

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03379

研究課題名（和文）温度変調によるエネルギー有利な安定相から不利な準安定相への転換機構の提唱

研究課題名（英文）Conversion from stable phase to metastable phase by temperature cycling

研究代表者

勝野 弘康 (Katsuno, Hiroyasu)

金沢大学・学術メディア創成センター・准教授

研究者番号：70377927

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：結晶多形など複数の結晶構造を持つ物質の結晶を標準的な方法で作製すると、最安定構造の結晶が形成される。本研究では、簡単な操作で最安定構造の結晶を準安定構造の結晶へと変換する方法を検討した。具体的には、溶液の中での結晶成長を想定して、最安定構造の結晶と準安定構造の粉末結晶を溶液中に分散させて、結晶粉砕するもしくは溶液温度を昇降する方法である。通常無視されるような微小クラスタの合体過程を考慮することで、一見すると熱力学に反するような結果も得ることが可能になることを理論的に示し、その転換の仕組みについても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまでカイラル結晶の転換として注目を集めていた現象を結晶一般に拡張し、エネルギー差のある2つの相の競合として捉えなおしている。安定相がエネルギー不利な準安定相へと転換されうるといふ非直感的な結果を理論的に示すことができた。

高機能材料は準安定構造をとるものも多く、その作りわけは成長過程を精密に制御する方法が取られている。この方法を使えば簡単な操作で一度できた不要な構造の結晶であっても目的とする構造へと変換が可能である。特に変換率が100%であるため、無駄がなく資源を効率的に使うことができる。

研究成果の概要（英文）：When crystals of materials with some crystal structures, such as crystal polymorphs, are prepared by standard methods, the most stable structure are formed. In this study, we investigated a method to convert the most stable phase crystals into metastable structure phase crystals by a simple operation. Assuming crystal growth in a solution, mixed powder crystal of the most stable crystals and the metastable crystals are dispersed in a solution, and the temperature of a solution is changed periodically (temperature cycling). By taking into account the incorporation process of small clusters in addition to molecules, we theoretically show that it is possible to convert of stable crystals into energetically unfavorable metastable crystals, and we also clarify the mechanism of the conversion.

研究分野：結晶成長理論

キーワード：結晶相転換 微小クラスタ反応 結晶サイズ分布 準安定相 結晶粉砕 温度変調

1. 研究開始当初の背景

2005年にViedmaによって溶液中の結晶粉碎実験による結晶カイラリティ転換現象が報告された。カイラリティを持つ無機物結晶塩素酸ナトリウムの微結晶混合物がD体もしくはL体のみになってしまうこの現象を利用して、2008年にはNoorduynらが、有機物結晶のカイラリティの転換に成功している。すなわち結晶粉碎によって分子のカイラリティを転換することを示した。その後実験的な研究が進み、さまざまな有機物結晶に適用されて、現在ではViedma ripeningとして知られるようになった。2013年には、Suwannasangらによって定常的な結晶粉碎ではなく、周期的に温度を昇降して結晶の成長溶解を繰り返すことでViedma ripeningと同様に、溶液中に微結晶がすべて片方のカイラリティを持つ結晶だけに統一化されることが示された。現在では、結晶粉碎と温度昇降の組み合わせなど、より効率的な転換のための実験条件の探索などが模索されている。この結晶カイラリティ転換機構については我々を含めたいくつかのグループから提案がなされている。結晶粉碎実験については我々が提唱するカイラルクラスタ機構が有力であるとされているが、温度昇降実験についてはいまだ意見が分かれている。カイラルクラスタ機構の特徴は、結晶粉碎実験、温度昇降実験で示されたほとんどの現象を統一的に説明することができ、既存の理論と矛盾なく整合することである。

2. 研究の目的

カイラル対の結晶は物性としては同じであるため、平衡状態では両者が同等に存在する。Viedma ripeningでは、結晶粉碎のような、系の対称性を崩さない操作を加えるだけで、D体、L体の一方は生き残り、もう一方は完全に消える。エントロピー最大の状態が実現するという根本的な物理法則が一見成り立っていないように見える。これは、粉碎が系へのエネルギー注入となっているために、平衡系ではなく、非平衡系となっている現れである。我々は、微小クラスタ合体のアイデアを基礎として、Viedma ripeningの理論的研究をすすめてきた。この機構そのものは、カイラル結晶の成長のみならず、一般的な結晶の成長においても有効であるため、カイラル結晶以外でもViedma ripeningに類似した現象が起きるのではないかと疑問が湧く。そこで、カイラル対となる結晶のような双安定な2つの相の競合ではなく、エネルギー差のある2つの相の競合に着目した。この場合はカイラルクラスタではなく微小クラスタが主要な役割を果たす。簡単な実験操作でエネルギー有利な安定構造の結晶をエネルギー不利な準安定構造の結晶へと転換できることを示し、その理論背景を明確にすることを本研究の目的とした。結晶のカイラリティに関する熟成であったヴィエドマ熟成を、より一般的な熟成の現象として捉えることが可能となり、これまでにない新しい実験可能性を探求する。

3. 研究の方法

- 1) 定常結晶サイズ分布が形成される結晶粉碎を対象に、我々が開発した一般化Becker-Doeringモデルを使って結晶相転換の可能性を探る。結晶割合の時間変化や2つの相の過飽和度差と表面張力差をパラメータにした相転換相図を作成する。
- 2) 周期的な温度変化に適用できるように一般化Becker-Doeringモデルを拡張し、結晶相転換の可能性を探る。分布変化や相転換相図の作成だけにとどまらず、温度変化の過程で2相にどのような差異があるのかを見出す。特に結晶成長速度に着目する。
- 3) 研究遂行期間中に報告された新しい実験報告について、微小クラスタ機構で説明が可能かを反応レート方程式で検証する。
- 4) 微小クラスタ機構の実証のために溶液中のナノスケールクラスタ観察のための画像処理(ノイズ除去)技術を開発し、その場観察で利用できるようにする。

4. 研究成果

1) 定常粉碎による結晶相転換

カイラルクラスタ機構が一般の結晶成長でも有効であるならば、カイラル対の結晶のように熱力学的に同等な2相の競合のダイナミクスだけでなく、異なる結晶構造の競合のダイナミクスにも有効であると推測できる。そこで、エネルギー有利な安定構造の結晶から、エネルギー不利な準安定構造の結晶へと転換する可能性について検討する。

実験では、Viedma ripening(結晶粉碎)

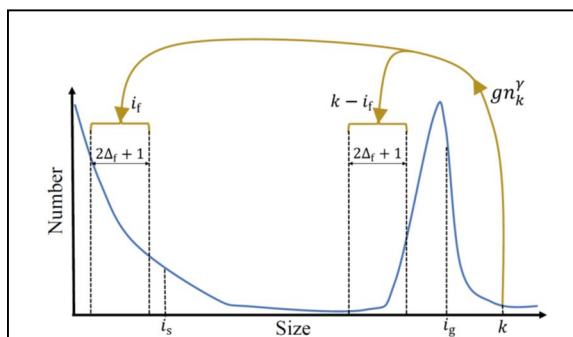


図1: 結晶粉碎の模型。結晶にガラスビーズが衝突すると、結晶小片が生成される。

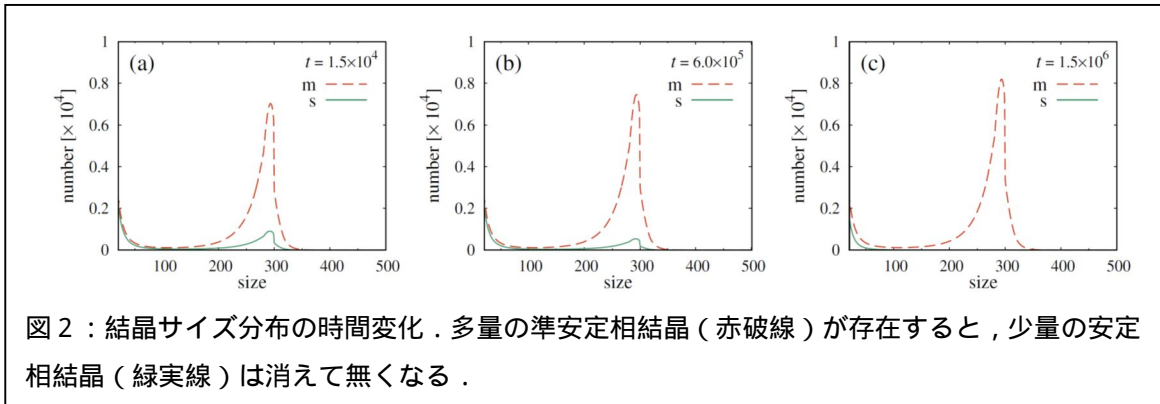


図2：結晶サイズ分布の時間変化．多量の準安定相結晶（赤破線）が存在すると，少量の安定相結晶（緑実線）は消えて無くなる．

の場合，結晶のサイズはほぼ一定であることが報告されており，定常分布が形成している．この点は温度昇降と大きく異なる点であり，解析もしやすいため，まずは結晶粉碎による結晶相転換の可能性について検討した．模型の中で出てくる溶解度と表面張力の2つのパラメータを使って安定相結晶と準安定相結晶を区別する．溶解度はバルクの化学ポテンシャルの大小関係と一致するようにし，表面張力の関係は経験的に知られているオストヴァルド段階則に反しないようにした．

溶液中に多量の準安定相結晶と少量の安定相結晶を加えて結晶粉碎したときの分布変化の数値計算結果を図2に示す．結晶粉碎によって総結晶サイズ分布はほぼ変化がなく，その割合が変化しているのみである．最終的に生き残るのは，エネルギー的に不利な準安定相結晶である．仮に，結晶粉碎がなく，カイラルクラスタ機構がなければ，単純なオストヴァルト熟成となり，大きな安定相結晶のみとなる．結晶粉碎があると，総結晶サイズ分布は図2(c)のような形になるが，エネルギー的に有利な安定相結晶のみが生き残る．結晶粉碎とカイラルクラスタ機構の両者があることで初めて安定相結晶から準安定相結晶への転換が可能となる．

図3に2相のバルクの化学ポテンシャル差と表面張力差を軸にした相転換相図を示す．黒実線より下側（赤色の領域）で安定相から準安定相への転換できる．化学ポテンシャル差や表面張力差が大きいくほど相転換できる．この境界線は結晶粉碎方法に依存する．相境界の傾きは，粉碎される結晶サイズの $-1/3$ 乗に比例することを見出した．すなわち，サイズの小さな結晶を粉碎できれば，準安定相結晶へ転換できる領域は広がる．

2) 周期的な温度変化による安定相結晶から準安定相結晶への転換

一連の結晶カイラリティ転換現象に応えるカイラルクラスタ機構は，温度昇降による準安定相結晶への相転換も可能であろうと推測できる．そこで，一般化 Becker-Doering 模型を温度昇降に対応させたシミュレーションを行った．準安定相結晶と安定相結晶の相対質量差のパラメータの振る舞いはカイラル結晶に対する温度昇降実験で見られた鏡像体過剰率の振る舞いと同一ように，わずかな結晶量差が増幅する指数関数増幅であることが確認できた（図4）．

温度昇降の低温期と高温期で何が起きているのかについても調べた．低温期には結晶量差は小さくなり，高温期に大きくなる．昇降が一サイクルすると，結晶量差は大きくなっており，溶解中に転換が進んでいることになる．あるサイズの結晶の成長速度に着目すると，高温期の準安定相結晶の溶解速度が安定相結晶の溶解速度よりも小さいことを見出した．これは安定相結晶に比べて多量に存在する準安定相結晶から放出される準安定相微小クラスタの量が再度結晶成長に寄与することで，準安定相結晶の実効的な溶解速度を下げる．これを繰り返すことで準安定相結晶だけが生き残る．これが温度昇降によ

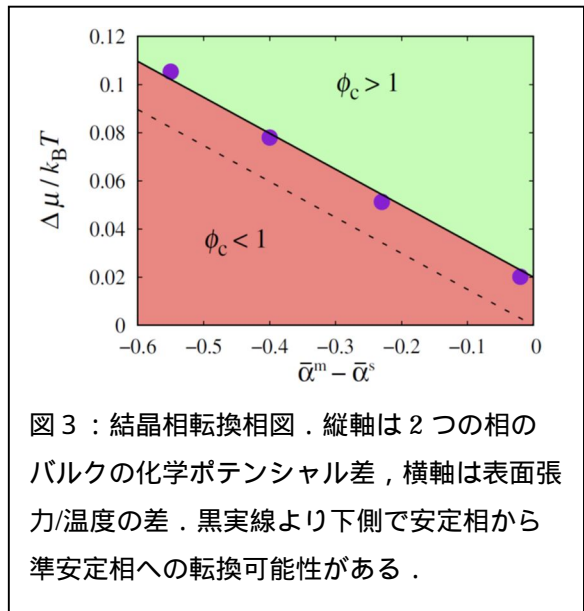


図3：結晶相転換相図．縦軸は2つの相のバルクの化学ポテンシャル差，横軸は表面張力/温度の差．黒実線より下側で安定相から準安定相への転換可能性がある．

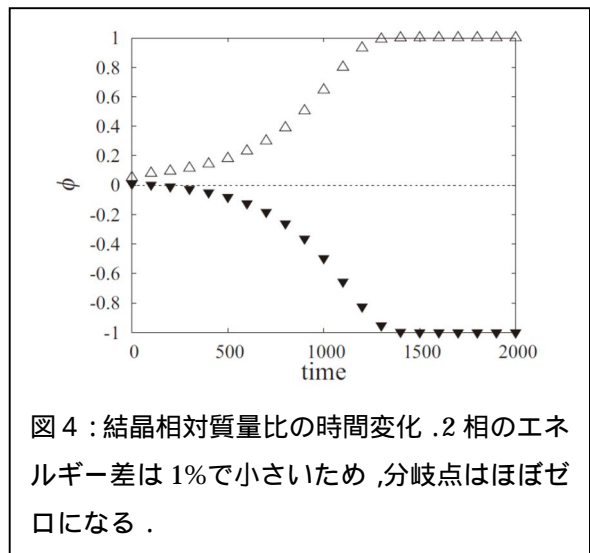


図4：結晶相対質量比の時間変化．2相のエネルギー差は1%で小さいため，分岐点はほぼゼロになる．

る相転換の機構であり、微小クラスタの反応が本質的な役割を果たすことを明確にした。

よく知られた実験結果として、準安定相結晶の表面張力のほうが安定相結晶の表面張力よりも小さいことが多い。ここでは、両者と同じ(準安定相結晶がより不利になる)と見なして、作成した相転換相図を図5に示す。横軸が溶解度比、縦軸が初期の結晶量比を表している。溶解度の差が2割程度以内であれば、初期結晶量比をうまく設定することで、温度昇降によって安定相結晶を準安定結晶へと転換できる。溶解度の差が3割を超えると、いずれの初期結晶量比であっても準安定相結晶が安定相結晶へと転換されてしまう。安定相結晶が生き残るという点ではOstwald ripeningと同じであるが、結晶サイズ分布が異なる。また、図4に示したように、安定相結晶の増幅が指数関数的な振る舞いになるため、終状態の発音が自然な緩和によりも圧倒的に速いことを見出した。

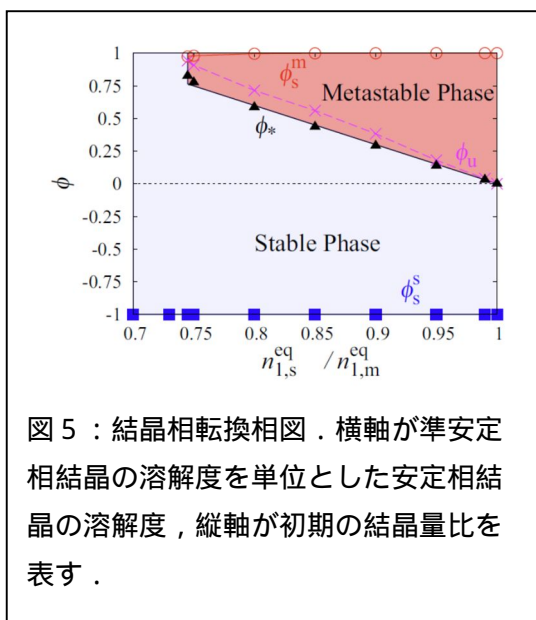


図5：結晶相転換相図。横軸が準安定相結晶の溶解度を単位とした安定相結晶の溶解度、縦軸が初期の結晶量比を表す。

3) これまでのカイラリティ転換現象はすべて多量の相が少量の相を打ち負かしていた。また、相転換現象についても多量の安定相が少量の準安定相に負けることはなかった。ところが、安定ラセミ結晶、準安定カイラル結晶の結晶構造を持つアスパラギン酸結晶を使った実験において、溶液中に多量の安定ラセミ結晶と少量の準安定カイラル結晶を用意し、結晶粉碎しながら温度昇降を行うと、すべての結晶が準安定カイラル結晶になる。これまでの知見と大きく異なるため、微小クラスタ機構で、このアスパラギン酸の実験を説明できるのかについて検討を行った。そのために、安定結晶と2つの準安定結晶、それぞれの微小クラスタ、R体S体の分子の各質量をパラメータとした8成分の反応レート方程式を構築した。微小クラスタのない5成分モデルでは実験を再現できず、微小クラスタを含む8成分モデルでは、実験で報告された転換の振る舞いを再現することができた。すなわち、既存のカイラリティ転換実験だけでなく、今回報告された新しい実験結果も含めて微小クラスタ機構で説明が可能であることが示された。

4) 微小クラスタ機構の直接観察のためには溶液中でナノスケールの物質の動的挙動を観察する必要がある。実現可能性を持つ実験装置として透過電子顕微鏡があるが、溶液による電子線散乱や溶液の放射線分解などによって明瞭な像を得ることは難しい。そこで、機械学習を使って液中のTEM像からノイズを取り除く手法を考案した。この機械学習モデルを使うことで、ぼやけた輪郭をもつ粒子であっても、面を持つ粒子になっていることがわかる。また、真っ暗な画像を取得したとしても、実際には粒子が存在することが明瞭にわかるようになった。さらに、この機械学習モデルをTEMに組み込みこむことで、ノイズ除去した画像を見ながらその場観察をすることが可能になった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katsuno Hiroyasu, Kimura Yuki, Yamazaki Tomoya, Takigawa Ichigaku	4. 巻 30
2. 論文標題 Machine Learning Refinement of In Situ Images Acquired by Low Electron Dose LC-TEM	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 77 ~ 84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/micmic/ozad142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katsuno Hiroyasu, Uwaha Makio	4. 巻 107
2. 論文標題 Conversion of stable crystals to metastable crystals in a solution by periodic change of temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.107.044114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Uwaha Makio, Katsuno Hiroyasu	4. 巻 598
2. 論文標題 Mechanism of chirality conversion of crystals by Viedma ripening and temperature cycling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126873 ~ 126873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2022.126873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katsuno Hiroyasu, Kimura Yuki, Yamazaki Tomoya, Takigawa Ichigaku	4. 巻 28
2. 論文標題 Fast Improvement of TEM Images with Low-Dose Electrons by Deep Learning	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 138 ~ 144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/S1431927621013799	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuno Hiroyasu, Kimura Yuki, Yamazaki Tomoya, Takigawa Ichigaku	4. 巻 10
2. 論文標題 Early Detection of Nucleation Events From Solution in LC-TEM by Machine Learning	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1~9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2022.818230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Hiroyasu Katsuno and Makio Uwaha
2. 発表標題 Conversion of stable crystals to metastable crystals in a solution during temperature cycling
3. 学会等名 20th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度昇降を利用したオストヴァルト熟成の加速
3. 学会等名 2024年春季大会(日本物理学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度サイクルとクラスタ合体によるオストヴァルト熟成の加速
3. 学会等名 第52回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 クラスタ合体による結晶成長速度の増大,
3. 学会等名 第78回年次大会 (日本物理学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝野弘康
2. 発表標題 非平衡ダイナミクスによる結晶相転換
3. 学会等名 新結晶成長シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 粉碎による安定ラセミ結晶から準安定カイラル結晶への転換
3. 学会等名 日本結晶成長学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 結晶粉碎による最安定ラセミ結晶から準安定カイラル結晶への相転換
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 結晶粉碎による最安定ラセミ結晶から準安定カイラル結晶への相転換 II
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度サイクルによる結晶相転換現象
3. 学会等名 日本惑星連合
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度昇降相転換現象における分岐
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度循環による安定相から準安定相への転換機構
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度昇降による安定相から準安定相への変換 II
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 山崎智也, 瀧川一学, 木村勇氣
2. 発表標題 低電子線量TEM観察に向けた深層学習の活用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 粉碎による安定相結晶から準安定相結晶への転換
3. 学会等名 第3回日本地球惑星科学連合 2021大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 平川静, 山崎智也, 瀧川一学, 木村勇氣
2. 発表標題 機械学習を用いた透過型電子顕微鏡像の改善
3. 学会等名 第3回日本地球惑星科学連合 2021大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	上羽 牧夫 (Uwaha Makio) (30183213)	愛知工業大学・工学部・教授 (33903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------