蒸発によってのみ供給されるので, Fo の分解で生ずる可能性のある OH, H_2O, O, O_2 が凝縮に関与する分子種の候補である. H 原子により Fo の金属 (Mg, Si) - O 原子間の結合が切断されるので, その結果生ずる分子としては OH と H_2O に絞られる. しかし, 反応室は Mo 金属で出来ているので, 生成した蒸気がその表面で生ずる化学反応によって, その種類と絶対量は変化すると考えられる. KH2002 の実験は, 本研究と比較して低い水素圧力でおこなっており, 反応容器の内径にくらべて分子間の平均自由行程が大きい. そのため, 気相での分子同士の衝突確率は小さく, 反応はもっぱら Mo 容器の内壁表面上で生ずると考えられる. したがって, OH と H_2O 以外も考慮する必要があるかもしれない. H_2O が H_2 または H と反応してその量が減少するとは考えにくい. O, O_2 の可能性は残るとして, OH が H_2 または H と反応して H_2O に変化するならば, $P_{\rm H_2}$ の上昇により反応室内 の OH 濃度が減少するであろう. もし OH が Fo 表面上で Mg または SiO と

結合することで Fo の凝縮が生ずるならば, P_{H_2} の増加は OH を減少させることで凝縮の抑制効果が期待される. それは KH2002 の結果を支持する. 以下, この可能性について考察する.

5.2.3 節でおこなった H_2 と CO_2 の混合ガスに関する気相と Pt 表面上での反応のネットワーク計算を, 純粋水素を用いた KH2002 の実験条件に適用する. その大前提は, KH2002 で使用した反応容器の材料である Mo と本研究の Pt80Rh20 (計算では純粋の Pt 金属を仮定) の表面上における諸々の反応速度や吸着・脱離エネルギーが等しいと仮定することである. その理由は, Mo に関するそれらのデータが非常に不足していることだが, Mo と Pt でいくつか比較できる値に関しては大差ない.

気相での OH の数密度を決定する反応が本研究と KH2002 の実験で同じであると仮定して, 先に述べた考察 (5.2.3 項) から同様に KH2002 の実験での n_{OH} の値を求めることができる. その計算結果を実験結果とともに表 9 にまとめた. SiO に対して OH の数密度は 16 倍から 1100 倍小さいことから, Fo の凝縮は気相から Fo 表面への OH の吸着によって律速されている可能性がある. Fo 表面への OH の衝突フラックス $J_{coll,OH}$ と凝縮速度 J_B とを比較すると, $J_B/J_{coll,OH}$ = 0.6 - 36 であり, 高温度の 1400°C と 1500°C ではこの比は 1 に近い. 計算に用いた諸量の精度や Pt のデータの Mo への流用などを考慮すると悪くない一致である. このことは, OH が気相から供給されて Fo の凝縮が制御されていると考えることができる. この比が 1 を超えることはある程度説明がつく. 前節において H_2O は Fo 表面上に吸着して容易に OH と H に解離することを述べた. Fo 表面上での H_2O の解離吸着により生じた OH が Fo の凝縮に使われる可能性がある. 表 9 によれば H_2O の数密度は OH のそれよりも 10 - 1000 倍高いので, Fo 表面での H_2O の解離吸着の活性化エネルギー (6.5 kcal/mol) を考慮すると, 高温度では OH と H_2O の Fo 表面への吸着フラックスは同程度であるが, 低温度では, Mo 表面で H_2O は解離しづらく, H_2O のほうが 2 桁ほど高いと見積もられる. 低温度ほど $J_B/J_{coll,OH}$ 比が高くなるのは, H_2O の寄与が OH にくらべて大きくなるからかもしれない.

本研究の混合ガス実験でも凝縮が起きているはずである. KH2002 と本研究の水素ガス実験では O を含む分子種は Fo の蒸発から供給されるのみであり, 気相中の OH の数密度は SiO の 1/10 - 1/1000 程度しかない (KH2002 のデータを使った計算値; 表 9). 水素ガス実験では, $J_B \approx J_{coll,OH}$ から OH の衝突率が蒸気の Fo への凝縮速度を制御していると推測できたが, それは SiO が大量に蒸気中にあるので SiO の衝突が凝縮を律速しないためと考えることもできる. 一方, 混合ガス実験では気相中の OH の数密度は SiO のそれよりも 10 - 100 倍高い. また H_2O 分子の解離吸着による OH の寄与も大きい. この場合 OH 過剰なので, OH が蒸気の Fo への凝縮に不可欠な要素であることに変わりなくても, 凝縮を律速するのはより密度の少ない SiO 分子であろうと推測できる. したがって SiO 分子の Fo 表面への衝突フラックス $J_{coll,SiO}$ が, 凝縮フラックスの可能な最大値を与

TABLE 9 Summary of experimental and numerical results in the experimetal condition for Kuroda and Hashimoto (2002).

T	$\bar{A}$	n_{H_2}	J_{exp}	J_F	J_B	n_H	n_{SiO}	n_{H_2O}	n_{OH}	$J_B/J_{coll,OH}$
1500	1.05	7.9(14)	7.66(15)	1.43(16)	6.60(15)	3.5(14)	3.5(12)	6.7(12)	2.2(11)	0.8
1500	0.73	7.9(14)	8.34(15)	1.43(16)	5.92(15)	3.5(14)	2.6(12)	5.1(12)	1.7(11)	1.0
1500	0.46	7.9(14)	9.93(15)	1.43(16)	4.33(15)	3.5(14)	2.0(12)	3.8(12)	1.2(11)	0.9
1500	0.24	7.9(14)	1.18(16)	1.43(16)	2.49(15)	3.5(14)	1.2(12)	2.4(12)	7.8(10)	0.9
1500	0.12	7.9(14)	1.29(16)	1.43(16)	1.38(15)	3.5(14)	6.9(11)	1.3(12)	4.3(10)	0.9
1500	0.06	7.9(14)	1.37(16)	1.43(16)	5.26(14)	3.5(14)	3.8(11)	7.4(11)	2.4(10)	0.6
1400	1.09	8.0(14)	2.40(15)	3.95(15)	1.55(15)	1.3(14)	1.2(12)	2.2(12)	2.1(10)	2.0
1400	0.72	8.0(14)	2.72(15)	3.95(15)	1.23(15)	1.3(14)	8.8(11)	1.7(12)	1.6(10)	2.1
1400	0.44	8.0(14)	3.27(15)	3.95(15)	6.73(14)	1.3(14)	6.5(11)	1.2(12)	1.2(10)	1.6
1400	0.25	8.0(14)	3.24(15)	3.95(15)	7.03(14)	1.3(14)	3.7(11)	7.1(11)	6.6(9)	2.9
1400	0.12	8.0(14)	3.70(15)	3.95(15)	2.45(14)	1.3(14)	2.0(11)	3.9(11)	3.7(9)	1.9
1400	0.07	8.0(14)	3.86(15)	3.95(15)	9.11(13)	1.3(14)	1.2(11)	2.3(11)	2.2(9)	1.2
1300	1.08	8.3(14)	4.05(14)	6.40(14)	2.35(14)	4.3(13)	2.0(11)	3.9(11)	8.9(8)	7.6
1300	0.72	8.3(14)	4.71(14)	6.40(14)	1.69(14)	4.3(13)	1.6(11)	3.0(11)	6.9(8)	7.0
1300	0.44	8.3(14)	4.92(14)	6.40(14)	1.48(14)	4.3(13)	1.0(11)	1.9(11)	4.5(8)	9.5
1300	0.25	8.3(14)	5.22(14)	6.40(14)	1.18(14)	4.3(13)	6.1(10)	1.2(11)	2.7(8)	12.5
1300	0.13	8.3(14)	6.29(14)	6.40(14)	1.07(13)	4.3(13)	3.7(10)	7.1(10)	1.6(8)	1.9
1300	0.06	8.3(14)	6.33(14)	6.40(14)	6.42(12)	4.3(13)	1.8(10)	3.5(10)	8.1(7)	2.3
1200	1.03	8.5(14)	8.64(13)	9.75(13)	1.11(13)	1.2(13)	4.3(10)	8.1(10)	3.8(7)	8.6
1200	0.71	8.5(14)	7.66(13)	9.75(13)	2.09(13)	1.2(13)	2.6(10)	5.0(10)	2.3(7)	26.5
1200	0.45	8.5(14)	8.60(13)	9.75(13)	1.15(13)	1.2(13)	1.8(10)	3.5(10)	1.6(7)	20.8
1200	0.24	8.5(14)	1.07(14)	9.75(13)	-9.03(12)	1.2(13)	1.2(10)	2.3(10)	1.1(7)	—
1200	0.14	8.5(14)	9.42(13)	9.75(13)	3.29(12)	1.2(13)	6.1(9)	1.2(10)	5.5(6)	17.8
1200	0.07	8.5(14)	9.39(13)	9.75(13)	3.59(12)	1.2(13)	3.3(9)	6.3(9)	2.9(6)	36.4
1400	1.07	2.4(15)	4.88(15)	6.72(15)	1.84(15)	2.2(14)	2.4(12)	4.5(12)	1.8(10)	2.8
1400	0.71	2.4(15)	5.22(15)	6.72(15)	1.50(15)	2.2(14)	1.7(12)	3.2(12)	1.3(10)	3.3
1400	0.43	2.4(15)	5.61(15)	6.72(15)	1.11(15)	2.2(14)	1.1(12)	2.1(12)	8.2(9)	3.8
1400	0.24	2.4(15)	6.29(15)	6.72(15)	4.28(14)	2.2(14)	6.8(11)	1.3(12)	5.2(9)	2.3
1400	0.10	2.4(15)	6.55(15)	6.72(15)	1.71(14)	2.2(14)	2.8(11)	5.3(11)	2.1(9)	2.2
1400	0.07	2.4(15)	6.55(15)	6.72(15)	1.71(14)	2.2(14)	1.9(11)	3.7(11)	1.5(9)	3.2
1400	1.07	2.7(14)	1.16(15)	2.13(15)	9.75(14)	7.5(13)	5.6(11)	1.1(12)	2.0(10)	1.4
1400	0.70	2.7(14)	1.26(15)	2.13(15)	8.72(14)	7.5(13)	4.0(11)	7.6(11)	1.4(10)	1.7
1400	0.42	2.7(14)	1.54(15)	2.13(15)	5.90(14)	7.5(13)	2.9(11)	5.6(11)	1.0(10)	1.6
1400	0.24	2.7(14)	1.71(15)	2.13(15)	4.23(14)	7.5(13)	1.8(11)	3.5(11)	6.5(9)	1.8
1400	0.12	2.7(14)	1.99(15)	2.13(15)	1.49(14)	7.5(13)	1.1(11)	2.1(11)	3.8(9)	1.1
1400	0.05	2.7(14)	2.09(15)	2.13(15)	4.62(13)	7.5(13)	5.0(10)	9.6(10)	1.8(9)	0.7

Note. T: temperature (°C), $\bar{A}$: mean sample surface area before and after the experiment, J_i: reaction rates ($cm^{-2}\ s^{-1}$), n_i: number densities (cm^{-3}).

える. しかしあくまでも最大値を与えるのみであり, 真の凝縮フラックスは不明である. このように, 混合ガス実験において凝縮速度を決定できなかった原因は, OH が凝縮のみならず, Fo 表面上の H 原子を減少させることにより蒸発をも制御するという二面性をもつことによる, と言える. 最後に, 実験で観測される J_{exp} は正味の蒸発フラックスなので, Fo 表面を脱離する真の蒸発フラックスの最大値は, $J_{exp} + J_{coll,SiO}$ となる. この場合も可能な最大値を与えるのみである.

6 結論

本研究では, 原始惑星系円盤の物理条件におけるフォルステライト (Fo: Mg_2SiO_4) の蒸発と凝縮のメカニズムと反応速度を明らかにするために, H_2-Mg_2SiO_4 系および H_2-CO_2-Mg_2SiO_4 系の速度論的反応実験をおこなった. H_2-Mg_2SiO_4 系の実験では, 蒸発反応を H 原子が, 凝縮反応を OH 分子が制御していることがわかった. 先行研究 (Kuroda and Hashimoto, 2002) と本研究における蒸発の活性化エネルギーの違い (86.5 vs. 69.7 kcal/mol) については, 反応容器または触媒の違いによる H_2 の解離吸着と H 原子の脱離エネルギーの違いが原因と結論される.

H_2-CO_2-Mg_2SiO_4 系の実験では, 酸素が多いほど蒸発速度は減少した. その原因として 3 つの可能性を検討した. (1) Fo 蒸気分子の intrinsic (内的) 凝縮の可能性. (2) 反応容器表面の効果としての気相中の H 原子の枯渇. (3) Fo 表面上での H 原子と OH 分子の反応の可能性. 検討の結果, 第 2 の可能性は否定された. 残った第 1 と第 3 の可能性はどちらも Fo 表面上での反応機作に関わる. いずれも Fo 表面上に吸着する OH 分子が主体であり, 第 1 の可能性では凝縮速度のみを制御し, 第 3 の可能性では蒸発と凝縮の両プロセスを制御するダブルエージェントとして機能するはずである. いずれも混合ガス中に大量に存在する H_2O 分子の解離吸着が根本的要素と考えられる.

今回の H_2-CO_2-Mg_2SiO_4 系の実験では, 凝縮速度を決定できなかった. その原因は, 凝縮と蒸発の両方に関わる OH を過剰に供給したことにある. しかしこの場合, 凝縮速度の可能な最大値を蒸気中の SiO 分子の Fo 表面への衝突率 $J_{coll,SiO}$ から計算することができる.

以上のことから, 宇宙空間にあまねく存在する原子・分子の中, 濃度は低くても非常に反応性に富む H ラジカルと OH ラジカルが, 惑星の主要岩石成分のマグネシウム・ケイ酸塩の表面に吸着し反応することで, 惑星源材料の安定性を決定することが初めて明らかとなった. さらに岩石成分へのラジカル吸着反応が, 地球型惑星の水の起源の問題において極めて重要な鍵となりうる可能性を実験的に初めて提示した.

謝辞

本研究を進めるにあたり, 実験の取り組み方から研究に対する姿勢に至るまでの研究全般におけるご指導を賜りました橋元明彦先生には心より感謝申し上げます. 研究を通じて活発な議論にお付き合い頂いた倉本圭先生には感謝してもしつくせません. 本論文審査の副査をお引き受け頂いた石渡正樹先生と香内晃先生に御礼申し上げます. また, 本論文を作成するにあたり, 山本哲生先生から丁寧かつ熱心なご指導を賜りました. 北海道

大学の SEM-EDS 分析の際に中埜夕希氏に手助け頂きました. ここにすべての感謝の意を表します.

補遺 A　分子間の平均自由行程

反応室内で Fo の蒸発で生ずる SiO と, もっとも主要な分子である H_2 との異種分子間衝突における平均自由行程 λ は分子運動論から

$$\lambda = \frac{1}{n_{H_2}\sigma} = 1.45\left(\frac{10^{-4}\,\mathrm{bar}}{P_{H_2}}\right)\left(\frac{T}{1673\,\mathrm{K}}\right)\left(\frac{1.59\cdot10^{-15}\,\mathrm{cm}^2}{\sigma}\right)\mathrm{cm} \tag{A.1}$$

で与えられる (Moore, 1972). ここに, n_{H_2} は H_2 の数密度, σ は SiO と H_2 とのあいだの有効衝突断面積である. SiO と H_2 の核間距離はそれぞれ, d_{SiO} = 1.51 Å, d_{H_2} = 0.742 Å である (Herzberg, 1950). 分子を剛体球とみなすと, $\sigma = \pi(d_{SiO} + d_{H_2})^2 = 1.59\cdot10^{-15}\,\mathrm{cm}^2$ である. 図 33 に H_2 とのあいだの SiO の平均自由行程 λ を H_2 の分圧 P_{H_2} の関数で示した. 実験圧力範囲 (10^{-4} - 10^{-2} bar) では, λ の値はつねに反応容器の直径 d_{cell} (= 2.4 cm) よりも小さい. したがって, Fo 蒸気は出口導管から流出する前に反応室内の分子・原子と多数回衝突する. 蒸気以外の分子・原子同士のあいだでも (平均自由行程に応じて) とうぜん多数回衝突する. これらの衝突はおのおのに衝突する分子・原子ペアに応じた反応確率で反応を促すであろう.

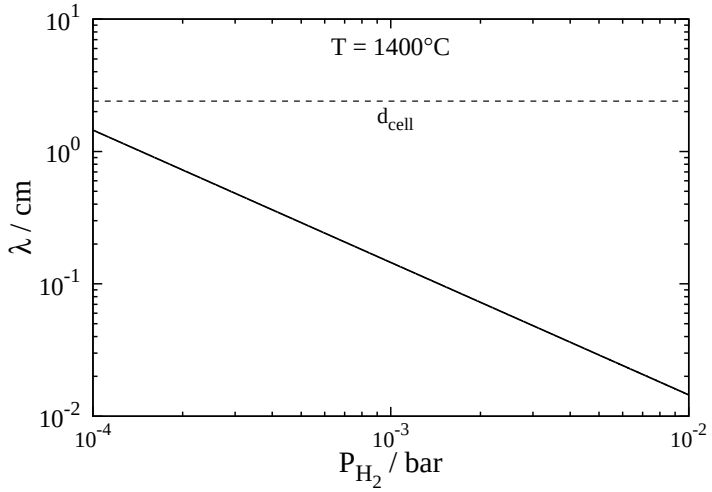

FIGURE 33　Mean free path λ of SiO in terms of H_2 collision at 1400°C.

REFERENCE

Amphlett, J. C., R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, R. R. Roberge, and A. Rodrigues, "The Effect of Carbon Monoxide Contamination on Anode Efficiecy in PEM Fuel Cells," *PREPRINTS OF PAPERS-AMERICAN CHEMICAL SOCIETY DIVISION FUEL CHEMISTRY*, 1993, *38*, 1477–1477.

Anders, E. and N. Grevesse, "Abundances of the elements: Meteoritic and solar," *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 1989, *53*, 197–214.

Asaduzzaman, A., K. Muralidharan, and J. Ganguly, "Incorporation of water into olivine during nebular condensation: Insights from density functional theory and thermodynamics, and implications for phyllosilicate formation and terrestrial water inventory," *Meteoritics & Planetary Science*, 2015, *50*, 578–589.

_ , S. Laref, P. A. Deymier, K. Runge, H.-P. Cheng, K. Muralidharan, and M. J. Drake, "A first-principles characterization of water adsorption on forsterite grains," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2013, *371*, 20110582.

Asplund, M., N. Grevesse, and S. A. Jacques, "The solar chemical composition," *Nuclear Physics A*, 2006, *777*, 1–4.

Boss, A. P., "Temperatures in Protoplanetary Disks," *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1998, *26*, 53–80.

Bouwman, J., G. Meeus, A. de Koter, S. Hony, C. Dominik, and L. B. F. M. Waters, "Processing of silicate dust grains in Herbig Ae/Be systems," *Astronomy & Astrophysics*, 2001, *375*, 950–962.

_ , Th. Henning, L. A. Hillenbrand, M. R. Meyer, I. Pascucci, J. Carpenter, D. Hines, J. S. Kim, M. D. Silverstone, D. Hollenbach, and S. Wolf, "The Formation and Evolution of Planetary Systems: Grain Growth and Chemical Processing of Dust in T Tauri Systems," *The Astrophysical Journal*, 2008, *683*, 479–498.

Brearley, A. J. and R. H. Jones, "Chondritic meteorites," in "Planetary Materials," Vol. 36, Mineralogy Society of America, 1998, pp. 3–01–3–398.

Calvet, N., A. Patino, G. C. Magris, and P. D'Alessio, "Irradiation of accretion disks around young objects. I - Near-infrared CO bands," *The Astrophysical Journal*, 1991, *380*, 617–630.

_ , P. D'Alessio, L. Hartmann, D. Wilner, A. Walsh, and M. Sitko, "Evidence for a Developing Gap in a 10 Myr Old Protoplanetary Disk," *The Astrophysical Journal*, 2002, *568*, 1008–1016.

Camara, G. A., E. A. Ticianellia, S. Mukerjee, S. J. Lee, and J. McBreen, "The CO Poisoning Mechanism of the Hydrogen Oxidation Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, *149*, A748–A753.

Campbell, C. T., G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, "A molecular beam investigation of the interactions of CO with a Pt(111) surface," *Surface Science*, 1981, *107*, 207–219.

Cassen, P. and A. Moosman, "On the formation of protostellar disks," *Icarus*, 1981, *48*, 353–376.

Chase, M. W. Jr., C. A. Davies, J. R. Jr. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, "JANAF Thermodynamical Table (3rd. edition)," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1985, *14*, Suppl. 1.

Chiang, E. I. and P. Goldreich, "Spectral Energy Distributions of T Tauri Stars with Passive Circumstellar Disks," *The Astrophysical Journal*, 1997, *490*, 368–376.

D'Alessio, P., J. Cantó, N. Calvet, and S. Lizano, "Accretion Disks around Young Objects. I. The Detailed Vertical Structure," *The Astrophysical Journal*, 1998, *500*, 411–427.

_ , N. Calvet, L. Hartmann, S. Lizano, and J. Cantó, "Accretion Disks around Young Objects. II. Tests of Well-mixed Models with ISM Dust," *The Astrophysical Journal*, 1999, *527*, 893–909.

Davis, A. M., A. Hashimoto, R. N. Clayton, and T. K. Mayeda, "Isotope mass fractionation during Mg_2SiO_4," *Nature*, 1990, *347*, 655–658.

de Leeuw, N. H., C. R. A. Catlow, H. E. King, A. Putnis, K. Muralidharan, P. Deymier, M. Stimpfld, and M. J. Drake, "Where on Earth has our water come from ?," *The Royal Society of Chemistry*, 2010, *46*, 8923–8925.

Downing, C. A., B. Ahmady, C. R. A. Catlow, and N. H. de Leeuw, "The interaction of hydrogen with the surfaces of Mg and Fe olivine as models for interstellar dust grains: a density functional theory study," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2013, *371*, 20110592.

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

Ebel, D. S. and L. Grossman, "Condensation in dust-enriched systems," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, *64*, 339–366.

Ford, D. C., Y. Xu, and M. Mavrikakis, "Atomic and molecular adsorption on Pt (111)," *Surface Science*, 2005, *587*, 159–174.

Fukai, Y., H. Uchida, and K. Tanaka, 水素と金属—次世代への材料学 *(*材料学シリーズ*)*, 内田老鶴圃, 1998.

Gillett, F. C., W. J. Forrest, K. M. Merrill, B. T. Soifer, and R. W. Capps, "The 8-13

micron spectra of compact H II regions," *The Astrophysical Journal*, 1975, *200*, 609–620.

Glover, S. C. O. and D. W. Savin, "Is H^{+3} cooling ever important in primordial gas?," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2009, *393*, 911–948.

Goumans, T. P. M., C. R. A. Catlow, and W. A. Brown, "Formation of H_2 on an olivine surface: a computational study," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2009, *393*, 1403–1407.

_ , _ , _ , J. Kästner, and P. Sherwood, "An embedded cluster study of the formation of water on interstellar dust grains," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, *11*, 5431–5436.

Grevesse, M., M. Asplund, and J. A. Sauval, "The Solar Chemical Composition," *Space Science Review*, 2007, *130*, 105.

Grossman, L., "Condensation in the primitive solar nebula," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, *36*, 597–619.

Hashimoto, A., "Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula," *Nature*, 1990, *347*, 53–55.

_ , "Absolute Reaction Rates of Hydrogen with Condensed Phases in the Nebula," *Meteoritics & Planetary Science*, 1998, *33*, A65.

_ , "Chemical and isotopic fractionations in primordial nebula," *Yusejin (in Japanese)*, 1999, *8*, 266–282.

Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company Inc., 1950.

Hirth, J. P. and G. M. Pound, *Condensation and evaporation*, Pergamon Press Oxford, 1963.

Honda, M., H. Kataza, Y. K. Okamoto, T. Miyata, S. Yamashita T. Sako, S. Takubo, and T. Onaka, "Detection of crystalline silicates around the T Tauri star HEN 3-600A," *The Astrophysical Journal*, 2003, *585*, 59–63.

_ , _ , _ , T. Yamashita, M. Min, T. Miyata, S. Sako, T. Fujiyoshi, I. Sakon, and T. Onaka, "SUBARU/COMICS study on silicate dust processing around young low-mass stars," *The Astrophysical Journal*, 2006, *646*, 1024–1037.

Hood, L. L. and M. Horanyi, "The nebular shock wave model for chondrule formation - One-dimensional calculations," *Icarus*, 1993, *106*, 179–189.

Jarosewich, E., J. A. Nelen, and J. A. Norberg, "Corrections," *Geostandards Newsletter*, 1980, *4*, 257–258.

Kemper, F., W. J. Vriend, and A. G. G. M. Tielens, "The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium," *The Astrophysical Journal*, 2005, *609*, 826–837.

Kerkeni, B. and S. T. Bromley, "Competing mechanisms of catalytic H_2 formation and dissociation on ultrasmall silicate nanocluster dust grains," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2013, *435*, 1486–1492.

Kessler-Silacci, J., J.-C. Augereau, C. P. Dullemond, V. Geers, F. Lahuis, II Evans N. J., E. F. van Dishoeck, G. A. Blake, A. C. A. Boogert, J. Brown, J. K. Jørgensen, and K. M. Knez C. Pontoppidan, "c2d Spitzer IRS spectra of disks around T Tauri stars. I. Silicate emission and grain growth," *The Astrophysical Journal*, 2006, *639*, 275–291.

Knudsen, M., "Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsstrmung der Gase durch Röhren," *Annalen der Physik*, 1909, *1*, 75–130.

Kuroda, D. and A. Hashimoto, "The reaction of forsterite with hydrogen-its apparent and real temperature dependences," *Antarctic Meteorite Research*, 2002, *15*, 152–164.

Laidler, K. J. and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw Hill, 1941.

Larimer, J. W., "Chemical fractionations in meteorites—I. Condensation of the elements," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, *31*, 1215–1238.

_ **and E. Anders**, "Chemical fractionations in meteorites—II. Abundance patterns and their interpretation," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, *31*, 1239–1270.

_ **and** _ , "Chemical fractionations in meteorites - III. Major element fractionations in chondrites," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1970, *34*, 367–387.

Li, Q., R. He, Ji-An. Gao, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "TheCOPoisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C," *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, *150*, A1599–A1605.

Lodders, K., "Solar system abundances and condensation temperatures of the elements," *The Astrophysical Journal*, 2003, *591*, 1220–1247.

_ **and B. Fegley**, *The planetary scientist's companion*, Oxford University Press, 1998.

Lommen, D., C. M. Wright, S. T. Maddison, J. K. Jørgensen, T. L. Bourke, E. F. van Dishoeck, A. Hughes, D. J. Wilner, M. Burton, and H. J. van Langevelde, "Investigating grain growth in disks around southern T Tauri stars at millimetre wavelengths," *Astronomy and Astrophysics*, 2007, *462*, 211–220.

Lord, H. C., "Molecular Equilibria and Condensation in a Solar Nebula and Cool Stellar Atmospheres," *Icarus*, 1965, *4*, 279–288.

Lynch, M. and P. Hu, "A density functional theory study of CO and atomic oxygen chemisorption on Pt(111)," *Surface Science*, 2000, *107*, 1–14.

Lynden-Bell, D. and J. E. Pringle, "The evolution of viscous discs and the origin of the nebular variables," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 1974, *168*, 603–637.

McElroy, D., C. Walsh, A. J. Markwick, M. A. Cordiner, K. Smith, and T. J. Millar, "The UMIST database for astrochemistry 2012," *Astronomy and Astrophysics*, 2013, *550*, A36.

Mhadeshwar, A. B. and D. G. Vlachos, "Microkinetic Modeling for Water-Promoted CO Oxidation, Water − Gas Shift, and Preferential Oxidation o CO on Pt," *The Journal of Physical Chemistry*, 2004, *108*, 15246–15258.

Miura, H. and T. Nakamoto, "A shock-wave heating model for chondrule formation II. Minimum size of chondrule precursors," *Icarus*, 2005, *175*, 289–304.

_ , _ , and H. Susa, "A Shock-Wave Heating Model for Chondrule Formation: Effects of Evaporation and Gas Flows on Silicate Particles," *Icarus*, 2002, *160*, 258–270.

Moore, W. J., *Physical chemistry*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.

Nagahara, H. and K. Ozawa, "Evaporation of forsterite in H_2 gas," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, *60*, 1445–1459.

Natta, A., L. Testi, R. Neri, D. S. Shepherd, and D. J. Wilner, "A search for evolved dust in Herbig Ae stars," *Astronomy and Astrophysics*, 2004, *416*, 179–186.

Neufeld, D. A. and D. J. Hollenbach, "Dense molecular shocks and accretion onto protostellar disks," *Astrophysical Journal*, 1994, *428*, 170–185.

Nichols, R. H. Jr., G. J. Wasserburg, and R. T. Grimley, "Evaporation of forsterite: Identification of gas-phase species via Knudsen cell mass spectrometry," *Lunar and Planetary science*, 1995, *XXVI*, 1047–1048.

Ogletree, D. F., M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai, "LEED intensity analysis of the structures of clean Pt(111) and of CO adsorbed on Pt(111) in the c(4x2) arrangement," *Surface Science*, 1986, *173*, 351–365.

Paule, R. C. and J. L. Margrave, "Free-evaporation and efusion techniques.," in "The Characterization of High- Temperature Vapors (Tucson)," John Wiley & Sons (New York), 1967, pp. 130–151.

Poelsema, B., G. Mechtersheimer, and G. Comsa, "The interaction of hydrogen with platinum(s)-9(111)×(111) studied with helium beam diffraction," *Surface Science*, 1981, *111*, 519–544.

Pringle, J. E., "Accretion discs in astrophysics," *Annual review of astronomy and astrophysics*, 1981, *19*, 137–162.

Roche, P. F. and D. K. Aitken, "An investigation of the interstellar extinction. I - Towards dusty WC Wolf-Rayet stars," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 1984, *208*, 481–492.

Rodmann, J., Th. Henning, C. J. Chandler, L. G. Mundy, and D. J. Wilner, "Large dust

particles in disks around T Tauri stars," *The Astrophysical Journal*, 2006, *446*, 211–221.

Seebauer, E. G., A. C. F. Kong, and L. D. Schmidt, "Adsorption and desorption of NO, CO, and H_2 on Pt (111): Laser-induced thermal desorption studies," *Surface Science*, 1986, *176*, 134–156.

Takigawa, A., S. Tachibana, H. Nagahara, K. Ozawa, and M. Yokoyama, "Anisotropy of evaporation of forsterite and its implication for dust formation conditions in circumstellar environments," *The Astrophysical Journal*, 2009, *707*, L97–L101.

Testi, L., A. Natta, D. S. Shepherd, and D. J. Wilner, "Large grains in the disk of CQ Tau," *Astronomy and Astrophysics*, 2003, *403*, 323–328.

Tsuchiyama, A., T. Takahashi, and S. Tahibana, "Evaporation rates of forsterite in the system $Mg_2SiO_4 - H_2$," *Mineralogical Journal*, 1998, *20*, 113–126.

van Boekel, R., M. Min, Ch. Leinert, L. B. F. M. Waters, A. Richichi, O. Chesneau, C. Dominik, W. Jaffe, A. Dutrey, U. Graser, Th. Henning, J. de Jong, R. Köhler, A. de Koter, B. Lopez, F. Malbet, S. Morel, F. Paresce, G. Perrin, Th. Preibisch, F. Przygodda, M. Schöller, and M. Wittkowski, "The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks," *Nature*, 2004, *432*, 479–482.

Vattuone, L., M. Smerieri, L. Savio, A. M. Asaduzzaman, K. Muralidharan, M. J. Drake, and M. Rocca, "Accretion disc origin of the Earth's water," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2013, *371*, 20110585.

Wood, J. A., "Chondritic Meteorites and the solar nebula," *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1988, *16*, 53–72.

_ , "Processing of chondritic and planetary material in spiral density waves in the nebula," *Meteoritics & Planetary Science*, 1996, *31*, 641–645.

_ **and A. Hashimoto**, "Mineral equilibrium in fractionated nebular systems," *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 1993, *57*, 2377–2388.

Yeo, Y. Y., L. Vattuone, and D. A. King, "Calorimetric heats for CO and oxygen adsorption and for the catalytic CO oxidation reaction on Pt 111," *The Journal of Chemical Physics*, 1997, *106*, 392–401.