

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24684033

研究課題名(和文)メゾスコピック系特有の物性を取り入れた宇宙ダスト生成過程の解明実験

研究課題名(英文) Experimental approaches to reveal formation process of cosmic dust taken into account singular properties in mesoscale

研究代表者

木村 勇気 (Kimura, Yuki)

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号：50449542

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,600,000円

研究成果の概要(和文)：気相中で微粒子が核生成する際の温度と濃度を干渉計を用いて決定することに成功し、核生成理論を用いることで、ナノ粒子の表面自由エネルギーと付着確率の決定に成功した。その結果、均質核生成には10の4乗から10の14乗という超高過飽和が必要であり、付着確率は0.01%という小さな値を取ることが分かった。また、非晶質相が核生成した後に結晶相に転移することや、核生成初期には結晶構造が未決定なことなど、均質核生成の描像の一端を解明した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded to measure the temperature and concentration of a vapor at the moments of nucleation using a specially designed interferometer. Surface free energy and sticking probability of nanoparticles can be determined based on nucleation theories. As the result, it has been found that extremely high supersaturation of ten to the power of 4th to 14th has been required and for homogeneous nucleation and then the sticking probability is as small as 0.01%. In addition, the nuclei form as a liquid phase and crystallize as temperature drops and, therefore, structure of nuclei does not determine at the time of initial nucleation.

研究分野：ナノ領域科学

キーワード：結晶成長 ナノ粒子 宇宙ダスト 干渉法 核生成

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙ダストは nm サイズであるにもかかわらず、惑星科学分野や天文学分野ではナノ領域の融点降下 (~50%) や原子の拡散速度の増大 (9 桁以上) などのメゾ領域特有の現象はまったく考慮されていない。ナノ粒子の定量的なデータがない為に、原子数百個からなる数 nm のダストでも理論計算や天体観測ではバルクの相図や光学定数を元に議論している。これが、100 年以上も研究されている隕石中の鉱物の生成過程がほとんど未知のまま、天体のスペクトルに未同定バンドが多数残っている原因だと考えている。例えば、ナノ領域では成長様式ですら常識とは異なり、二つの固体粒子がまるで液体のように混ざり合って一つの粒子になる。二種類の物質が混ざり合うと化合物粒子も形成する。すなわち、ダイナミクスに対してナノの特異現象を考慮しなくてはならない。国内外問わず、ナノ領域の特異現象や成長のダイナミクスは取り扱われていない。アメリカ NASA のグループや、ドイツとフランスでガスから微粒子が作られているが、いずれも作る事に重点があり、成長過程やナノ粒子の特徴を把握した議論はされていない。

代表者は、日本で独自に発展してきた気相からのナノ粒子の合成 (煙の実験) と、ナノ領域の特異現象の解明から研究をはじめた。煙の実験は液体相の少ない宇宙でのダストの生成過程に類似しており、次の展開として惑星・天文学の分野へ研究を広げた。惑星科学の実験的研究をリードする NASA・ゴダードでの二年間で、いかにナノ粒子の特徴が考慮されていないかを目の当たりにした。そこで、ナノの視点で宇宙ダストの再現実験を試みた結果、隕石中に見られる多くのダストを再現することに成功した。これら最近の実験から、隕石中の鉱物の成因がほとんど明らかでない理由がナノの特異性にあると確信するに至った。ナノ領域の特異現象を惑星科学分野や、天文学分野に適用するには、定量的なデータが必要であるとの認識から、若手 A (H.22-25) ではナノ粒子の核生成過程の解明へと展開した。結果、 $WO_3$  と Mn が気相から均質核生成する際の “その場” 観察に成功し、凝縮には 400-900K の超高過冷却が必要であり、過飽和度は  $10^9$  にも達することを示した。さらに、理論との比較から、ダイマーの結合エネルギーが核生成頻度を定める可能性を示唆し、表面エネルギーや吸着係数、凝縮相と相転移などダスト生成のプロセス理解に必須のパラメータを得られる可能性までを示した。

### 2. 研究の目的

惑星系の形成過程に伴う物質進化過程の解明という地球惑星科学の第一級の課題に対して、宇宙固体微粒子 (宇宙ダスト) の核生成や結晶化過程を実験的に解明する。特に、干渉計を用いたその場観察実験により、気相

からのナノ粒子の核生成温度 (過冷却度)、吸着係数や表面エネルギーなどの物理パラメーター、融合成長などの定量化を目的にする。ここで、ナノ粒子の “液体のような” 非常に早い拡散現象が鍵になると考えている。

### 3. 研究の方法

宇宙ダストと同様に、気相から固体微粒子を生成できるガス中蒸発法と呼ばれる手法を用いた。ここに、2 波長のレーザーを用いたマッハツェンダー干渉計を用い、気相からナノ粒子が生成する際の温度と濃度を同時に測定し、核形成温度 (過冷却度) や成長速度を決定する。透過電子顕微鏡観察の結果と合わせて、理論と比較することで、表面エネルギーや吸着係数などのナノ粒子の物理パラメーターを明らかにする。また、核生成過程を赤外スペクトルで測定することで、液滴や非晶質相を経由した核生成や、結晶化過程を捉える試みを行った。

### 4. 研究成果

核生成理論から導かれる核生成率は実験と桁で合わないことが分かっている。この理由のひとつは、成長途中に融合成長して数を減らした後の最終粒子を観察していたことにあると考えている。上記の物理パラメータも粒子サイズから求める為、融合成長頻度の定量化は欠かせない。これに対し、成長途中の粒子を採取することのできる試料採取装置の導入を行った。

鉄蒸気からの均質核生成実験において、二波長干渉計による “その場” 観察で核生成の温度と濃度を同時に決定することに成功した。観測ロケット S-520-28 号機を用いた微小重力実験も 2012 年 12 月に成功させ、地上実験を合わせて行った結果、微小重力環境下では、地上よりも大きな過飽和度環境下で核生成した事が分かった。ここで、古典的核生成理論と半現象論的核生成モデルを用いて、実験における冷却の時間スケールと凝縮温度から吸着係数や表面自由エネルギーの評価を行った。鉄を用いた核生成実験では、付着確率は 0.01% であったのに対して、地上実験では 2 桁以上大きな値となった。微小重力実験の値は、従来言われていた値 100% に対して 4 桁も小さい。この物理パラメータは、宇宙ダストの核生成を議論するうえで、最も大きな不定性を与えている。また、表面自由エネルギーに対する付着確率依存性は小さかった。今回、宇宙に存在している鉄ダストの生成過程を明らかにできる基礎データが得られた。

赤外スペクトルその場計測の実験も合わせて行った。宇宙に豊富に存在しており、地球型惑星の主原料の一つでもあるマグネシウムケイ酸塩に対して、晩期型巨星周でナノ粒子を形成するのと同程度の条件 (冷却の時間スケールと衝突頻度) で、再現することに成功した。その結果、マグネシウムケイ酸塩は、核生成時には液滴であり、その後の冷却

過程で、結晶化することが分かった。非晶質粒子からの結晶化ではおよそ 1000 K のアニールが必要であるが、今回は 500 K 程度の超高過冷却液滴から結晶化が進行した。さらに、核生成時のスペクトルは、従来天文学分野でケイ酸塩の代表的なスペクトルとして取り扱われている Astronomical Silicate に酷似していた。これは、様々な天体で見られる 10 ミクロンフィーチャーを初めて再現した成果となった。

気相からの核生成においては、従来気相から固相への相転移と考えられていたが、液滴を経由するプロセスがあることが実験的に示された。今後の研究の進展により、核生成過程のさらなる理解が見込める。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

1. S. Ishizuka, Y. Kimura, I. Sakon, In-situ infrared measurements of free-flying silicate during condensation in the laboratory, *The Astrophysical Journal*, 査読有, 803 (2015) 88 (6pp), DOI: 10.1088/0004-637X/803/2/88
  2. Y. Inatomi, Y. Kimura, K. Tsukamoto, Y. Takagi, S. Takeuchi, N. Ishii, S-520 Sounding Rocket Experiments of Materials Science under Microgravity, 査読有, *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, 12 (2014) Th\_31-Th34. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/tastj/12/ists29/12\\_Th\\_31/article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tastj/12/ists29/12_Th_31/article)
  3. 木村勇気、田中今日子、左近樹、野沢貴也、三浦均、塚本勝男、竹内伸介、稲富裕光、観測ロケット S-520-28 号機を用いた微小重力下における宇宙ダストの核生成実験の概要、査読有、*日本マイクログラビティ応用学会誌*、31 (2014) 130-136. [http://www.jasma.info/journal/wp-content/uploads/sites/2/2014/07/2014\\_p130.pdf](http://www.jasma.info/journal/wp-content/uploads/sites/2/2014/07/2014_p130.pdf)
  4. Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, Direct observation of the homogeneous nucleation of manganese in the vapor phase and determination of surface free energy and sticking coefficient, 査読有 *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 3278-3284. DOI: 10.1021/cg300417c
  5. 木村勇気、野沢貴也、田中今日子、三浦均、真木孝雄、塚本勝男、左近樹、稲富裕光、超高過飽和環境下で生成するナノ粒子の表面自由エネルギーと吸着係数の同時決定と微小重力実験の重要性、査読有、*日本マイクログラビティ応用学会誌*、29 (2012) 184-189. [http://www.jasma.info/wp-content/uploads/past/assets/images/journal/29-4/2012\\_p184.pdf](http://www.jasma.info/wp-content/uploads/past/assets/images/journal/29-4/2012_p184.pdf)
  6. Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, In-situ observation of nucleation and growth environment of cosmic dust analogues, 査読無, *Proceedings of G-COE Symposium 2012 – Achievements of C-COE program for earth and planetary dynamics*, (2012) 103-104.
7. 木村勇気、稲富裕光、田中今日子、真木孝雄、三浦均、左近樹、野沢貴也、塚本勝男、微小重力環境利用に向けた宇宙ダスト生成の“その場”観察実験、査読有、*日本結晶成長学会誌*、39 (2012) 68-74. <http://ci.nii.ac.jp/naid/110009489614>
- [学会発表](計 36 件)
1. 石塚紳之介、木村勇気、高過飽和気相からの均一核生成過程の赤外スペクトルその場測定実験、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 24-28 日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)。
  2. 木村勇気、石塚紳之介、ガス中蒸発法による煙粒子の核生成過程の解明、日本物理学会 第 70 回年次大会、2015 年 3 月 21-24 日、早稲田大学(東京都・新宿区)。
  3. Y. Kimura, S. Ishizuka, K. K. Tanaka, Experimental approaches to understand nucleation process via metastable phases, Second Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, 2015 年 2 月 23-26 日、ポイプ(アメリカ合衆国)。
  4. 木村勇気、石塚紳之介、田中今日子、左近樹、竹内伸介、稲富裕光、メソ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、第 29 回宇宙環境利用シンポジウム、2015 年 1 月 24-25 日、宇宙科学研究所(神奈川県・相模原市)。
  5. 木村勇気、Nucleation processes of cosmic dust particles: Case of iron, 第 31 回 Grain Formation Workshop、2015 年 1 月 7-9 日、強羅静雲荘(神奈川県・箱根町)。
  6. 木村勇気、観測ロケット S-520-28 号機の実験結果と次号機に向けて、平成 26 年度 宇宙環境利用科学委員会 宇宙環境利用準備研究「気相からの核生成と宇宙ダスト」第 5 回宇宙ダスト核生成研究会、2015 年 1 月 6-7 日、強羅静雲荘(神奈川県・箱根町)。
  7. Y. Kimura, Direct observation of nucleation and dissolution of crystals, 14th Japanese-American Frontiers of Science Symposium, 2014 年 12 月 4-7 日、ホテルニューオータニ(東京都・千代田区)。
  8. 木村勇気、田中今日子、塚本勝男、竹内伸介、稲富裕光、観測ロケットで得られる微小重力環境下での気相からの均質核生成の“その場”観察実験、日本マイクログラビティ応用学会第 28 回学術講演会、2014 年 11 月 26-28 日、イーグレ

- 姫路 (兵庫県・姫路市).
9. S. Ishizuka, Y. Kimura, Crystallization mechanism of silicate formed from supersaturated vapor investigated by in-situ IR measurement, Workshop on Interstellar Matter 2014, 2014年10月16-18日、北海道大学(北海道・札幌市).
  10. 石塚紳之介, 木村勇気, 高過飽和気相からの酸化物ナノ粒子核生成過程の赤外スペクトル“その場”測定、日本物理学会2014年秋季大会、2014年9月7-10日、中部大学(愛知県・春日井市).
  11. S. Ishizuka, Y. Kimura, I. Sakon, IR evolution of condensing silicate nanoparticles: Effects of iron on the 10  $\mu\text{m}$  band and crystallization、7th meeting on) Cosmic Dust, 2014年8月4-8日、大阪産業大学梅田サテライトキャンパス(大阪府・大阪市).
  12. 石塚紳之介, 木村勇気, 左近樹, 晩期型巨星周におけるシリケートダストの低温結晶化: 自由浮遊ナノ粒子の赤外スペクトルその場計測実験、日本地球惑星科学連合2014年大会、2014年4月28日-5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).
  13. 木村勇気, 三原新, 大沼隼志, 石塚紳之介, 村山健太, 塚本勝男, ガス中蒸発法におけるナノ粒子生成過程の高速偏光“その場”観察日本地球惑星科学連合2014年大会、2014年4月28日-5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).
  14. 木村勇気, 三原新, 大沼隼志, 石塚紳之介, 村山健太, 塚本勝男, ガス中蒸発法におけるナノ粒子生成過程の高速偏光“その場”観察、日本地球惑星科学連合2014年大会、2014年4月28日-5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).
  15. 木村勇気, 田中今日子, 稲富裕光, 竹内伸介, 塚本勝男, 鉄ダストの均質核生成時の付着確率、日本地球惑星科学連合2014年大会、2014年4月28日-5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).
  16. S. Ishizuka, Y. Kimura, I. Sakon, Evolving the 10  $\mu\text{m}$  band of silicates nanoparticles during homogeneous nucleation and subsequent growth, The 45th Lunar and Planetary Science Conference, 2014年3月17-21日、ウッドランド(アメリカ合衆国).
  17. 木村勇気, 観測ロケット S-520-28号機を用いた宇宙ダストの微小重力実験、宇宙ダストの核生成研究会、2014年3月13-14日、ホテル佐勘(宮城県・仙台市).
  18. 木村勇気, 田中今日子, 塚本勝男, 竹内伸介, 稲富裕光, 観測ロケット“S-520-28号機”を用いた微小重力実験から探る鉄微粒子の生成過程、日本惑星科学会2013年秋季講演会、2013年11月20-22日、石垣市民会館(沖縄県・沖縄市).
  19. Y. Kimura, K. K. Tanaka, S. Takeuchi, K. Tsukamoto, Y. Inatomi, Direct determination of a sticking probability in a nucleation event based on microgravity experiment and its formation process of iron dust, The Life Cycle of Dust in the Universe, November 18-22, 2013、台北(台湾).
  20. 木村勇気, 田中今日子, 竹内伸介, 塚本勝男, 三浦均, 稲富裕光, 観測ロケット S-520-28号機を用いた微小重力環境での鉄の均質核生成実験、第43回結晶成長国内会議、2013年11月6-8日、長野市生涯学習センター(長野県・長野市).
  21. Y. Kimura, Y. Inatomi, S. Takeuchi, K. Tsukamoto, K. K. Tanaka, Microgravity experiment using the sounding rocket S-520-28 for understanding a formation process of cosmic dust, 3rd International Conference on Crystallogenesi s and Mineralogy, September 27-October 1, 2013、ノボシビルスク(ロシア).
  22. 石塚紳之介, 木村勇気, 中村智樹, 酸素に富む AGB 星周における高温凝縮ダスト形成過程解明への赤外分光スペクトルその場計測実験、日本天文学会秋季年会、2013年9月10-12日、東北大学(宮城県・仙台市).
  23. Y. Kimura, K. K. Tanaka, Katsuo Tsukamoto, Shinsuke Takeuchi, Yuko Inatomi, Nucleation experiment in vapor phase under microgravity using the sounding rocket S-520-28, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 11-16, 2013、ワルシャワ(ポーランド).
  24. Y. Kimura, Nucleation and growth of cosmic nanominerals based on size effects in mesoscale, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 11-16, 2013、ワルシャワ(ポーランド).
  25. Y. Kimura, Y. Inatomi, S. Takeuchi, K. Tsukamoto, K. K. Tanaka, Nucleation experiments of iron dust under microgravity, Cosmic Dust VI, August 5-9, 2013, CPS(兵庫県・神戸市).
  26. Y. Kimura, Nucleation and growth take into account physical properties of nanoparticles, The 2013 Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), June 10-13, 2013、カンクン(メキシコ).
  27. 木村勇気, 稲富裕光, 竹内伸介, 塚本勝男, 田中今日子, 観測ロケット S-520-28号機を用いた微小重力環境における鉄蒸気からの均質核生成実験、日本地球惑星科学連合2013年大会、2013年5月19-24、幕張メッセ(千葉県・千葉市).
  28. 石塚紳之介, 木村勇気, 中村智樹, 自由浮遊ナノ粒子の赤外スペクトルその場

- 計測実験と未同定バンド解明への挑戦、日本地球惑星科学連合 2013 年大会、2013 年 5 月 19-24 日、幕張メッセ（千葉県・千葉市）。
29. 稲富裕光、木村勇氣、塚本勝男、竹内伸介、石井信明、観測ロケット S-520-28 号機を用いた微小重力実験、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 27-30 日、神奈川工科大学、（神奈川県・厚木市）。
  30. Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, Y. Inatomi, Dual-wavelength interferometric observation of homogeneous nucleation from supercooled vapor under 1G and  $\mu$ G, 9th China-Japan-Korea Workshop on Microgravity Sciences, Asian Microgravity Pre-Symposium, October 29 – November 2, 2012, 桂林 (中国)。
  31. Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, In-situ observation of nucleation and growth environment of cosmic dust analogues using an interferogram in laboratory, Achievements of G-COE Program for Earth and Planetary Dynamics and the Future Perspectives, September 25-28, 2012, 仙台市戦災復興記念会館（宮城県・仙台市）。
  32. 木村勇氣、田中今日子、三浦均、塚本勝男、稲富裕光、ダスト生成に重要な吸着係数と表面自由エネルギーの同時決定、日本惑星科学会 2012 年秋季講演会、2012 年 9 月 24-26 日、東京大学（東京都・文京区）。
  33. 木村勇氣、宇宙における微粒子生成、平成 24 年度東北大通研共同プロジェクト研究会プログラム、微粒子プラズマの応用に関する基礎研究、2012 年 9 月 3-4 日、東北大学（宮城県・仙台市）。
  34. Y. Kimura, Simultaneous determination of surface free energy and sticking probability based on formation experiment of cosmic dust and nucleation theories, The 5th meeting on Cosmic Dust, August 6-10, 2012, CPS（兵庫県・神戸市）。
  35. Y. Kimura, Simultaneous determination of sticking probability and surface free energy by the homogeneous nucleation experiment, 3rd Workshop of Nucleation Related to Cosmic Dust & its contribution to the organic formation in 4.6 billion years ago, July 23-25, 2012, ホテル佐勘（宮城県・仙台市）。
  36. 木村勇氣、田中今日子、三浦均、塚本勝男、稲富裕光、航空機による微小重力環境を利用した核生成の“その場”観察実験、日本地球惑星科学連合 2012 年大会、2012 年 5 月 20-25 日、幕張メッセ（千葉県・千葉市）。

〔図書〕(計 1 件)

1. Y. Kimura, Phenomena of Nanoparticles in Relation to the Solar System, In: Nanodust in the Solar System: Discoveries and Interpretations. Eds. Ingrid Mann, Nicole Meyer-Vernet, Andrzej Czechowski, Springer-Verlag (2012) p. 31-46 共著 (発売：2012/5/30)。

〔その他〕  
ホームページ等

- 6 . 研究組織  
(1) 研究代表者  
木村 勇氣 (KIMURA, Yuki)  
北海道大学・低温科学研究所・准教授  
研究者番号：50449542