

メゾスコピック領域で起こる結晶化初期過程の解明に向けて

木村 勇気 (北大), 石塚 紳之介 (北大), 田中 今日子 (北大), 左近 樹 (東大), 竹内 伸介 (JAXA), 稲富 裕光 (JAXA),

Initial processes of crystallization in mesoscopic region

Yuki Kimura, Shinnosuke Ishizuka, Kyoko Tanaka, Itsuki Sakon, Shinsuke Takeuchi, Yuko Inatomi*

*Institute of Low Temperature Science, Hokkaido Univ., Sapporo, 060-0819

E-Mail: ykimura@lowtem.hokudai.ac.jp

Abstract: The crystallization process in the classical model progresses by incorporation of single growth unit into a crystal or its embryo. In contrast to the classical view, recently, non-classical models, such as a crystallization process by aggregation of pre-nucleation clusters or via phase transition from a metastable precursor, have been proposed. In order to understand the nucleation process, we started several projects developing noble techniques using transmission electron microscope, multi-wavelength interferometer and in-situ infrared spectroscopy. Here, we focused on an approach based on microgravity experiments.

Key words: Cosmic dust, Sounding rocket, nucleation, nanoparticle

1. はじめに

結晶成長は、環境相中の成長ユニットが集まって結晶核が発生する核生成過程と、その後の成長過程に分けられる。当該領域における長年の研究で、後者の結晶成長過程に関する理解は相当深まってきた。一方、その初期過程である核生成は、そのサイズと時間のスケールが小さいことから、直接観察が難しく、その理解は限定的である。

“核生成”は原子や分子などの成長ユニットが集合して粒子を形成することでおこり、生成粒子の結晶構造や晶癖（形）、サイズや数密度などを決めるため、そのメカニズムの理解は物質形成において決定的に重要である。しかし、19世紀に Gibbs (1876)が熱力学的考察を元に古典的モデルを提唱した後、21世紀の今も核生成の物理、化学過程に関する詳細は理解されていない。核生成理論も未熟で、例えば生成粒子数（核生成率）の理論予測は、実験やモンテカルロ、分子動力学 (MD) 計算と桁で合わない。一方で、最近の実験手法の進展により、pre-nucleation cluster と呼ばれる前駆体や、非晶質相からの相転移、液-液分離経路などの新しい核生成モデルが提案され始めてきた[1-5]。これらは、従来の古典的核生成理論が前提としている単一の成長ユニットが結晶に取り込まれていくという描像とは全く異なるプロセスである。核生成理論を構築して、ボトムアップによる物質形成過程を制御するためには、核生成過程における素過程と、メゾスコピック領域で現れるバルクとはことなる物性値やその為に引き起こされる新規現象を理解する必要がある。

2. リサーチチームの取り組み

我々は、2010年度に宇宙ダストの生成過程の解明を目的にグループを立ち上げて、宇宙環境利用科学委員会のリサーチチームとして「気相からの核生成と宇宙ダスト」のタイトルで活動を行ってきた。本チームは、理論、観測、実験と異なる手法を専門とする研究者から構成されており、晩期型巨星の周囲でガスから均質核生成を経て形成する宇宙ダストの物質進化過程の解明に取り組んでいる。

この活動の中で、我々は宇宙ダストの理解に最も大きな不定性を与えている物理定数が、表面自由エネルギーと吸着係数の二つであることを明確にした。1962年に久保効果に刺激を受けて日本で始まったガス中蒸発法によるナノ粒子の生成過程に対して、干渉計による“その場”観察を行うことで、この手法が宇宙ダストの生成過程の良いシミュレーション実験であることを実証し、気相から固相に相転移する均質核生成プロセスの素過程を明らかにする試みを行っている。その中で、日本独自の手法による地上実験により、核生成時の二つの物理定数の決定に成功した[6]。リサーチチームの活動を通して、3章で述べるように微小重力実験の必要性が生じた。

3. 微小重力実験による、宇宙ダストの再現実験

地上の重力環境下での原子・分子の凝集過程では、個々の原子・分子に及ぼす重力効果は無視できると考えられるが、ガス雰囲気中の濃度勾配、温度勾配が巨視的な密度差対流をもたらす。また、対流により粒子同士の融合成長が促進されて巨大化することで、粒子サイズと凝縮温度を元に決定する付着確率の過大評価を引き起こす。微小重力環境では、対流は抑えられ、蒸発ガスは等方的に拡散するために、

均質核生成は均一な環境で起こる。我々は航空機実験により、微小重力実験の必要性和質に関する検証を行い、 10^{-4} オーダーの微小重力が必要であるとの結論に至った。

流体力学において、レイノルズ数が同じ系は物理的に同様に扱えるのと同様に、宇宙ダストの生成過程は冷却に伴う過飽和度の増加の時間スケール τ_{sat} と成長ユニットの衝突頻度 ν が相似形であれば、同様に取り扱えることが知られており、無次元パラメータ Λ が提唱されている[7]。

$$\Lambda = \alpha \nu \tau_{\text{sat}} \quad (1)$$

ここで α は付着確率であり、 τ_{sat} は次のように定義される。

$$S(t) = \exp(-t/\tau_{\text{sat}}), \quad (2)$$

ここで、 S は過飽和度、 t は蒸発源からの拡散時間である。この Λ の値が同じ系では、冷却に伴う過飽和度増大のタイムスケールと成長ユニットの衝突頻度が同等であり相似形とみなせる。天体ごとの値を表1にまとめる。地上実験で再現可能なのは、 Λ が 10^0 – 10^2 程度の新星周囲でのダスト形成のみであり、現在の宇宙ダストの主な供給源であると考えられている超新星や晩期型巨星周囲での核生成過程と相似形の実験はできない。

もし、微小重力環境で実験ができれば、対流が抑制されるために、蒸発ガスと生成した粒子は蒸発源周辺に長時間留まることになり、地上実験に比べてゆっくりと冷える。その結果、 Λ の値は 10^3 – 10^5 程度まで大きくなると見積もった[8]。以上の議論を踏まえて、2012年に観測ロケットを用いた微小重力実験の実施に至った。

表 1. 各天体における宇宙ダストの生成時の過飽和度の増加と分子の衝突頻度の比 “ Λ ”

	新星	超新星	晩期型 巨星	太陽系 星雲	地上実験
Λ	10^0 – 10^2	10^4	10^3 – 10^5	10^9	10^0 – 10^2

Yamamoto & Hasegawa (1977) を改変。

4. 観測ロケット S-520-28 号機を用いた微小重力実験による鉄ダストの再現実験

2012年12月に観測ロケット S-520-28 号機を用いて微小重力実験を行い、固体を加熱蒸発させ、発生したガスが冷えて過飽和になった後に固体を形成する“核生成”時の温度と濃度を二波長干渉計でその場計測した[9]。鉄ナノ粒子がガスから核生成を経て形成する過程において、原子同士が衝突する際の付着確率を求めた結果、 $\sim 10^{-4}$ という従来の地上実験の値“ ~ 1 ”[10]よりも4桁小さな値が得られた。また、Fig. 1に四角の4, 5で示すように、実験結果の Λ の値は 10^4 程度の値を取った。同様の条件で行った地上

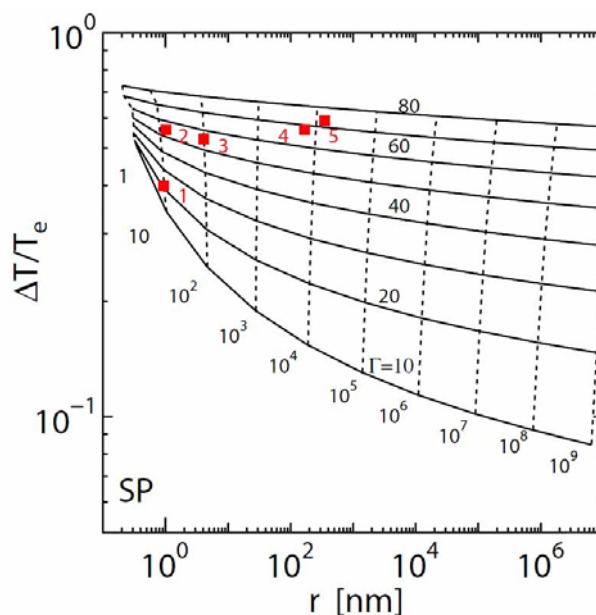


Fig. 1. Relation between supercooling $\Delta T/T_e$ and grain radius based on the non-equilibrium condensation process [7], where the semi-phenomenological nucleation model is used [6]. Broken and solid lines show the values of Λ and non-dimensional surface tension Γ . Squares show the Λ value and the superscooling for each experiment. Squares 1-3 and 4-5 show experimental results in 1G and μ G, respectively.

実験では 10^1 – 10^2 であり (Fig. 1 中の四角 1-3)、微小重力環境下における核生成実験においては、事前の予測通りに超新星や晩期型巨星周囲での宇宙塵形成過程と相似系の実験になったと言える。

今後、実験機会が得られる際には、赤外分光光度計を搭載して、核生成が起こってから十分に冷えて成長が終わるまでの過程をその場観察することを検討しており、これにより核生成過程のより詳細な描像を得ることができると期待している。

参考文献

- 1) D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Science*, 322, 1819, (2008).
- 2) P. G. Vekilov, *Nat. Mater.*, 11, 838, (2012).
- 3) J. J. De Yoreo, *Nat. Mater.*, 12, 284, (2013).
- 4) Y. Kimura, H. Niinomi, K. Tsukamoto, J. M. García-Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1762, (2014).
- 5) M. H. Nielsen, S. Aloni, J. J. De Yoreo, *Science*, 345, 1158, (2014).
- 6) Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, *Crystal Growth & Design*, 12, 3278 (2012).
- 7) T. Yamamoto, H. Hasegawa, *Progress of Theoretical Physics*, 58, 816 (1977).
- 8) Y. Kimura, Y. Inatomi, H. Miura, K. K. Tanaka, I. Sakon, T. Nozawa, T. Nakamura, K. Tsukamoto.,

Space Utiliz Res, 28, 23 (2012).

- 9) Y. Kimura, K. K. Tanaka, I. Sakon, T. Nozawa, H. Miura, K. Tsukamoto, S. Takeuchi, Y. Inatomi, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* 31, 130, (2014).
- 10) S. Tachibana, H. Nagahara, K. Ozawa, Y. Ikeda, R. Nomura, K. Tatsumi, Y. Joh, *The Astrophysical Journal*, 736, 16 (2011).