

令和元年6月20日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05127

研究課題名(和文) 結晶カイラリティ転換のダイナミクス

研究課題名(英文) Dynamics of the Chirality Conversion of Crystals

研究代表者

上羽 牧夫 (UWAHA, Makio)

愛知工業大学・基礎教育センター・教授

研究者番号：30183213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：カイラリティ(左と右の区別)の異なる結晶粉末をふくむ溶液の温度を周期的に変えることによって、結晶の(そして同時にその構成分子の)カイラリティ転換が起こり、左か右の片方だけになるという新現象の機構を究明した。合理的なモデルによってクラスターサイズ分布の変化を研究し、カイラルクラスターが結晶成長に寄与する条件でこの不思議な現象を統一的に説明した。さらに、粉碎攪拌による結晶カイラリティ転換の実験で報告された転換末期に結晶のサイズ分布が異常に広がる現象の原因を解明し、この異常は転換の必要条件ではないことを示した。また非平衡での結晶表面ステップの櫛状パターン形成とその周期決定の仕組みを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶液中での結晶の粉碎攪拌や温度の周期的な変動によって自由エネルギー的には等価な2状態の一方が他方に変わってしまう現象は物理的に一見あり得ないように見える。しかし系の非平衡性に注意し、カイラルなクラスターが直接結晶の成長に寄与するというごく自然なマイクロな過程を認めることによって、粉碎と温度循環という異なる条件下で可能であることを統一的に示せた。逆にこのことは、クラスターによる成長という直接的には観測が難しい過程を間接的に実証したことにもなる。粉碎や温度循環の方法によるホモカイラル状態の実現は、化学工学的には簡便さや経済性から実用化の可能性は大きい。とくに温度循環法はスケールアップも容易である。

研究成果の概要(英文)：We discovered the mechanism of the chirality conversion of crystals (and molecules if they are chiral) during periodic change of temperature of a solution with racemic powder crystals. Using a physical atomic model, we demonstrated that crystal growth with chiral clusters causes nonlinear acceleration of growth and realizes a homochiral state by the temperature cycling. We also clarified the origin of the anomalous temporal spread of the crystal size distribution during the chirality conversion by grinding crystals in a saturated solution. In addition, we studied step patterns on a crystal surface under nonequilibrium conditions and explained the mechanism of the comb-like pattern formation during growth.

研究分野：結晶成長理論

キーワード：カイラリティ転換 カイラル結晶化 ヴィエドゥマ熟成 ベッカーデリングモデル 結晶鏡像体過剰率
塩素酸ナトリウム パターン形成 ステップ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Viedma によって 2005 年に発見された溶液中での粉砕攪拌による結晶カイラリティの転換(カイラリティの異なる微結晶の混合物が一方のみになってしまう現象)は、2008 年にこの現象を利用して分子カイラリティの転換が実現されたことによって有機化学研究者にも衝撃を与え、実験的な研究が進んだ。研究代表者はいち早く 2004 年にカイラルなクラスターの結晶化による非線形増幅機構を提唱し(M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2601), いくつかの論争があったが、2010 年、この仮説を支持する実験の報告によって、カイラルクラスターの成長への寄与が主要な因子とみなされるようになった。この証明には分子レベルでの実験研究が不可欠であるが、対象となる系が複雑であるため未だにほとんど何も行われていない。こうした状況下の 2013 年、Suwannasang らによって、驚くべき発見があった。連続的な粉砕を行うことなく周期的な降温、昇温による結晶化-融解のみにより、Viedma ripening と同様の指数関数的時間変化を経て、ホモカイラルな有機分子の結晶状態が実現されたのである。当時、この現象を説明する理論はなく、温度循環によるカイラリティ転換の物理的機構の解明が急務であり、我々はカイラルクラスターによる結晶成長を取り入れたモデルでの研究が解決への道だと考えていた。

一方、結晶カイラリティ転換と密接に関係した現象として、攪拌溶液中での結晶化における対称性の自発的な破れが研究されてきた。これは溶液から一方の結晶のみが出現する現象で、必ずしも既存の結晶がカイラリティを「転換」する必要はない。この際 NaClO_3 系では非カイラルな準安定結晶相が重要との指摘があり、準安定相の果たしうる役割の研究が重要になった。核生成や成長での時間発展の研究に、準安定相の存在を取り入れての理論的研究が求められていた。さらに、結晶成長ダイナミクスにおいて準安定相の果たす役割の解明という視点では、結晶成長形、とくに結晶表面でステップパターンという全く異なった対象においても共通の問題性を認識していた。

2. 研究の目的

研究目的は、結晶カイラリティの動的転換機構と準安定相の役割を解明することである。具体的には、カイラリティの異なる結晶粉末を含む溶液系の温度を周期的に変えることによって結晶のカイラリティ転換が起こり(温度循環によるカイラリティの転換)、結晶鏡像体過剰率(CEE: crystal enantiomeric excess)が指数関数的に増幅される仕組みを見出すことが主要な研究目的となった。さらに、粉砕攪拌による結晶カイラリティ転換(Viedma ripening)の実験で報告されていたカイラリティ転換中に結晶のサイズ分布が異常に広がる現象などの未解明の現象に光を当ててのを目指した。またカイラル結晶化には準安定相が寄与するとの指摘があり、準安定相の役割解明を、カイラル結晶化の問題にとどまらず、ステップの形態形成における準安定性の問題も視野に入れて研究することも研究目的とした。

3. 研究の方法

温度循環などカイラリティの転換のいろいろな場合に対応したモデル、およびその数値計算プログラムを作ることが研究の課題となった。

(1) 温度循環研究のためのモデルとしては、系の構成要素を単分子、クラスター、結晶に 3 分類した Viedma ripening の極小有効モデルでは温度変化による複雑なクラスターサイズ分布を捉えきれず不十分である。そこで Viedma ripening でのサイズ分布の定常性を示すために作った一般化 Becker-Doering(BD)モデル(2008 年)をさらに拡張したモデルを作った。これは古典核生成モデルの BD モデルのように詳細釣り合いの原理を満たしながら小さなカイラルクラスターの結晶成長への寄与を取り入れたものである。このモデルで数値シミュレーションを行うことによって温度循環での系の複雑な結晶サイズ分布の時間発展を追えるようになった。

(2) 不純物添加によるカイラリティ制御と CEE の線形増幅の原因解明(説明は 4.参照)においては上記のサイズを 3 分類した極小有効モデルで不純物による要素過程の反応速度変化のみを取り入れたモデルを作った。このような簡単なモデルで所期の結果を得ることができたので、CEE の線形増幅の数値計算だけでなく解析的な分析もある程度実行できた。

(3) Viedma ripening におけるカイラリティ転換中の異常なサイズ分布の研究では、従来用いていた結晶粉砕効果のモデル化を改善し、ガラスビーズを用いた粉砕と超音波による粉砕を区別してモデル化したことが問題を解く鍵となった。

(4) 櫛状ステップパターンの生成機構の研究(説明は 4.参照)では、これまで用いていた格子モデルのモンテカルロシミュレーションとフェイズフィールドモデルのうち、後者を採用し、データの解析方法を工夫することによってパターン形成の仕組みに関する結論に達することができた。

4. 研究成果

(1) 温度循環によるカイラリティ転換の機構(論文⑤)

期待通り、カイラルクラスターが結晶の成長に加わるならば、詳細釣り合いの原理を守る物理的に妥当な反応確率の設定で、非線形効果による成長速度差の増幅の結果、カイラリティ転換が実現されることを示せた。

一般化 BD モデルの計算に基づくその仕組みを図 1 示した。少数派左型(L, 緑)と多数派右型(R, 赤)それぞれの単分子、成長に寄与する小さなクラスター、結晶(大きなクラスター)に 3 分類し、それぞれの総質量と質量の流れを低温期と高温期に分けて図示してある。高温期には、ボ

ルツマン分布の広がりによって単分子から、溶解によって結晶からクラスターに変わる。低温期にはこの流れが逆になるが、左型ではクラスターから単分子になるものが多く、右型では合体の

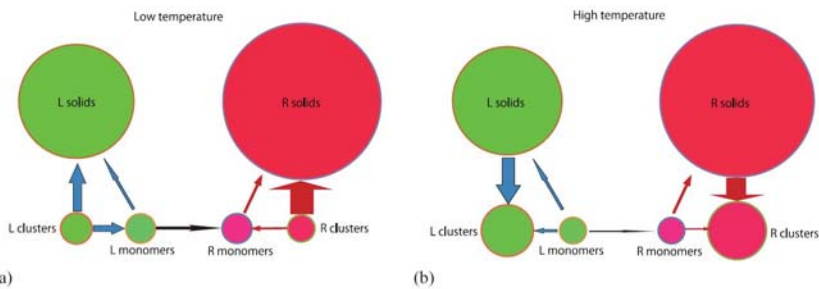


図1 温度循環の(a)低温期と(b)高温期での単分子、クラスター、結晶

非線形効果によって結晶になるものが急増する。この結果、右型結晶が肥大化し、左型単分子濃度が上がって少数派から多数派への分子種の転換が起きる。

(2) 不純物効果と線形増幅(論文②)

左型と右型、等量の結晶から出発して溶液中粉碎攪拌を行うと、等確率で片方に転換されるが、カイラルな不純物添加によって反応速度を非対称にして、転換方向を制御できる。簡単な質量反応モデルを使って数値的に不純物の特性と転換の特徴の関係を明らかにした。またこの中で、不純物添加によって指数関数的 CEE 増幅が線形増幅に変わる理由を見出した。

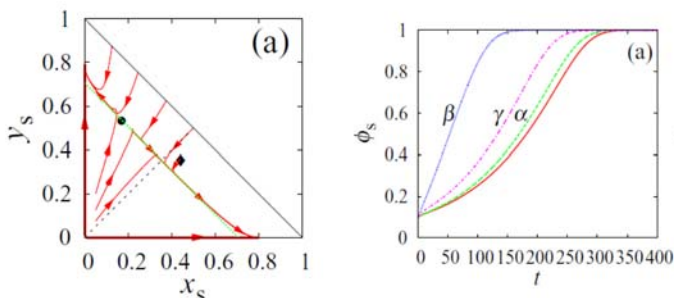


図2 不純物添加による流れ図(左)と CEE の時間変化(右)

図2に、結晶の左型右型の量で見た反応による系の時間変化を流れ図で示した。不純物添加によって黒丸で示した流れの不安定固定点が左右等量 $x=y$ の位置から大きく外れている (x_s, y_s は右型と左型の結晶の量)。指数関数的変化はこの不安定固定点の近傍から出発したときに起きるので、 $x=y$ に近い初期条件から出発するとはじめから早い時間変化が現れるのである。

(3) 粉碎によるカイラリティ転換期の異常なサイズ分布の原因と意義(論文①)

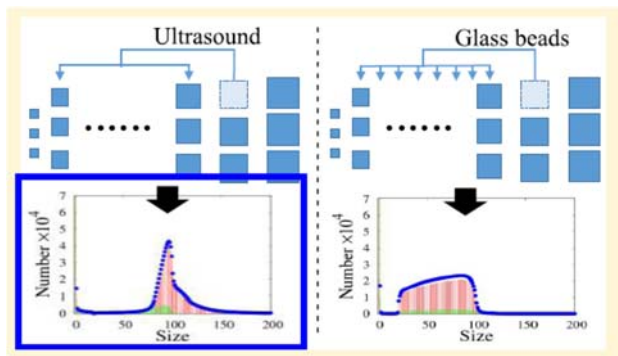


図3 超音波粉碎(左)とガラスビーズ粉碎(右)

我々のクラスター成長モデルは標準的な解釈として受け入れられるようになった。しかし結晶粉碎によるカイラリティ転換中に限って一時的に結晶サイズ分布が大きく広がるという異常な実験結果があり、分布が不変なままに転換が進むとする我々の描像と異なっていたが、粉碎が結晶の一部を削り取るといったものであれば、このような変化が起こることを確かめた。実験的には超音波粉碎がこれにあたる。ただしこの異常分布は転換の必要条件ではないことも示した。

(4) 粒子源に誘導された楕型ステップパターンの周期の二重の決定機構(論文③, ⑥)

シリコン結晶にガリウムを蒸着した場合やシリコンカーバイドからグラフェン膜を生成する場合などに、結晶表面ステップの直前に直線状の原子の供給源ができ、楕状の異常なステップパターンが生成される。このときに粒子源の速度が上がると楕の歯の周期が減少し、ある所からまた増大に転じ、急速に周期が増加する。するとよく似たステップパターンが二つの粒子源速度に対して出現することになり、周期決定機構の違いが問題になる。低速粒子源に対しては線形不安定化後の先端成長が粒子源に追いつく時間によって、高速粒子源に対しては結晶の一方凝固と同様に拡散領域が広い方が成長が早くなるという理由によって周期が決まることを示した。高速粒子源の場合、線形不安定化で決まる周期

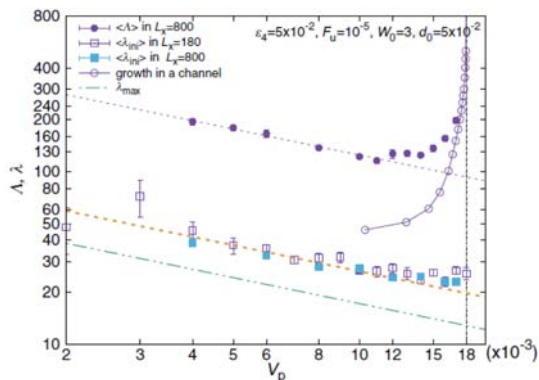


図4 ●: 粒子源速度(横軸)と周期(縦軸)

が短くなりすぎて、ステップの形状が対応できないため違った原理に変わるのである。二つの違った原理で決まるパターンは、平衡での準安定状態とも見ることができるが、直接そのことを示すまでには至らなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件) (すべて査読有)

- ① H. Katsuno and M. Uwaha, Anomalous size distribution of chiral crystals during deracemization by grinding, *Cryst. Growth Des.* 19, 2428-2433 (2019).
DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00095
- ② H. Katsuno and M. Uwaha, Effect of impurities on chirality conversion by grinding, *Phys. Rev. E* 95, 062804 (6pages) (2017).
DOI: 10.1103/PhysRevE.95.062804
- ③ M Sato, H. Miura, M. Uwaha, Two mechanisms forming a comblike step pattern induced by a moving linear adatom source
Phys. Rev. E 95, 032803 (7pages) (2017).
DOI: 10.1103/PhysRevE.95.032803
- ④ M. Uwaha, Introduction to the BCF Theory, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 62 (2016), pp. 58-68
DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.002
- ⑤ H. Katsuno and M. Uwaha, Mechanism of Chirality Conversion by Periodic Change of Temperature: Role of Chiral Clusters, *Phys. Rev. E* 93, 013002 (10pages) (2016).
DOI: 10.1103/PhysRevE.93.013002
- ⑥ K. Kishi, M. Kawaguchi, H. Miura, M. Sato, and M. Uwaha, Relation between the Step Pattern and the Velocity of the Moving Linear Adatom Source, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 13 (2015) 269-274.
DOI: 10.1380/ejsnt.2015.269
- ⑦ 佐藤正英, 三浦均, 上羽牧夫, 微斜面上での櫛状ステップパターンの形成, *日本結晶成長学会誌*, 第 45 巻(2018 年) 45-2-07
- ⑧ 上羽牧夫, エピタキシャル成長の基礎—歪み, 拡散, ステップの運動—
日本結晶成長学会誌, 第 43 巻(2017 年) 213-221

[学会発表] (計 18 件)

- ① 勝野弘康, 上羽牧夫, 安定層から準安定相への転換の可能性, *日本物理学会*, 2019 年
- ② 勝野弘康, 上羽牧夫, 結晶粉砕下でのカイラリティ転換実験における結晶サイズ分布異常, *日本結晶成長学会*, 2018 年
- ③ H. Katsuno, M. Uwaha, Amplification of crystal enantiomeric excess with crystallization of chiral clusters, 6th European Conference on Crystal Growth, 2018
- ④ H. Katsuno, M. Uwaha, Anomalous size distribution of chiral crystals under grinding, 6th European Conference on Crystal Growth, 2018
- ⑤ 勝野弘康, 上羽牧夫, 結晶粉砕実験における鏡像体過剰率と結晶サイズ分布 II, *日本物理学会*, 2018 年
- ⑥ 勝野弘康, 上羽牧夫, カイラリティ転換における結晶粉砕方法と結晶サイズ分布, *日本物理学会*, 2018 年
- ⑦ 上羽牧夫, 「ステップは生きている」: ステップの動的挙動に関する理論的研究(受賞記念講演), *日本結晶成長学会*, 2017 年
- ⑧ 勝野弘康, 上羽牧夫, カイラル結晶の鏡像体過剰率増幅と結晶サイズ分布, *日本結晶成長学会*, 2017 年
- ⑨ 勝野弘康, 上羽牧夫, 結晶粉砕実験における鏡像体過剰率と結晶サイズ分布, *日本物理学会*, 2017 年
- ⑩ 勝野弘康, 上羽牧夫, 粉砕による結晶カイラリティ転換における不純物効果 III, *日本物理学会*, 2017 年
- ⑪ 勝野弘康, 上羽牧夫, 粉砕による結晶カイラリティ転換における不純物効果 II, *日本物理学会*, 2016 年
- ⑫ H. Katsuno, M. Uwaha, Role of chiral clusters in the chirality conversion by temperature cycling, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016
- ⑬ M. Sato, M. Uwaha, Relation between the period of protrusions in a comb-like step pattern and the velocity of adatom source moving in front of the step, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016
- ⑭ H. Katsuno, M. Uwaha, Effect of chiral impurities on the chirality conversion by grinding, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016

- ⑮ 勝野弘康, 上羽牧夫, 粉碎による結晶カイラリティ転換における不純物効果, 日本物理学会, 2016 年
- ⑯ 佐藤正英, 上羽牧夫, 三浦均, 移動速度の異なる粒子供給源での 2 つの同一周期櫛状パターンの形成機構, 日本物理学会, 2016 年
- ⑰ 勝野弘康, 上羽牧夫, 温度循環による結晶カイラリティ転換機構, 日本結晶成長学会, 2015 年
- ⑱ H. Katsuno, M. Uwaha, Y. Saito, Study of Growth Modes with Dislocations in Heteroepitaxy by an Elastic Lattice Model, 5th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures 2015

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：勝野 弘康

ローマ字氏名：(Katsuno, hiroyasu)

所属研究機関名：立命館大学

部局名：理工学部

研究者番号 (8 桁)：70377927

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：佐藤 正英

ローマ字氏名：(Sato, masahide)

研究協力者氏名：三浦 均

ローマ字氏名：(Miura, hitoshi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。