

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間	：2020年度～2024年度
課題番号	：20H05657
研究課題名	：非平衡過程の実空間観察手法の転換：TEMによる溶液からの核生成過程の解明
研究代表者氏名（ローマ字）	：木村 勇気（KIMURA Yuki）
所属研究機関・部局・職	：北海道大学・低温科学研究所・准教授
研究者番号	：50449542

研究の概要：

本研究では、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いたその場観察に機械学習を導入することで、溶液から前駆体を経て結晶ができるまでの核生成過程の一部始終を可視化する『非平衡過程の実空間における動的観察手法』を確立する。よって、溶液からの核生成プロセスを決定付けるキーファクターを明確にし、使える核生成の理論モデルの構築を目指す。

研究分野：ナノ構造物理

キーワード：核生成、ナノ粒子、透過型電子顕微鏡、その場観察、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

核生成は、原子や分子などが集合して粒子を形成するプロセスで、生成粒子のサイズや数密度、晶癖（形）、結晶構造などを決めるため、そのメカニズムの理解は物質形成において決定的に重要である。例えば、我々が取り扱うテーマだけでも、様々な工業利用における微粒子の合成、貝殻やサンゴなどの生体鉱物の制御機構、宇宙に存在するダストと呼ばれるナノ粒子の生成過程と物質進化、経口投与による薬が溶け残らないようにするための結晶多形制御、気候に関わる雲核の生成などが挙げられる。しかしながら、核生成の物理、化学過程の理解は未だに乏しく、そのために核生成理論も発展途上である。

2. 研究の目的

「安定な結晶核の生成までに何が起きているのか?」、「安定な結晶核の生成ルートはどのように決まるのか?」を明らかにするために、溶液中の核生成に影響を与える要因の寄与の程度と物質依存性を理解し、核生成ルートを決めるキーファクターを見つけることを目的とする。

3. 研究の方法

水溶液からの核生成の TEM “その場” 観察実験を軸に、水和層の役割を理解するために、水和層の無い気相からの核生成実験を対照実験として実施する。

水溶液からの核生成の TEM “その場” 観察実験では、これまでに進めてきた溶液試料を観察できる3つの手法（窓板ホルダー、溶液セル、グラフェン膜）を駆使して、核生成のその場観察実験を行う。透過型電子顕微鏡観察では、結晶の成長速度、形、集合、配列、サイズなどを直接観察でき、加えて電子回折パターンで相同定も同時に行えるため、飛躍的な成果が見込める。ここに、本研究課題で機械学習を用いた新規の非平衡過程の動的観察手法を確立することで、TEMを用いた“その場”観察により、溶液から前駆体を経て結晶ができるまでの核生成過程の一部始終を可視化する。気相からの核生成においては、代表者が得意とし、これまでに確立してきたガス中蒸発法を用いる。

4. これまでの成果

深層学習の一種である畳み込みニューラルネットワーク(Convolutional Neural Network: CNN)による画像改善手法を開発し、フィルタリングなどの既存手法では不可能であった不鮮明画像の即時改善を可能にした。具体的には、1ピクセルあたり電子~5個の線量で取得した画像と、同じく~1000個の線量で取得した画像とで同等の画質を得ることができた[3]。また、核生成を早期に検出し、そのサイズ変化を解析するアルゴリズムを開発した[2]。食塩水に適応した結果、12 μm 四方の観察領域中に半径150nm以上の多数の核発生を検出できた。成長する粒子の大きさの時間変化も同時に解析した結果、400nmを境に結晶相が変化していることが分かり、核生成初期の粒子の構造は非晶質または dense liquid (Na⁺と Cl⁻イオンが集合した濃度の濃い溶液)であり、NaCl結晶は非古典的な二段階核生成を経ているという結果が得られた。

TEM中で溶解させた結晶近傍で、分子が再び凝集して微粒子が生成する様子を原子分解能レベルで観察することに成功した[1]。微粒子のサイズは数nmであり、直ちに溶解するため、臨界核以下の結晶を捉えていると言える。結晶核が現れる数枚前の画像を教師データとして、揺らぎの中に埋もれているクラスターの構造を機械学習を用いて検出する試みを行ったところ、核生成前のクラスターの検出に成功した。

これは、特徴的な構造を持つ embryo と呼ばれる前核生成クラスターが溶液中に存在し、核生成に重要な役割を果たしている可能性を示す成果である。また、溶解直後の像からは同様の embryo は観察されなかった。これは、溶解過程は単に核生成過程の逆過程ではないことを示唆している。この手法は、核生成過程の理解に新たなアプローチを与えるものと期待される。

5. 今後の計画

本研究で機械学習に任せられるようになった、画像の鮮明化、核生成の早期検出、粒子サイズ計測を我々が専有する TEM に実装し、リアルタイム画像改善・計測によって、動的な核生成や化学反応の観察などにおいて、その時々を観察すべき時空間をガイドできるようにする。よって、結晶核をいち早く高分解能観察したり、素早く電子回折パターンを取得したりが可能となる。そのため、データの質が飛躍的に高まることが期待される。機械学習の教師データの収集効率も飛躍的に高められるため、機械学習の質も高まるといふ好循環が生まれる。従来は、偶然に核生成を観察できた数例で議論していたのに対して、十分なデータ数を使って定量的な議論を展開できるようになると期待される。さらに、改善された画像から人間が特徴を見出すことで新たな知見の獲得へとつなげる。

並行して、水中のナノ粒子がぼんやりと見える程度の不明瞭画像を、水を取り払ったかのような明瞭な画像に改善する手法を考案する。これにより、これまで可視化できなかった水中のナノメートルスケールの普遍的な動的挙動を確実にとらえられる手法を確立する。さらに、水和層の無い気相からの核生成実験を行い、水溶液実験と比較することで水和層の影響だけを抽出する。よって、核生成ルートを決めるキープクターを見つける。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Y. Kimura, H. Katsuno, T. Yamazaki, Possible embryos and precursors of crystalline nuclei of calcium carbonate observed by liquid-cell transmission electron microscopy, *Faraday Discussions*, (2022) in press. 査読有
2. H. Katsuno, Y. Kimura, T. Yamazaki, I. Takigawa, Early Detection of Nucleation Events from Solution in LC-TEM by Machine Learning, *Frontiers in Chemistry, section Analytical Chemistry*, **10** (2022) 818230 (9 pp). 査読有
3. H. Katsuno, Y. Kimura, T. Yamazaki, I. Takigawa, Fast improvement of TEM image with low-dose electrons by deep learning, *Microscopy and Microanalysis*, **28** (2022) 138-144. 査読有
4. A. Kouchi, *Y. Kimura, K. Kitajima, H. Katsuno, H. Hidaka, Y. Oba, M. Tsuge, T. Yamazaki, K. Fujita, T. Hama, Y. Takahashi, S. Nakatsubo, N. Watanabe, UV-Induced Formation of Ice XI Observed Using an Ultra-High Vacuum Cryogenic Transmission Electron Microscope and its Implications for Planetary Science, *Frontiers in Chemistry, section Analytical Chemistry*, **9** (2021) 799851 (13 pp). DOI: 10.3389/fchem.2021.799851 査読有
5. Y. Kimura, Direct observation of the moment of nucleation from a solution by TEM, *Microscopy*, **7** (2021) 13-21. 査読有
6. 木村勇氣、液中における核生成過程の透過型電子顕微鏡その場観察, 顕微鏡, 56 3 (2021) L5. DOI: 10.11410/kenbikyō.56.3_95 査読有
7. Y. Kimura, K. Yamamoto, S. Wakita Electron holography details the Tagish Lake parent body and implies early planetary dynamics of the Solar System, *The Astrophysical Journal Letters*, 917 (2021) L5. 査読有
8. I. Endo, I. Sakon, T. Onaka, Y. Kimura, S. Kimura, S. Wada, L. A. Helton, R. M. Lau, Y. Kebukawa, Y. Muramatsu, N. O. Ogawa, N. Ohkouchi, M. Nakamura, S. Kwok, On the nature of organic dust in novae, *The Astrophysical Journal*, 917 (2021) 103 (10pp). DOI: 10.3847/1538-4357/ac0cf1 査読有
9. A. Kouchi, M. Tsuge, T. Hama, Y. Oba, S. Okuzumi, S. Sirono, M. Momose, N. Nakatani, K. Furuya, T. Shimonishi, T. Yamazaki, H. Hidaka, Y. Kimura, K. Murata, K. Fujita, S. Nakatsubo, S. Tachibana, N. Watanabe, Transmission Electron Microscopy Study of the Morphology of Ices Composed of H₂O, CO₂, and CO on Refractory Grains, *The Astrophysical Journal*, 918 (2021) 45 (20pp). DOI: 10.3847/1538-4357/ac0ae6 査読有
10. A. Kouchi, M. Tsuge, T. Hama, H. Niinomi, N. Nakatani, T. Shimonishi, Y. Oba, Y. Kimura, S. Sirono, S. Okuzumi, M. Momose, K. Furuya, N. Watanabe, Formation of chiral CO polyhedral crystals on icy interstellar grains, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 505 (2021) 1530-1542. 査読有
11. T. Yamazaki, *Y. Kimura, Radiolysis-Induced Crystallization of Sodium Chloride in Acetone by Electron Beam, *Microscopy and Microanalysis*, 27 (2021) 459-465. 査読有
12. Y. Igami, A. Tsuchiyama, T. Yamazaki, M. Matsumoto, Y. Kimura, In-situ water-immersion experiments on amorphous silicates in the MgO-SiO₂ system: implications for the onset of aqueous alteration in primitive meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293 (2021) 86-102. 査読有
13. 木村勇氣、公益財団法人 風戸研究奨励会 第 14 回 (令和 2 年度) 風戸賞、2021 年 3 月 6 日.

他

7. ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/ykimura/projects.html>