

NaClO₃結晶成長その場観察～キラル結晶の前駆体の発見～

in-situ observation of NaClO₃ crystal growth -discovery of a precursor of chiral crystals-

新家 寛正^{1*}, 塚本 勝男¹, 上羽牧夫², 三浦 均¹

Hiromasa Niinomi^{1*}, Katsuo Tsukamoto¹, Makio Uwaha², Hitoshi Miura¹

¹東北大学大学院理学研究科, ²名古屋大学大学院理学研究科

¹Graduate School of Science, Tohoku Univ., ²Graduate School of Science, Nagoya Univ.

塩素酸ナトリウム(NaClO₃)は、結晶構造にキラリティを持つ物質である。また、NaClO₃結晶の結晶系は、立方晶系であることが一般的に知られている。NaClO₃を水溶液を蒸発させて結晶を晶出させると、L体結晶とD体結晶が同数得られる。対して、水溶液を攪拌しながらNaClO₃を結晶化させると、L体結晶とD体結晶の内、ほぼどちらか一方だけ得られる(Kondepudi et al. 1990)。この現象をキラリティ対称性の破れと言う。キラリティの対称性が破れる過程を説明する説はいくつかあるが、その過程で実際に何が起きているのかは解明されていない。その理由として、キラリティの対称性が破れる過程のその場観察がされていないことが挙げられる。その場観察が行われていないため、結晶成長過程において結晶のキラリティがいつ決まるのかも分かっていない。

従って、本研究ではNaClO₃結晶成長過程において、結晶のキラリティがいつ決まるのかを顕微鏡によるその場観察で調べることを目的とした。

観察には、キラリティを判別しながら結晶を観察することができる偏光顕微鏡を用いた。観察方法は以下の通りである。70°Cで飽和なNaClO₃水溶液をマイクロピペット(3μl)でスライドガラス上に滴下した。スライドガラスはペルティエ素子を用いて約10°Cに保った。スライドガラスに滴下された水溶液は冷却され、過飽和状態(過飽和度は約62.6%)になる。過飽和になった液滴中で結晶が晶出し、成長する過程をその場観察した。

結晶成長の初期の段階において、液滴中に平行四辺形の結晶が晶出した。この結晶は直交ニコル下において、一般的に知られているキラルな立方晶結晶よりも遥かに明るかった。また、直交ニコル下において平行四辺形の結晶には消光位があった。一般的に、直交ニコル下で立方晶結晶は暗く、消光位がないことが知られている。そのため、平行四辺形の結晶は、先行研究で観察されていたキラルな立方晶結晶ではないということが言える。立方晶系以外の結晶は光学的異方体であるので、平行四辺形の結晶を便宜的に「光学的異方性結晶」と呼ぶ。しばらく観察を続けると、光学的異方性結晶は、直交ニコル下で暗い結晶へ変化した。直交ニコル下で暗い結晶には消光位がなかった。従って、光学的異方性結晶はキラルな立方晶結晶へ相転移していることが分かった。

別の観察では、光学的異方性結晶と立方晶結晶が接触すると、接触した箇所から光学的異方性結晶が立方晶結晶へ変化していった。最終的には、光学的異方性結晶のほぼ全域が立方晶結晶へと相転移した。接触によって相転移した結晶のキラリティは、接触した立方晶結晶のキラリティと同じだった。

他の観察では、光学的異方性単結晶の対角に位置する2つの頂点から別々に相転移が始まる様子が観察された。そして2つの相転移の前線が互いに衝突し、衝突した部分から2つの立方晶結晶に分かれた。この2つの立方晶結晶のキラリティを判別したところ、互いに異なるキラリティを

持っていた。以上の観察結果から、光学的異方性結晶はL体とD体のどちらにも相転移し得るといことがわかった。

光学的異方性結晶は直交ニコル下で明るく、消光位があることから、複屈折の性質を持つことが分かる。複屈折を持つ結晶は光学的の一軸性結晶または光学的二軸性結晶に分類される。観察された光学的異方性結晶の最も発達した面がC面であると仮定すると、光学的異方性結晶は光学的二軸性結晶であることが言える。そして、光学的二軸性結晶の結晶系は単斜晶系、斜方晶系、三斜晶系であり、これらの結晶系の中でC面が平行四辺形である結晶系は三斜晶系だけである。従って、光学的異方性結晶の結晶系は三斜晶系である可能性が高い。

本研究では、 NaClO_3 結晶成長には、三斜晶結晶が始めに晶出し、その後三斜晶結晶が立方晶結晶へ相転移するという過程があることがわかった。そして、三斜晶結晶はL体とD体立方晶結晶どちらにも相転移し得るといことから、結晶のキラリティは相転移が起きた時点で決まると考えられる。また、立方晶結晶と三斜晶結晶の接触による相転移がキラリティ対称性の破れを引き起こす原因であると考察することができる。