



Title	準安定相を経る酸化物ダストの均質核生成実験
Author(s)	石塚, 紳之介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12687号
Issue Date	2017-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12687
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68574
Type	doctoral thesis
File Information	Shinnosuke_Ishizuka.pdf



博士論文

準安定相を経る酸化物ダストの均質核生成実験

北海道大学理学院宇宙理学専攻宇宙雪氷学分野

石塚 紳之介

2017 年 3 月

要旨

気相からの均質核生成は、宇宙での物質進化を左右する素過程である。低中質量星は進化末期に、質量の大部分を気相として星間空間へ放出する。エンベロープ内縁部に固体は存在せず、均質核生成を経てはじめての鉱物微粒子、ダストが生成する。ダストは不均質反応サイトとして物質進化の出発点となることに加え、中心星からの輻射を受けて星風を生み、質量放出を支配する。近年、電波干渉計によって空間分解能が向上したことで新たな知見が得られ、ダスト形成モデルの再考が求められている。モデル構築に不可欠な、ダストの化学組成、結晶構造、形などの情報は赤外スペクトルから得るしかない。そのため、赤外スペクトルの同定と、核生成過程の理解が星周環境での新たなダスト形成モデル構築の鍵となる。

核生成は、物質が相変化する際の初期過程である。核生成頻度の予測と実測には未だ数桁以上の差があり、普遍的な描像は得られていない。近年、溶液中での実験を中心に、核生成は多様な中間相を経る、多段階プロセスで進むことが明らかになった。個々の系における核生成の在りようが見え始めている。しかし、気相からの均質核生成について、中間相に言及した研究は限定的である。均質核生成の理解は、一般的な核生成の描像を得るうえで不可欠である。星周環境は地上では行えない空間、時間スケールで、核生成が起こる巨大な実験場でもある。

本研究では、ダストのアナログ物質である酸化物ナノ粒子が、気相からの均質核生成を経て生成する過程を、赤外スペクトルその場測定した。生成過程での赤外スペクトルの変化から、核生成の経路を議論した。また、自由浮遊しているナノ粒子の赤外スペクトルを、天体観測と直接比較した。

第一章では、ダストとその核生成の重要性をより詳しく述べる。第二章では、モデル物質としてマグネシアの核生成実験を行い、新たに開発した赤外スペクトルその場測定法の有用性を示す。第三章から第五章でシリケート、チタニア、アルミナの核生成実験について報告する。核生成過程における赤外スペクトル形状の変化から、気相からの均質核生成は準安定相を経る二段階過程であることを一貫して示した。第一段階では準安定相として液体状粒子が気相から核生成する。第二段階では、液体状粒子中で結晶が核生成する。本研究で扱った酸化物の多くは、結晶相と非結晶相の表面自由エネルギーの差が大きいために、数ナノメートル以下での安定相が非結晶相となる。数十分子以下のサイズで起こる核生成時に非結晶相をとることは熱力学的にも妥当である。従来のダスト形成モデルでは、気相から固相が直接生成する過程しか考えられていない。古典的核生成論に則れば、核生成時の過飽和度が大きいほど、結晶が直接核生成し易くなる。本研究の核生成時の過飽和度は、星周環境に比べ十分大きいにも関わらず、気相から液体状粒子の核生成が起こった。このことは星周環境でもダストが液体状粒子を経て核生成することを強く示唆する。第六章では、微小重力実験によって、液体状粒子のサイズ変化と、温度履歴によって、液体状粒子中で核生成する多形が異なる可能性を示した。

第三章のシリケートの核生成実験において、液体状粒子に起因する赤外スペクトルが AGB 星周に観測される典型的な 9.7 μm バンドを非常によく再現した。これまで 9.7 μm バンドは観測結果に合う仮想物質“アストロミカルシリケート”によってフィッティングされていた。本研究では、Mg シリケートのみで 9.7 μm バンドを再現した。星間物質の多くを占め、氷の存在しない領域では支配的となるシリケートダストの描像が大きく変わることが期待される。

第六章では、低質量放出率の晩期型星周に観測される 13 μm 未同定バンドを説明し得る赤外スペクトルを、微小重力下でのアルミナ核生成実験で示した。過去に、13 μm バンドは実験室で再現できていない。また、13 μm バンドは高温ガス中で最初に生成するダストと関連があると期待されている。従って、星周環境ではアルミナの均質核生成が物質進化の出発点となっていることを強く支持する。

核生成過程に現れる赤外スペクトルが、天体の観測とよい一致を示した。このことは天体における核生成過程が、ダストの化学組成や結晶構造と密接に関わっていることを示唆している。同時に、難揮発性酸化物の核生成過程が、従来天文学で受け入れられてきたものとは異なること示した。シリケートやチタニアは気相中の分子と、最終的な固相の化学組成が異なり、核生成に酸化反応が寄与する。また、実際の天体での核生成には H_2O との化学反応が寄与する可能性もある。本研究では、酸化と核生成の関係を解明するには至っていない。化学反応を伴う核生成は未知のプロセスであり、今後の発展が期待される。

目次

要旨	1
----	---

第一章 星周ダスト形成モデルとナノ粒子特有の物質科学的性質

1. 1. 本研究の概要	5
1. 2. 宇宙での物質循環とダストの役割	5
1. 3. 現在のダスト凝縮モデル	9
1. 4. ナノ粒子の特異性	11
1. 5. ガス中蒸発法 (gas evaporation method)	14
1. 6. 参考文献	18

第二章 新たな赤外スペクトル測定法の開発とマグネシアの核生成実験

2. 1. はじめに	25
2. 2. 実験装置の開発	29
2. 3. 実験条件	32
2. 4. 結果と考察	32
2. 5. 結論	36
2. 6. 参考文献	37

第三章 シリケイトの核生成実験

3. 1. はじめに	39
3. 2. 実験条件	40
3. 3. 結果と考察	
3. 3. 1. 気相中の Mg/SiO_x 比と結晶化度	41
3. 3. 2. シリケイトの結晶化	46
3. 3. 3. KBr の赤外スペクトルへの影響	48
3. 3. 4. シリケイトの核生成と結晶化	51
3. 3. 5. 晩期型巨星周における結晶質シリケイト	57
3. 3. 6. Fe の赤外スペクトルへの影響	60
3. 4. 結論	62
3. 5. 参考文献	62

第四章 チタニアの核生成実験

4. 1. はじめに	69
4. 2. 実験条件	70
4. 3. 結果と考察	71

4.4. 結論	80
4.5. 参考文献	81

第五章 アルミナの核生成実験

5.1. はじめに	85
5.2. 実験条件	86
5.3. 結果と考察	89
5.4. 結論	105
5.5. 参考文献	106

第六章 微小重力下でのアルミナの核生成実験

6.1. はじめに	113
6.2. 実験条件	114
6.3. 結果と考察	118
6.4. 結論	121
6.5. 参考文献	122

謝辞	125
----------	-----

第一章 星周ダスト形成モデルとナノ粒子特有の物質科学的性質

1. 1. 本章の概要

現在の多種多様な物質から成る豊かな宇宙はどのように形作られたのか. 本研究は, 宇宙での物質進化の鍵となる 100 nm 以下の固体微粒子, ダストの生成過程と結晶構造や化学組成, 形態を核生成実験から明らかにする試みである. 本章では, 宇宙での物質循環においてダストの果たす役割を示した後, 天体観測によって明らかになったダストの鉱物学的性質を示し, 現在一般に用いられるダスト形成モデルについて論じる. 現在のダスト研究は, バルクの物性値や構造を基に議論されており, 広い意味でナノ領域の特異現象を取り入れる必要がある. ナノ物性について概説した後に, アナログ物質を生成する手法の一例としてガス中蒸発法の特徴を紹介し, ダスト研究への応用を論じていく.

1. 2. 宇宙での物質循環とダストの役割

太陽系が形成したのは少なくとも 46 億年前であることが, 初期に形成した始源的なコンドライトの同位体組成から明らかになっている. このとき, 太陽系の材料となったのは星間空間を漂うガスとダストである. 星間空間には, 比較的密度の高い分子雲 (molecular cloud) と呼ばれる領域があり, 自

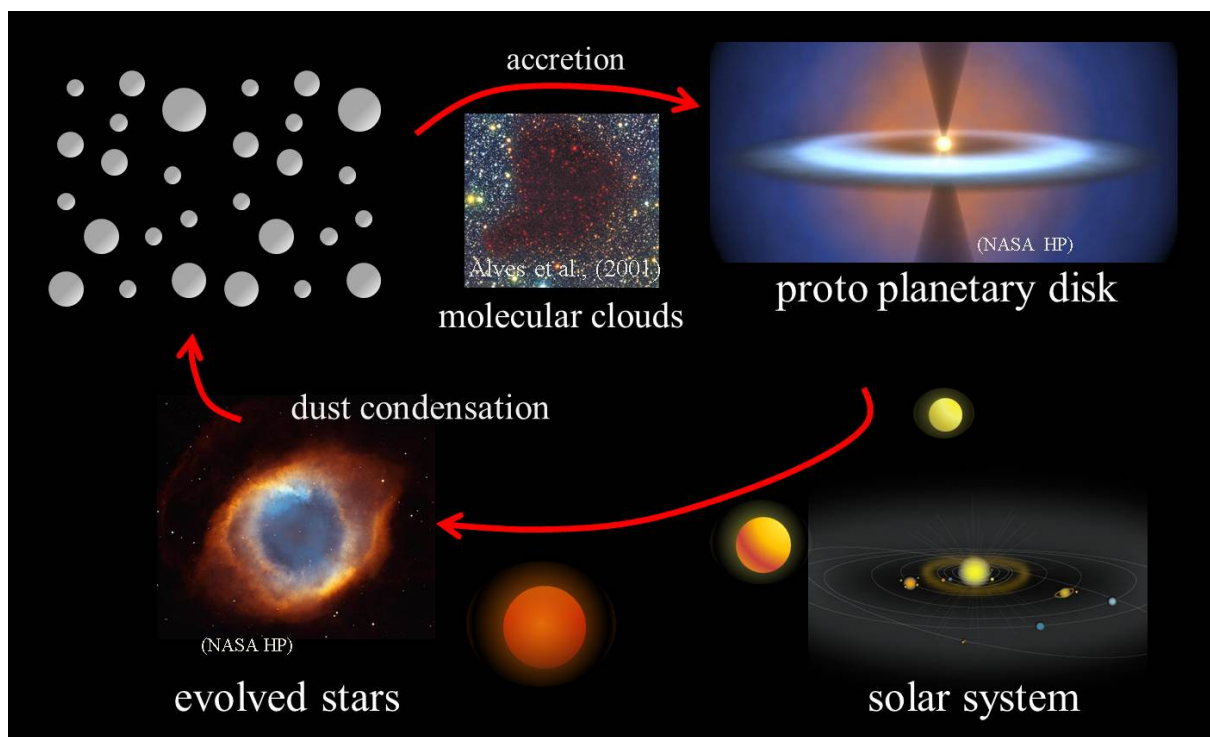


図 1. 1 宇宙での物質循環の概念図. 太陽質量の 8 倍以下の質量をもつ恒星は, 年老いると晩期型巨星と呼ばれ, 質量の大半をガスとして放出する. ガスやダストは, 時間をかけて集積し, 分子雲と呼ばれる 10 K 程度の比較的密度の高い領域が生まれる. 分子雲がさらに収縮すると, 再び恒星を形成する.

己重力によって収縮がおこると恒星が形成する。また、原始星の周りにはガスやダストがディスク状に集積した原始惑星系円盤 (proto planetary disks) が形成し、公転軌道上でガスとダストから微惑星 (planetesimals) や、惑星系が形成する。¹⁻³ 恒星にとりこまれる質量によって、恒星の進化プロセスをおおまかに区別することができ、なかでも太陽質量の 0.8-8 倍程度の恒星の進化プロセスを図 1. 1. に示した。質量 M の星の数は、 $N(M) \propto M^{-\alpha}$ と表され、とくに太陽質量を M_{sun} としたときに、 $M > 0.5 M_{sun}$ の質量をもつ星の数は $\alpha = 2.3$ のべき乗分布に従うことが知られている。⁴ 太陽よりはるかに軽い星は暗く、観測結果が十分に得られていないため、分布は未だ明らかではないが、⁵ 現在の宇宙では太陽質量 8 倍以上の大質量星に比べ、0.8-8 倍程度の小中質量星のほうが、数としても質量としてもオーダーで多い。小中質量星は安定期を迎えると H を燃焼し、He を生成することで輝き、横軸に効果温度またはスペクトル型、縦軸に絶対等級をとったヘルツシュプルング-ラッセル図 (Hertzsprung-Russell; HR diagram) 上で直線状の分布に乗ることから、主系列星と呼ばれる。⁶ 中心部の H を使い果たすと He が収縮し、中心部に He コア、周囲には残った H のシェルが形成する。また、中心部で密度が十分に高くなると、He の燃焼が始まる。He コアの周りに、H のシェルが形成した進化段階にある晩期型巨星 (evolved stars) を赤色巨星分枝星 (Red Giant Branch stars; RGB 星)、同様のプロセスによって、中心部に不活性な C, O コア、その周りに He, H のシェルが形成すると漸近巨星分枝星 (Asymptotic Giant Branch stars; AGB 星) となる。晩期型巨星ではシェルの H, He の燃焼に伴い輝度が増し、外縁部が暖められ数 AU サイズまで膨張する。輝度の上昇 ($\sim 10^4 L_{sun}$) に対し、膨張の程度が大きいいため表面効果温度は 2500-3500 K まで下がる。⁷ 晩期型巨星の多くは同じ温度の主系列星よりサイズが大きいため、明るく、HR 図上では主系列星から右上へ外れ、赤色巨星 (red super giant) として観測される。晩期型巨星の表面では重力が弱いために、それまでに合成した元素が乱流、または脈動によって星の重力から解放され、もとの 80 %もの質量を、 $>10^{-7} M_{sun} \text{ yr}^{-1}$ のペースで宇宙空間に放出すると考えられている。⁸ 放出したガスには、対流によって汲み上げられた C, O をはじめ ^{56}Fe までの重たい元素が含まれ、冷却する過程でガスからダストが核生成する。このようにして、ガスとダストが星間空間へ拡散し、再び分子雲へ取り込まれることで、新たな星が誕生している。1-6 M_{sun} の恒星は進化の後半で AGB 星の進化ステージを経験し、質量の大半を放出する。そのため、ガスとダストからなるエンベロープを伴った AGB 星や惑星状星雲 (planetary nebula) がよく観測される。⁹ 現在の星間ダストの多くが晩期型巨星での質量放出を経て、供給されていると考えられている。^{10,11} 星間空間への質量放出は AGB 星、RGB 星のほかに、大質量星の超新星爆発によってもおこる。^{12,13} しかし、寄与の程度についてはいまだ論争があり、特に超新星爆発によって供給されるダストが、現在の星間空間での物質進化に占める役割は明らかでない。¹⁴ このような循環プロセスによって徐々に重たい元素の合成が進み、現在の宇宙や太陽系の姿へと進化してきたと考えられている。この循環プロセスにおいてダストは星が死んでから、新しい星ができるまでの物質進化を担う。従って、宇宙全体での物質進化を理解するために、ダストの物質科学的性質を理解することは宇宙化学的に重要である。また、現在の太陽系においても惑星間ダスト (interplanetary dust particles; IDPs) が存在する。このことは、ダストが天体の進化プロセスのあらゆるステージに存在し、物質進化のマーカーとなることを示している。

ダストは進化段階の各ステージで重要な働きを示す。シリケート、グラファイトなどの難揮発性ダスト

(refractory materials) が星間空間に放出される過程で、 H_2O 氷が難揮発性ダスト表面に不均質核生成する。星間空間では H_2O 氷の表面反応、及び H_2O 氷中での光化学反応を経て炭素質物質の重合、同位体濃集が進み、気相中の反応では生成できない物質が生成する。¹⁵ 星間空間の氷の表面積は、難揮発性ダストの数密度にも依存するため、晩期型巨星周でのダストの核生成は星間空間の化学反応においても重要な因子である。晩期型巨星周での質量放出現象においても、ダストの核生成が本質的な役割を果たす。前述の通り、晩期型巨星の質量放出現象は、物質循環において重要な役割を果たす。中心星の重力から解放されたガスが冷えると難揮発性元素からダストが核生成する。ダストは星からの輻射圧を受けて加速する。この時、周囲のガス（主に H と He などの軽い元素）と摩擦を起こしガスに対し加速度を与える。これによって星風 (dust driven wind) が生まれ、輻射圧のみでは星の重力から逃れられなかったガスが質量放出風として星間空間へ拡散することができる。この質量放出風によってガスの冷却も加速され、より核生成温度の低いダストの生成が促進される。e.g. ¹⁶⁻¹⁸ そのため高温領域での難揮発性ダストの核生成が、質量放出現象の出発点になっている。

ダストの鉱物学的情報を得るには、隕石中に残されている太陽系形成初期以前の痕跡を調べるか、現在宇宙を漂うダストの天体観測をするしかない。現在残されている隕石の多くが 46 億年の間に複雑な過程を経ている。例えば、星間空間での宇宙線照射、超新星爆発に伴う衝撃波破壊、初期太陽系での加熱、ダスト間の衝突と微惑星形成、微惑星形成に伴う高温高压過程、母天体での水質変成、宇宙線照射、地球での汚染など様々である。材料物質である星間ダストが生成時の情報を保持したまま隕石を構成していることは少なく、得られる情報は限定される。始原的な隕石中には難揮発性元素が濃集した Ca と Al に富む白色包有物 (Ca, Al-rich white Inclusions; CAIs) など、初期太陽系において高温で生成したと考えられる物質が多く含まれており、太陽系形成初期にダストが気相から生成した証拠であると考えられている。¹⁹ 隕石中にはプレソーラー粒子 (presolar grains) といわれる、太陽系形成以前の同位体情報、つまり質量放出現象によってダストが気相から生成した当時の情報を保持している粒子も多数見つかっており、²⁰ 晩期型巨星、²¹ 新星、²² 超新星爆発²³ でのダスト形成が議論されている。近年の同位体質量分析精度の向上によって、プレソーラー粒子の存在がマトリックス中では決して珍しいものではないことが分かっている。²⁴ 太陽系形成時の、ダスト降着円盤内はダストの運動エネルギーの解放、²⁵ 林フェーズでの中心星の輝度増加²⁶ によって、内側が 1500~2000 K まで加熱される。プレソーラー粒子の多くはこの高温過程での蒸発再凝縮により消失するため、現在見つかった鉱物種はナノダイヤモンド、SiC、TiC、コランダム (corundum; Al_2O_3)、 SiO_2 、シリケート (silicate; $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$) などの高温でも安定な難揮発性物質であり、整合的である。しかし、プレソーラー粒子の同定には 1 μm 程度の大きさが分析に必要であり、大部分が 100 nm 以下であると考えられている星間ダストについての議論は十分に行えていないことには注意が必要である。今後の微量分析技術の精度向上によって、飛躍的に理解が進むことが期待できる。

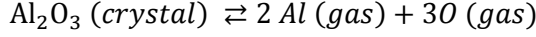
一方、天体観測によって宇宙空間を漂うダストを観測することで直接的にダストの物質科学的情報が得られる。特に、鉱物ダストの重要な指標となるのが、分子内、分子間の振動エネルギーに対応する赤外スペクトルである。10 μm より長波長側の振動スペクトルは指紋領域と呼ばれ、鉱物種の同定に力を発揮する。しかし、赤外活性な振動モードを持たない金属などの同定は直接行えないことに

は注意が必要である。また、ダストの形成メカニズムや、星間空間での物理過程において重要な物質であっても、量の多い物質でなければ観測によって検出できない。そのため、観測結果を補完するためには、モデル計算が欠かせない。ダストの赤外スペクトルは、バンドごとに温度、化学組成、結晶構造、サイズ、形態、表面状態、周りの物質との相互作用など、さまざまな分子の結合状態を反映しており、バンドごとに各パラメータに対する依存性が異なる。例えば、フォルステライト (forsterite; Mg_2SiO_4) は各結晶軸方向の長さ比を変えることで、9.8, 11.2, 16.5, 18, 23.7, 25, 28, 33.7 μm 帯ではピーク波長位置をシフトさせるが、11.9, 49, 69 μm 帯ではピーク波長位置のシフトはない。^{27,28} ピーク位置のシフトの程度はバンドごとに異なり、多くが相対強度の変化を伴う。また、49, 69 μm 帯はピーク波長位置のシフトはないが、相対強度は変化する。49, 69 μm 帯は温度依存性が大きく 8 K から 295 K の温度変化に伴い、ピーク波長位置のシフト ($\Delta\lambda/\lambda \sim 1\%$) と半値幅の増大 (49 μm ; 0.147 $\rightarrow$ 0.478, 69 μm ; 0.235 $\rightarrow$ 0.940) が起こる。²⁹ また、9.8, 11.2 μm 帯は粒子サイズが 100 nm から 1 μm まで大きくなることでピーク波長位置が 0.2 μm 程度長波長側へシフトすると予測されている。³⁰ このように複数の要因で赤外スペクトルの構造は変化するため、全波長域に渡って観測することで、さまざまな要因を同時に満たすダストの物質科学的性質をパズルのように組み立て、予測することができる。長年に渡る赤外線観測によって、ダストの多くがアモルファスシリケートや炭素質物質であることが分かっている。しかし、未だに起源の特定できない未同定赤外バンド (unidentified infrared band; UIR band) も多く存在する。地上からの観測では大気吸収、望遠鏡自身からの赤外放射があるため観測波長域は限られ、感度も低かった。近年、IRAS (Infrared Astronomical Satellite)、ISO (Infrared Space Observatory) などの宇宙からの天体観測によって、地球大気の影響を受けない全波長域での観測が可能となり、望遠鏡自身からの熱放射も抑えられ、検出感度の面でも大幅な進歩を果たした。しかし、天文衛星の打ち上げは高コストなため、測定波長域は未だに限られており、全天、全波長域の観測が行われているわけではない。今後は、SPICA (Space Infrared Telescope for Cosmology and Astrophysics) による高空間分解能での観測で、これまでほとんど行えていないダスト形成現場での赤外スペクトルの進化を直接的に議論することが期待される。

晩期型巨星のダストエンベロープ³¹や若い星 (Young Stellar Objects; YSO) 周のダスト円盤²⁵は光学的に厚く、内部が見えなくなっていることが多い。運よく同程度の質量、化学組成をもつまだ光学的に薄い進化初期の天体をみつけ、比較によってスペクトルの進化を論じるしかない。また、分子雲中のダストは冷たいため (~ 10 K)、可視光や、赤外領域でダストの赤外吸収スペクトルが得られるのは、背景に絶対等級の分かっている恒星がある場合のみであり、観測条件が限定されてしまう。

1.3. ダスト形成モデル

微量分析技術の発展や、宇宙からの観測によってダストの多様性が明らかになり、これまでの大味な晩期型巨星周や若い星周でのダストの形成メカニズムの議論を見直す必要がでてきた。Lawrence Grossmann は、太陽組成ガスが化学平衡を保ったまま冷却する場合の鉱物の凝縮プロセスを、各ガス種や鉱物の標準生成自由エネルギーから熱力学的に計算した。³² 主要鉱物の中では、安定な結晶構造 (強い結合エネルギー) をもつコランダムが 1758 K で最も早く凝縮する。いま着目するコランダムが生成する反応は



である。ガスの活量を分圧 (P_{Al} , P_{O}) と等しいと仮定すれば、圧平衡定数 K_{eq} は

$$\log K_{eq} = 2 \log P_{\text{Al}} + 3 \log P_{\text{O}}$$

と表せる。圧平衡定数 K_{eq} は標準生成自由エネルギー ΔG_f° から、 $\log K_{eq} = -(\Delta G_f^\circ / RT)$ と表せるため、 $\log K_{eq}$ を $1/T$ の関数として直線で表せる。一方、全圧を決めれば、各温度における P_{Al} , P_{O} を、水素の元素存在度の相対値から推定できるため、分圧から平衡定数 K_{cal} を計算することもでき、

$$\log K_{cal} = 2 \log P_{\text{Al}} + 3 \log P_{\text{O}}$$

と表せる。 $\log K_{cal}$ も $1/T$ の関数として直線で表せるため、2 つの直線が同一グラフ中に書ける。この 2 つの直線が交わる点は、高温から温度を下げていったときにガスでいる方が熱力学的に安定な状態から固体 (corundum) が存在する方が安定となる転移点である。論文の中ではこの温度を凝縮温度 (condensation temperature) と定義している。

平衡凝縮モデルは始状態と終状態の自由エネルギー差のみから、最も安定な状態へ反応が常に完全に進むことを仮定しているため、エネルギーバリアが大きく起こりにくい反応、特に均質核生成 (1. 4. 3 を参照) や、定常的な議論が適用できない表面反応のカイネティクスは考慮できない。そのため、実際の原始惑星系円盤内や晩期型巨星周でのダスト生成過程を再現できていないことが隕石組織や、プレソーラー粒子の形態、鉱物組成から指摘されている。例えば、平衡凝縮モデルでコランダムは Mg ガスと反応してスピネルとなるが、実際に見つかっているスピネルは Al/Mg 比が 2 から 8 に広がっているため、少なくとも平衡には達していないことが指摘されている。²¹ このことは、高温で生成する物質であっても、平衡凝縮モデルをそのまま適用できないことを示している。そこで、核生成や成長のカイネティクスを加味し、原始惑星系円盤内、及び晩期型星周でのダスト生成過程を議論する非平衡モデルが提案されている。³³⁻³⁵

Yamamoto & Hasegawa は古典的核生成理論に則り、過飽和度増大のタイムスケール (τ_{sat}), 材料分子の衝突のタイムスケール (τ_{coll}) から表される無次元パラメータ

$$\Lambda = \frac{\tau_{sat}}{\tau_{coll}} = \frac{\alpha v_{coll} \tau_T}{(H_{evap}/kT_e) - 1}$$

と生成物の表面自由エネルギー γ によって決まる無次元パラメータ

$$\mu = \frac{4\pi a_0^2 \sigma}{kT} \sim \frac{4\pi a_0^2 \sigma}{kT_e}$$

によって、ダストの生成が支配されることを示した。³³ ここで α は分子が衝突した時の吸着確率、 v_{coll} は分子衝突頻度、 τ_T は冷却のタイムスケール、 H_{evap} は 1 分子あたりの蒸発の潜熱、 T_e は蒸気圧が平衡蒸気圧に達する温度、 a_0 は分子サイズである。 Λ は、ダストが凝縮する環境を反映し、 μ は物質ごとの特徴を反映している。分子が衝突した時の吸着確率を仮定し、天体観測と物理モデルから決

表 1. 1. 各天体の進化ステージにおける Λ . それぞれに特徴的な値をもっていることが分かる。

environment	novae	super novae	evolved stars	primordial solar nebula
Λ	10^0 - 10^2	10^4	10^3 - 10^6	10^9

まる圧力と太陽系元素存在度から求まる各分子種の分圧, および τ_T を用いて Λ を計算することができる. 各天体における主要鉱物であるシリケート及びグラファイトの Λ を表 1. 1 に示した. 天体ごとに特徴的な値をとることが分かる. また, バルクの表面自由エネルギーを用いて μ も計算することができる.

星間減光曲線から, 星間ダストは 100 nm 以下のナノ粒子であると考えられている.³⁶ 図 1. 2 に可視から紫外域にかけて分子雲に普遍的に見られる星間減光曲線を示した. 特に数ナノメートルサイズの炭素質粒子, 100 nm 程度のシリケートによる減光で説明されている. ナノ粒子は, バルクとは異なる表面自由エネルギーをもっている.³⁷⁻³⁹ 特に, 臨界核のような非常に小さいサイズの粒子であればなおさらである.⁴⁰ しかし, 現在のダスト形成モデルでは, バルクの値を用いて計算されている. 表面自由エネルギーの違いは, ダストの核生成に直接影響を及ぼす.¹⁴ 材料となる分子は核が成長することによって消費され, 一度核ができ始めると材料分子は減っていく. そのため, 最初期に生成した核の数によってダストのサイズや数密度は支配されている. 蒸気圧が平衡蒸気圧に達する時間を $t = 0$ とした時, 古典的核生成理論における時間 t における均質核生成頻度は

$$J(t) = \alpha a_0^3 \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}} c_1(t)^2 \exp \left\{ -\frac{4\mu^3}{27(\ln S(t))^2} \right\}$$

と表せる. ここで m は分子質量, $c_1(t)$ は材料となるモノマーの濃度, $S(t)$ は過飽和度である. 核生成頻度は γ に強く依存することがわかる. そのため, 実際のダストの核生成プロセスを明らかにするためには, 気相からの均質核生成における実効的な γ の値が必要となる. さらに, 核生成した直後の相も明らかになっていない. 巨視的な視点で考えると, 低過飽和雰囲気からは準安定相である, 液滴やアモルファスとして核生成したほうがエネルギー的に有利となるが, 高過飽和雰囲気からは, 直接安定相が現れる. しかし, 境界となる過飽和度についてはほとんどの物質について明らかではない.

そのため, どのような相の値を用いるべきであるかも, 明らかではない. また, 核生成頻度は α によっても大きく変化することが分かる. これまでのダスト形成モデルでは $\alpha = 1$ と仮定して計算が行われてきた. しかし, 実際の α は求められておらず, これまでの計算から求められてきた凝縮温度は上限の値であるといえる. Kimura et al. は干渉計によるその場観察によって Mn の均質核生成における実効的な γ , α の値を求めている.⁴¹ その結果, γ はバルクの値から 10-30 %ずれること, $\alpha = 0.4$ という値を示している. この結果は, これまでのダスト形成モデルが不十分である可能性を示している. ナノ粒子に現れる特異な物質科学的性質は, 核生成のみならず核生成後のさまざまなカイネティクスに関わってくると考えられる. ダストがナノ粒子であることが, 星周, 及び星間現象とどのように関わっ

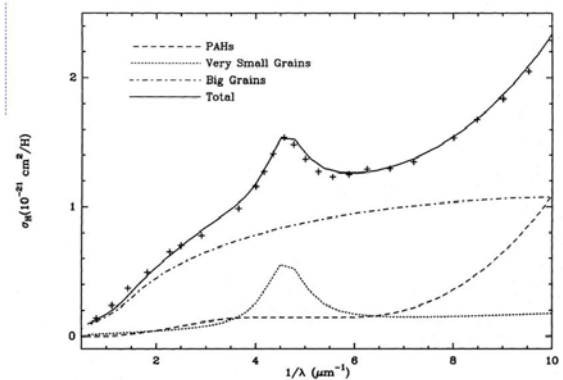


図 1. 2 可視から紫外域にかけての分子雲による星間減光曲線. 観測 (十字) を数 nm 程度の小さな粒子, 100 nm 程度の大きな粒子, PAH によるフィッティング (実線). 減光と水素原子量により相関があるため, 減光は水素原子量で規格化されている. (Reproduced with permission from ref. 36., Astronomy & Astrophysics, © ESO.)

てくる可能性があるか紹介する.

1.4. ナノ粒子の特異性

本章では, 1-100 nm 程度の微粒子のことをナノ粒子として扱う. 物質のサイズが物理的な性質を決定づける特徴的なサイズと同程度, またはそれ以下になると, それまでとは異なる様々な性質があらわれる. (1) エネルギー準位の離散化, (2) 比表面積の増大によって, 我々が普段目にするバルクとは大きく異なる物質科学的な性質 (電氣的性質, 光学的性質, 磁氣的性質, 熱力学的性質) が現れる.

(1) エネルギー準位の離散化

一般に原子の電子がもつエネルギー固有値 E は, 主量子数 n にのみ依存し,

$$E = -\frac{1}{n^2}$$

で表される. 主量子数は任意の自然数である. そのためスペクトルに現れる吸収線, 放射光は主量子数 n , m の準位間の遷移の際に伴って吸収または放出される, エネルギー差

$$\Delta E = \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

に対応する. このことから, 原子中の電子が離散的なエネルギー準位をもつことが分かる. 測定されるスペクトルには有限の幅があるが, これは主に原子間の衝突や, ドップラーシフトによるものである. 水素原子の場合, 縮退が起こっているために規則的なエネルギー準位間隔になっており, 紫外域では 1 eV, 可視域では 0.01 eV 程度である.

一方, 結晶のエネルギー準位は有限の幅を持ち, 連続的になる. ここでは, 電子が原子に強く束縛されているような電子模型のエネルギーバンド構造を例にとる.⁴² このような電子模型では位置に応じて, 平面波の位相因子が掛かり, 電子の波動関数は

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,R} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

で表される. ここで, $\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ は, $\mathbf{R}$ に位置する原子の n 番目の原子軌道関数であり, N は結晶中の格子点の数である. このような電子状態に対応するエネルギーバンドは, ハミルトニアン H の期待値をとって,

$$E_n(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{nk} | H | \Psi_{nk} \rangle = \langle \varphi_n | H | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n(\mathbf{r}) | H | \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}) \rangle \sum_{\mathbf{d}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

と表すことができる. ここで最右辺の第二項は, 異なる格子位置 $\mathbf{d}$ にある原子間の行列要素で, $\langle \varphi_n(\mathbf{r}) | H | \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{d}) \rangle$ は, 軌道間での電子遷移確率を意味している. $\sum_{\mathbf{d}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ は, 波数ベクトル $\mathbf{k}$ によって変動する三角関数の重ね合わせと考えることができるので, エネルギーバンドが遷移確率に比例した幅をもっていること, つまりバンド内のエネルギー準位は連続的であることがわかる. この電子軌道は原子に束縛されているエネルギーが低い軌道に対応する. 一方, 原子の束縛から解放されたより高いエネルギーをもつ電子の波動関数は結晶全体に広がるため, よりバンド幅が広い連

連続的なバンドを形成する。

実際の結晶は有限のサイズをもつ。ここで, Kubo (1962) を参考に, エネルギー準位が N 個にわかれているような長さ L の結晶を考える。⁴³ 簡単のためここでは N を偶数とする。絶対零度において, エネルギーが低いほうから順番に二個ずつ電子を収容していくと, $N/2$ 以下までのエネルギー準位はすべて電子で詰まっていることになる。このとき電子が詰まっている一番エネルギーの高い準位と, 一つ上の準位のエネルギー差を考える。今問題とする電子は, 一次元的な結晶全体に広がっている自由な電子と仮定すると, 両端で振幅が 0 となる境界条件 $k = n\pi/L$ と運動量保存則 $\lambda = h/p$ から, 運動エネルギーは

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{N}{4L} \right)^2$$

と表される。ここで m^* は有効質量である。 $(N/2) + 1$ のエネルギー準位との差をとると,

$$\Delta E = \frac{4E_F}{N}$$

である。3次元に拡張すれば $\Delta E = 4E_F/3N$ となる。 E_F を 10 eV, 構成原子数 $\sim 10^5$ 個 (原子1個の直径を 1 Åとしたとき球形粒子の直径は 5 nm 程度に対応) とすると, ΔE は 10^{-4} eV 程度である。この値は, 原子・分子の ΔE に比べればオーダーで小さいが, 連続的の分布をするバルクとも異なる中間的な性質を示すことが期待される。可視域から紫外域での光との相互作用がバルクとは異なることに加え, 低温であれば, $\Delta E \sim k_B T$ となるため, バンド理論が適用できなくなり, 電子物性, 熱物性, 磁性がバルクとは異なってくる。

(2) 比表面積の増大

固体が気体, あるいは真空と接する表面では固体バルクの原子の並びがそこで途切れるため, バルクとは異なる特異な物理・化学的な性質が現れる。表面では, 組成, 構造, ひいては反応性などさまざまな性質に“勾配”が現れ, バルクで行われているような定常的な議論が適用できなくなってくる。⁴⁴ ここではまず, 表面の構造について

紹介する。表面原子のポテンシャルは結晶内とは異なるため, 系全体のエネルギーを最小とするために, 平衡位置が変化する。結果として, 原子位置が変化する表面緩和 (surface relaxation) や, 2次元対称性そのものが変化する表面再構成 (surface reconstruction) が起こる。⁴⁵ 例えば, シリコンは sp^3 混成軌道を介したダイヤモンド構造から成る半導体で, 中心の Si から四面体の頂点方向に 4 本の σ 結合が伸びている。表面ではその σ 結合が切れているために, ダングリングボンド

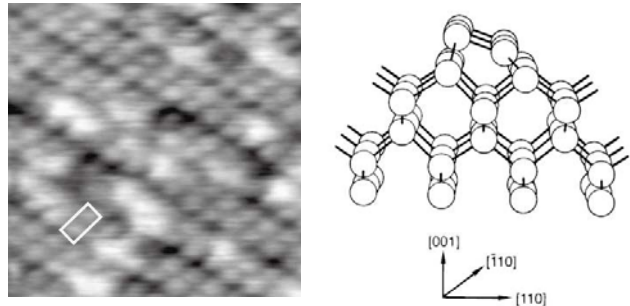


図 1.3 (左) 非接触 AFM による Si (100) の観察像⁴⁹と (右) Chadi⁴⁶から予測される Si (100) の概念図。表面再構成によってダイマーが生成している。(Reprinted with permission from ref 46. Copyright © 1999 Elsevier)

(dangling bond) が生成する。(100) 面で切断すると Si 原子 1 つあたり、2 つのダングリングボンドが生じる。(100) 面では、隣り合うダングリングボンド間で、バルクとは全く異なる結合を形成することで表面のエネルギー的な不安定を小さくする。⁴⁶ 常温の超高真空環境で (2×1) のダイマー構造を形成することが走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunnel microscopy) や、⁴⁷ 低速電子回折、⁴⁸ 原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy), ⁴⁹ によって確かめられている (図 1. 3)。

粒子のサイズが小さくなると、全体に対して“表面”を構成する原子の割合が粒子サイズに反比例して高くなっていく。特徴的な長さ r の粒子が、長さ d の原子で敷き詰められていることを考えてみる。粒子は $\propto (r/d)^3$ 個の原子から成り、うち $\propto (r/d)^2$ 個が表面に出ている。球の場合、 $d = 1 \text{ \AA}$ とすると $2 \text{ }\mu\text{m}$ の粒子ならば、表面に現れる原子は全体の 0.04 % であるが、 20 nm のナノ粒子ならば 4%, 2 nm のナノ粒子ならば 40 % もの原子が表面に現れることになる。

表面の構造がバルクとは異なるのは前述の通りであり、表面の占める割合の高いナノ粒子の赤外スペクトルはバルクと異なると考えられる。特に、超高真空中で生成した直後のダスト表面は洗浄表面であることが期待され、特異な結合が現れると推測される。先駆的な研究として、AGB 星周および post-AGB 星周に観測される $20.1 \text{ }\mu\text{m}$ バンドが、バルクでは見られない TiC ナノ結晶の特異的なフィーチャーによって説明できることが示され、⁵⁰ ナノ粒子の赤外スペクトルによって鉱物由来の未同定バンドが説明できる可能性が拓けた。

化学反応においても、高い比表面積が直接重要となってくることがある。アルデヒドとアミンから蛍光性イミンが生成する反応を、マイクロメーターサイズの液滴中で行い、反応速度定数が粒子サイズに反比例して増大し、バルク中に比べ最大 45 倍にもなることが明らかになっている。⁵¹ この現象は体積に対して表面の割合が大きくなることで、表面への分子の吸着と表面拡散によって反応が促進するためであり、バルク中とは異なる平衡がナノ粒子よりも大きな粒子であっても現れている。比表面積の大きいナノ粒子中では反応がバルクとは異なることを示唆している。種々の触媒としても比表面積が大きければ、反応サイトそのものが多くなるため、より効率的である。

このようにナノ粒子は表面原子の占める割合が大きくなり、時には構成原子がすべて“表面”ということもあり得る。表面の物性が、バルクとは異なるのは前述の通りだが、表面が曲率をもち、表面原子の占める割合が高いナノ粒子がバルクとは異なる性質を示すのは必然である。特に、ダストのような気相からの相転移を経て形成される固相は、成長初期に必ずナノスケールでの成長を経なければならぬ。

1. 5. ガス中蒸発法

Ar ガス中で、Mg 粉末を蒸発源に乗せ、加熱蒸発させることを考える。ここで、Mg, Ar 原子ともに剛体球と仮定する。蒸発した Mg 原子の平均自由行程は

$$\lambda_{Mg} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_{Mg}n_{Mg} + \sigma_{Ar}n_{Ar}(1 + \frac{m_{Mg}}{m_{Ar}})}$$

で表される。⁵² それぞれの原子の衝突の断面積 $\sigma_{Mg} = 4\pi r_{Mg}^2$, $\sigma_{Ar} = \pi(r_{Mg} + r_{Ar})^2$, r_{Mg} , r_{Ar} はそ

それぞれ Mg, Ar 原子の半径である. また, n_{Mg} , n_{Ar} はそれぞれ Mg, Ar の原子数密度である. Mg が 1000 K まで加熱され, 速やかに平衡に達すれば, 1000 K での平衡蒸気圧 $p_{Mg} \sim 1 \times 10^3$ Pa の Mg 蒸気が発生する.⁵² また Mg の原子半径 1.6 Å, 原子量 24.305, Ar の原子半径 1.82 Å, 原子量 39.948 とすると, 1×10^3 Pa から 1×10^4 Pa の Ar 雰囲気中では, 蒸発源近傍での Mg 原子の平均自由行程は 2.2-13.2 μm と概算できる. Ar 原子に衝突した Mg 原子はランダムに方向を変える. 従って, 蒸発源近傍では原子間の衝突が頻繁に起こることがわかる.

ガスが冷却すると過飽和度が上昇し, 核生成が起こる. 気体分子運動論によれば, 生成した粒子には, 単位断面積, 単位時間あたりに

$$j_{in} = \frac{p_{Mg}}{\sqrt{2\pi m_{Mg} k_B T}}$$

の Mg 分子が入射する.⁵³ m_{Mg} は, Mg 原子の質量である. 蒸発源直上の温度 700 K の雰囲気中に 2 nm の粒子と 100 nm の粒子があることを考える. 2 nm の粒子には, 1 秒あたり 2.5×10^8 個の Mg 原子が入射することになる. Mg の密度を 1.7 g/cm^3 とし, すべての原子が成長に使われると仮定すれば, 10^{-3} 秒で 10 nm 程度まで Mg 粒子がいきなり成長することがわかる. このようなプロセスを実験チャンパー内で再現し, ナノ粒子を生成する手法をガス中蒸発法という. ガス中蒸発法は, Kubo⁴³ に刺激を受け, ナノ粒子の電子物性や結晶学的性質を実験的に明らかにするため発展した.⁵⁴ 主に金属ナノ粒子を対象に, ナノ粒子の融点が格子振動のソフト化によってバルクより低いこと,⁵⁵ バルクとは異なる安定相をとること,⁵⁶ 正 20 面体構造 (Icosahedron; Ih) や 5 角 10 面体構造 (Decahedron; Dh) などの非周期的な構造とその構造転移におけるふるまい,⁵⁷ ナノ粒子の自発混晶化 (合金化) 現象と, その際にみられる原子拡散係数がバルク中に比べオーダーで大きいことなど,⁵⁸⁻⁶⁰ ナノ領域の特異現象が明らかになってきた. 同時に, 目的の生成物を得るため, ガス中蒸発法におけるナノ粒子の生成, 成長様式を解明する試みが成されてきた. ここでは核生成とその後の成長を分けて, 簡単に説明する.

1. 5. 1 均質核生成 (homogeneous nucleation)

熱平衡状態であれば 0 °C で水は凍るはずであるが, 実際にはより低温の過冷却状態になるまで氷は生成しない. 水中に氷の核を作るためには, 核界面で余分なエネルギーが必要となるためである. 1. 3 で示した通り, 固体の表面はエネルギー的に不安定な状態にある. この氷と水の界面に生じる単位面積あたりの自由エネルギーを, 界面自由エネルギーという. 過冷却な水中に氷の核を作ると考えると, 氷の結晶核が十分に小さいときは界面自由エネルギーの不利が, 結晶 (結合) を作ることによって生じるエネルギーの得より大きくなってしまい, 系全体の自由エネルギーは大きくなる. そのため, 結晶の核を作る (核生成; nucleation) ためにはエネルギー障壁が存在し, それを超えるための駆動力として過冷却状態が必要となる. ガス中蒸発法においても, ガスからナノ粒子が核生成する際にも, 同様にエネルギー障壁が存在するため, 平衡状態よりも過飽和な気相から核生成が起こり, ナノ粒子が生成する. 古典的核生成理論に則れば, 過飽和な気相中に半径 r の球形のクラスタができた場合, 系の自由エネルギー変化は

$$\Delta G_{\text{homo}}(r) = -\frac{4\pi r^3}{3\nu}\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma$$

と表せる.⁶¹ ここで ν は分子体積である. 熱力学的に不安定な過飽和気相中にクラスターが現れると, 一分子あたりバルク自由エネルギー $\Delta\mu$ だけ系全体の自由エネルギーを下げる可以降低. 一方, 表面が生じ, 単位面積あたり γ のエネルギー的な不利が生じる. 小さなクラスターは, 第二項の表面による自由エネルギー不利が, 第一項のバルク自由エネルギーの得を上回るため, r とともに ΔG が増加する. しかし r が大きくなるとバルク自由エネルギーの得 ($\propto r^3$) が表面自由エネルギーの不利 ($\propto r^2$) を上回り, r とともに ΔG が減少へ転ずる. すると, クラスターはいっきに成長することができる. この時のクラスターを臨界核といい, 核生成頻度と言ったときは, 臨界核の生成頻度を指すことが多い. このように, 一様な環境相から直接おこる核生成を均質核生成 (homogeneous nucleation) という. 一方, 世の中に見られる核生成はほぼ, 他の物質との界面から生じる不均質核生成 (heterogeneous nucleation) である. 固体基板上で核生成が起こる場合, 核と基板の接触部分では基板と核の相互作用で表面自由エネルギーの不利が小さくなる. そのため不均質核生成における自由エネルギー障壁は均質核生成より低く,

$$\Delta G_{\text{hetero}}^* = f(\theta)\Delta G_{\text{homo}}^* \\ 0 \leq f(\theta) \leq 1$$

と表される.⁶¹ ここで θ は核, 環境相, 基板の 3 相の表面張力によって決まる核の基板への接触角である. 基板の役割を果たす下地が存在する現実の環境では, 自由エネルギーの違いは反応速度や頻度にエクスポネンシャルに効いてくるので, 均質核生成がおこることはほとんどない. ガス中蒸発法は, 実験的に気相からの均質核生成過程を実現できる最もシンプルな手法である.

1. 5. 2. 接合成長 (coalescence growth)

核生成したナノ粒子は密度差対流によって蒸発源上方向に舞い上がり, タバコの煙のように見える. 上昇気流中で衝突を繰り返すことによって (1) 液滴状融合 (liquid-like coalescence), (2) 表面融解接合 (surface melt coalescence) の二つの機構を経て合体成長する.⁶² 液滴状融合は, 二つのナノ粒子が衝突した際に液滴のように混ざり合う現象である. 表面融解接合は, 液滴状融合が起こらない温度領域であっても, 衝突した粒子間で界面の接合が起こり, 時にはエネルギーを最小にするよう双晶を形成する機構である. どちらの機構も全体の表面積を小さくすることで全体の自由エネルギーを小さくしている点は共通である.

牆内らによって示された接合成長式では,⁶³⁻⁶⁵ 粒子の接合を粒子の衝突頻度, 接合確率の積で表している. 衝突頻度は粒子断面積 ($\pi\bar{r}^2$) と数密度 n の 2 乗に比例する. そこで, 接合成長に伴う粒子数の減少は

$$-\frac{dn}{dt} = k\bar{r}^2 n^2$$

と表せ, 減った分の粒子が成長に使われる. ここで k は, 接合確率も含めた比例定数であり, 上述の通り温度依存性があると考えられる. 一定温度, 一定の断面積, 一様な流れにおける接合成長を考えれば, 質量保存則から質量密度 m は密度 ρ を用いて

$$m = \frac{4}{3}\pi\bar{r}^3\rho n$$

また、煙の上昇速度 $\bar{v}$ は蒸発源からの距離 h をもちいて

$$\bar{v} = \frac{dh}{dt}$$

と表せる。これらの式を解けば、

$$\bar{r} = \frac{mk}{4\pi\rho\bar{v}}h + \bar{r}_0$$

成長速度は

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{mk}{4\pi\rho}$$

となる。ここで、 $\bar{r}_0$ は初期条件における粒子サイズである。この式による定量的な成長プロセスの議論は限定的だが、定性的な理解の助けにはなる。例えば、全圧を下げれば質量密度が下げられるので、小さい粒子が得られることがわかる。また、雰囲気ガスを Ar から He に変えれば、対流が早くなって粒子サイズは小さくなると考えられる。ただし熱伝導率も高くなるため、 k は He を用いた方が大きくなる。そのため、 $\bar{v}$ と k の競合で粒子サイズが変化することが予測できる。ガス圧が高くなると、煙は細くなり、粒子の数密度も高くなる。一方、ガス圧が 10^3 Pa 程度まで低くなると、煙が広がり質量密度が下がるため、粒子サイズは小さくなる。煙の場所によっても、接合成長の程度が異なることが分かる。煙の濃いところでは質量密度が高く、内側や外側では低くなる。内側と外側では冷却速度も異なるので、内側、濃いエリア、外側で、採取される粒子のサイズや形態は異なる。

1. 5. 3. 高過飽和環境からの均質核生成と成長

高過飽和蒸気及び溶液からの核生成と、それに伴う成長はナノマテリアルのデザインや、⁶⁶ 大気における化学反応の解明 ⁶⁷ に欠かせない現象であり、幅広い分野で研究されている。臨界核サイズ以下のクラスターは、表面におけるエネルギー的不利により、不安定な状態にある。そのため、均質核生成のための活性化エネルギー障壁は極端に大きくなる。ガス中蒸発法におけるマッハツェンダー型干渉計によるその場観察により、金属、及び金属酸化物の均質核生成は、対流によって蒸気が急冷されることで過飽和度が増大し、臨界核サイズが数分子以下になることによって引き起こされることを明らかにした。^{41,68,69} これは、気相中で分子の重合が進むことによって核生成が引き起こされるのではなく、冷却に伴う過飽和度の増大が均質核生成を支配していることを示唆している。高過飽和な気相中、及び溶液中で核生成した粒子に材料分子（モノマー）は速やかに取り込まれる。そのため、母相中では核生成直後に材料分子は枯渇する。微粒子の蒸気圧、溶解度は表面張力によって変化し、小さい粒子は大きい粒子に比べ高い蒸気圧、溶解度を示す。そのため、小さい粒子が再度蒸発、溶解し、大きい粒子に取り込まれることで成長する、オストワルドライプニングが古くから知られている。

過去 20 年の間に、核生成と成長の経路が予期されていたものよりも、多岐に渡ることが明らかになった。核生成の初期段階において、母相から直接、生成相が現れるのではなく、準安定な多形や、⁷⁰ アモルファス固体、⁷⁰ 液滴状粒子、⁷¹⁻⁷³ 特定のサイズ、構造をもつクラスター、^{74,75} 化学組成の異なる結晶 ⁷⁶ などを

経てより安定な相へ転移する多段階過程を経ることが明らかになりつつある。私は、これらの過程は本質的にはオストワルドの段階則⁷⁷と整合的であると考えている (4.1 参照)。

また、核生成の経路は成長プロセスとも密接に関係している。母相からのモノマーを取り込むことによる成長に加え、粒子間の合体が、結晶相、サイズ、形態などを支配することが様々な系において明らかになってきた。⁶⁶ 合体に伴う相転移や、結晶学的に等価な面間で選択的に粒子の合体が起こるオリエンテッドアタッチメントは、異方性をもつ結晶のメソスケールでの成長において、ナノマテリアルの形態制御、自然界での結晶成長において重要な役割を果たすことが指摘されている。^{e.g.76,78-80} ガス中蒸発法においても、前述の通り、煙中での接合成長がナノ粒子のサイズ変化を支配し、双晶面をもつ、結晶学的に等価な面で接合した粒子が観察されることもある。^{62,64,81}

核生成と成長の経路が、結晶のサイズ、形態、多形、結晶性などのあらゆる性質を決定することが水溶液中の実験を中心に、無機物、^{70,72,73,75,76,82-84} 有機物、^{74,85,86} タンパク質、^{71,87} コロイド系^{88,89} において明らかになった。核生成と成長の経路は、クラスター、核、成長過程における粒子の界面の状態に強く依存する。そのため、ナノ粒子の生成経路は系に依存すると考えられる。ガス中蒸発法は、金属、及び金属酸化物ナノ粒子を気相中で合成する手法の中でも、材料金属と酸素、不活性ガスからなる単純な系であり、生成過程における表面が汚染されない特徴がある。これまで水溶液中での実験やその場観察によって明らかになってきた、核生成と成長の経路の多様性が、気相中についても適用可能かどうか、ガス中蒸発法において検討することで、普遍的な結晶成長の描像に迫ることができると考えている。

1.5.4. ガス中蒸発法のダスト研究への応用

気相からの固体ナノ粒子の核生成は、晩期型巨星周や若い星周、原始惑星円盤内での物理過程の解明、物質の化学進化において根本的な課題である。そのため、ダストの生成メカニズムをアナログ物質を用いた実験から明らかにする試みが成されてきた。また、核生成を理論的に扱うためのパラメータの測定が行われてきた。例えば、クヌーセンセルを用いて、低圧環境 ($\sim 10^{-4}$ Pa) での平衡蒸気圧を調べることができる。^{90,91} また、クヌーセンセルを用いて、蒸発を定量的に扱う手法の開発や、⁹² 鉱物の面ごとの成長速度を求め、ダストの形態を赤外スペクトルと合わせて議論することでダストの蒸発と凝縮プロセスを明らかにする試みが成されてきた。^{28,93} 一方、アナログ物質の生成実験も行われている。条件を変化させて化学気相蒸着法でナノ粒子を生成し、生成物と相図のずれから凝縮のカイネティクスを議論する実験や、⁹⁴ 真空中で鉱物を蒸発させ、生成物の赤外スペクトルを観測と比較する試みも行われている。^{95,96} ガス中蒸発法も早くから、アナログ物質の作製法としてダスト研究に用いられてきた。⁹⁷ アナログ物質の作製法としての、ガス中蒸発法の特徴は (1) 観測されるダストのサイズと同程度のナノ粒子を生成できること、(2) 均質核生成を経て粒子が生成すること、(3) 生成環境の物理条件を推定できることである。星周環境の高温領域で初めに核生成するダストが均質核生成を経て生成することは間違いないが、その後のダスト形成が難揮発性ダストの表面での不均質核生成を経て起こるか、難揮発性ダストとは関係なく均質核生成を経て起こるのかは明らかでない。ガス中蒸発法は、下地固体が存在しない環境で生成する、難揮発性ダストのアナログ実験に適している。これまでは、生成物がダストと似た物質科学的特徴を示すことから、生成物の赤外スペクトル測定と透過型電子顕微鏡による形態観察の組み合わせで、研究が行われてきた。⁹⁸⁻¹⁰⁰ 本研究では、

アナログ物質の均質核生成過程を赤外スペクトルその場測定することで、生成過程にも着目した。

1. 6. 参考文献

- (1) Kim, J. S.; Hines, D. C.; Backman, D. E.; Hillenbrand, L. a.; Meyer, M. R.; Rodmann, J.; Moro - Martin, A.; Carpenter, J. M.; Silverstone, M. D.; Bouwman, J.; Mamajek, E. E.; Wolf, S.; Malhotra, R.; Pascucci, I.; Najita, J.; Padgett, D. L.; Henning, T.; Brooke, T. Y.; Cohen, M.; Strom, S. E.; Stobie, E. B.; Engelbracht, C. W.; Gordon, K. D.; Misselt, K.; Morrison, J. E.; Muzerolle, J.; Su, K. Y. L. Formation and Evolution of Planetary Systems: Cold Outer Disks Associated with Sun - like Stars. *Astrophys. J.* **2005**, 632 (1), 659–669.
- (2) de Vries, B. L.; Acke, B.; Blommaert, J. A. D. L.; Waelkens, C.; Waters, L. B. F. M.; Vandenbussche, B.; Min, M.; Olofsson, G.; Dominik, C.; Decin, L.; Barlow, M. J.; Brandeker, A.; Di Francesco, J.; Glauser, A. M.; Greaves, J.; Harvey, P. M.; Holland, W. S.; Ivison, R. J.; Liseau, R.; Pantin, E. E.; Pilbratt, G. L.; Royer, P.; Sibthorpe, B. Comet-like Mineralogy of Olivine Crystals in an Extrasolar Proto-Kuiper Belt. *Nature* **2012**, 490 (7418), 74–76.
- (3) Zhu, Z.; Stone, J. M.; Rafikov, R. R.; Bai, X. Particle Concentration at Planet-Induced Gap Edges and Vortices. I. Inviscid Three-Dimensional Hydro Disks. *Astrophys. J.* **2014**, 785 (2), 122.
- (4) Kroupa, P. On the Variation of the Initial Mass Function. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2001**, 322 (2), 231–246.
- (5) Nakajima, T.; Oppenheimer, B. R.; Kulkarni, S. R.; Golimowski, D. A.; Matthews, K.; Durrance, S. T. Discovery of a Cool Brown Dwarf. *Nature* **1995**, 378, 463–465.
- (6) Salpeter, E. E. The Luminosity Function and Stellar Evolution. *Astrophys. J.* **1955**, 121, 161.
- (7) van Loon, J. T.; Cioni, M.-R. L.; Zijlstra, A. A.; Loup, C. An Empirical Formula for the Mass-Loss Rates of Dust-Enshrouded Red Supergiants and Oxygen-Rich Asymptotic Giant Branch Stars. *Astron. Astrophys.* **2005**, 438 (1), 273–289.
- (8) Hansen, C. J.; Kawaler, S. D.; Trimble, V. *Stellar Interiors; Astronomy and Astrophysics Library*; Springer New York: New York, NY, 2004.
- (9) Habing, H. J. Circumstellar Envelopes and Asymptotic Giant Branch Stars. *Astron. Astrophys. Rev.* **1996**, 7, 97–207.
- (10) Tielens, A. G. G. M. Interstellar Depletions and the Life Cycle of Interstellar Dust. *Astrophys. J.* **1998**, 499, 267–272.
- (11) Ferrarotti, A. S.; Gail, H. P. Composition and Quantities of Dust Produced by AGB-Stars and Returned to the Interstellar Medium. *Astron. Astrophys.* **2006**, 447 (2), 553–576.
- (12) Nozawa, T.; Kozasa, T.; Umeda, H.; Maeda, K.; Nomoto, K. Dust in the Early Universe: Dust Formation in the Ejecta of Population III Supernovae. *Astrophys. J.* **2003**, 598 (2), 785–803.
- (13) Nozawa, T.; Kozasa, T.; Habe, A.; Dwek, E.; Umeda, H.; Tominaga, N.; Maeda, K.; Nomoto, K. Evolution of Dust in Primordial Supernova Remnants: Can Dust Grains Formed in the

- Ejecta Survive and Be Injected into the Early Interstellar Medium? *Astrophys. J.* **2007**, 666 (2), 955–966.
- (14) Bromley, S. T.; Goumans, F.; Herbst, E.; Jones, A.; Slater, B. Challenges in Modelling the Reaction Chemistry of Interstellar Dust. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (35), 18623–18643.
 - (15) Hama, T.; Watanabe, N. Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (12), 8783–8839.
 - (16) Gail, H.-P.; Sedlmayr, E. Dust Formation in Stellar Winds. *Astron. Astrophys.* **1987**, 171, 197–204.
 - (17) Gail, H.-P.; Wetzel, S.; Pucci, A.; Tamanai, A. Seed Particle Formation for Silicate Dust Condensation by SiO Nucleation. *Astron. Astrophys.* **2013**, 555, A119.
 - (18) Gobrecht, D.; Cherchneff, I.; Sarangi, A.; Plane, J. M. C.; Bromley, S. T. Dust Formation in the Oxygen-Rich AGB Star IK Tauri. *Astron. Astrophys.* **2015**, 585, A6.
 - (19) Stolper, E.; Paque, J. M. Crystallization Sequences of Ca-Al-Rich Inclusions from Allende: The Effects of Cooling Rate and Maximum Temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, 50 (8), 1785–1806.
 - (20) Zinner, E. Stellar Nucleosynthesis and the Isotopic Composition of Presolar Grains From Primitive Meteorites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **1998**, 26 (1), 147–188.
 - (21) Choi, B. Presolar Corundum and Spinel in Ordinary Chondrites: Origins from AGB Stars and a Supernova. *Science*. **1998**, 282 (5392), 1284–1289.
 - (22) Amari, S.; Gao, X.; Nittler, L. R.; Zinner, E.; Jose, J.; Hernanz, M.; Lewis, R. S. Presolar Grains from Novae. *Astrophys. J.* **2001**, 551 (2), 1065–1072.
 - (23) Groopman, E.; Nittler, L. R.; Bernatowicz, T.; Zinner, E. Nanosims, Tem, and Xanes Studies of a Unique Presolar Supernova Graphite Grain. *Astrophys. J.* **2014**, 790 (1), 9.
 - (24) Davidson, J.; Busemann, H.; Nittler, L. R.; Alexander, C. M. O. D.; Orthous-Daunay, F. R.; Franchi, I. A.; Hoppe, P. Abundances of Presolar Silicon Carbide Grains in Primitive Meteorites Determined by NanoSIMS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, 139, 248–266.
 - (25) Henning, T.; Semenov, D. Chemistry in Protoplanetary Disks. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (12), 9016–9042.
 - (26) Hayashi, C. Stellar Evolution in Early Phases of Gravitational Contraction. *Astron. Soc. Japan* **1961**, 13 (4), 450–452.
 - (27) Koike, C.; Imai, Y.; Chihara, H.; Suto, H.; Murata, K.; Tsuchiyama, A.; Tachibana, S.; Ohara, S. EFFECTS OF FORSTERITE GRAIN SHAPE ON INFRARED SPECTRA. *Astrophys. J.* **2010**, 709 (2), 983–992.
 - (28) Takigawa, A.; Tachibana, S. Crystallographically Anisotropic Shape of Forsterite: New Probe for Evaluating Dust Formation History From Infrared Spectroscopy. *Astrophys. J.* **2012**, 750

- (2), 149.
- (29) Koike, C.; Mutschke, H.; Suto, H.; Naoi, T.; Chihara, H.; Henning, T.; Jäger, C.; Tsuchiyama, A.; Dorschner, J.; Okuda, H. Temperature Effects on the Mid-and Far-Infrared Spectra of Olivine Particles. *Astron. Astrophys.* **2006**, *449* (2), 583–596.
 - (30) Lindsay, S. S.; Wooden, D. H.; Harker, D. E.; Kelley, M. S.; Woodward, C. E.; Murphy, J. R. ABSORPTION EFFICIENCIES OF FORSTERITE. I. DISCRETE DIPOLE APPROXIMATION EXPLORATIONS IN GRAIN SHAPE AND SIZE. *Astrophys. J.* **2013**, *766* (1), 54.
 - (31) Kocifaj, M.; Klačka, J.; Posch, T. On the Uncertainty of the Transmission Function of the Optically Thick AGB Dust Shells. *Astrophys. Space Sci.* **2008**, *317* (1–2), 31–38.
 - (32) Grossmann, L. Condensation in the Primitive Solar Nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1972**, *36*, 597–619.
 - (33) Yamamoto, T.; Hasegawa, H. Grain Formation through Nucleation Process in Astrophysic Al Environment. *Prog. Theor. Phys.* **1977**, *58* (3), 816–828.
 - (34) Kozasa, T.; Hasegawa, H. Grain Formation through Nucleation Process in Astrophysical Environments. II: Nucleation and Grain Growth Accompanied by Chemical Reaction. *Prog. Theor. Phys.* **1987**, *77* (6), 1402–1410.
 - (35) Gail, H.-P.; Sedlmayr, E. Inorganic Dust Formation in Astrophysical Environments. *Faraday Discuss.* **1998**, *109*, 303–319.
 - (36) Désert, F.; Boulanger, F.; Puget, J. Interstellar Dust Models for Extinction and Emission. *Astron. Astrophys.* **1990**, *237* (1), 215–236.
 - (37) McHale, J. M. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science* **1997**, *277* (5327), 788–791.
 - (38) Navrotsky, A. Energetics of Nanoparticle Oxides: Interplay between Surface Energy and Polymorphism. *Geochem. Trans.* **2003**, *4* (1), 34–37.
 - (39) Zhang, H.; Chen, B.; Banfield, J. F. The Size Dependence of the Surface Free Energy of Titania Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (14), 2553–2558.
 - (40) Tanaka, K. K.; Diemand, J.; Angélil, R.; Tanaka, H. Free Energy of Cluster Formation and a New Scaling Relation for the Nucleation Rate. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (19).
 - (41) Kimura, Y.; Tanaka, K. K.; Miura, H.; Tsukamoto, K. Direct Observation of the Homogeneous Nucleation of Manganese in the Vapor Phase and Determination of Surface Free Energy and Sticking Coefficient. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (6), 3278–3284.
 - (42) Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. *Am. J. Phys.* **1967**, *35* (6), 547.
 - (43) Kubo, R. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. *J. Phys. Soc. Japan* **1962**, *17* (6), 975–986.
 - (44) Love, J. C.; Estroff, L. a.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4),

1103–1169.

- (45) Duke, C. B. Semiconductor Surface Reconstruction : The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1237–1259.
- (46) Chadi, D. J. Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43 (1), 43–47.
- (47) Hamers, R. J.; Tromp, R. M.; Demuth, J. E. Scanning Tunneling Microscopy of Si (001). *Phys. Rev. B* **1986**, 34 (8), 5343–5357.
- (48) Jayaram, G.; Xu, P.; Marks, L. D. Structure of Si (100)-(2×1) Surface Using UHV Transmission Electron Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71 (21), 3489–3492.
- (49) Uchihashi, T.; Sugawara, Y.; Tsukamoto, T.; Minobe, T.; Orisaka, S.; Okada, T.; Morita, S. Imaging of Chemical Reactivity and Buckled Dimers on Si (100) 2×1 Reconstructed Surface with Noncontact AFM. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 140 (3–4), 304–308.
- (50) von Helden, G.; Tielens, A. C. G. M.; van Heijnsbergen, D.; Duncan, M. A.; Hony, S.; Waters, L. B. F. M.; Meijer, G. Titanium Carbide Nanocrystals in Circumstellar Environments. *Science* **2000**, 288 (5464), 313–316.
- (51) Fallah-Araghi, A.; Meguellati, K.; Baret, J. C.; El Harrak, A.; Mangeat, T.; Karplus, M.; Ladame, S.; Marques, C. M.; Griffiths, A. D. Enhanced Chemical Synthesis at Soft Interfaces: A Universal Reaction-Adsorption Mechanism in Microcompartments. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112 (2), 28301.
- (52) アルバック. 真空ハンドブック; オーム社: 東京, 日本, 2002.
- (53) Kuroda, T.; Lacmann, R. Growth Kinetics of Ice from the Vapour Phase and Its Growth Forms. *J. Cryst. Growth* **1982**, 56 (1), 189–205.
- (54) Kimoto, K.; Kamiya, Y.; Nonoyama, M.; Uyeda, R. An Electron Microscope Study on Fine Metal Particles Prepared by Evaporation in Argon Gas at Low Pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1963**, 2 (11), 702–715.
- (55) Kashiwase, Y.; Nishida, I.; Kainuma, Y.; Kimoto, K. X-RAY DIFFRACTION STUDY ON LATTICE VIBRATION OF FINE PARTICLES. *J. Phys. Colloq.* **1977**, 38 (C2), 157–160.
- (56) Hayakawa, K.; Iwama, S. Preparation of Ultrafine γ -Fe Particles by Microwave Plasma Processing. *J. Cryst. Growth* **1990**, 99 (1–4), 188–191.
- (57) Koga, K.; Ikeshoji, T.; Sugawara, K. Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92 (11), 115507.
- (58) Yasuda, H.; Mori, H.; Komatsu, M.; Takeda, K.; Fujita, H. In Situ Observation of Spontaneous Alloying in Atom Clusters. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **1992**, 41 (4), 267–269.
- (59) 保田英洋; 森博太郎. ナノメートルサイズのアモルファスSbクラスターへのAu原子蒸着の際の合金化過程. *J. Japan Inst. Met.* **1995**, 59 (7), 681–685.
- (60) Kimura, Y.; Saito, Y.; Nakada, T.; Kaito, C. Spontaneous Mixing of Binary Alkali Halide Crystal by Successive Evaporation. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2002**, 13

- (1), 11–23.
- (61) Chernov, A. A. *Modern Crystallography III*; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1984; Vol. 36.
 - (62) Kaito, C. Coalescence Growth of Smoke Particles Prepared by a Gas-Evaporation Technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1978**, *17* (4), 601–609.
 - (63) Shiojiri, M.; Kaito, C.; Sasaki, H.; Fujita, K. Coalescence Growth of Metal Smoke Particles Prepared by Gas Evaporation. *J. Cryst. Growth* **1981**, *52* (PART 1), 168–172.
 - (64) Kaito, C. Coalescence Growth Mechanism of Smoke Particles. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, *24* (Part 1, No. 3), 261–264.
 - (65) 堀内千尋. 煙の秘密; 共立出版: 東京, 日本, 1991.
 - (66) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630.
 - (67) Zhang, R.; Khalizov, A.; Wang, L.; Hu, M.; Xu, W. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (3), 1957–2011.
 - (68) Kimura, Y.; Miura, H.; Tsukamoto, K.; Li, C.; Maki, T. Interferometric In-Situ Observation during Nucleation and Growth of WO₃ Nanocrystals in Vapor Phase. *J. Cryst. Growth* **2011**, *316* (1), 196–200.
 - (69) Kimura, Y.; Tanaka, K. K.; Nozawa, T.; Takeuchi, S.; Inatomi, Y. Pure Iron Grains Are Rare in the Universe. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (1), e1601992.
 - (70) Nielsen, M. H.; Aloni, S.; De Yoreo, J. J. In Situ TEM Imaging of CaCO₃ Nucleation Reveals Coexistence of Direct and Indirect Pathways. *Science* **2013**, *218* (2004), 213–218.
 - (71) Vekilov, P. G. Nucleation of Crystals in Solution. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2346–2357.
 - (72) Bera, M. K.; Antonio, M. R. Crystallization of Keggin Heteropolyanions via a Two-Step Process in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7282–7288.
 - (73) Loh, N. D.; Sen, S.; Bosman, M.; Tan, S. F.; Zhong, J.; Nijhuis, C. A.; Král, P.; Matsudaira, P.; Mirsaidov, U. Multistep Nucleation of Nanocrystals in Aqueous Solution. *Nat. Chem.* **2016**, No. October, 1–10.
 - (74) Sun, C.; Xue, D. IR Spectral Study of Mesoscale Process during Urea Crystallization from Aqueous Solution. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (6), 2867–2873.
 - (75) Gary, D. C.; Terban, M. W.; Billinge, S. J. L.; Cossairt, B. M. Two-Step Nucleation and Growth of InP Quantum Dots via Magic-Sized Cluster Intermediates. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (4), 1432–1441.
 - (76) Van Driessche, A. E. S.; Benning, L. G.; Rodriguez-Blanco, J. D.; Ossorio, M.; Bots, P.; Garcia-Ruiz, J. M. The Role and Implications of Bassanite as a Stable Precursor Phase to Gypsum Precipitation. *Science*. **2012**, *336* (6077), 69–72.
 - (77) Ostwald, W. Studien Über Die Bildung Und Umwandlung Fester Körper. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1897**, *22*, 289–302.

- (78) Penn, R. L.; Banfield, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* **1998**, *281* (5379), 969–971.
- (79) Banfield, J. F. Aggregation-Based Crystal Growth and Microstructure Development in Natural Iron Oxyhydroxide Biomineralization Products. *Science* **2000**, *289* (5480), 751–754.
- (80) Li, D.; Nielsen, M. H.; Lee, J. R. I.; Frandsen, C.; Banfield, J. F.; De Yoreo, J. J. Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment. *Science* **2012**, *336* (6084), 1014–1018.
- (81) Kido, O.; Suzuki, H.; Saito, Y.; Kaito, C. Structure and Growth of Rod-Shaped Mn Ultrafine Particle. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42* (Part 1, No. 9A), 5705–5708.
- (82) Chung, S.-Y.; Kim, Y.-M.; Kim, J.-G.; Kim, Y.-J. Multiphase Transformation and Ostwald's Rule of Stages during Crystallization of a Metal Phosphate. *Nat. Phys.* **2009**, *5* (1), 68–73.
- (83) Baumgartner, J.; Dey, A.; Bomans, P. H. H.; Le Coadou, C.; Fratzl, P.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Faivre, D. Nucleation and Growth of Magnetite from Solution. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (4), 310–314.
- (84) Ibsen, C. J. S.; Gebauer, D.; Birkedal, H. Osteopontin Stabilizes Metastable States Prior to Nucleation during Apatite Formation. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (23), 8550–8555.
- (85) Parveen, S.; Davey, R. J.; Dent, G.; Pritchard, R. G. Linking Solution Chemistry to Crystal Nucleation: The Case of Tetrolic Acid. *Chem. Commun.* **2005**, No. 12, 1531–1533.
- (86) Harano, K.; Homma, T.; Niimi, Y.; Koshino, M.; Suenaga, K.; Leibler, L.; Nakamura, E. Heterogeneous Nucleation of Organic Crystals Mediated by Single-Molecule Templates. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (10), 877–881.
- (87) Sleutel, M.; Van Driessche, A. E. S. Role of Clusters in Nonclassical Nucleation and Growth of Protein Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111* (5), E546–E553.
- (88) Zhang, T. H.; Liu, X. Y. Multistep Crystal Nucleation: A Kinetic Study Based on Colloidal Crystallization. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (50), 14001–14005.
- (89) Savage, J. R.; Dinsmore, A. D. Experimental Evidence for Two-Step Nucleation in Colloidal Crystallization. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (19), 15–18.
- (90) Nagahara, H.; Kushiro, I.; Mysen, B. O. Evaporation of Olivine: Low Pressure Phase Relations of the Olivine System and Its Implication for the Origin of Chondritic Components in the Solar Nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58* (8), 1951–1963.
- (91) Nuth III, J. A.; Ferguson, F. T. Silicates Do Nucleate in Oxygen - rich Circumstellar Outflows: New Vapor Pressure Data for SiO. *Astrophys. J.* **2006**, *649* (2), 1178–1183.
- (92) Tachibana, S.; Nagahara, H.; Ozawa, K.; Ikeda, Y.; Nomura, R.; Tatsumi, K.; Joh, Y. KINETIC CONDENSATION AND EVAPORATION OF METALLIC IRON AND IMPLICATIONS FOR METALLIC IRON DUST FORMATION. *Astrophys. J.* **2011**, *736* (1), 16.
- (93) Takigawa, A.; Tachibana, S.; Nagahara, H.; Ozawa, K. EVAPORATION AND

CONDENSATION KINETICS OF CORUNDUM : THE ORIGIN OF THE 13 μm FEATURE OF OXYGEN-RICH AGB STARS. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2015**, 218 (1), 1–16.

- (94) Rietmeijer, F. J. M.; Nuth III, J. A.; Karner, J. M.; Hallenbeck, S. L. Gas-to-Solid Condensation in a Mg–SiO–H₂–O₂ Vapor: Metastable Eutectics in the MgO–SiO₂ Phase Diagram. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4 (3), 546–551.
- (95) Koike, C.; Tsuchiyama, A. Simulation and Alteration for Amorphous Silicates with Very Broad Bands in Infrared Spectra. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **1992**, 255, 248–254.
- (96) Tsuchiyama, A. Condensation Experiments Using a Forsterite Evaporation Source in H₂ at Low Pressure. *Mineral. J.* **1998**, 20 (2), 59–80.
- (97) Kato, M. Preparation of Ultrafine Particles of Refractory Oxides by Gas-Evaporation Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, 15 (5), 757–760.
- (98) Kurumada, M.; Koike, C.; Kaito, C. Laboratory Production of δ and θ Alumina Grains and Their Characteristic Infrared Spectra. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2005**, 359 (2), 643–647.
- (99) Kamitsuji, K.; Suzuki, H.; Kimura, Y.; Sato, T.; Saito, Y.; Kaito, C. Crystalline Mg₂SiO₄ and Amorphous Mg-Bearing Silicate Grain Formation by Coalescence and Growth. *Astron. Astrophys.* **2005**, 429 (1), 205–208.
- (100) Kimura, Y.; Nuth III, J. A.; Tsukamoto, K.; Kaito, C. Laboratory Annealing Experiments of Refractory Silicate Grain Analogs Using Differential Scanning Calorimetry. *Meteorit. Planet. Sci.* **2011**, 102 (1), 92–102.

第二章 新たな赤外スペクトル測定法の開発とマグネシア (MgO) 核生成実験

2.1. はじめに

固体粉末試料の赤外透過吸収スペクトルは, KBr やポリエチレンなどの赤外透過性が高く, 可塑性をもつ媒質中に試料を分散させるか, スジョール (流動パラフィン) に試料を分散させ測定する. これまで天文観測との比較に用いられてきた手法は主に KBr 錠剤法であるため, ^{1,2} 本研究においても, KBr 錠剤法に着目する. 図 2. 1 に本研究で用いた KBr 錠剤作成用の実験器具を示した. めのう乳鉢 (図 2.1c) ですりつぶし, 炉内で乾燥させた KBr 粉末と測定試料を均質に混合する. このとき, 測定試料, KBr とともに重さを電子天秤で量り, 測定試料が KBr に対して 0.1-1wt%になるようにするのが理想的である. 混合物を錠剤成形器 (図 2. 1b) 中で, 平滑な金属面で挟み込み, ロータリーポンプなどで真空引きしつつ 0.5-1 GPa に金属面にたいして垂直に加圧することで, KBr を結晶成長させ直径約 10 mm, 厚さ 1 mm 程度の透明な錠剤を成形する.

光が KBr ペレット中を透過する際におこる光の吸収を考える. 図 2.1 に模式図を示した. いま, 厚さ l のペレットに強度 I_0 の赤外光が直角に入射することを考える. dl を透過する間に $-dI$ 吸収されるとすると

$$-dI = \alpha I dl$$

の関係が成立する. この関係はランベルト-ベールの法則 (Lambert-Beer law/ Beer's law) として知られる. α は吸収係数と呼ばれる比例係数, I は dl に入射直前の光の強度である. ペレットの厚み分積分すると

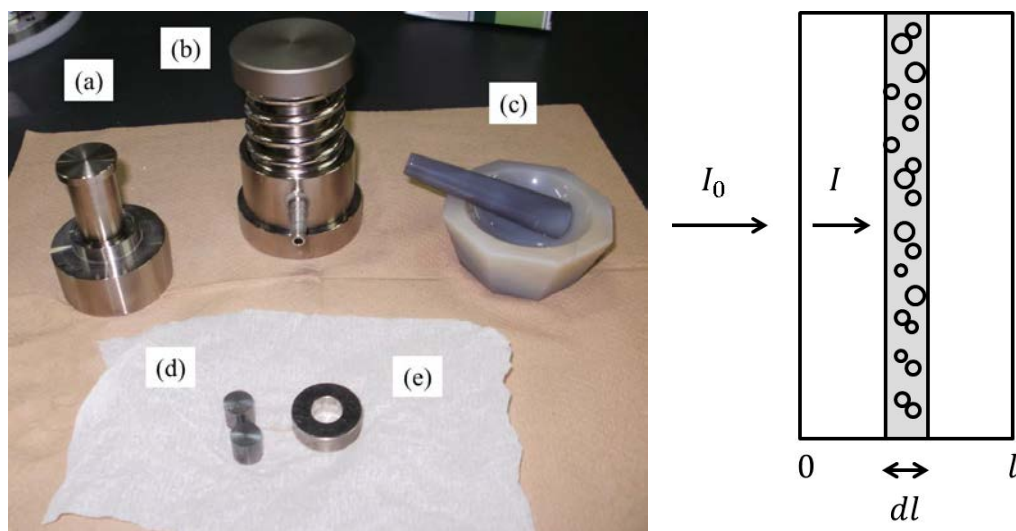


図 2. 1 KBr 錠剤成形に用いる実験器具 (左). (c) のめのう乳鉢で KBr 粉末と測定試料を良く混合し, (d), (e) の金属で挟み込む. (b) の内部に設置し, 写真手前側の排気口から減圧しながら, 上から加圧する. (a) を用いて (b) からペレットをとりはずす. ペレット中で入射光が減衰する過程の模式図 (右).

$$\ln I = -\alpha l + (\text{定数})$$

である. $l = 0$ の時 $I = I_0$ なので, 定数は $\ln I_0$ である. よって

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha l$$

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

となる. いま αl はペレットの面積, 厚さに依存する値である. そこで単位質量あたりの吸収量に直すと

$$\kappa = \frac{S}{M} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

と表せる. ここで, S はペレットの面積, M はペレット中の試料の質量である. $^3\kappa$ は質量吸収係数と呼ばれ, 天文観測では各物質の元素存在度と吸収強度比を比較するための指標となる.

KBr 錠剤法にはさまざまな問題がある. 例えば KBr ペレットの表面が平らでないことやペレット内部のひび割れによって新たな界面ができるため, そこで散乱が生じる. さらにナノ粒子の場合, KBr 錠剤法におけるさまざまな要因によってスペクトルが変質する. ナノ粒子は大きさが波長に比べ, 十分に小さい. そのため, 一様な光電場が印加されと考えられる. ナノ粒子が電場 $\mathbf{E}_0$ の光の照射をうけると, 粒子内部に分極 $\mathbf{P}$ が生じる. 分極した粒子は, 点双極子の集合体としてふるまう. それによってナノ粒子の表面には表面から電荷がはみ出し,

$$\sigma = \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}$$

の密度をもった面電荷が生じる (図 3). ここで $\mathbf{n}$ は表面法線方向の単位ベクトルである. この面電荷はナノ粒子内部に外部電場とは反対向きの反分極場を生じさせる. そのため, ナノ粒子の内部電場は外部電場とは異なる. 一様に分極した内部電場は,

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1$$

と表される.

多くの粒子は回転楕円体で近似することができ, 分極が一様であればその反電極場も一様であることがわかっている. 楕円体の主軸方向ごとに分極 $\mathbf{P}_i$ ($i = x, y, z$) を考える必要が生じ, 対応する反分極場は

$$\mathbf{E}_{1i} = N_i \mathbf{P}_i$$

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi$$

である. ここで, N_i は粒子の形によって変わる係数であり, 例えば針状結晶のように 1 つの軸方向に粒子が伸びれば伸長方向の反電場が弱くなることを表している. いま, 体積 V の線型物質を考える. 楕円体の主軸 i に沿って $\mathbf{E}_0$ が入射すれば, 電気感受率 χ を用いて

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}_{\text{in}}$$

と表せる. 電気感受率 χ は複素誘電率 ε と

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$$

の関係があるため, 粒子全体の双極子モーメント $\mathbf{p}$ を複素誘電率で表せば

$$\mathbf{p} = \frac{(\varepsilon/\varepsilon_0) - 1}{4\pi + N_i(\varepsilon/\varepsilon_0 - 1)} V \mathbf{E}_0$$

であることが分かる. 半径 r の球 ($N_i = 4\pi/3$) の場合

$$\mathbf{p} = \frac{(\varepsilon/\varepsilon_0) - 1}{(\varepsilon/\varepsilon_0) + 2} r^3 \mathbf{E}_0$$

であり, $\varepsilon/\varepsilon_0 = -2$ となる波長で, 双極子モーメントが共鳴的に増大することがわかる. いま, 粒子が誘電率 ε_m の一様な媒質で囲まれている場合を考える. 粒子表面の電荷は, 媒質の分極によって一部が打ち消されてしまう. 結果として, 粒子内部の反電場は弱められ, 共鳴波長は長波長側へシフトする. 数学的には ε_0 を ε_m に置き換えることに相当し, 双極子モーメントは

$$\mathbf{p} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} r^3 \mathbf{E}_0$$

となる. つまり $\varepsilon = -2\varepsilon_m$ となる波長で共鳴が起こることがわかる. 複素誘電率 $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ とし $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$, $\varepsilon_2 = 0$ となるとき振動モードをフレーリッヒモード (Fröhlich mode), 振動数をフレーリッヒ振動数 (Fröhlich frequency; ω_F) という. フレーリッヒモードは表面モードとも呼ばれる.

ナノ粒子の吸収効率は

$$Q_{abs} = 12x \frac{\varepsilon_m \varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$$

である. ここで $x = \pi r/\lambda$ は粒子サイズと波長の比で表されるサイズパラメータである. フレーリッヒ振動数での吸収効率は

$$Q_{abs}(\omega_F) = \frac{12x\varepsilon_m}{\varepsilon_2(\omega_F)}$$

である.^{4,5} 直感的には減衰に対応する ε_2 が大きい方が吸収も大きくなりそうなものであるが, 逆に ε_2 が小さいほどフレーリッヒモードの吸収は強くなり, 多くの物質で最強ピークになる. また, 媒質による吸収がなくても, 媒質の誘電率が本質的にナノ粒子と入射電場との相互作用を決定していることがわかる. 球形ナノ粒子の赤外吸収スペクトルは多くの場合計算によってのみ求められてきた. しかし, 測定される減光と光学定数を用いてモデルから計算される減光が必ずしもうまく一致するわけではない. また, 形が球からずれることによって生じる新たな振動や, それに伴うブロードニングを光学定数とモデルから予測することの難しさが指摘されている.⁶

媒質からナノ粒子に光が入射すると、入射した光電場の伝搬様式によって物質の応答は横波振動数 ω_T をもつ横波モードと縦波振動数 ω_L をもつ縦波モードに分岐する。ダンピングが小さい振動子であれば、 $\omega_L < \omega < \omega_T$ の間の振動数で反射率が大きくなる。この領域は光の禁制帯 (stop band) と呼ばれ、電場が振動子とカップリングしてエネルギーを逃すことなく、やり取りしている状態である。フレーリッヒモードは、

$\omega_L < \omega_F < \omega_T$ の領域にしか存在しないため、外部電場によって励起することができない。しかし、ナノ粒子のような波長に比べ十分に小さい構造に光

が入射すると、全反射が起こる際の波数保存則から、界面法線方向に光電場 (エバネッセント波; evanescent wave) がしみ出す。エバネッセント波は、構造程度の距離で減衰するが、光の禁制帯領域の振動数を持つ。そのため、ナノ粒子ではバルクではスペクトルに現れないフレーリッヒモードを励起することができる。

KBr の誘電率 ($\epsilon_m = 2.3$) は、真空中 ($\epsilon_m = 1$) とは大きく異なる。バルク単結晶の正反射スペクトルをクラマース-クローニツヒ変換 (Kramers-Kronig; KK) し求めた誘電関数と、振動子モデルの組み合わせからナノ粒子の赤外スペクトルを計算する際に、KBr 媒質の効果を取り入れることは、上述の議論からも分かる通り可能である。しかし、逆は難しい。形の影響やボイド、バブル、欠陥などの存在によって実際のナノ粒子の赤外スペクトルは変化するため、KBr 錠剤法で測定したスペクトルを媒質の効果を差し引くことで本来のスペクトルを得ることはできない。また、計算が行えるのは振動子モデルが明らかになっている物質に限られている。そのため、媒質との相互作用のない環境下でナノ粒子の吸収スペクトルを得ることが、フレーリッヒモードの基礎的なふるまいの理解に必要不可欠であると私は考えている。

Tamanai et al. は、試料室内で $10\ \mu\text{m}$ 程度のケイ酸塩粒子を N_2 ガスで巻き上げ、試料室内で懸濁しながら、フーリエ変換型赤外高度分光計 (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR) 測定を行った。この手法はエアロゾル法 (aerosol method) と名付けられ、媒質の影響を受けない、自由浮遊環境での赤外スペクトルの測定に成功した。^{7,8} しかし、エアロゾル法では μm 径の試料の測定しか行われていない。また、媒質の効果がないからといって本来の赤外スペクトルが得られるとは限らない。試料表面の大気による汚染が避けられないことに加え、準備段階で試料どうしの凝集が確実に起こる。ナノ粒子は凝集力が強いので、簡単に凝縮し、単離させることはできない。ナノ粒子は前述の通り、巨視的には粒子全体が一つの双極子モ

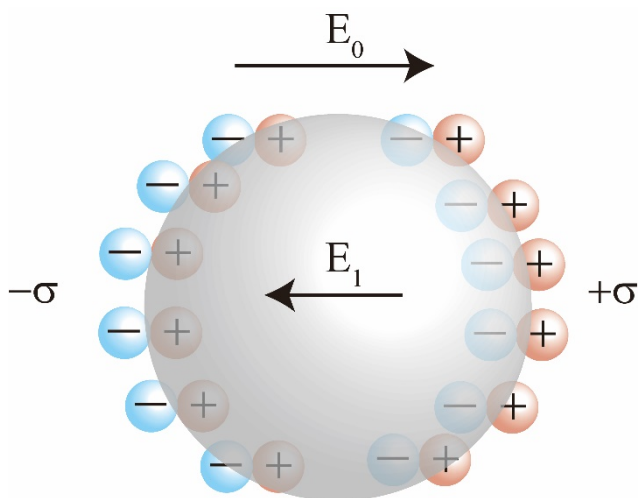


図 2.2 外部電場 $\mathbf{E}_0$ によって、双極子モーメントが生成したナノ粒子の概念図。面電荷 $\pm\sigma$ が生成し、反電場 $\mathbf{E}_1$ が粒子内部に発生する。

ーメントとみなせる. 双極子が周囲に発生させる電場は

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{k^2}{r} - \{3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p})\mathbf{n} - \mathbf{p}\} \frac{ik}{r^2} + \{3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p})\mathbf{n} - \mathbf{p}\} \frac{1}{r^3} \right] e^{i(kr - \omega t)}$$

である. ナノ粒子が凝集している場合にはこの電場によって, ナノ粒子同士が相互作用する. とくに隣接するような場合, $1/r^3$ 項の寄与が支配的になり, モーメントと同じ方向には $\propto 2\mathbf{p}/r^3$, 垂直方向には $\propto -\mathbf{p}/r^3$ で表される電場が発生し互いの内部電場を変化させる.⁹

KBr 錠剤法では, 加圧による KBr の結晶成長に伴って試料が KBr の粒界に整列するために凝集が避けられない.¹⁰ エアロゾル法によって測定された赤外スペクトルが, 計算と一致しない原因の大きな原因が凝集であることが *Tamanai et al.* においても指摘されている.¹¹ 微粒子の赤外スペクトルの理論予測と KBr 錠剤法による実測ではピーク波長位置, 半値幅, 相対強度, 絶対強度は一致していない. とくに半値幅, 絶対強度に大きな乖離がみられ, 粒子サイズの分布や大きな減衰係数を仮定するなどしてもフィッティングが十分でない. そのため, バルク光学を基にした微粒子の赤外スペクトルのモデル化, 及びモデルの検証が十分に行えていない.¹⁰ このことは, 自由浮遊状態での粒子の赤外スペクトルの予測を行う上でも本質的な問題となっている.

同様の問題は, エバネッセント波を測定に用いる全反射吸収測定 (Attenuated Total Reflection; ATR) 法における粒子-粒子間, 粒子-基板間でも発生する. ATR 法はその他にも, 光のもぐりこみ深さの波長依存性や, 入射光の角度がどうしても幅をもつために生じる, 吸収バンドの歪みとそれに伴う長波長側へのシフトなど, さまざまな問題がある.¹²

天文観測されるダストは, 不純物や欠陥を含み, 洗浄表面を持っているはずである. 現在までのところ, そのような観測スペクトルと比較可能な自由浮遊状態でのナノ粒子の赤外スペクトルを得ることができるのは, 限定的な条件, 物質に限られている.

本研究では, 気相から核生成した直後のナノ粒子の赤外スペクトルをその場測定することで, 本来のナノ粒子の赤外スペクトルを FT-IR で測定する手法を開発する. 洗浄表面をもつナノ粒子の赤外スペクトルを自由浮遊環境で測定することで, バルク光学に基づいた赤外スペクトルの予測と比較することができる. すなわち, バルク光学における微粒子の赤外スペクトルのモデルの検証が行える. バルク光学では説明できないスペクトルが測定されれば, ナノ粒子特有の構造を知る手掛かりとすることができる. また, 本研究で得られるスペクトルは直接, 天文観測と比較できるため, 未同定バンドをアサインすることや星周ダストプロセスの議論が行える. また, “その場” 測定と, 生成物の KBr 錠剤法による測定, TEM 観察を組み合わせることで, 気相からナノ粒子が生成する結晶成長プロセスの解明を目指す.

2. 2. 実験装置の開発

新たに図 2. 3 のような実験装置を作製した. 図 2. 3 (a) で示したような実験チャンバーを既製品の FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 400) の試料室部分にはめ込み, FT-IR の光路がチャンバーのビューポートを貫くような位置で実験を行える. また, 図 2. 3 (b) で示したように, ガス中

蒸発法でナノ粒子の煙が生成した時に、蒸発源直上に FT-IR の光路が来るようにチャンバーを設置した。外観を図 2.3 (c) に示した。

FT-IR の光路を貫くビューポートには中間赤外領域 ($16600\text{--}220\text{ cm}^{-1}$) での透過性の高い KRS5 ($\text{TlBr}_{0.42}\text{I}_{0.58}$) を用いた。実験チャンバーはドライポンプとターボ分子ポンプ (50 L/s) を組み合わせた排気系によって 10^{-3} Pa 以下まで排気できるようにした。チャンバー内の圧力は隔膜真空計 (ULVAC, GM-1000) でモニターした。図 2.3 (a) 手前側の ICF70 もしくは、チャンバー上部 ICF152 のビューポートから放射温度計 ($\lambda = 0.8\text{--}1.6\text{ }\mu\text{m}$; FTZ2, Japan Sensor Co) を用いて、蒸発源の温度を測定した。測定した温度や圧力はデータロガーで記録した。

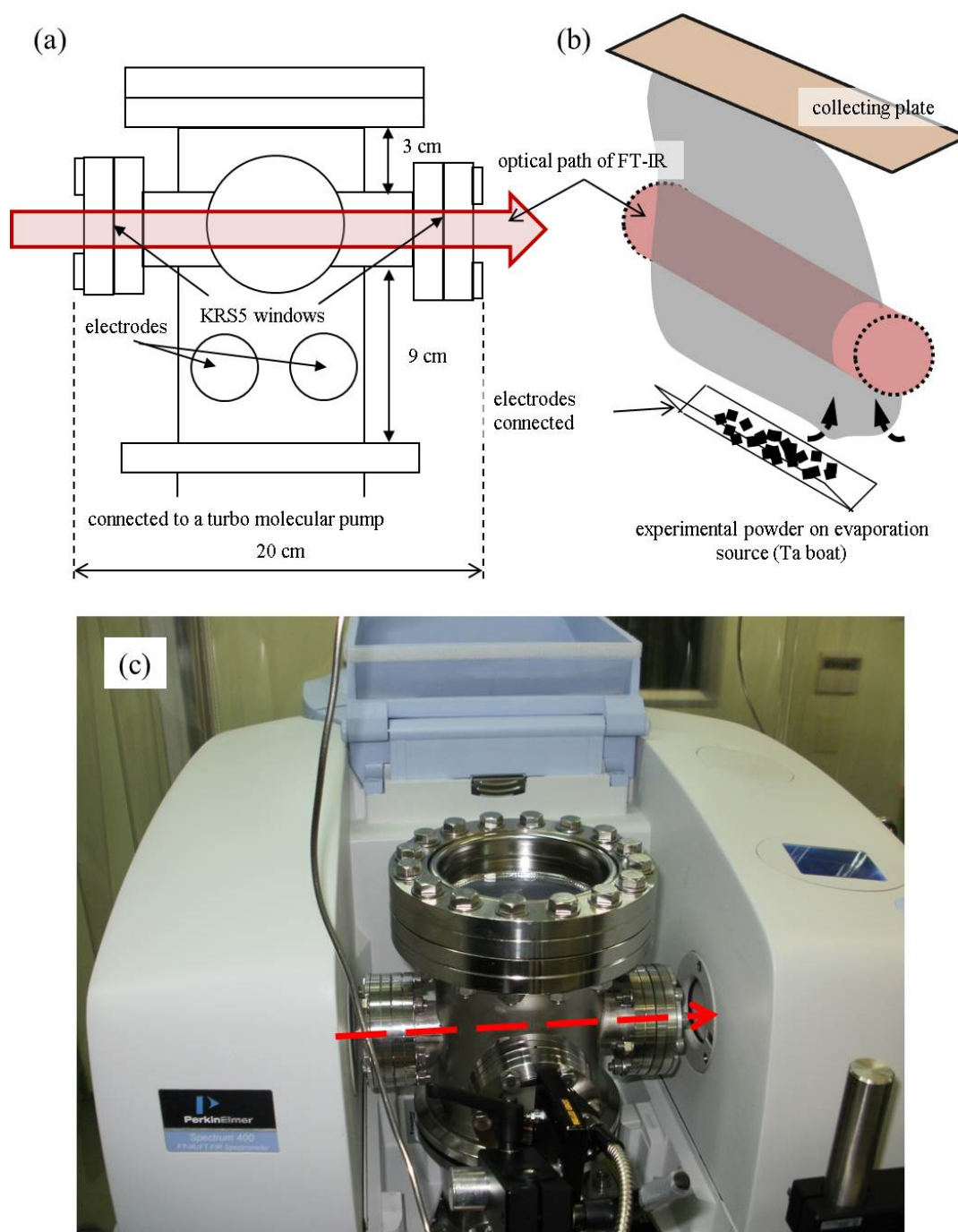


図 2. 3 本研究で行った赤外スペクトルその場測定法の概要を示した. (a) 実験チャンバの模式図. KRS5 の ICF70 ビューポートをもつ ICF152 の真空チャンバーを実験に用いた. (b) 実験時におけるチャンバー内部の模式図. 凝縮したナノ粒子が蒸発源周りの密度対流で吹き上げられて、たばこの煙のように見える. 模式図には、蒸発源にボートを用いた様子を示したが、ワイヤーを用いることもある. (c) 実験時の実験装置外観. 赤い矢印は FT-IR の光路を示している.

2.3. 実験条件

モデル物質として、ガス中蒸発法での作製が容易かつ、過去に赤外スペクトル形状への粒子形態の影響が調べられている、マグネシア (MgO) の核生成実験を行った。30 mm×10 mmに裁断した Ta 板 (厚さ 0.03 mm, 純度 99.95 %) を V 字型に折り曲げて蒸発源ボートを作製した。Mg 粉末 (純度 99.9 %) を蒸発源ボートに乗せ、厚さが均等になるようならした。蒸発源ボートを FT-IR 光路との距離が 4 cm になるよう、実験チャンバー内の銅電極と固定し、実験チャンバーを密閉した。実験チャンバーを 10^{-3} Pa 以下に排気した後、速やかに酸素を 6×10^2 Pa 封入し、全圧が 1.0×10^4 Pa になるまでアルゴンを封入した。チャンバー上部の ICF152 のビューポートから放射温度計で蒸発源温度をモニターしながら、蒸発源の Ta ワイヤを急激に (~ 1000 K s^{-1}) 2300 K 以上まで電気抵抗加熱した。FT-IR の波数分解能は 2 cm^{-1} , スキャン速度 2 cm s^{-1} , 積算回数は 2 回で、5-25 μm の範囲の透過スペクトルをその場測定した。放射温度計の測定温度範囲は 643 K から 2323 K である。643 K 以下、2323 K 以上の温度は測定できていないため、それ以下及びそれ以上の温度の時は 643 K, 2323 K と表記した。光路の直上 2-2.5 cm の位置に SUS 製の板を設置し、生成物を採取した。採取した生成物は、エタノールで湿らせた透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy; TEM) 用アモルファスカーボン被膜グリッドに採取した。TEM 観察には H-8100 を用い、200 kV の加速電圧で観察した。TEM 観察に用いなかった残りの生成物は、図 2.1 (左) の実験器具を用いて KBr 錠剤法による測定を行った。電子天秤で計測しながら、KBr 粉末 234.55 mg に試料 0.91 mg を混ぜ、図 2.1 (c) めのう乳鉢でよく混合し、KBr 中に試料を分散した。図. (b)の錠剤成形器中で、(d), (e) を用いて平滑な金属表面で試料粉末を挟むように密閉し、ロータリーポンプで減圧しながら、圧力をかけた。10 t/m^2 で 10 分間減圧した後、80 t/m^2 の圧力を 10 分間かけることで、ペレットに成形した。赤外スペクトルの測定には、実験に用いたものと同様の Perkin Elmer 社製 FT-IR Spectrum 400 を用いた。波数分解能は 2 cm^{-1} , スキャン速度 2 cm s^{-1} , 積算回数は 64 回で透過スペクトルを 5-25 μm の範囲で透過スペクトル測定した。

2.4. 結果と考察

MgO 核生成実験において、気相から核生成した直後のナノ粒子に起因する赤外スペクトルを、自由浮遊状態で測定することに成功した。図 2.4 に (a) 自由浮遊状態での赤外スペクトルその場測定結果, (b) 実験中の蒸発源温度変化, (c) 生成物の KBr 錠剤法による透過スペクトル測定結果を示した。また、図 2.5 に図 2.4 に示した赤外スペクトルの時間変化と、KBr 錠剤法を用いて測定した赤外スペクトルを規格化して示した。自由浮遊状態で測定した赤外スペクトルは時間と共に変化した。図 2.5a の段階では最強ピークが 20 μm 付近に位置するのに対し、図 2.5b では 19.2 μm , 図 2.5c-e では 17.4 μm に最強ピークがシフトする。また、図 2.5a のスペクトルは 14-18 μm の吸収帯の相対強度が、20 μm 付近の吸収に比べ弱い。一方、KBr 錠剤法による赤外スペクトル測定では、20 μm 付近に最強ピークのある、14 μm から 25

μm より長波長側まで続くブロードなフィーチャーが得られた. 特に $20\ \mu\text{m}$ より長波長側にも吸収帯が伸びており, 自由浮遊状態で測定された赤外スペクトルと形状が異なる.

MgO 単結晶の正反射スペクトル測定を行うと反射率が高くなることから, ¹³ 光の禁制帯領域が $14\text{--}25\ \mu\text{m}$ にあることがわかる. そのため, MgO の $14\text{--}25\ \mu\text{m}$ の吸収帯はフレイリッヒモードの振る舞いを理解するためのモデルバンドとして調べられてきた.⁵ 先行研究によって, MgO ナノ粒子の赤外スペクトルが形の影響によって大きく変化することが明らかになっている.⁴

TEM 観察から, MgO が生成していることが確認された. 典型的な観察像を図 2.6 に示す.

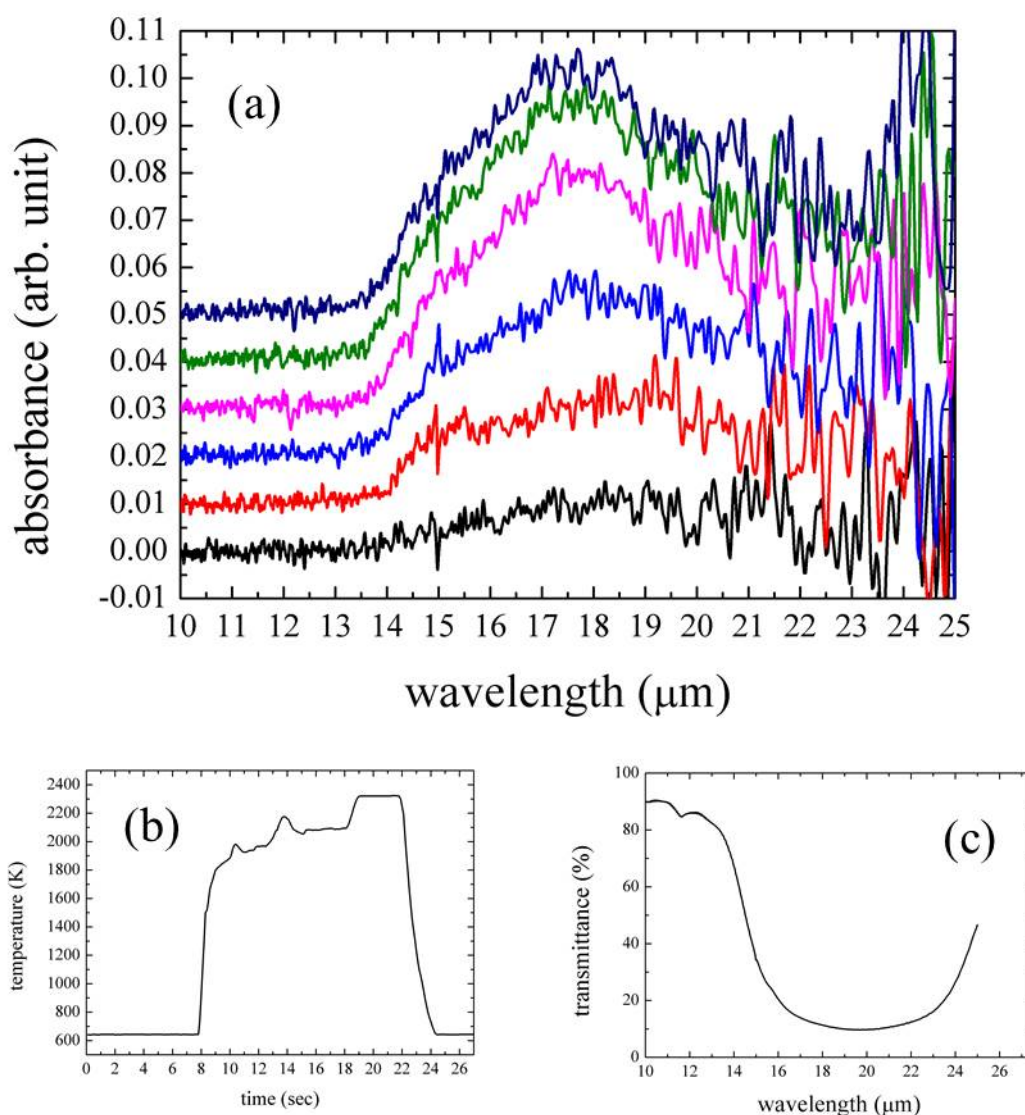


図 2.4 (a) MgO 核生成実験における自由浮遊状態での赤外スペクトルその場測定結果. 蒸発源の加熱を開始した時刻を $0\ \text{s}$ とし, $10.13, 11.25, 12.38, 13.50, 14.66, 16.05\ \text{s}$ の赤外スペクトルを下から順にオフセットして示した. (b) 放射温度計でモニターした蒸発源温度変化. (c) 採取した生成物の KBr 錠剤法による透過スペクトル測定結果.

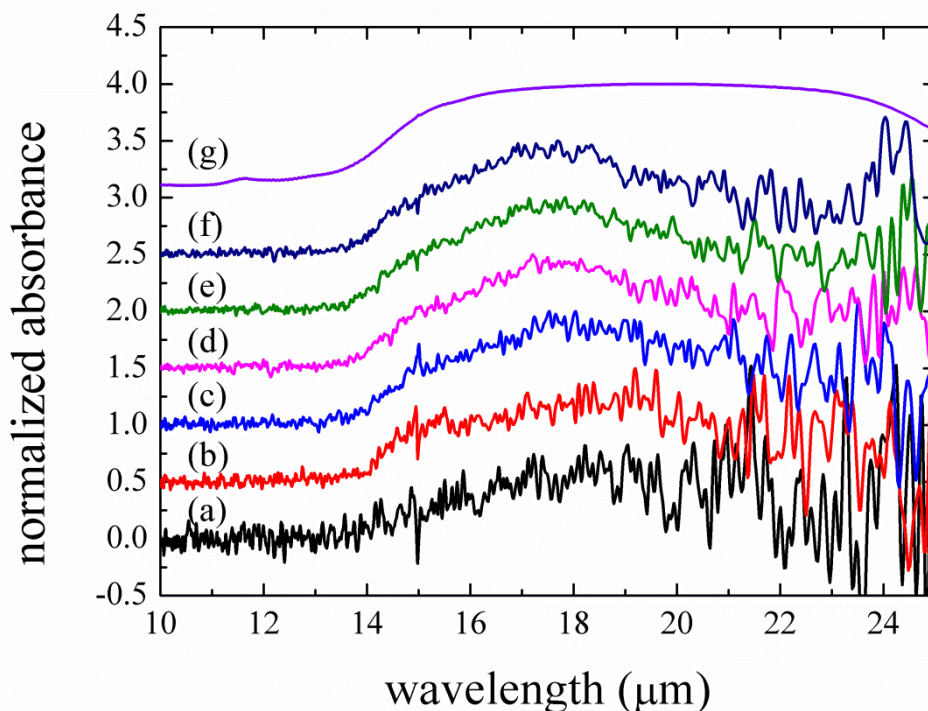


図 2.5 MgO 核生成実験で得られた赤外スペクトルを規格化し、形状を比較した. (a)-(f) は蒸発源を急激に 1900-2100 K まで加熱した時の赤外スペクトル測定結果である. 蒸発した Mg からナノ粒子が凝縮する過程を測定し, (a) から (f) まで時間経過に対応するようにオフセットした. 測定は 1.12-1.13 秒間隔で行った. (g) 生成物を集め, KBr 錠剤法で測定したスペクトルも同時に示した.

多くが直方体であり, 角の丸いものや, 球形のものも含まれた. 直方体が鎖状に連なっているものも多く観察された. 直方体粒子のうち, 長方形をしているもの (観察方向と直方体の軸のうち少なくとも一辺が垂直に交わっているもの) を 32 個選び出し, 二辺の長さを計測した. 二辺の平均をサイズと定義すれば, 平均サイズは 22.7 nm となる. また, 2 辺の比の平均は 1.21 であった. 立方体であれば 1 : 1 から, 1 : 1.414 までの間の比をとり, 平均をとれば 1 : 1.21 となるはずである. 本研究で得られた粒子が立方体であることを強く示唆する. 立方体粒子の鎖状構造に起因する吸収帯が, 20 μm より長波長側に存在することが示されている.¹⁴KBr 錠剤法による測定で見られた 20-24 μm の吸収帯は, 自由浮遊状態で測定したスペクトルには見られない. MgO 粒子の凝集に伴う鎖状構造の形成は, 採取板上で起こったことを示している. このことは, 気相から核生成したナノ粒子は上昇気流中では凝集しないことを示している.

反射スペクトルから求めた誘電関数¹³を用いて計算した球形粒子の吸収スペクトル, Fuchs (1975) によって計算された立方体粒子の吸収スペクトル,¹⁵ 自由浮遊状態で測定した赤外スペクトル (図 2.5c) を図 2.7 に示した. 本研究で測定した 14-20 μm 帯の赤外スペクトルが球形と立方体のスペクトルの足し合わせで表せることを示している. また, 図 2.5a の測定で, 14-18 μm の吸収帯の相対強度が弱かったのは, 加熱初期では上昇気流中に含まれる球形

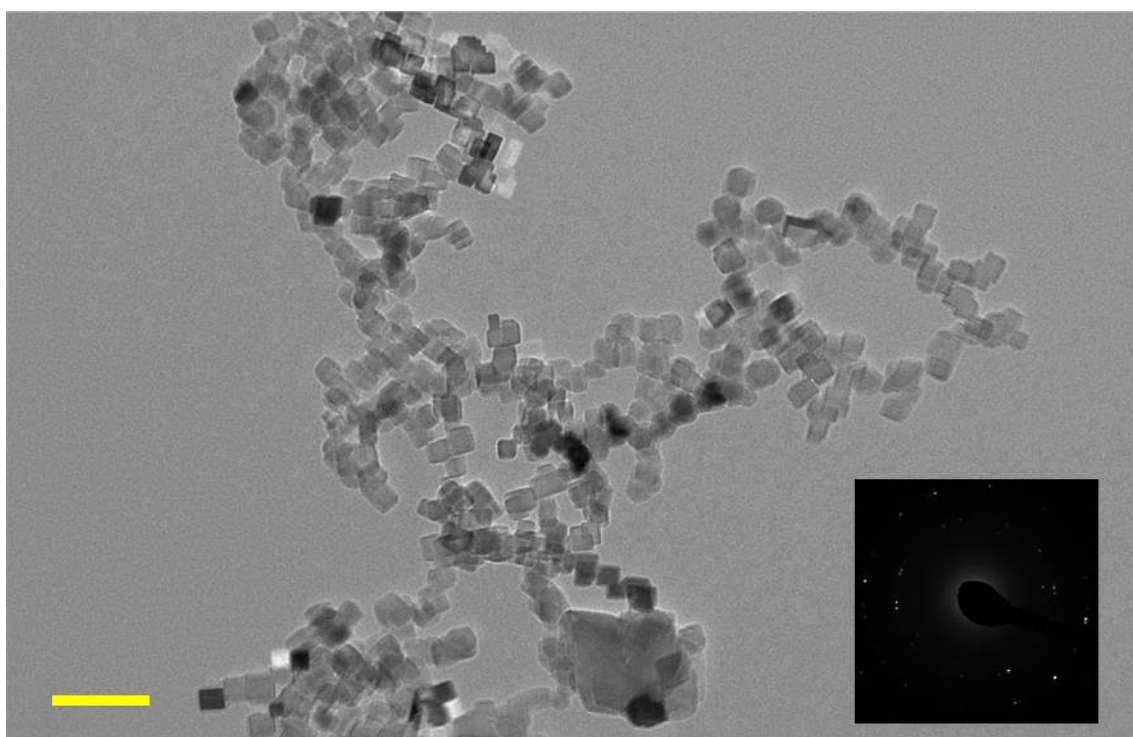


図 2. 6 生成物の TEM 観察像. スケールバーは 100 nm である. 電子回折像から, MgO が生成していることがわかる. 直方体粒子が多く生成していることが分かる. また, 角の丸いものや, 球形に近いものも見られる.

粒子の割合が少なかったためであると考えられる. 蒸発源温度が 2000 K 程度の時の蒸発源直上 4 cm の温度は 500-700 K 程度である.¹⁶ それに対し, Mg の酸化が定常的に起こっている場合, 蒸発源から 4 cm のエリアは 1500 K 以上に暖められていることが報告されている.¹⁷ 本研究では時間経過と共に Mg の酸化熱によって雰囲気温度が飛躍的に上がっていくため, それに伴って球形粒子が測定されるようになったと考えられる. また, 生成物の多くは立方体粒子であるのに対して, 自由浮遊状態での測定では球形粒子のスペクトルが強く現れた. このことは, 高温領域には球形粒子が存在し, 冷却過程で立方体粒子へと変化していることを示唆している.

本研究によって, 核生成実験における赤外スペクトルその場測定によって, ナノ粒子の本来の赤外スペクトルが測定できることを示した. これまでに説明できていない, 実測したフレイリッヒモードの吸収スペクトルと計算で予測されるスペクトルの不一致を解消するための一助となることが期待される.

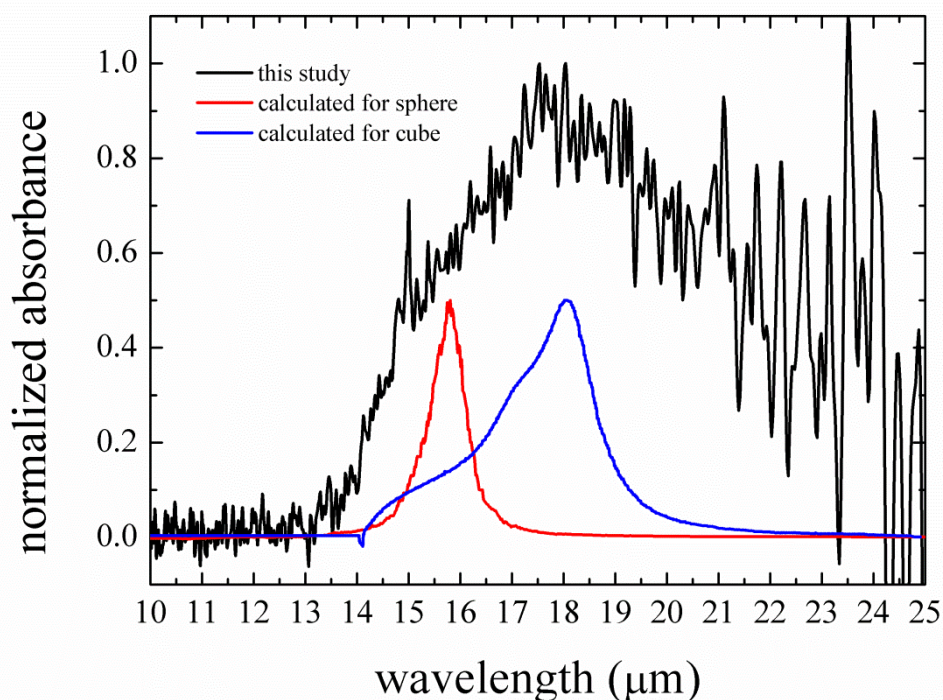


図 2. 7 (黒) 図 2. 5c に示した、核生成直後の MgO ナノ粒子の赤外スペクトルと、(b) 計算で予測した球形粒子の赤外スペクトル、(c) Fuch (1978) で予測されている立方体 MgO 粒子¹⁵の赤外スペクトル. 球形と立方体の組み合わせで、本研究で測定された赤外スペクトルが説明され得る.

2. 5. 結論

ガス中蒸発法を用いた核生成実験に赤外スペクトルその場測定を導入することで、気相から核生成した直後の MgO ナノ粒子の赤外スペクトルを測定した. 従来の微粒子の赤外スペクトル測定において問題であった、KBr 媒質との相互作用、凝集に伴う粒子間の相互作用、表面の 대기による汚染の影響を受けない、自由浮遊状態での赤外スペクトル測定に成功した. 生成物を採取し、KBr 錠剤法による測定を行い、自由浮遊状態での赤外スペクトル測定結果と比較した. KBr 錠剤中では、MgO ナノ粒子の赤外スペクトルの形状が大きく異なることが分かった. 自由浮遊状態で測定した赤外スペクトルは、KBr 錠剤法を用いて測定した赤外スペクトルに比べ、バンド幅が狭く、ピーク波長位置もシフトした. また、MgO の核生成実験において、赤外スペクトル形状が時間経過と共に変化した. 蒸発源加熱初期では、ピーク波長位置は 20 μm 付近であったが、蒸発源温度が 2300 K 程度に到達した時点では 17.4 μm までシフトした. これは、蒸発源周りに発生した上昇気流中で球形粒子の占める割合が多くなったためであると考えられる. TEM 観察から生成物の多くが立方体粒子であることが明らかになった. 本研究では Mg の蒸発が始まると、Mg の酸化熱によって急激に雰囲気ガスが暖められていると考えられる. その場測定した、高温領域には球形粒子が多く含まれると考えられる. 従って、高温

領域では球形粒子が多く存在し、上昇気流中、または採取板上での冷却過程で球形粒子が立方体粒子へ変化したと考えられる。

2. 6. 参考文献

- (1) Koike, C.; Hasegawa, H.; Asada, N.; Hattori, T. The Extinction Coefficients in Mid- and Farinfrared of Silicate and Iron-Oxide Minerals of Interest for Astronomical Observations. *Astrophys. Space Sci.* **1981**, 79 (1), 77–85.
- (2) Koike, C.; Hasegawa, H. Mid-Infrared Extinction Coefficients of Amorphous Silicates. *Astrophys. Space Sci.* **1987**, 134 (2), 361–379.
- (3) 落合周吉. 赤外分光測定法-基礎と最新手法第 I 部 基礎編: 第 1 回 3. 定量分析の基礎. *J. Spectrosc. Res. Japan* **2010**, 59 (1), 37–42.
- (4) Luxon, J. T.; Montgomery, D. J.; Summit, R. Effect of Particle Size and Shape on the Infrared Absorption of Magnesium Oxide Powders. *Phys. Rev.* **1969**, 188 (3), 1345–1356.
- (5) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Bohren, C. F., Huffman, D. R., Eds.; John Wiley & Sons.: New York, United States, 1983.
- (6) Hunt, A. J.; Steyer, T. R.; Huffman, D. R. Infrared Surface Modes in Small NiO Particles. *Surf. Sci.* **1973**, 36 (2), 454–461.
- (7) Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Neuhäuser, R. Experimental Infrared Spectroscopic Measurement of Light Extinction for Agglomerate Dust Grains. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2006**, 100 (1–3), 373–381.
- (8) Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Meeus, G. The 10 Mm Infrared Band of Silicate Dust: A Laboratory Study Comparing the Aerosol and KBr Pellet Techniques. *Astrophys. J. Lett.* **2006**, 648 (2), L147.
- (9) Ghosh, S. K.; Pal, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles : From Theory to Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (11), 4797–4862.
- (10) Pecharromás, C.; Iglesias, J. E. Modeling Particle Size and Clumping Effects in the IR Absorbance Spectra of Dilute Powders. *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50 (12), 1553–1562.
- (11) Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Posch, T.; Koike, C.; Ferguson, J. W. Morphological Effects on IR Band Profiles: Experimental Spectroscopic Analysis with Application to Observed Spectra of Oxygen-Rich AGB Stars. *Astron. Astrophys.* **2009**, 501, 251–267.
- (12) 長谷川健. 赤外分光測定法-基礎と最新手法第II部 各種測定法: 第 5 回 7A. 正反射測定法. *J. Spectrosc. Res. Japan* **2010**, 59 (5), 237–240.
- (13) Hofmeister, A. M.; Keppel, E.; Speck, A. K. Absorption and Reflection Infrared Spectra

- of MgO and Other Diatomic Compounds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2003**, 345 (1), 16–38.
- (14) Fuchs, R. Theory of the Optical Properties of Ionic Crystal Cubes. *Phys. Rev. B* **1975**, 11 (4), 1732–1740.
- (15) Fuchs, R. Infrared Absorption in MgO Microcrystals. *Phys. Rev. B* **1978**, 18 (12), 8–10.
- (16) 堀内千尋. 煙の秘密; 共立出版: 東京, 日本, 1991.
- (17) Kaito, C.; Saito, Y.; Ohtsuka, K.; Watanabe, T. A New Method for Producing Ultrafine Grains of Forsterite and Periclase. *J. Geomagn. Geoelectr.* **1993**, 45 (1), 103–107.

第三章シリケイトの核生成実験

(本章の内容は Ishizuka et al., 2015, The Astrophysical Journal, 803, 88.¹と一部重複しています.)

3.1 はじめに

シリケイトは最も豊富なダストの一つであり, 晩期型巨星周,²⁻⁶ 星間物質,⁷ 若い星周,⁸⁻¹⁰ 彗星¹¹⁻¹³ 等, あらゆる天体の進化段階で観測されている. シリケイトは 10 μm 付近に Si-O の伸縮振動に起因する特徴的なバンド構造をもち, 非結晶シリケイトに起因する 9.7-9.8 μm に最強ピークをもつブロードなフィーチャーは最も普遍的に観測されている. 一方, 赤外宇宙天文台 (Infrared Space Observatory; ISO) による宇宙からの天体観測によって結晶質のシリケイトの存在が明らかになり, それまでアモルファスだと考えられていたシリケイトの多様性が指摘されるようになった. 晩期型巨星周エンベロープ, 若い星周を漂う微惑星の材料, 彗星や惑星間塵 (Interplanetary Dust Particles; IDPs) には一部, 結晶であるシリケイトが含まれる. また, 超光度赤外線銀河にも結晶質が観測されている.¹⁴ そのため結晶質シリケイトの赤外スペクトルの再現や晩期型星周での成因を解明することは, ダストの物質進化を明らかにする鍵である.

Molster & Kemper は, 質量放出率の高い漸近巨星分岐 (Asymptotic Giant Branch; AGB) 星周のエンベロープに 10-15 %の結晶質シリケイトが含まれると結論している.⁷ また, de Vries et al. は 11.3, 33.6 μm 帯のバンド強度と輻射輸送モデルのモンテカルロシミュレーションから, AGB 星周のダストシェルには最大 12 %のフォーステライトが含まれることを示した.¹⁵ 観測される赤外スペクトル, 及びその進化を実験室で再現する試みが成されてきた. 星周環境での結晶質シリケイトの成因については, 気相からの直接核生成, 非結晶シリケイトの結晶化の二つのメカニズムが主に議論されている. 中心星からの輻射や衝撃波加熱によって豊富に存在する非結晶シリケイトが結晶化すると考えられている. ゴル-ゲル法や, ガス中蒸発法によって生成したアモルファスシリケイトの加熱結晶化過程と, それに伴う赤外スペクトルの進化が調べられてきた.¹⁶⁻²⁰

非結晶シリケイトは 600-1000 K の高温領域であっても観測される. 一方, 結晶質シリケイトは色温度が 300 K 以下のダストエンベロープで強く観測されている.²¹ アモルファスシリケイトの加熱実験から, 結晶化には ~ 1000 K の加熱が必要なが分かっている.^{16,17} そのため, 加熱によるアモルファスの結晶化では, 低温でのみ観測される結晶質シリケイトの成因として説得力に欠ける. さらに, 結晶質シリケイトは Fe, Ni, Ca 等の金属を 1 %以下しか含まない Mg に富む化学組成を持つと考えられているのに対し,⁴ 非結晶シリケイトには Mg 以外の金属も多く含まれていると考えられている. 特に Fe は Mg と同程度含まれると考えられている.²² そのため, アモルファスシリケイトのアニーリングでは結晶質シリケイトの成因が説明できていない.

特殊な結晶化メカニズムとして, 炭素質物質で被膜されたアモルファスシリケイトへの電子線の照射による結晶化などが提案されている.^{23,24} しかし, 炭素質物質による被膜は C/O 比が 1 に近いような晩期型星に限られる. また, 光学的に厚いダストエンベロープ内部で加熱プロセスがあるという考え方もできる. しかし, ダストエンベロープ内部での加熱を示唆するような普遍的なメカニズムは現在までのところ考えられていない.

本研究では結晶質シリケイトが気相からの均質核生成を経て生成する過程を, 赤外スペクトルでそ

の場合測定した。化学組成が赤外スペクトルに与える影響についても同時に議論し、観測との比較から星周シリケートの成因に迫った。

3.2 実験方法

30 mm×10 mm に裁断した Ta 板 (厚さ 0.03 mm, 純度 99.95 %) を V 字型に折り曲げて蒸発源ボートとした。出発試料粉末を蒸発源ボートに乗せ、厚さが均等になるようならした。出発試料には Mg 粉末 (純度 99.9 %), SiO 粉末 (純度 99.95%), 及び Fe 粉末 (純度 99+%) を用いた。実験チャンバーを 10^{-3} Pa 以下に排気した後、速やかに O₂, Ar ガスを封入した。蒸発源と FT-IR 光路の距離を変えて、それぞれ実験を行った。それぞれの実験条件は表 4.1 の通りである。チャンバー上部の ICF152 のビューポートから放射温度計 ($\lambda = 0.8\text{--}1.6\ \mu\text{m}$; FTZ2, Japan Sensor Co) でモニターしながら、蒸発源の Ta 板を急激に 2300 K 以上まで電気抵抗加熱した。No. 2 から No. 6 までの実験では、2300 K 程度まで加熱し、温度を数秒間保持した。第二章で開発した、赤外スペクトル測定法を用い、ナノ粒子の核生成過程をその場測定した。FT-IR の波数分解能は $2\ \text{cm}^{-1}$, スキャン速度は $2\ \text{cm s}^{-1}$ または $4\ \text{cm s}^{-1}$, で、5-25 μm の範囲の透過スペクトルを測定した。放射温度計の測定温度範囲は 643 K から 2323 K である。光路の直上 2-2.5 cm の位置、もしくはチャンバーの上蓋の内側に SUS 製の板を設置し、生成物を採取した。採取した生成物は、エタノールで湿らせた透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy; TEM) 用のアモルファスカーボン被膜された銅グリッドに採取し、分散した。TEM 観察には H-8100 または JEOL JEM-2100F を用い、200 kV の加速電圧で観察した。エネルギー分散型 X 線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) を用いて化学組成を分析した。TEM 観察に用いなかった残りの生成物は、KBr 媒質中に分散、ペレット状に成形し、赤外スペクトルを測定した。赤外スペクトルの測定には、実験に用いたものと同様 Perkin Elmer 社製 FT-IR Spectrum 400 を用いた。波数分解能は $2\ \text{cm}^{-1}$, スキャン速度 $2\ \text{cm s}^{-1}$, 積算回数は 64 回で透過スペクトルを 5-25 μm の範囲で測定した。No. 6 の実験で採取した生成物の 1 部は、採取板に付着したままの状態でも ATR 測定した。

表. 4.1 各実験に番号を付け、それぞれ蒸発源と FT-IR の光路の距離、蒸発源と試料採取の距離、チャンバー内の酸素分圧 (P_{O_2}), 酸素とアルゴンの全圧 ($P_{\text{O}_2+\text{Ar}}$)について実験条件をまとめた。

No.	starting materials	distance between evaporation source and optical path	distance between evaporation source and collecting board	P_{O_2}	$P_{\text{O}_2+\text{Ar}}$
1	Mg, SiO	4 cm	6 cm	4.0×10^2	1.0×10^4
2	Mg, SiO	1 cm	3 cm	2.7×10^2	1.0×10^4
3	Mg, SiO	4 cm	14 cm	3.1×10^2	1.0×10^4
4	Mg, SiO	6 cm	8 cm	3.1×10^2	1.0×10^4
5	Mg, SiO	8 cm	10 cm	3.1×10^2	1.0×10^4
6	Mg, SiO	10 cm	18 cm	3.3×10^2	1.0×10^4
7	Mg, Fe, SiO	2 cm	4 cm	3.0×10^2	1.0×10^4
8	SiO	4 cm	6 cm	3.7×10^2	1.0×10^4

3.3 結果と考察

3.3.1. 気相中の Mg/SiO_x 比と結晶化度

図 3.1 に No. 1 の実験で生成物が気相から核生成し、上昇気流中で冷却する過程の赤外スペクトル測定結果を示した。測定間隔は約 2.2 秒で、下から時間経過に沿って (1)-(13) まで並べている。加熱していくと、 SiO より Mg の方が蒸発しやすいため、まず MgO が生成する (1)。 SiO の蒸発が始まると (2), Mg シリケートに起因する $10\text{ }\mu\text{m}$ 帯が現れる。また、時間経過とともにシリケートに起因する $10\text{ }\mu\text{m}$ 帯の形が変化していくことがわかる。フォルステライトの $10\text{ }\mu\text{m}$ 帯は複数の吸収帯から構成されているが、それらが重なって $10\text{ }\mu\text{m}$ 付近と $11\text{ }\mu\text{m}$ 付近の 2 つの特徴的なバンドとなる。^{25,26} 本研究ではそれぞれ便宜的に“短波長バンド”と“長波長バンド”と名付け議論する。

(2), (3) の時点では長波長バンドが短波長バンドより強度が強い。(4) では強度比が同程度となり、(5), (6) では短波長バンドの方が強くなる。長波長バンドと短波長バンドの強度比は、結晶化度に対応しており、長波長バンドが強いほど、結晶化度が高いことを示している。^{17,26} 採取した試料の KBr 錠剤法による透過スペクトル測定 (図 3.2) にも同様のフォルステライトに起因する 2 つ山のピークが現れる。長波長バンドと短波長バンドの強度比は、(2), (3) より小さく、(5), (6) より大きいため、さまざまな結晶化度のシリケートが混ざって、図 3.2 のようなスペクトルになっていると考えられる。(7) 以降では、 $9.2\text{ }\mu\text{m}$ に新たなピークが現れ、短波長側に $8.0\text{ }\mu\text{m}$ までバンドが延びる。図 3.3 に、No. 8

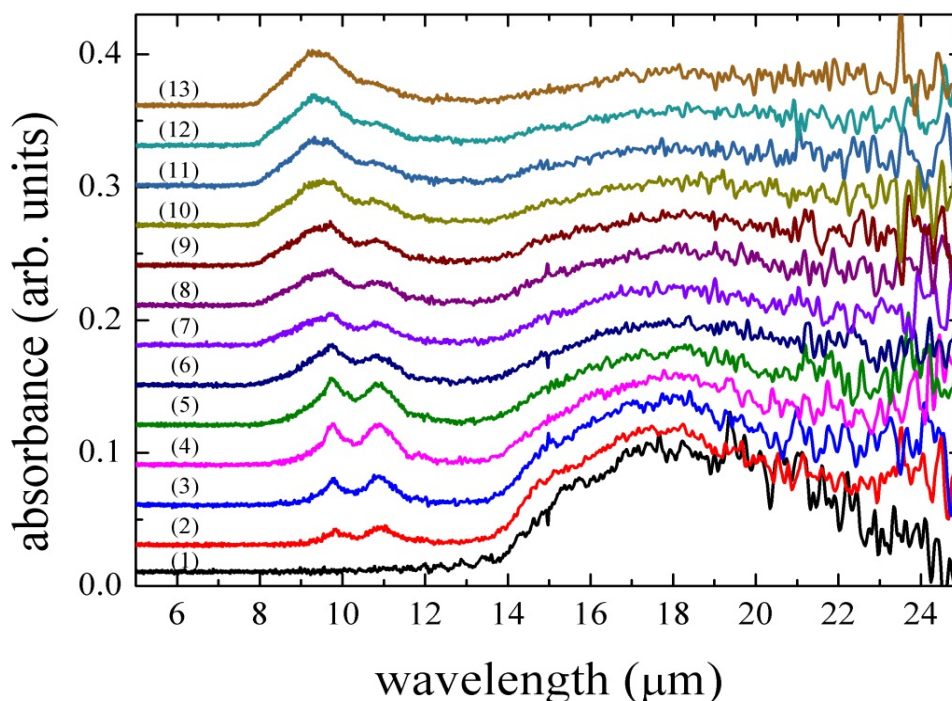


図 3.1 No. 1 のシリケート核生成実験の赤外スペクトル測定結果。下から順番に時間変化に対応する。スペクトルはオフセットしている。蒸発源を急激に加熱し、 2300 K 以上にした。 MgO に起因する $17.4\text{ }\mu\text{m}$ 帯がまず見られた後に、シリケートに起因する $10\text{ }\mu\text{m}$ 帯が見られる。

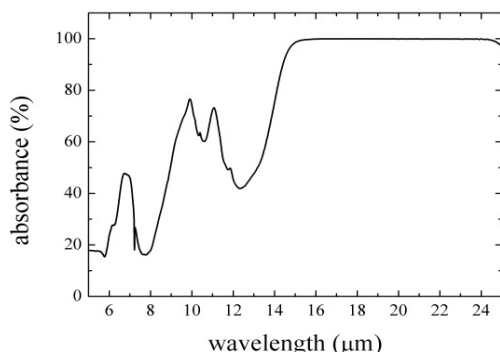


図 3.2 No. 1 のシリケート核生成実験における生成物の KBr 錠剤法による透過スペクトル測定結果. シリケートに起因する 10 μm 帯の吸収と, MgO に起因する吸収が見られる. MgO による吸収が強く, 14 μm より長波長側は飽和している.

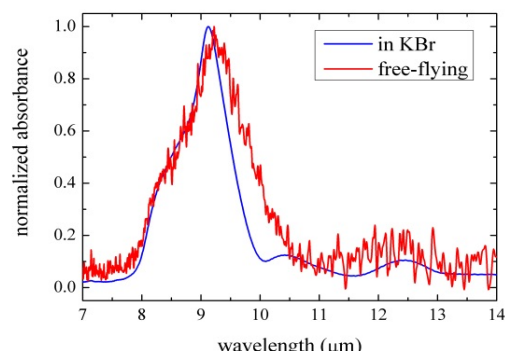


図 3.3 No. 8 のシリカ核生成実験における (赤) 自由浮遊状態での赤外スペクトル測定, (青) 生成物の KBr 錠剤法による赤外スペクトル測定結果. 9.2 μm に最強ピークを持ち, 8.3, 12 μm にも吸収帯が見られる.

のシリカ核生成実験における赤外スペクトル測定結果を示した. SiO_2 及び非結晶 SiO_x に起因する赤外スペクトルであることが分かる.^{27,28} (7) 以降に現れる 8.0 μm にバンド端をもつ 9.2 μm の吸収帯は, No. 8 のシリカ核生成実験で測定した, SiO_2 及び非結晶 SiO_x に起因すると考えられる. Mg を含まないシリカに起因するスペクトルは時間経過と共に強くなっていく. Mg を含むシリケートの吸収帯も (7) から (13) にかけて緩やかにブロードニングする. 一方, (2) から (13) にかけて MgO による 17.4 μm 帯と Si-O-Si の変角振動に起因する 18 μm 帯²⁹ による 14 μm より長波長側の吸収帯と Si-O の伸縮振動に起因する 10 μm 帯の面積比も時間経過と共に変化している. これは, シリケートの生成量に対して MgO の生成量が少なくなっていくためである. つまり, 素となった蒸気中の Mg/SiO_x 比が時間経過と共に小さくなっていったことが分かる. このことから, Mg/SiO_x 比が高いガスからは結晶化度が高いシリケートが生成したことが分かる. また, ガス中の Mg/SiO_x 比が下がっていくとそれに伴って, Mg を含まないシリカと, 結晶化度の低い Mg シリケートが同時に生成するようになった. Mg が多く含まれるガスからフォルステライト結晶が生じやすくなる理由は二つ考えられる.

一つは雰囲気ガス中での結晶化である. 本実験条件では, 輻射の寄与は無視できるため, 粒子の温度は雰囲気ガスとの衝突によって決まる. 粒子の温度がガスの温度より十分に高ければ, 粒子の冷却のタイムスケールは

$$\tau_{cool} = \frac{2\rho_d c_p r}{3nk\bar{v}}$$

と表せる.³⁰ ここで ρ_d ($\sim 3.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) は密度, c_p ($1.9 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) はアモルファスシリケートの比熱,³¹ r ($50 \times 10^{-9} \text{ m}$) は粒子半径, n は周囲のガス中の分子数密度, k はボルツマン定数, $\bar{v}$ はマクスウェル分布から求められる分子の平均速度である. これらの値を基に, 粒子の冷却のタイムスケールを見積もると, 粒子表面や内部での酸化によって急激に加熱されても, $\tau_{cool} \sim 10^{-5} \text{ s}$ で粒子の温度はガスと同等程度になることが分かる. シリケートの結晶化のタイムスケールはそれより長い

ので,³⁰ 粒子内部での潜熱の放出では結晶化されない. また, 酸化熱や潜熱などで核生成直後の粒子が暖められても, すぐさま粒子は冷却されガスと同じ温度になることが分かる. 粒子の温度をガスと同一だと考えると, 煙の対流速度 ($10\text{--}15\text{ cm s}^{-1}$) から, ガスの冷却のタイムスケールは $\sim 10^{-1}$ 秒であることが分かる. よって, 核生成直後のシリケートナノ粒子の温度はガスの温度と同等と考えられる.

ガスの温度が十分に高くなれば粒子が結晶化する可能性がある. Mg を出発物質に用い, MgO を生成するには酸化が起きなければならない. 2300 K での Mg の平衡蒸気圧は $\sim 10^7\text{ Pa}$ であり,³² 急激な加熱によって蒸発する Mg 原子のフラックスが高いことが分かる. また酸化熱が, 非常に大きいため, 蒸発源周りのガスが暖められる. Kaito et al. は, 酸素分圧 $2.6 \times 10^3\text{ Pa}$, 全圧 $1.3 \times 10^4\text{ Pa}$ の酸素, アルゴン雰囲気中で Mg を 1273 K まで加熱し, MgO ナノ粒子が生成する環境下で, 熱電対を用い, 蒸発源周りの温度場の測定を行った.³³ Mg の酸化熱によって蒸発源直上 1 cm の温度が 2000 K 近くまで加熱されることを示している. そのため, 本実験においても Mg の蒸発量が多い雰囲気ガスは最大 2000 K 近くまで暖められ, それによって結晶化が起きている可能性がある. ただし, 加熱される時間も $\sim 10^{-1}$ 秒であり, その間に結晶化が十分に起こるかどうかは定かではない. また, 測定中に熱電対表面で Mg が酸化することでガス雰囲気以上に熱電対が暖められている可能性が高い. 一方, Ar 雰囲気中で 2273 K まで蒸発源を加熱しても, 蒸発源から離れるにつれ急激にガスは冷却し, 蒸発源直上 10 mm では 700 K 程度である.^{34,35} 図 3. 4 に, 全圧が $1.3 \times 10^4\text{ Pa}$ の時の, 蒸発源周りでの温度場をまとめた.

Tanaka et al. は, アモルファスシリケートから $\sim 10^{-1}$ 秒で結晶化がおこるには, アモルファスと結晶の界面自由エネルギーが小さくなければならない ($\sigma < 0.3\text{ J m}^{-2}$) ことを計算によって示している.³⁰ しかし, フォルステライト組成融液の界面自由エネルギーはそれよりも大きい ($\sigma = 0.613\text{ J m}^{-2}$).³⁶ また, 融液/フォルステライト間とアモルファス/フォルステライト間の界面自由エネルギーに大きな差はないと考えられる. そのため, 本研究におけるフォルステライトの成因をアニーリングによって説明するには, アモルファスシリケートの加熱では難しい.

もう一つが, 非結晶シリケートの化学組成 (Mg/Si 比) の違いによる結晶化の活性化エネルギーの違いである. Fabian et al. はレーザーアブレーションで生成した Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 アモルファスの結晶化実験を 1000-1165 K で行い, 結晶化の活性化エネルギー E_a を求めた. どちらも生成物はフォルステライトであり, それぞれ $E_a/k = 39100, 42040\text{ K}$ と見積もられている.³⁷ この値は Tanaka et al. で求められている Mg_2SiO_4 の結晶化の活性化エネルギー $E_a/k = 38500\text{ K}$ とも整合的だ.³⁶ このことから, 化学組成によって結晶化のしやすさは異なり, Mg/SiO_x 比が高いアモルファスから結晶化が起りやすいことが分かる. フォルステライトがエンスタタイト ($E_a/k = 112000$) に比べ生成しやすいために,^{19,38} エンスタタイトは生成しないと考えられる. また, Nagashima et al. は Mg シリケートの Mg/Si 比を変えて, 浮遊融液からの結晶化実験を行っている.^{39,40} Mg/Si 比が高い融液ほど結晶化しやすく, Mg リッチ (Mg/Si $\sim$ 2) な融液からは早く冷却 ($\sim 10^2\text{ K s}^{-1}$) しても結晶が生成するのに対して, SiO₂ リッチ (Mg/Si $\sim$ 1) な融液からはゆっくりと冷却 ($\sim 10^{-1}\text{ K s}^{-1}$) しても結晶は生成しないことを報告している. このことから, 前駆物質がアモルファス, 液相のどちらであつても, Mg/Si 比が高くなると結晶化が起りやすくなることが分かる. Mg/SiO_x 比が高いガスからは, Mg/Si 比が高い前駆物質が生成すると

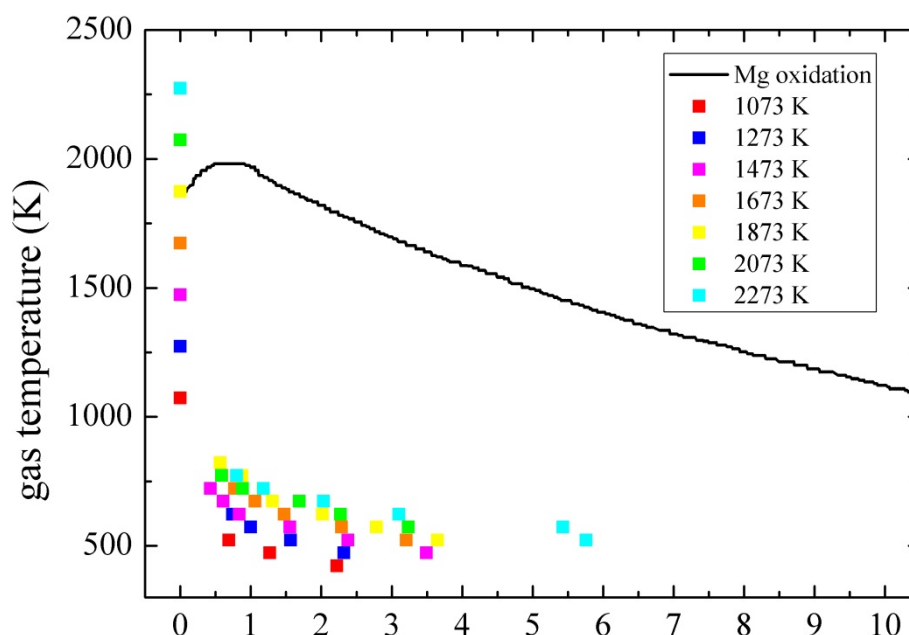


図 3. 4 Kaito^{34,35} (1991; 2006) における様々な蒸発源温度の時の蒸発源垂直方向への温度場と, Kaito et al.³³ における Mg の酸化がある場合の蒸発源垂直方向への温度場. Mg の酸化によって雰囲気ガスの温度が飛躍的に高くなる可能性があることがわかる.

考えられるので, 結晶化度とガスの組成の関係が説明できる.

シリケイト核生成実験 No. 1 の生成物の TEM 観察結果を図 3. 5 (左) に示した. 立方体の MgO 粒子と, 球形のシリケイトを含むと考えられる粒子が見られた. 球形の粒子には楕円形の粒子や, 接合している粒子も見られる. そこで, 1 つの粒子のサイズを決めるために, 直交する 2 つの方向の直径を計測し, 平均を粒子のサイズと定義した. 他の粒子と重なっているものや, 接合して界面が決定できない粒子は 1 方向についてのみ測定し, その値を用いて粒径分布を調べた (図 3. 5; 右). その結果, 球形粒子の平均サイズは 50.4 nm であることが分かった. TEM 像 (図 3. 5; 左) に矢印で示した粒子の組成分析を行った. 分析を行った粒子の高分解能像を図 3. 6 に示す. その結果, 1, 2 それぞれの Mg/Si 比は 0.19, 0.40 であった. また, 電子回折パターンから 2 の粒子にはフォルステライトが含まれていることが分かる. このことは, Si リッチなシリケイトからでもフォルステライトが生成する可能性があることを示す. ただし, 2 の粒子はコントラスト, モアレ縞が見られることから粒子の中もしくは裏に別の粒子を含む. これらの粒子が中ではなく裏に存在した場合, 別々に生成した Si リッチな粒子とフォルステライト粒子を同時に解析してしまっている可能性がある. そのため, 電子線トモグラフィーによる 3 次元的な観察を行うことが望ましい. また, 図 3. 5(左) の観察の後に行った高分解能での観察像 (図 3. 6) には電子線照射の影響が見られた. Mg シリケイトは, 電子線照射による結晶化が進行することが Kaito et al. で指摘されている.²³ そのため, 観察に時間を要した本研究の高分解能像を基にこれ以上の議論は行えない.

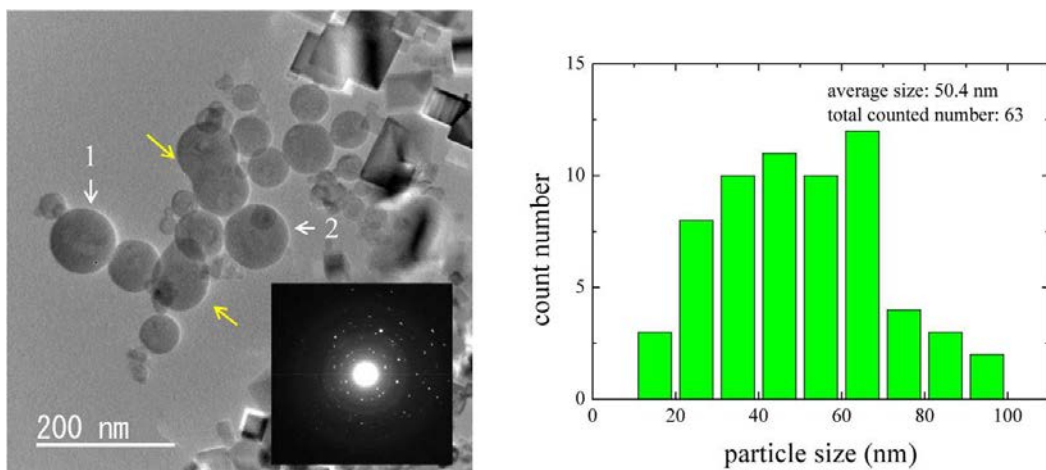


図 3.5 (左) No. 1 の生成物の TEM 像と、視野左上側の球形粒子の電子回折パターン。球形粒子と立方体粒子が生成している。歪んでいる粒子や、接合している粒子も観察され、黄色い矢印で示した。球形粒子は電子回折パターンから、フォルステライトを含んでいることがわかる。また、MgO 微結晶に起因すると考えられるハローがみられる。白い矢印で示した粒子の元素分析を行った。球形粒子のサイズを計測し、分布を調べた (右)。平均粒径は 50.4 nm で 13.9 nm から 93.0 nm までの粒子がみられた。

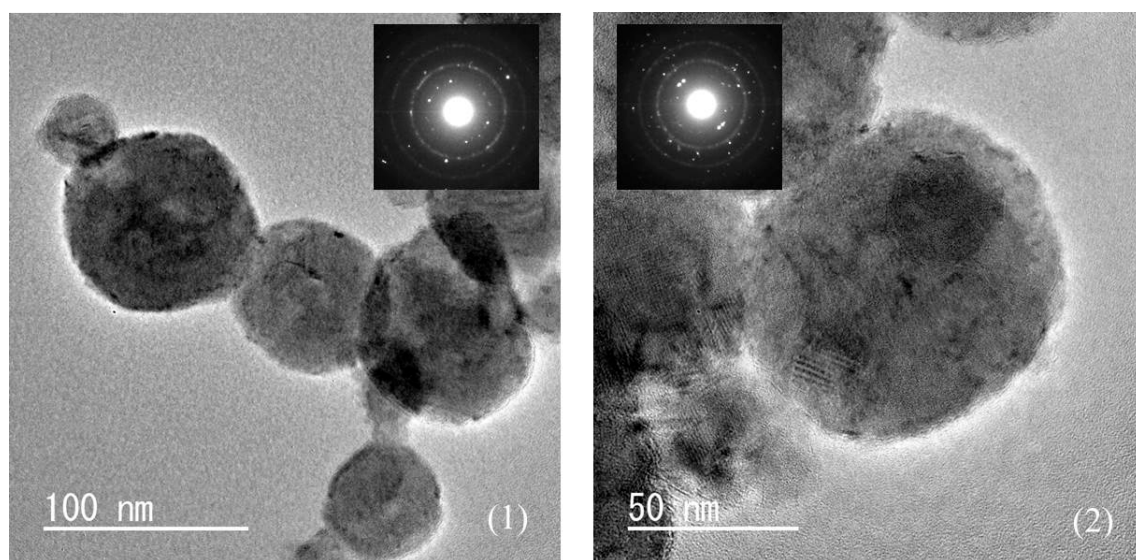


図 3.6 図 3.5 (左) に矢印で示した 1 の粒子の高分解能像 (1) と、2 の粒子の高分解能像 (2)。電子線照射によってダメージを受けていることがわかる。電子回折パターンから、(2) の粒子にフォルステライトが含まれていることが分かる。

3.3.2. シリケイトの結晶化

シリケイト核生成実験 No. 2 から No. 6 の赤外スペクトル測定結果を用いて、上昇気流中での Mg シリケイトの $10\ \mu\text{m}$ 帯の進化を調べた。図 3.7 に、蒸発源温度を急激に上昇させ、 $2200\pm 200\ \text{K}$ になった時の赤外スペクトルを規格化し、蒸発源と測定点の距離順に並べた。No. 2, No. 3 の蒸発源直上 1 cm (a), 4 cm (b) で測定した赤外スペクトルには、Mg に富む非結晶シリケイトに特徴的な、ブロードな吸収帯が $9.7\ \mu\text{m}$ に見られた。それに対し No. 4 から No. 6 の、蒸発源直上 6 cm (c), 8 cm (d), 10 cm (e) の赤外スペクトルにはフォルステライトに起因する二つ山のスペクトルが見られる。また、生成物の TEM 観察を行い、サイズ、形態、結晶構造を決定した。シリケイト核生成実験 No. 5 の生成物を採取し、TEM 観察した結果を図 3.8 に示す。シリケイト核生成実験 No. 1 と同様、球形のフォルステライトと MgO が観察された。

Hallenbeck et al. は気相中での化学反応によって凝縮したアモルファスシリケイトのアニーリング実験を $1027\ \text{K}$ で行い、 $10.5\text{--}37.5\text{h}$ の間に一時的に結晶化が止まることを報告している。¹⁶ ストールフェイズと名付けられ、赤外スペクトルから結晶化プロセスを定量的に扱う解析手法が考案された。 9.1 , 9.3 , 9.7 , 10.3 , $11.0\ \mu\text{m}$ における $10\ \mu\text{m}$ 帯の強度比を、ストールフェイズにおける強度比 S_i (i は各波長) で規格化することでシリケイト進化インデックス (silicate evolution index; SEI)

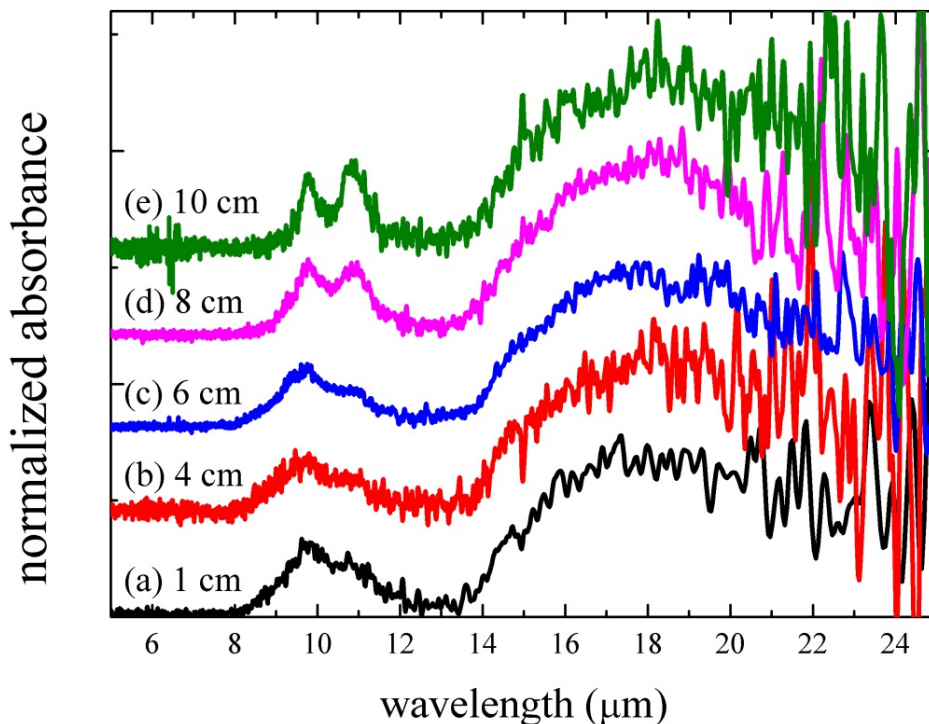


図 3.7 シリケイト核生成実験 No. 2 (a) から No. 6 (e) の赤外スペクトルその場測定結果。蒸発源の温度を急激に上昇させ、 $2200\pm 200\ \text{K}$ になった時の赤外スペクトルを各実験からピックアップし、比較した。Mg シリケイトの $10\ \mu\text{m}$ 帯が、蒸発源周りの上昇気流中で変化していることが分かる。(Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Astronomical Society)

SEI/100

$$= \frac{\sum \left\{ \left[\frac{(11.0 \mu\text{m}/9.7 \mu\text{m})}{S_{11.0,9.7}} \right] + \left[\frac{(11.0 \mu\text{m}/9.1 \mu\text{m})}{S_{11.0,9.1}} \right] + \left[\frac{(11.0 \mu\text{m}/10.3 \mu\text{m})}{S_{11.0,10.3}} \right] + \left[\frac{(9.1 \mu\text{m}/9.3 \mu\text{m})}{S_{9.1,9.3}} \right] \right\}}{4}$$

が計算できる. Hallenbeck et al. は, 10 μm 帯のピーク波長位置が 9.3 μm から 9.7 μm にシフトした後にストールフェーズに入ることを報告している. 本研究では核生成直後 (図 3. 7 (a)) の時点で 9.7 μm にピーク波長位置をもつ. そこで, (a), (b), (c) の平均 SEI が 100 になるように, 蒸発源からの高さ方向に SEI を計算した (図 3. 9). 6 cm から 8 cm にかけて SEI が急激に増大することがわかる. Hallenbeck et al. における SEI は結晶化が飽和した 200 h 後の時点でも 150 程度である. これは, 本研究でシリカが副生成物として生成しなかったためであると考えられる. また, KBr 錠剤法による赤外スペクトル測定と, 自由浮遊状態での測定では, 測定方法が異なるため, ピーク波長位置や, 相対強度が変化している効果もある (3. 3. 3 参照).

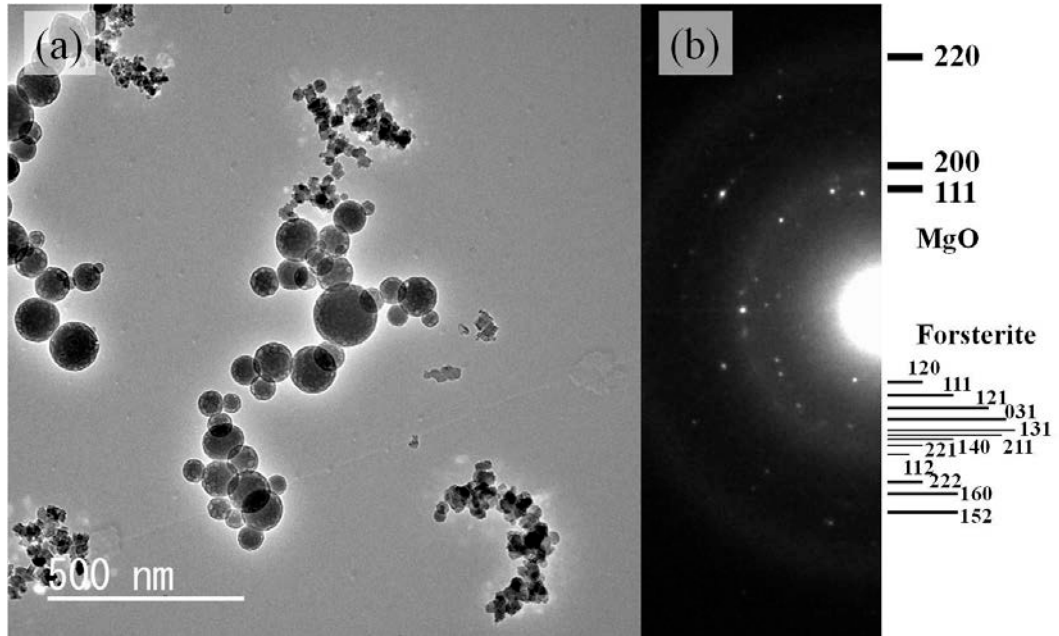


図 3. 8 シリケート核生成実験 No. 5 生成物の TEM (a) 明視野像と (b) 対応する視野の電子回折パターン. 明視野像から, 100 nm 程度の球形粒子が生成していることが分かる. また, 電子回折パターンから, フォルステライト, MgO が生成したことが分かる. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Astronomical Society)

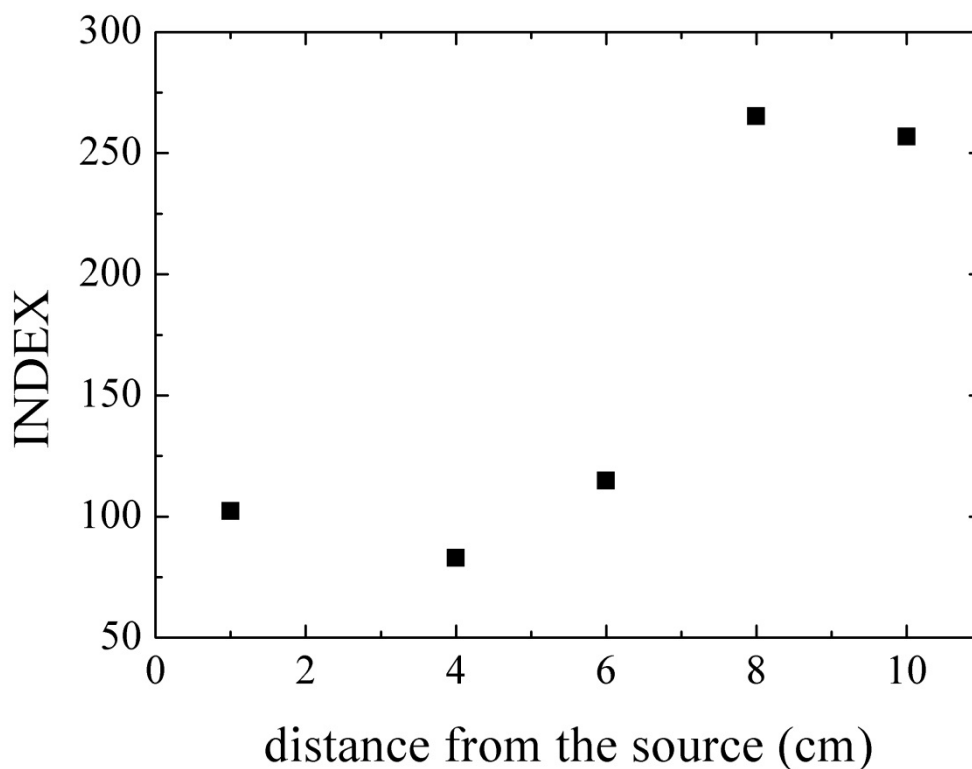


図 3.9 本研究でみられた蒸発源から高さ方向への SEI の進化. Hallenbeck et al.¹⁶を基に SEI を計算した. 1 cm, 4 cm, 6 cm の SEI の平均が 100 になるように規格化している.

3. 3. 3. KBr の赤外スペクトルへの影響

図 3. 10 に蒸発源直上 10 cm で採取したシリケイト核生成実験 No. 5 の生成物を KBr 錠剤法を用いて測定した透過スペクトル (黒) と, シリケイト核生成実験 No. 6 で蒸発源直上 10 cm の領域を自由浮遊している生成物をその場測定した赤外スペクトルを示す. ピーク波長位置, バンド幅, 相対強度が KBr 錠剤法による測定では変化していることが分かる. 一方, 長波長バンドと短波長バンドの相対強度は同程度である (表 4. 2). KBr に埋め込むことで, 短波長バンドの強度に対して, 長波長バンドの強度が少し大きくなることが予測されているが, 差はわずかである (< 10 %).²⁵ 蒸発源直上 18 cm の距離で採取した生成物の KBr 錠剤法測定スペクトルを図 3. 11 に示した. 相対強度が 10 cm で採取した生成物より小さいことが分かる. これは, 実験の過程で時間経過と共にガス中の Mg/SiO_x 比が小さくなっていき, SiO_2 , Mg/Si 比の低い Mg シリケイトが生成したためであると考えられる. そのことは, KBr 錠剤法による測定で $8.5\text{--}9.7\text{ }\mu\text{m}$ に現れた吸収帯からも確認できる. フォルステライトに起因する短波長バンド, 長波長バンドのピーク波長位置は 10 cm で採取した生成物, 18 cm で採取した生成物で変化していない. このことは, 10-18 cm の上昇気流中で生成物のピーク波長位置が変化しないことを示す.

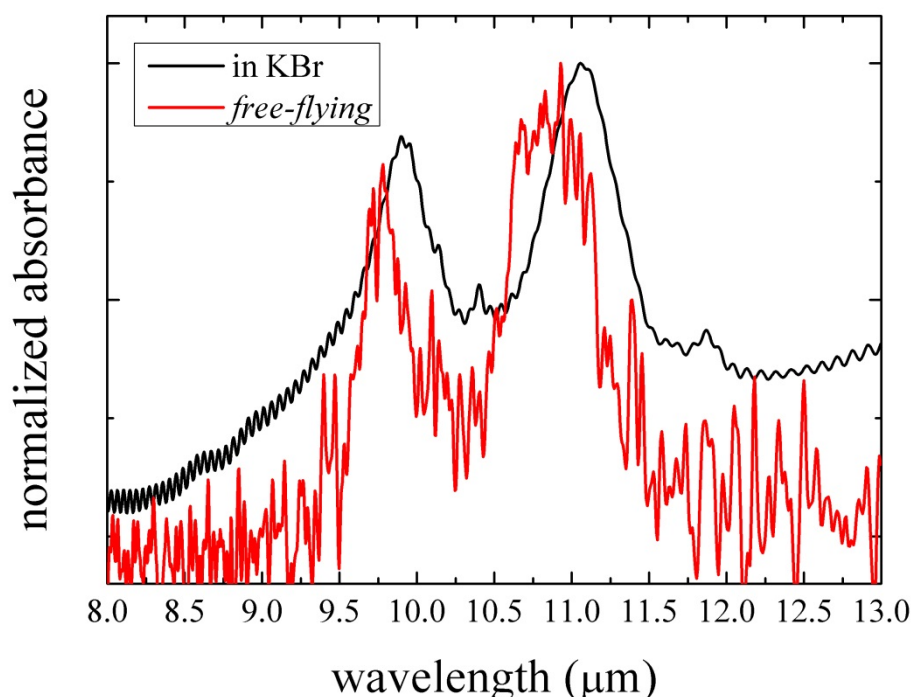


図 3. 10 (黒) 蒸発源直上 10 cm で採取した, シリケイト核生成実験 No. 5 の生成物を KBr 錠剤法によって測定した赤外スペクトルと (赤) シリケイト核生成実験 No. 6 で蒸発源直上 10 cm のエリアを自由浮遊している生成物をその場測定した赤外スペクトル. どちらにもフォルステライトに起因する二つ山が見られる. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Astronomical Society)

18 cm で採取した生成物は採取板に付着した状態のまま, ATR 測定し, その結果を図 3. 11 に示した. ATR 法によるスペクトルも自由浮遊状態での測定に比べ, わずかにピーク波長位置のシフトが見られる. これは, 採取板に付着する際に生じる凝集によって生じる粒子間の相互作用 (第二章参照), および粒子-採取板間の電磁氣的相互作用, 測定角度が有限の幅をもつために生じる歪みに伴うピーク波長位置のシフトであると考えられる. ピーク波長位置のシフトは, KBr 錠剤法による測定に比べ小さい. このことから, 図 3. 10 に見られるピーク波長位置のシフトは, 凝集に伴って生じる粒子間の相互作用も含め, KBr に埋め込むことによって生じたものであると結論する. 自由浮遊状態での測定ではこれらの効果を考えなくてもよく, 本来のナノ粒子のスペクトルの測定に成功したと結論する.

各測定における, ピーク波長位置, バンド幅, 相対強度の値について, 表 3. 2 にまとめた. 自由浮遊状態での測定では, 長波長バンドが 2 つのバンドから成るために, 最強ピーク付近の 10.5-11.0 μm で強度変化が鈍っているため, 2 つのガウス関数, ローレンツ関数での扱いが難しくなっている. そこで, 各バンドの最大強度の半分の強度をもつ波長位置を, 長波長側と短波長側のピーク位置からそれぞれ読みとり, 波長の差をバンド幅とした. KBr 錠剤法による測定では短波長バンドの最大値が半分になる点が, 短波長側の一点しか決められなかったため, 長波長側の点を 10.2 μm と仮定しバンド幅を求めた. 短波長バンド, 長波長バンドのピーク波長位置は, それぞれ KBr に埋め込むことで 0.1-0.2 μm 長波長側にシフトしたことがわかる. ピーク波長位置のシフトは, 反射スペクトルから求

表 3.2 自由浮遊状態, KBr 錠剤法, ATR 法で測定した結晶質シリケイトの短波長バンド, 長波長バンドの構造. ピーク波長位置, バンド幅, 相対強度に変化が見られる.

	shorter wavelength band		longer wavelength band		relative intensity of longer/shorter wavelength band
	peak wavelength (μm)	band width (μm)	peak wavelength (μm)	band width (μm)	
free-flyng	9.71-9.78	0.35	10.82-10.92	0.58	1.27
in KBr (10 cm)	9.90-9.95	0.8>	11.03-11.10	0.85	1.18
in KBr (18 cm)	9.92	1.37	11.07	0.72	0.98
ATR	9.82		10.87-10.94		

めた光学定数を用いて計算され, 予測されていた.^{26,41} 自由浮遊状態での測定によって KBr 媒質中では確かにピーク波長位置がシフトすることを確認できた. Tamanai et al. は μm サイズの角ばった不規則形, 及び楕円形フォルスセライトの分散媒体を KBr に埋め込むことなく, エアロゾル法で赤外スペクトル測定し, 同様のピーク波長位置のシフトを報告している.⁴² 球形フォルスセライトについて計算されている長波長バンドは 10.63, 10.87 μm の 2 つのピークを持ち, 10.87 μm 帯の方がわずかに強い吸収を示す.²⁶ 本研究で得られた 10.8-10.9 μm という値, およびバンド構造は, この予測とも整合的である. また, 2 つの吸収帯から成る長波長バンドが, KBr 中では 1 つのバンドに見えることは, KBr の影響によるピーク波長位置のシフト量や絶対強度の変化量が, 隣接する 2 本の吸収帯であっても異なることを示している. 一方, 粒子の偏平率が変化するとピーク波長位置がシフトすることも予測されている.⁴³ Tamanai et al. で測定された楕円形フォルスセライトの長波長バンドは 10.83 μm にピークをもっている. このことは, 実験と計算で赤外スペクトルの形状について, 整合的な議論を行うことが容易ではないことを示している. 本研究では, Tamanai et al. で測定された楕円形の偏平率とその分布, 楕円球の軸と結晶軸の関係などが不明なため, これ以上の議論は行えない. 今後, 本研究で測定された, 最も計算と比較が行いやすい球形フォルスセライトの赤外スペクトルから, 派生的に形態についての議論が深まることが期待される.

長波長バンドは, オリビン (olivine) 中の Mg/Fe 比を考える上で重要な指標である. Fabian et al. で光学定数から計算されたファヤライト (fayalite) の球形粒子には, 10.87, 11.17 μm に強い吸収帯が現れ, この二本から長波長バンドが形成する.⁴¹ Mg/Fe 比に対して線型にピーク波長位置がシフトするかどうかは自明ではないが, Fe の含有量が 25% 増えることで $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ピーク波長位置がシフトすることを示している. 計算による赤外スペクトルの予測は, ピーク波長位置以上に, バンド幅を再現することが難しい (第二章参照). シリケイトの 10 μm 帯は複数のバンドが重なっており, 本研究で取り上げた短波長バンド, 長波長バンドのピーク波長位置は, 各バンド幅の影響を受ける. そのため, 計算で得られる赤外スペクトルが実用的かどうか定かではない. 本研究で, KBr 媒質によるピーク波長位置の変質を受けていないスペクトルを示したことで, 観測される長波長バンドとの比較が容易に行えるデータが初めて得られた. 自由浮遊状態で Fe を含むシリケイトの赤外スペクトルを測定することで, 星周シリケイトの Mg/Fe 比をより正確に議論できる.

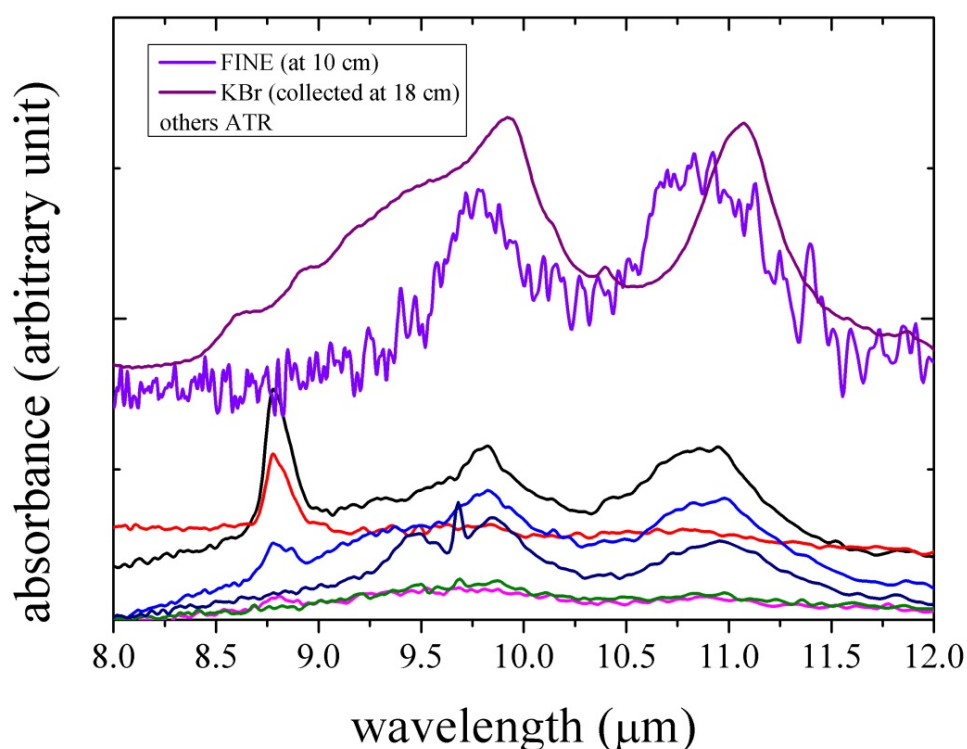


図 3.11 シリケート核生成実験 No. 6 における蒸発源直上 10 cm のエリアの自由浮遊状態での赤外スペクトル測定, 18 cm の位置に設置した採取板に付着した生成物の ATR 法による赤外スペクトル測定, KBr 錠剤法による赤外スペクトル測定結果. ピーク波長位置のシフトが見られる.

3.3.4. シリケートの核生成と結晶化

主に MgO に起因する 14 μm から 25 μm までの吸収帯と Si-O の結合に起因する 10 μm 帯の面積比が, (a)-(e) のすべてのスペクトルで同程度であることから, 測定した生成物の素となったガス中の Mg/SiO_x 比は同じであると考えられる. このことから, 各実験が同じ条件で行われたことが確認できる. 前述の通り, フォルステライトの短波長バンド/長波長バンド比は, 結晶化度に対応する. 本研究では, 核生成直後の粒子は非結晶相であり, 冷却過程でフォルステライトが核生成し, 成長したことが分かる. 非結晶シリケートの 10 μm 帯は Mg/Si 比が 2 (フォルステライト組成) の時 9.7-9.8 μm にピークをもつ. Mg/Si 比が小さくなっていくとピーク波長位置は短波長側へシフトし, Mg/Si 比が 1 (エンスタタイト組成) では, 9.4-9.5 μm にピークをもつ.^{22,44} そのことから, 図 3.7 (a), (b) で測定された, 核生成直後の Mg シリケートは Mg/Si 比が 2 に近い組成をもっていることが推測される. 一方, 蒸発源直上 6 cm (c) から 10 cm (e) にかけて結晶化が効率的に進行する. TEM 観察から, 本研究の生成物が球形であることがわかっており, スペクトルのピーク波長位置も球形のスペクトルと整合的だ. そこで, 球形のスペクトルを用いてフィッティングを行った. Min et al. のアモルファスシリケート (Mg_2SiO_4), Fabian et al. のフォルステライトの計算から得られた質量吸収係数を用いて,^{41,45} 結晶化度を見積も

った。まずは、それぞれのスペクトルはもともと縦軸が質量吸収係数なので、透過率に変換、規格化した。二つのスペクトルにそれぞれ係数 $A_{\text{amorphous}}$, $A_{\text{forsterite}}$ をかけ、

$$f = A_{\text{amorphous}}(\text{アモルファス}) + A_{\text{forsterite}}(\text{フォルステライト})$$

となるような関数を用いた。 $A_{\text{amorphous}}$, $A_{\text{forsterite}}$ について値を変動させ、(a)-(e) それぞれのスペクトルをフィッティングした。最強ピークの質量吸収係数の比 (アモルファス; $2200 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, フォルステライト; $13000 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$) も含めて結晶化度

$$C = \frac{(A_{\text{forsterite}}/13000)}{(A_{\text{forsterite}}/13000) + (A_{\text{amorphous}}/2200)}$$

を定義した。(a), (b), (c) については $C < 1 \%$ であり、(d) で $C \sim 10 \%$, (e) で $C \sim 20 \%$ と見積もれた。結果については、表 3. 3 にまとめた。理論で予測されているフォルステライトとアモルファスの吸収係数の差が大きいので、結晶化度は少なく見積もられている可能性がある。この結果からも、蒸発源直上 6-10 cm にかけて結晶化が効率的に進行したことが分かる。

本研究で見られた蒸発源周りの上昇気流中での結晶化過程を考察する。第一に、フォルステライトが残存しているガスから直接核生成した可能性を議論する。第二に、酸素に欠乏した前駆物質の酸化にともなうフォルステライトの生成の可能性を議論する。第三に気相からのアモルファスの均質核生成と熱による結晶化、第四に液相からの二段階過程を経る核生成の可能性を議論する。

蒸発源直上 1 cm の領域では、すでに非結晶シリケイトが生成している。ガス中蒸発法における核生成時の過飽和度は非常に大きく、核生成後は非常に短いタイムスケール ($\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) で成長が起こる。このタイムスケールは煙の対流の速度 ($\sim 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) から見積もられる粒子の成長時間より十分に短い。臨界核サイズ以上の粒子が気相から核生成すれば、材料ガスはすぐさま使い果たされてしまう。⁴⁶ よって、蒸発源直上 6-10 cm で気相から直接フォルステライトが核生成することは有り得ない。

Mg, SiO の出発物質からフォルステライトが生成するまでには酸化を経なければならない。蒸発した Mg, SiO は O_2 雰囲気によって酸化する。2200 K での Mg の平衡蒸気圧 ($\sim 10^7 \text{ Pa}$) は O_2 分圧 ($\sim 3 \times 10^2 \text{ Pa}$) より数桁大きい。本研究で用いた Mg 粉末の質量 ($< 100 \text{ mg}$) が 2200 K で熱平衡に達するとすると、 10^{-4} - 10^{-3} s で Mg が蒸発しきってしまう。しかし、すべての実験で MgO の生成は $\sim 10 \text{ s}$ 程度続いた。このことは、蒸発源上の Mg 粉末がすぐさまガスと平衡に達するわけではないことを示している。一方、生成が $\sim 10 \text{ s}$ 程度続いたことから逆算すると、 10^2 - 10^3 Pa という値が見積もれ、 O_2 分圧と同程度になることが分かる。その場合、熱対流によって蒸発源下方から供給される O_2 雰囲気によって速やかに酸化すると考えられる。Mg の蒸発を抑える要因としては、蒸発速度が飽和することや、蒸発が始まるまでに表面が酸化し、蒸気圧の低い MgO が形成する (2200 K で平衡蒸気圧 $\sim 10 \text{ Pa}$) ことが可能性として挙げられる。Mg 分圧の取り得る値の幅が広すぎるため、酸化が核生成前に起こるか明らかでない。Hallenbeck et al. は、アモルファス Mg シリケイトのアニーリングに伴う酸化還元反応で、Si-O 伸縮振動に起因する吸収帯が $9.3 \mu\text{m}$ から $9.7 \mu\text{m}$ にシフトすることを報告している。¹⁷ 本研究では蒸発源直上 1 cm の時点ですでにピーク波長位置は $9.7 \mu\text{m}$ であり、酸化が気相中、もしくは核生成直後にほとんど完了していることを示唆している。気相中で Si は SiO 分子として存在している。⁴⁷ 本研究で蒸発源直上 1 cm で測定された赤外スペクトルは、核生成直後にはすで

表 3.3 本研究で得られた蒸発源からの距離 1 cm (図 3. 6a) から 10 cm (図 3. 6e) までの結晶化度
の見積もり. アモルファス, フォルステライトのそれぞれの係数の絶対値に対する標準誤差を一緒に
示した.

	C	<i>standard error/</i> <i>A_{amorphous}</i>	<i>standard error/</i> <i>A_{forsterite}</i>
1 cm	0.02	0.0139	0.1550
4 cm	0.02	0.0215	0.3068
6 cm	0.02	0.0136	0.1833
8 cm	0.10	0.0117	0.0436
10 cm	0.19	0.0254	0.0321

に SiO_4 四面体が形成していると考えられる. 核生成過程における酸化はシリケートの生成の鍵を握るため, この結果は非常に示唆に富むものである. しかし, 核生成直後には SiO_4 四面体が形成しており, 酸化は完了している. そのため, 本研究では結晶構造をもたない準安定相として核生成し, 上昇気流中で結晶化が起こったと結論する.

さまざまな温度の蒸発源に対して, 熱電対または干渉計を用いて, 温度場の計測が行われている.^{34,35,48} 全圧が $1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ の時の, さまざまな蒸発源温度における, 高さ方向の温度場を図 3. 4 に示した. 粒子の温度はガスの温度と等しいとみなせる. また, 結晶化の潜熱の放出や, 酸化熱による結晶化も起こらない. そのため, 図 3. 4 に示した温度場が本研究に適用できれば~500 K で結晶化が起こったことになる. ただし, この温度場には **Mg** の酸化の影響は含まれていない. 図 3. 4 に **Mg** 粉末蒸発時の温度場を同時に示すが,³³ 酸素分圧が本研究より一桁大きいこと, また蒸発源のサイズ, 蒸発源から飛び出す **Mg** 原子のフラックスによって蒸発源周りの温度場が変化するため, そのまま本研究に温度場を適用することはできない. 本研究においても同様に酸化熱に伴う雰囲気ガスの加熱があると考えられるが, 程度は明らかではない.

非結晶粒子から結晶が生成するには, 核生成を経なければならない. 特に本研究では, 核生成直後の非結晶粒子は自由浮遊しているため, 不均質核生成サイトがない. そのため核生成のエネルギー障壁は大きく, 結晶化の進行を妨げる. 核生成を経て結晶化が進む場合, 一定の核生成頻度 J , 成長速度 w で, 非結晶中から結晶が生成する時の結晶化度は

$$\theta(t) = 1 - \exp(-\alpha J w^3 t^4)$$

と表せる.⁴⁹ ここで α は結晶の形で決まる因子で, 球の場合 $\alpha = \pi/3$ である. フォルステライトの成長速度は

$$w = a^{1/3} v_{\text{Si}} \exp\left(-\frac{E_{\text{Si}}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{q_{\text{L, Si}} \Delta T}{kT^2}\right)\right]$$

核生成頻度は

$$J = \frac{4\pi v_{\text{Si}}}{3a} \sqrt{\frac{\beta\sigma}{\pi kT}} \exp\left[-\frac{E_{\text{Si}}}{kT} - \frac{4(\beta\gamma)^3 T}{27 q_{\text{L, Si}}^2 k (\Delta T)^2}\right]$$

と表せる.^{30,49} ここで a は, 単位格子体積 ($a = 7.3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$), ν_{Si} は, 格子振動数 ($\nu_{Si} = 1.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$), β は結晶核の形できまる因子 (球の場合 $\beta = 4.8$), E_{Si} は結晶化の活性化エネルギー (アモルファスであれば $E_{Si}/k = 38500 \text{ K}$, 液相であれば $E_{Si}/k = 23000 \text{ K}$), $q_{l,si}$ は単位格子あたりの結晶化の潜熱 ($q_{l,si}/k = 13800 \text{ K}$), $^{30}\sigma$ は界面自由エネルギー (フォルステライト/融液間の値 $\gamma = 0.613 \text{ J m}^{-2}$), $^{36} \Delta T = T_m - T$ は過冷却度で, フォルステライトの融点 $T_m = 2163 \text{ K}$ と粒子の温度 T の差で決定する. ここで問題となるのは, フォルステライトの前駆体であるナノ粒子が液相であるか, アモルファスであるかという点である. この二相はほとんど同じ構造をもっていると考えられるため, 違いは原子, 分子の拡散の活性化エネルギーの違いに現れてくる. 煙の典型的な対流速度は $10\text{-}15 \text{ cm s}^{-1}$ であり, 本研究での結晶化のタイムスケールは $0.1\text{-}1 \text{ s}$ である. アモルファス/フォルステライト間の界面自由エネルギーを融液/フォルステライト間の界面自由エネルギーと同じと仮定 ($\gamma = 0.613 \text{ J m}^{-2}$) して 1 s 後の結晶化度を計算したところ, どのような温度であっても結晶化は起こらない ($\theta \ll 1$) ことが明らかになった. 一方, 液相の場合, もしくは界面自由エネルギーが小さい場合には結晶化が起こり得ることが分かった. 図 3. 12 に各温度で 1 s の間, 温度が一定に保たれた場合の結晶化度を液相, アモルファス ($\gamma = 0.3 \text{ J m}^{-2}$) について示した. アモルファスの場合, 界面自由エネルギーが, 融液で見積もられている値より小さかったとしても煙が対流する間 1300 K 以上の

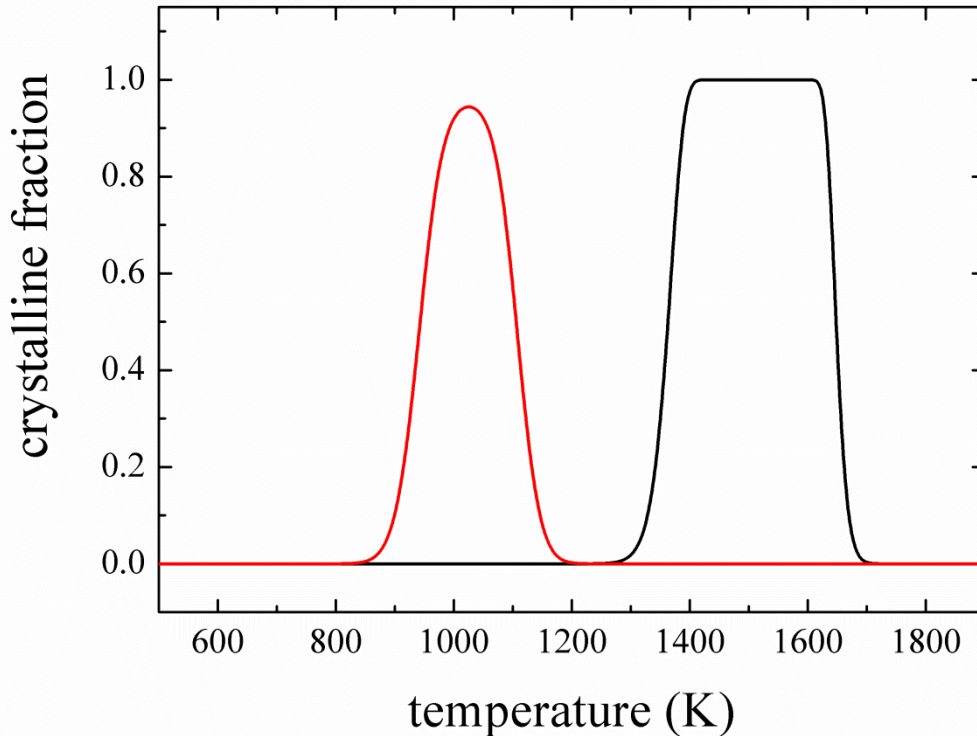


図 3. 12 各温度で 1 s 間, 液体, アモルファス ($\gamma = 0.3 \text{ J m}^{-2}$) が保たれた時の結晶化度. アモルファスでは, $T > 1400 \text{ K}$ の高温雰囲気下でないと結晶化が起こらないのに対し, 液体は 1000 K でも結晶化する.

高温に保たなければならないことが分かる. また, **MgO** や他の結晶粒子との衝突に伴って, 不均質核生成を経て結晶化が進む場合も, 同様である. 一方, 液相であれば **1000 K** 程度の温度であっても, 結晶化できることがわかる. この結晶化度は, バルクの物理定数を用いた場合の値であって, 核生成頻度が小さくても成長速度が大きければ大きくなることがわかる.

実際はナノ粒子中で核生成が起こらなければ, 結晶化できない. そこで, 半径 **25 nm**, **50 nm** のナノ粒子中で核生成が起こるタイムスケールを $\tau_{\text{nucleation}} = 1/(J \times V)$ と定義し, それぞれのナノ粒子中での核生成の待ち時間を計算した (図 3. 13). ここで V は, ナノ粒子の体積であり, TEM 観察でフォルステライトに見られた球形として計算した. **1000 K** のアモルファス ($\gamma = 0.3 \text{ J m}^{-2}$) 中であれば, 瞬時に (10^{-4} - 10^{-3} s) 均質核生成がおこるため, 核生成が結晶化を支配することはないと考えられる. 一方, 液相の場合粒子半径が **25 nm** より小さいと **1 s** の間に核生成は起こらない. この場合, 液体が結晶化せずにアモルファスとして固化することが予測される. これは, 結晶化度が粒径によって支配されている可能性を示している. 一方, 結晶化が **700 K** 以下の低温で進行した可能性もある. 核生

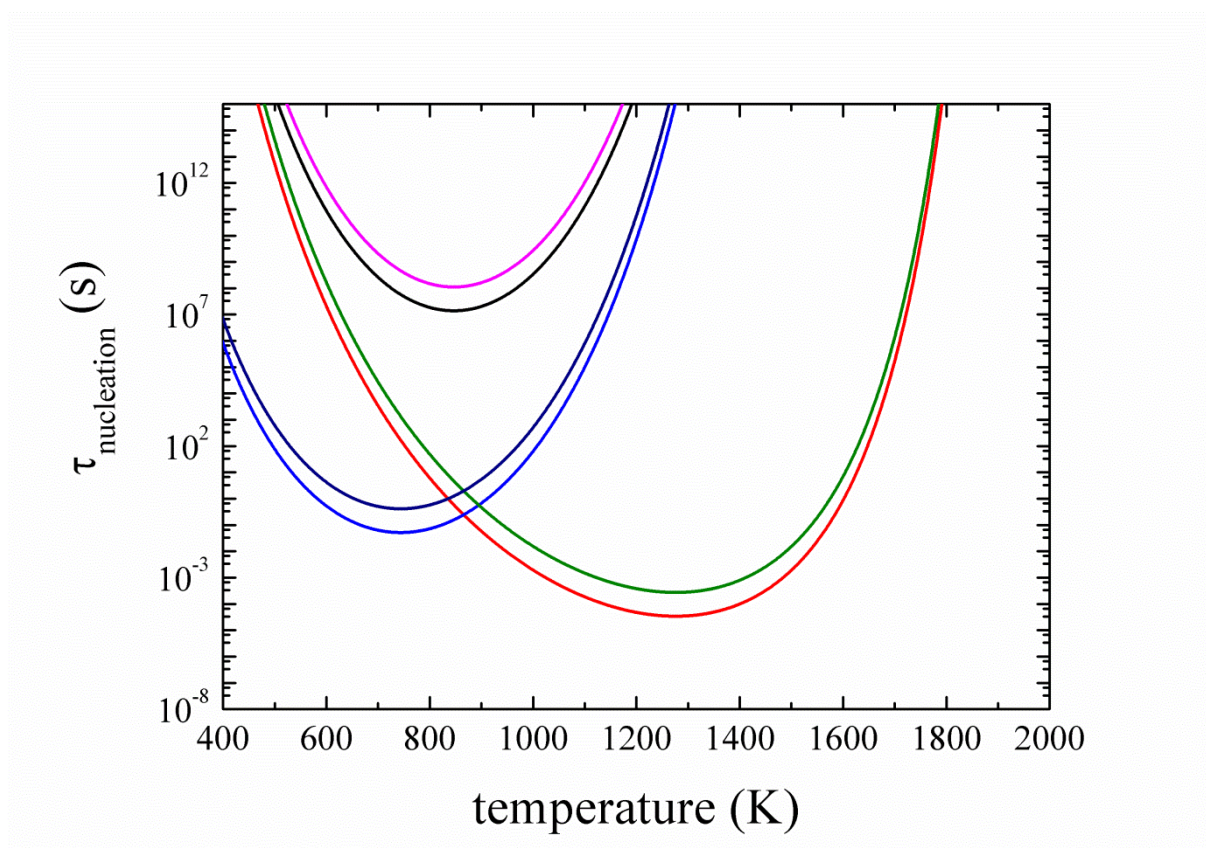


図 3. 13 アモルファス, 液体の粒子が各温度で保たれた場合に, 粒子中で均質核生成が起こるタイムスケール. アモルファスの $\gamma = 0.613 \text{ J m}^{-2}$ とした時に, 半径 (黒) **50 nm**, (ピンク) **25 nm**, $\gamma = 0.3 \text{ J m}^{-2}$ とした時に, 半径 (赤) **50 nm**, (緑) **25 nm** の球形粒子中での核生成の待ち時間. 半径 (青) **50 nm**, (紺) **25 nm** の球形液体粒子中での核生成の待ち時間. 表面自由エネルギーが小さければ, アモルファス中でも核生成が起こる. 一方液体中では **700 K** でも核生成が起こり得ることが分かる.

成頻度が最大となるのは 700 K であり, 850 K 以上の高温では粒子サイズが大きくても核生成はおこらない. 成長速度の温度依存性を図 3. 14 に示した. アモルファス中では, 1300 K 以上でないと本実験のタイムスケールで結晶が成長できないことが分かる.

本研究における結晶化は, 1300 K 以上の高温環境で不均質核生成を経て結晶化が進む場合, アモルファスの結晶化で説明される. また, 結晶の核生成時の界面自由エネルギーが, バルク ($\gamma = 0.613 \text{ J m}^{-2}$) より小さい ($\gamma \sim 0.3 \text{ J m}^{-2}$) と考えれば, アモルファスからの均質核生成を経た結晶化でも説明できる. 850 K 以下の過冷却液体からの均質核生成を経た結晶化でも説明できる. さらに, 蒸発源直上 10 cm のエリアまで温度が 1300 K 以上に保たなければならない. もし, 1300 K 以上の雰囲気ガス温度を持っていた場合, 採取板上での結晶化や接合がおこるはずである. しかし, 採取板上での成長は起こっていない. 以上より, 本研究で見られた非結晶相からの結晶の核生成と成長は液体的な振る舞いであり, 本研究では液滴状粒子として扱う. 液体状としたのは, 結晶を加熱溶解して得られる融液と本研究で見られた非結晶相が同一のものであるかどうか定かではないためである. 高過飽和な気相から液体状粒子が核生成し, そこから結晶化が進行したと結論する. Nagashima et al. は, ガスジェット法で浮遊させた直径 $\sim 1 \text{ mm}$ のフォルステライト組成の融液から, $\Delta T \sim 1000 \text{ K}$ の過冷却であっても結晶化が進行することを実験的に証明している.³⁹ 同時に, $\Delta T > 1000 \text{ K}$ 以上の融液はアモルファス化してしまい, 結晶化が起こらないことが指摘されている. アモルファス化すると, 結晶化が起こりにくくなることは上述の議論の通りである. 液体状粒子からの結晶化は, それより低温で起こった可能性がある. 粒子サイズがナノメートルスケールまで小さくなると, ギブストムソン効果 (Gibbs-Thomson effect),⁵⁰ 格子振動のソフト化⁵¹ によって融点が下がる. また, ナノ粒子中では原子拡散係数がオーダーで大きくなることが知られている.^{52,53} それに伴って, ナノ粒子のガラス転移点も低くなると考えられる. ポリスチレン薄膜を 70 nm から 29 nm まで薄くしていくと, 表面の効果によってガラス転移点が 70 K 低くなることが報告されている.⁵⁴ 同様の効果がナノ粒子に働くことでナノ粒子のガラス転移点も下がり, 100 nm 以下ではその効果が顕著になる.⁵⁵ ガラス転移点が下がることでアモルファス化が抑制される. シリケートのガラス転移点は 990 K である.⁵⁶ 一方, 原子拡散係数の増大は結晶化の活性化エネルギーを小さくし, 融点降下は核生成頻度, 成長速度のピーク位置を低温側へシフトさせる. それらのナノ領域の特異現象によって, 700 K 以下であっても結晶の核生成, 成長が進行した可能性がある. フォルステライト組成のナノ粒子の融点, 原子拡散係数, ガラス転移点に関する直接的な研究は現在までのところ存在しないが, ナノ粒子の特異的な物性によって本研究で見られた結晶化が進行した可能性がある. このことは, ナノ領域の特異現象は 700 K よりも低温でのフォルステライトの結晶化の可能性を示している.

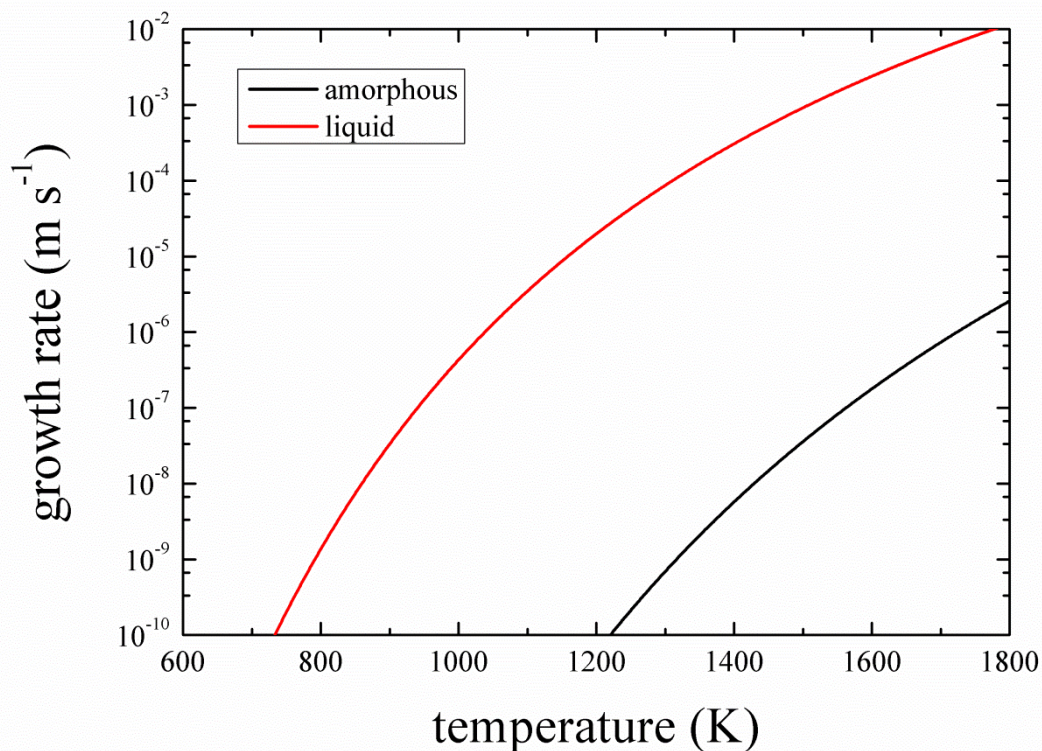


図 3.14 各温度での (赤) 液相, (黒) アモルファスからのフォルステライトの成長速度. アモルファス中で, 結晶が 0.1-1 s で 50 nm まで成長するには雰囲気ガスが 1400 K 程度に保たれる必要があることが分かる.

3.3.5 晩期型巨星周における結晶質シリケート

蒸発源直上 1 cm で測定された赤外スペクトル (図 3.7a) と AGB 星周に観測される非結晶シリケートの観測スペクトルのうち, バンド幅が狭い典型的なスペクトル⁵⁷を規格化して比較した (図 3.15). ピーク波長位置, バンド幅が非常に良い一致を示す. また, 天体観測されるアモルファスシリケートの赤外スペクトルを初めて直接再現した. これまでは, 観測に合うよう作られた仮想物質 “アストロノミカルシリケート” の光学定数を基に計算した赤外スペクトルが観測との比較に用いられてきた.⁵⁸また, Mg と同程度の Fe や, ²²Al⁵⁹を含むアモルファスシリケートが実験室でのアナログ物質として考えられてきたが, バンド幅が観測と一致するスペクトルは直接測定できていなかった. 本研究では, 他の金属元素を含まない Mg シリケートを天体観測と直接比較し, 10 μm 帯のスペクトル形状を再現した. 蒸発源から 1 cm の距離で測定した赤外スペクトルは液体状粒子によるものであると考えられる. 本実験では, 全圧 10⁴ Pa の雰囲気から, 核生成が起こった. しかし, 星周環境 (全圧 < 10⁻⁵ Pa) で液体状粒子が安定に存在できるかどうかは明らかではない.

低圧雰囲気におけるバルクフォルステライトの相図は Nagahara et al. で示されており,⁶⁰ 融点を一定 ($T_m = 2163$ K) とした時, 三重合点が ~10⁰ Pa に来るため, それ以下の圧力では融液が安定に存在できないことが予測される. しかし, 核生成直後のような非常に小さい粒子の場合, ギブストムソン効果, 格子のソフトニングによって平衡蒸気圧は上がり, 融点は下がることが知られている. 粒

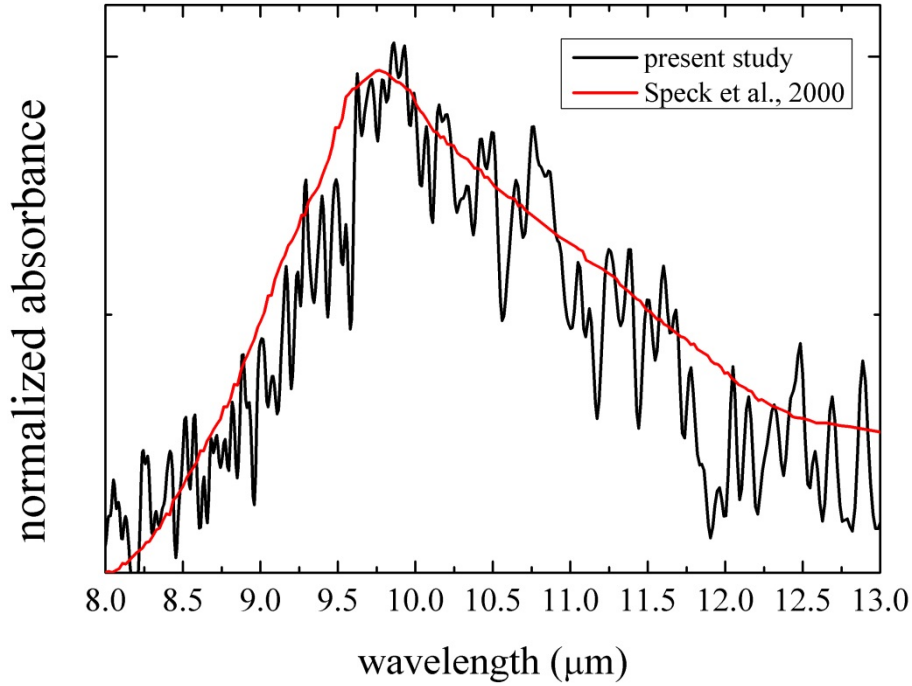


図 3. 15 (黒) 蒸発源直上 1 cm のエリアを自由浮遊する核生成直後の生成物をその場測定した赤外スペクトルと, (赤) Speck et al.⁵⁷ において, 古典的な非結晶シリケートに分類されたスペクトルのうち, バンド幅がせまい典型的なもの. ピーク波長位置, バンド幅が非常によく一致を示す. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Astronomical Society)

子直径を 2 nm とし, ギブストムソン効果を取り入れた相図を推定した. Nagahara et al. は 2000 K 以上の温度で, 平衡蒸気圧を直接測定した. 図 3. 16 と同じ軸をもつグラフで直線を延長し, 上限とした. アレニウスプロットでは低圧での蒸気圧は蒸発のエンタルピーの値が少し変化するだけで大きく変化するためである. 半径 r の粒子の平衡蒸気圧は以下の表式で与えられる:

$$P(r) = P_{bulk} \exp\left(\frac{2v\gamma}{kTr}\right)$$

ここで P_{bulk} はバルクの平衡蒸気圧, k はボルツマン定数, v は分子サイズ, γ は表面自由エネルギー, T は温度である. 第一次原理計算で求めた 0 K におけるフォルステライトの最安定な (010) 面の表面自由エネルギーである 1.2 J m^{-2} を用いて計算を行った.⁶¹ 半径 r の粒子の融点は以下の表式で与えられる:

$$T(r) = T_m \left(1 + \frac{2v\gamma}{\sigma h}\right)$$

T_m はバルクの融点 (2163 K), h (-114 kJ mol^{-1})⁶² は結晶化のエンタルピー, v は分子サイズ, γ (0.613 J m^{-2})³⁰ は融液/フォルステライト間の界面自由エネルギーである. 2 nm の粒子の場合, 融点は 1140 K まで下がることが分かる. 得られた蒸気圧と融点から, 2 nm の球形粒子の相図を得た (図 3. 16). 融液が存在し得る最低の蒸気圧が, バルクの値 10^0 Pa から 10^{-4} Pa まで下がることが推定され

る。界面自由エネルギー，化学ポテンシャル差はバルクと 2 nm の粒子ではより大きくなると考えられ，計算された値より実際の値は小さくなる。従って，星周環境であっても核生成直後は融液として存在できる可能性がある。核生成後は，成長に伴う粒子サイズの増大によって融点が高くなり，過冷却が増大する。また，本実験において核生成直後に見られた液体状粒子が，融液である可能性が示された。

本研究では冷却過程において低温 $T < 700$ K で結晶化が進行した可能性がある。天体に観測される結晶質シリケートは色温度が 300 K 以下のダストエンベロープに見つかっている。^{2,21} 一方アモルファスの結晶化には 1000 K 以上での加熱が必要である。^{17,26,63} エンベロープの内縁部の温度は約 1000 K であるが，そこには結晶質は見つからないため，これまでは光学的に厚いエンベロープ内部での加熱や，シリケート表面に生成した炭素質物質の化学反応に伴う潜熱によるアニーリングなどによって結晶質の成因が説明されてきた。本研究で新たに，液体状粒子として核生成すれば，700 K 以下で結晶化が進行する可能性が示された。同様のメカニズムで星周環境での結晶化が進むとすれば，低温でのみ観測される結晶質シリケートの観測スペクトルが説明される。また ~1000 K では結晶質が観測されないことも説明できる。非結晶シリケートの観測スペクトルと低温での結晶化が同時に再現できている可能性があり，液体状粒子の核生成，ナノ粒子の物性を考慮したダストの生成メカニズムの新たな可能性が示された。

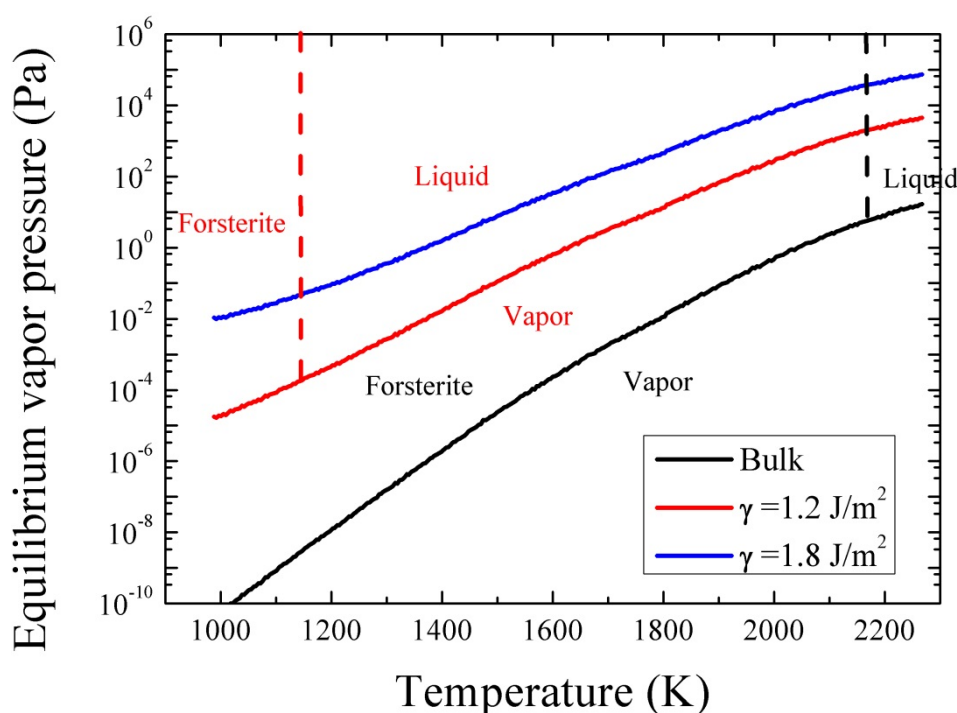


図 3. 16 (黒) Nagahara et al. におけるバルクの平衡蒸気圧を基に，ギブストムソン効果を加味して計算した直径 2 nm の球形粒子の相図。点線は融点であり，蒸気圧との交点から，液相が存在し得る圧力の上限が推定できる。フォルステライトの表面自由エネルギーをそれぞれ (赤線) 1.2 J m^{-2} ，(青線) 1.8 J m^{-2} とした時の相図。

3.3.6 Fe の赤外スペクトルへの影響

シリケイト核生成実験 No.7 の実験結果を図 3.17 に示す. No.1 の実験と同様に, 14 μm より長波長側の吸収帯とシリケイトに起因する 10 μm 帯の比が小さくなるのに伴って, シリケイトが結晶から非結晶へと変化していく. No.7 で測定された結晶質 (図 3.16 (3)) と No.1 の実験結果のうち, 短波長バンドと長波長バンドの比が近いもの (図 3.1 (3)) を規格化し, 図 3.18 に示す. ピーク波長位置, バンド幅などが異なることが分かる (表 3.4). Fabian et al. で予測されていた通り, ⁶³ 結晶質に Fe が含まれることでピーク波長位置が長波長側へシフトすることが確認された. 本研究では時間経過と共に Fe が減少し, 実験後半では Mg シリケイトが生成したためである. 一方, 実験後半で測定された Fe が含まれないと考えられる非結晶のスペクトルを図 3.19 に示した. ピーク波長位置がシフトしていることが分かる (表 3.4). 短波長側のシフトだけではなく, 長波長側もシフトしている. そのため, ピーク波長位置のシフトはシリカが生成しているためではなく, Fe の影響によるものであると考えられる. 本研究はガス中蒸発法で Fe を含むシリケイトの生成に成功した初めての報告である.

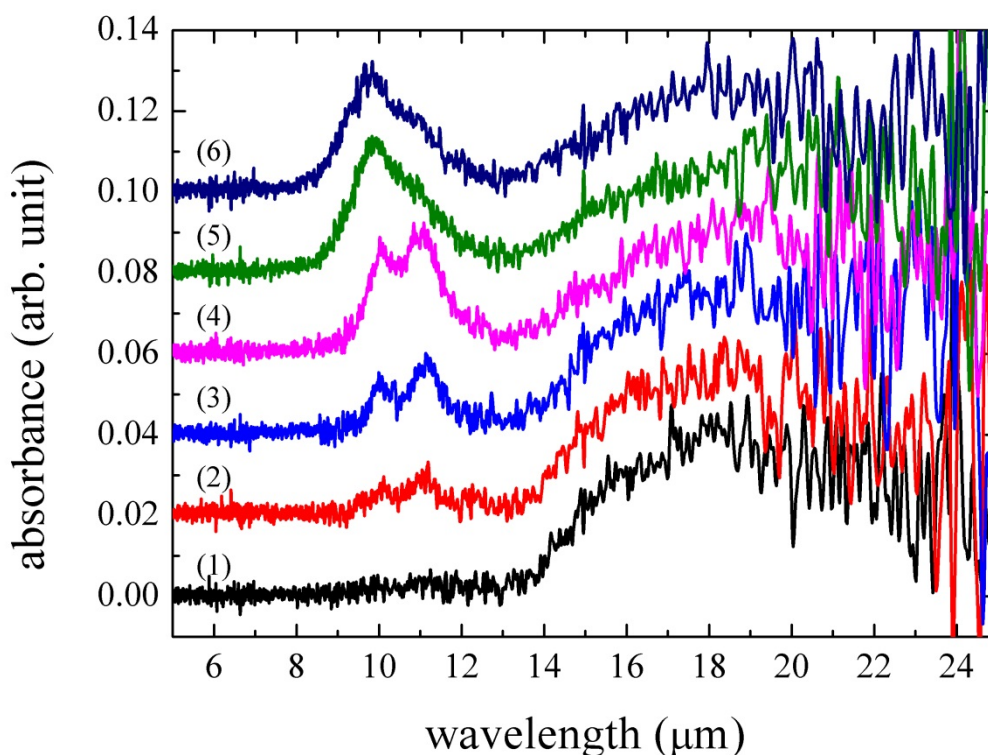


図 3.17 シリケイト核生成実験 No.7 の赤外スペクトルその場測定結果を示す. 蒸発源を加熱し, 1.09 秒おきに測定した赤外スペクトルを (1) から (6) まで順番に並べた. 蒸発源の温度を上げていくと MgO, 及び FeO に起因すると考えられる 14 μm より長波長側の吸収帯が現れ, その後にシリケイトに起因する 10 μm 帯が現れる. 10 μm 帯は時間経過と共に, 結晶質から非結晶へと変化していくことが分かる.

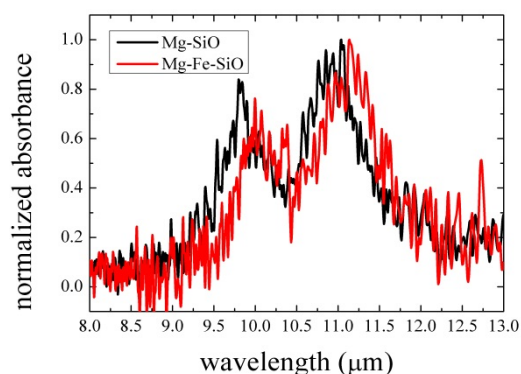


図 3.18 No.1 の結晶質 (図 3.1 (3); 黒線) と No.7 で測定された結晶質 (図 3.16 (3); 赤線) を規格化した赤外スペクトル. Fe の影響でピーク波長位置が長波長側へシフトしていることがわかる.

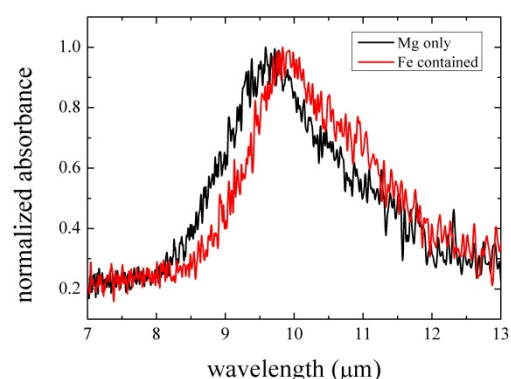


図 3.19 No.7 で測定された非結晶のうち, Fe を含むと考えられるもの (赤線) と, Fe を含まないと考えられるもの (黒線) の赤外スペクトル. Fe の影響でピーク波長位置が長波長側へシフトしていることがわかる.

晩期型星周には, 9.7-9.8 μm にピークを持つ非結晶^{e.g. 57}と 11.2 μm にピークをもつ結晶質⁷が観測されている. 若い星周では, 9.8 μm にピークを持つ非結晶と 10.1, 11.2 μm にピークをもつ結晶質,^{64,65} 彗星では 9.8 μm にピークを持つ非結晶と 10.0, 11.2 μm にピークをもつ結晶質^{12,66}が観測されている. これまで, ピーク波長位置から結晶質は Mg に富むと考えられてきた. 本研究で, 様々な天体で観測されている 10.0 μm の短波長バンドと, 11.2 μm の長波長バンドから成る結晶質に因るフィーチャーが, Fe を含んだ球形の結晶質シリケートによって説明できることが明らかになった. 一方, 非結晶のピーク波長位置は, Fe の影響で 0.1 μm しかシフトしない. 波長分解能を考慮すると, これらの観測スペクトルをもとに議論することはできない. これまで, 非結晶と結晶質は化学組成が異なるため, 成因も異なると考えられてきた. 本研究で得られた結果は, 非結晶と結晶質の起源を分ける必要がない可能性を示している.

表 3.4 Fe の影響による結晶質の短波長バンド, 長波長バンドのピーク波長位置, バンド幅の変化, 及び非結晶のピーク波長位置と半値幅の変化. バンド幅にはほとんど差がないのに対して, ピーク波長位置は大きくシフトしていることがわかる.

	shorter wavelength band		longer wavelength band	
	peak wavelength (μm)	band width (μm)	peak wavelength (μm)	band width (μm)
Mg crystalline	9.79-9.84	0.7	10.85-11.02	0.8
Fe contained crystalline	9.99-10.04	0.6	11.11-11.16	0.8
Mg amorphous	9.65-9.75	1.83		
Fe contained amorphous	9.84-9.89	1.97		

3.4 結論

シリケイトナノ粒子の気相からの核生成過程を赤外スペクトルでその場測定した。Mg シリケイトの核生成実験において、まず MgO が生成し、その後にシリケイトの生成がみられた。MgO に起因する吸収帯とシリケイトに起因する 10 μm 帯の強度比はガス中の Mg/SiO_x 比に対応していると考えられる。時間経過と共に Mg/SiO_x 比が減少して行き、それに伴ってシリケイトの結晶化度が低くなった。このことは、Mg の酸化に伴う加熱、またはシリケイト中の Mg/Si 比が高くなることで、結晶化しやすくなることを示唆している。

また、測定点と蒸発源の距離を変え、同じ条件で実験を行った。その結果、核生成直後は結晶構造を持たず、煙中の上昇気流中で結晶化がおこっていることが明らかになった。結晶化が効率的に進行したのは、蒸発源直上 6-10 cm の領域であった。先行研究で報告されている温度場を基に、本実験条件におけるアモルファス、および液相中での結晶化速度を検討した。その結果、アモルファスのアニーリングでは本研究でみられた結晶化速度は説明できないことが明らかになった。一方、液相として核生成したと考えると整合的であった。そのことから、核生成と成長の振る舞いは液体的であると考えられる。結晶を加熱溶解して得られる融液と、核生成直後に見られた非結晶相が同一のものと限らないため、ここでは液体状粒子とした。Mg シリケイトの過冷却液体からの結晶化は 1000 K 以下では起こらないと考えられてきた。しかし、本研究では 750 K 以下で結晶化が進行した可能性がある。ナノ領域における融点降下、原子拡散係数の増大に伴うガラス転移点の低下によってアモルファス化が阻害される一方、結晶化が促進されたと考えることができる。

本研究で測定した核生成直後の液体状粒子に起因すると考えられる赤外スペクトルと、AGB 星周によく観測される典型的な非結晶シリケイトのスペクトルは非常によい一致を示す。また、晩期型巨星周で結晶質シリケイトは 300 K 以下の環境でのみ観測され、これまで成因が明らかになっていなかった。本研究では星周環境における、非結晶シリケイトと低温での結晶化が同時に再現された可能性がある。低温環境での結晶質シリケイトの成因として新しく提案する。

3.5 参考文献

- (1) Ishizuka, S.; Kimura, Y.; Sakon, I. In Situ Infrared Measurements of Free-Flying Silicate During Condensation in the Laboratory. *Astrophys. J.* **2015**, 803 (2), 88.
- (2) Waters, L. B. F. M.; Molster, F. J.; Jong, T. De; Beintema, D. A.; Waelkens, C.; Boogert, A. C. A.; Boxhoorn, D. R. Mineralogy of Oxygen-Rich Dust Shells. *Astron. Astrophys.* **1996**, 315, 361–364.
- (3) Molster, F. J.; Waters, L. B. F. M.; Tielens, A. G. G. M. Crystalline Silicate Dust around Evolved Stars II. The Crystalline Silicate Complexes. *Astron. Astrophys.* **2002**, 382 (1), 222–240.
- (4) Molster, F. J.; Waters, L. B. F. M.; Tielens, A. G. G. M.; Barlow, M. J. Crystalline Silicate Dust around Evolved Stars I. The Sample Stars. *Astron. Astrophys.* **2002**, 382 (1), 184–221.
- (5) Molster, F. J.; Waters, L. B. F. M.; Tielens, A. G. G. M.; Koike, C.; Chihara, H. Crystalline Silicate Dust around Evolved Stars. *Astron. Astrophys.* **2002**, 382 (1), 241–255.

- (6) Jones, O. C.; Kemper, F.; Sargent, B. a.; McDonald, I.; Gielen, C.; Woods, P. M.; Sloan, G. C.; Boyer, M. L.; Zijlstra, a. a.; Clayton, G. C.; Kraemer, K. E.; Srinivasan, S.; Ruffle, P. M. E. On the Metallicity Dependence of Crystalline Silicates in Oxygen-Rich Asymptotic Giant Branch Stars and Red Supergiants. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2012**, 427 (4), 3209–3229.
- (7) Molster, F.; Kemper, C. Crystalline Silicates. *Space Sci. Rev.* **2005**, 119 (1–4), 3–28.
- (8) Bouwman, J.; Meeus, G.; de Koter, A.; Hony, S.; Dominik, C.; Waters, L. B. F. M. Processing of Silicate Dust Grains in Herbig Ae/Be Systems. *Astron. Astrophys.* **2001**, 375 (3), 950–962.
- (9) van Boekel, R.; Min, M.; Waters, L. B. F. M.; de Koter, A.; Dominik, C.; van den Ancker, M. E.; Bouwman, J. A 10 Mm Spectroscopic Survey of Herbig Ae Star Disks: Grain Growth and Crystallization. *Astron. Astrophys.* **2005**, 437 (1), 189–208.
- (10) Honda, M.; Kataza, H.; Okamoto, Y. K.; Yamashita, T.; Min, M.; Miyata, T.; Sako, S.; Fujiyoshi, T.; Sakon, I.; Onaka, T. Subaru/COMICS Study on Silicate Dust Processing around Young Low - Mass Stars. *Astrophys. J.* **2006**, 646 (2), 1024–1037.
- (11) Hanner, M. S.; Lynch, D. K.; Russell, R. W. The 8-13 Micron Spectra of Comets and the Composition of Silicate Grains. *Astrophys. J.* **1994**, 425, 274.
- (12) Honda, M.; Watanabe, J.; Yamashita, T.; Kataza, H.; Okamoto, Y. K.; Miyata, T.; Sako, S.; Fujiyoshi, T.; Kawakita, H.; Furusho, R.; Kinoshita, D.; Sekiguchi, T.; Ootsubo, T.; Onaka, T. The 10 Micron Spectra of Comet C/2002 V1 (NEAT) and C/2001 RX14 (LINEAR). *Astrophys. J.* **2004**, 601 (1), 577–582.
- (13) Watanabe, J.; Honda, M.; Ishiguro, M.; Ootsubo, T.; Sarugaku, Y.; Kadono, T.; Sakon, I.; Fuse, T.; Takato, N.; Furusho, R. Subaru/COMICS Mid-Infrared Observation of the Near-Nucleus Region of Comet 17P/Holmes at the Early Phase of an Outburst. *Publ. Astron. Soc. Japan* **2009**, 61, 679.
- (14) Spoon, H. W. W.; Tielens, A. G. G. M.; Armus, L.; Sloan, G. C.; Sargent, B.; Cami, J.; Charmandaris, V.; Houck, J. R.; Soifer, B. T. The Detection of Crystalline Silicates in Ultraluminous Infrared Galaxies. *Astrophys. J.* **2006**, 638 (2), 759–765.
- (15) de Vries, B. L.; Min, M.; Waters, L. B. F. M.; Blommaert, J. A. D. L.; Kemper, F. Determining the Forsterite Abundance of the Dust around Asymptotic Giant Branch Stars. *Astron. Astrophys.* **2010**, 516 (13588), A86.
- (16) Hallenbeck, S. L.; Nuth, J. A.; Daukantas, P. L. Mid-Infrared Spectral Evolution of Amorphous Magnesium Silicate Smokes Annealed in Vacuum: Comparison to Cometary Spectra. *Icarus* **1998**, 131 (1), 198–209.
- (17) Hallenbeck, S. L.; Nuth, J. A.; Nelson, R. N. Evolving Optical Properties of Annealing Silicate Grains: From Amorphous Condensate to Crystalline Mineral. *Astrophys. J.* **2000**, 535, 247.
- (18) Murata, K.; Chihara, H.; Tsuchiyama, A.; Koike, C.; Takakura, T.; Noguchi, T.; Nakamura, T. Crystallization Experiments on Amorphous Silicates with Chondritic Composition: Quantitative Formulation of the Crystallization. *Astrophys. J.* **2007**, 668 (1), 285–293.

- (19) Murata, K.; Chihara, H.; Koike, C.; Takakura, T.; Imai, Y.; Tsuchiyama, A. CRYSTALLIZATION EXPERIMENTS ON AMORPHOUS MAGNESIUM SILICATE. I. ESTIMATION OF THE ACTIVATION ENERGY OF ENSTATITE CRYSTALLIZATION. *Astrophys. J.* **2009**, 697 (1), 836–842.
- (20) Kimura, Y.; Nuth III, J. A.; Tsukamoto, K.; Kaito, C. Laboratory Annealing Experiments of Refractory Silicate Grain Analogs Using Differential Scanning Calorimetry. *Meteorit. Planet. Sci.* **2011**, 102 (1), 92–102.
- (21) Molster, F. J.; Yamamura, I.; Waters, L. B. F. M.; Tielens, A. G. G. M.; de Graauw, T.; de Jong, T.; de Koter, A.; Malfait, K.; van den Ancker, M. E.; van Winckel, H.; Voors, R. H. M.; Waelkens, C. Low-Temperature Crystallization of Silicate Dust in Circumstellar Disks. *Nature* **1999**, 401 (6753), 563–565.
- (22) Dorschner, J.; Begemann, B.; Jäger, C.; Mutschke, H. Steps toward Interstellar Silicate Mineralogy. II. Study of Mg-Fe-Silicate Glasses of Variable Composition. *Astron. Astrophys.* **1995**, 300, 503–520.
- (23) Kaito, C.; Miyazaki, Y.; Kumamoto, A.; Kimura, Y. EXOTHERMIC CHEMICAL REACTIONS CAN DRIVE NONTHERMAL CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SILICATE GRAINS. *Astrophys. J.* **2007**, 666, 57–60.
- (24) Kimura, Y.; Sasaki, S.; Suzuki, H.; Kumamoto, A.; Saito, M.; Kaito, C. Experimental Demonstration of Condensation of Mg-bearing Silicate Grains around Evolved Stars. *Astrophys. J.* **2008**, 684 (2), 1496–1501.
- (25) Sogawa, H.; Koike, C.; Chihara, H.; Suto, H.; Tachibana, S.; Tsuchiyama, A.; Kozasa, T. Infrared Reflection Spectra of Forsterite Crystal. *Astron. Astrophys.* **2006**, 451 (1), 357–361.
- (26) Koike, C.; Imai, Y.; Chihara, H.; Suto, H.; Murata, K.; Tsuchiyama, A.; Tachibana, S.; Ohara, S. EFFECTS OF FORSTERITE GRAIN SHAPE ON INFRARED SPECTRA. *Astrophys. J.* **2010**, 709 (2), 983–992.
- (27) Gurtler, J.; Schmidt, R.; Dorschner, J.; Friedemann, C. Can Silicon Monoxide Grains Be Responsible for the Interstellar 9.7 Micrometer Absorption Band? *Astrophys. Space Sci.* **1981**, 80 (1), 249–255.
- (28) Kamitsuji, K.; Suzuki, H.; Kimura, Y.; Sato, T.; Saito, Y.; Kaito, C. Crystalline Mg₂SiO₄ and Amorphous Mg-Bearing Silicate Grain Formation by Coalescence and Growth. *Astron. Astrophys.* **2005**, 429 (1), 205–208.
- (29) Koike, C.; Hasegawa, H. Mid-Infrared Extinction Coefficients of Amorphous Silicates. *Astrophys. Space Sci.* **1987**, 134 (2), 361–379.
- (30) Tanaka, K. K.; Yamamoto, T.; Kimura, H. Low-Temperature Crystallization of Amorphous Silicate in Astrophysical Environments. *Astrophys. J.* **2010**, 717 (1), 586–596.
- (31) Navrotsky, A. Thermodynamic Properties of Minerals. *Miner. Phys. Crystallogr. A Handb. Phys. Constants* **1995**, No. 1, 18–28.

- (32) アルバック. 真空ハンドブック; オーム社: 東京, 日本, 2002.
- (33) Kaito, C.; Saito, Y.; Ohtsuka, K.; Watanabe, T. A New Method for Producing Ultrafine Grains of Forsterite and Periclase. *J. Geomagn. Geoelectr.* **1993**, 45 (1), 103–107.
- (34) 堀内千尋. 煙の秘密; 共立出版: 東京, 日本, 1991.
- (35) 堀内千尋. 実験室における宇宙ダスト創製とプラズマ場. *J. Plasma Fusion Res.* **2006**, 82 (2), 87–91.
- (36) Tanaka, K. K.; Yamamoto, T.; Nagashima, K.; Tsukamoto, K. A New Method of Evaluation of Melt/crystal Interfacial Energy and Activation Energy of Diffusion. *J. Cryst. Growth* **2008**, 310 (6), 1281–1286.
- (37) Fabian, D.; Jager, C.; Henning, T.; Dorschner, J.; Mutschke, H. Steps toward Interstellar Silicate Mineralogy V . Thermal Evolution of Amorphous Magnesium Silicates and Silica. *Astron. Astrophys.* **2000**, 364, 282–292.
- (38) Kirkpatrick, R. J. Theory of Nucleation in Silicate Melts. *Am. Mineral.* **1983**, 68 (1–2), 66–77.
- (39) Nagashima, K.; Tsukamoto, K.; Satoh, H.; Kobatake, H.; Dold, P. Reproduction of Chondrules from Levitated, Hypercooled Melts. *J. Cryst. Growth* **2006**, 293, 193–197.
- (40) Nagashima, K.; Moriguchi, Y.; Tsukamoto, K.; Tanaka, K. K.; Kobatake, H. Errata: Critical Cooling Rates for Glass Formation in Levitated Mg_2SiO_4 - MgSiO_3 Chondrule Melts. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **2008**, 103 (4), 204–208.
- (41) Fabian, D.; Henning, T.; Jäger, C.; Mutschke, H.; Dorschner, J.; Wehrhan, O. Steps toward Interstellar Silicate Mineralogy. *Astron. Astrophys.* **2001**, 378 (1), 228–238.
- (42) Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Meeus, G. The 10 Mm Infrared Band of Silicate Dust: A Laboratory Study Comparing the Aerosol and KBr Pellet Techniques. *Astrophys. J. Lett.* **2006**, 648 (2), L147.
- (43) Takigawa, A.; Tachibana, S. Crystallographically Anisotropic Shape of Forsterite: New Probe for Evaluating Dust Formation History From Infrared Spectroscopy. *Astrophys. J.* **2012**, 750 (2), 149.
- (44) Henning, T.; Stognienko, R. Dust Opacities for Protoplanetary Accretion Disks: Influence of Dust Aggregates. *Astron. Astrophys.* **1996**, 311, A291.
- (45) Min, M.; Waters, L. B. F. M.; de Koter, A.; Hovenier, J. W.; Keller, L. P.; Markwick-Kemper, F. The Shape and Composition of Interstellar Silicate Grains. *Astron. Astrophys.* **2007**, 462 (2), 667–676.
- (46) Kimura, Y.; Miura, H.; Tsukamoto, K.; Li, C.; Maki, T. Interferometric in-Situ Observation during Nucleation and Growth of WO_3 Nanocrystals in Vapor Phase. *J. Cryst. Growth* **2011**, 316 (1), 196–200.
- (47) Nuth III, J. A.; Ferguson, F. T. Silicates Do Nucleate in Oxygen - rich Circumstellar Outflows: New Vapor Pressure Data for SiO. *Astrophys. J.* **2006**, 649 (2), 1178–1183.
- (48) Kimura, Y.; Tsukamoto, K. Interferometric Observation of Temperature Distributions in the

- Smoke Experiment. *J. Jpn. Microgravity Appl.* **2011**, 28 (2), 9–12.
- (49) Kouchi, A.; Yamamoto, T.; Kozasa, T.; Kuroda, T.; Greenberg, J. M. Condition for Condensation and Preservation of Amorphous Ice and Crystallinity of Astrophysical Ices. *Astron. Astrophys.* **1994**, 290, 1009–1018.
- (50) Chernov, A. A. *Modern Crystallography III*; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1984; Vol. 36.
- (51) Lee, J. J.; Lee, J. J.; Tanaka, T.; Mori, H. In Situ Atomic-Scale Observation of Melting Point Suppression in Nanometer-Sized Gold Particles. *Nanotechnology* **2009**, 20 (47), 475706.
- (52) Yasuda, H.; Mori, H.; Komatsu, M.; Takeda, K.; Fujita, H. In Situ Observation of Spontaneous Alloying in Atom Clusters. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **1992**, 41 (4), 267–269.
- (53) 保田英洋; 森博太郎. ナノメートルサイズのアモルファスSbクラスターへのAu原子蒸着の際の合金化過程. *J. Japan Inst. Met.* **1995**, 59 (7), 681–685.
- (54) Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R. Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (10), 2002–2005.
- (55) Zhang, C.; Guo, Y. L.; Priestley, R. D. Glass Transition Temperature of Polymer Nanoparticles under Soft and Hard Confinement. *Macromolecules* **2011**, 44 (10), 4001–4006.
- (56) Speck, A. K.; Whittington, A. G.; Tartar, J. B. The Cosmic Crystallinity Conundrum: Clues from IRAS 17495-2534. *Astrophys. J. Lett.* **2008**, 687, L91–L94.
- (57) Speck, A. K.; Barlow, M. J.; Sylvester, R. J.; Hofmeister, A. M. Dust Features in the 10-Mm Infrared Spectra of Oxygen-Rich Evolved Stars. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **2000**, 146 (3), 437–464.
- (58) Draine, B. T.; Lee, H. M. Optical Properties of Interstellar Graphite and Silicate Grains. *Astrophys. J.* **1984**, 285, 89–108.
- (59) Mutschke, H.; Begemann, B.; Dorschner, J.; Gustafson, B.; Stognienko, R. Steps toward Interstellar Silicate Mineralogy III . The Role of Aluminium in Circumstellar Amorphous Silicates. **1998**, 198, 188–198.
- (60) Nagahara, H.; Kushiro, I.; Mysen, B. O. Evaporation of Olivine: Low Pressure Phase Relations of the Olivine System and Its Implication for the Origin of Chondritic Components in the Solar Nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58 (8), 1951–1963.
- (61) Bruno, M.; Massaro, F. R.; Prencipe, M.; Demichelis, R.; De La Pierre, M.; Nestola, F. Ab Initio Calculations of the Main Crystal Surfaces of Forsterite (Mg_2SiO_4): A Preliminary Study to Understand the Nature of Geochemical Processes at the Olivine Interface. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (5), 2498–2506.
- (62) Richet, P.; Bottinga, Y. Thermochemical Properties of Silicate Glasses and Liquids: A Review. *Rev. Geophys.* **1986**, 24 (1), 1–25.
- (63) Fabian, D.; Jager, C.; Henning, T.; Dorschner, J.; Mutschke, H. Steps toward Interstellar

- Silicate Mineralogy. V. Thermal Evolution of Amorphous Magnesium Silicates and Silica. *Astron. Astrophys.* **2000**, 364, 282.
- (64) Knacke, R. F.; Fajardo-Acosta, S. B.; Telesco, C. M.; Hackwell, J. A.; Lynch, D. K.; Russell, R. W. The Silicates in the Disk of Beta Pictoris. *Astrophys. J.* **1993**, 418, 440.
- (65) Honda, M.; Kataza, H.; Okamoto, Y. K.; Miyata, T.; Yamashita, T.; Sako, S.; Takubo, S.; Onaka, T. Detection of Crystalline Silicates around the T Tauri Star Hen 3-600A. *Astrophys. J.* **2003**, 585, L59.
- (66) Wooden, D. H.; Woodward, C. E.; Harker, D. E. Discovery of Crystalline Silicates in Comet C/2001 Q4 (NEAT). *Astrophys. J.* **2004**, 612, L77.

第四章 チタニア(TiO_2) の核生成実験

(本章の内容は Ishizuka et al., 2016, Journal of Crystal Growth, 450, 168-173.¹ と一部重複しています.)

4. 1. はじめに

チタニア (TiO_2) は、安定相のルチル (Rutile), 準安定相のアナターゼ (Anatase), ブルッカイト (Brookite) の 3 つの結晶構造がよく知られる. 図 4. 1 にルチルとアナターゼの結晶構造の模式図を示す.^{2,3} 気相からの均質核生成過程を経て TiO_2 ナノ粒子を生成すると, 多くの場合, バルクでの準安定相であるアナターゼが生成する.⁴⁻⁶ ナノ粒子の熱力学的安定性は, 表面の影響を強く受ける. これまでに Al_2O_3 ,^{7,8} ZrO_2 ,⁹⁻¹¹ HfO_2 ,¹² TiO_2 ^{13,14} について, 粒子サイズが小さくなるとバルクでの安定相より, 準安定相の方が粒子全体の自由エネルギーが低くなることが知られている. TiO_2 のバルク安定相はルチルだが, 真空中であれば直径 15 nm 以下ではアナターゼが安定相となり, サイズ依存での熱力学的安定性のクロスオーバーが起こる.¹⁵ アナターゼの表面自由エネルギー $1.32 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ がルチル $1.91 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ よりも小さいためである. さらに密度汎関数法を用いた構造計算に因れば, 直径 2 nm 以下ではアモルファスが安定構造となる.¹⁶ しかし, 実際に TiO_2 ナノ粒子を合成すると, 100 nm 近いサイズであってもアナターゼが生成することは珍しくない. これまではアナターゼが成長し, 安定性のクロスオーバーサイズを超えてもルチルに相転移せずに保存されるためであると考えられてきた.

過飽和母相中では, バルクでの準安定相の核生成頻度が安定相を上回ることがあり, オストワルドの段階則として知られる.¹⁷ オストワルドの段階則は過飽和な母相から別の相が生成する際に, 直

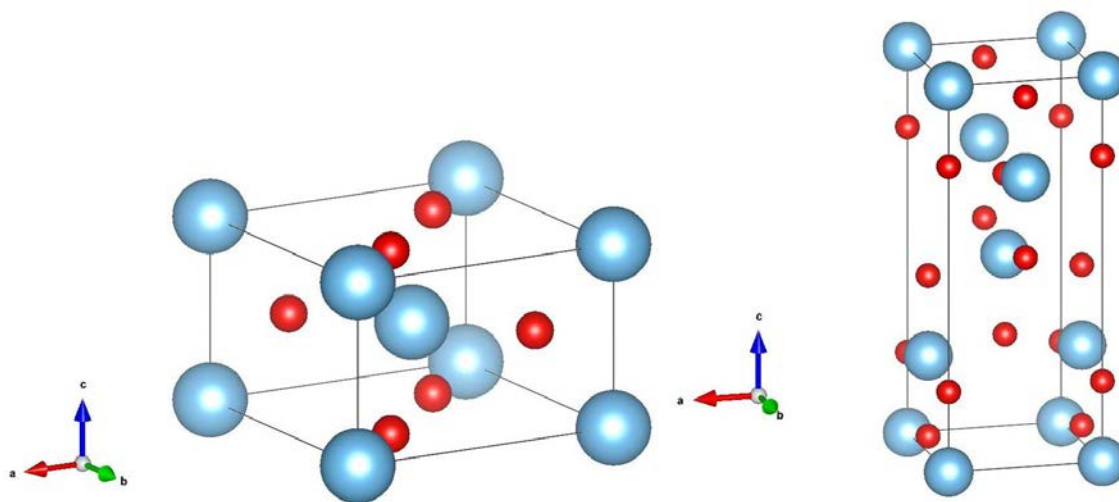


図 4. 1 ルチル (右) とアナターゼ (左) の単位格子. 赤い球が O 原子, 青い球が Ti 原子をそれぞれ模擬している. Wyckoff, Howard et al., を基に, VESTA3 で描いた.^{2,3} Ti 原子 1 個あたり O 原子が 6 配位することで, TiO_6 八面体基本ユニットを作り, 稜共有と頂点共有によって結晶を構成している. アナターゼには面共有がある. ルチル, アナターゼともに八面体は歪んでいるが, アナターゼのほうがより歪みが大きい.

接安定相が生成せずに、準安定相がまず核生成し、それが安定相へと相転移するプロセスである。臨界核の生成自由エネルギー ΔG^* は、核生成によるバルク自由エネルギーの得 $\Delta\mu$ (気相と液相、固相の化学ポテンシャル差) と、表面自由エネルギーの不利 γ の競合できまり、

$$\Delta G^* \propto \frac{\gamma^3}{\Delta\mu^2}$$

と表せる。一般に、液相やアモルファスが結晶に比べ結合が弱く、バルク自由エネルギーの得 $\Delta\mu^{liq/amo}$ も小さい。逆に、より安定な相ほど結合が強くなり、得も大きい。TiO₂ の場合、

$$\mu^{liq/amo} < \mu^{anatase} < \mu^{rutile}$$

である。バルク自由エネルギーの観点ではルチルを形成した方が、 ΔG^* を小さくできることがわかる。一方、表面に余った結合による自由エネルギー不利は、結合が強くなるほど大きくなると考えられ、

$$\gamma^{liq/amo} < \gamma^{anatase} < \gamma^{rutile}$$

である。つまり、表面自由エネルギーの観点では、液相やアモルファスを形成する方が ΔG^* を小さくすることができる。そのため、準安定相が安定相に先んじて核生成することが様々な系で知られている。^{18,19} また、ルチル、アナターゼのみならず、アモルファス、columbite (α -PbO₂)-like phase, fluorite (CaF₂)-like cubic phase, さらには非化学量論的な組成 (Ti_nO_{2n-1}) をもつ Magnéli phases など、様々な準安定相が気相からの均質核生成を経て生成する。^{4,20-22} これらの研究は、主に結晶学的な記述にフォーカスしており、生成メカニズムについては明らかになっていない。

Ti の太陽系元素存在度は、Si の存在度を 1×10^6 としたときの相対値として、 2.4×10^3 である。^{23,24} 全圧を 10^{-3} Pa としたときの平衡凝縮モデルに因ると、CaTiO₃ が 1647 K で生成した後、1393 K で Ca が脱離して Ti₃O₅ となり、1125 K でルチルが生成する。²⁵ 星周環境で最も初めに核生成する鉱物は、平衡凝縮温度が高く、高い熱力学的安定性をもつ α -Al₂O₃ であると考えられてきた。しかし、Gail and Sedlmayr は、複数存在する AlO_x ガスのうち Al₂O₃ モノマーの存在度が低いことから、Al₂O₃ の核生成が星周環境では起こらない可能性を示した。²⁶ 同時にモノマー存在度が高く、ガス中での分子の安定性も高い TiO₂ または Ti₃O₅ が最初に核生成する可能性を示した。最初に核生成するダストは、不均質反応サイトを提供し、他のダストの生成や化学反応を促進する。²⁷ また、TiO₂ 分子がシリケイトのクラスターに取り込まれることで、シリケイトの核生成を促進させることが示唆されている。²⁸ Ti 原子は Al₂O₃ や、(Ca,Ce)(Al,Ti,Mg)₁₂O₁₉ (ヒボナイト) などのプレソーラー粒子子に含まれ、母相の結晶構造や形態と Ti 含有量や同位体組成が相関をもっていることから、星周ダストが形成した物理条件のトレーサーとしても注目されている。^{29,30} 晩期型巨星周での高温プロセスを明らかにする上で、Ti は鍵となる物質である。

本研究では、TiO₂ の気相からの均質核生成過程のその場 FT-IR 測定実験を行い、準安定相が生成するメカニズムについて検討を行った。また、得られた赤外スペクトルの天文学的な意義について考察した。

4.2. 実験方法

TiO₂ ナノ粒子の核生成実験は、前章までと同様の実験装置を用いて行った。実験チャンバーを 1.0×10^{-4} Pa 以下まで排気した後、O₂ (純度 99.9%), Ar (純度 99.9999%) ガスを封入した。 $5.0 \pm 0.1 \times 10^2$ Pa まで O₂ ガスを封入した後に、全圧が 1.0×10^4 Pa に到達するまで Ar ガスを導入した。ガスの圧力は隔膜真空計 (ULVAC, GM-1000) で計測した。

Ti 線 (径 0.3 mm, 純度 99.5 %) を Ta 線 (径 1 mm, 長さ 30 mm, 純度 99.95 %) に巻き付け、ステンレス-スチール製の端子、銅製の電極に接続した。交流電圧を印加し、数秒間のうちに蒸発源の Ta ワイヤを 2200 ± 200 K まで電気抵抗で加熱し、Ti ワイヤを蒸発させた。実験中の蒸発源温度は放射温度計 ($\lambda = 0.8\text{--}1.6 \mu\text{m}$; FTZ2, Japan Sensor Co) でモニターした。Ta ボートの放射率は 0.3 を仮定し、温度を計測した。Ta ボート上で加熱蒸発したガスは、蒸発源周りの対流によって上方へ巻き上げられることで冷却し、均質核生成を経てナノ粒子が生成した。FT-IR 光路と Ta ワイヤの距離が 2 ± 1 cm, 6 ± 1 cm となるよう調整し、それぞれ実験を行った。FT-IR の波数分解能は 2 cm^{-1} , スキャン速度 2 cm s^{-1} , 積算回数は 2 回で、 $5\text{--}25 \mu\text{m}$ の範囲の透過スペクトルを測定した。光路の直上 2.0-2.5 cm にステンレス-スチール製の板を設置し、生成物を採取した。光路と蒸発源の距離 2 cm で行った実験の生成物は蒸発源から 4 cm, 光路と蒸発源の距離 6 cm で行った実験の生成物は蒸発源から 8 cm のところで採取した。採取した生成物は、エタノールで湿らせた透過型電子顕微鏡 (TEM) 用アモルファスカーボンで被膜された銅グリッド上に分散し、200 kV の加速電圧で TEM (JEOL JEM-2100F) で観察した。TEM 観察に用いなかった残りの生成物は、KBr 媒質中に分散、 8×10^4 N の圧力下で径 10 mm のペレット状に成形し、KBr 錠剤法を用いて赤外スペクトルを測定した。KBr 錠剤法を用いた赤外スペクトルの測定には、実験に用いたものと同じ、Perkin Elmer 社製 FT-IR Spectrum 400 を用いた。

4. 3. 結果と考察

酸素雰囲気下で蒸発源を 2200 K まで加熱することで、Ti が蒸発し、白色のナノ粒子が生成した。蒸発源直上 2 cm で測定された、核生成直後の生成物の赤外スペクトル (図 4. 2a) は、 $10 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ に広がるブロードな吸収を示した。この赤外スペクトルの特徴は、気相中の分子では説明できない。また、ゾルゲル法で合成されたアモルファスチタン酸化物 (TiO_x) の Ti-O 伸縮振動、Ti-O-Ti 伸縮振動が同じ波長領域に測定されている。^{28, 31} 従って、核生成直後のチタン酸化物ナノ粒子による吸収であることが分かる。TiO₂ 結晶の赤外スペクトルに比べ、バンド幅が広いことから、核生成直後のチタン酸化物ナノ粒子は結晶構造を持たないと考えられる。

蒸発源直上 6 cm で測定した、生成物の赤外スペクトル (図 4. 2a) は、 $12.8 \mu\text{m}$ に最強ピークをもち、蒸発源直上 2 cm で測定したよりも鋭い吸収を示した。この特徴は、光学定数からミー理論を用いて計算されている球形アナターゼ粒子の赤外スペクトル³²と一致する。蒸発源直上 2 cm と 6 cm で測定した、生成物の赤外スペクトルの違いは、蒸発源周りに生じた上昇気流中で相転移が起こったことを示している。TiO₆ 八面体の長距離秩序構造があれば、 $13 \mu\text{m}$ 付近に鋭い吸収が現れるが、蒸発源直上 2 cm の核生成直後の赤外スペクトルには見られない。第一段階では気相から非結晶相が核生成し、その後の冷却過程でアナターゼが非結晶相中で核生成したと考えられる。

ガス中蒸発法では、極端な高過飽和蒸気から均質核生成を経てナノ粒子が生成する。マッハツェ

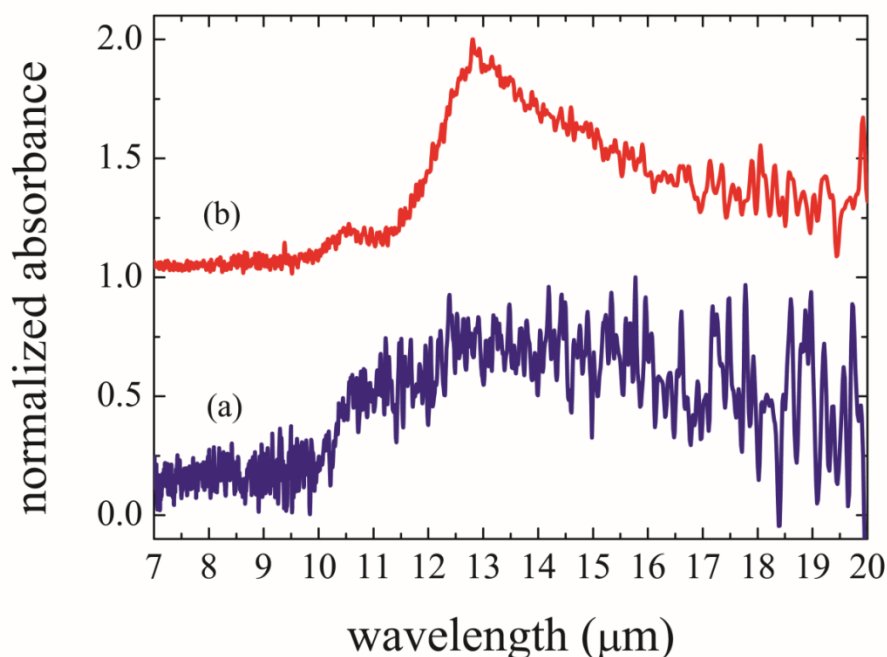


図 4.2 核生成過程における TiO_2 ナノ粒子のその場赤外スペクトル測定結果. それぞれ 2200 ± 200 K に加熱された蒸発源直上 (a) 2 cm, (b) 6 cm で測定した. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © 1999 Elsevier)

ンダー型干渉計を用いた均質核生成のその場観察によって, Mn , WO_3 の臨界核サイズはそれぞれ, 3 ± 1 原子, 8 ± 1 分子であることが明らかになっている.^{33,34} また, レナード-ジョーンズ粒子を用いた均質核生成の分子動力学シミュレーションでは, 過飽和比が 100 を超えるような雰囲気では臨界核サイズは 10 原子/分子以下となることが示されている.^{19,35-37} 本研究のチャンバー内のガス圧や, 蒸発源温度における出発物質の平衡蒸気圧は先行研究と同程度であり, 気相からの核生成時の臨界核は数十分子以下であると推測できる. このサイズは TiO_2 の安定相がアナターゼからアモルファスにクロスオーバーすると予想されている 2 nm より十分小さい.¹⁶

図 4.2 に示した赤外スペクトルは直径 20 mm の円筒形の光路内の平均を反映している. 吸光度は粒子の体積に依存するため, 粒子数が同じであればより大きい粒子の構造が強く反映される. 各実験における生成粒子のサイズ分布を TEM から求めた. 蒸発源直上 4 cm, 8 cm で採取した試料の TEM 像と対応する電子回折パターンを図 4.3 に示した. どちらの試料でも球形のナノ粒子が生成していた. それぞれ 150 個のナノ粒子について粒径を計測し, 蒸発源直上 4 cm, 8 cm で採取した試料の半径の平均が, 27.5 ± 7.1 , 27.5 ± 6.3 nm であった. また, どちらの試料も 5 nm から 55 nm の半径を持つナノ粒子が観察された. 蒸発源直上 4 cm, 8 cm で採取した試料の粒径分布に差が見られないことから, 蒸発源直上 4 cm から 8 cm の間に粒径はほとんど成長していないと考えられる. 赤外スペクトルの形状を反映する粒子サイズとして, 平均の体積を持つ粒子の半径を計算した. 蒸発源直上 4 cm, 8 cm で採取した試料それぞれに対して $31.4^{+7.6}_{-17.8}$ nm, $30.4^{+5.3}_{-8.3}$ nm であった.

蒸発源温度 2200 K での TiO , TiO_2 の平衡蒸気圧 $\sim 10^{-2}$ Pa は, Ti 金属の平衡蒸気圧 ~ 10 Pa より 3 桁小さい.³⁸ そのため, 蒸発直後の気相中では Ti が支配的になっていると考えられる. 蒸気中で Ti と O_2 が反応し, TiO/TiO_2 分子を形成する. 気相中での TiO と TiO_2 の比は不明である. 気相中で TiO/TiO_2 分子が凝集し, 均質核生成を経て TiO_x ナノ粒子が生成したと考えられる. 単位時間, 単位面積に入射する分子数は以下の表式で与えられる: $J_{in} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$,

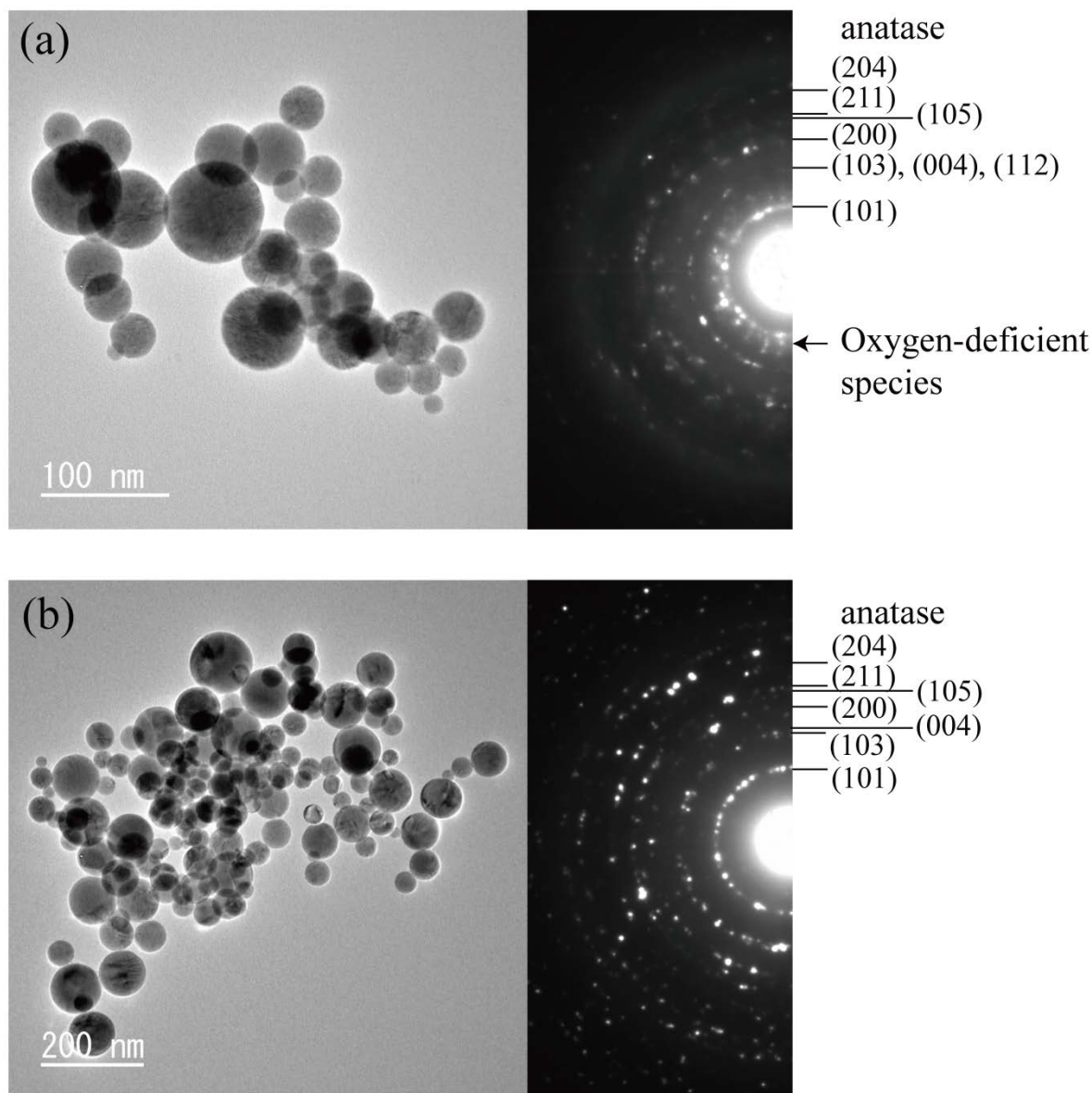


図 4.3. (a) 蒸発源直上 4 cm (b) 8 cm で採取した TiO_2 核生成実験生成物の明視野像と対応する電子回折パターン. 両試料中で, アナターゼ (JCPDS card no. 21-1272) がメインの生成物であった. アモルファス, もしくは微結晶に起因するハロー, 酸素欠陥をもつ Magnéli 相 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) に起因すると考えられる回折点が蒸発源直上 4 cm の試料にのみ観察された. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © 1999 Elsevier)

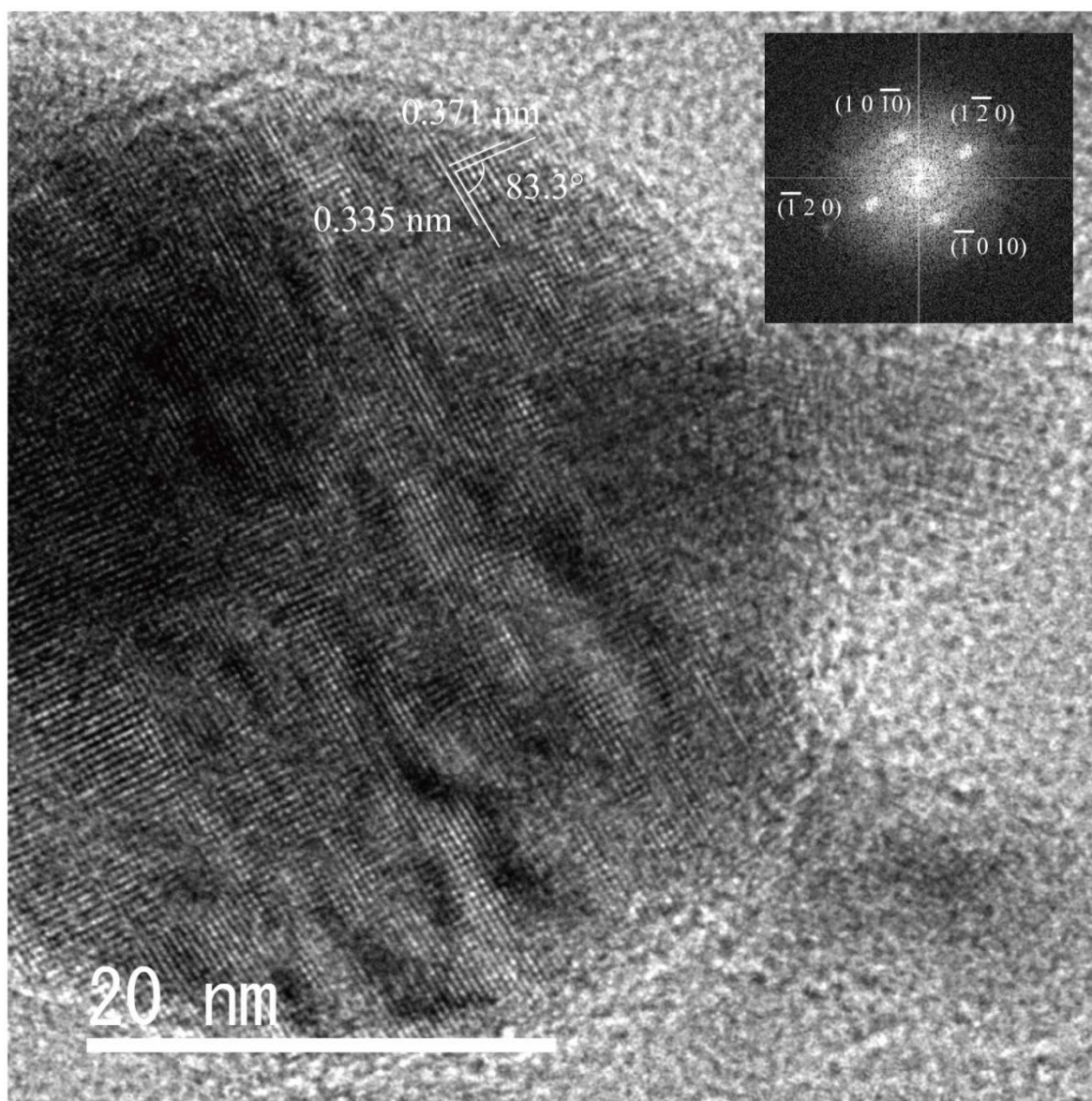


図 4. 4 蒸発源直上 4 cm で採取した TiO₂ 核生成実験生成物の高分解能像と、対応する FFT 解析像. 0.371 nm, 0.335 nm の格子縞が 83.3° で交差する. それぞれ Ti₈O₁₅ (JCPDS card no.18-1404) の (10 $\bar{1}0$), (1 $\bar{2}0$) 面に対応する. 表面付近で格子縞が途切れ, アモルファスで覆われている. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © 1999 Elsevier)

ここで P は材料分子の分圧, m は材料分子の質量, k はボルツマン定数, T はガスの温度である. ここで, Ti の 2200 K における平衡蒸気圧 13 Pa を TiO₂ の分圧 P , TiO₂ 分子の質量 m , と核生成温度 T を 1000 K と仮定すると, $J_{in} = 1.2 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ が得られる. 核生成した直後の粒子の密度を 3.8 g cm^{-3} とすれば,³⁹ 直径 1 nm の衝突断面積に, 数ナノメートルの球形粒子の体積に相当する分子が 10^{-2} s 間に入射する. すべての衝突分子が取り込まれると仮定すると, 核生成直後に粒子は急激に成長する. TEM で観察された粒子サイズに達し, 成長はそれ以上起こらなかったと考えられる. 気相

中の材料分子は、核生成直後、すぐさま使い果たされたことを示している。生成したナノ粒子の対流の速度は $10\text{-}15\text{ cm s}^{-1}$ であり、粒子の成長に比べ、対流は遅い。本研究のガス圧と同程度の雰囲気下で行われた実験では、核生成は蒸発源から数 mm 以内の領域でおこり、材料分子はすぐに使い果たされることが報告されている。^{33,34,40} 図 4. 2a の赤外スペクトル測定された蒸発源直上 10-30 mm の領域では、ナノ粒子は気相からの成長を終了し、平均半径 27.5 nm 程度の大きさを持っていると考えられる。非結晶相とアナターゼの熱力学的安定性がクロスオーバーするサイズ 2 nm よりも大きいにも関わらず、相転移が起こっていないことを示している。

TEM 観察から、蒸発源直上 4 cm, 8 cm で採取した試料のどちらにも、アナターゼナノ粒子が見られた。蒸発源直上 4 cm で採取した試料はステンレス-スチール板に付着し、急冷される。蒸発源直上 4 cm で採取した試料の電子回折パターンには、アナターゼ以外の結晶構造に起因する回折点と、アモルファスもしくは微結晶に起因するハローが見られた。これらの特徴は、蒸発源直上 8 cm で採取した試料には確認できない。蒸発源直上 4 cm で採取した試料の電子回折パターンに見られた回折点は、 TiO_2 から酸素が還元された非化学量論的な Magnéli 相 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) である、 Ti_8O_{15} (JCPDS card no.18-1404), Ti_9O_{17} (JCPDS card no. 18-1405), $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ (JCPDS card no. 11-474) などで説明され得る。格子縞の間隔と交差角度から、 Ti_8O_{15} ナノ粒子が生成していることが確認された。図 4. 4 に高分解能像と、格子縞の間隔を測定した領域の高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform; FFT) 像を示した。Magnéli 相は、O/Ti 比が 1.8 付近まで小さくなると安定相となる。⁴¹ 蒸発源直上 4 cm で採取した粒子中には、不均質なコントラストが生じ、歪みや刃状転位が頻繁に見られた。Magnéli 相の生成と、欠陥の発達は、蒸発源直上 4 cm で採取された試料中でのみ観察され、蒸発源直上 8 cm で採取された試料中にはほとんど観察できない。従って、核生成直後の非結晶ナノ粒子が O/Ti < 2 の化学組成であったと考えられる。気相中での TiO と TiO_2 の熱力学的安定性は同程度であり、本研究でも核生成前後の気相中に TiO が一定程度存在することを示唆する。また、上昇気流中で酸化と共に結晶化が進行したことを示唆する。

また、蒸発源直上 6 cm で測定した、生成物の赤外スペクトル (図 4. 2b) の $10.5\text{ }\mu\text{m}$ に吸収帯が確認できる。アナターゼ、ルチルは $10.5\text{ }\mu\text{m}$ に吸収帯を持たない³²ため、別の結晶または構造に因る吸収であると考えられる。Magnéli 相に特有の吸収である可能性があるが、Magnéli 相の赤外スペクトルは過去に報告がない。生成物を KBr ペレット中に分散し、測定した赤外スペクトルを図 4. 5 に示した。 $10.5\text{ }\mu\text{m}$ の吸収帯は蒸発源直上 4 cm で採取された試料の赤外スペクトルにしか確認できない。これは、 $10.5\text{ }\mu\text{m}$ 帯の起源となっている物質、または構造が上昇気流中で消失したことを示しており、蒸発源直上 4 cm で採取された試料中でのみに観察された Magnéli 相、または欠陥に因る吸収帯であると考えられる。

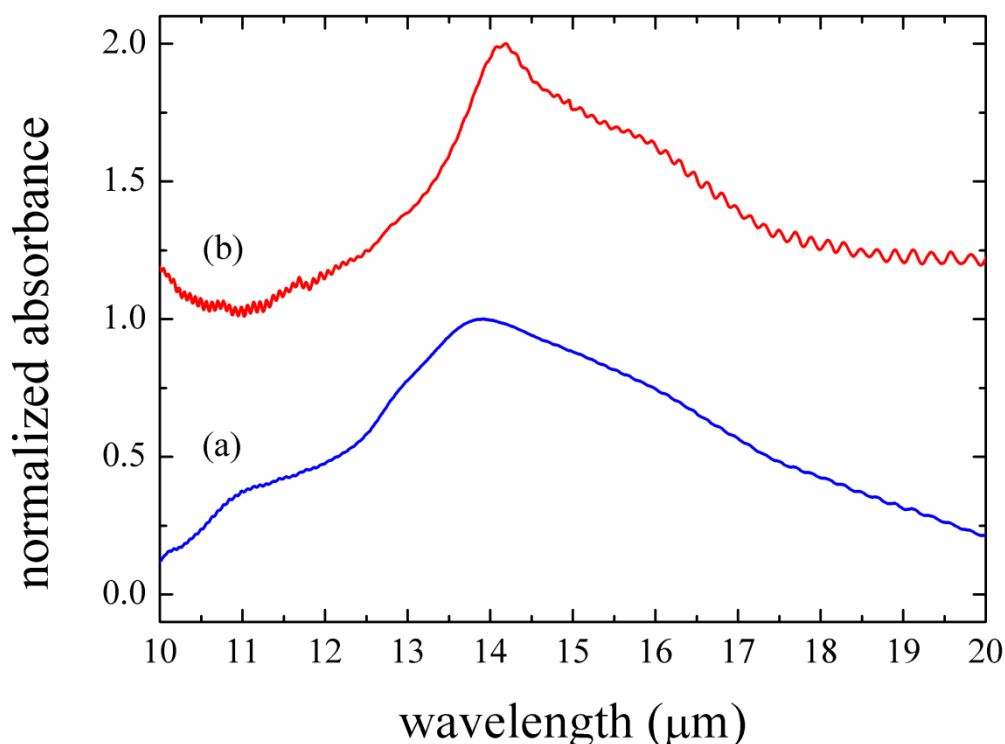


図 4.5 (a) 蒸発源直上 4 cm (b) 8 cm で採取した TiO_2 核生成実験生成物を KBr 媒質中に分散し測定した赤外スペクトル. 自由浮遊状態で測定した赤外スペクトル (図 4. 2) とは異なるスペクトル形状を示している. 蒸発源直上 4 cm で採取した試料中には, KBr 錠剤内の界面での散乱によって生じた微細な干渉が見られる. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © 1999 Elsevier)

同等の, ガス圧力条件下での蒸発源周りの温度場を第三章で示した. 粒子の温度が十分に周囲のガスの温度より高い時, 自由浮遊中のナノ粒子の冷却のタイムスケールはガス分子との衝突頻度で決まり, 以下の表式で与えられる:⁴²

$$\tau_{cool} = \frac{2\rho_d c_p r}{3nk\bar{v}}$$

ここで粒子の密度 ρ_d を 3.8 g cm^{-3} ,³⁹ 比熱 c_p を TiO_2 融液の比熱 $4.0 \times 10^{-3} \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$,⁴³ 粒子半径 r を TEM 観察から求めた最大半径 50 nm, 全圧 $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の雰囲気ガスの数密度, $\bar{v}$ を分子の平均速度とする. 1000 K の雰囲気ガス中では $\tau_{cool} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ s}$ と計算できる. また, 生成したナノ粒子の典型的な対流速度は $10\text{-}15 \text{ cm s}^{-1}$ であり, ガスの冷却のタイムスケールは $1 \times 10^{-1} \text{ s}$ である. 酸化熱や結晶化の潜熱などで核生成直後の粒子が暖められても, ガスと同程度の温度まですぐさま冷却される. 赤外スペクトルの変化から, 結晶化は 500-700 K の雰囲気中で 0.1-1 s の間に進行したことが推測される.

アモルファス中でアナターゼの核生成が 0.1-1 s で起こるかどうか検討した. イオンスパッタリングで蒸着したアモルファス薄膜を加熱結晶化する際に得られたアナターゼの成長速度を Wilson-Frenkel の式でフィッティングし, 結晶化の活性化エネルギー $E_a/k = 17400 \text{ K}$ が得られている.⁴⁴ この値は, ゴ

ル-ゲル法で生成したアモルファス薄膜からのアナターゼ成長速度で求められている結晶化の活性化エネルギー ($E_a/k = 17100$ K) とも整合的である。⁴⁵ また、水熱合成したアモルファスナノ粒子の結晶化速度から $E_a/k = 17700$ K が推定されている。⁴⁶ アナターゼの核生成が拡散律速で進むと仮定し、先行研究で得られているアモルファス中での結晶化の活性化エネルギーの平均 ($E_a/k = 17400$ K) を用いると、アモルファス中でのアナターゼの均質核生成頻度は以下の表式で与えられる：^{42,47-49}

$$J = \frac{4\pi v}{3\Omega^{2/3}} \sqrt{\frac{\beta\sigma}{\pi kT}} \exp \left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{4\Omega^2 (\beta\sigma)^3 T}{27 q_l^2 k (\Delta T)^2} \right]$$

ここで、格子振動数 $v = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、アナターゼの単位格子体積 $\Omega = 1.363 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ 、核の形態因子 $\beta = 4.8$ 、アモルファス/アナターゼ間の界面自由エネルギー $\sigma = 0.379 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 、⁵⁰ 温度 T 、結晶化の潜熱 $q_l = 1.06 \times 10^{-19} \text{ J}$ 、⁵¹ 過冷却度 ΔT とした。アナターゼ核の形態は球形を仮定した。また、界面自由エネルギーは融液/アナターゼ間の値を用いた。以上より、アナターゼのアモルファス中での核生成頻度を温度の関数として計算した。体積 V の粒子中の均質核生成の待ち時間 (τ_{homo}) を、以下の表式で与えた：

$$\tau_{\text{homo}} = \frac{1}{J \times V}$$

TEM で観察された上限である球形、半径 50 nm の粒子に対して、 τ_{homo} を計算した (図 4. 6)。その結果、核生成の待ち時間はすべての温度領域で 0.1–1 s より長く、アモルファス中では、本実験のタイムスケールではアナターゼの核生成は進行しないことがわかった。核生成頻度は、活性化エネルギーと表面自由エネルギーに強く依存する。一般に、同じ温度での過冷却液体中の核生成頻度は、アモルファス中の核生成頻度より大きい。例えば、三章で示したシリケイトの場合、結晶化の活性化エネルギー (E_a/k) は 38000 K から 23000 K まで減少する。^{42,49,52} 融液/アナターゼ間の界面自由エネルギーと、アモルファス/アナターゼ間の界面自由エネルギーに違いがないと仮定しているため、界面自由エネルギーの差は考慮しない。融液中での結晶化の活性化エネルギーは過去に求められておらず、計算できない。ここでは、結晶化の活性化エネルギーが 14000 K まで減少すると仮定して、計算した均質核生成の待ち時間を図 4. 6 に破線で示した。結晶化の活性化エネルギーが減少することで、本研究で見られた結晶化が説明できる。分子動力学シミュレーションによって、チタン酸化物の酸素欠陥の増加に伴い、融点降下が起こることが示されている。⁵³ 化学組成では Ti_4O_7 に対応する、12.5%の酸素欠陥で融点は 33%降下する。また、粒子サイズが小さくなることで融点降下が起こり、2 nm では融点が 1200 K 以下になることが分子動力学シミュレーションによって示されている。⁵⁴ 酸素欠陥、サイズ効果に伴う融点降下は核生成の初期段階ではより顕著になる。本研究で測定された核生成直後の非結晶相が融液である直接的な証拠はないが、結晶化の振る舞いは液体的 (liquid-like) であると、私は結論した。過冷却融液中での結晶化が、2057 K 以下で起こればアナターゼが生成することが熱力学的に予測されている。⁵⁰ 本研究での結晶化温度はそれよりも十分に低く、高過冷却な液体状粒子からの結晶化と考えると整合的だ。図 4. 7 に均質核生成過程の経路を模式的に示した。

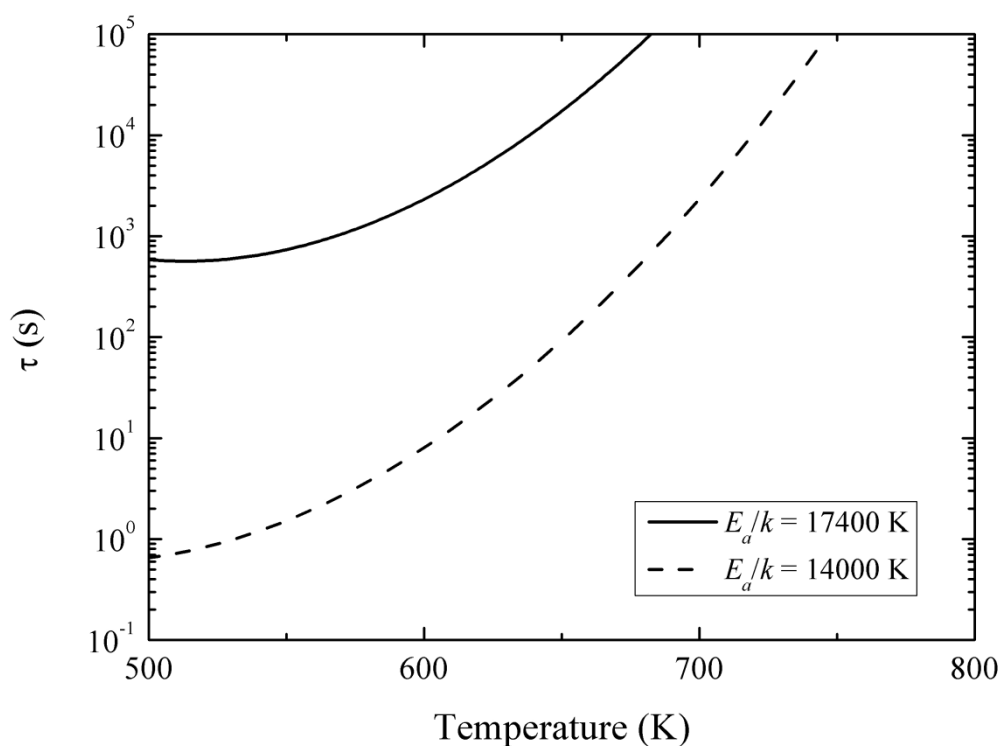


図 4. 6 非結晶粒子中での均質核生成の待ち時間. (実線) アモルファス中の結晶化の活性化エネルギー $E_a/k = 17400$ K を用いた値と, (破線) 過冷却液体中の結晶化の活性化エネルギー $E_a/k = 14000$ K を仮定して計算した値. アモルファス中での均質核生成では本研究で観察された $0.1-1$ s での結晶化が説明できない.

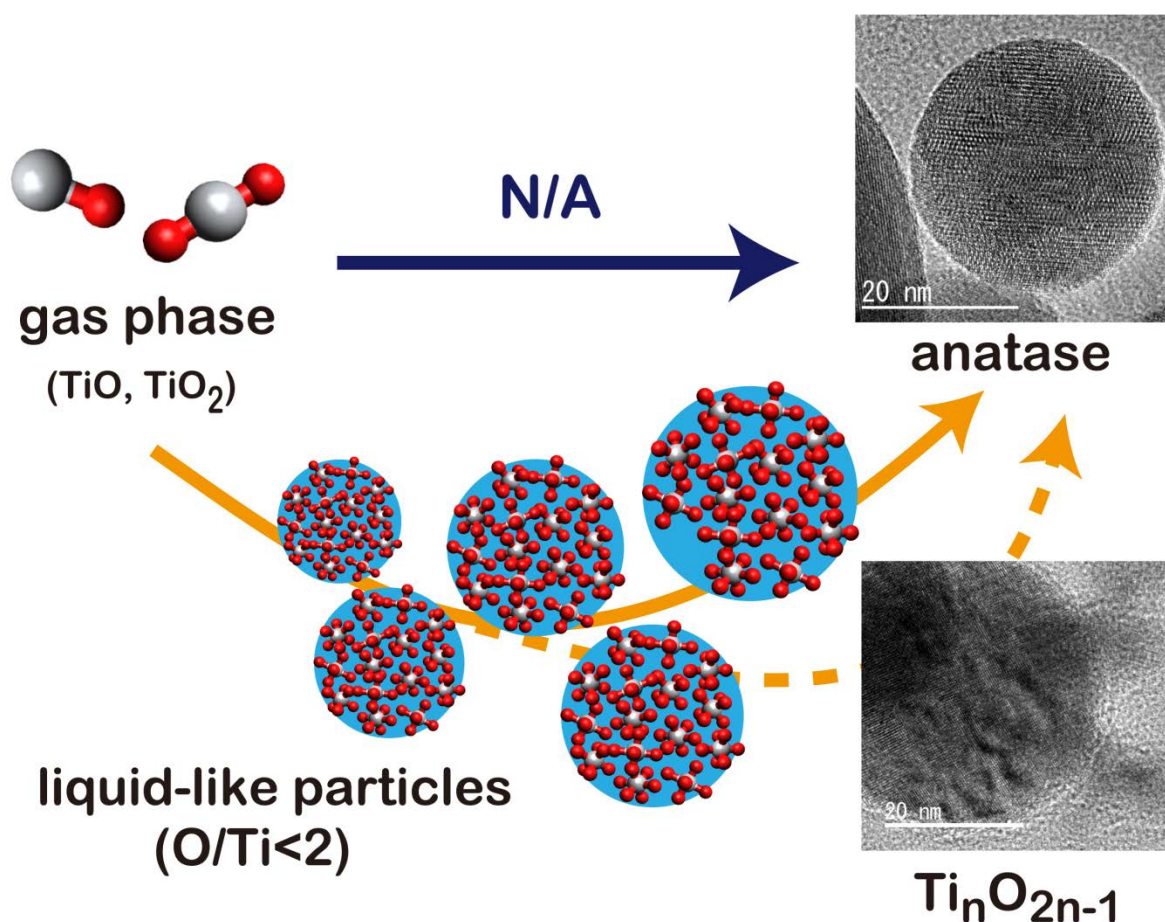


図 4.7 本研究で得られた TiO₂ ナノ粒子が凝縮する過程の模式図. 核生成直後には結晶構造をもたず, 冷却過程で結晶化する. 結晶化直後には O/Ti < 2 の化学組成を持ち, 酸化と共に結晶化が進行する.

前章でのシリケートと同様, ガス中蒸発法で生成した蒸気の上昇気流中では, 第一段階で液体状粒子が核生成し, 第二段階で液体状粒子から結晶相が核生成した. 古典的核生成理論に因れば, 均質核生成における臨界核生成の自由エネルギー障壁は, 表面自由エネルギー γ に比例した表面のエネルギー的不利と, 結合をつくることによる化学ポテンシャルの得 $\Delta\mu$ の競合によって定まる ($\Delta G^* \propto \gamma^3 / \Delta\mu^2$). 気相, 液相, 結晶相の化学ポテンシャルは一般に, $\mu^V < \mu^L < \mu^C$ の関係を満たす. 低過飽和蒸気中では, $\mu^V \ll \mu^L \sim \mu^C$ であるため, 気相との化学ポテンシャル差 $\Delta\mu^L \sim \Delta\mu^C$ となる. 一般に結晶相の表面自由エネルギーは液相よりも大きい ($\gamma_c > \gamma_L$). そのため, 表面項の差が効いて均質核生成の自由エネルギー障壁は, 液相のほうが低くなる. 結果として, 気相から液相が均質核生成する. 一方, 高過飽和蒸気中では, $\Delta\mu^L$ と $\Delta\mu^C$ の差が大きくなり, 結晶相の自由エネルギー障壁が液相より低くなり得る. 結果として, 気相から結晶相の核生成が起こりやすくなる. ガス中蒸発法と同程度, もしくはそれ以下の過飽和度で起こる均質核生成は, 液体状粒子を経ていると考えられる.

ガス中蒸発法では非常に高過飽和な蒸気から核生成が起こる. 表 4. 1 にマッハツエンダー型干

表 4. 1 これまでに測定されている, Fe, Mn, WO₃, TiO₂ のガス中蒸発法における核生成時の過飽和度.^{33,34,55} 物質によって核生成時の過飽和度は異なる. Mn の核生成時の過飽和度が低いのは, 分子同士が衝突したときの吸着確率が高いためである. 逆に, Fe の過飽和度が高いのは, 吸着確率が低いためであると考えられる.

	Fe	Mn	WO ₃	TiO ₂
<i>supersaturation ratio at nucleation point</i>	3.7×10^{12}	5×10^4	6.6×10^6	$\sim 1 \times 10^{11}$

渉計による核生成過程のその場観察で決定された, ガス中蒸発法における核生成時の過飽和度をまとめた.^{33,34,55} 10^4 - 10^{12} という非常に高過飽和な蒸気から均質核生成が起こっていることがわかる. 例えば, 本研究と同程度の過飽和条件で核生成が起こると予測される, レーザーアブレーションで生成するチタン酸化物ナノ粒子は液体状粒子を経て, 結晶化していると考えられる. レーザーアブレーションで生成するチタン酸化物ナノ粒子は雰囲気条件によって様々な多形を示すことが知られており,^{4,20-22} 液体状粒子の化学組成 (O/Ti 比) の変化や温度履歴によって, 液体状粒子中で核生成する結晶相が異なるためであると推定される. また, 晩期型巨星周でのダスト凝縮モデル中で提案されている TiO₂ 凝縮温度から,²⁶ 核生成時の過飽和度を逆算すると $\sim 1 \times 10^0$ であることが分かる. ガス中蒸発法における過飽和度は, これらの星周ダスト凝縮モデルにおける核生成時の過飽和度に比べ, 十分に大きい. そのため, 星周環境でもガス中蒸発法と同様, 気相からの核生成では液体状粒子が生成すると考えられる.

アナターゼの自由浮遊状態での赤外スペクトル測定では, ピーク波長は 12.8 μm に見られたが, KBr 中での測定では 14.1 μm にシフトした. また, 半値全幅は自由浮遊状態での測定では, 3.9 μm であったが, KBr 中での測定では 5.2 μm に増大した. これは自由浮遊状態での媒質の誘電率 ($\epsilon_m \sim 1$) と KBr の誘電率 ($\epsilon_m \sim 2.2$) が異なるためである.⁵⁶ 媒質効果のないアナターゼの赤外スペクトルは, 過去に一度だけ報告されている. 角張ったミクロンサイズの粒子の凝集体であることが走査型電子顕微鏡で確認されており, ピーク波長位置は 13.10 μm に測定された.⁵⁷ 本研究は球形ナノ粒子について自由浮遊状態で赤外スペクトルが測定された初めての報告である. 球形粒子については, 光学定数から赤外スペクトルが 13.0 μm にピーク波長をもつことが計算されている.³² 低質量放出率の AGB 星には, 12.5-13.0 μm にダストに起因する鋭いスペクトルが観測されており,⁵⁸⁻⁶⁰ 星周環境で最初に核生成するダストと関連があると推測される. 起源物質は未だ同定されておらず, TiO₂ は候補の一つである. 本研究で測定された自由浮遊状態の赤外スペクトルは 13 μm 未同定バンドのアサインメントに貢献することが期待される.

4. 4. 結論

その場赤外スペクトル測定法により, 高過飽和気相中で TiO₂ の均質核生成が準安定相を経る多段階過程で進むことを明らかにした. 第一段階では, 気相からの核生成を経て液体状粒子が生成する. 第二段階では, 上昇気流中の冷却過程において, 液体状粒子中で結晶化が進行する. 古典的核生成理論に則れば, 本実験に比べ低過飽和な気相中で核生成が起こる場合には, 液体状粒子

が核生成することが推測される。現在用いられているダスト凝縮モデル中では、核生成が起こる過飽和度はガス中蒸発法における過飽和度よりも小さいと考えられている。従って、星周環境では非結晶相が最初に核生成することが予測される。急冷した粒子には欠陥が発達し、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の化学組成をもつ Magnéli 相が観察された。また、上昇気流中では欠陥または Magnéli 相に起因すると考えられる赤外スペクトルが測定された。このことから、核生成直後の液体状粒子は $\text{O}/\text{Ti} < 2$ の組成を持っており、上昇気流中では酸化とともに結晶化が進行することが示唆される。自由浮遊状態で測定した赤外スペクトルから、アナターゼが $12.8\ \mu\text{m}$ にピーク波長をもつことが明らかになった。本研究で得られた赤外スペクトルは、天文観測と直接比較可能であり、低質量放出率の AGB 星に観測される $12.5\text{--}13.0\ \mu\text{m}$ の鋭いスペクトルの起源物質同定につながることを期待される。

4. 5. 参考資料

- (1) Ishizuka, S.; Kimura, Y.; Yamazaki, T. In Situ FT-IR Study on the Homogeneous Nucleation of Nanoparticles of Titanium Oxides from Highly Supersaturated Vapor. *J. Cryst. Growth* **2016**, *450*, 168–173.
- (2) Wyckoff, R. G. W. *Crystal Structures*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1963.
- (3) Howard, C. J.; Sabine, T. M.; Dickson, F. Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *47* (4), 462–468.
- (4) Harano, A.; Shimada, K.; Okubo, T.; Sadakata, M. Crystal Phases of TiO_2 Ultrafine Particles Prepared by Laser Ablation of Solid Rods. *J. Nanoparticle Res.* **2002**, No. 3, 215–219.
- (5) Atou, Y.; Suzuki, H.; Kimura, Y.; Sato, T.; Tanigaki, T.; Saito, Y.; Kaito, C. Novel Method for the Preparation of Silicon Oxide Layer on TiO_2 Particle and Dynamic Behavior of Silicon Oxide Layer on TiO_2 Particle. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2003**, *16* (2), 179–189.
- (6) Matsubara, M.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Abe, H.; Asai, K. Preparation of TiO_2 Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation: Ambient Pressure Dependence of Crystallization. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L479–L481.
- (7) McHale, J. M. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science* **1997**, *277* (5327), 788–791.
- (8) Tavakoli, A. H.; Maram, P. S.; Widgeon, S. J.; Rufner, J.; Van Benthem, K.; Ushakov, S.; Sen, S.; Navrotsky, A. Amorphous Alumina Nanoparticles: Structure, Surface Energy, and Thermodynamic Phase Stability. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (33), 17123–17130.
- (9) Garvie, R. C. Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82* (2), 218–224.
- (10) Chraska, T.; King, A. H.; Berndt, C. C. On the Size-Dependent Phase Transformation in Nanoparticulate Zirconia. *Mater. Sci. Engineering A* **2000**, *286*, 169–178.
- (11) Zhang, Y. L.; Jin, X. J.; Rong, Y. H.; Hsu (Xu Zuyao), T. Y.; Jiang, D. Y.; Shi, J. L. The Size

- Dependence of Structural Stability in Nano-Sized ZrO_2 Particles. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, 438–440 (SPEC. ISS.), 399–402.
- (12) Shandalov, M.; McIntyre, P. C. Size-Dependent Polymorphism in HfO_2 Nanotubes and Nanoscale Thin Films. *J. Appl. Phys.* **2009**, 106 (8).
 - (13) Banfield, J. F. Aggregation-Based Crystal Growth and Microstructure Development in Natural Iron Oxyhydroxide Biomineralization Products. *Science* **2000**, 289 (5480), 751–754.
 - (14) Barnard, A. S.; Curtiss, L. A. Prediction of TiO_2 Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Lett.* **2005**, 5 (7), 1261–1266.
 - (15) Zhang, H., Banfield, J. F. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8 (6), 2073–2076.
 - (16) Zhang, H.; Chen, B.; Banfield, J. F.; Waychunas, G. A. Atomic Structure of Nanometer-Sized Amorphous TiO_2 . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, 78 (21), 1–12.
 - (17) Ostwald, W. Studien Über Die Bildung Und Umwandlung Fester Körper. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1897**, 22, 289–302.
 - (18) Stranski, I. N.; Totomanow, D. Rate of Formation of (Crystal) Nuclei and the Ostwald Step Rule. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1933**, 163, 399–408.
 - (19) Tanaka, K. K.; Tanaka, H.; Yamamoto, T.; Kawamura, K. Molecular Dynamics Simulations of Nucleation from Vapor to Solid Composed of Lennard-Jones Molecules. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134 (20).
 - (20) Hirasawa, M.; Seto, T.; Orii, T. Synthesis of Size-Selected TiO_x Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 198, 661–665.
 - (21) Chen, S. Y.; Shen, P. Laser Ablation Condensation of $\alpha\text{-PbO}_2$ -Type TiO_2 . *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89 (9), 96106.
 - (22) Tsai, M. H.; Shen, P.; Chen, S. Y. Defect Generation of Anatase Nanocondensates via Coalescence and Transformation from Dense Fluorite-Type TiO_2 . *J. Appl. Phys.* **2006**, 100 (11).
 - (23) Anders, E.; Ebihara, M.; Yb, B.; Mg, L.; Co, N.; Rb, K. Solar-System Abundances of the Elements. **1982**, 46, 2363–2380.
 - (24) Anders, E.; Grevesse, N. Abundances of the Elements: Meteoritic and Solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, 53, 197–214.
 - (25) Grossmann, L. Condensation in the Primitive Solar Nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1972**, 36, 597–619.
 - (26) Gail, H.-P.; Sedlmayr, E. Inorganic Dust Formation in Astrophysical Environments. *Faraday Discuss.* **1998**, 109, 303–319.
 - (27) Tielens, A. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*; Cambridge, UK, 2005.
 - (28) Goumans, T. P. M.; Bromley, S. T. Stardust Silicate Nucleation Kick-Started by $\text{SiO}+\text{TiO}_2$. *Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **2013**, 371 (20110580).

- (29) Stroud, R. M.; Nittler, L. R.; Alexander, C. M. O. Polymorphism in Presolar Al₂O₃. *Science* **2004**, 305, 1455–1457.
- (30) Zega, T. J.; Alexander, C. M. O.; Nittler, L. R.; Stroud, R. M. A Transmission Electron Microscopy Study of Presolar Hibonite. *Astrophys. J.* **2011**, 730 (2), 83.
- (31) Huang, D.; Liao, S.; Quan, S.; Liu, L.; He, Z.; Wan, J.; Zhou, W. Preparation of Anatase F Doped TiO₂ Sol and Its Performance for Photodegradation of Formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42 (19), 8193–8202.
- (32) Posch, T.; Kerschbaum, F.; Fabian, D.; Mutschke, H.; Dorschner, J.; Tamanai, A. INFRARED PROPERTIES OF SOLID TITANIUM OXIDES: EXPLORING POTENTIAL PRIMARY DUST CONDENSATES. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2003**, No. 2000, 437–445.
- (33) Kimura, Y.; Miura, H.; Tsukamoto, K.; Li, C.; Maki, T. Interferometric in-Situ Observation during Nucleation and Growth of WO₃ Nanocrystals in Vapor Phase. *J. Cryst. Growth* **2011**, 316 (1), 196–200.
- (34) Kimura, Y.; Tanaka, K. K.; Miura, H.; Tsukamoto, K. Direct Observation of the Homogeneous Nucleation of Manganese in the Vapor Phase and Determination of Surface Free Energy and Sticking Coefficient. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12 (6), 3278–3284.
- (35) Diemand, J.; Angélil, R.; Tanaka, K. K.; Tanaka, H. Large Scale Molecular Dynamics Simulations of Homogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139 (7), 74309.
- (36) Angélil, R.; Diemand, J.; Tanaka, K. K.; Tanaka, H. Properties of Liquid Clusters in Large-Scale Molecular Dynamics Nucleation Simulations. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140 (7).
- (37) Tanaka, K. K.; Diemand, J.; Angélil, R.; Tanaka, H. Free Energy of Cluster Formation and a New Scaling Relation for the Nucleation Rate. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140 (19).
- (38) アルバック. 真空ハンドブック; オーム社: 東京, 日本, 2002.
- (39) Dingwell, D. B. THE DENSITY OF TITANIUM(IV) OXIDE LIQUID. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 (10), 2718–2719.
- (40) Kimura, Y.; Tanaka, K. K.; Nozawa, T.; Takeuchi, S.; Inatomi, Y. Pure Iron Grains Are Rare in the Universe. *Sci. Adv.* **2017**, 3 (1), e1601992.
- (41) Roy, R.; White, W. B. Growth of Titanium Oxide Crystals of Controlled Stoichiometry and Order. *J. Cryst. Growth* **1973**, 13, 78–83.
- (42) Tanaka, K. K.; Yamamoto, T.; Kimura, H. Low-Temperature Crystallization of Amorphous Silicate in Astrophysical Environments. *Astrophys. J.* **2010**, 717 (1), 586–596.
- (43) Navrotsky, A. Thermodynamic Properties of Minerals. *Miner. Phys. Crystallogr. A Handb. Phys. Constants* **1995**, No. 1, 18–28.
- (44) Howitt, D. G.; Harker, A. B. The Oriented Growth of Anatase in Thin Films of Amorphous Titania. *J. Mater. Res.* **1987**, 2, 201–210.
- (45) Exarhos, G. J.; Aloï, M. Crystalline Growth Kinetics in Isothermally Annealed Sol-Gel Films. *Thin Solid Films* **1990**, 194, 42–50.

- (46) Zhang, H.; Banfield, J. F. Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (10), 4145–4154.
- (47) Seki, J.; Hasegawa, H. Origin of Amorphous Interstellar Grains. *Prog. Theor. Phys.* **1981**, *66* (3), 903–912.
- (48) Hama, T.; Ueta, H.; Kouchi, A.; Watanabe, N.; Tachikawa, H. Quantum Tunneling Hydrogenation of Solid Benzene and Its Control via Surface Structure. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (21), 3843–3848.
- (49) Tanaka, K. K.; Yamamoto, T.; Nagashima, K.; Tsukamoto, K. A New Method of Evaluation of Melt/crystal Interfacial Energy and Activation Energy of Diffusion. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310* (6), 1281–1286.
- (50) Li, Y.; Ishigaki, T. Thermodynamic Analysis of Nucleation of Anatase and Rutile from TiO₂ Melt. *J. Cryst. Growth* **2002**, *242*, 511–516.
- (51) Chase, M. W.; Curnutt, J. L.; Prophet, H.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1975**, *4* (1), 1–176.
- (52) Nagashima, K.; Tsukamoto, K.; Satoh, H.; Kobatake, H.; Dold, P. Reproduction of Chondrules from Levitated, Hypercooled Melts. *J. Cryst. Growth* **2006**, *293*, 193–197.
- (53) Knaup, J. M.; Marx, J.; Frauenheim, T. Reduction of the TiO_{2-x} Melting Temperature Induced by Oxygen Deficiency with Implications on Experimental Data Accuracy and Structural Transition Processes. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **2014**, *8* (6), 549–553.
- (54) Naicker, P. K.; Cummings, P. T.; Zhang, H.; Banfield, J. F. Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15243–15249.
- (55) 木村勇氣; 田中今日子; 左近樹; 野沢貴也; 三浦均; 塚本勝男; 竹内伸介; 稲富祐光; Nucleation. 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. 日本マイクログラビティ応用学会誌 **2014**, *31* (3), 130–136.
- (56) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Bohren, C. F., Huffman, D. R., Eds.; John Wiley & Sons.: New York, United States, 1983.
- (57) Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Posch, T.; Koike, C.; Ferguson, J. W. Morphological Effects on IR Band Profiles: Experimental Spectroscopic Analysis with Application to Observed Spectra of Oxygen-Rich AGB Stars. *Astron. Astrophys.* **2009**, *501*, 251–267.
- (58) Little-Marenin, I. R.; Little, S. J. Emission Features in IRAS LRS Spectra of M Mira Variables. *Astrophys. J.* **1990**, *99* (4), 1173–1186.
- (59) Sloan, G. C.; Levan, P. D.; Little-Marenin, I. R. Sources of the 13 Micron Feature Associated with Oxygen-Rich Circumstellar Dust. *Astrophys. J.* **1996**, *463*, 310–319.
- (60) Sloan, G. C.; Kraemer, K. E.; Goebel, J. H.; Price, S. D.; Al, S. E. T. Guilt by Association: The 13 Mm Dust Emission Feature and Its Correlation to Other Gas and Dust Features. *Astrophys. J.* **2003**, *594*, 483–495.

第五章アルミナ (Al_2O_3) の核生成実験

(本章の内容は Ishizuka et al., 2016, Chemistry of Materials, **2016**, 28 (23), 8732–8741.¹ と一部重複しています.)

5. 1. はじめに

核生成は、新たな相が母相から生成する初期過程であり、未だその全容は明らかでない。近年、核生成が多段階の経路を取り得ることが明らかになりつつある。オストワルドの段階則では、より表面自由エネルギーの小さい準安定相が中間相として生成する (第四章参照)。核生成過程において、一時的に表れる準安定相について様々な形態が報告されており、準安定な多形、アモルファス固体粒子、液滴、特定の構造を持った分子クラスター、最終生成物とは異なる化学組成をもった結晶など多岐に渡る。これらの中間体が、最終的な結晶のサイズ、形、多形、結晶性などに対し決定的な影響を及ぼすことが、無機結晶、²⁻⁸ 有機結晶、⁹⁻¹¹ タンパク質結晶、^{12,13} コロイド結晶、¹⁴⁻¹⁶ 氷^{17,18} などの複数の実験系について明らかになっている。私は、古典的核生成理論における、オストワルドの段階則¹⁹ の発展、拡張であると考えている。しかし、多段階の核生成経路については、それぞれの実験系に特有であり、一般化された理論は未だ存在しない。また、これらの先行研究の多くが溶液からの核生成にフォーカスした実験である。気相からの均質核生成については断熱膨張や、パルスインジェクションを用いた H_2O 氷について実験が行われているのみである。^{17,18} 気相からの均質核生成は、溶液からの核生成過程に比べ環境相との相互作用が把握しやすいシンプルな系であり、核生成の全体像を描くための試金石となる。特に、難揮発性物質については、工業的に重要なナノマテリアルの合成や、^{e.g.} ²⁰ 晩期型巨星周でのダスト生成過程、星間空間での化学進化の理解にも不可欠である。²¹

Al_2O_3 は多くの多形をもつ (e.g., α , κ , χ , γ , η , θ , λ , δ , σ , ν , ϵ , β , ι).^{22,23} 0 K から融点まで最安定相である α - Al_2O_3 (鉱物名コランダム) は、準安定相 (e.g., γ - Al_2O_3 は $1.5\text{--}1.7 \text{ J m}^{-2}$) に比べ大きな表面自由エネルギー (2.64 J m^{-2}) を示す。²⁴ またアモルファスは準安定結晶よりも小さい値を示す (0.97 J m^{-2}).²⁵ 表面自由エネルギーに大きな差があるため、核生成過程として様々な経路を取る可能性がある。気相からの均質核生成を経て生成する Al_2O_3 ナノ粒子は準安定な結晶、²⁶⁻³¹ またはアモルファス^{25,32-34} となることが知られている。

準安定相が現れることは、自由エネルギーの観点からも理解できる。体積当たりの表面積が増加するのに伴い、表面積が $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となるサイズで安定相は α - Al_2O_3 から γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 からアモルファスへとそれぞれクロスオーバーする。球形の粒子を仮定すれば 20 nm で安定相は α - Al_2O_3 から γ - Al_2O_3 へクロスオーバーするため、それ以下のサイズでは γ - Al_2O_3 が生成すると考えられる。しかし、実験生成物は 100 nm を超えるサイズであつても α - Al_2O_3 が得られることはほとんどない。²³ また、準安定相が過冷却液体の固化過程、^{27,35} AlOOH の熱分解過程³⁶⁻³⁸ において生成することが知られているが、最終的な相が決定するメカニズムは、明らかになっていない。鍵となるのは核生

成過程である。本研究では、 Al_2O_3 の気相からの均質核生成過程のその場 FT-IR 測定実験を行い、難揮発性物質が気相から核生成する際の経路について検討した。

前章までのチタニア、シリケートの核生成実験では非結晶相が第一段階で核生成し、第二段階で結晶化が進むことを示した。本章では、最終生成物の結晶多形を少量の添加物で制御し、核生成経路の違いについて議論することを目指した。つまり、三段階以上または一段階で核生成が進む可能性を検討した。アニーリング実験において、準安定相から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移が添加物によって、促進または抑制されることが知られている。²² 添加物が取り込まれることで、結晶化の活性化エネルギー、表面自由エネルギー、結晶の形、光学特性が変化する。^{22,39,40} また、10 から 20 μm 帯の赤外吸収スペクトルが、構造の変化に対して敏感であることが知られている。本研究では、添加物が核生成経路へ与える影響を Al と添加物金属の同時蒸発実験において直接測定した。

5.2. 実験方法

時間分解能、空間分解能を向上させた新たな実験装置を開発し、 Al_2O_3 ナノ粒子の核生成実験を行った。模式図を図 1 に示す。ステンレススチール製のチャンバーに、FT-IR (JASCO, VIR200) を組み合わせた。赤外窓には KRS-5 (ϕ 36 mm, 厚さ 3 mm) を用い、赤外線的光路がチャンバーを貫いている。FT-IR 本体からは 8.5° の角度で広がるコリメート光が出射され、アパーチャー、IR フィルター (Spectrogon, LP-10000)、非放物面鏡、HgCdTe (MCT) 検出器 (Hamamatsu, P5274-01) からなる検出器ユニットで検出される。チャンバーのビューポートは U 字型のベンチに固定し、FT-IR 本体、検出器ユニットはそのベンチの両側に設置した。チャンバー本体とビューポートの接続部にはベローズを用いた。ベンチはステップモータ (Oriental Motor, LAS4F40MW-1) によって支えられており、ベンチごと垂直方向へ駆動することができる。このため、実験条件を変えることなく、高さを変えながら赤外スペクトル測定ができる。測定可能な領域は高さ方向に 70 mm であり、KRS-5 窓の内径 30 mm よりも広い範囲で測定できる。測定点の高さ変化はレーザー距離計で測定した。

実験チャンバーはターボ分子ポンプ (50 L/s) に接続されており、 1.0×10^{-4} Pa 以下まで排気された後、 O_2 (純度 99.9%), Ar (純度 99.9999%) ガスを封入した。 2.0×10^3 Pa まで O_2 ガスを封入した後に、全圧が 4.0×10^4 Pa に到達するまで Ar ガスを導入した。ガス圧は 10^{-1} Pa 以下の領域ではクリスタルイオンゲージ (ANELVA, M-601GC), 1 Pa 以上の領域では隔膜真空計 (ULVAC, GM-1000), ピエゾ素子型圧力計 (Huba Control, Pressure sensor 680) で計測した。

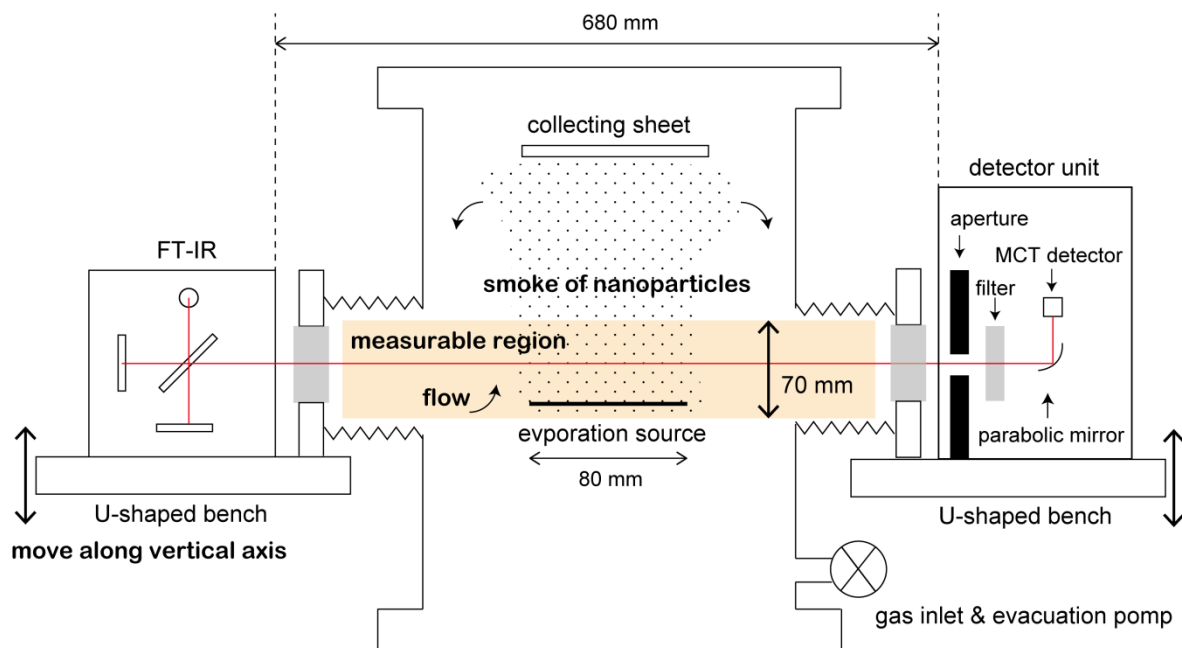


図 5. 1 実験装置模式図. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

蒸発源には、V 字型に成形した Ta ボート (長さ 80 mm, 幅 10 mm, 厚さ 0.1 mm, 純度 99.95%) を用いた。Ta ボートはステンレス-スチール製の端子で挟み、銅製の電極に接続し、電気抵抗加熱で加熱した。実験中の Ta ボートの温度は放射温度計 ($\lambda = 0.8\text{--}1.6\ \mu\text{m}$; FTZ2, Japan Sensor Co.) でモニターした。Ta ボートの放射率を 0.3 と仮定し、温度を計測した。実験物質には数十 mg の金属粉末を用い、Ta ボートの上に均等にならした。蒸発源の温度が 2073-2273 K になるよう、交流電圧を印加した。

Al 金属粉末 (純度 99.9%) または、その混合粉末を出発物質に用いた。混合粉末は電子天秤上で準備し、比を調節した。Mg (純度 99.9%), Ti (純度 99.99%), V (純度 99.5%), Cr (純度 99.9 %), Fe (純度 99+%), Co (純度 99.8%), In (純度 99.999%) は原子比率 25%, Zn (純度 99.999%), Sb (純度 99.999 %) は原子比率 10%となるよう Al 粉末との混合粉末をそれぞれ作成した。

Ta ボート上で加熱蒸発したガスは、蒸発源周りの対流によって上方へ巻き上げられることで冷却し、均質核生成を経てナノ粒子が生成した。生成したナノ粒子の煙は CMOS カメラ (MOSWEL, MS-M33WT3) でモニターした。1 から 3 秒間 2073-2273 K で加熱した後、交流電圧を落とすことで Ta ボートを急冷した。典型的な温度変化を図 2 に示す。

光路と Ta ボートの距離が 5, 20, 40, 60 $\pm$ 2.5 mm になるよう調整し、それぞれ実験を行った。光路と Ta ボートの距離は、FT-IR 本体の光路中心にくるよう設計、作製した He/Ne レーザーガイドユニットを用い、計測した。本章における実験はそれぞれ、同じ雰囲気条件下で独立に行った。

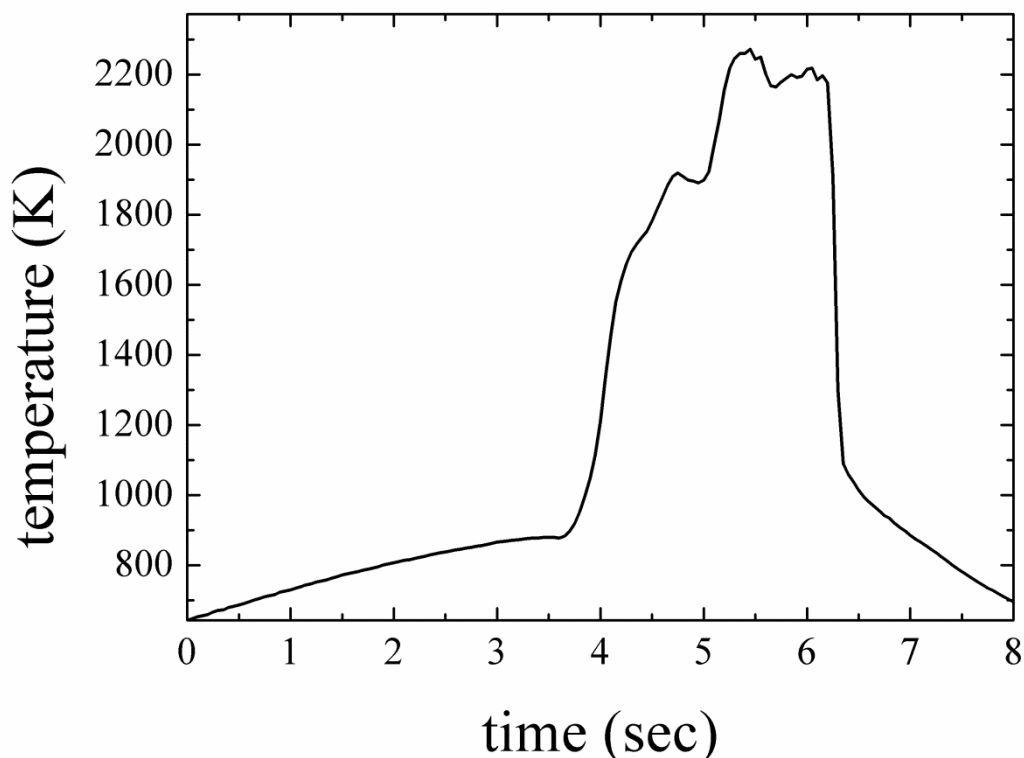


図 5.2 典型的な Ta ボートの温度変化. 放射温度計の検出限界の下限である 643 K に達した時点
を 0 秒と定義した.

検出器ユニットのアパーチャー半径を調整し, シグナル強度が適切になる範囲で測定を行った. 赤外スペクトルの波数分解能が $4, 0.5 \text{ cm}^{-1}$ の時, アパーチャー径はそれぞれ $8, 12 \pm 1 \text{ mm}$ が適切であった. アパーチャー直径が $8, 12 \pm 1 \text{ mm}$ の時, ナノ粒子が核生成する光路の中心での赤外光のビーム直径はそれぞれ $4.5, 6.8 \pm 0.6 \text{ mm}$ である. 波数分解能が $4, 0.5 \text{ cm}^{-1}$ の時, それぞれ 24, 3.5 回/秒で測定を行い, スペクトル形状の変化をモニターした. 波数分解能 0.5 cm^{-1} での測定は, 鋭い吸収帯が鈍って区別できていない可能性を除外するために行った. ピーク波長位置のエラーバーは $\pm 0.05 \mu\text{m}$ である. 対流によって運ばれたナノ粒子は, チャンバーの上部へ到達した後にチャンバー内を漂っていた. 純粋な Al_2O_3 及び Cr との同時核生成実験では, 上昇気流中の Al_2O_3 ナノ粒子の赤外スペクトルを 4 cm^{-1} , 加熱終了後にチャンバー内を対流している Al_2O_3 ナノ粒子の赤外スペクトルを 0.5 cm^{-1} で測定した. その他の添加物金属との同時核生成実験では, すべての赤外スペクトルを 4 cm^{-1} で測定した.

また, $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の Ar ガス雰囲気中での蒸発源上方の温度場を, B, K 型熱電対を用いて測定した (図 5.3). Ta ボートの温度コントロールは核生成実験の時と同じ条件で行った.

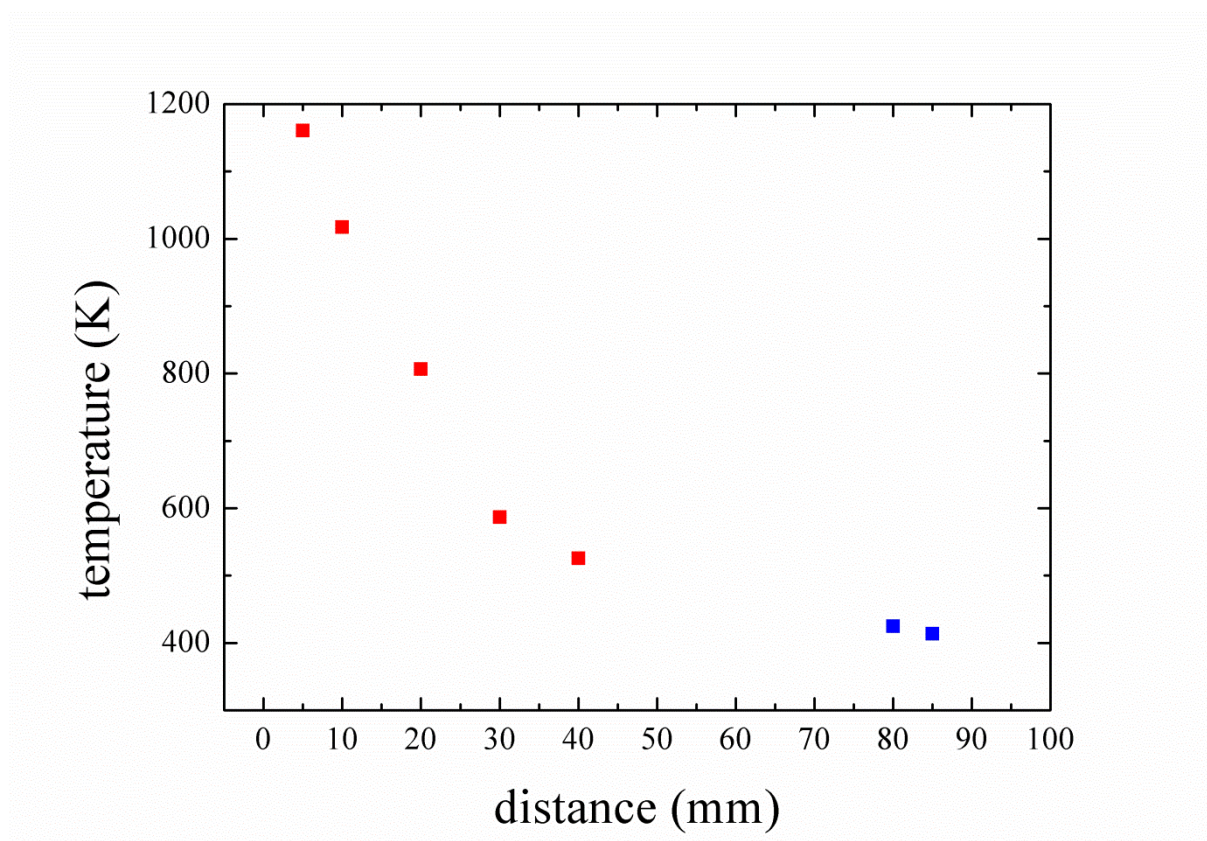


図 5. 3. Ta ボートを 2073-2273 K で保持し, 熱電対が熱平衡に達した後の温度を平均化した. より Ta ボートに近い比較的高温の領域を B 型 (赤四角), より遠い領域を K 型 (青四角) 熱電対で測定し, 温度と蒸発源からの距離変化の関係をプロットした. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

生成したナノ粒子のうち一部が, Ta ボートから 25 cm 以上上方に設置したステンレス-スチール板に付着した. 付着したナノ粒子はエタノールで濡らした TEM 用アモルファスカーボン被膜グリッド上に採取し, 1 分間乾燥させた後に加速電圧 200 kV の TEM (JEOL JEM-2100F) で観察した. 残りの生成物は KBr 粉末中に分散, 8×10^4 N の圧力下で直径 10 mm のペレット状に成形し, KBr 錠剤法を用いて赤外スペクトルを測定した.

5. 3. 結果と考察

本節では, まず Al 粉末のみを用いた核生成実験の結果について述べ, 後に議論を添加物金属との同時核生成実験に拡大する.

5. 3. 1. 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験

核生成直後の Al_2O_3 ナノ粒子の上昇気流中での赤外スペクトルの変化を図 5. 4. a-d に示す. 生成したナノ粒子が光路中を漂っていたため, 加熱終了後数分間は赤外スペクトルの吸収帯が見られた.

そのスペクトルを積算することで、十分に冷却したナノ粒子の赤外スペクトルを自由浮遊したまま測定することに成功した (図 5. 4. e). Al-O の伸縮振動に起因し, 12.4 μm にピークをもつブロードな吸収帯が蒸発源直上 5 mm で測定された. ピーク波長位置は, 上昇気流中で冷却に伴い短波長側へシフトした. 直上 60 mm では 12.1 μm までシフトし, 十分に冷却されると 12.0 μm で一定となった. 直上 40 mm の測定で微細な吸収帯が 10.4 μm , 10.9 μm , 11.2 μm , 11.5 μm , 12.0 μm , 12.2 μm , 12.8 μm , 13.6 μm , 14.2 μm , 14.7 μm , 15.1 μm , 15.8 μm , 16.3 μm , 16.8 μm , 17.2 μm に見られるようになり, 冷却するにつれ, 吸収帯はより鋭く, 判別できるようになった. この微細な吸収帯は $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に特有のものである.³¹

生成したナノ粒子の TEM での観察結果を図 5. 5 に示す. 格子縞の間隔と交差角度から, 生成物が $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが確認された. また, 859 個の粒子について粒径を測定し, 平均半径を求めたところ, $47.7 \pm 0.5 \text{ nm}$ であった. また, KBr 錠剤法で測定した赤外スペクトルと自由浮遊中に測定したスペクトルの比較を図 5. 6 に示す.

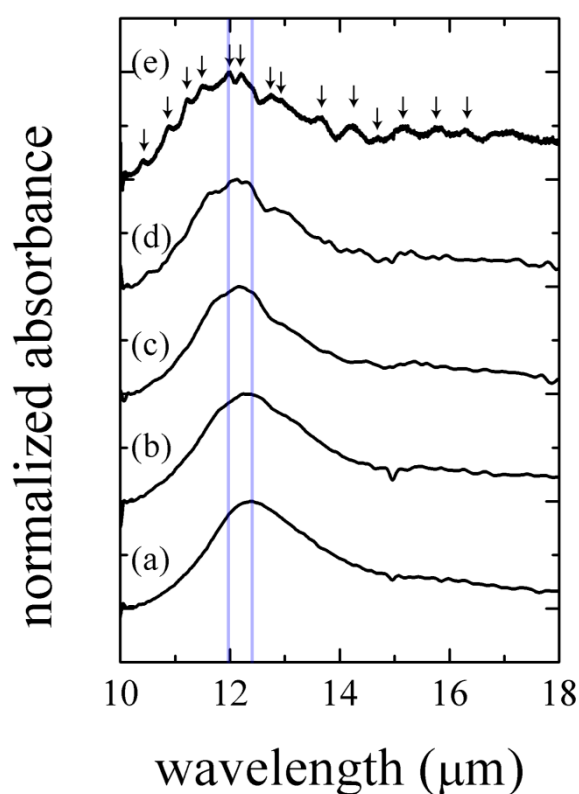


図 5. 4. 核生成過程における Al_2O_3 ナノ粒子のその場赤外スペクトル測定結果. それぞれ, 2073-2273 K に加熱した Ta ボートの直上 (a) 5 mm, (b) 20 mm, (c) 40 mm, (d) 60 mm で, 波数分解能 4 cm^{-1} で測定した. (e) 加熱終了後 30 秒ほど経過してから, チャンバー内を滞留しているナノ粒子の赤外スペクトルを波数分解能 0.5 cm^{-1} で測定した. 微細な吸収帯を矢印で示す. また, (a), (e) のピーク波長位置を青線で示した. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

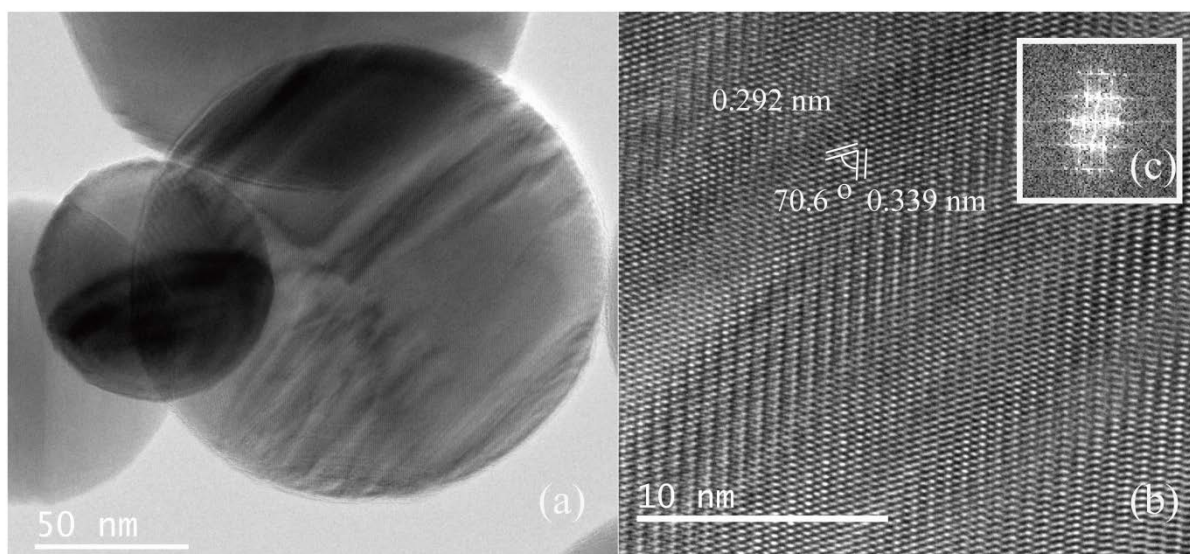


図 5. 5. (a) 典型的な添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験生成物の明視野像. (b) 同一粒子の高分解能像と, その (c) FFT 解析像. 0.292 nm, 0.339 nm の格子縞が 70.6° で交差する. それぞれ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS card no. 56-1186) の $(2\bar{1}4)$, (212) 面に対応する. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

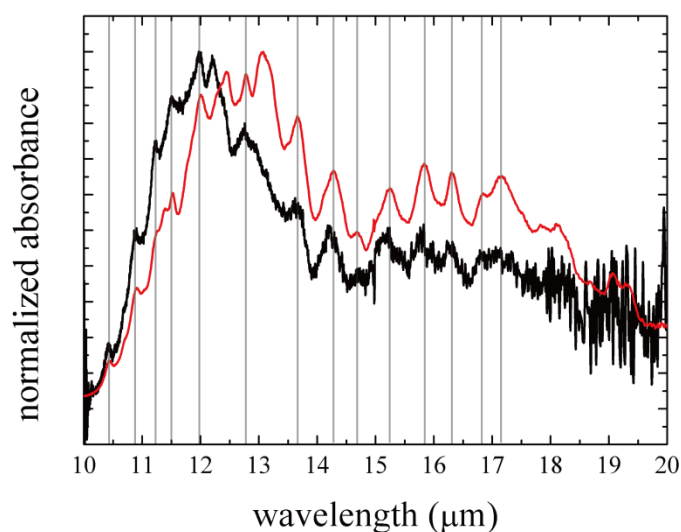


図 5. 6. 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験生成物を KBr 媒質中に分散し測定した赤外スペクトル (赤線) と, 自由浮遊状態で測定した赤外スペクトル (黒線). 微細な吸収帯のピーク波長位置は, グレーの線で示すように KBr 媒質中でもシフトしていないことが分かる. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

KBr 媒質中では, 誘電率が異なるため, 電磁氣的相互作用によって赤外スペクトルのピーク波長位置, バンド幅, 相対強度などは変化する (2 章参照). ^{41,42} 自由浮遊状態で測定した赤外スペクトルでは $12.2\ \mu\text{m}$ に見られた吸収帯は, KBr 媒質中では $0.3\ \mu\text{m}$ 長波長側へシフトしている. また, 自由浮遊状態で測定した赤外スペクトルでは他の吸収帯と重なっていたと考えられる吸収帯が, KBr 媒質中では $13.1\ \mu\text{m}$ に現れている. 一方, その他の微細な吸収帯は, そのようなピーク波長位置のシフトを示さない. 媒質中でのピーク波長位置のシフトが独立しており, これらの吸収帯の起源が異

なる振動モードであることを示唆している。すなわち、微細な吸収帯の起源となる構造は、 Al_2O_3 ナノ粒子とは異なる誘電率を持ち、 Al_2O_3 ナノ粒子中に内包されており、かつサイズが Al_2O_3 ナノ粒子に比べ十分に小さい体積分率をもつ必要がある。そのような条件を満たす構造として、 Al_2O_3 ナノ粒子中の欠陥が挙げられる。この微細な吸収帯の起源は $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造が欠陥を多く含み、複雑なために明らかになっていない。先行研究で報告されている Al_2O_3 の赤外スペクトルには、同様の微細な吸収帯が $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に確認できた。⁴³ このことは、微細な吸収帯が準安定な Al_2O_3 結晶中に含まれる周期構造に起因することを示唆している。周期的な欠陥構造が、微細な吸収帯の起源であれば、欠陥に富む $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造と整合的である。³⁷

ナノ粒子の赤外スペクトルは、温度によっても変化する。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の光学定数の温度依存性が求められており、球形の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の温度が 928 K から 300 K へ変化することで、Al-O の伸縮振動に対応する吸収帯のピーク波長位置は 12.94 から 12.73 μm へシフトすることが表面モードの計算から予測されている。⁴⁴ 本研究でみられた 12.4 から 12.0 μm へのシフトは、核生成した直後のナノ粒子の温度 (~1000 K) と、十分に冷却されチャンバー内を滞留しているナノ粒子 (300 K) の温度差によるものだと考えられる。一方、球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の 13 μm 帯の半値全幅 (FWHM) は、0.73 から 0.26 μm まで縮まることが予測されている。バンド幅の温度依存性が、同等程度であれば、微細な吸収帯が核生成直後のナノ粒子にも見られるはずである。しかし、蒸発源直上 5 mm で測定された赤外スペクトルには、微細な吸収帯は見られない。このことは、核生成直後には微細な吸収の起源となる周期的な欠陥構造が発達していなかったことを示している。つまり、核生成直後の Al_2O_3 は $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造を持っていなかったことが示唆される。

本研究で測定された 12 μm 帯の FWHM は、粒子が冷えるにつれ減少した。蒸発源直上 5 mm では $\Delta\lambda = 2.4 \mu\text{m}$ だった FWHM は、直上 40 mm では $\Delta\lambda = 2.0 \mu\text{m}$ まで減少した。これは、ピーク波長位置のシフトとも整合的である。対照的に、直上 60 mm では FWHM は増加し、加熱終了後に実験チャンバー内に滞留している粒子は $\Delta\lambda = 2.7 \mu\text{m}$ の値を示した。バンド幅の増加が始まった領域は、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が発達し始めた領域であり、結晶の対称性が変化したことで、バンドのスプリットングが起こったためにバンド幅が増加したと考えられる。均質核生成における進化過程のより詳細な議論は 5.3.4 で行う。

Mg, Ti, V, Fe, Co, Zn, In と Al の混合粉末を用いた核生成実験では、 Al_2O_3 の赤外スペクトルに大きな変化は見られなかった。一方、Sb, Cr と Al の混合粉末を用いた核生成実験では、生成物の多形が異なり、赤外スペクトルにも大きな変化が見られた。核生成経路の議論を行うため、本章では Sb, Cr と Al の混合粉末を用いた核生成実験にフォーカスした。

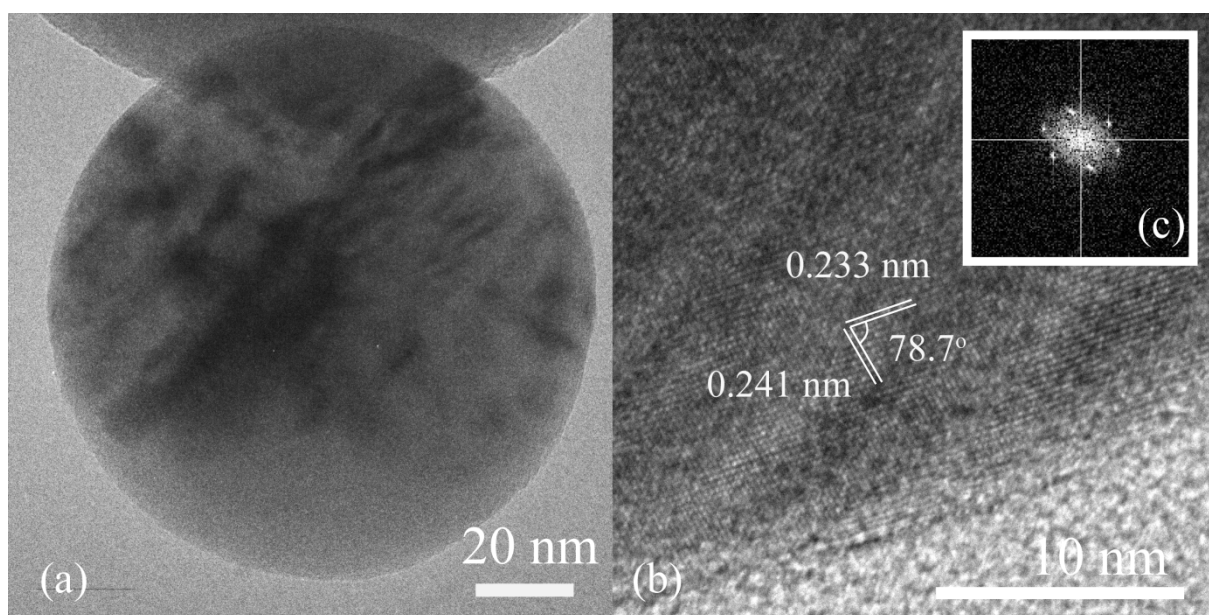


図 5. 7. (a) 典型的な Sb と Al の混合粉末を用いた核生成実験生成物の明視野像. (b) 同一粒子の高分解能像と, その (c) FFT 解析像. 0.241 nm, 0.233 nm の格子縞が 78.7° で交差する. それぞれ γ - Al_2O_3 (JCPDS card no. 50-741) の (222), (311) 面に対応する. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

5. 3. 2. Sb と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験

Sb と Al の混合粉末を酸素雰囲気下で加熱蒸発し, 黄色みがかった白色のナノ粒子が生成した. Sb は Al よりも高い蒸気圧をもつため, 先立って蒸発が始まった. 急激に加熱したために, Sb の蒸発が完了する以前に Al の蒸発が始まったことで同時蒸発が起こった. Sb 酸化物が先立って生成する様子は, 赤外スペクトルからも確認された. 図 5. 7 に生成物の TEM 観察結果を示す. 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験で観察された δ - Al_2O_3 と同程度のサイズをもつ球形粒子が観察され, γ - Al_2O_3 の結晶構造を持つことが確認された. EDS を用いて, 38 個の γ - Al_2O_3 粒子一つずつの化学組成分析を行った. C_{Sb} , C_{Al} をそれぞれ Sb, Al の原子比率として, Sb の濃度平均を求めたところ, $C_{\text{Sb}}/(C_{\text{Sb}} + C_{\text{Al}}) = 2.5\%$ であった. Scanning transmission electron microscopy (STEM)-EDS マッピングから, 最低でも 0.8% の Sb が均質に γ - Al_2O_3 中に分布していることが示唆された. また, 0.8% 以下の Sb 濃度をもつ Al_2O_3 ナノ粒子は確認できなかった. コントラストが異なる物質が, こぶ状に γ - Al_2O_3 ナノ粒子表面に形成している粒子も見られた (図 5. 8). 電子線をこぶにフォーカスし, 原子比率を測定したところ Sb がこぶに濃集していることが明らかになった. 一例として, 図 5. 8. に示した粒子全体の Sb 濃度は 6.6% であったが, こぶでは 63.9% であった. 前述した平均の Sb 濃度は, 表面の Sb に富む領域も含めた値であり, Al_2O_3 ナノ粒子中に分散している Sb 濃度より大きい値となっているはずである. よって Al_2O_3 ナノ粒子中には平均, 0.8-2.2% の濃度で Sb が分散していることが推測される. Sb 酸化物の融点 (Sb_2O_3 ; 653 K, Sb_2O_5 ; 928 K) は Al_2O_3 (2327 K) に比べ十分に低い. こぶ状の

Sb に富む領域は、固体化した Al_2O_3 ナノ粒子に溶融した Sb 酸化物が付着して形成した可能性がある。 Al_2O_3 ナノ粒子中の Sb 濃度は出発物質中の 10% よりも低い。これは、Sb の蒸発が Al よりも先に始まるためである。EDS から、Al を含まない Sb 酸化物が生成していることが確認された。ガス中の Sb 濃度を直接測定することはできていないが、本実験の生成物は 0.8 から 10% の範囲の Sb 濃度をもつガスから生成したことが推定できる。

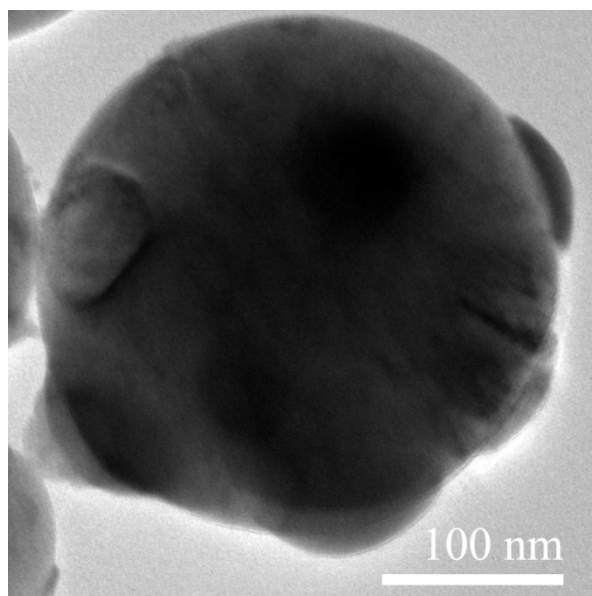


図 5. 8. Sb と Al の混合粉末を用いた核生成実験生成物のうち、表面に Sb に富むこぶを持つ Al_2O_3 粒子の明視野像。 (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

Sb と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験において、蒸発源の温度が 2073-2273 K の時の赤外スペクトルのその場測定結果を図 5. 9 に示す。12 μm 帯のピーク波長位置は、核生成直後の上昇気流中では、蒸発源直上 5 mm から 60 mm で 12.4 から 12.0 μm ヘシフトし、加熱終了後にチャンバー内を漂っていたナノ粒子では、11.9 μm ヘシフトした。 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ にみられた微細な吸収帯は本実験では見られなかった。Sb が生成物の結晶相へ影響を与え、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成したためである。

また、Sb 粉末のみを出発物質とし、同一の雰囲気条件下、手順で核生成実験を行った。Sb 酸化物に起因する 13 μm 帯の吸収が測定された。蒸発源直上 5 mm で、蒸発源温度を徐々に上げていった際に測定された赤外スペクトルの時間変化を図 5. 10a-e に示す。13 μm 帯のピーク波長位置は、蒸発源温度が 806 K から 1842 K へ加熱されることで 12.7 μm から 13.3 μm ヘシフトした。蒸発源温度は約 1 秒で 800 K から 2000 K まで上昇させ、電圧の印加をストップすることで急冷した。加熱終了後にチャンバー内を漂っているナノ粒子は 13.3 μm にピーク波長を示し、12.8 μm 付近に肩が見られた (図 5. 10f)。さらに、核生成直後の高温 Sb 酸化物粒子には見られなかった弱い吸収帯が 10.5 μm , 15.8 μm に現れた。ピーク波長位置の温度依存性を考えれば、冷却した粒子は短波長側に吸収を示すはずであるにも関わらず、高温の時と同程度の波長位置である。このことは、核生成直後と冷却後で結晶構造が異なることを示している。本実験でみられたドラスティックな赤外スペクトルの変化は、微視的な構造の変化に因ると考えられる。一方、上昇気流中のスペクトル形状の時間変化は、

温度変化に因ると考えられる。蒸発源直上 5 mm の温度は、Sb 酸化物の融点よりも高いため (図 5. 3.), 核生成直後の Sb 酸化物は溶融していたと推測できる。一般的に、対称性が高い結晶の赤外スペクトルは、非結晶相の赤外スペクトルに比べ複雑な形状となる。核生成過程において Sb 酸化物は液相として核生成し、自由浮遊状態から結晶化したと考えられる。上昇気流中で見られる Sb 酸化物の赤外スペクトルは、液相と結晶相の組み合わせであり、生成したナノ粒子の温度履歴を敏感に反映していると考えられる。生成物を TEM で観察した結果、多くが Sb_2O_3 結晶であることが分かった。 Sb_2O_3 の核生成実験で測定した赤外スペクトルで見られた吸収帯は、 Al_2O_3 の 12 μm 帯の吸収とはピーク波長位置が異なるため、Sb 酸化物の Sb と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験における赤外スペクトル形状への影響はないと結論した。

本実験で測定した 12 μm 帯の FWHM は、蒸発源直上 5 mm では $\Delta\lambda = 2.5 \mu\text{m}$ だった。直上 20 mm では $\Delta\lambda = 2.3 \mu\text{m}$ に減少し、その後バンド幅は増大した。加熱終了後に実験チャンバー内に滞留している粒子の赤外スペクトルは $\Delta\lambda = 5.6 \mu\text{m}$ の値を示した。前述の通り、冷却に伴うバンド幅の増大は、より対称性の高い結晶構造へ相転移する際のスプリットングに因るものであると考えられる。

また、蒸発源直上 5 mm で測定した赤外スペクトル (図 5. 9a) の形状は添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験において蒸発源直上 5 mm で測定した赤外スペクトル (図 5. 4a, 図 5. 9 赤線) と非常に一致を示す。どちらの実験においても核生成直後は非結晶相の特徴を示し、冷却過程で異なる結晶構造へと転移したと考えられる。

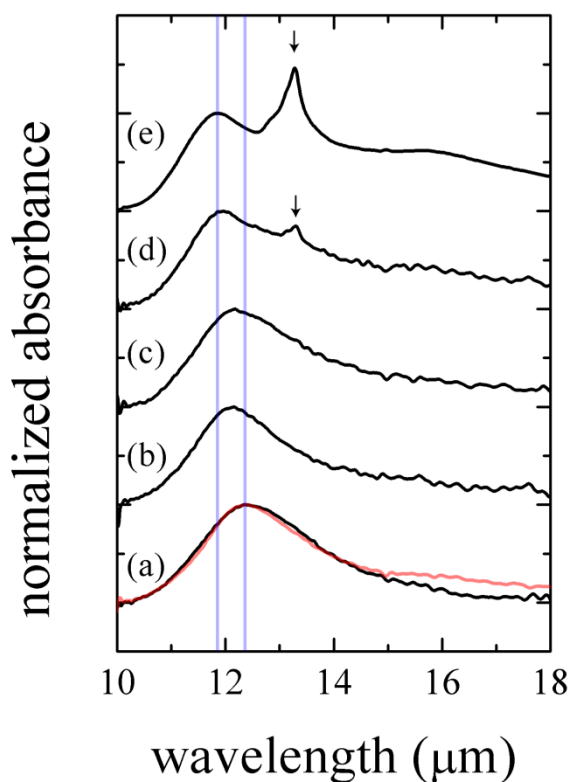


図 5. 9. Sb と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験における、その場赤外スペクトル測定結果。それぞれ、2073-2273 K に加熱した Ta ボートの直上 (a) 5 mm, (b) 20 mm, (c) 40 mm, (d) 60 mm で、波数分解能 4 cm^{-1} で測定した結果。(e) 加熱終了後 30 秒ほど経過してから、チャンバー内を滞留しているナノ粒子の赤外スペクトルを波数分解能 4 cm^{-1} で測定した結果。 Sb_2O_3 による吸収帯を矢印で示す。また、(a), (e) の 12 μm 帯のピーク波長位置を青線で示す。添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験で蒸発源直上 5 mm で測定したスペクトルを赤線で示す。(Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

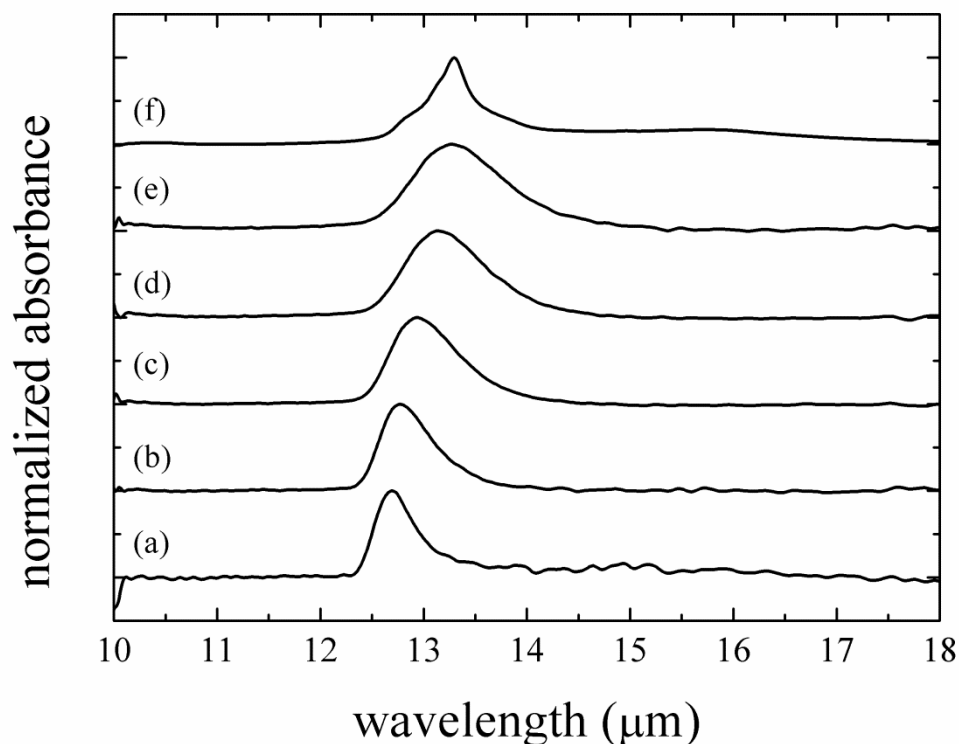


図 5. 10 蒸発源の温度を上げていった時の Sb 酸化物の 13 μm 帯の時間変化. 赤外スペクトルは蒸発源温度の平均がそれぞれ (a) 806 , (b) 1036, (c) 1383, (d) 1675, (e) 1842 K の時のもの. (f) 加熱終了後 30 秒ほど経過してから, チャンバー内を滞留しているナノ粒子の赤外スペクトル. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

5. 3. 3. Cr と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験

Cr と Al の混合粉末を酸素雰囲気下で加熱蒸発した結果, 緑がかった白色の粒子が生成した. 生成物を採取し, TEM 観察した結果, 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験で得られた粒子と同等のサイズを持ったナノ粒子が生成したことを確認した. 一方, 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験では見られなかった, 角張ったファセットのある粒子が多く観察された. 典型的な TEM 像を図 5. 11 に示す. 格子縞の間隔と, 交差角度から $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS card no. 35-121) が生成していることが分かる.

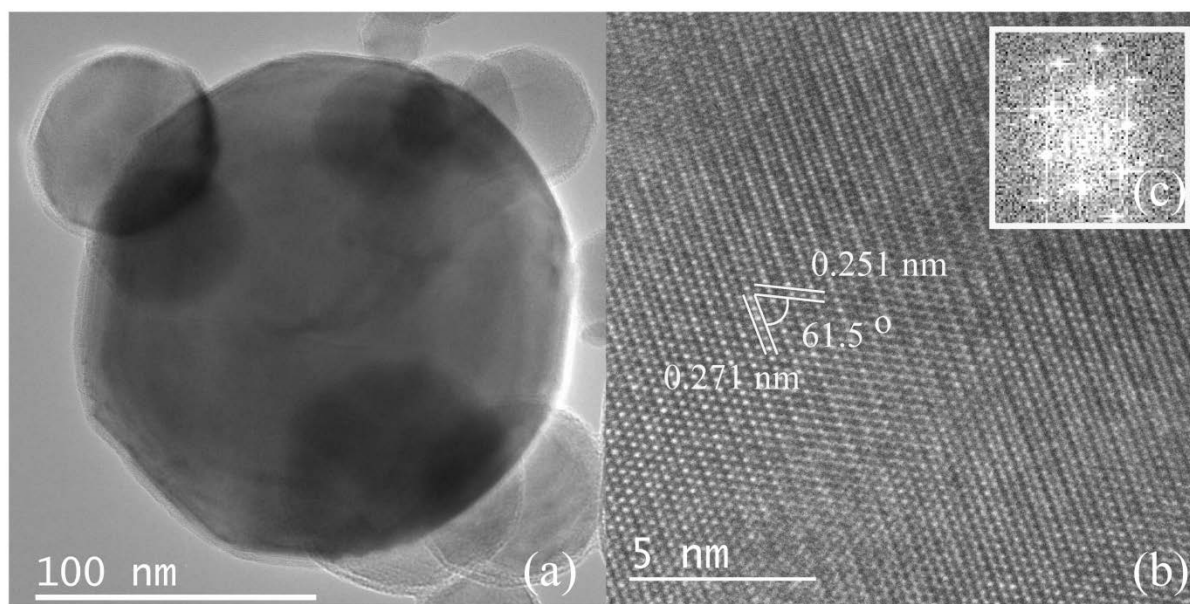


図 5. 11(a) 典型的な Cr と Al の混合粉末を用いた核生成実験生成物の明視野像. (b) 同一粒子の高分解能像と, その (c) FFT 解析像. 0.251 nm, 0.271 nm の格子縞が 61.5° で交差する. それぞれ θ - Al_2O_3 (JCPDS card no. 35-121) の $(11\bar{1})$, $(20\bar{2})$ 面に対応する. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

EDS を用いて, ファセットをもつ粒子一つずつの化学組成分析を行った. 27 個の粒子に対し, 分析を行い, C_{Cr} を Cr の原子比率として, Cr の濃度 $C_{Cr}/(C_{Cr} + C_{Al})$ を算出した. 平均 6.4% であり, Cr 濃度は 0.5 から 22.8% までの値をとった. Cr_2O_3 が少量含まれている可能性がある, アグリゲイトに対しても同様に化学組成分析を行った. 結果, 5% から 20% の値が得られ, 個々の粒子に対する測定と整合的であった. 出発物質に比べ Cr の濃度が減少している理由は, 蒸発が起こる前に酸化したためであると考えられる. STEM-EDS マッピングを行い, Cr が Al に対し均質に分散していることを確認した (図 5. 12). これは $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ が生成している可能性を示している. また, 固溶した Cr がファセットをもつ θ - Al_2O_3 の生成過程に影響したと考えられる. Al_2O_3 の融点以上に加熱されるプラズマ中で Al, Cr を含むハライドの酸化を経て, Cr_2O_3 との固溶体を形成した θ - Al_2O_3 が生成することが報告されている.⁴⁵ 本実験と同様のメカニズムで生成物の結晶多形が変化している可能性がある.

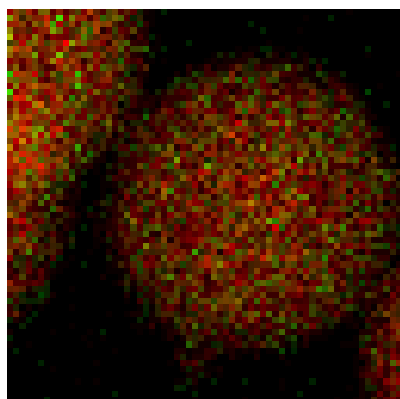


図 5. 12. Cr と Al の混合粉末を用いた核生成実験生成物の, $155 \times 155 \text{ nm}^2$ の STEM-EDS マッピング像. 赤は Al, 緑は Cr に対応する. 中心の粒子は全体 8.1% の Cr 濃度を示す. Al と Cr の明度が高い点が一貫しており, Cr が Al_2O_3 中に均質に分散していることを示している. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

Cr と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験において, 蒸発源の温度が 2073-2273 K の時の赤外スペクトルのその場測定結果を図 5. 13 に示す. $12 \text{ }\mu\text{m}$ 帯のピーク波長位置は, 核生成直後の上昇気流中では, 蒸発源直上 5 mm では $12.0 \text{ }\mu\text{m}$ であったが, 加熱終了後にチャンバー内を漂っていたナノ粒子では, $11.6 \text{ }\mu\text{m}$ へシフトした. $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ にみられた微細な吸収帯は本実験では見られなかった. また, 蒸発源直上 5 mm で測定した赤外スペクトル (図 5. 13a) の形状は, Sb と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験の時とは異なり, 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験で得られた赤外スペクトル (図 5. 13 赤線) とは明らかに異なる.

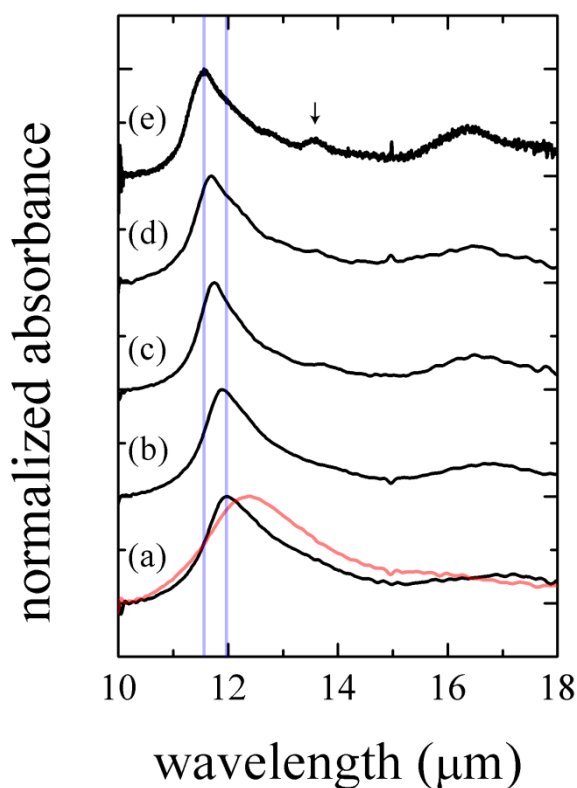


図 5. 13. Cr と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験における, その場赤外スペクトル測定結果. それぞれ, 2073-2273 K に加熱された Ta ボートの直上 (a) 5 mm, (b) 20 mm, (c) 40 mm, (d) 60 mm で, 波数分解能 4 cm^{-1} で測定した. (e) 加熱終了後 30 秒ほど経過した後に, チャンバー内を滞留しているナノ粒子の赤外スペクトルを波数分解能 0.5 cm^{-1} で測定した. 冷却過程で現れる $13.5 \text{ }\mu\text{m}$ の吸収帯を矢印で示した. また, (a), (e) の $12 \text{ }\mu\text{m}$ 帯のピーク波長位置を青線で示す. 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験で蒸発源直上 5 mm で測定したスペクトルを赤線で示す. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

また, Cr 粉末のみを出発物質とし, 同一の雰囲気条件下, 手順で核生成実験を行った (図 5. 14). Cr_2O_3 が生成し, 上昇気流中, 及び加熱終了後に, チャンバー内を滞留している Cr_2O_3 ナノ粒子の赤外スペクトルが $14\ \mu\text{m}$ から $17\ \mu\text{m}$ に吸収を示すことが明らかになった. Al_2O_3 の $12\ \mu\text{m}$ 帯の吸収とは重複しないため, Cr と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験における Cr_2O_3 の赤外スペクトル形状への影響は無視できる.

KBr 錠剤法を用いて同一試料の赤外スペクトルを測定した (図 5. 15) ところ, ピーク波長位置はそれぞれ $11.6\ \mu\text{m}$ から $12.0\ \mu\text{m}$, $13.5\ \mu\text{m}$ から $13.7\ \mu\text{m}$, $16.7\ \mu\text{m}$ から $17.0\ \mu\text{m}$ ヘシフトしており, 添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験で測定された微細構造とは起源が異なることが分かる. このことは, これらの吸収帯が $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に特有のものであることを示唆している. 加熱終了後にチャンバー内を滞留している Al_2O_3 ナノ粒子の赤外スペクトル (図 5. 13e) に見られる, $13.5\ \mu\text{m}$ の吸収帯は冷却過程で鮮明になる. このことは, 冷却過程において $13.5\ \mu\text{m}$ の吸収帯の起源となる $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造が発達したことを示唆している.

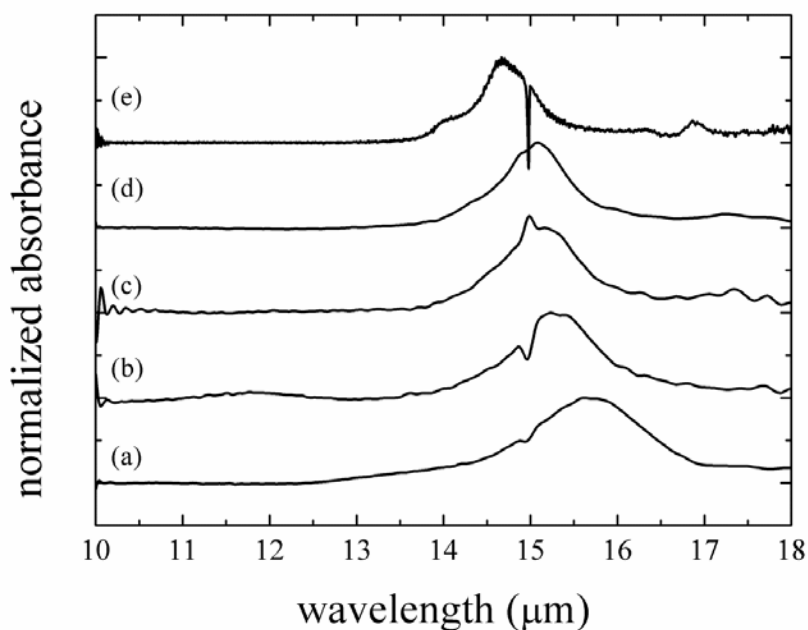


図 5. 14. Cr 粉末のみを用いた Cr_2O_3 核生成実験における, その場赤外スペクトル測定結果. それぞれ, 2073-2273 K に加熱された Ta ボートの直上 (a) 5 mm, (b) 20 mm, (c) 40 mm, (d) 60 mm で, 波数分解能 $4\ \text{cm}^{-1}$ で測定した結果. (e) 加熱終了後 30 秒ほど経過した後に, チャンバー内を滞留しているナノ粒子の赤外スペクトルを波数分解能 $0.5\ \text{cm}^{-1}$ で測定した結果. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

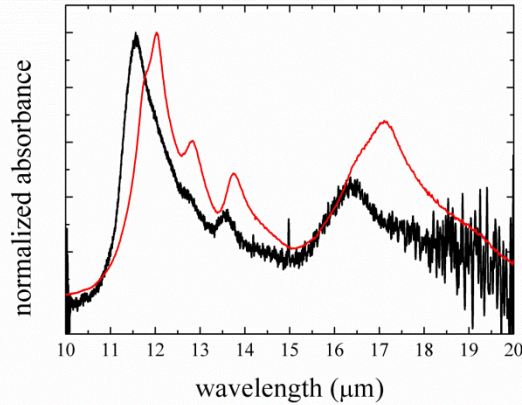


図 5. 15. Cr と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験の生成物を KBr 媒質中に分散し測定した赤外スペクトル (赤線) と, 自由浮遊状態で測定した赤外スペクトル (黒線). KBr 媒質中でピーク波長位置がシフトしていることが分かる. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

5. 3. 4. 核生成過程の考察

2000 K 以下の酸化雰囲気中で, 十分な O_2 が供給された場合の Al の安定構造は $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ であり,⁴⁶ 本実験では核生成以前に酸化は完了すると考えられる. 単位時間, 単位面積に入射する分子数は以下の表式で与えられる:

$$J_{in} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}},$$

ここで P は材料分子の分圧, m は材料分子の質量, k はボルツマン定数, T はガスの温度である. ここで, Al の 2000 K における平衡蒸気圧 519 Pa を Al_2O_3 の分圧 P , Al_2O_3 分子の質量 m , と核生成温度 T を 1000 K と仮定すると, $J_{in} = 3.0 \times 10^{24} \text{ molecule m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ が得られる. 密度を 3.2 g cm^{-3} とすれば直径 1 nm の衝突断面積に直径 6 nm の球形粒子に相当する数の分子が 10^{-3} s 間に入射することになる. 臨界核サイズを超えればほとんどすべての衝突分子が取り込まれると考えると, 核生成直後にガス中の材料分子は急激に成長し 10-100 nm サイズに達し, 気相中の材料分子は使い果たされてしまうことが推定される. そのため, 蒸発源直上 5 mm のところでは核生成は完了していると考えられる.

また, 自由浮遊中のナノ粒子の冷却のタイムスケールはガス分子との衝突頻度で決まり, 以下の表式で与えられる:⁴⁷

$$\tau_{cool} = \frac{2\rho_d c_p r}{3nk\bar{v}}$$

ここでは粒子の温度が十分にガスの温度より高い時を仮定している. ここで粒子の密度 ρ_d を 3.2 g cm^{-3} , 比熱 c_p を Al_2O_3 融液の比熱 $4.1\text{-}8.9 \times 10^4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$,⁴⁸ 粒子半径 r を TEM 観察から求めた平

均粒径 50 nm, 全圧 4.0×10^4 Pa の雰囲気ガスの数密度, $\bar{v}$ を分子の平均速度とする. 1000 K の雰囲気ガス中では $\tau_{cool} \approx 1 \times 10^{-6}$ s と計算できる. 酸化熱や潜熱などで核生成直後の粒子が加熱されても, すぐさま粒子は冷却されガスと同じ温度になることが分かる. 粒子の温度をガスと同一 (図 5. 3) だと考えると, 煙の対流速度 ($10\text{-}15 \text{ cm s}^{-1}$) から核生成直後のナノ粒子の冷却速度は 1000 K s^{-1} から 5000 K s^{-1} であることが推定される. また, 5 mm から 60 mm で測定された赤外スペクトルの変化は ~ 0.1 s 間で完了する現象であることが分かる. また, 蒸発源から数 mm の領域でガスの温度は蒸発源に比べ急激に下がり ($\sim 1000 \text{ K}$), ガスの温度が蒸発源温度より高温にはならないことが二波長干渉計を用いて調べられている.⁴⁹ 従って, 核生成が起こった温度は Al_2O_3 の融点 (2327 K) より数 100 から 1000 K 程度, 低温であることがわかる.

同様のガス中蒸発法を用いた実験では, 臨界核サイズは数個の分子, 原子から成ることが知られている.^{50,51} また, レナード-ジョーンズ粒子を用いた均質核生成過程の分子動力学シミュレーションでは, 臨界核サイズは 10 個ほどであることが示されている.⁵²⁻⁵⁴ そのため, 本実験においても, 臨界核サイズは数 10 個以下であることが予測される. レーザーアブレーションで生成したアモルファス Al_2O_3 の熱量分析から,²⁵ ナノ粒子の形を球形, アモルファスの密度 3.2 g cm^{-3} を仮定した場合, 5.1 nm 以下のサイズでは非結晶相が安定相であることが示されている. これはアモルファスの表面自由エネルギー $0.97 \pm 0.04 \text{ J m}^{-2}$ が結晶の表面自由エネルギー $1.5\text{-}2.64 \text{ J m}^{-2}$ に比して,^{24,40,55} 小さいためである. 直径 5.1 nm の球形粒子は $\sim 10^3$ 個の分子から成る. このサイズは本実験における臨界核サイズに比べ, 数桁大きい. 従って, 核生成直後に非結晶相が生成することが熱力学的に支持される. 非結晶相から, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成するプロセスは, 過冷却液体の固化過程とも類似である.^{35,56} Al_2O_3 メルトのアトマイゼーションでは, 本実験と同程度の冷却速度で $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成し, 粒子サイズと最終的な結晶多形の関係性が示唆されている.³⁵ 一方, アモルファス固体粒子の加熱結晶化過程では, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は常に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を経て生成する.⁵⁷ 各相が直接生成する本研究の描像は, 加熱結晶化過程とは異なる.

非結晶中の結晶成長速度は以下の表式で与えられる:⁵⁸

$$w = \frac{D}{\Omega^{1/3}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right) \right],$$

ここで D は自己拡散係数, Ω は Al_2O_3 molecule ($8 \times 10^{-30} \text{ m}^3$) 体積, ΔG_v は 1 分子あたりの自由エネルギー差である. 非結晶相と結晶相のクラジウス-クラペイロンの式から, ΔG_v を以下の表式で求めることができる:⁵⁹

$$\Delta G_v = q \frac{T_m - T}{T_m},$$

ここで q は1分子あたりの結晶化の潜熱, T_m は Al_2O_3 の融点 (2327 K) である. q を, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ³⁷ のエンタルピー差 (8×10^{-21} J) と融液と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁶⁰ のエンタルピー差 (9.16×10^{-20} J) を用い, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が融液中から生成する際の潜熱を間接的に求めた.

Al_2O_3 融液の粘性の温度依存性は, 静電浮遊法を用いて2190-2500 Kの範囲で求められている.⁶¹ その関係性を外挿し, 1000 Kの融液での粘性を推定し, 結晶の成長速度の計算に用いた. それにより, ストークス-アインシュタインの関係式から, 自己拡散係数 D が見積もれる. また, 粘性の値を 10^5 - 10^{10} Pa sの範囲で変化させ, 成長速度を計算した. 最低でも 100 nm s^{-1} の成長速度がなければ, TEM観察で見られた結晶のサイズは説明できない. 求めた過冷却液体, 及び 10^5 Pa sの粘性流体中での $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成長速度を図5. 16に示す. 過冷却 Al_2O_3 融液は粘性が低く, 1000 Kまで冷却したとしても, 本研究で観察された結晶化速度を説明できることが分かった. 一方, 10^5 Pa s以上の粘性流体中では, 成長速度が説明できないことが分かる. 一般的なガラス転移点での粘性は 10^5 Pa sよりも数桁も大きいため, 粘性の観点から, 核生成直後に現れた非結晶相からの結晶化は液体的 (liquid-like) な振る舞いと言える.

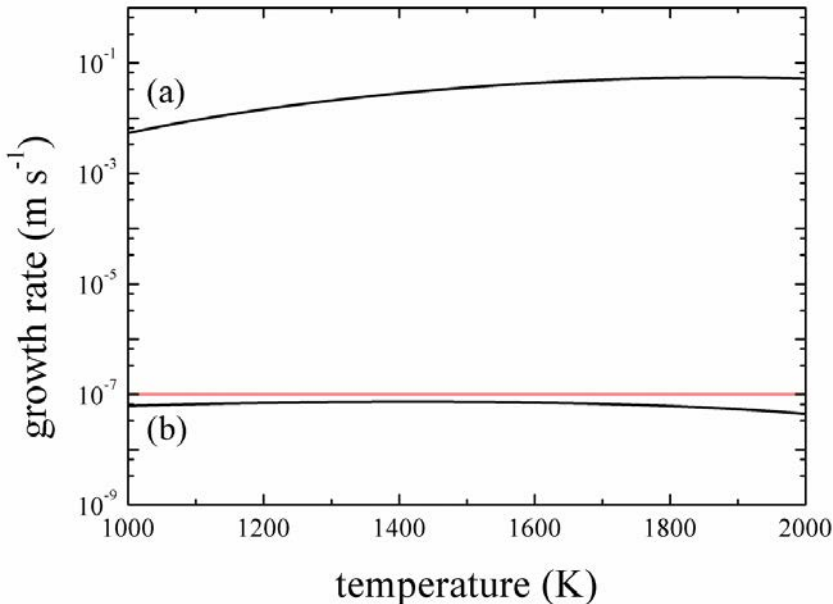


図 5. 16 (a) 1000 K の過冷却液体, (b) 10^5 Pa s の粘性流体中での $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の成長速度の推定. 赤線は生成した結晶のサイズを説明するために, 最低限必要な成長速度. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

本研究で測定した、第一段階で非結晶相の核生成がおこり、第二段階で結晶化がおこるプロセスはオストワルドの段階則と整合的である。¹⁹ また、様々な実験系とも共通点が見られる。タンパク質の結晶化過程では、液液相分離によってタンパク質分子の濃集した液滴 (Dense Liquid) が中間相として現れるプロセスが提案されている。^{12,13} タンパク質結晶について提案された Dense Liquid は、ヘテロポリアニオン⁸ やコロイド結晶¹⁵ の生成過程とも類似性が指摘されている。直接的な証拠は得られていなかったが、近年、スピノーダル分解を経た溶液からの金、銀ナノ粒子の核生成過程が TEM 観察され、liquid-like な中間相の存在が確認された。¹⁵ これらの実験はすべて各実験系に特有のものである。本研究では、核生成直後の数十ナノメートルサイズの粒子が非結晶相の赤外スペクトルの特徴を示し、冷却過程において急速な結晶化を観察した。非結晶相は液体状粒子であると結論する。液体状粒子の均質核生成は前章までのシリケート、チタニアの核生成過程の議論とも整合性がある。

また、本研究では気相から生成した液体状粒子から、異なる結晶相が発達したために、赤外スペクトル形状の変化プロセスにも違いが見られた。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のブロードな赤外スペクトルは $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成途中で測定されることはなかった。加熱結晶化過程での $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移は通常 1100 K 以上の高温で 1 時間以上の時間を要する。²³ 従って、活性化エネルギー障壁を超えるのに、高温と長い待ち時間を要する固相-固相転移は、本実験では起こり難い。これらのことから、添加物金属なしでの Al_2O_3 核生成実験では $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が核生成直後の液体状粒子から直接核生成したと考えられる。 Al_2O_3 の熱力学的な安定性は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{非結晶}$ である。 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成する際に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ をスキップしたことになる。また、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成する際にも $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は見られていない。以上のことから、私は過飽和気相からの均質核生成過程は、二段階過程でのみ進行すると結論付けた。第一段階で液体状粒子が生成し、第二段階でカイネティクス的に生成しやすい結晶またはアモルファスが生成する。固相-固相転移が起こり難いため、三段階以上のプロセスは取り得ない。模式図を図 5.17 に示す。また、液体状粒子に溶解した Sb, Cr が結晶の核生成頻度に影響を及ぼし、最終的な結晶構造、形を変化させたと考える。取り込まれた Sb, Cr によって、各結晶相間の相対的な熱力学的安定性に変化がある可能性は除けない。しかし、本研究で得られた二段階で核生成過程が進行するという知見は、静的な熱力学的安定性とは関係なく得られた結論である。従って本研究では、生成物の熱力学的性質には着目しない。

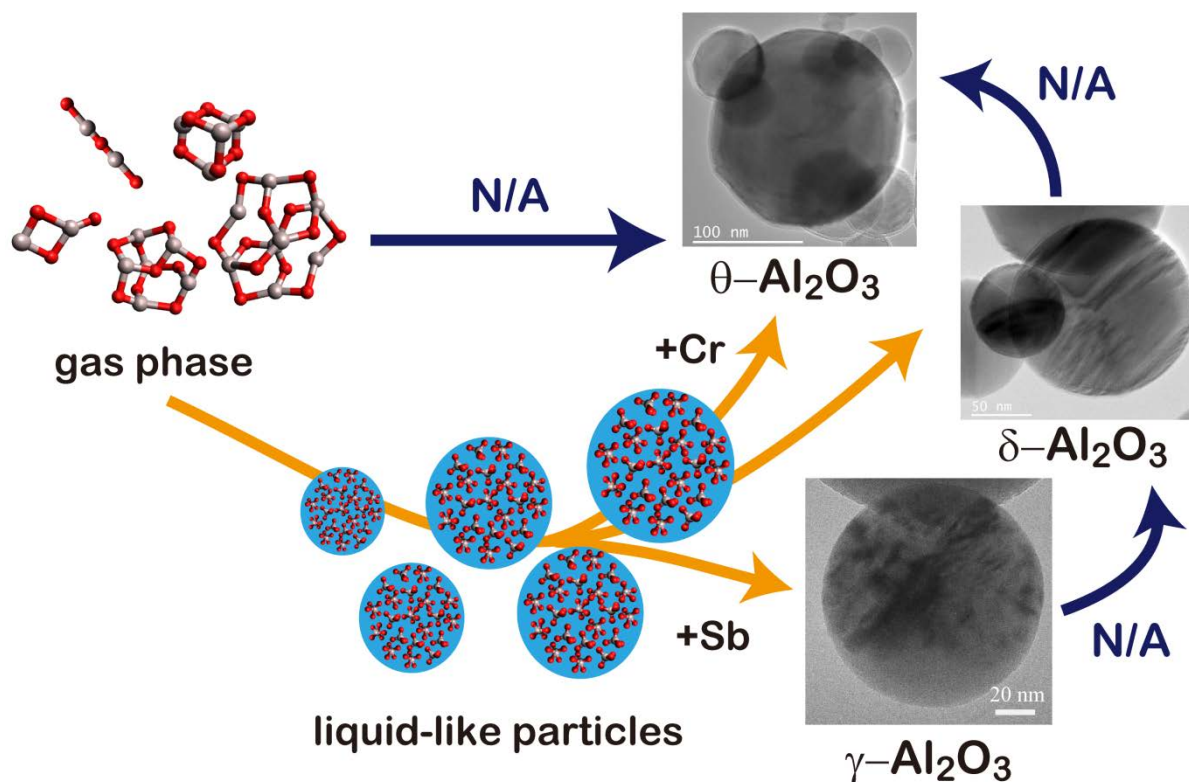


図 5. 17 Al_2O_3 二段階核生成過程の模式図. (Reprinted with permission from ref 1 Copyright © American Chemical Society)

5. 3. 5. なぜ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成しないか

$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成する過程で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の赤外スペクトルが測定されることはなかった. より安定な $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が液体状粒子から直接核生成できるのは, 液相の過冷却度が大きく, その分大きな駆動力が働いたからである. 一方, 最安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は観察できなかった. これは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が核生成するためのエネルギー障壁が他の結晶に比べ大きいためであると考えられる. 非接触条件下, 2500 K で保持した Al_2O_3 融液の中性子線回折から, 融液中の Al は四配位, 五配位, 六配位の AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 の構造を主にとり, それぞれ 62%, 24%, 2%の割合を取ることが報告されている.⁶² また, Ansel et al., Skinner et al. は溶融した Al_2O_3 の構造が AlO_4 , AlO_5 に支配されることを示した.^{63,64} AlO_4 , AlO_6 が構造中に含まれる結晶の赤外スペクトルから, 経験的に AlO_4 に起因する Al-O 伸縮振動は 11.1-13.3 μm , AlO_6 に起因する Al-O 伸縮振動は 11.3-18.2 μm に現れることが古くから指摘されている.^{30,65,66} 本研究で測定された液体状粒子の赤外スペクトルはすべての実験で, 12 μm 帯の吸収が 15-18 μm 帯の吸収よりも卓越している. このことは, 液体状粒子が主に AlO_4 四面体で構成されていることを示唆している. また, 冷却過程で 12 μm 帯に比べ 15-18 μm 帯の吸収が大きくなることから, 結晶化に伴い AlO_6 八面体の割合が増加していることが示唆される. Cr と Al の混合粉末を用いた Al_2O_3 核生成実験では, 核生成直後の液体状粒子に起因すると考えられる赤外スペ

クルの形状がその他の実験とは異なった。これは、Cr の影響によって AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 の割合が変化し、結果として核生成する多形が変化した可能性を示している。本研究で観察された液体状粒子が、加熱溶融によって得られる融液と同一のものとして扱ってよいのかは明らかではない。また AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 の割合の温度依存性なども不明だ。非結晶中のみ安定に存在する AlO_5 の赤外スペクトルも不明であり、本研究でこれ以上詳細な議論は行えない。しかし、本研究を始め、気相や溶液からの核生成を経て生成することが知られる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は 25-50% の AlO_4 四面体で構成されており、^{22,37} AlO_6 八面体のみから構成される $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べより低い活性化エネルギーで核生成できることが推察される。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の核生成に必要なより高い活性化エネルギー障壁を乗り越えるには、より高温、つまり低過冷却状態で核生成する必要があり、核生成の待ち時間も長くなる。気相からの均質核生成過程で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成するには、核生成直後の液体状粒子が高温で保たなければならない。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の核生成について、次章でより詳細に議論する。

5.3.6. 二段階核生成過程の一般性

均質核生成のエネルギー障壁を乗り越えるためには、非常に大きな過飽和が必要になる。高過飽和蒸気中では、臨界核サイズが小さくなり、数個から十数個になる。このサイズは複数の難揮発性物質 (Al_2O_3 ²⁵, TiO_2 ⁶⁷, ZrO_2 ⁶⁸) について、非結晶相と結晶相の安定相のクロスオーバーが起こるナノメートルサイズよりも桁で小さい。非結晶ナノ粒子の熱力学的な安定性は、多くの物質で未知であるが、難揮発性物質の結晶相が、気相から直接核生成するケースは、仮に存在したとしても稀であることが推察される。低過飽和条件でのレナード-ジョーンズ粒子のモンテカルロシミュレーションでは、気相からの核生成が二段階過程を経ておこることが示されている。⁶⁹ 一方、氷については核生成温度が下がる、より高過飽和な環境では直接結晶相が生成することが示唆されている。^{17,18} 本研究では極端に過飽和度が高い条件で実験が行われているにも関わらず、核生成が二段階過程を経ていることが示された。このことは、本研究よりも過飽和度が低い条件で進行する、工業的なナノ粒子合成手法や、宇宙での高温凝縮ダストの生成過程における核生成が二段階過程であることを示している。さらに、溶液中の塩、^{8,70} 有機物、¹⁰ タンパク質、^{12,13} コロイド系^{14,15} などで観察される核生成過程とも共通している。本研究は気相から核生成が二段階プロセスであることを言及した、初めての報告である。

5.4. 結論

その場赤外スペクトル測定法により、高過飽和気相中で Al_2O_3 の均質核生成が二段階過程を経て進むことを明らかにした。第一段階では液体状粒子が、融点よりも低温で核生成する。その際の臨界核サイズは分子数十個以下であり、核生成後は 10^{-3} s で数十ナノメートルまで成長する。それに伴って、材料となる気相中の分子はすぐさま使い果たされる。液体状粒子は蒸発源周りの対流に乗って上昇し、非接触状態のまま冷却される。冷却過程で、液体状粒子は ~ 0.1 s 以下で結晶化する。液体状粒子を融液と同様に扱うならば、冷却に伴う過冷却度の増大によって液滴中で結晶化が起こると解釈できる。液体状粒子中での結晶化は、最終的な結晶多形に関わらず一段階で進む。高温と

長い待ち時間が求められる固相-固相転移は本実験系では起こらない。これらの結果は、前章までの Mg_2SiO_4 , TiO_2 の核生成実験で測定された結果と整合的だ。第一段階で気相から核生成する液体状粒子は、最終生成物である結晶の多形、形、化学組成などに対し決定的な影響を与える。そのため、工業的な物質合成、星周環境でのダスト凝縮、星間空間での化学進化などの幅広い分野にとって、本研究の知見は有用である。

5. 5. 参考文献

- (1) Ishizuka, S.; Kimura, Y.; Yamazaki, T.; Hama, T.; Watanabe, N.; Kouchi, A. Two-Step Process in Homogeneous Nucleation of Alumina in Supersaturated Vapor. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (23), 8732–8741.
- (2) Chung, S.-Y.; Kim, Y.-M.; Kim, J.-G.; Kim, Y.-J. Multiphase Transformation and Ostwald's Rule of Stages during Crystallization of a Metal Phosphate. *Nat. Phys.* **2009**, 5 (1), 68–73.
- (3) Van Driessche, A. E. S.; Benning, L. G.; Rodriguez-Blanco, J. D.; Ossorio, M.; Bots, P.; Garcia-Ruiz, J. M. The Role and Implications of Bassanite as a Stable Precursor Phase to Gypsum Precipitation. *Science* **2012**, 336 (6077), 69–72.
- (4) Nielsen, M. H.; Aloni, S.; De Yoreo, J. J. In Situ TEM Imaging of CaCO_3 Nucleation Reveals Coexistence of Direct and Indirect Pathways. *Science*. **2013**, 218 (2004), 213–218.
- (5) Baumgartner, J.; Dey, A.; Bomans, P. H. H.; Le Coadou, C.; Fratzl, P.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Faivre, D. Nucleation and Growth of Magnetite from Solution. *Nat. Mater.* **2013**, 12 (4), 310–314.
- (6) Gary, D. C.; Terban, M. W.; Billinge, S. J. L.; Cossairt, B. M. Two-Step Nucleation and Growth of InP Quantum Dots via Magic-Sized Cluster Intermediates. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (4), 1432–1441.
- (7) Loh, N. D.; Sen, S.; Bosman, M.; Tan, S. F.; Zhong, J.; Nijhuis, C. A.; Král, P.; Matsudaira, P.; Mirsaidov, U. Multistep Nucleation of Nanocrystals in Aqueous Solution. *Nat. Chem.* **2016**, No. October, 1–10.
- (8) Bera, M. K.; Antonio, M. R. Crystallization of Keggin Heteropolyanions via a Two-Step Process in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7282–7288.
- (9) Parveen, S.; Davey, R. J.; Dent, G.; Pritchard, R. G. Linking Solution Chemistry to Crystal Nucleation: The Case of Tetrolic Acid. *Chem. Commun.* **2005**, No. 12, 1531–1533.
- (10) Harano, K.; Homma, T.; Niimi, Y.; Koshino, M.; Suenaga, K.; Leibler, L.; Nakamura, E. Heterogeneous Nucleation of Organic Crystals Mediated by Single-Molecule Templates. *Nat. Mater.* **2012**, 11 (10), 877–881.
- (11) Sun, C.; Xue, D. IR Spectral Study of Mesoscale Process during Urea Crystallization from Aqueous Solution. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15 (6), 2867–2873.
- (12) Vekilov, P. G. Nucleation of Crystals in Solution. *Nanoscale* **2010**, 2, 2346–2357.

- (13) Sleutel, M.; Van Driessche, A. E. S. Role of Clusters in Nonclassical Nucleation and Growth of Protein Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111* (5), E546–E553.
- (14) Zhang, T. H.; Liu, X. Y. Multistep Crystal Nucleation: A Kinetic Study Based on Colloidal Crystallization. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (50), 14001–14005.
- (15) Savage, J. R.; Dinsmore, A. D. Experimental Evidence for Two-Step Nucleation in Colloidal Crystallization. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (19), 15–18.
- (16) Peng, Y.; Wang, F.; Wang, Z.; Alsayed, A. M.; Zhang, Z.; Yodh, A. G.; Han, Y. Two-Step Nucleation Mechanism in Solid-Solid Phase Transitions. *Nat. Mater.* **2014**, *14* (January), 1–16.
- (17) Peeters, P.; Gielis, J. J. H.; Van Dongen, M. E. H. The Nucleation Behavior of Supercooled Water Vapor in Helium. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (12), 5647–5653.
- (18) Bauerecker, S.; Wargenau, A.; Schultze, M.; Kessler, T.; Tuckermann, R.; Reichardt, J. Observation of a Transition in the Water-Nanoparticle Formation Process at 167 K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (13), 134711, 1–6.
- (19) Ostwald, W. Studien Über Die Bildung Und Umwandlung Fester Körper. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1897**, *22*, 289–302.
- (20) Yuge, R.; Nihey, F.; Toyama, K.; Yudasaka, M. Preparation and Characterization of Newly Discovered Fibrous Aggregates of Single-Walled Carbon Nanohorns. *Adv. Mater.* **2016**, 7174–7177.
- (21) Bromley, S. T.; Goumans, F.; Herbst, E.; Jones, A.; Slater, B. Challenges in Modelling the Reaction Chemistry of Interstellar Dust. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (35), 18623–18643.
- (22) Levin, I.; Brandon, D. Metastable Alumina Polymorphs : Crystal Structures and Transition Sequences. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (8), 1995–2012.
- (23) Gangwar, J.; Gupta, B. K.; Tripathi, S. K.; Srivastava, A. K. Phase Dependent Thermal and Spectroscopic Responses of Al₂O₃ Nanostructures with Different Morphogenesis. *Nanoscale* **2015**, *7* (32), 13313–13344.
- (24) McHale, J. M. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science* **1997**, *277* (5327), 788–791.
- (25) Tavakoli, A. H.; Maram, P. S.; Widgeon, S. J.; Rufner, J.; Van Benthem, K.; Ushakov, S.; Sen, S.; Navrotsky, A. Amorphous Alumina Nanoparticles: Structure, Surface Energy, and Thermodynamic Phase Stability. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (33), 17123–17130.
- (26) Harvey, J.; Matthews, H. I.; Wilman, H. Crystal Structure and Growth of Metallic or Metallic-Oxide Smoke Particles Produced by Electric Arcs. *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *30*, 113–123.
- (27) McPherson, R. Formation of Metastable Phases in Flame- and Plasma-Prepared Alumina. *J. Mater. Sci.* **1973**, *8* (6), 851–858.

- (28) Yatsui, K.; Yukawa, T.; Grigoriu, C.; Hirai, M.; Jiang, W. Synthesis of Ultrafine γ -Al₂O₃ Powders by Pulsed Laser Ablation. *J. Nanoparticle Res.* **2000**, 2 (1), 75–83.
- (29) Pan, C.; Chen, S. Y.; Shen, P. Laser Ablation Condensation, Coalescence, and Phase Change of Dense γ -Al₂O₃ Particles. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (48), 24340–24345.
- (30) Kumar, P. M.; Balasubramanian, C.; Sali, N. D.; Bhoraskar, S. V.; Rohatgi, V. K.; Badrinarayanan, S. Nanophase Alumina Synthesis in Thermal Arc Plasma and Characterization: Correlation to Gas-Phase Studies. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **1999**, 63 (3), 215–227.
- (31) Kurumada, M.; Koike, C.; Kaito, C. Laboratory Production of α and γ Alumina Grains and Their Characteristic Infrared Spectra. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2005**, 359 (2), 643–647.
- (32) Dragoo, A. L.; Diamond, J. J. Transitions in Vapor-Deposited Alumina from 300 Degree to 1200 Degree. *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, 50 (11), 568–574.
- (33) Kato, M. Preparation of Ultrafine Particles of Refractory Oxides by Gas-Evaporation Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, 15 (5), 757–760.
- (34) Ayyub, P.; Chandra, R.; Taneja, P.; Sharma, A. K.; Pinto, R. Synthesis of Nanocrystalline Material by Sputtering and Laser Ablation at Low Temperatures. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2001**, 73 (1), 67–73.
- (35) Levi, C. G.; Jayaram, V.; Valencia, J. J.; Mehrabian, R. Phase Selection in Electrohydrodynamic Atomization of Alumina. *J. Mater. Res.* **1988**, 3 (5), 969–983.
- (36) Pecharromás, C.; Sobrados, I.; Iglesias, J. E.; González-Carreño, T.; Sanz, J. Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (30), 6160–6170.
- (37) Kovarik, L.; Bowden, M.; Genc, A.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F.; Kwak, J. H. Structure of δ -Alumina: Toward the Atomic Level Understanding of Transition Alumina Phases. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (31), 18051–18058.
- (38) Kovarik, L.; Bowden, M.; Shi, D.; Washton, N. M.; Andersen, A.; Hu, J. Z.; Lee, J.; Szanyi, J.; Kwak, J.-H.; Peden, C. H. F. Unraveling the Origin of Structural Disorder in High Temperature Transition Al₂O₃: Structure of θ -Al₂O₃. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (20), 7042–7049.
- (39) Tartaj, P.; Tartaj, J. Microstructural Evolution of Iron-Oxide-Doped Alumina Nanoparticles Synthesized from Microemulsions. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (2), 536–541.
- (40) Castro, R. H. R.; Ushakov, S. V.; Gengembre, L.; Gouvêa, D.; Navrotsky, A. Surface Energy and Thermodynamic Stability of γ -Alumina: Effect of Dopants and Water. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (7), 1867–1872.
- (41) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Bohren, C. F., Huffman, D. R., Eds.; John Wiley & Sons.: New York, United States, 1983.

- (42) Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Posch, T.; Koike, C.; Ferguson, J. W. Morphological Effects on IR Band Profiles: Experimental Spectroscopic Analysis with Application to Observed Spectra of Oxygen-Rich AGB Stars. *Astron. Astrophys.* **2009**, *501*, 251–267.
- (43) Takigawa, A.; Tachibana, S.; Huss, G. R.; Nagashima, K.; Makide, K.; Krot, A. N.; Nagahara, H. Morphology and Crystal Structures of Solar and Presolar Al_2O_3 in Unequilibrated Ordinary Chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *124*, 309–327.
- (44) Zeidler, S.; Posch, T.; Mutschke, H. Optical Constants of Refractory Oxides at High Temperatures. *Astron. Astrophys.* **2013**, *553*, A81.
- (45) McPherson, R. The Structure of Al_2O_3 - Cr_2O_3 Powders Condensed from a Plasma. *J. Mater. Sci.* **1973**, *8* (6), 859–862.
- (46) Lam, J.; Amans, D.; Dujardin, C.; Ledoux, G.; Allouche, A.-R. Atomistic Mechanisms for the Nucleation of Aluminum Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (33), 8944–8949.
- (47) Tanaka, K. K.; Yamamoto, T.; Kimura, H. Low-Temperature Crystallization of Amorphous Silicate in Astrophysical Environments. *Astrophys. J.* **2010**, *717* (1), 586–596.
- (48) Navrotsky, A. Thermodynamic Properties of Minerals. *Miner. Phys. Crystallogr. A Handb. Phys. Constants* **1995**, No. 1, 18–28.
- (49) Kimura, Y.; Tsukamoto, K. Interferometric Observation of Temperature Distributions in the Smoke Experiment. *J. Jpn. Microgravity Appl.* **2011**, *28* (2), 9–12.
- (50) Kimura, Y.; Miura, H.; Tsukamoto, K.; Li, C.; Maki, T. Interferometric In-Situ Observation during Nucleation and Growth of WO_3 Nanocrystals in Vapor Phase. *J. Cryst. Growth* **2011**, *316* (1), 196–200.
- (51) Kimura, Y.; Tanaka, K. K.; Miura, H.; Tsukamoto, K. Direct Observation of the Homogeneous Nucleation of Manganese in the Vapor Phase and Determination of Surface Free Energy and Sticking Coefficient. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (6), 3278–3284.
- (52) Tanaka, K. K.; Tanaka, H.; Yamamoto, T.; Kawamura, K. Molecular Dynamics Simulations of Nucleation from Vapor to Solid Composed of Lennard-Jones Molecules. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (20).
- (53) Diemand, J.; Angéilil, R.; Tanaka, K. K.; Tanaka, H. Large Scale Molecular Dynamics Simulations of Homogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (7), 74309.
- (54) Angéilil, R.; Diemand, J.; Tanaka, K. K.; Tanaka, H. Properties of Liquid Clusters in Large-Scale Molecular Dynamics Nucleation Simulations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (7).
- (55) Castro, R. H. R.; Quach, D. V. Analysis of Anhydrous and Hydrated Surface Energies of Gamma- Al_2O_3 by Water Adsorption Microcalorimetry. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (46), 24726–24733.
- (56) Weber, J. K. R.; Anderson, C. D.; Merkley, D. R.; Nordine, P. C. Solidification Behavior of Undercooled Liquid Aluminum Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78* (3), 577–582.

- (57) Yu, N.; Simpson, T. W.; McIntyre, P. C.; Nastasi, M.; Mitchell, I. V. Doping Effects on the Kinetics of Solid-Phase Epitaxial-Growth of Amorphous Alumina Thin-Films on Sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67 (7), 924–926.
- (58) Seki, J.; Hasegawa, H. Origin of Amorphous Interstellar Grains. *Prog. Theor. Phys.* **1981**, 66 (3), 903–912.
- (59) Kouchi, A.; Yamamoto, T.; Kozasa, T.; Kuroda, T.; Greenberg, J. M. Condition for Condensation and Preservation of Amorphous Ice and Crystallinity of Astrophysical Ices. *Astron. Astrophys.* **1994**, 290, 1009–1018.
- (60) Chase, M. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr. 9* **1998**, 1952.
- (61) Paradis, P. F.; Ishikawa, T. Surface Tension and Viscosity Measurements of Liquid and Undercooled Alumina by Containerless Techniques. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **2005**, 44 (7 A), 5082–5085.
- (62) Landron, C.; Hennet, L.; Jenkins, T. E.; Greaves, G. N.; Coutures, J. P.; Soper, A. K. Liquid Alumina: Detailed Atomic Coordination Determined from Neutron Diffraction Data Using Empirical Potential Structure Refinement. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86 (21), 4839–4842.
- (63) Ansell, S.; Krishnan, S.; Weber, J. K. R.; Felten, J. J.; Nordine, P. C.; Beno, M. A.; Price, D. L.; Saboungi, M. Structure of Liquid Aluminum Oxide. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (3), 464–466.
- (64) Skinner, L. B.; Barnes, A. C.; Salmon, P. S.; Hennet, L.; Fischer, H. E.; Benmore, C. J.; Kohara, S.; Weber, J. K. R.; Bytchkov, A.; Wilding, M. C.; Parise, J. B.; Farmer, T. O.; Pozdnyakova, I.; Tumber, S. K.; Ohara, K. Joint Diffraction and Modeling Approach to the Structure of Liquid Alumina. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, 87 (2), 53–58.
- (65) Tarte, P. Infra-Red Spectra of Inorganic Aluminates and Characteristic Vibrational Frequencies of AlO_4 Tetrahedra and AlO_6 Octahedra. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1967**, 23 (1963), 2127–2143.
- (66) Morterra, C.; Magnacca, G. A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, as Studied by Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species. *Catal. Today* **1996**, 27 (3–4), 497–532.
- (67) Zhang, H.; Chen, B.; Banfield, J. F.; Waychunas, G. A. Atomic Structure of Nanometer-Sized Amorphous TiO_2 . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, 78 (21), 1–12.
- (68) Pitcher, M. W.; Ushakov, S. V.; Navrotsky, A.; Woodfield, B. F.; Li, G.; Boerio-Goates, J.; Tissue, B. M. Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88 (1), 160–167.
- (69) Van Meel, J. A.; Page, A. J.; Sear, R. P.; Frenkel, D. Two-Step Vapor-Crystal Nucleation Close below Triple Point. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129 (20).

- (70) Chakraborty, D.; Patey, G. N. How Crystals Nucleate and Grow in Aqueous NaCl Solution. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4 (4), 573–578.

第6章 微小重力下でのアルミナ (Al_2O_3) の核生成実験

6.1. はじめに

晩期型巨星は星間空間への主なダストの供給源のひとつであり、星周環境でのダスト形成は星間空間での化学進化初期過程の鍵を握っている。これまで、星周ダストシェルの内縁部は中心星の半径に対して数倍の距離のところにあると考えられてきた。¹しかし、近年の電波干渉計による観測で、複数の AGB 星周ダストシェルの内縁部が星の半径に対して二倍以下の距離に位置することが示された。²同時に、可視光の散乱特性から $\sim 300\text{ nm}$ という非常に大きなダストの粒径が予測されている。内縁部は高温であり、昇華に耐えうる物質は限られる。また、可視光の吸光度の高い物質は中心星からの輻射圧によって飛ばされてしまう。アルミナ (Al_2O_3) ナノ粒子は中心星からの熱による昇華、および輻射圧に耐えうる鉱物のひとつである。また、 Al_2O_3 ナノ粒子は最初に核生成する物質の最有力候補であり、 Al_2O_3 ナノ粒子の表面にシリケートが不均質核生成するモデルも提案されている。^{3,4}酸素同位体比異常から、AGB 星起源とされるミクロンサイズの Al_2O_3 粒子が始原的コンドライト隕石中から多数見つかっており、⁵ Al_2O_3 粒子が星周環境で生成することを強く支持する。一方、典型的な星周環境を想定すると、ミクロンサイズまで Al_2O_3 粒子が成長するためには 10^5 年という極端に長い時間が必要であり、⁶これは通常のダスト凝縮モデルとは乖離している。成長の第一段階である核生成過程の解明は、モデルとの乖離を補正する鍵である。

また、星周環境に Al_2O_3 粒子が存在することを示すには、赤外スペクトルから直接同定する必要もある。 Al_2O_3 は多くの多形を示し、赤外スペクトルフィーチャーは多形によって異なる (第五章参照)。酸素原子が、六方最密充填に配列する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と面心立方に配列する γ -, δ -, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ では赤外スペクトル形状は劇的に異なる。⁷ブロードな吸収をもつアモルファス、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、赤色巨星や AGB 星の $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ の減光に寄与すると考えられている。⁸⁻¹⁰一方、鋭い吸収をもつと考えられている $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、低質量放出率の AGB 星に観測される $13\text{ }\mu\text{m}$ 未同定バンドの起源物質として提案されている。^{11,12} $13\text{ }\mu\text{m}$ 未同定バンドは、形状からダストに起因することが示唆されており、ダストシェルが光学的に薄い段階で発達するため、最初期に核生成するダストとの関連が指摘されている。^{13,14}ミエ理論を用いて、光学定数から計算された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の赤外スペクトルは、サイズ分布、¹²温度、¹⁵結晶の異方性¹⁶などのパラメータを振ることで $13\text{ }\mu\text{m}$ バンドの再現に成功している。しかし、実験室で測定されている赤外スペクトルは極端にバンド幅が広く、観測スペクトルの半値全幅 (full width at half maximum; FWHM), $0.5\text{-}1.0\text{ }\mu\text{m}$ ¹⁷を全く再現できていない。自由浮遊状態で測定された赤外スペクトルであっても FWHM は $\Delta\lambda = 6.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、計算との乖離が大きい。¹⁸実験室で均質な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子を作ることは容易でなく、計算結果の検証はできていない (第二章参照)。そのため、 $13\text{ }\mu\text{m}$ バンドが同定されたとは言い難いのが現状だ。

地上での均質核生成実験では、安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を合成することはできなかった (第五章参

照). この原因として, 地上では蒸発したガスが対流によって急冷されることが挙げられる. $13\ \mu\text{m}$ バンドの議論を行うためには, AGB 星周のようにガスがゆっくりと冷却される環境で, Al_2O_3 の核生成過程を調べる必要がある. 本研究では, 星周環境を模擬するため, 観測ロケットの弾道飛行で得られる数分間の微小重力環境を利用し, Al_2O_3 の核生成実験を行った. その場赤外スペクトル測定法を用い, 自由浮遊状態の Al_2O_3 ナノ粒子の赤外スペクトルを測定し, $13\ \mu\text{m}$ バンドの同定を試みた.

6. 2. 実験方法

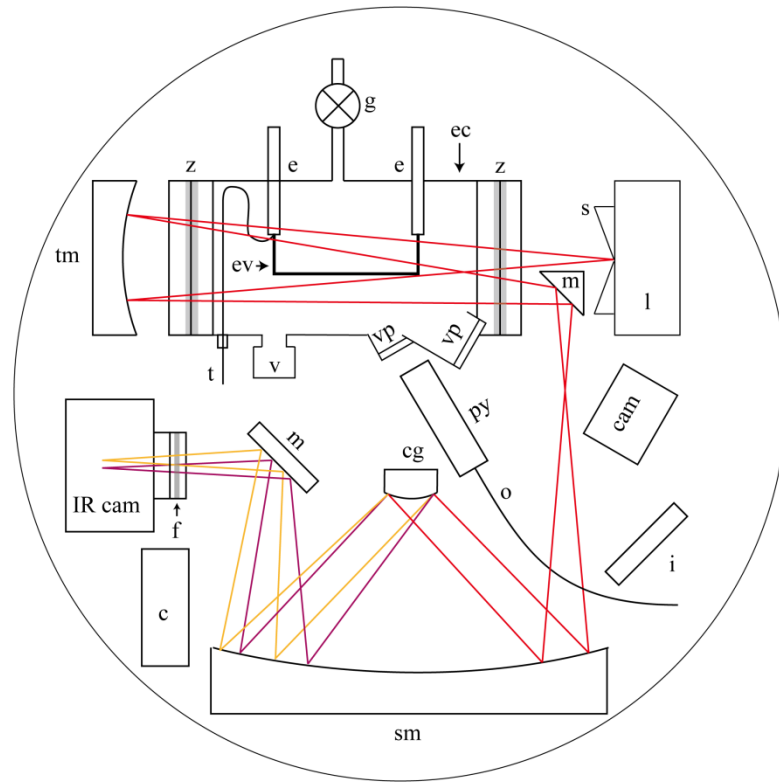


図 6. 1. 円形ベースプレート ($\phi 420\ \text{mm}$) 上に設置した実験チャンバーと, オフナー型の波長分散型赤外分光光度計の光路の模式図. 回折格子(cg) で分光された光が赤外線カメラ (IR cam) 基板上で結像する. Al線が巻かれた長さ67 mm, $\phi 0.2\ \text{mm}$ のTa蒸発源 (ev) を実験チャンバー (ec) 内に太線で示した. その他のラベルは以下の通りである: c, 赤外カメラコントローラー; e, 電極; f, 赤外フィルター; g, ガスライン; i, インターフェイス接続; l, 赤外線光源; m, ミラー; o, 光学ファイバー; s, スリット; t, 熱電対; v, 真空ゲージ; cam, CMOS カメラ; py, 放射温度計; sm, 球面ミラー; tm, トロイダルミラー; va, バルブ; vp, ビューポート; z, ZnSe 製ビューポート.

前章までに赤外スペクトルその場測定の有用性を示してきた。本研究では、実験チャンバーと赤外分光光度計を一对とした実験装置 IRC を開発し、観測ロケット S-520-30 号機に搭載した。地上実験ではフーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) を用いていたが、打ち上げ時の振動、衝撃に耐える分散型の赤外分光光度計を採用した。装置の模式図を図 6. 1, 外観を図 6. 2 に示す。

SiC 棒 (IRH-1, Siliconit Corp.) を電気抵抗加熱し、スリットから射出する光を光源とした。実験チャンバーを通過した赤外光は、凹面鏡で反射し、光源直下の直角プリズムミラーに集光する。赤外光はチャンバー内を往路/復路で 2 回通過するため、実験生成物の柱密度を稼ぐことができる。実験チャンバーのビューポートには 9-14 μm での透過率の高い ZnSe 窓を用いた。反射した光はオフナー

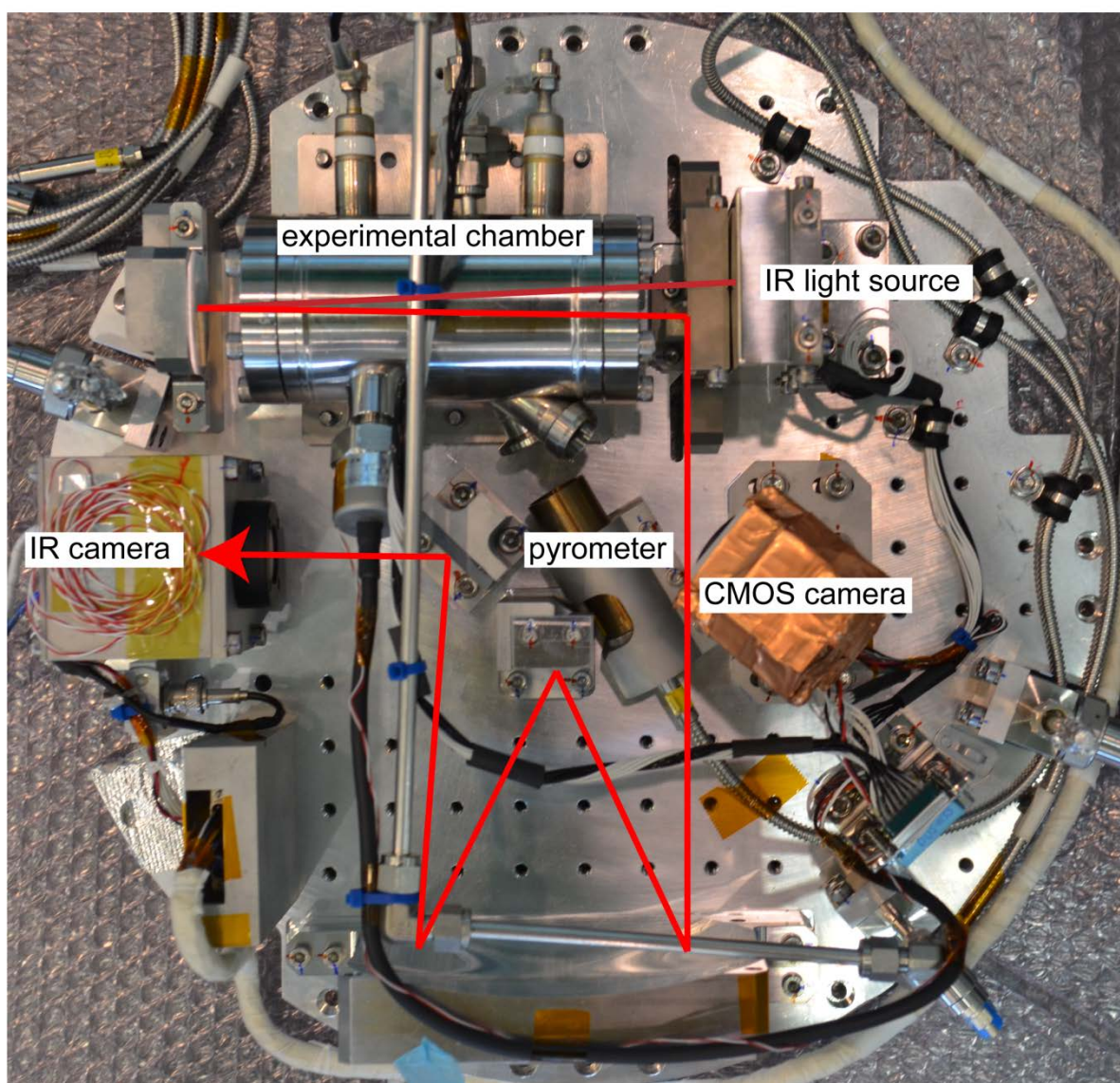


図 6. 2. 円形ベースプレート上に設置した実験チャンバーと、オフナー型の分散型赤外分光光度計の光路の模式図. $\phi 420\text{ mm}$.

型の分散型赤外分光光度計に入射する。分散型赤外分光光度計は球面鏡、回折格子、平面ミラー、赤外線カメラ (C200C, Nippon Avionics Co., LTD) で構成され、検出器アレイ上にスペクトルを結ぶ。検出器アレイの長辺 300 pixel が波長分散方向 $8.0\ \mu\text{m}$ に対応するよう設計し、短辺 240 ピクセルに入射した信号を積算することで赤外スペクトルを得た。検出器アレイ上のピクセルと波長を対応付けるため、ポリスチレン標準試料の赤外スペクトル(吸収帯: $13.7\ \mu\text{m}$)を本分光計と FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 400)でそれぞれ測定した。FT-IR で測定された波長位置と一致するよう、 $13.7\ \mu\text{m}$ 吸収帯の半値幅中心 $13.72\ \mu\text{m}$ から、検出器アレイ上の波長 1 点を決定した。300 pixel が $8.0\ \mu\text{m}$ に対応すると仮定すれば、本実験で得られる赤外スペクトルを $11.2\text{--}19.2\ \mu\text{m}$ に対応付けることができる。ミラーとアレイの距離の位置精度 $\pm 0.2\ \text{mm}$ から、波長の誤差は $\pm 0.02\ \mu\text{m}$ 程度である。検出器アレイによるスペクトル測定の時間間隔は $0.1\ \text{s}$ である。

Al 線 (径 $0.1\ \text{mm}$, 長さ $100\ \text{mm}$, 純度 99.99 %) を Ta 線 (径 $0.2\ \text{mm}$, 長さ $100\ \text{mm}$, 純度 99.95 %) に巻き付け、銅製の電極に接続した。Ta 線はコの字に曲げてあり、光路に沿って $70\ \text{mm}$ の領域に Al 線を均等に巻き付けた。実験チャンバーは、観測ロケットの頭頂部を開くことなくターボ分子ポンプ ($50\ \text{L/s}$) に接続できる。打ち上げ直前まで $1.0 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 以下で排気した後、 O_2 (純度 99.9%), Ar (純度 99.9999%) ガスを封入した。 $2.0 \times 10^3\ \text{Pa}$ まで O_2 ガスを封入した後に、全圧が $4.0 \times 10^4\ \text{Pa}$ に到達するまで Ar ガスを導入した。ガス圧は隔膜真空計 (GM-1000, ULVAC Kiko Inc.) で測定した。実験チャンバー内部の模式図を図 6.3 に示す。

搭載直前の実験装置の外観写真を図 6.4 に示す。IRC の他に、実験チャンバーとマッハツェンダー型干渉計を一对とした実験装置が二組搭載されており、うち一つは IRC と同じ条件で実験を行った。

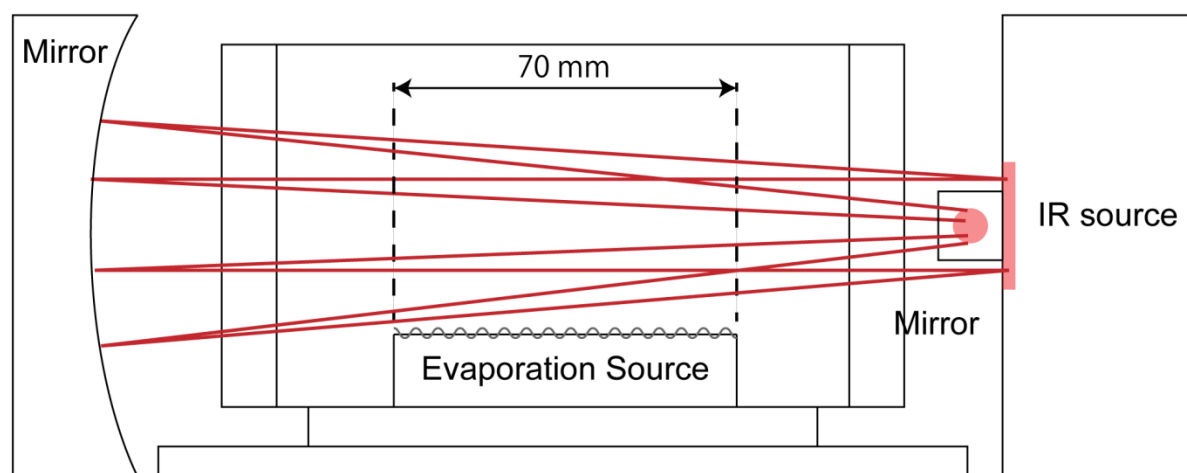


図 6.3. 実験チャンバー内部の模式図。光源から射出した赤外光は、実験チャンバーを通過し、球面ミラーで反射し、再び実験チャンバーを経て平面ミラーに集光する。ミラーに当たった光は紙面手前側へ反射され、分散型赤外分光光度計へ入射する。



図 6. 4. 搭載実験装置メイン部外観. 上から二段は, 実験チャンバーとマッハツェンダー型干渉計を一对とした実験装置が搭載されており, 三段目に IRC が搭載されている. 加速度計が二段目に設置されている.

観測ロケット S-520-30 号機は 2015 年 9 月 11 日 20 時 00 分 00 秒 (日本標準時) に内之浦宇宙空間観測所から上下角 78 度で打ち上げた. 実験中のチャンバー内部の圧力変化は, 圧力計 (HAV-60KP-V; Sensez Co.) を用いて記録した. 重力加速度の変化を, ベースプレート二段目に設置した加速度計 (Model 2470-002; Silicon Designs Inc.) で測定した. 図 6. 5 に圧力と重力の時間変化を示した. 打ち上げ後 50 秒に赤外スペクトル測定実験用のバックグラウンド測定を開始した. 同 90 秒後に直流電圧を徐々にかけ始め, 蒸発源を電気抵抗加熱し, 実験物質である Al を蒸発させた. 蒸発源温度は放射温度計 (ISQ5-LO, Hazama Sokki Co.) でモニターした. また, 蒸発源と銅電極の接続部の温度を K 熱電対で測定した. 蒸発の様子は CMOS カメラ (MS-M33WT3, Moswell) で観察し, 打ち上げから 97-100 秒の時点で蒸発源が焼き切れるところの確認された. その後, ロケットは 283 秒に最高高度 312km に達した後, 内之浦南東の海上に予定通り落下した.

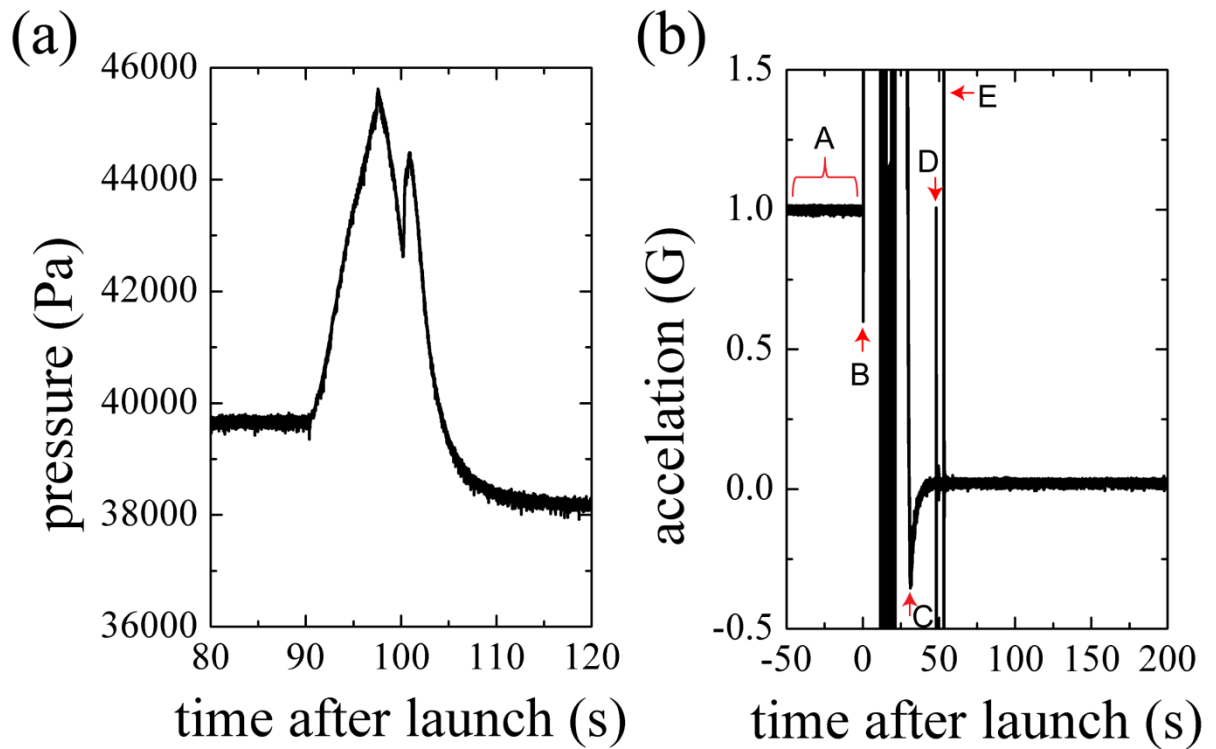


図 6.5. 打ち上げ時刻を 0 s としたときの, (a) 核生成実験前後のチャンバー内の圧力変化. 90-105 s の間に圧力変化が見られ, 実験終了後には圧力が減少する. (b) 打ち上げ 50 秒前から 200 秒までの重力加速度. A; 打ち上げ前, B; 打ち上げ, C; エンジン鎮火, D; ヨーヨーによるデスピン, E; ノーズコーン開頭と, 燃料切り離しに伴う重力加速度の変化.

6.3. 結果と考察

打ち上げ後 90-115 秒の間に, 赤外スペクトルの形状の時間変化が測定された. 赤外スペクトルの形状から複数の段階に分類した. 各ステージの平均化した赤外スペクトルを図 6.6 に示す.

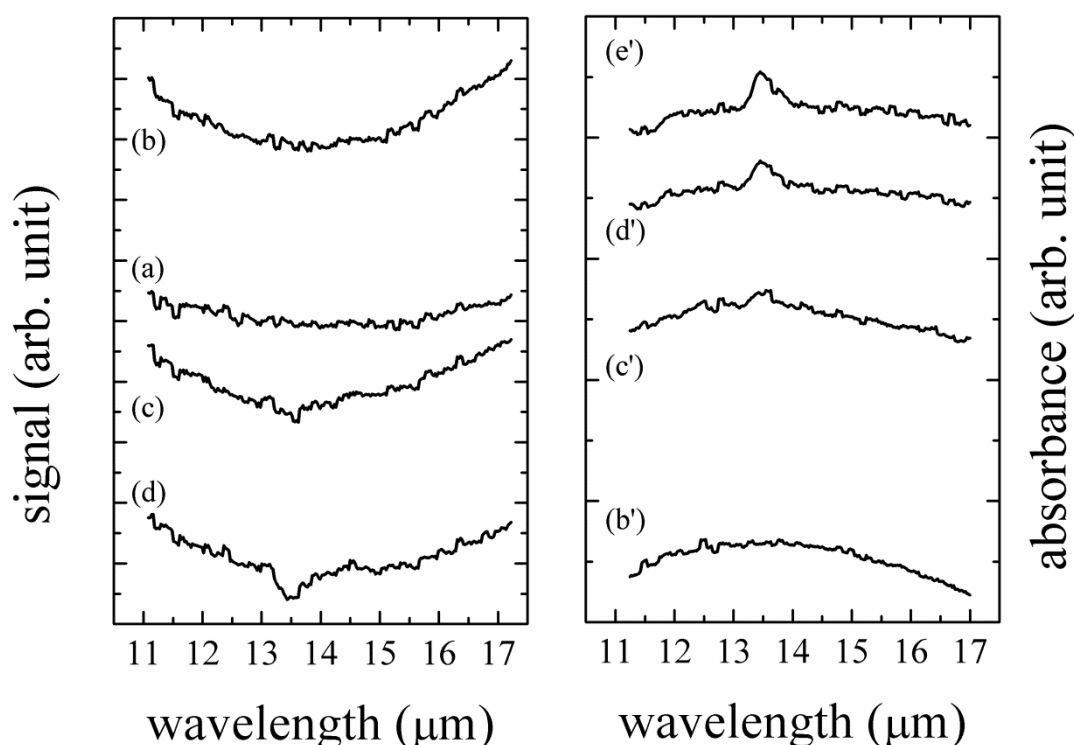


図 6. 6. (左) 打ち上げ後 (a) 92.4-96.5, (b) 97.6-100.2, (c) 103.0-104.5, (d) 105.6-109.7 秒で積算した赤外スペクトル. 縦軸は信号強度で, ベースラインの変動が見られた. オフセットはしていない. (右) 92.4-96.5 秒のスペクトル (a) をバックグラウンドとして, 吸光度を計算した赤外スペクトル. (b')-(d') (b)-(d) に対応する吸光度. 13.5-6 μm に現れた (d') の吸光帯は数十秒間残った. (e') 109.9-114.0 秒の赤外スペクトル.

打ち上げ後 92.4-96.5 秒の赤外スペクトル 32 点を積算し, バックグラウンドとした (図 6. 6a). 96.5-97.4 秒の赤外スペクトルは, バックグラウンドスペクトルと同じ形をしていたが, ベースラインの上昇が見られたため, 除外した. 打ち上げ後 97.6-100.2 秒の蒸発直後の赤外スペクトルには 12-13 μm 付近にピークを持つブロードな膨らみが見られる (図 6. 6b). 打ち上げ後 100.2-103.0 秒の赤外スペクトルは, 極端に変形しており, ベースラインも大きく変動したため, 図示していない. 焼切れた蒸発源が漂っているのが CMOS カメラで確認されたことから (図 6. 7), この変動は高温のフラグメントが光路に侵入したためと考えられる. 103.0 秒以降, 同様なベースラインの変動は見られない. 打ち上げ後 103.0-104.5 秒の赤外スペクトル (図 6. 6c) と, 打ち上げ後 97.6-100.2 秒の赤外スペクトルを比較すると, ベースライン全体は減衰しているが, 赤外スペクトルの形状は一致している. 打ち上げ後 104.0 秒から 13.5-6 μm に鋭い吸収が現れる. この吸収は数十秒間, 変化しなかった. 各時間のスペクトル (F) とバックグラウンドスペクトル (F_{BG}) から, 打ち上げ前に光源を隠して測定したバックグラウンドスペクトル (F_{bl}) を差し引き, サンプルの吸光度を計算した;

$$A = -\ln\left(\frac{F-F_{bl}}{F_{BG}-F_{bl}}\right)$$

各ステージで積算した吸光スペクトルを図 6. 6 (右) に示した. 13.5-6 μm の鋭い吸収に先立って, ブロードな盛り上がりが見られる. スペクトルの形状は非結晶 Al_2O_3 ナノ粒子に一致する (第五章参照). しかし, 吸収帯は測定された波長ほぼすべてをカバーしているため, ベースラインがシフトしているだけである可能性を除外しない. 図 6. 6d から, 13.5-6 μm の吸収帯の FWHM は 0.5-0.6 μm であった. 蒸発源が焼切れたため, その際に Ta 金属が蒸発している可能性はあるが, チャンバー内の酸素は, Al との反応に使われ, すでに枯渇しているために Ta 酸化物は生成しない. 航空機のパラボリックフライトを用いた, 微小重力下で

の Al_2O_3 の核生成実験で, 回収試料中に Ta 金属の生成が確認された. 金属は中間赤外領域に特徴的な吸収を示さない. よって, 13.5-6 μm の吸収は Al_2O_3 に因る. 臨界核サイズに達した Al_2O_3 は, 数十ナノメートルスケールまで 10^{-3} 秒で成長する (第五章参照). 酸素に富む AGB 星周に観測される 13 μm 未同定バンドと, 同程度の FWHM を持つ赤外スペクトルが Al_2O_3 ナノ粒子で再現されたのは初である. Al_2O_3 ナノ粒子の赤外スペクトルの形状は, 多形に強く依存する. 準安定相である γ -, δ -, θ - Al_2O_3 ナノ粒子は 12 μm 付近にピーク波長をもち, かつ 10-20 μm に吸収帯が広がっており, 13.5-6 μm の吸収帯とは一致しない. ピーク波長位置, FWHM が一致する唯一の候補が α - Al_2O_3 ナノ粒子である. 自由浮遊状態での赤外スペクトル測定は, 赤外スペクトル形状への媒質の効果が除ける. 過去に自由浮遊状態で測定された赤外スペクトルは, FWHM が観測スペクトルよりも広く, 粒子の形態やサイズの不均質性, 凝集の影響が指摘されている.¹⁸ 一般に, 粒子の均質性が高くなることでバンド幅は狭くなる. 微小重力下では温度, 圧力条件がより均質な環境からナノ粒子が生成するため, 生成したナノ粒子のサイズ, 形, 結晶性などの均質性が高くなると推測される. これらの条件によって, 先行研究よりも細い吸収帯が測定できたと推測される. 酸素に富む AGB 星周に観測される 13 μm 未同定バンドの多くは, 12.5-13.0 μm にピークを持つ.¹⁷ 本研究で測定されたピーク波長位置が, 13 μm 未同定バンドに比べ長波長側へシフトしていることは温度¹⁵や結晶の異方性¹⁶によって, 説明できる. しかし, 試料を回収し, 分析できていない本研究ではこれ以上の議論は行わない.

本研究では, 地上での核生成実験では見られなかった α - Al_2O_3 が生成したことが強く示唆される.

Al_2O_3 の核生成は二段階過程を経て進むことを示した (第五章参照). 第一段階では, Al_2O_3 の融点 (2327 K) よりも低い温度で, 液体状粒子が気相から核生成する. Al_2O_3 は数ナノメートルのサイズに成長するまでは非結晶相が安定相であり, 微小重力下であっても, 液体状粒子として核生成が起これと考えられる.¹⁹ 第二段階では, 液体状粒子から結晶が核生成する. 液体状粒子がメルトと同様に扱えると仮定すれば, 過冷却度の増大が結晶化の駆動力となる. Al_2O_3 メルトは主に四配位,

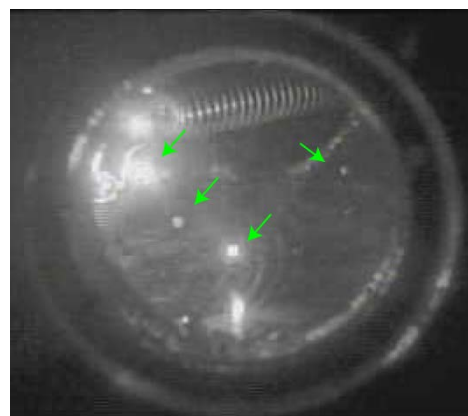


図 6. 6. 打ち上げ後 101.4 秒のチャンバー内部の画像. 焼切れた蒸発源が光ったまま漂っている. 緑の矢印で示した.

五配位, 六配位の AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 から成り, それぞれ 62%, 24%, 2%の割合を取ることが報告されている.²⁰ そのため, AlO_4 を結晶構造に多く含む γ -, δ -, θ - Al_2O_3 の核生成が, AlO_6 のみから成る α - Al_2O_3 の核生成より起こりやすい可能性を第五章で示した. また, 微小重力下では対流が抑えられ, 粒子の拡散が抑えられる結果, 温度はなだらかに低下する. 微小重力下では, 核生成直後の液体状粒子が地上に比べ長時間高温のまま保たれ, ゆっくりと冷却される可能性がある. 高温で結晶の核生成が起これば, 高い活性化エネルギー障壁を乗り越え, α - Al_2O_3 が生成する可能性がある.

古典的核生成理論に因れば, 気相からの均質核生成は過飽和度増大のタイムスケール (τ_{sat}) と, 材料分子衝突のタイムスケール (τ_{coll}) の比 Λ で系を特徴づけることができる;²¹

$$\Lambda = \tau_{\text{sat}} / \tau_{\text{coll}}$$

同じ Λ の値を持つ雰囲気からの均質核生成過程では, 冷却に伴う過飽和度増大のタイムスケールでの成長ユニットの衝突頻度が同じであり, 気相成長に伴う粒子サイズの変化を相似形として扱うことができる. 地上での 10^2 - 10^5 Pa の不活性雰囲気下での核生成実験では $\Lambda \sim 10^{0-2}$ であり, AGB 星周に対して推定されている $\Lambda \sim 10^{3-6}$ とは異なる成長プロセスを辿ることが推測されている. 微小重力下でのガス中蒸発法における Λ は, 蒸気の対流が抑えられ τ_{sat} が増大するため, AGB 星周と同等程度となる.²² 臨界核サイズ, 核生成頻度, サイズ分布とその時間変化の違いは最終的な結晶構造に変化をもたらす可能性がある. 私は, 均質核生成の第一段階である液体状粒子の温度履歴とサイズの変遷が, 微小重力下での核生成と, 生成物の最終的な結晶構造の関係を明らかにする鍵であると考え. 本研究は微小重力下で, 気相から生成するナノ粒子の結晶構造が地上とは異なることを示した初めての報告であり, 宇宙での物質進化過程のみならず, 今後の宇宙利用に一石を投じる成果である.

6. 4. 結論

AGB 星周を模擬した環境で Al_2O_3 の核生成実験を行うため, 観測ロケット S-520-30 号機で実験装置を上空 312 km まで運び, 微小重力下で実験を行った. 酸素雰囲気下で金属 Al を蒸発させ, Al_2O_3 ナノ粒子が生成する過程を, 赤外スペクトルでその場測定した. 生成物は, 13.5-6 μm にピーク波長位置を持ち, FWHM が 0.5-0.6 μm の鋭い吸収を示した. Al_2O_3 多形のうち, 赤外スペクトルの特徴が一致するのは, α - Al_2O_3 のみである. α - Al_2O_3 は低質量放出率の AGB 星に観測される 13 μm 未同定バンドの起源物質として提案されていたが, 観測スペクトルの FWHM ($\Delta\lambda = 0.5$ -1.0 μm) に比べ, 実験室で測定される FWHM ($\Delta\lambda = 6.0$ μm) が 10 倍以上大きかったため, 同定できていなかった. 本研究では観測と同程度の FWHM を示す赤外スペクトルが測定され, 13 μm バンドの起源物質が α - Al_2O_3 であることを強く示唆した. 一方, 地上実験では α - Al_2O_3 は生成しない. 地上での核生成過程と同様, 第一段階で気相から液体状粒子が核生成し, 第二段階で α - Al_2O_3 が液体状粒子中で核生成したと考えられる. 微小重力下では対流が抑えられ, 液体状粒子の経験するサイズ変化が地上と異なる. また, 蒸発源周りの温度場と粒子の拡散速度が異なるため, 液体状粒子の経験する温度変化が地上と異なる. それらの影響で, 第二段階で液体状粒子中に核生成する結晶相が変化し

たと推測される。微小重力下で、気相からの均質核生成を経て生成するナノ粒子の結晶構造が、地上とは異なることを示した初めての報告であり、宇宙での物質進化過程の理解、工業的な微小重力環境の利用などでの発展が期待される。

6. 5. 参考資料

- (1) Habing, H. J. Circumstellar Envelopes and Asymptotic Giant Branch Stars. *Astron. Astrophys. Rev.* **1996**, 7, 97–207.
- (2) Norris, B. R. M.; Tuthill, P. G.; Ireland, M. J.; Lacour, S.; Zijlstra, A. A.; Lykou, F.; Evans, T. M.; Stewart, P.; Bedding, T. R. A Close Halo of Large Transparent Grains around Extreme Red Giant Stars. *Nature* **2012**, 484 (7393), 220–222.
- (3) Kozasa, T.; Sogawa, H. Formation of Al_2O_3 Grains and The 13 Mm Feature in Circumstellar Envelopes of Oxygen-Rich AGB Stars. *Astrophys. Space Sci.* **1997**, 225 (1–2), 437–443.
- (4) Sogawa, H.; Kozasa, T. ON THE ORIGIN OF CRYSTALLINE SILICATE IN CIRCUMSTELLAR ENVELOPES. *Astrophys. J.* **1999**, 516, 33–36.
- (5) Stroud, R. M.; Nittler, L. R.; Alexander, C. M. O. Polymorphism in Presolar Al_2O_3 . *Science* **2004**, 305, 1455–1457.
- (6) Nuth III, J. A.; Wilkinson, G. M.; Johnson, N. M.; Dwyer, M. A Mechanism for the Equilibrium Growth of Mineral Crystals in AGB Stars and Red Giants on 10 5 Yr Timescales. *Astrophys. J.* **2006**, 644 (2), 1164–1170.
- (7) Levin, I.; Brandon, D. Metastable Alumina Polymorphs : Crystal Structures and Transition Sequences. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81 (8), 1995–2012.
- (8) Onaka, T.; de Jong, T.; Willems, F. A Study of M Mira Variables Based on IRAS LRS Observations II. Model Fits and Derived Parameters for 109 Miras. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **1989**, 81, 261–284.
- (9) Onaka, T.; de Jong, T.; Willems, F. . A Study of M Mira Variables Based on IRAS LRS Observations I. Dust Formation in the Circumstellar Shell. *Astron. Astrophys.* **1989**, 218, 169–179.
- (10) Miyata, T.; Kataza, H.; Okamoto, Y.; Onaka, T.; Yamashita, T. A Spectroscopic Study of Dust around 18 Oxygen-Rich Mira Variables in the N Band. I. Dust Profiles. *Astrophys. J.* **2000**, 531, 917–927.
- (11) Speck, A. K.; Barlow, M. J.; Sylvester, R. J.; Hofmeister, A. M. Dust Features in the 10-Mm Infrared Spectra of Oxygen-Rich Evolved Stars. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **2000**, 146 (3), 437–464.
- (12) DePew, K.; Speck, A.; Dijkstra, C. Astromineralogy of the 13 Mm Feature in the Spectra of Oxygen - rich Asymptotic Giant Branch Stars. I. Corundum and Spinel. *Astrophys. J.* **2006**,

640 (2), 971–981.

- (13) Sloan, G. C.; Levan, P. D.; Little-Marenin, I. R. Sources of the 13 Micron Feature Associated with Oxygen-Rich Circumstellar Dust. *Astrophys. J.* **1996**, 463, 310–319.
- (14) Sloan, G. C.; Kraemer, K. E.; Goebel, J. H.; Price, S. D.; Al, S. E. T. Guilt by Association: The 13 Mm Dust Emission Feature and Its Correlation to Other Gas and Dust Features. *Astrophys. J.* **2003**, 594, 483–495.
- (15) Zeidler, S.; Posch, T.; Mutschke, H.; Institut, A.; Jena, F. Optical Constants of Refractory Oxides at High Temperatures Mid-Infrared Properties of Corundum , Spinel , and α -Quartz ,. **2013**, 81, 1–15.
- (16) Takigawa, A.; Tachibana, S.; Nagahara, H.; Ozawa, K. EVAPORATION AND CONDENSATION KINETICS OF CORUNDUM : THE ORIGIN OF THE 13 μ M FEATURE OF OXYGEN-RICH AGB STARS. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2015**, 218 (1), 1–16.
- (17) Posch, T.; Posch, T.; Kerschbaum, F.; Kerschbaum, F.; Mutschke, H.; Mutschke, H.; Fabian, D.; Fabian, D.; Dorschner, J.; Dorschner, J.; Hron, J.; Hron, J. On the Origin of the 13 μ M Feature. A Study of ISO-SWS Spectra of Oxygen-Rich AGB Stars. *Astron. Astrophys.* **1999**, 352, 609–618.
- (18) Tamanai, A.; Mutschke, H.; Blum, J.; Posch, T.; Koike, C.; Ferguson, J. W. Morphological Effects on IR Band Profiles: Experimental Spectroscopic Analysis with Application to Observed Spectra of Oxygen-Rich AGB Stars. *Astron. Astrophys.* **2009**, 501, 251–267.
- (19) Tavakoli, A. H.; Maram, P. S.; Widgeon, S. J.; Rufner, J.; Van Benthem, K.; Ushakov, S.; Sen, S.; Navrotsky, A. Amorphous Alumina Nanoparticles: Structure, Surface Energy, and Thermodynamic Phase Stability. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (33), 17123–17130.
- (20) Landron, C.; Hennet, L.; Jenkins, T. E.; Greaves, G. N.; Coutures, J. P.; Soper, A. K. Liquid Alumina: Detailed Atomic Coordination Determined from Neutron Diffraction Data Using Empirical Potential Structure Refinement. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86 (21), 4839–4842.
- (21) Yamamoto, T.; Hasegawa, H. Grain Formation through Nucleation Process in Astrophysic Al Environment. *Prog. Theor. Phys.* **1977**, 58 (3), 816–828.
- (22) 木村勇氣. 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. 日本結晶成長学会誌 **2012**, 39 (2), 12.

謝辞

本研究を行うにあたって、北海道大学低温科学研究所の木村勇氣准教授には指導教官として、多数のご助言、ご協力を頂きました。深く感謝の意を表します。北海道大学低温科学研究所の香内晃教授、渡部直樹教授、日高宏助教授、大場康弘助教授、羽馬哲也助教授、田中今日子研究員、山崎智也研究員、都丸拓斗さんには、数多くのご助言、ご協力を頂きました。技術補佐員の佐藤理佳子博士、技術部の中坪俊一さん、佐藤陽亮さん、斉藤史明さん、千貝健さん、森章一さん、新堀邦夫さん、秘書の谷口玲子さん、遠藤知子さんには研究のサポートをして頂きました。心より感謝致します。

東京大学大学院天文学専攻の左近樹助教には共同研究者として、天文観測の視点から様々なご助言を頂きました。NASA ゴダード宇宙センターの Joseph A Nuth 博士には、本実験における化学反応について本質的かつ有益なコメントを多数頂きました。この場を借りて感謝致します。S-520-30 号機を用いた微小重力実験にご尽力下さった、宇宙科学研究所の石井信明教授、稲富祐光教授をはじめ、関係者すべての方々に篤く御礼申し上げます。

ご多忙の中、本論文の審査員を引き受けて頂いた北海道大学大学院理学院の小笹隆司教授、北海道大学低温科学研究所の佐崎元教授には深く感謝の意を表します。

本研究は上記の方々のみならず、様々な方のご理解、ご協力なしには完成致しませんでした。改めて感謝致します。