

博士論文（要約）

論文題目 X線・可視光を用いた過飽和ナノスケール構造ダイナミクス観察
(Observations of Supersaturated Nano-scale Dynamical
Structures by X-rays and Visible-light)

氏名 松下 祐福

溶液の重要現象の一つとして、熱力学的に準安定な結晶化前駆状態である過飽和溶液が挙げられる。過飽和現象は、通常の溶解度よりも多くの溶質を含んだ溶液群であり、無機、有機、高分子、そしてタンパク質分子など様々な溶液で起こり、最終生成物のモルフォロジーや結晶性¹⁾との深い関係や、生体内タンパク質の異常凝集機構²⁾、さらには、潜熱蓄熱材料³⁾などの産業応用と、過飽和溶液研究は幅広い分野で多くの注目を集めている。

現在、過飽和溶液中に含まれる溶質の準安定構造の解明が目覚ましく、実験的なアプローチ⁴⁾や理論研究⁵⁾において、無機材料⁶⁾やタンパク質分子⁷⁾の過飽和条件下でのネットワーク構造が確認されている。特に、これらネットワーク構造は、過飽和溶液からの核形成メカニズムに深く関与していると考えられ、ネットワークの構造や、そのダイナミクス物性が結晶化プロセス解明において、大きな課題となっている。

本研究では、過飽和溶液に共存させた単一金ナノ結晶の回転動態を計測することで、マイクロ秒時間スケールで、ナノメートルレベルの溶液ダイナミクスを観察できる X 線 1 分子追跡法 (Diffracted X-ray Tracking: DXT) を用いて、無機材料(酢酸ナトリウム) 過飽和水溶液のナノスケールダイナミクス観察を試みた。さらに、本実験の追加実験として、X 線散乱法による溶液構造研究を行った。

DXT 実験では、粒径 100 nm 程度の金ナノ結晶を酢酸ナトリウム飽和溶液(6.0 M)と過飽和溶液(6.4 M)へそれぞれ共存させ、その溶液中に存在するナノ結晶 1 粒子の回転角度変化を計測した。回転角度変化の算出は、追跡開始時刻 t_0 における回折輝点位置と、時刻 t での輝点位置の変位量($\Delta\theta$, $\Delta\chi$)として、25 μs の時間分解能で計測した⁸⁾。計測した輝点の数は過飽和溶液、飽和溶液でそれぞれ、267, 184 点である。

本実験結果より、過飽和溶液中 (6.4 M) に共存した金ナノ結晶の回転ダイナミクスは、 χ 方向において、2 つの運動分布 (ログスケールの回転角度変位分布) が混在していることが示された。特に、それぞれの運動モードは、MSD 曲線の解析より、一つは 2 次関数的な上昇傾向を示す速い運動モード(H)と、頭打ちとなる拘束された運動モード(L)が確認された。また、速い運動モード(H)の解析より、金ナノ結晶の回転角速度 v は、0.064 mrad/s と求められる。この値と、金ナノ結晶サイズ(100 nm)、酢酸ナトリウム過飽和溶液(6.4 M)の粘性($3.18 \times 10^{-3} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$)を用い、金ナノ結晶の中心を回転中心として、中心から作用点までの距離を 50 nm としたとき、金ナノ結晶へ加わる力と粘性によるつり合いの式⁹⁾より、およそ 1.6 fN (フェムトニュートン)という、大変微小な力場が存在していることが確認された。

本実験で観測されたマイクロ秒スケールの領域における 2 次関数的な粒子の回転動態は、過飽和溶液中に保存されている蓄熱量(系のエネルギー)に関連した重要なパラメータであると考えられる。特に、保存されるエネルギーはネットワーク構造の生成と消滅やその動態に分配され、共存粒子の特異的な運動モードとして観測されているものと推察される。今後は、局所的に変化するネットワークサイズと、この運動モードの寿命の関係を明らかにし、さらには、分散粒子の表面電荷やネットワークとの静電相互作用、粒子サイズによる動態傾向などを含めた議論を行うことで、現在まで未解明部分の多い、結晶核形成プロセスや、蓄熱メカニズムの現象解明に貢献できると考えられる。

- 1) P. Parimaladevi et al.: *Int. Dairy J.* 39 (2014) 301–311.
- 2) H. Muta et al.: *J. Biol. Chem.* 289 (2014) 18228–18238.
- 3) L. Wei et al.: *ISIJ Int.* 50 (2010) 1265–1269.
- 4) D. Gebauer et al.: *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 2348–2371.
- 5) A.F. Wallace et al.: *Science*. 341 (2013) 885–9.
- 6) M.A. Larson et al.: *J. Cryst. Growth*. 76 (1986) 88–92.
- 7) P.G. Vekilov: *Cryst. Growth Des.* 10 (2011) 5007–5019.
- 8) Y. Matsushita et al.: *Sci. Rep.* 5 (2015) 17647.
- 9) Y. Harada et al.: *Nature*. 409 (2001) 113–115.