

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13598

研究課題名(和文) 過飽和気相中の前駆体物質に着目した、シリケートダスト生成機構の再考

研究課題名(英文) Nucleating Silicate Analogues in Supersaturated Vapor

研究代表者

石塚 紳之介 (Ishizuka, Shinnosuke)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・JSPS特別研究員

研究者番号：20817788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：星間空間を漂うダストの数密度、サイズ、化学組成、結晶構造、形態はダスト生成の初期過程である気相中の核生成に支配される。近年、シリケートなどの酸化物系ダストの核生成経路が極めて多様であることが理論、実験的に明らかになってきた。本研究では、酸化物系ダスト生成を模擬した実験において、核生成過程の赤外スペクトルを“その場”測定し、生成物の電子顕微鏡観察、分子クラスターの量子化学計算と比較することで、酸化物系ダストの生成メカニズムを再考した。過飽和気相中に生じる前駆体クラスターの酸化が十分ではない場合、金属と酸化物に相分離するメカニズムを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでダストの結晶構造、形態は生成した時点の温度・圧力条件で決定すると考えられてきた。本研究では、気相からの核生成過程とその赤外スペクトルを直接的に調べることに成功した。本研究は、核生成した直後の粒子は、最終的な結晶とは化学組成、結晶構造、形態が異なる場合があることを示し、これまでの想定を覆した点に学術的な意義がある。

研究成果の概要(英文)：Nucleation, the creation of a new material phase from another, has long been enigmatic. Astronomical dust had been deemed to be formed from mother phase directly. I demonstrated that homogeneous nucleation of refractory oxide nanoparticles from vapor is multistep. Various nucleation pathways accompanied by changing chemical compositions, crystal structures, and shapes were elucidated.

研究分野：物理化学

キーワード：核生成 相分離 ダスト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

進化末期の恒星は、多くの質量をガスとして星間空間へ放出する。高温の気相中で分子が結合し、1-100 nm サイズの無機鉱物（ダスト）が生成する。ダストはあらゆる天体に存在し、物理履歴のトレーサーとなる。また、星間空間では触媒として化学反応場を供し、星、惑星形成の材料ともなる。宇宙物質進化の出発点であるダスト生成を解明するため、ダストの観測スペクトルを再現し、気相からダストが生成する分子レベルでの素過程を解明することで、互いに調和的なダスト生成モデルを構築する必要がある。

しかし、ダストの吸収、発光に起因する赤外バンドのうち鉱物種が特定できていないものが存在する。また、シリケートなど主要なダストの赤外バンドの特徴（強度、波長位置、バンド幅）も、単純なモデル物質では再現できていない。候補物質の赤外スペクトルが実験室で測定され、光学定数から理論計算が行われてきたが、多くの観測スペクトルの起源が特定できていない。

また、ダストは 1-100 nm サイズのナノ粒子である。気相中の分子（0.1 nm）が結合し、ある程度のサイズになるとエネルギー的に安定化する（核生成）。核生成したナノ粒子が成長し、星間空間へ放出される。しかし、核生成と成長のメカニズムが明らかになっていない。ナノ粒子生成過程での化学組成、結晶構造、形態の変化を明らかにしなければ、正確なダストの描像は得られない。

2. 研究の目的

ダスト模擬粒子が核生成する過程を赤外スペクトル測定する手法を開発し、天体観測と比較することでダストの素性を解明し、生成メカニズムに迫る。近年、シリケートなどの酸化物系ダストの核生成経路が極めて多様であることが理論、実験的に明らかになってきた。これまでの我々の Mg シリケートや酸化アルミニウムの核生成実験では、核生成直後のナノ粒子が結晶構造を持たない液体状の粒子であり、冷却過程で結晶化することが明らかになった。液体であれば、過飽和気相中の前駆体が多様な化学組成をとり、それに伴って核生成の経路が異なる可能性がある。本研究では、Al-O、Si-O の二成分系で金属/酸素比の核生成経路への影響を明らかにし、その後よりダストとして重要な Mg-Si-O の三成分系、Mg-Fe-Si-O の四成分系について調べた。

3. 研究の方法

雰囲気調節した実験チャンバー内で、材料となる金属（蒸発源）を加熱蒸発させる。蒸発した材料分子は対流によって冷却し、高過飽和な気相からダストを模擬したナノ粒子の煙が生成する。赤外透過率の高い窓を通して、“できたて” ナノ粒子の赤外スペクトルをその場測定する。窓と光学系を連動させながら駆動する機構を開発し、赤外スペクトルの空間分布を測定することで、ナノ粒子の生成過程を調べることができる。

本研究では、 10^{-3} Pa 以下に排気した実験チャンバー内に酸素を 0, 100, 500, 2000 Pa 封入したのち、全圧が 4000 Pa になるまでアルゴンを封入した。Al, Si の金属粉末、または Mg, Fe との混合粉末を急激に 2000 °C 付近まで加熱蒸発させ、生成したナノ粒子の赤外スペクトルをその場測定した。生成した試料は透過型電子顕微鏡を用いて観察し、赤外スペクトルと比較することで、生成メカニズムを考察した。

4. 研究成果

Al-O 二成分系の実験において、酸素が存在しない雰囲気からは球形の Al 金属ナノ粒子が生成した。一方、十分に酸素がある場合 ($P_{O_2} = 2000$ Pa) には球形の δ - Al_2O_3 が生成した。酸素濃度が十分でないと考えられる条件 ($P_{O_2} = 100$ Pa) では、Al 金属の頭と Al_2O_3 の尾に分離した特徴的な粒子が生成した。赤外スペクトルから、核生成の直後には異方性のある Al_2O_3 結晶が生成していることが示唆された。過飽和気相中に生じると考えられる Al_nO_m クラスタについて、Al/O 比を変化させながら量子化学計算を行った。 $(AlO)_{16}$ には、 Al_2O_3 組成をもつクラスタには見られなかった、

Al 原子が濃集した構造が現れた。このことは、過飽和気相中に生じる前駆体の化学組成によって、核生成の初期の段階で Al と Al_2O_3 に相分離がおこることを示唆している。頭と尾に相分離したと考えられる特徴的な粒子は、Si-O の二成分系の実験でも観察され、酸素に欠乏した前駆体から起こる核生成では、相分離によって異方性のある結晶が生じることが示唆された。

最もシンプルなシリケートダストは、Mg, Fe, Si, O から成る四成分系であり、生成メカニズムの解明には多成分系の核生成過程を明らかにする必要がある。Mg, Si, O および Fe, Si, O の三成分系、Mg, Fe, Si, O の四成分系で、核生成実験を行った。二成分系の実験と同様、酸素に不足した条件では、金属と酸化物に分離した構造が見られた。Mg, Si, O の三成分系の透過型電子顕微鏡観察によって、酸化物の尾の格子縞パターンがエンスタタイト (MgSiO_3) に同定された。一方、酸素に富む条件では、フィルステライト (Mg_2SiO_4) しか生成しなかった。酸素に富む晩期型巨星の赤外スペクトルからは、フォルステライトとエンスタタイト両方の生成が示唆されており、酸素分圧の違いを反映している可能性がある。Fe, Si, O 及び Mg, Fe, Si, O の四成分系では金属の頭が Fe と Si の合金であるのに対して、酸化物の尾に Fe は含まれなかった。このことは、星間空間での Fe の存在形態解明につながる可能性がある。

酸素が十分に存在する環境で生成したケイ酸塩は 9.7, 10.8 μm に現れる 2 つのピークが顕著であったのに対し、酸素の不足した環境で生成したケイ酸塩は、10.0, 11.4 μm にピークをもつバンド幅の広い、赤外吸収スペクトルを示した。後者の特徴は、彗星に観測される 10 μm バンドの特徴と類似している。これまでは Mg/Fe 比が赤外スペクトルに与える影響が大きいと考えられていた。本研究は、生成雰囲気中の酸素がダストの形態と密接な関係があり、それによって赤外スペクトルが大きく変化することを新たに示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishizuka Shinnosuke, Kimura Yuki, Kawano Jun, Escibano Rafael, Yamazaki Tomoya, Hama Tetsuya, Sato Rikako	4. 巻 122
2. 論文標題 Immiscibility of Nucleating Aluminum Oxide Nanoparticles in Vapor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25092 ~ 25101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b08355	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishizuka Shinnosuke, Kimura Yuki, Sakon Itsuki, Kimura Hiroshi, Yamazaki Tomoya, Takeuchi Shinsuke, Inatomi Yuko	4. 巻 9
2. 論文標題 Sounding-rocket microgravity experiments on alumina dust	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3820
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-018-06359-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----