【基盤研究（S）】
理工系（総合理工）

研究課題名　　核生成

北海道大学・低温科学研究所・准教授　　木村（きむら）　勇気（ゆうき）

研究課題番号： 15H05731　研究者番号：50449542
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

【研究の背景・目的】
“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。
本研究では、溶液セルを用いた透過電子顕微鏡（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分子動力学計算でナノ粒子の物理定数（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。

【研究の方法】
TEM中では高真空が必要なので、溶液を用いた研究は従来不可能であった。我々が最近確立した溶液セルを用いたTEM中“その場”観察の手法は、メゾ領域の核生成過程の可視化に最も強力で、我々は、世界でも数少ないグループグループを形成している。これにより、溶液中で形成する個々のナノ粒子を相同定まで含めて直接観察する。ここで、ガス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干渉計（図１）で、結晶構造を赤外スペクトル“その場”測定法で決め、核生成温度（過飽和度）等から構造を特定したナノ粒子の物理定数を決定する。大規模分子動力学計算による核生成の再現や反応経路自動探索による安定クラスター構造から導出した値と比較検証することで、新しい核生成モデルの構築を目指す。

【期待される成果と意義】

光学顕微鏡によるマイクロメートル領域での観察がナノ領域になる点に大きな意義がある。TEM観察では、結晶の成長速度、形、集合、配列、サイズなどが直接観察できるだけでなく、電子回折パターンにより相同定もその場で同時に行える点において、飛躍的な成果が見込める。
イオン液体を溶液成長に用いて、TEMに導入する実験は、世界でも我々だけが行っている。また、TEMによる溶液成長の“その場”観察実験により、結晶が生成する最初期の核生成過程を可視化でき、バイオミネラリゼーションの解明や生体適合材料の作製などに波及効果があると期待できる。

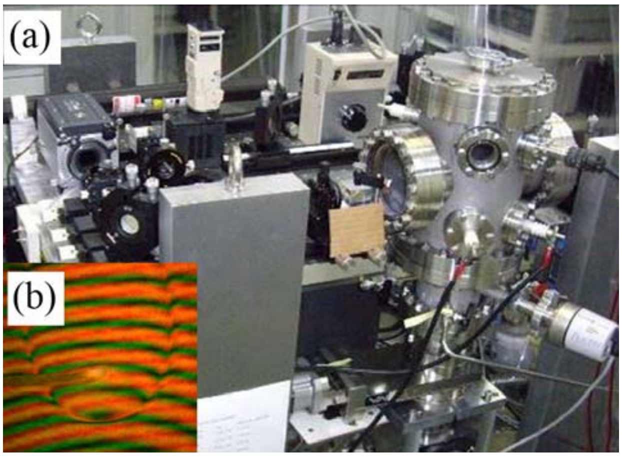

図１　(a) 二波長のレーザーを持つマッハツェンダー干渉計を備えたナノ粒子生成装置と(b)気相からの核生成を捉えた例。核生成により、屈折率が10^{-5}増加した結果、縞が変位している。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】
・Y. Kimura, H. Niinomi, K. Tsukamoto, J., M. García-Ruiz, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 1762-1765.
・Y. Kimura, K. K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 3278–3284.

【研究期間と研究経費】
平成27年度－31年度　134,100千円

【ホームページ等】
http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/