



結晶形成の瞬間をとらえた！ってどういうこと？



東京大学大学院理学系研究科 化学専攻

写真左から

特任准教授 中室 貴幸

特任准教授 原野 幸治

特別教授 中村 栄一

1. はじめに

中等教育における化学教育の一つの目標は、目で見える巨視的な化学現象の裏にある、原子や分子同士の相互作用を生徒に実感させることであろう。といっても目に見えない分子の存在を実感させるのは簡単な仕事ではないことは、化学教育に携わる我々皆が経験していることである。我々の生活に深く関わる化学は奥行きが深い学問であり、主人公である原子や分子の振る舞いを理解することにより新たな世界が見えてくるはずなのだが、元素の名前や周期表、また分子構造を暗記する、モル計算を正確に行うなどの、成果が目に見える部分に目が行きがちなのは致し方ないのかもしれない。そういう筆者達も中学、高校の時に、酢酸のカルボニル基にエタノールが反応して酢酸エチルができる様子や、ナトリウムイオンと塩化物イオンが次々と集まって食塩の結晶に成長する、などと想像したことはなかった。しかし今や、化学反応の様子をビデオ映像として見るができるのである。図1のQRコードをスマートフォンで読み込んでいただくと、食塩結晶のできる様子を目の当たりにすることができる。巨視的な化学現象の裏にある、原子や分子同士の相互作用を生徒に実感させる新しい教育素材である。

2005年以來、東京大学化学教室で行われてきた研究によれば、イオンが集合して結晶を作る様子のみならず、炭化水素やペプチドなど有機分子が構造を変えたり、化学反応したりする様子を、0.1 nmを超える空間分解能と1ミリ秒レベルの時間分解能の透過電子顕微鏡（透過電顕）を用いて記録し解析することができる。リュミエール兄弟がパリで映画を上映したのが1895年、また20世紀は映像の世紀であったといわれる。21世紀に入った今、原子や分子の映像が化学教育を変える時代が到来した。

結晶ができる瞬間をカメラで捉えた！
Capturing the moment of crystallization!



日本語版



English ver.

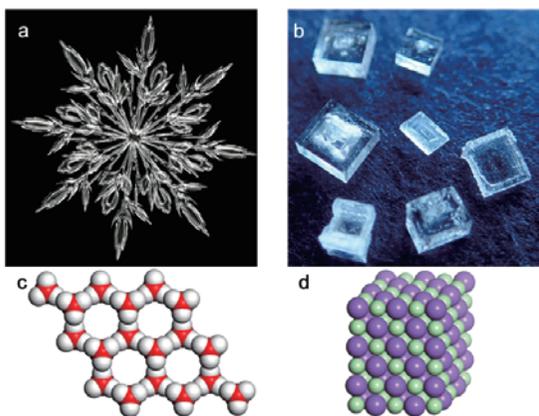
▲図1 NaCl 教育用動画（日英）

2. 結晶について

結晶は、原子や分子が規則正しく配列している固体である。雪の結晶、食塩の結晶など日常生活から理科の実験室まで、見かける光り輝く固体に、皆さんも一度は胸を踊らせたことがあるのではないだろうか（図2 a, b）。透明な溶液から魔法のように突如として現れる結晶は、果たしてどのようにしてできるのだろうか。またではじめの結晶はどのような形をしているのだろうか。このような素朴な疑問を抱いたことがある方は多いのではないだろうか？我々もその一人である。

結晶を研究する学問、結晶学の源流はギリシャ時代にさかのぼるといわれている。アインシュタインらによるブラウン運動の解明などにより、20世紀を迎える頃には原子論の思想が成熟し、それに伴って結晶についての考察は深まった。しかし、原子や分子は我々の目で見ることができない極小な粒子（ $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0.000000001 \text{ m}$ ）であるため、レンズで拡大して観察することが必須であるのだが、可視光では、その波長より小さなものは見ることができない。一つの解決策になったのはレントゲン検査でお馴染みのX

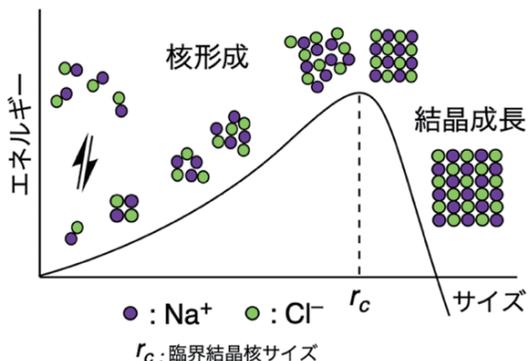
線である。1913年に、可視光よりはるかに短い波長を持つX線を用いるX線結晶構造解析法の開発により、結晶中の原子配列が明らかにされた(図2 c, d)。しかし、一つ一つの原子が集まって結晶を形成する様子を調べるには、その様子を映像として記録、観察する必要がある。それを可能とする科学発展には、更に1世紀の時間が必要だった。



▲図2 結晶と分子モデル図
a) 雪の結晶 b) 食塩の結晶 c) 氷 Ih 相の分子モデル d) 食塩、塩化ナトリウム (NaCl) の分子モデル。赤: 酸素, 白: 水素, 紫: ナトリウム, 緑: 塩素の空間充填モデル。
(※詳細は Web ページのカラーデータをご覧ください。)

3. 結晶化とは

人類が結晶と関わってきた歴史は長く、おそらく有史以前から行われてきた製塩が代表例である。原子や分子が不規則に集まり、次第に結晶へと変換し更に大きく成長する過程が結晶化 (crystallization) であ

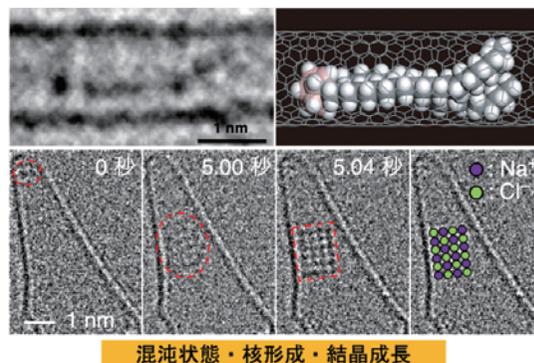


▲図3 結晶化の概念図
分子が集合し、集合体が大きくなり、臨界結晶核サイズ (r_c) で核形成が起こる。生成した結晶核を起点として、我々が目にする結晶へと成長していく。

り、結晶の素である結晶核が最初にできる過程までを核形成 (nucleation)、生じた結晶核が大きくなる過程を結晶成長 (crystal growth) とよぶ (図3)。結晶化は医薬・材料など様々な分野において欠かせない技術であるが、その機構がよく分かっていないために、経験と試行錯誤に頼る面倒なプロセスである。動的な過程を原子レベルで観察することが技術的に困難であったことがその原因である。特に、核形成は確率論的に起きるので制御不能、また微小空間スケール事象であり、それも急速に起こるので、従来の実験手法による観測が困難であった。したがってシミュレーションによる理論研究や、ずっとサイズの大きなコロイド粒子のモデル系を用いた研究が行われてきただけで、原子や分子レベルから結晶化機構を明らかにする決定的な成果が得られていなかった。

4. 結晶形成の瞬間とは？

生命活動から、料理の味付けまで、我々の生活に欠かせない物質である食塩、塩化ナトリウム。この塩を詳細に観察してみると立方体や直方体の結晶になっていることがわかる (図2b)。ナトリウムイオンと塩化物イオンが結びついて直方体の結晶をつくることは、小学校の発展的教材の内容である。しかし、その結晶がどのようにできるのか、それを目にした人はいなかったのである。東京大学化学教室の研究グループは、時々刻々と形を変える有機分子の挙動を、2007年世界で初めて透過電顕を用いて記録した (図4)。その後、研究成果を積み重ね、2021年、塩の結晶が形成

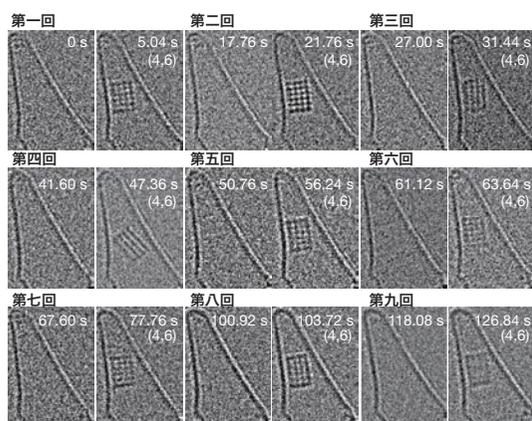


▲図4 電子顕微鏡による分子映像
(上段) 有機小分子の単分子観察。(下段) 本研究。NaCl ユニットの集合し、結晶がうまれるその瞬間をとらえた。赤点線は集合体を示す。元論文より許可を得て転載し、一部改変。
(※詳細は Web ページのカラーデータをご覧ください。)

されるまさにその瞬間を映像として収めることに成功した。

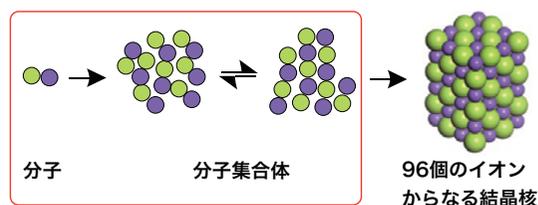
透過電顕は、可視光よりはるかに短波長の電子線を用いることで一つ一つの原子や分子を見ることが出来る装置である。しかし、その研究対象は固体や結晶といった静的なものだった。我々は、2007年、分子の動的な挙動の映像を捉えることに世界で初めて成功し、さらに今回、結晶化の映像撮影に成功した。このような動的映像がこれまでの研究手法では得られない新しい知見を与えること、さらに化学教育の新しい教材としても役立つのではないかということが段々わかってきた。「映像分子科学」ともよぶべき新しい考え方の端緒が見つかったのである。

この研究では、円錐型をしたカーボンナノチューブ(CNT)の中にNaCl水溶液を浸透させ、その後乾燥により水を除去することで、ナノサイズのNaCl結晶を作りだしたことが発見の基盤となっている。この結晶を透過電顕で観察すると、極小の結晶が成長する様子を映像として捉えることができた。図1の映像には、CNTの先端部に1ナノメートル(10億分の1メートル)程度のNaCl結晶核が再現性よく繰り返し形成される様子が9回連続、152秒間にわたって捉えられている(図5)。ここで見ているのは、髪の毛の太さの10万分の1という極めて微小な、原子や分子の世界であり、量子力学の支配する世界であることは真に驚くべきことといえる。



▲図5 9回連続する結晶化挙動
CNT構造に誘起され、同じサイズ・構造を示すNaCl結晶核が再現性よく9回繰り返し形成される様子が観察された(5.04, 21.76, 31.44, 47.36, 56.24, 63.64, 77.76, 103.72, 126.84秒)。カッコ内の数字は結晶核の二次元上の大きさを示す。図中のスケールバーは1ナノメートル。

図5の第一回目の核形成で5.04秒に見える幅4原子、高さ6原子の長方形は、CNT断面が円であることを考えると、実は直方体の結晶核である。つまり全体で96個のイオン、すなわち48個のNaClユニットからなっている。結晶核ができる過程を連続高速撮像(40ミリ秒/コマ)によって詳細に観察した。その結果、これまで明らかにできなかった結晶化以前の集合体の性質・構造が解明された。すなわち、これらの集合体は結晶のような硬い構造を持つのではなく、形を絶え間なく変える柔らかい構造だった(図6)。



▲図6 結晶核前駆体の構造流動性
結晶核形成する以前の分子集合体の性質が明らかとなった。柔軟に構造を変化させながら、無秩序な構造から結晶に類似した秩序だった構造まで、様々な過渡的な構造をとることが示された。

5. 本研究の意義と今後の展望について

食塩結晶の成長は、日常生活でもみることができ、また初等教育でも取り扱われるありふれた現象である。しかし、その生成過程の詳細は謎に包まれていた。今回、単分子原子分解能時間分解電子顕微鏡(SMART-EM)法とよばれる新しい実験手法によって、結晶の形成過程が原子レベルの分解能で映像化できた。ここでみたNaClの結晶核は直方体をしており、食塩の結晶は最初から最後まで直方体を基本とした構造をとっていることがわかった。世の中には同じ組成でも異なる結晶構造をとる化合物が沢山知られており(結晶多形)、本研究で得られた知見は、このような結晶構造制御にも応用できると期待される。

6. おわりに

以上、結晶化の不思議と魅力を、歴史的背景を踏まえながら紹介した。紙面の都合で触れることができなかった化学の魅力を伝えるホームページをご参照いただきたい(<https://moltech.jp/ja/>, 図7)。

以上述べた研究成果は、分子の動きを目で見たいという素朴な夢を最先端の電顕技術と組み合わせるこ

とで実現したものである。なぜ?という疑問を持ち、その疑問を解く方法を見つける、これが研究の醍醐味である。日常生活で生まれた疑問から出発して分子の世界に到達した今回の研究が、中等教育における理科教育に役立つことを願っている。

7. 参考文献

- 1) M. Koshino, T. Tanaka, N. Solin, K. Suenaga, H. Isobe, E. Nakamura, *Science* **316**, 853 (2007) .
- 2) T. Nakamuro, M. Sakakibara, H. Nada, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 1763 (2021) .



▲図7 大村智北里大学特別栄誉教授をお迎えして撮影した研究室集合写真と透過電子顕微鏡 (2019年)



東京大学 総括プロジェクト機構 大学院理学系研究科 化学専攻 「革新分子技術」総括寄付講座 中村研究室 ホームページ
<https://moltech.jp/ja/>