

# 微小重力環境下での低温ガス中蒸発法による氷ナノ粒子の核生成実験に向けて

木村 勇気, 香内 晃, 山崎 智也, 佐藤 陽亮, 齋藤 史明 (北大・低), 稲富 裕光 (JAXA)

## Preparation for nucleation experiment of ice nanoparticles by the low-temperature gas evaporation method under microgravity condition

Yuki Kimura<sup>\*†</sup>, Akira Kouchi<sup>†</sup>, Tomoya Yamazaki<sup>†</sup>, Yosuke Satoh<sup>†</sup>, Fumiaki Saito<sup>†</sup>, Yuko Inatomi<sup>#</sup>

<sup>†</sup>Hokkaido Univ., Kita-ku, Sapporo 060-0819, <sup>‡</sup>ISAS, JAXA, Sagami-hara, 252-5210

<sup>\*</sup>E-Mail: ykimura@lowtem.hokudai.ac.jp

**Abstract:** Nanoparticles with the size of ~100 nm are ubiquitous in space and serve as substrates for molecular formation and become building blocks of planets. Therefore, understanding their composition, size, and abundance is very important to understand material evolution in space. Especially, ice condenses homogeneously or heterogeneously on other mineral particles depending on an environment after a heating event in the early planetary system. Therefore, elucidation of nucleation conditions of ice is essential for discussions on planet formation and astrobiology. In this study, we have established a new experimental method for formation of ice nanoparticles and in-situ observation of its formation environment to determine two important physical parameters (surface free energy and sticking probability) of ice nanoparticles. Here, we report the concept of our study and experimental system.

**Key words;** Microgravity experiment, nanoparticles, dust, nucleation, ice

### 1. はじめに

宇宙には、ダストと呼ばれる~100 nm サイズの微粒子が至る所に存在しており、様々な役割を担っている。例えば、分子生成はダストの表面上で効率的に起こる<sup>1)</sup>。これは、相対的に密度の高い分子雲でも気相中の原子の数密度は非常に小さく、気相反応による分子形成の効率は極めて低いためである。初期太陽系における分子種や量の推定には、分子の供給源であるダストのサイズ(表面積)や表面物質を知る必要がある。しかし、理論計算で最も重要な二つの物理量(表面自由エネルギーと付着確率)の大きな不定性のために、ダストのサイズや数密度が正しく推定できていない。これに対し我々は、金属、ケイ酸塩、炭素質物質のダストの物理量を求めるために微小重力実験などの取り組みを行ってきた<sup>2)</sup>。しかし、このダスト表面は、低温環境下で氷に覆われる可能性がある。そのような状況では、氷表面が分子生成の場となる。

はじめ、分子生成は鉱物ダストの表面上で進み、氷の層を形成する(氷には一酸化炭素や二酸化炭素、アンモニアなどがあるが、ここでは簡単のために主成分である水についてのみ述べる)。このダスト上の水分子は、初期太陽系星雲内で何らかの原因(衝撃波など)で加熱されて気相に放出される。その後、温度が下がると、不均質核生成により既存の宇宙ダストの表面を覆うか、水分子が自ら集まって均質核生成により氷ダストとなる。これにより、分子生成の場として供される表面物質が決まったり、ダストが集積して微惑星へと大きくなる際の効率が決まったりする。そのため、氷の核生成の理解は、初期

太陽系の化学進化と物理進化の両面において、最も基礎的で本質的な課題の一つである。

我々は、宇宙ダストに最も重要な粒子サイズ(数十nm)、かつ、過飽和環境下で氷の宇宙ダスト(氷ナノ粒子)の核生成実験を行うことで、氷ナノ粒子の物理量を決定することを第一の目的に進めてきた。ここでは、航空機や観測ロケット用の実験装置について報告する。

### 2. 実験手法

宇宙ダストは高温のガスが冷えることで核生成を経て形成する。我々は、この過程を再現するために、ダストと同様に気相からナノ粒子を形成することのできるガス中蒸発法と呼ばれる手法を用いている<sup>3)</sup>。この手法は、1962年の久保亮五による「金属微粒子中の伝導電子のエネルギー準位は離散化する」という理論的研究<sup>4)</sup>をきっかけに日本で生まれたナノ粒子の生成法である。出発物質や雰囲気ガスなどの実験条件を選ぶことで、金属<sup>2,5)</sup>、酸化物<sup>6,7)</sup>、ケイ酸塩<sup>8)</sup>、硫化物<sup>9)</sup>、炭化物<sup>10)</sup>など実に多様なナノ粒子を形成することができる。

図1にガス中蒸発法の例を示す。中央に見られる輝点が蒸発源である。ここでは、タングステン線を蒸発源に用いている。加熱により、タングステンは雰囲気ガスとして導入した酸素と反応して、高温の酸化タングステンガスが発生する。蒸発ガスは、同じく雰囲気ガスとして導入したアルゴンによって冷やされて高過飽和になる結果、均質核生成を経てナノ粒子を形成する。高温の蒸発源によって照らされ



図 1. ガス中蒸発法の 1 例。タングステンを酸素 2000 Pa とアルゴン 38000 Pa の混合ガス中で加熱蒸発させた様子。中央の輝点が蒸発源。

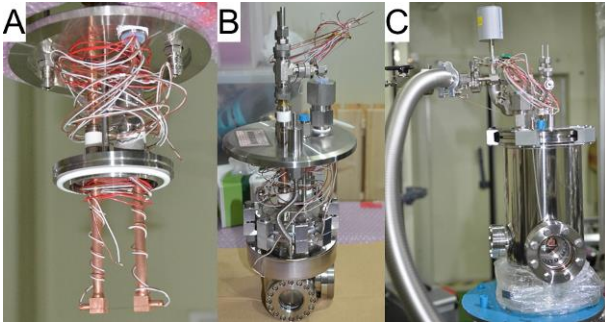


図 2. 低温ナノ粒子生成装置。A. 内部構造。下方に見られる二本の棒は銅管で、内部に液体窒素を供給することで、先端に取り付けた蒸発源を冷却する。B. 蒸発源部分を内部チェンバーに取り付けた様子。このチェンバー内をネオンガスで満たす。C. B を外筒内に入れた様子。ネオンガスを液体窒素で冷やすとき、空気中では霜が発生して光学窓から観察することができなくなる。これを防ぐために二重構造になっている。

たナノ粒子が煙となって見られている。

木村らは、この手法を氷や関連物質に適用すべく、「低温ナノ粒子生成装置 (ALADDIN: Advanced Laboratory Apparatus for Direct Detection of Ice Nucleation; 図 2)」の開発を進めてきた。これは、水などの蒸気を液体窒素温度まで冷却したネオンガスで冷やすことで過飽和蒸気から均質核生成を経て氷や関連物質のナノ粒子 (低温ナノ粒子) を生成する装置である。今回は新たに、航空機や観測ロケットを用いた微小重力実験を行うため、実験室用に立ち上げた本装置の小型化に取り組んだ。

### 3. 微小重力実験の必要性

地上でガス中蒸発法によりナノ粒子を生成する場合、個々の原子・分子に及ぼす重力効果は無視できるほど小さいが、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。これに起因して、我々の目的を達成するには、次の 4 つの点から微小重力実験が必要である。

一つ目は核生成環境の均一性の向上である。対流により粒子同士の衝突合体成長が促進されて巨大化することで付着確率の過大評価を引き起こしたり、乱流が発生して核生成のトリガーになったりする<sup>11)</sup>。実際に重力下では付着確率が大きくなる傾向にあり、微小重力実験で初めて真の物理量が得られている。

二つ目は冷却速度の低下である。流体力学におい

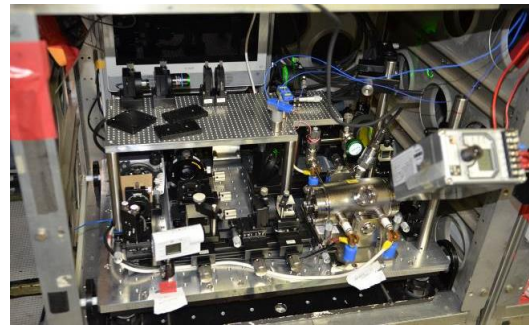


図 3. 二波長マッハツェンダー型レーザー干渉計を実際の航空機に搭載した様子。

て、レイノルズ数が同じ系は物理的に同様に扱える様に、宇宙ダストの生成過程は冷却の時間スケールと衝突頻度が相似形であれば、同様に取り扱える<sup>12)</sup>。微小重力下における無対流環境では、宇宙におけるダストの核生成過程と相似形の実験ができる<sup>13)</sup>。その結果、核生成温度を直接観測と対応させられ、その温度における物理定数が得られることから、氷ダストの生成過程の解明の決定打となる。

三つめは生成粒子のサイズの均質性である。これまでの航空機を用いた微小重力実験から、地上で生成した粒子のサイズ分布が二つの極大値を持つものに対し、重力環境下で生成した場合には一つの極大値だけからなるサイズ分布を持つ結果が得られている。地上で二つの極大値を持つ理由として、対流の影響で粒子の材料となるガス濃度の不均質が生じることや、生成粒子が衝突合体することが考えられる。

四つ目は、赤外線スペクトルの長時間測定である。ガス中蒸発法では、蒸発ガス分子の平均自由行程を短くする目的で、不活性ガスを核生成チェンバーに導入している。地上実験では、生成した粒子は対流と共に上方に運ばれる。この時の対流の速度は $\sim 10 \text{ cm s}^{-1}$ 程度である。実験装置の大きさは 10 cm のサイズスケールであるため、1 秒以上にわたって核生成した粒子の赤外スペクトルを測定することは難しい。一方で、観測ロケットを用いた酸化アルミニウムの実験からは、ガスから核生成した液滴が過冷却を経て結晶化するまでに赤外線スペクトルが 10 秒以上にもわたって変化の様子が捉えられている<sup>7)</sup>。

バッファガスの乱流が落ち着くまでと、実験開始後に蒸発源の温度が均一になるまでにそれぞれ数秒程度必要である点と、核生成した後に冷却過程で起こる結晶化を捉えるためには十数秒以上の待ち時間が必要であるため、落下棟では時間が足りない。理想的には、ガスの対流を抑えるため、 $10^{-4} \text{ G}$  程度の微小重力環境が必要であり、将来は観測ロケットや宇宙ステーションなどでの実験が必要である。その準備として、20 秒強の微小重力時間が得られるダイヤモンドエアサービス株式会社 (DAS) の航空機 (G-II 又は MU-300) を用いた実験は非常に有用である。



図 4. 航空機実験用の浮遊ダスト赤外線吸収スペクトル測定装置。上段左から光源、チェンバー、放射温度計、検出器の順に並んでいる。中段は電源、下段は制御用 PC とデータロガーが配置されている。

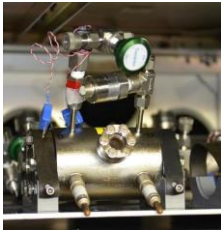


図 5. 高融点物質からなるダストを生成するための、航空機実験用の核生成チェンバー。ゴムバンドで取り付けられており、1 回のフライトで十数回繰り返される微小重力毎にチェンバーを交換することで、様々な実験条件でダストを生成することが出来る。

#### 4. 実験装置の概要

核生成容器を液体窒素で冷却したネオンガスで満たし、蒸発源として用意した氷をこのガス中で加熱することで昇華させて高温の水蒸気を発生させる。その水蒸気が冷却する過程で均質核生成を経て水ナノ粒子へと成長する。この時の環境場を、図 3 に示す二波長マッハツェンダー型レーザー干渉計を用いて“その場”観察する。微小重力下で核生成する際の温度と圧力（過飽和度）を二波長干渉計で同時計測し、最新の核生成理論モデルと比較することで物理量を決定できる<sup>2)</sup>。この干渉計の特徴は、10 mm 以上の広い視野を持ち、 $10^{-6}$ - $10^{-7}$  の極微量な屈折率変化を検出できる点にあり、核生成時の温度と水蒸気圧を同時に決定できる。

同様に、独自に開発した浮遊ダスト赤外線吸収スペクトル測定装置（図 4）を用いて、生成粒子の光学特性を調べる<sup>7)</sup>。この装置を用いることで、粒子が核生成してから成長するまでの赤外線スペクトルを直接取得できる。粒子の赤外線吸収スペクトルを測定する際には、臭化カリウムのような赤外線に透明な媒質に埋め込んで測定する。すると、媒質効果でピーク位置がシフトしたり、粒子の表面に起因する特徴が失われたりする。本手法では、空間に浮遊する

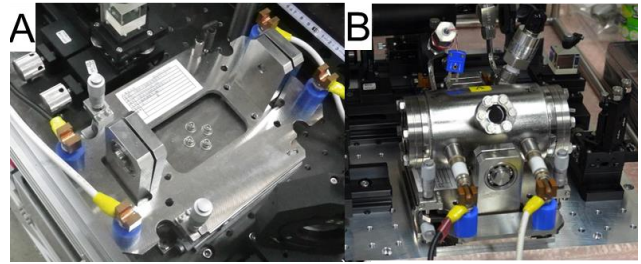


図 6. 光軸調整用 3 軸ステージ。核生成チェンバーを B に示すように搭載することで、回転、アオリ、x 軸方向に調整できる。チェンバーは、直径 6 mm の電流導入端子（手前）と 1/4 インチの SUS 管（奥）を銅製の U 字コネクタで受けることで支えている。電流導入端子には電源が繋がっており、そのまま電流を流して、抵抗加熱により蒸発源から高温のガスを発生させられる。SUS 管は蒸発源端温度を測定するための熱電対と、真空引きとガス導入を行うための 2 本が用意されている。

粒子の赤外線吸収スペクトルを取得できるため、天体の赤外線スペクトルと直接比較可能である。ナノ粒子が赤外線領域に持つ吸収ピークの形や深さなどの特徴は、ナノ粒子の晶壁（形）や結晶性などに依存する。生成粒子の透過型電子顕微鏡観察と計算結果とを合わせることで、得られた赤外線吸収スペクトルから、天体観測の結果を直接解釈するための辞書を構築できる<sup>7)</sup>。

氷ナノ粒子の実験を行うにあたって鍵となる、低温ナノ粒子生成装置は、実験室で現在稼働中の ALADDIN（図 2）を元に、航空機や観測ロケットなどの飛行体に搭載できるサイズで作製する必要がある。詳細を次章に示す。

#### 5. 微小重力実験用チェンバー

これまで著者らは、金属や酸化物、炭化物などの高融点物質からなるダストを航空機内で生成するために、図 5 に示す核生成チェンバーを用いてきた。航空機実験においては、このチェンバーを 10 個程度搭載して、微小重力の合間の水平飛行の間に取り換えて実験を行っている。特に、干渉計ではレーザーの光路と蒸発源が平行に配置される必要がある。そこで、図 6 に示す光軸調整用 3 軸（回転、アオリ、x 軸）ステージを用いて、毎回光路調整を行う。

今回、これまでに実績のある、干渉計と浮遊ダスト赤外線吸収スペクトル測定装置をそのまま氷ダストの実験に流用できることを制約条件に、小型の低温ナノ粒子生成装置（mini-Aladdin）の設計を行った。すなわち、図 6 に示す 3 軸ステージを用いて実験を行えるように、mini-Aladdin を設計した。

検討を重ねて完成した装置の三次元 CAD 図を図 7 に示す。図 7 には、観測ロケット実験に対応するためのベースプレートと、青色で示した装置押えが描かれている。航空機実験では、この 2 点を外し、装

置の横に用意したネジ穴にロッドを 4 本立てることで、図 6 に示す光路調整用 3 軸ステージに設置する。

この装置は小型でありながら、全圧測定用の真空計と、内部温度を測定するための白金抵抗測温体を導入するためのポート、蒸発源となる水を導入するためのポートを備えている。また、チェンバーを冷やすと、光学窓に結露が発生することが懸念される。そこで、IFC70 のフランジの外側にネジを切り、上からカバーをねじ込むことで二層構造とし、内部を真空にすることで熱伝導を抑えるようにした。チェンバー壁面の結露は、コルクを貼ることで抑制する。氷ナノ粒子が生成すると、光を散乱して煙のように目で見られるため、干渉計を撮影するカメラとは別に、実像を観察するためのカメラを用意して核生成を確認する。このために LED ランプを取り付けた。

蒸発源は、直径約 1 mm の SUS 管を用いる予定である (図 7B)。電流導入端子も SUS 製で、冷却した際の熱収縮による歪みを最小限に抑えられる。蒸発源の SUS 管の直線領域は 70 mm あり、ここに 0.3 mm 程度の穴を 4 方向から 5 mm おきにあける。注射器を二つの水導入用ポートに取り付けて、片側から水を導入し、反対側から引っ張ることで 1 mm の SUS 管内部に水を満たす。その後、寒剤を用いてチェンバーを冷却し、SUS 管内の水を凍らせて蒸発源とする。水が凍る時の体積膨張は、電流導入端子と蒸発源の間に用意したフレキシブルチューブで吸収する。

蒸発源に電流を流して加熱することで氷が昇華し、水蒸気が発生する。チェンバー内に導入したネオンガスによって冷やされた水蒸気は、高過飽和となり、均質核生成を経てナノ粒子を形成する。

## 6. まとめ

本検討に従って実験装置を作製することで、氷ナノ粒子を微小重力環境下で生成することが出来るようになる。これは、従来にはない新しいコンセプトによる氷ナノ粒子の生成手法である。この実験で、氷ナノ粒子の表面自由エネルギーと付着確率を求め、赤外線吸収スペクトルの特徴を示すことは、アストロバイオロジーや惑星形成論の議論に必須の礎を築くことになると期待される。

## 参考文献

- 1) Hama, T., and Watanabe, N.; Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 8783–8839.
- 2) Kimura, Y., et al.; Pure iron grains are rare in the universe, *Sci. Adv.*, 3 (2017) e1601992.
- 3) Uyeda, R.; Morphology of crystals, Part B, ed. I. Sunagawa, p. 369, Terra, Tokyo, 1987.
- 4) Kubo, R.; Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17 (1962) 975-986.

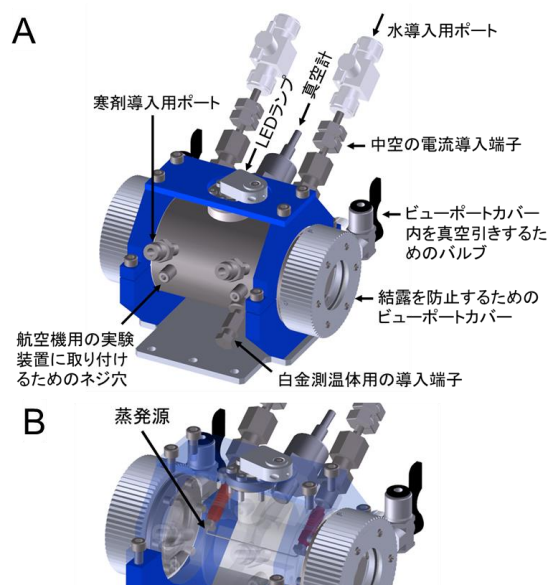


図 7. 小型の低温ナノ粒子生成装置 (mini-Aladdin) の三次元 CAD 図。A. 全体像。B. 外筒を半透明にすることで示した内部構造。穴のあいた SUS 管に水を導入した後に凍らせて蒸発源とする。水が凍る時の体積膨張は、赤色で示したフレキシブルチューブで吸収する。

- 5) Kimura, Y., et al.; Direct observation of the homogeneous nucleation of manganese in the vapor phase and determination of surface free energy and sticking coefficient, *Cryst. Growth Des.*, 12 (2012) 3278–3284.
- 6) Kimura, Y. et al.; Interferometric in-situ observation during nucleation and growth of  $\text{WO}_3$  nanocrystals in vapor phase, *J. Cry. Grow.*, 316 (2011) 196-200.
- 7) Ishizuka, S., Kimura, Y., Sakon, I.; Kimura, H., Yamazaki, T., Takeuchi, S., and Inatomi, Y.; Sounding-rocket microgravity experiments on alumina dust, *Nat. Commun.*, 9 (2018) 3820 (6pp).
- 8) Kimura, Y. et al.; Experimental Demonstration of Condensation of Mg-Bearing Silicate Grains around Evolved Stars, *Astrophys. J.*, 684 (2008) 1496-1501.
- 9) Kimura, Y., et al.; Laboratory production of magnesium sulfide grains and their characteristic infrared spectra due to shape, *Astron. Astrophys.*, 442 (2005) 507-512.
- 10) Kimura, Y., Nuth III, J. A., and Ferguson, F. T.; Formation of TiC-core, graphitic-mantle grains from CO gas, *Met. Planet. Sci.*, 41 (2006) 673-680.
- 11) Yamamoto, T., and Hasegawa, H.; Grain Formation through Nucleation Process in Astrophysical Environment, *Prog. Theo. Phys.*, 58 (1977) 816-828.
- 12) 木村勇気、他、S-520 観測ロケットを用いた宇宙ダストの核生成実験にむけて: WG 初年度活動報告, *Space Utilization Research*, 28 (2012) 23-25.
- 13) 木村勇気、他: 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, *Space Utilization Research*, 29 (2015) 100-102.