

講演－1

「電子顕微鏡で探る結晶化のしくみ」

講演者： 中室 貴幸 東京大学大学院 特任准教授

座長： 滝山 博志 東京農工大学大学院 教授

《質疑応答》

●質問1

【滝山】

中室先生、ありがとうございます。NaClの核化から始まって、ペプチド、そして多形転移までいろいろなトピックスを紹介していただきました。質疑の時間は十分にありますので、皆さん方から何かご質問があればお受けしたいと思います。いかがでしょうか。

皆さん方が考えていらっしゃる間に私の方から少し質問させていただきます。ご講演を非常に面白くお話を聞かせていただきました。その中で、最初の方に出てきたフローティングアイランド(Floating Island)のところでお尋ねしたいことがあります。今回お示しになられたのは、既に出てきているNaClの上に1層の並びが動いているという状況だったと思うのですけれども、それは1層ではなくて、例えば今回言われているような、 $2 \times 2 \times 2$ のものが乗っかるということでも十分考えられるのでしょうか。

【中室】

ありがとうございます。そのフローティングアイランド概念の一般性はかなり大事だと思うのですが、私はまだそこまでは検証ができていません。例えば簡単にやるとしたら、モンテカルロ計算で $2 \times 2 \times 2$ 程度の3次元の結晶を作ってみた時に、この格子定数がどうなるかを推察してみると、理想的な結晶のイオン間距離である0.282とどれぐらいミスマッチがあるのかで議論できると思います。

現実系をもっと見てみると、例えば溶媒和の影響が重要でしょう。脱溶媒和して結晶表面にイオン対やクラスターが付着すると思うのですけれども、溶媒によって部分的に引っ張られていると想像できます。その結果、イオン間距離は絶対伸びたりするはずですよ。なので、ご指摘された3次元的なクラスターも恐らく結晶表面を拡散しているのではないかと私は想像しています。それはまだ実証しきれていないところなので、まだ課題としてはやるべきところが多いと思っています。

【滝山】 フロートは結構動くのですね。あれは何か一番安定なところを探しているという状況なのですか。

【中室】 それもあると思いますし、大きくなるまで待っているということですね。どうしてもイオン間反発は避けられないものなので、ちょっとでもミスマッチがあると、結晶面に付着したときにイオン反発で絶対に弾かれてしまうのです。ある程度の大きさになるまで、いいところを探しながら育つのを待っているみたい。私らはこれを揺りかご的な感じで、先日の助成金の報告会ときにはお話しさせていただいたのですけれども、そういう動態というのがやはり良質な結晶を作るための鍵ではないかとも思っています。もう少しこの概念については、例えば粒界付近などでも検討したいと思っています。

【滝山】 そうですね。ありがとうございます。他の先生方、いかがでしょうか。

●質問2

【質問者】

貴重なご講演ありがとうございます。非常に複雑な話を分かりやすいアニメーションにさせていただいて、非常に勉強になりました。ありがとうございます。今の滝山先生のご質問の続きにはなりますけれども、後半の方のお話では一旦メルトみたいな状態になって、それからまた次の状態になるという話がありました。その話と先ほどのフローティングの話の整合性というか、それはやはり滝山先生が先ほどお話しした通りに動いているというように捉えた方がいいのか、それとも表面1層の部分がメルトして反対側にまたその結晶に近いものができてというように、同じものではないけれど動いているように見えるということなのか、先生はどのようにお考えでしょうか。

【中室】

ご質問ありがとうございます。動いていると、ご理解いただくのが良いかと思います。先ほどの系だと、基本的には周期を持っているものを前提に計算しているのですけれども、恐らくその近傍にはメルト状態の少し崩れた形というのはあるべきだと考えています。

ですので、おっしゃっていただいたように、一般的なコメントとしてはこのメルトをお話したのですけれども、サイズが小さくなっていくと、結晶周期構造と非周期的な構造の差がエネルギー的な差が曖昧になってきます。そのためナノ物質を考えるときには、周期構造と非周期構造が両方存在し得るものだとして理解していただくのが良いかと思います。その中で、先ほども申し上げたようにくっつく時にやはり結晶になった方がくっつきやすいので、そのときの動態とこの周期・非周期の揺らぎが複雑に絡み合いながら、結晶成長は起こり得るものだというのが、私が今思い描いているイメージです。恐らくどんな現象にも通ずるもの、大なり小なりはあれども、そういうのはあるのかなと思っています。これで回答になっていますか。

【質問者】

ありがとうございます。

●質問3

【質問者】

もう一ついいですか。同じような話ですが、先生が今回いろいろな現象、例えば先ほど8対2の割合でという形で、確率論的にいろいろな発見をされていますけれども、例えば結晶の析出する速度とか、周りでいえば過飽和度みたいな概念が加わったときに、何か現象が変わるようなことは想定されていますでしょうか。

【中室】

ありがとうございます。これは単純にアルミナしか考えていないのですけれども、恐らく外場の影響は効いてくると思います。なぜなら、外場が表面の状態と強く相互作用するからだと思います。例えば溶媒和するとその表面が安定化するなり不安定化するということになるので、そうすると、今回見つけた過渡的な構造揺らぎは大きく影響するでしょう。それこそがやはり結晶学的に、どちらの結晶を作り分けたいとか、それが試行錯誤、トライ&エラーの部分に効いてくると思います。私が言いたいのは、分子の世界で考えてみると、こんな動態が顕在化することです。我々は自然科学に逆らえないのではなくて、まだまだ科学者としてアプローチして制御できる余地があるのではないかと提案できたということで、一つの貢献かと思っています。是非またそういうのを議論させていただければと思います。

【質問者】

ありがとうございます。

●質問4

【質問者】

興味深いユニークな研究をありがとうございました。最初の方でクラスターができて結晶化するというお話があったかと思うのですが、静電作用があつてクラスターができてそれをさらに後押しする形で結晶化が進むのか、静電作用みたいなものはなくてクラスターが生じて最終的に静電作用後は結晶化に至るのか、そういうところに何か知見がありますか。

【中室】

すごく哲学的な質問ですね。卵が先か鶏が先かみたいな感じなのですがけれども、今回はイオン結晶を使っているので、もちろんアプローチするときには静電相互作用が一番影響力が大

きいものだと思います。ですので、今回の系では静電相互作用があるから集合して、その結果、結晶成長が導いていくものかと思います。一方でペプチドは、講演中ではダイマー、トリマー、テトラマーなどいろいろと言ったと思うのですけれども、いろいろなアプローチの仕方で全然相互作用が違い、イオン結晶と異なり静電相互作用で全然効かないので多分後者の影響が効いてきます。やはりその扱うべき化合物によってどちらが先か、接近しやすいのが先かというのはいろいろ変わってくると思うので、それに応じていろいろ考え直す必要があるのではないかと考えています。

●質問5

【質問者】

ご講演、ありがとうございました。ダイヤモンドができる場所なのですが、あれは電子線を当てて、分子が励起状態となって、ダイヤモンドのような安定した別の系に行くという認識でよろしいですか。すみません、一連の流れで聞き逃してしまったところがあったので。

【中室】

すみません、時間の関係上説明を省略しました。基本的にダイヤモンドはオールカーボンなので、末端はどうか知らないですけれども、アダマンタンがただ集合するだけでは生成しません。しがたって、有機分子におけるC-Hは堅い結合なのですけれども、それを切ってあげる必要があります。それが電子線によって今おっしゃっていただいたようにラジカルカチオンを経由して、ラジカルーラジカルカップリングでくっついているのではないかと想定しております。ですので、ダイヤモンドが成長するためには、まず全ての周りのHを取り除いて、きれいに剥がして、それをくっつけてあげる必要があります。それは非常に難しいのですが、電子顕微鏡観察下で、生成過程を実証した研究になります。

【質問者】

電子線を当てたというのもすごく良かったということですか。

【中室】

そうです。電子顕微鏡はまず電子線の効果もあるし、電子線を当てない限りはTEMが見られないというものもあるのですけれども、今回の場合は電子線を当てたから励起が進んで反応が進行了たというように理解していただければと思います。ありがとうございます。

●質問6

【質問者】

もう一ついいですか。前半の方で、NaClの結晶化のところで、外部のその結晶化の推進力というのは、今回、どれくらい変えられるものなののでしょうか。例えば蒸発速度とかどうでしょうか。あとは温度も変えられると思ったのですけれどもいかがでしょうか。

【中室】

今回説明は省略したのですけれども、基本的にCNHの下の方に結晶があって、そこからイオン対が供給されます。したがって、蒸発速度を変えることは非常に難しいです。おっしゃっていただいたように、温度を変えることが一番楽です。温度を変えるとまた違う現象も観察されています。例えば低温にするとカーボンナノホーンが少しずつ壊れてきて見られなくなります。一方で、温度を上げるとカーボンナノホーンがものすごく揺れます。ものすごく揺れると、変な話、マラカスではないのですけれども、中に入っているNaClの結晶がガンガンぶつかって、小さく小さくなっています。ですので、おっしゃっていただいたようなパラメーターの変更は現状では難しいのですけれども、ケースを見ながらそういうのは展開できるのではないかとは思っているところです。

【質問者】

観察しやすさとのバランスを取りながらということですか。

【中室】

そうです。ありがとうございます。

【質問者】

ありがとうございます。

●質問7

【滝山】

他にいかがですか。先生、私からもう1つお尋ねいたします。イータとシータのメルトを介してというお話がありました。われわれが知っているバルク側ですと、例えば固相転移では、固相転移のときのドライビングフォースみたいなもの、何か推進力があるから安定相に変わっていくのではないかなと思うのですが、この場合、推進力というのは、単に結晶化のための推進力が与えられているだけで核発生するときに状態の違うものが出てくるという理解なののでしょうか。

【中室】

はい。今回、本当は温度可変実験をして、110 Kと296 Kで実験を行なっているので、現象の活性化エネルギーを見積もっています。今回省略したのですけれども、ナノサイズにすると、

多形A、B、アモルファス層のエネルギーが近接するというのが一つ言えました。また、現象が2.62 kJ/molぐらいの活性化エネルギーで、これって環境の温度で賄えるレベルでして、それがこのナノの特異性が出てくる。この観点で、先生が想定されている固相—固相転移の描像とは少し違った感じ方をされたのだと考えます。

一方で、このシートとして安定した後はもうずっと安定です。ということは、これで核生成が完了しています。そういうエネルギー的なバランスが今回しっかり議論できていたのですが、すみません、割愛してしまいました。

【滝山】

やはり面白いですね。合成の世界で今、連続フロー合成が流行っているという状況の中で、例えばミリセカンドとかで中間体のところでアタックすれば新しいものができるのではないかという話があって、それを知ってこれを見ると、そのちょうどナノレベルになっている結晶に対して、どちらかの方が半熟卵みたいな状況のところで、何か我々が新しいことをしたら、何か違うものができるという、そういうところにも利用できそうだなと思いました。

【中室】

それが今までだったらシートしかできない。本当だったらアルファができるはずなのですが、今回出てきていないのですけれども、シートで止まっていて温度を下げると、先ほどのゆで卵の状態もしっかり止まることができたというのが一つの実証例です。まず現象として動き得ることを実証して、温度可変することによって、そのエネルギー差を下げてやることによって、それを制御し得ることができたという2度おいしいテーマになっています。そういうのを汲み取っていただいてありがとうございます。

【滝山】

非常に面白いと思いました。他はよろしいですかね。それでは時間が来ていますので。中室先生、本当に今日はありがとうございました。