

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分
平成30年3月13日現在

核生成

Nucleation

課題番号：15H05731

木村 勇気 (KIMURA YUKI)

北海道大学・低温科学研究所・准教授



研究の概要

光学的手法による気相からの核生成と透過電子顕微鏡による液相からの核生成の“その場”観察実験で、核生成と前駆体のかかわりを直接的に示すことを目的に研究を推進した結果、核生成は原子や分子が凝集して非晶質状の粒子を形成した後に、その粒子が過飽和（過冷却）となり、結晶化が進む少なくとも二段階で起こることが明らかになった。

研究分野： ナノ領域科学

キーワード： ナノ、透過電子顕微鏡、結晶成長、その場観察、水和層

1. 研究開始当初の背景

“核生成”は原子や分子が集合して粒子を形成する過程であり、生成粒子のサイズや数密度、形、結晶構造などの特徴を決めるため、そのメカニズムの理解は物質形成において決定的に重要である。しかし、19世紀に Gibbs (1876)が熱力学的考察を元に古典的モデルを提唱した後、21世紀の今も核生成の物理、化学過程に関する詳細は理解されていない。最近では実験を元に、pre-nucleation cluster と呼ばれる前駆体や、非晶質相からの相転移、液-液分離経由などの新しい核生成モデルが提案され始め、より複雑化している。

これに対し、溶液セルを用いて核生成過程を透過電子顕微鏡 (TEM) で直接可視化する試みがなされはじめた (Li et al. *Science* 2012; Nielsen et al. *Science* 2014)。この流れの中で我々は、水に代えてイオン液体を溶媒に用いることで、TEM 中で核生成と溶解過程の“その場”観察に成功した (Kimura et al. *JACS*, 2014)。さらに、気相中での核生成実験から表面自由エネルギーや付着確率を決定する手法を確立し、本研究課題へとつながった。

2. 研究の目的

溶液セルを用いた TEM による“その場”観察で、核生成と前駆体のかかわりを直接的に示すことを目的とする。核生成の理解にはナノ領域の物性と水和層がカギと考えている。そこで、気相からの核生成実験と MD 計算でナノ粒子の物理量（表面自由エネルギーと付着確率）を決定し、水和層を作る水と作らな

いイオン液体溶液や気相中での核生成の比較から水和層の役割を解明して、ナノ領域の物性と水和層を考慮した核生成モデルを構築する。

3. 研究の方法

気相から核生成を経てナノ粒子に至る際の温度場と濃度場の計測を多波長高速位相シフト干渉計で、結晶構造を赤外スペクトル“その場”測定法で同定し、ナノ粒子の物理量（表面自由エネルギーと付着確率）や核生成の経路を決めている。また、大規模 MD 計算による核生成の再現と反応経路自動探索法による核生成理論の構築と安定なクラスター構造の導出から、素過程の理解を進めており、実験結果と合わせて核生成モデルの構築に取り組んでいる。TEM を用いた核生成実験では、メゾ領域の核生成過程の可視化に非常に強力な溶液セルを用いた“その場”観察の手法を用い、個々のナノ粒子を相同定まで含めて直接観察している。これらの結果を合わせて、目的を達成する。

4. これまでの成果

気相からの核生成実験では、二波長マッハツェンダー型レーザー干渉計を改良し、赤外スペクトル“その場”測定装置を新規に作製することで、核生成環境や結晶化の全体像を捉えることに成功した。一連の実験により、均質核生成には超高過飽和が必要で、臨界核が原子や分子数個になって初めて核生成が進むことが分かった。ここで、表面自由エネル

ギーはバルクに比べて割合も変化し、付着確率は従来よりも数桁小さく 1%未満の小さな値を取る傾向が見えてきた。また、近年、溶液からの核生成で話題となっている非晶質を経由する核生成過程が、気相からナノ粒子が生成する場合においても同様に起こることが明確になり、世界的に話題となっている多段階の核生成過程が捉えられている。

これまで難しかった、気相から固相までの一連の相変化の MD 計算の手法を確立し、気相から過冷却液滴への核生成に加え、液滴からの結晶化という、多段階核生成過程の再現にも成功した。これは、実験結果と整合的であり、実験と MD 計算の結果が初めて直接比較可能になると共に、本研究課題の目的である、核生成と前駆体のかかわりを直接的に示す成果の一つとなった。

TEM 観察では、個々の粒子が核生成し、成長していく初期過程の“その場”観察に取り組み、リゾチームタンパク質の結晶化において特筆すべき成果が得られた。その結晶化は不規則に密集して結晶化の土台となる粒子（ガラス状粒子）と、その上にゆったりと不規則に集まった後に結晶に変化する粒子（液滴状粒子）の 2 種類の非結晶粒子が促進することを明らかにした。この成果は、本研究課題の目的である、核生成と前駆体のかかわりを直接的に示すもう一つの成果となった。

5. 今後の計画

TEM 中“その場”観察に対応付けられる溶液反応について、近年開発が進む量子化学計算に基づく反応経路自動探索法を用いて水分子を含む系において計算を行うことで、水和/脱水和のプロセスを明らかにできる見通しが立っており、実験と計算の双方において、この点に注力する。

これまでの実験で、結晶化の最大の障壁である脱水和の前に、タンパク質がランダムに集まり、その後の脱水和過程に伴って結晶化が進むという、タンパク質の新たな結晶化過程が見えてきた。非晶質粒子の脱水和による結晶化は、炭酸カルシウムにおいても示唆されているプロセスである。最近、タンパク質の結晶化初期過程に特徴的な欠陥構造が現れることを観察から見出しており、時々刻々と変化する欠陥構造が成長速度や結晶多形の変化を引き起こすことが分かってきた。イオン液体中での核生成の TEM 中“その場”観察実験と合わせ、脱水和（水和層）を考慮した核生成モデルを構築する。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

1. H. Satoh, ***Y. Kimura**, E. Furukawa, Direct TEM Visualization of the Cement Reaction by Colloidal Aggregation of Fumed Silica, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 79-83.

2. ***K. K. Tanaka**, et al., Analyzing Multistep Homogeneous Nucleation in Vapor-to-solid Transition Using Molecular Dynamics Simulations, *Phys. Rev. E*, 96 (2017) 022804 (9pp).
3. T. Yamazaki, ***Y. Kimura**, et al., Two types of amorphous protein particles facilitate crystal nucleation, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114 (2017) 2154-2159.
4. S. Ishizuka, ***Y. Kimura**, et al., Self-Assembly of MoO₃ Needles in Gas Current for Cubic Formation Pathway, *Nanoscale*, 9 (2017) 10109-10116.
5. ***Y. Kimura**, **K. K. Tanaka**, T. Nozawa, S. Takeuchi, **Y. Inatomi**, Pure iron grains are rare in the universe, *Science Advances*, 3 (2017) e1601992 (6pp).
6. ***Y. Kimura**, K. Murayama, T. Yamazaki, T. Maki, Assembling Interferometers and In-Situ Observation of Ambient Environments and Solid-Liquid Interfaces, *Prog. Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62 (2016) 400-403.
7. S. Ishizuka, ***Y. Kimura**, T. Yamazaki, T. Hama, N. Watanabe, **A. Kouchi**, Two-step Process in Homogeneous Nucleation of Alumina in Supersaturated Vapor, *Chem. Mater.*, 28 (2016) 8732-8741.
8. S. Ishizuka, ***Y. Kimura**, T. Yamazaki, In Situ FT-IR Study on the Homogeneous Nucleation of Nanoparticles of Titanium Oxides from Highly Supersaturated Vapor, *J. Crystal Growth*, 450 (2016) 168-173.
9. ***K. K. Tanaka**, H. Tanaka, R. Angéilil, J. Diemand, Reply to "Comment on 'Simple improvements to classical bubble nucleation models' ", *Physical Review*, 94 (2016) 026802 (4pp).
10. ***J. Kawano**, S. Maeda, T. Nagai, The Effect of Mg²⁺ Incorporation on the Structure of Calcium Carbonate Clusters: Investigation by the Anharmonic Downward Distortion Following Method, *PCCP*, 18 (2016) 2690-2698.
11. S. Ishizuka, ***Y. Kimura**, I. Sakon, *In-situ* infrared measurements of free-flying silicate during condensation in the laboratory, *The Astrophysical Journal*, 803 (2015) 88 (6pp). **他. 査読付き論文全 25 報**
12. **木村勇氣**、第 14 回（平成 29 年度）日本学術振興会賞、2018 年 2 月 7 日。
13. **木村勇氣**、第 3 回宇宙科学研究所賞、2017 年 1 月 5 日。
ホームページ等
<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/ykimura/projects.html>