

Supporting Information :

第27回名古屋大学博物館特別展記録
結晶展—研究者を魅了する多様な結晶たち—

The record of 27th Nagoya University Museum special exhibition
Crystal Studies in Nagoya University —Fascinating Facts from the Laboratories—

梅村 綾子 (UMEMURA Ayako) ・ 宇治原 妃美子 (UJIHARA Kimiko)

名古屋大学博物館

Nagoya University Museum, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya, 464-8601, Japan

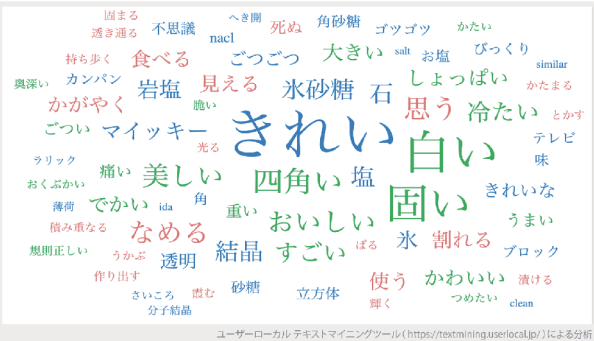
図S1. 六面の連結パネル内容（展示パネル）.

①枚目は「序章」として，来館者の岩塩標本に対する第一印象の「ことば」をテキストマイニングにより可視化した.



みなさんの第一印象の「ことば」から、
テキストマイニングにより
スコアが高い単語を複数選び出し、
その値に応じた大きさで図示しています。

From your "words" of your first impression,
using text-mining, we have selected multiple words with high scores
and illustrated them in sizes according to their values.



ユーザー・カルテキストマイニングツール (<https://textmining.userlocal.jp/>)による分析

「正解・不正解にとらわれない」自由な見方に、そこから広がる世界や気づきがあるなあ、と感じます。
ここに、もし知らない言葉、不確かな言葉、思いつきもなかった言葉があれば、是非調べたり、想像してみてください。

・・・知を共有しましょう！

It doesn't matter whether it's correct or not here.

Rather, you may notice something new to you.

If you have words you don't know, you're uncertain, or you've never thought of,
please check them out, or imagine so.

... That's knowledge sharing!

2021年11月2日現在
As of November 2, 2021

第1章 「結晶」フィロソフィー

Chapter 1 Crystal philosophy

・・・雪の結晶は、天から送られた手紙であるということが出来る。そしてその中の文句は結晶の形及び模様という暗号で書かれているのである。その暗号を読みとく仕事が即ち人工雪の研究であるということも出来るのである。

一「雪」の結晶に魅せられ、世界で初めて人工雪の結晶を作り研究した、中谷宇吉郎博士の言葉です。

結晶は、自然界のありとあらゆるところで見られます。例えば、グラファイト(黒鉛)とダイヤモンドは、どちらも、私たちの生活にもなじみの炭素の結晶ですね。しかし、見た目も使いみちも異なります。グラファイトは、鉛筆に使われているように、黒く柔らかい。一方、ダイヤモンドは透明でかたく、かたい石を切るのにも使われています。一体、どういことなのでしょう？

その説明は、X線結晶学が教えてくれます。そう、病院で「レントゲン」と呼ばれている、あのX線です。X線が結晶に当たると、結晶中の原子がそれをある方向にだけ散乱して、回折現象を起こします。結晶中の原子が規則正しく並んでいるからです。

X線結晶学は、固体結晶の特徴を原子や分子レベルで説明する、いわば「結晶フィロソフィー」を確立した一つの学問です。おかげで、「結晶」に直接または間接的に関わる学者にとって、その学問分野は多岐にわたるとしても、結晶を語る上での共通言語・共通認識をもつことができます。

この結晶展を通じて、たとえ、「結晶」を「専門」としていない人にとっても、結晶の学術的な楽しみ方を知ることになるのであれば、結晶の神秘性もやがて科学的な視点で飛び込んでくるようになることでしょう。

さて、グラファイトとダイヤモンドの違いを、原子レベルで、結晶構造の視点で見るとみましょうか(写真・台をご覧ください)。

Crystals can be found everywhere in nature. For example, graphite and diamond are both carbon crystals that are familiar to us in our daily life. However, their shapes and usages are different: Graphite is black and soft, as used in pencils. Diamond, on the other hand, is transparent and hard, used to cut even harder stones. What on earth is that?

X-ray crystallography will explain that. (Yes, it's that X-ray, which is used in hospitals.) When X-ray hits a crystal, the atoms in the crystal scatter it only in one direction, causing a diffraction phenomenon. This is because the atoms in the crystal are aligned regularly.

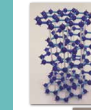
X-ray crystallography is a discipline that has established, so to speak, "crystal philosophy" that explains the characteristics of solid crystals at the atomic and molecular levels. Because of this, scholars who are directly or indirectly involved in "crystals" can have a common language and common understanding in talking about crystals, even if their academic fields are diverse.

Through this exhibition, even those who do not specialize in "crystals" will soon find the mystery of crystals in a scientific point of view if learning how to enjoy crystals academically.

Now, let's see the difference of crystal structures between graphite and diamond at atomic level (see in picture on the right).

凡ての事象を自分自身の目によって見ようとする願望、これがあれば必ずしも専門的の知識や素質がなくともよいのである。しかしこのように自然現象を自分の眼で見る人には、やがてその科学的説明を求める気持ちが出て来るであろう。

一中谷宇吉郎博士「雪」より。

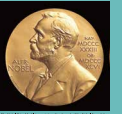


第2章 ノーベル賞に見る結晶学の発展

Chapter 2 Development history of crystallography and the Nobel Prize winners

今から120年前の1901年、ノーベル賞が始まりました。その後、結晶に関係する研究によって、50名以上の科学者がノーベル賞を受賞しています。そのことは、結晶学がさまざまな科学を支えてきたことを示しています。

In 1901, or 120 years ago, the Nobel Prize began. Since then, more than 50 scientists have won the Nobel Prize for their work related to crystals. That shows that crystallography has supported a variety of sciences.



はじめに
Beginnings

1895年、レントゲンが真空放電管(クルックス管)からX線を放射されることを発見しました。「X(エックス)」の名の由来は、「未知」のもの、という意味です。X線の発見により、人類はそれまで見たこともない世界を覗くようになりました。レントゲンの表の手を写したX線写真も、当時は相当インパクトだったことでしょう。こうした“分かりやすさ”は大切なことで、X線の性質を利用した応用研究が数多く実施されました。結晶に関する研究がまさにその一つです。



ウィルヘルム・コンラート・レントゲン
Wilhelm Conrad Röntgen
1895年、ノーベル物理学賞受賞(物理学部門)
Received the 1901 Nobel Prize in Physics for his discovery

In 1895, RÖNTGEN discovered that X-rays were emitted from an electrical discharge tube with vacuum (i.e., Crookes tube). The origin of the name "X" means "unknown." With the discovery of X-rays, people became to see a world that had never been before: An X-ray photograph of RÖNTGEN's wife's hand must have had a major impact on people. Such eagerness to understand is important, and in fact, many applied researches using nature of X-rays were carried out, like crystal studies.



マックス・オットー・フュンクス・フォン・ラウエ
Max Theodor Felix von LAUE
1914年、ノーベル物理学賞受賞
Received the 1914 Nobel Prize in Physics



ウィリアム・ヘンリー・ブラッグ(左) ウィリアム・ローレンス・ブラッグ(右)
William Henry BRAGG (Father) William Lawrence BRAGG (Son)
1915年、ノーベル物理学賞受賞
Received the 1915 Nobel Prize in Physics

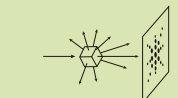


中田英彦 Torakichi TERADA

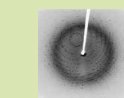
結晶学の礎を築く
Laying the foundation for crystallography

1912年、ラウエが結晶にX線を照射したところ、X線が特定の方向に回折する現象を発見しました。また、X線を使えば、結晶中の原子位置を正確に決定して結晶の三次元構造が分かるようになる。として、1912-1913年に、ブラッグ父子が、岩塩やダイヤモンドの結晶構造(原子配列)を解明しました。ところで、ほぼ同時期、物理学者でかつ画家としても有名な寺田英彦も、ラウエの実験に興味をもち、岩塩にX線を当てて蛍光板に回折像を写し出し、ブラッグ父子と同様の考察を発表しています(Terada T., Nature, 91, 135-136 (2013); Terada T., Nature, 91, 213 (1913))。

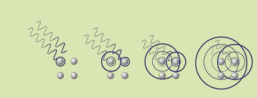
In 1912, when LAUE irradiated crystals with X-rays, he discovered a phenomenon in which the X-rays diffracted in a specific direction. From 1912 to 1913, William and Lawrence BRAGG, father and son, elucidated the crystal structure (atomic arrangement) of rock salt and diamond, using X-rays. It was possible to accurately determine the atomic positions in the crystal, or the three-dimensional crystal structures. By the way, at around the same time, Torakichi TERADA, a physicist and essayist, was also interested in LAUE's experiment. He irradiated rock salt with X-rays and projected the diffraction image on a fluorescent screen, which was presented with the same consideration as BRAGG's in academic papers (Terada T., Nature, 91, 135-136 (2013); Terada T., Nature, 91, 213 (1913)).



結晶を透過したX線の回折現象
Diffraction phenomenon of X-ray transmitted through crystals.
Copyright © 2015, by S.I. via Wikimedia Commons



X線回折像 X-ray diffraction image
Copyright © 2015, by S.I. via Wikimedia Commons



結晶内部におけるX線と原子との相互作用
Interaction between X-ray and atoms inside crystal
Copyright © 2015, by S.I. via Wikimedia Commons

タンパク質の結晶構造解明への挑戦

Challenge to elucidate the crystal structure of proteins

X線結晶学は、さらなる展開として、生命の謎に関わるタンパク質の結晶構造を明らかにしていきます。As a further development, X-ray crystallography will reveal the crystal structure of proteins involved in the mystery of life.

タンパク質が結晶化することを発見

1926年、サムナーはウレアーゼ(尿素を加水分解により二酸化炭素とアンモニアに分解する酵素)が結晶化することを発表し、続いてノースロップは、1929年に、消化酵素ペプシンが結晶になることを発見しました。ただ、その時点では、タンパク質の化学的性質や分子構造に関する知見が乏しかったため、それら結晶のX線回折像は得られず、どのような結晶構造かは分かりませんでした。



ジェームズ・B・サムナー
James B. Sumner
1946年ノーベル化学賞受賞
Received the 1946 Nobel Prize in Chemistry



ジョン・ハウワード・ノースロップ
John Howard Northrop
1946年ノーベル化学賞受賞
Received the 1946 Nobel Prize in Chemistry

Discovering that proteins crystallize

In 1926, SUMNER published that urease, an enzyme that hydrolyzes urea into carbon dioxide and ammonia, crystallized. Subsequently in 1929, the crystallization of pepsin, a digestive enzyme, was discovered by NORTHROP. However, at that time, due to lack of knowledge about the chemical properties and molecular structure of proteins, X-ray diffraction images of those crystals could not be obtained, and the crystal structure was left unknown.

初めてタンパク質結晶のX線回折像が明らかに

1934年、バネールと彼の学生、HODGKIN (旧姓: クロフット) は、長さ2 mmのペプシン結晶を、結晶化母液中と空気にさらした時の様子を観察し、結晶が変化していることを発見しました。今こそ知られていますが、タンパク質結晶は、容積の30-70% (平均50%)を結晶化溶媒が占めています。このため、結晶を空気にさらさなく、ガラスキャピラリー(毛細管)に封入することにより、初めて、タンパク質結晶のX線回折像が明らかになりました。



ジョン・デズモンド・バネール
John Desmond Bernal
1947年ノーベル物理学賞受賞
Received the 1947 Nobel Prize in Physics

Obtaining X-ray diffraction image of protein crystal for the first time

In 1934, BERNAL and his student, HODGKIN (formerly CROWFOOT), observed pepsin crystals grew to 2 mm in length to see a difference if the crystals were kept in crystallization mother liquor or exposed to air. As is now known, protein crystals are composed of 30-70% (50% on average) of crystallization solvent in volume. Therefore, by encapsulating the crystal in a glass capillary so as not to expose it to air, they succeeded in obtaining the X-ray diffraction image of the protein crystal for the first time.



Dorothy Crowfoot Hodgkin
Dorothy Crowfoot Hodgkin
1946年ノーベル化学賞受賞
Received the 1946 Nobel Prize in Chemistry

DNA構造の発表へ

To announce the structure of DNA

DNAは、タンパク質をつくるための設計図だと言われていました。タンパク質合成に必要な、アミノ酸の種類、数、配列、立体構造などの情報がすべてつまっているからです。



ロザリンド・フランクリン
Rosalind Elsie FRANKLIN

1952年、フランクリンによってDNA繊維からX線回折像が明らかになりました。この回折像から、DNA鎖の基本的な物性(リン酸)が、何からせん構造を持つもの外側にあるのだと予測しました。1953年、ワトソンとクリックは、このDNA繊維のX線データと模型製作により、DNAを理論的に説明した立体構造「DNA二重らせん構造」を発表しました。その後、1981年にDNAの単結晶が準備され、X線解析により、DNA二重らせん構造が証明されました。



ジェームズ・ワトソン
James Watson
1962年ノーベル生理学賞受賞
Received the 1962 Nobel Prize in Physiology or Medicine

It is often stated as "DNA carries the genetic information for making proteins" because DNA contains all the information necessary for protein synthesis, such as the type, quantity, sequence, and three-dimensional structure of amino acids.

In 1952, FRANKLIN obtained an X-ray diffraction image from DNA fibers. From this diffraction image, the structure of DNA was predicted as something like a helical structure, having the basic physical properties (phosphoric acid) outside of the DNA strand. In 1953, WATSON and CRICK discovered the three-dimensional structure of DNA double helix, theoretically explained using the X-ray data of DNA fibers and its modeling. Then, in 1981, a single crystal of DNA was isolated, and the X-ray analysis proved the DNA double helix structure.



フランシス・クラーク
Francis Harry Compton CRICK
1962年ノーベル生理学賞受賞
Received the 1962 Nobel Prize in Physiology or Medicine

結晶研究のさらなる発展へ

Further development of crystal studies

1950年ごろから、ハウプトマンとカールは、数学と物理化学を組み合わせることで、X線結晶構造解析の位相問題に取り組み、新しい結晶構造解析法を開発しました。従来のデータ解析には時間がかかり、また結晶によって限界があったため、統計的手法を取り入れることにより、直接的に結晶構造を決定できるようになりました。



ハーバート・アルトン・ハウプトマン
Herbert Alton HAUPTMAN
1985年ノーベル化学賞受賞
Received the 1985 Nobel Prize in Chemistry

こうした結果、ますます多くの物質が生み出されています。

最近のものを抜粋するなら、2010年に、ガイムとノボセロフが、二次元結晶性物質グラフェンの発見でノーベル物理学賞を受賞、2011年にシェヒトマンが準結晶の発見でノーベル化学賞を受賞、2012年には、レフコウィツとコビルカが、人体のほぼすべての機能に関与している細胞表面の受容体タンパク質ファミリー(Gタンパク質共役受容体)の構造解明でノーベル化学賞を受賞しています。



ジェローム・カール
Jerome KARLE
1985年ノーベル化学賞受賞
Received the 1985 Nobel Prize in Chemistry

また、名古屋が喜びで湧き上がった2014年のノーベル物理学賞は、高効率な青色LEDを実現させた赤崎勇特別教授、天野浩特別教授、中村修二教授に贈られています。ここでは、窒化ガリウムの結晶づくりが、その成功の力を握っていたのです。

From around 1950, HAUPTMAN and KARLE worked on the phase problem of X-ray crystallography by integrating mathematics with physical chemistry, and developed a new method for crystal structure analysis. Because conventional data analysis had taken time and had only applied for limited crystals, by adopting statistics, the direct determination of crystal structures has become possible.

As a result, more and more substances have been produced.

For instance, GEIM and NOVOSELOV received the Nobel Prize in Physics in 2010 for the discovery of the two-dimensional crystalline substance, graphene. SHECHTMAN received the Nobel Prize in Chemistry in 2011 for the discovery of quasicrystals. In 2012, LEFKOWITZ and KOBILKA won the Nobel Prize in Chemistry for their studies of G-protein-coupled receptors, which are the largest family of membrane proteins in the human genome.

In addition, the 2014 Nobel Prize in Physics, which delighted Nagoya, was presented to Professor Isamu AKASAKI, Professor Hiroshi AMANO, and Professor Shuji NAKAMURA, for the invention of efficient blue light emitting diodes (blue LEDs). Here again, the crystallization of gallium nitride was a key to its success.



天野浩 Hiroshi AMANO 赤崎勇 Isamu AKASAKI 中村修二 Shuji NAKAMURA
2014年ノーベル物理学賞受賞
Received the 2014 Nobel Prize in Physics

第3章 「結晶展」をダイジェストで紹介

Chapter 3 Exhibition digest: Crystal Studies in Nagoya University

もう皆さんは、「これも結晶かしら」「あれも結晶かしら」なんて見方をお持ちでしょう。

結晶の特徴的な形を見て、「結晶は、なぜこんなに対称的なのだろうか」と探究心をくすぐられるなら、やがて科学的に結晶の本質を見るようになるでしょう。さらにその応用展開に期待するなら、結晶が私たちの未来社会を創造するための有用な材料だと見るようになるでしょう。

さあここに、名古屋大学で遂行されている多彩な結晶研究のほんの一部をご紹介します。

We hope that you are already familiar with substances that are CRYSTALS!

Looking at the characteristic shapes of crystals, "why are crystals so symmetrical?"—if having an inquisitive mind or curiosity, you will start to see the essence of crystals scientifically. Furthermore, if you expect the application development of crystals, you will see them as useful materials that will create our future society.

Here, we show partially but a wide range of crystal studies that have been carried out at Nagoya University:



Fascinating Facts from the Laboratories

① 宇治原徹先生と石川展平先生は、次世代(ワ一半導体として期待されている炭化ケイ素(SiC)の結晶成長法の開発に、AI技術を導入し、実用化に向け研究を進めています。高純度コーティング(シランカップリング)にて、結晶の様子をどうぞご覧ください。



② 新田晋吾先生は、青色LED材料である窒化ガリウム(GaN)の欠陥を排絶して、次世代(ワ一半導体としてのGaN)デバイスが実現する未来社会の創造に向け、研究を進めています。そのためには、GaNのきびしい結晶作りのための技術開発が待たれます。



③ Dr. Yusuke Ujihira and Dr. Kenji Ishikawa have been engaged in technology for the development of a crystal growth method for silicon carbide (SiC), a new-generation power semiconductor, toward its practical application. Please appreciate their research in progress through the Video Exhibit.

④ 松田太郎先生と日下心平先生は、多孔性金属有機体(MOF)の結晶を研究しています。その魅力は、柔軟な結晶構造とあります。結晶構造が変形するとどんなことが可能になるか、考え抜かれたデザインとその機能をご紹介します。



⑤ 杉本寿伸先生と永江謙三先生は、名古屋大学で通用するシフトドロン放射ビームラインの新しい測定法の開発や装置開発の研究を、タンパク質の結晶構造解析を進めています。その研究分野は生命科学、医学、薬学、物質科学など多岐にわたっています。



⑥ Dr. Yasuaki Matsuda and Dr. Shigenori Sakagami have been studying growth in terms of metal-organic frameworks (MOFs). With the flexible crystal structures that MOFs show as a unique property, their research has been done through self-templated design.

⑦ 津川幸知先生と坂本裕隆先生は、炭素物質であるナノカーボン(グラフェンやカーボンナノチューブなど)の部分構造である「分断ナノカーボン」を生み出しています。複雑な解何学構造は、数学的モデルのようなおもしろさがあります。また、そのパーツが組み合わされば、知られざる新機能の発現へとつながります。



⑧ 市田一先生は、化石を含むカプセル「球状コングリゲーション」の形成メカニズムを解明し、さらなる応用展開として、炭酸カルシウムのコンクリート強化という技術開発を進めています。自らの産物である炭酸カルシウムの結晶に、未知なる可能性を見出しています。



⑨ Dr. Yasuaki TSUBOI and Dr. Masahiko SAKAGAMI have produced "spherical conglomerates", the novel structure of carbon nanotubes (CNTs), by partial structure of carbon nanotubes. This will be an application of carbon nanotubes. The CNT will be an alternative of asbestos. In addition, the strengthening of the carbon fiber materials will be expected to be achieved in future.

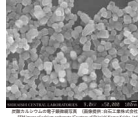
⑩ Yutaka Ichii is studying the formation mechanism of "spherical conglomerates" (the novel structure that has been observed, and is exhibiting the technology of development of carbon nanotubes). This will be an application of carbon nanotubes. The CNT will be an alternative of asbestos. In addition, the strengthening of the carbon fiber materials will be expected to be achieved in future.

図S2. 吉田英一先生のパネル内容（展示パネル）。

天然鉱物の結晶「方解石」

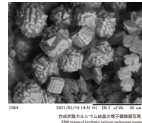
"Calcite," a natural mineral crystal

方解石 (calcite, カルサイト) は、炭酸カルシウム (CaCO₃) でできている鉱物 (炭酸塩鉱物) の一種です。非常に細かな方解石の結晶が集合し堆積することで石灰岩ができますが、それが地中に埋没し圧力や高熱によって変成されると、結晶質石灰岩 (石材名: 大理石) となり、彫刻や建材として用いられています。



天然に見られる方解石の結晶は様々な形がありますが、その中でもよく知られるのは、マッチ箱を押しつぶしたような平行六面体の形です。そのほかに、板状、柱状、犬牙 (けんが) 状などがあります。結晶の色は、一般に無色透明ですが、含まれる元素によって、ピンクや紫、黄色などを呈することもあります。

産業的にも、炭酸カルシウムは結晶材料として、セメントの原料や食品添加物などにも使われています。こうした有用性から、炭酸カルシウムの結晶成長についての研究が進められており、目的に合った大きさや形の炭酸カルシウム結晶が合成されています。



Calcite is a type of carbonate mineral, made of calcium carbonate (CaCO₃). When limestone, formed by the aggregation and deposition of very fine calcite grains and crystals, is metamorphosed due to high overburden pressure and geothermal heat after deeply buried, it becomes marble, commonly used for sculpture and as a building material.

Naturally found calcite crystals come in a variety of shapes, the most well-known of which is the crushed-like parallelepiped shape of a matchbox. Also, plate-shaped, columnar, and scalenohedral spine-like calcite crystals can be seen. The colors of the crystals are generally colorless and transparent, but they may be pink or purple to yellow, depending on the elements contained.

Industrially, calcium carbonate as a crystalline material is used as a raw material for cement, food additives, and others. Due to its usefulness, research on the crystal growth of synthesized calcium carbonate has progressed, controlling its size and shape suitable for their purposes.

「球状コンクリーション」の成分も炭酸カルシウム!

The component of "spherical concretions" is also calcium carbonate!

古生物学者、化石研究者が地質調査で探し求める「丸い石」、その主成分も、方解石と同じ炭酸カルシウムです。炭酸カルシウムの丸い岩塊は、化石を数百万年以上もの間、生きていた当時の状態のままに遺すほどに丈夫であるため、言わば「天然のコンクリート」として「球状コンクリーション」と呼ばれています。



球状コンクリーションは、コンクリーション中の生物遺骸からの有機炭素と海水中のカルシウムイオンが反応して生成した炭酸カルシウムが、周囲に堆積した砂や泥の隙間を急速に埋めて、球状に成長し固まったものです。

炭酸カルシウムの結晶だけでは、劈開によって脆く割れやすいですが、砂や泥を含む地層の中で成長したコンクリーションは、コンクリートよりも硬く耐久性に富む性質を持っています。これらの球状コンクリーションは世界中から発見されており、それらの成因に関する研究が進められています。



The "round stones" – paleontologist and fossil researchers are always looking for – whose main component is calcium carbonate. They are called "spherical concretions" because they are so strong enough to protect fossils inside the stones for more than millions of years, like "ultimate natural concrete."

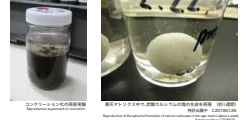
Spherical concretions are formed in phases: firstly, carbon was produced from the organic matter of buried organisms after the decomposition, then calcium carbonate precipitated very rapidly by the reaction with the carbon (bicarbonate ion) and calcium ion contained in the sea water. Further, the calcium carbonate fills the grain pores between sand and mud deposits to cement and grow, and eventually solidify into a spherical shape.

Calcium carbonate crystals alone are brittle and fragile due to cleavage, while concretions grown in the sedimentary formation containing sand and mud grains make themselves quite harder and more durable than concrete. These spherical concretions have been found all over the world and research into their origin and formation process has been underway.

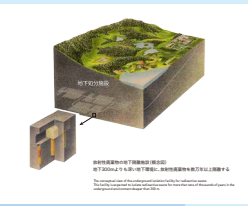
未来へ：地下空間活用への応用

Future perspectives: Toward the utilization of underground space by concretion

球状コンクリーションは、化石をきれいに保管する、自然が作り出した「タイムカプセル」です。その「コンクリートよりも硬く耐久性に富む性質」に学び、炭酸カルシウムのコンクリーション化を人工的に再現しよう、と現在研究が進められています。例えば、トンネルなどのセメントやコンクリート建造物の亀裂修復技術への活用が期待されています。



さらに、最新の研究では、地下空間の活用に向け、コンクリーション化の応用技術が開発されています。地下空間を利用するには、地下岩盤中の割れ目や隙間から、地下水の流出を防ぐことが必要ですが、それには、セメントやコンクリートの耐久性以上の強度で、地下岩盤中の亀裂・隙間をシーリングしなければなりません。ここに、コンクリーション化による、地下空洞の長期シーリング技術が実用化されれば、二酸化炭素地下貯留のためのボーリング孔のシーリング、放射性廃棄物の長期地下隔離や、長期エネルギー地下備蓄なども可能になっていくだろうと期待されています。



Spherical concretions are nature-created "time capsules" that keep fossils as it was. Researchers have currently been trying to reproduce the concretion of calcium carbonate artificially, learning from its "harder and more durable properties than synthetic concrete." For example, they expect the technology to be used for repairing cracks in cement or concrete buildings.

Furthermore, in the latest research, the concretion technology has progressed, developing for the utilization of the underground space. In order to use the underground space, it is necessary to prevent the outflow of groundwater from cracks and pores in the underground bedrock; however, the strength should be stronger than the durability of man-made cement and concrete to seal the cracks and pores in the underground for more than thousands of years. Here, by the concretion technology, we expect that practical approaches, such as long-term sealing technology for deep boring holes to store carbon dioxide, to isolate radioactive waste, and to preserve energy in the underground, will become possible.

図S3. 杉本泰伸先生と永江峰幸先生のパネル内容（展示パネル）。

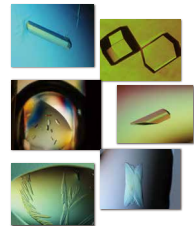
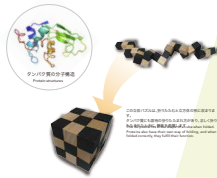
生き物の体をつくる「タンパク質」

"Proteins" that make the body of living organisms

タンパク質は、生き物の体をつくるもとであり、体の中でいろいろな働きをします。筋肉が動く、食べ物を消化する、脳が働く、これらはすべてタンパク質が働いているからこそできることです。



タンパク質は、アミノ酸が連なった「ひも」状の高分子です。一見「長いひも」ですが、「まっすぐ」ではなく、「折りたたまれています」。同じ種類のタンパク質ならば、その折りたたまれ方(=構造)は同じです。つまり、タンパク質の機能を正確に理解するためには、正しい折りたたまれ方、すなわち、タンパク質の構造を知ることが不可欠です。「乱れない」きれいな結晶を作成し、X線結晶構造解析によりタンパク質の構造を調べていきます。



Proteins are the building blocks of the human body, and they perform various functions in the body. For example, muscle movement, food digestion, and brain response are all proteins' work.

A protein is a macromolecule that consists of a long chain of amino acid residues. It appears like a long string; it is not straight but typically "folded." Because the same type of proteins shows the same type of fold, in order to accurately understand the conformation of proteins, it is essential to know the folded conformation, or the structure of proteins by means of X-ray crystallography.

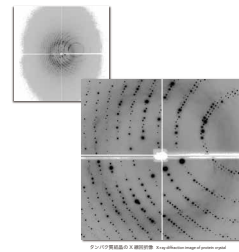
タンパク質結晶化装置
Protein crystallization facility
タンパク質結晶化装置は、タンパク質溶液を結晶化するための装置です。
Protein crystallization facility is a device for crystallizing protein solutions.

X線結晶構造解析を行うための「名古屋大学ビームライン」

Nagoya University Beamline for X-ray crystal structure analysis

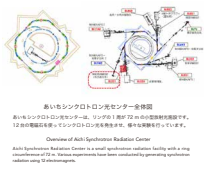
X線結晶構造解析を行うためのX線発生装置にはいくつかの種類がありますが、タンパク質の結晶構造解析には、「シンクロトロン放射光」がしばしば使われます。

シンクロトロン光とは、高速の電子が電磁石によって進行方向を変えられた際に発生する光のことで、赤外線、可視光線、紫外線、そしてX線までの広い波長領域の電磁波を含んでいます。



タンパク質結晶のX線回折像 (X-ray diffraction pattern of protein crystal)

2013年に完成した「あいちシンクロトロン光センター(愛知県瀬戸市)」には、X線結晶構造解析を行うための「名古屋大学ビームライン(BL2S1)」があります。名古屋大学が建設したBL2S1は、タンパク質や有機・無機化合物などの構造解析により、生命科学、医学、薬学、物質科学などの様々な分野で、大学・企業の幅広い研究者に利用されています。



あいちシンクロトロン光センター
あいちシンクロトロン光センターは、リガドール型7 GeV電子貯留環を有する、12本の電磁放射線・シンクロトロン放射線を利用する、最先端研究施設です。
Operation of Aichi Synchrotron Radiation Center
Aichi Synchrotron Radiation Center is a world-class synchrotron radiation facility with a ring storage ring of 7 GeV. Various experiments have been conducted by generating synchrotron radiation using 12 beamlines.



名古屋大学ビームライン BL2S1 (愛知県瀬戸市)
Nagoya University Beamline BL2S1 (Aichi Prefecture)

There are several types of X-ray source for X-ray crystallography. One of them is the synchrotron radiation, often used for protein crystal structure analysis.

Synchrotron light is emitted with a wide range of electromagnetic radiations from infrared rays to x-rays when electrons, moving at high velocity, are forced to change the direction under the action of a magnetic field.

Aichi Synchrotron Radiation Center (Seto, Aichi Prefecture) established in 2013 has operated the Nagoya University Beamline (BL2S1) constructed by Nagoya University for X-ray crystal structure analysis. Using BL2S1, research in various fields, such as life science, medicine, pharmacy, and materials science, has been carried out via structural analysis of proteins, organic and inorganic compounds by academic and corporate researchers.

タンパク質の構造研究

Structural analysis of proteins

アクチンの繊維化の仕組みを解明

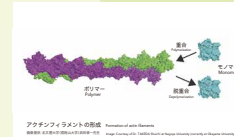
アクチンは、細胞の形状や運動の制御に重要な「細胞骨格」の主要な構成タンパク質です。球状アクチンモノマーは、二重らせん状につながり、繊維状のアクチンフィラメントを形成します。アクチンフィラメントは、重合と脱重合を繰り返しながら長さを変えるため、細胞の形状をダイナミックに変えることができます。しかしこの特徴(長さがバラバラ)のため、これまで繊維状アクチンの結晶を作成することはできませんでした。

そこで、名古屋大学の武田修一博士(現岡山大学)らは、アクチンを繊維状に固定する特殊な"仕掛け"を利用することで、繊維型アクチンの結晶を得ることに成功し、名古屋大学ビームラインにより、そのX線結晶構造を決定しました。これをモノマー型結晶構造と比較することで、アクチンの機能を理解する上で重要となる、繊維化の仕組みの一端が解明されました。

Revealing the mechanism of actin polymerization

Actin is a major component of the "cytoskeletal" proteins, which are essential for controlling cell shape and motility. Spherical actin monomers polymerize into a double-stranded actin filament. Actin filaments change their length through repeated polymerization and depolymerization, which allows them to change the cell shape dynamically. However, due to this characteristic (varying length), it has not been able to crystallize the filamentous actin.

Thus, Dr. Shuichi TAKEDA (currently at Okayama University) and co-researchers at Nagoya University succeeded in obtaining the filamentous form of actin crystals by using a special "device" that fixes actin in the form and determining the X-ray crystal structure by means of the Nagoya University Beamline. By comparing the crystal structure of monomeric actin, the mechanism of actin polymerization, which is important for understanding the function of actin, was revealed.



アクチンフィラメントの結晶
Fibrillar actin crystals
名古屋大学ビームラインによるX線結晶構造解析
X-ray crystal structure analysis by Nagoya University Beamline

シアノバクテリアの光受容タンパク質の構造解析

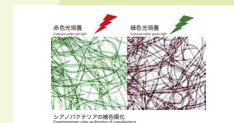
ある種のシアノバクテリア(原核光合成生物)は、周囲に緑色光が多いときは、緑色光を吸収する光合成色素タンパク質をつくります。逆に、周囲に赤色光が多いときは、赤色光を吸収する光合成タンパク質をつくります。このような巧みな戦略によってシアノバクテリアは効率よく光合成を行っています(これを補色順化と呼びます)。この補色順化という現象は100年以上前から知られており、いくつかの光受容タンパク質によってコントロールされることが分かっています。しかし、その詳しいメカニズムは未だ謎に包まれています。

シンクロトロン光研究センターでは、共同研究者である豊橋技術科学大学の広瀬侑博士らとともに、この光受容タンパク質の仕組みを解き明かすため、構造研究を進めています。そして最近、光受容タンパク質が緑色光を感じたときの構造を観測することが出来ました。得られた構造情報を、他の実験方法(変異体実験・NMR分光法・ラマン分光法・シミュレーションなど)と組み合わせて、シアノバクテリアが持つ巧みな戦略"補色順化"のメカニズム解明に挑戦しています。

Structural analysis of cyanobacterial photoreceptive proteins

Certain cyanobacteria (prokaryotic photosynthetic organisms) perform photosynthesis efficiently (i.e., complementary color acclimation) by producing photosynthetic chromoproteins to absorb green light when there is mainly green light around them, also for red light in the same manner. This phenomenon, controlled by several photoreceptive proteins, has been known for over 100 years. However, the detailed mechanism is still a mystery.

To elucidate the mechanism of this photoreceptive protein, the structural study has been conducted through the collaborative research with Dr. Yuu HIROSE at Toyohashi University of Technology conducted at the Synchrotron Radiation Research Center. Recently, the structure of the photoreceptive protein when it senses green light has been identified. With the obtained structural information, we have been trying to combine other experimental methods (e.g., variant experiment, NMR spectroscopy, Raman spectroscopy, simulation) to reveal the mechanism.



シアノバクテリアの補色順化
Complementary color acclimation of cyanobacteria
名古屋大学ビームラインによるX線結晶構造解析
X-ray crystal structure analysis by Nagoya University Beamline

図S4. 新田州吾先生のパネル内容（展示パネル）。

青色LEDの半導体材料「窒化ガリウム(GaN)」

赤崎勇特別教授と天野浩特別教授は、名古屋大学にて、サファイア基板上に高品質なGaN結晶の作製に世界で初めて成功しました(1985年)。このGaN結晶を基板として「青色発光ダイオード(青色LED)」を開発(1989年)、そして実用化へと導き、2014年のノーベル物理学賞受賞に輝きました。



青色発光ダイオード(青色LED)

「半導体」とは、金属のように電気を流す「導体」と電気を全く流さない「絶縁体」の中間的な性質を持つ物質のことです。小さなチップで、様々な電気的機能を発揮できるため、現代社会における、光、通信、パワー制御の必須アイテムとなっています。

GaNに関する研究は、青色・白色LEDに代表される可視発光素子分野のほか、最近では、よりエネルギーの大きい光を発生させることで、殺菌や物の加工に有用な紫外線LEDやレーザーの開発も活発に行われています。

Dr. AKASAKI Isamu and Dr. AMANO Hiroshi succeeded in development of high-quality GaN crystals on sapphire substrate for the first time in the world at Nagoya University (1985). Using this GaN crystal as a substrate, in 1989, they realized the blue light emitting diodes (blue LEDs), which led to its practical application, and won the 2014 Nobel Prize in Physics.

A "semiconductor" is a substance that has intermediate properties between a "conductor" that conducts electricity like metal and an "insulator" that does not conduct electricity. It is an indispensable item for optics, high frequency communications, and power control because it can perform various optical and electronic functions with a small chip.

In addition to the field of optical applications represented by blue and white LEDs, by emitting light with higher energy, research on GaN has recently been actively developing ultraviolet LEDs and lasers diodes that are useful for sterilization and processing of objects.



GaN デバイスを実現する未来社会の概念図

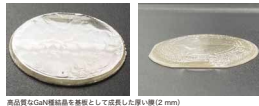
GaNは、5G、ポスト5Gの高速モバイル通信に欠かせない材料のみならず、パワー半導体としてSiを置き換えることにより、省エネルギー、脱炭素さらにはエネルギーインターネット化(IE)による新しい社会のスタイル(Society 5.0)を実現する為のキーマテリアルとしても期待されています。

本研究は文部科学省「最先端4-1社会の実現に資する研究代表者後継者育成事業」(JSPS2317)の助成を受けました。

共同研究員: 田中 寛二, TANAKA Atsushi, 田原 貴志, DEKI Masaki, 大塚 真美, KUROKAWA Maki, 天野 浩, AMANO Hiroshi

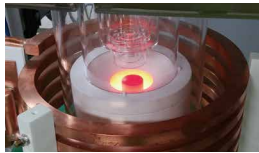
GaNの“きれいな”結晶をつくる

GaNは、自然界には存在しない材料です。基板となる結晶上で、GaとNの原料ガスを1000°C以上の高温で混ぜることで、無色透明で、堅く、安定な結晶ができます。しかし、パワー半導体に求められる高品質な“きれいな”結晶を作るのは容易なことではありません。その技術開発が今進められています。



高品質なGaN結晶を基板として成長した層(2 mm) Thick film of high-quality GaN seed crystal on a substrate

これまでは、サファイア(Al₂O₃)などの異種基板上に数μmほどの薄いGaN層しか作れませんでした。しかし近年、技術の向上により、そのおよそ1000倍である数mmの厚みの結晶を作ることが出来るようになりました。より厚くて大きな高品質結晶ができるようになれば、パワー半導体の性能とコストを大幅に改善し、未来社会の実現に向け開発を加速させることができます。



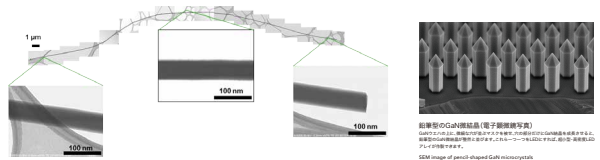
GaNの成長炉 Crystal growth reactor for GaN

一方で、髪の毛の1/100~1/1000ほどの細さである、ナノスケールの(小さな)結晶を作る技術も研究されています。この技術が応用できれば、例えば、マイクロLEDディスプレイのような、次世代の超高精細ディスプレイ等の開発につながる事ができるのです。

GaN is a material that does not exist in nature. By mixing the raw material gases of Ga and N on a substrate crystal at a high temperature of 1000°C or higher, colorless and transparent, hard and stable crystals can be formed. However, it is not easy to grow high quality crystals that are related to the quality of applications: the technological development is currently underway.

Only a few μm of thin GaN layer had been formed on a sapphire (Al₂O₃) or foreign substrate. Recently, as the improvement of technology, the crystals with a thickness of several millimeters, which is about 1000 times more, have been produced. This will significantly improve the performance and cost of power semiconductors and accelerate the realization of a future society.

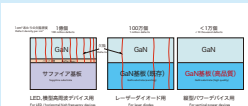
On the other hand, research for making nanoscale (small) crystals, which are about 1/100 to 1/1000 the size of hair, has also been progressed. If this is achieved, it will lead to the development of next-generation super high-performance displays, such as micro LED displays.



GaN結晶でできたナノワイヤー(電子顕微鏡写真) TEM image of nanoscale rods of GaN crystals

GaNパワー半導体実現に向けた挑戦

パワー半導体とは、発電所で電力エネルギーが生み出されて、各家庭や身の回りの機器で使用されるまでの電力変換に使用される半導体部品を指します。従来のシリコン半導体を経型GaNパワー半導体に置き換える場合、国内全消費電力に対して約10%もの損失低減効果があるとされています。



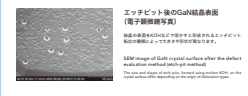
GaN基板の断面図 Cross-sectional schematic of GaN substrate

一方で、GaN結晶には数種類の「転位(原子数個分(数nm)のズレ)」と呼ばれる欠陥が存在しますが、大きな電力を扱うパワー半導体においては、その結晶中の転位密度を十分に小さくする必要があります。例えば、LED向けGaN結晶と比較するなら、10000分の1以下に抑えなければなりません。特に重要なのは、「キララ欠陥」の特定と排除です。その起源と性質を突き止められれば、より効果的にGaNパワー半導体の高品質化と高信頼性を達成できます。



欠陥部分の“漏れ電流”を確認 (電子顕微鏡写真) Defect detection of GaN crystals

研究室では、電流が流れないオフ(逆バイアス)状態のパワー半導体をエミッション顕微鏡で観察し、欠陥部分での“漏れ電流”による発光を確認しています。この発光部分にどのような転位・欠陥があるかを調べるため、結晶表面を水酸化カリウム(KOH)融液で溶かすと、転位を起点としたエッチピットが形成され、位置と大まかな種類が特定できるようになります。さらに、透過型電子顕微鏡(STEM)や3次元アトムプローブ(3DAP)などを用いて、詳細な解析を行っています。



エッチピット後のGaN結晶表面 (電子顕微鏡写真) GaN crystal surface after etching

A power device is an electronic device used for power transmission from the power energy generated at power plants to the power for light and devices in homes. Replacing conventional silicon semiconductors to GaN power devices is expected to have approximately 10% of electric energy-loss reduction for the total domestic consumption.

On the other hand, GaN crystals have several types of defects called "dislocations (misalignment of several atoms [a few nm in size])" in power semiconductors that handle large amounts of electric power, the density of dislocations in the crystal should be significantly reduced. For example, compared to GaN crystals for LEDs, it must be less concentration than 1/10000. Of particular importance is the identification and elimination of "killer defects." If the origin and properties are revealed, the quality and reliability of GaN power devices will be achieved more effectively.

In the laboratory, the power semiconductors in the off (reverse biased) state where no current flows have been observed by means of emission microscopy, to check the light emission due to the "leakage current" occurred at defects. In order to investigate what kind of dislocations/defects are present in the light emitting parts, etch-pit method using molten potassium hydroxide (KOH) can specify the position and dislocation types. In addition, detailed analysis for the specified defects is performed using a transmission electron microscope (STEM) and a three-dimensional atom probe (3DAP).

図S5. 宇治原徹先生と石川晃平先生のパネル内容（展示パネル）。

次世代パワー半導体「炭化ケイ素 (SiC)」

"Silicon carbide," a next-generation power semiconductor

金属のように電気をよく通すものを「導体」、電気をほとんど通さないものを「絶縁体」と言いますが、「半導体」は導体と絶縁体の中間的な性質を持つ物質のことを言います。例を挙げると、パソコンなどの「0」と「1」のデジタルデータは、半導体が電気を通したり、通さなかったりする性質を利用しています。

このように半導体は私たちの身の回りで不可欠な材料ですが、中でも、炭化ケイ素 (SiC) は、次世代パワー半導体として注目を集めています。現在主流のシリコン (Si) 半導体と比較するならば、SiC半導体は高温・高電圧下でも有効のため、例えば、電気自動車などに用いられる直流交流変換装置 (インバータ) への利用が期待されています。さらに、SiCインバータを利用するならば、インバータと比較して70%の電力損失低減が可能であるため、省エネ効果にもつながるのです。

A substance that conducts electricity well, such as metal, is called a conductor, while a substance that conducts almost no electricity is called an insulator. A semiconductor is a substance that has intermediate properties between a conductor and an insulator. For example, "0" and "1" digital data expressed in computers use the semiconductor's property of conducting or not-conducting electricity.

Silicon carbide (SiC), among semiconductors, is now expected as a next-generation power semiconductor. For instance, compared to the current mainstream silicon (Si) semiconductors, SiC semiconductors are effective even at high temperature or high voltage: the demand for DC/AC converters (inverters) used in electric vehicles is increasing. Furthermore, SiC inverters can reduce power loss by 70% compared to Si inverters, expected to save the energy.



SiCパワー半導体による次世代の電力変換器 (インバータ) の革新と導入に向けて
Toward the innovation and introduction of next-generation power converters (inverters) using SiC power semiconductor

SiCの結晶成長方法

Crystal growth methods of SiC

SiCは、常圧で融点を持たず、高温で昇華分解します。そのため、SiC結晶は、その原料粉末をおよそ2400°Cの高温で昇華させ、低温部のSiCの種結晶上に結晶化させる手法 (昇華法) によって生産されています。一方で、この種結晶中の結晶構造に乱れ (欠陥) があると、SiCの品質に影響してしまう、という難しさがあります。

そこで、より欠陥が少ない高品質なSiCを得るため、溶液成長法 (溶液法) の研究が進められています。

溶液法は、ケイ素 (融点1414°C) の融液に炭素を溶解させた後、低温にすることで、SiCとして析出する方法です。昇華法と比べて低温で行えるのみならず、これまでも、高品質なSiC結晶を得ることに成功しています。

SiC does not have a melting point at ordinary pressure and sublimates and decomposes at high temperature. Therefore, SiC crystals are usually produced by a sublimation method in which the raw material powder is sublimated at a high temperature of about 2400°C and crystallized on the SiC seed crystals under low temperature. On the other hand, if there is a disorder (defect) in the crystal structure in the seed crystal, it affects the quality of SiC applications.

In order to obtain highly pure SiC crystals with fewer defects, research on the solution growth method has been underway. In the solution method, carbon is dissolved in the silicon melt (the melting point of Si is 1414°C) and then it is cooled to low temperature to precipitate as SiC. Unlike the sublimation method, high-quality SiC crystals have successfully been obtained even performed at lower temperature.



高周波加熱型SiC結晶成長炉 (小型)
High frequency induction heating furnace for SiC crystal growth (large type)



溶液法で作成した、高品質なSiC結晶の画像
Image of high-quality SiC crystals grown by solution method

昇華法で作成した、高品質なSiC結晶の画像
Image of high-quality SiC crystals grown by sublimation method

AI技術を利用：溶液成長法の実用化に向けて

Utilizing AI technology: Toward the practical application of the solution growth method

SiC溶液成長法の実用化に向け、研究室レベルの実験を産業レベルに展開するためには、結晶成長に必要な炉や部材も大型化 (大口径化) する必要があります。しかし、実験のコストが大きく上昇するほか、結晶成長における実験パラメータは、その膨大な組み合わせを検討しなければなりません。

最新の研究では、SiCの溶液成長法の大口径化に向け、より効率的な実験を行うため、人工知能 (AI) を用いています。仮想実験を組み立て、SiCの結晶成長における実験パラメータをAIが予測し、数値シミュレーションによる実験を繰り返し行います。

これまでに、AIはシミュレーションの結果を驚くほどに正確に予測したほか、数値シミュレーションには平均3800秒 (およそ1時間) ほどかかるのに対し、機械学習による予測時間は平均で0.0003秒であり、非常に高速に炉内の温度・流速分布を予測することができました。

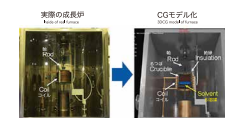
In order to develop laboratory-level experiments toward the practical applications of the SiC solution growth method at the industrial level, it is necessary to increase the size of diameter of the furnaces and to make larger components for the crystal growth. However, the cost of the experiments increase dynamically, and the experimental parameters for the crystal growth must be considered in a number of the combinations.

The latest research uses artificial intelligence (AI) to conduct more efficient experiments for the SiC solution growth method with the size larger in diameter. The experiments by numerical simulation are repeatedly performed: a virtual experiment is assembled, then AI predicts the experimental parameters in the crystal growth of SiC.

So far, AI has predicted surprisingly accurate simulation results. Furthermore, while numerical simulations took an average of 3800 seconds (about 1 hour) for calculation, machine learning resulted within 0.0003 seconds on average, leading to the prediction of the temperature and flow velocity distribution in the furnace at extremely high speed.



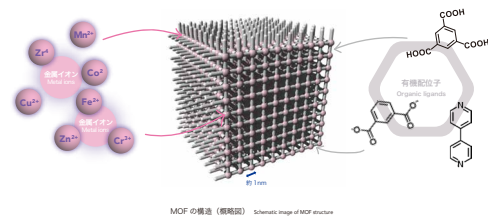
高周波加熱型SiC結晶成長炉 (大型)
High frequency induction heating furnace for SiC crystal growth (large type)



AIを用いた仮想実験の様子。AIによる仮想実験で炉内の温度・流速分布を予測することができました。
Appearance of a virtual experiment using AI. It was possible to predict the temperature and flow velocity distribution in the furnace using AI.

図S6. 松田亮太郎先生と日下心平先生のパネル内容（展示パネル）。

結晶構造が変化する！? 「多孔性金属錯体(MOF)」 "Metal organic framework," the transformative crystal structure



MOF (モフ) は、金属イオンと有機配位子が規則正しく配列することによってできる結晶で、機能性材料として注目を集めています。特徴は、その結晶構造にあります。

1. 金属イオンと有機配位子の骨格構造が、均一なナノサイズの細孔(ナノ空間)を形成します。この空間で、ねらった分子などの貯蔵やふるい分け(分離)、またイオン交換などが可能です。
2. 他の多孔性材料(ゼオライトなど)と異なり、配位結合という結合様式により結晶構造の骨格が柔らかいため、結晶を取り巻く環境の変化に応じて、穴のサイズを変えることができます。
3. 求める機能に合わせて、金属イオンと有機配位子の組み合わせから、構造や性質を自由にデザインすることが可能です。これまでに80,000種類以上のMOFが報告されています。

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are crystals composed of an infinite network of metal ions and organic ligands. The main feature of MOFs is due to its crystal structure:

1. The framework structure of metal ions and organic ligands forms uniform nano-sized pores (i.e., nano-spaces). In this space, it is possible to store targeted molecules, also to be used for molecular-sieving (separation) or ion-exchange.
2. Unlike other porous materials, such as zeolites, the frameworks of MOF crystals are soft or flexible due to the coordination bond, which makes the pore-sizes change depending on the environment surrounding the crystals.
3. The structures and properties are freely designed from the combination of metal ions and organic ligands for desired function. So far, more than 80,000 types of MOFs have been reported.

MOFの研究:ガスの貯蔵と分離 MOF function in research: Gas storage and separation

アセチレンガスの貯蔵

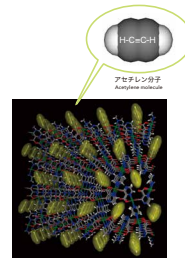
アセチレンガスは、溶接用バーナーの燃料やプラスチックの原料などに使われています。一方、アセチレンガスは、空気や酸素の混入がなくても、圧力をはじめ、発火エネルギーが加わると爆発してしまうため、貯蔵や運搬の際は、規則を守り、細心の注意を払って行う必要があります。

このような背景のもと、アセチレンガスを安全に貯蔵することができるMOFが開発されました。MOFを使うことで、アセチレンガスを大気の400倍の圧力に相当する密度にすることができます。

Acetylene storage

Acetylene gas is used as fuel for welding burners and as a raw material for plastics. On the other hand, acetylene explodes when pressure or other ignition energy is applied (e.g., by storing or transporting it) even if it is not mixed with air or oxygen.

For this problem, a MOF, which can safely store acetylene gas, has been developed. By using the MOF, it is possible to make acetylene gas a density equivalent to 400 times of the atmospheric pressure.

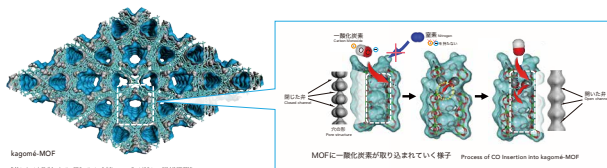


© H. Mizuno, et al., "High-pressure acetylene adsorption in a metal-organic framework," *Chem. Commun.*, 2006, 2006-2007.

一酸化炭素のみを選択的分離

一酸化炭素は、樹脂などの化学製品を作るために使われています。それには、高い純度の一酸化炭素が必要ですが、一酸化炭素と窒素ガスは混入してしまうと、互いの分子の大きさがほぼ同じため、これらガスを分離することは難しいとされています。

これに対し、一酸化炭素と窒素の電気的性質の違いに着目して、kagomé-MOFが開発されました。一酸化炭素の電気化学的ながあれば、孔への通り道である弁が開かれ、一酸化炭素のみを選択的に取り込むことができます。

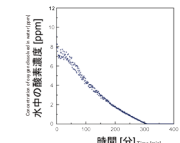


kagomé-MOF © H. Mizuno, et al., "CO Adsorption in Kagomé-Type Metal-Organic Framework," *Chem. Lett.*, 2010, 1011-1012.

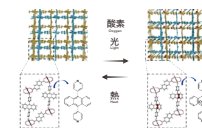
MOFの研究:光反応による酸素の分離 MOF function in research: Separation of oxygen by photoreaction

水の中には酸素が溶けています。水中の酸素は魚が生きていくために非常に重要です。一方で、水中に溶けている酸素はボイラーの配管を錆びさせるなど私たちの生活に害をもたらすこともあります。しかし、水中に溶けている酸素を直接見ることはできませんし、それを取り除くことはさらに困難です。そのため、水中から酸素を取り除くための技術が開発されていますが、有害な物質を使っていたり、使いまわすことができなかったり、課題が多く残されています。

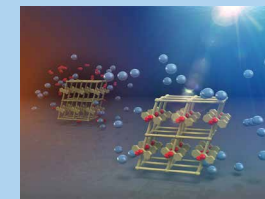
こうした課題を解決すべく、光を当てるだけで、水中に溶けている酸素のみを選択的に吸着する新しいMOFが開発されました。空気中で、酸素と共存する窒素や二酸化炭素などの気体を吸着することはありません。気体の分離には、通常、膨大なエネルギーが必要ですが、MOFを使うことで、省エネにも貢献できるとして、産業界などから注目されています。



© H. Mizuno, et al., "Photoreaction of MOF Frameworks for Adsorbing or Releasing Oxygen," *Chem. Commun.*, 2010, 1011-1012.



© H. Mizuno, et al., "Photoreaction of MOF Frameworks for Adsorbing or Releasing Oxygen," *Chem. Commun.*, 2010, 1011-1012.



© H. Mizuno, et al., "Photoreaction of MOF Frameworks for Adsorbing or Releasing Oxygen," *Chem. Commun.*, 2010, 1011-1012.

Oxygen dissolved in water is necessary for fish to survive, while it can cause some problems, such as rusting metals. One of the difficulties is that the oxygen dissolved in water cannot directly be observed or rather removed. Although some technology to remove oxygen from water has been developed, there are many problems remained, like harmful substances used or impossibility of reuse.

To solve this problem, a new MOF has been developed so that it selectively adsorbs only oxygen in water simply by exposing it to light. It does not adsorb gases such as nitrogen and carbon dioxide that co-exist with oxygen in the air. Gas separation usually requires a huge amount of energy, but the use of MOF is attracting attention from industry and others as it can contribute to energy saving.

図S7. 瀬川泰知先生と坂本裕俊先生のパネル内容（展示パネル）。

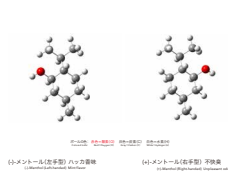
立体構造がカギを握る「有機化合物」

"Organic molecules" and their three-dimensional structures

有機化合物には、原油、食物、木材、皮革など、生物を由来とする天然有機化合物と、プラスチック、医薬品、塗料など、人工的に作り出した人工有機化合物があります。どの有機分子もその立体的分子構造に独特な機能が備わっています。

例えば、医薬・農業・香料などの生理活性物質には、右手と左手のように、鏡に映した時の自身の鏡像を重ね合わせることができない性質(キラリティ)が存在します。こうした立体的な構造の違いは、香りや味、薬効や毒性・副作用として生物に影響を与えるのです。

したがって、有機分子を望み通りに設計し合成する際には、結晶として精製し、X線結晶構造解析によってその立体構造を明らかにしていきます。有機分子の立体構造が分かれば、「なぜこのような性質をもつか」という疑問の解決につながり、また「次はもっとこういう性質をもつ分子をつくらう」という新たな研究がスタートできるのです。



メントールの立体構造とそれらの香りの違い
 Differences in the three-dimensional structures of menthol and their smell

Organic compounds include natural ones derived from living organisms, such as crude oil, food, wood, and leather, and artificially created ones like plastics, pharmaceuticals, and paints. Every organic molecule has unique functions due to its three-dimensional molecular structure.

For bioactive substances, for example, some pharmaceuticals, agricultural chemicals, and fragrances are known to have the property (chirality) that they cannot superimpose their own mirror image in the same manner of the right hand and the left hand. These differences in three-dimensional structures affect living organisms, appearing as aroma or flavor, and medicinal properties or toxicity/side effects.

Therefore, when artificially designing and synthesizing organic molecules as expected, researchers obtain crystals and identify their three-dimensional structures by X-ray crystal structure analysis. If the three-dimensional structure of an organic molecule is revealed, it will lead to the answer of the question: "why does it have such properties?" Then, a new research will begin to synthesize a molecule with desired properties!

「分子ナノカーボン」の設計、合成、構造決定

Synthesis of "molecular nanocarbons" by design and structural analysis

グラフェンやカーボンナノチューブなど、ナノメートルサイズの周期性をもつ炭素物質を「ナノカーボン」と呼びます。熱や電気を通しやすく、軽量かつ高強度の次世代材料として期待されている物質です。

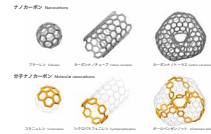
ナノカーボンは、その分子構造により電子的・機械的性質に大きな違いがあるため、望みの性質をもつ構造を狙い、精密に合成する必要があります。そのため、ナノカーボンの部分構造となる分子(分子ナノカーボン)に着目し、複雑な幾何学構造(トポロジー)をもつ「トポロジカル分子ナノカーボン」を生み出すべく、研究が進められています。

これまでに、カーボンナノチューブの部分構造分子である筒状の分子ナノカーボンの合成、単離、そして、X線結晶構造解析を用いた構造決定に成功しています。さらに、3次元に入り組んだ構造として、結び目(ノット)や絡み目(カテナン)をもつ分子ナノカーボンを合成し、単離、そしてX線結晶構造解析により、その構造が明らかとなりました。

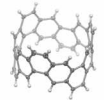
Carbon substances with nanometer-sized periodicity, such as graphene and carbon nanotubes, are called nanocarbons. They are expected as next generation materials as they easily conduct heat and electricity with light-weight and high-strength characteristics.

Since nanocarbons have large differences in electronic and mechanical properties depending on the molecular structure, it is necessary to synthesize a particular one with desired properties. Therefore, the synthesis of "molecular nanocarbons," the partial structures of nanocarbons, are the key to progress research. Further, to handle multiple structural aspects, the generation of "topological molecular nanocarbons" has been achieved for the synthesis of long-sought nanocarbons.

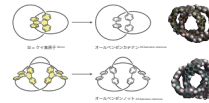
So far, researchers have succeeded in synthesizing and isolating tubular molecular nanocarbons, which are partial structural molecules of carbon nanotubes, and determining the structure using X-ray crystal structure analysis. Furthermore, they synthesized and revealed the three-dimensionally intricate structures of molecular nanocarbons with knots and links (catenane) by means of X-ray crystallography.



代表的なナノカーボンとその部分構造である分子ナノカーボン
 Typical nanocarbons and their partial structures, molecular nanocarbons



「アームチェア型」の分子ナノカーボン
 Armchair carbon nanotube



オールベンゼンカテナンとオールベンゼンノットの合成戦略
 全ベンゼン環を構成する分子ナノカーボンの合成戦略

Strategy for the synthesis of all-benzene catenane and the rotaxane knot

分子ナノカーボンが集まって、新しい機能をもつ材料に

New materials made from molecular nanocarbon assembly

カーボンナノリングの"あな"でつながる

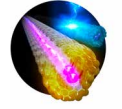
リング状の分子ナノカーボンの"あな"を利用することで、様々な現象を起こすことができます。例えば、この"あな"にヨウ素を取り込み、電圧をかけ続けると、中のヨウ素がつながったワイヤー状の物質を形成します。

このリングとヨウ素の複合体は、電気刺激により、電気伝導性をもつようになり、同時に白色発光することが分かりました。分子ナノカーボンの集積構造により、これまででない刺激応答による機能発現が見出されたとして注目を集めています。

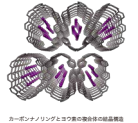
Connecting the holes of ring-shaped molecular nanocarbons

Various phenomena can be happened, for example, by using the empty space of ring-shaped molecular nanocarbons. If iodines are taken into the holes and a voltage is continuously applied, the iodine inside will form a wire structure.

It was found that the ring-iodine complex became electrically conductive by electrical stimulation and at the same time emitted white light. Such a stimulus response function is attracting industrial attention as unprecedented phenomena due to the integrated structure of molecular nanocarbons.



電圧印加を繰り返して白色発光する、カーボンナノリングとヨウ素の複合体 (イネーリング)
 Colorful image of the carbon nanoring-iodine complex that emits white light when stimulated by electricity



カーボンナノリングを互いに空の部分を共有して集積した構造
 Collect structure of carbon nanoring complex

分子の凹凸で二重らせんが組み上がる

炭素のシートを積み重ねるといろいろな機能が発現しますが、大きく曲がった炭素シート(湾曲分子ナノカーボン)同士を積み重ねることは難しいとされていました。

そこで、凹凸がお互いにキレイに組み上がるような湾曲分子ナノカーボンを設計し合成したところ、分子同士が自発的に積み重なりナノワイヤーを形成しました。ナノワイヤーはとても細いためX線測定では構造が分かりませんが電子回折結晶構造解析という新しい手法によって、隙間なく組み上がった美しい二重らせん構造であることが明らかになりました。

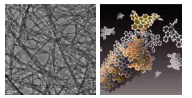
凹凸で分子を整列させるブロック遊びのような方法は、繰り返し利用可能な導電ワイヤーなど様々な分野での応用が期待されています。

Stacking curved molecular nanocarbons into double-helix nanofibers

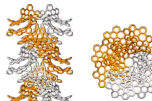
While stacking carbon sheets produces various functions, it was considered difficult if the sheets were curved (i.e., curved molecular nanocarbons).

To cope with this problem, a new curved molecular nanocarbon, in which the convex/concave pair of molecules align with each other to assemble, was designed and synthesized, resulting in forming nanowires via piling up the molecules spontaneously. Since nanowires are too thin to analyze the structure by means of X-ray measurement, a new method called electron diffraction crystal structure analysis revealed that the nanowire forms a perfect double-helix structure without gaps.

By using the method that align the convex/concave pair of molecules like building blocks, functions may vary, for example, reusable conductive wires are expected for application use.



湾曲分子ナノリングを互いに凹凸を共有して集積した構造
 Collect structure of carbon nanoring complex



湾曲分子ナノリングを互いに凹凸を共有して集積した構造
 Collect structure of carbon nanoring complex

図S8. 参加者の言葉「わかったから、知らせたいこと」
(関連イベント「結晶編集室 (仮)」より) .

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

結晶にも好みがある！
最も好きな形へと変化する！

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい！

結晶には核があって、成長する。
自分が思っていた以上に、様々な
ところで大活躍中！

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

クロムヨウバン結晶

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい！

寝ころび式育成
どっしり下きくなる
様子。11月に並べて
楽しいよ。

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

1 水の結晶構造 黒鉛
2. ダイヤモンドとグラファイトの結晶を
比べて

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい！

1 水の分子のつながり方
水の結晶が正六角形になる
理由。
2. 黒鉛はむしろダイヤモンドが
硬いし、光を通す通さないの
違い

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

てんじ
全ての展示！！

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい！

大きなことを解決するには
小さなことに目を向けると
いい！！
↓
今回のパイ
結晶の分子レバ

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

結晶と一言で言っても、
中には様々なものがある
(たがもキラキラ美しいものとは限らない)

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい！

生活に根ざったもの探検が最も
必要不可欠なものもあり、イメージ以上に
身近なものなのです。
二本からの生活の中で、少しだけ別けて
探検のもいいかも……？

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

① 片解る
② MOP

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい！

① 全部個人蔵でした！
吉田先生のものなのでしょうか？
あんなに大きいけれど、いくらかは
お返しできる？
② 結晶の周りの空間に着目すると
お友達が存在する！

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

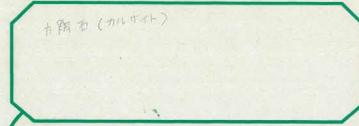


こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

けっしょうてん
なに連れだしたて
しなれた

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

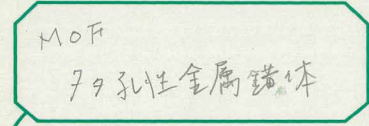


こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

炭酸カルシウムからなる結晶で、
石灰石の原料でもある。
石灰石が圧縮加熱によって
大理石になる。
炭酸カルシウムは石灰石以外に
セメントや歯粉の添加物として使われる。
用途の広い結晶材料である。

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて



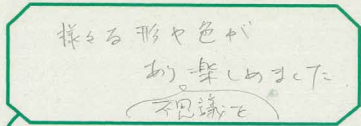
こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

規則正しい配列でなる結晶
だから、^{自由な型と変化させる}「あが」が難しいものを
安全に運べる。

運び屋 MOF

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

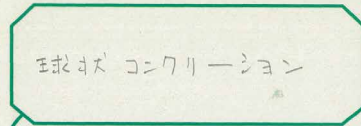


こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

水晶に右と左の
異性体(?)が
存在すること。
200年前に気付いた人が
いること。

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

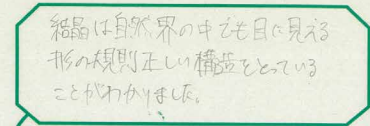


こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

炭酸カルシウムが
長い年月をかけて
自然にできた
まんまのカタマリ
すごく大きい!!

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて



こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

自然界はカオスで満たされている。
しかしその中でもこのように結晶と
いた形とり、人の感性に強く
美しさを教えてくれるのが、
無条件で美しいわけでは
秩序が美しいのが目に見えてわかる。

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

結晶は成長する!

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

結晶の面に名前が...という
共通語

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

結晶体験コーナー

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

結晶は核から成長していきながら、
それを研究者には子供のように感じ
るのかもおもしろいと思った。

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

MOF

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

金属触媒面白!

! 水中酸素の吸着は
実用可されると
水中生物の死滅もできるのだろうか

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

キラキラがきれい!

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

キラキラは、キレイで
つくられるよ。

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

古い数値・新数値の展示など

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!

結晶は化学の世界だけの話ではない
私たちの体の中や、色んな技術や建物
などに含まれていたり、活用されています
→ 結晶は私たちに身近な存在!

わかったから、知らせたいこと

てんじ
この展示をみて

kagome型 結晶

こんなことがわかったから、みんなに知らせたい!



きれいな「タビ子」の星、
型の結晶がある

図S9. 参加者の言葉「気になったけど、わからなかったこと」
(関連イベント「結晶編集室(仮)」より)。

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

コンクリーション

こんなところが気になったけど

海の生物がすぐに化石
になったり、いろいろなはん
のうが「おこっていること。

こんなところがわからなかった

・なぜ"丸く"なるのか。
・その生物がいつ生きていたのか
がなぜ"わかる"のか。

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

DNAの2重らせん構造

、こんなところが気になったけど

くくる回っていてどうしてこん
な形になるのが気になった。

こんなところがわからなかった

何でDNAはらせん構造になるのか?

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

炭酸カルシウムの鉱物の展示

こんなところが気になったけど

同じ炭酸カルシウムでも異なる形の
鉱物ができる

こんなところがわからなかった

球状コンクリーションの形にとっても異なる球型の
鉱物ができるのはなぜなの?

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

丸い形や角形があるの?

、こんなところが気になったけど

「丸い形、角形にわかれている」
形がある。

こんなところがわからなかった

なぜ形(結晶)が生まれるのか?

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

結晶面を分けてみよう

、こんなところが気になったけど

うごかして、ねま(番号)が
わかるのか? おもしろかった

こんなところがわからなかった

どうしてそのねま(番号)に
なるのだろう?

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

分子構造のモデル

、こんなところが気になったけど

同じ形を
している。

こんなところがわからなかった

分子構造はなぜ
変な形をしている?(鉱石の
結晶)

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

同じ形状の結晶はいろいろあるが、
結晶

こんなところが気になったけど

同じ形状で成長条件が異なる

こんなところがわからなかった

ミラー指数や結晶の成長条件の異なる
体験展示の透明な結晶で
比較する

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

山石と塩

こんなところが気になったけど

大きさ

こんなところがわからなかった

塩と山石は大きさが

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

クハク質の構造

こんなところが気になったけど

球状
アチノモノマーについて

こんなところがわからなかった

球状アチノモノマーってなに?
何に使えるの?

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

球状コンクリーション
(4000倍、ニューシラード) VTR

こんなところが気になったけど

どうしてこれに
きれいな球状に
なるのか。

こんなところがわからなかった

中に何の成分が入っている?
どうやって作られた?

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

合成フッ素全雲母の透明度検査実験
の展示

こんなところが気になったけど

A法がB法どっちがよいか
わかっているか。

こんなところがわからなかった

どっちが良かったから
わかってきた

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

ミラー指数
10年育成された結晶

こんなところが気になったけど

3本の軸にそれぞれ置くこと
で観望し直し

こんなところがわからなかった

ミラー指数の求め方
10年育成された結晶の

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

DNAの二重らせん構造模型

こんなところが気になったけど

DNAが1本のひも状であること
(12)

こんなところがわからなかった

なぜ二重らせん構造になるのか?

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

取柄エクリン

こんなところが気になったけど

なぜ丸の形になるのか、生物発光が中にある。たりたりするのはなぜか気になった。かなり解放された。

こんなところがわからなかった

火星にも数種の植物がいたということ？
あるいはまだ丸の形になるもの？(物によっては)

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

糸石晶

こんなところが気になったけど

成長する(作る)ことができる。
育てることができる。

こんなところがわからなかった

より大きく成長する(作る)ための条件は
あるのだろうか？(たとえば、不透明な日差し
水が必要はあろう)季節によって成長が
変わる

星はさ、いほあひまど

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

雪のレプリカ標本

こんなところが気になったけど

スライドの上に、
降ってきた雪を固定する

こんなところがわからなかった

「結晶」ってなんぞ？
とけはなのか

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

クロムミョウバン結晶

こんなところが気になったけど

むらさき色のカリウムミョウバン
は、どうして中にけりてくる

こんなところがわからなかった

どうして、むらさき色の結晶と、とうりの結晶が
別々になるのか

気になったけど、わからなかったこと

この展示をみて

MOF(モフ)

こんなところが気になったけど

自由自在に金属イオンと有機
配位子を組み合わせられること。
これまでに80000種類以上のMOFが
確認されていること

こんなところがわからなかった

どのようにすれば組み合わせることが
出来るのか。MOFは種類や有用性に
よって価値が違ってくるが、80000種の中で
一番最初に発見されたMOFは何か