

機関番号：32612

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19540410

研究課題名（和文） 結晶成長における自発的対称性の破れ

研究課題名（英文） Spontaneous Symmetry Breaking in Crystal Growth

研究代表者

齋藤 幸夫（SAITO YUKIO）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：20162240

研究成果の概要（和文）：

結晶には右手型と左手型の二種類の鏡像対称な形を持つものがある。溶液からこのような結晶を成長させると普通は左右同量できるけれど、磨り潰しながら結晶成長すると、一方の鏡像体結晶だけが生き残るという実験がある。本研究はこの現象を理論的に研究し、右左の鏡像体結晶粒が接近して成長表面を覆い、互いの成長を阻害することによって起きることを解明した。これは、有機分子の右手型と左手型を分離することにも役立ち、生命の右左非対称性の起源の理解に繋がるかもしれない。

研究成果の概要（英文）：

Some crystals have two possible shapes that are mutually mirror image to each other. In the solution growth, one normally obtains racemic mixture of chiral crystals, but under grinding, it is experimentally shown that only one type of enantiomer survives. Present research studies this phenomena theoretically, and reveals that homochirality is caused by the mutual antagonism between clusters of different enantiomeric crystallites when they come close to each other. The effect is applicable to separate enantiomeric form of organic molecules, and might be relevant to the origin of homochirality in life.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：統計物理学

## 1. 研究開始当初の背景

熱平衡にある系で、その系の対称性が自発的に破れて、新しい特性を持つ相が出現することは良く研究されていた。しかし、平衡にない系で同様な対称性の自発的破れに関しては、まだ理解されていないことが多い。そ

こで、結晶成長という一次相転移の動的現象にともなって生じる様々の対称性の破れや界面の対称性の破れで生じる形態形成の研究を目指した。

(1)その第一はキラリティの自発的破れである。分子自身は左右対称なのだけれど、結晶化すると右手型と左手型という鏡像関係

にある二つのタイプの結晶形を作る物質がある。この物質が溶けた溶液を過冷却したり蒸発しただけでは、左右の結晶が同量できる。しかし、溶液を強く攪拌すると片方のタイプの結晶形しかできなくなるがことが2005年に発見された。これは非平衡状態における自発的対称性の破れである。その後、有機分子が結晶化するときにも同じようなことが起き、有機分子自身のキラリティでさえも一方に揃えられることが示された。けれども、その機構は謎のままであった。私はそれまで有機分子のキラリティ増幅の研究を行っていたので、その拡張として非常に単純化したモデルを提案したが、恣意的な仮定が含まれており、納得のいくものではなかった。また、他の研究者の分布関数を用いた解析もあったが、やはり仮定には恣意性が含まれていた。

(2)また結晶界面の形態形成や自己組織化のダイナミクスについても研究を行った。平坦な基板に異種原子を蒸着したとき、濡れにくい基板と吸着層の組み合わせでは低温で平らに蒸着した吸着膜が高温で剥がれていく。そのときに、脱濡れフロントが対称性から期待される平らな形ではなく、複雑な網目構造をとることが実験で知られていた。しかしその原因や機構は明らかでなく、また形状の膜厚に対する依存性なども検討されていなかった。

## 2. 研究の目的

非平衡状態で出現する自発的対称性の破れや形態形成の機構を理解することが大きな目的である。その具体例として、以下の二つの現象を取り上げた。

(1)攪拌という強い非平衡状態に駆動された結晶成長系でのキラリティ対称性の破れの機構解明

(2)脱濡れ過程という非平衡時に生じる平らな界面の不安定化と複雑な形態の自己組織化およびそれを特徴付ける相似則の探求

## 3. 研究の方法

(1)キラリティ対称性の破れについては、当初分布関数の方法を用いた研究を行ったが、これは一様な系で空間相関を無視した理論であり、対称性の破れのためには恣意的な非線形性を仮定しなければならなかった。そこで、系の本質を抽出したモンテカルロ・シミュレーションのためのモデルを提案した。これは格子気体模型を用いて結晶成長をシミュレートし、それに加えて攪拌効果を模倣するため、系を小さなセルに分割し、そのセルをランダムに配置換えするというものである。無機結晶のモデル化としてアキラリティな材料分

子からのキラリティな結晶成長を、有機物の結晶化のモデルとしてキラリティな材料分子の凝集による結晶成長過程をシミュレートした。この二種類のシミュレーション結果に対し、平均場的な反応速度論の時間発展方程式を考えることで、対称性の破れに対する理論的理解を深めた。

(2)脱濡れ現象に対しては、表面拡散過程を考慮した格子気体模型をモンテカルロ・シミュレーションした。そこで得られる脱濡れフロントの形状に対し、自由境界値問題の線形不安定性解析を行い、特徴的長さや時間スケールなどを求めて、相似則を比較した。

## 4. 研究成果

(1)シミュレーションの結果、図1(a)に示されているように、攪拌がないとオストワルドの粗大化によってしかキラリティ選択が起きないので、非常に長い時間がかかる。一方、攪拌すると図1(b)のようにクラスターは壊されて小さく、非常に短時間で一方のタイプのみになると分かった。

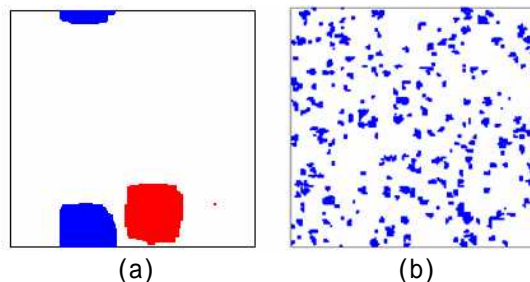


図1 キラル結晶クラスターの様子。(a)攪拌無し。異なる鏡像体が長い間共存。(b)攪拌あり。クラスターは壊れて小さく、すぐ一種になる。

さらに、分子の相関を調べることから、キラリティ選択の機構が解明された。それは二つの要素からなるが、以下では無機分子の結晶化を例に要点を説明しよう。一つ目の要素は攪拌によって結晶クラスターが粉碎されると、単分子になってキラリティを失う過程である。これは材料分子がリサイクルされる過程である。もう一つの要素は、攪拌中に異なるタイプの結晶クラスターが接近すると、互いに相手の成長を相害するという非線形効果である。結晶の成長はその表面に分子が付着することで起きるので、表面積が大きいほど沢山成長する。今、揺らぎで二つのタイプの結晶クラスターの数に僅かな差ができたとしてしよう。数の多いタイプは少ない方の表面を覆ってもまだ余りがある。表面を覆いあったものは共倒れとなって成長できないが、残りの表面が自由なものは成長できる。すると多数派のタイプだけが生き残れる。このような過程を反応速度論の時間発展式に

取り込んで数値積分すると、確かにキラル対称性の破れが起きることが示され、しかもモンテカルロ・シミュレーションの結果と定量的に一致することが示された。

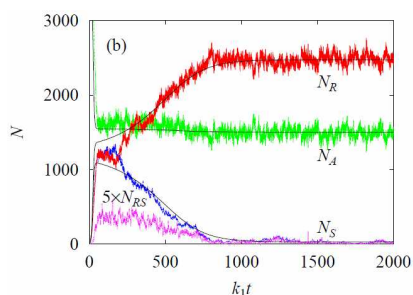


図 2： 無機分子 A がキラル分子 R または S に結晶化するときの分子数の時間変化。折れ線はシミュレーション結果、曲線は相互阻害効果を含んだ反応速度方程式を数値積分した結果。

(2)脱濡れ現象に関して、シミュレーションの結果、吸着層の厚さが脱濡れフロントの形状に大きく影響するという新規な現象が見出された。

単層の場合には脱濡れフロントが樹枝状から下の図(a)のような迷路状になり、実験とよく似た構造を再現する場合が見出された。また、そのダイナミクスに二種類あることが示された。

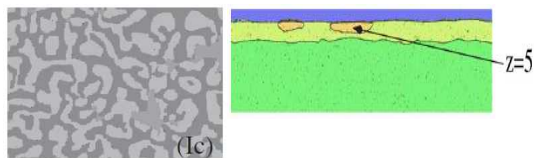


図 3： 脱濡れフロントの形態。(a)初期吸着層の厚みは単層。(b)3層。

一方、吸着層が薄いけれど二層以上の厚みを有する場合は、脱濡れフロントは不安定性を示さず、図 3 (b)のように平らなまま後退し、厚い縁を形成することが示された。縁の高さ、幅、フロント後退速度などの間の相似関係が導かれた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 17 件)

1. Yukio Saito and Hiroyuki Hyuga, J. Cryst. Growth 318 (2011) 93-98. 査読有り、Grinding-Induced Homochirality in Crystal Growth
2. Yukio Saito and Hiroyuki Hyuga, J. Phys.

Soc. Jpn 79 (2010) 083002(4 pages). 査読有り、Crystal Chirality Selected by Mutual Antagonism

3. Olivier Pierre-Louis, Anna Chame, and Yukio Saito, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 195501(4 pages). 査読有り、

Dewetting of ultra-thin solid films

4. Yukio Saito and Hiroyuki Hyuga, J. Phys. Soc. Jpn 78 (2009) 104001 (10 pages). 査読有り、

Selection of Crystal Chirality: Equilibrium or Nonequilibrium?

5. Yukio Saito and Hiroyuki Hyuga, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 113001(4 pages). 査読有り、

Chiral Crystal Growth under Grinding

6. Olivier Pierre-Louis, Anna Chame, and Yukio Saito, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 136101 (4 pages). 査読有り、

Dewetting of a solid monolayer

7. Yukio Saito, Takeshi Sugimori, Hiroyuki Hyuga, J. Phys. Soc. Jpn 76 (2007) 044802/1-14. 査読有り、

Stochastic Approach to Enantiomeric Excess Amplification and Chiral Symmetry Breaking

〔学会発表〕(計 35 件)

1. 2010.9.24 日本物理学会 2010 年秋季大会 (大阪府立大学)

齋藤幸夫、日向裕幸: 結晶成長におけるキラル対称性の破れ

2. 2010.9.13, 2nd International Symposium on the Soai Reaction and Related Topic, Mocsolad, Hungary

Yukio Saito and Hiroyuki Hyuga, EE amplification and homochirality in chemical reaction systems (Invited)

3. 2010.8.9, ICCG-16/ICVGE-14(第 16 回結晶成長国際会議), Beijing, China

Yukio Saito and Hiroyuki Hyuga, Grinding-induced homochirality in crystal growth (Invited)

4. 2010.7.19, International Conference on Statistical Physics, Cairns, Australia

Yukio Saito, Homochirality in driven systems (Oral)

5. 2010.3.21 日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山大学)

齋藤幸夫、日向裕幸: 結晶のキラリティ選択

6. 2009.3.28 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学)

齋藤幸夫、日向裕幸: 磨り潰しによる完全不斉な結晶成長

7. 2008.10.20, JANE2008 (結晶成長に関する日蘭シンポジウム), Sapporo, Japan

Yukio Saito,  
Homochirality in chemical reaction and in  
crystal growth (Invited)

8. 2008.2.21, NORDITA program "Origin of  
Homochirality", Stockholm, Sweden

Yukio Saito,  
Growth of Chiral Crystals (Invited)

9. 2008.2.27, NORDITA program "Origin of  
Homochirality", Stockholm, Sweden

Yukio Saito,  
Fluctuation Effect on Enantiomeric Excess  
Amplification and Chiral Symmetry  
Breaking (Invited)

10. 2007.9.21 日本物理学会第62回年次大  
会(北海道大学札幌キャンパス)

Olivier Pierre Louis, Anna Chame, 齋藤幸  
夫: 結晶単層膜の脱濡れ初期過程

〔図書〕(計 1件)

1. Yukio Saito and Hiroyuki Hyuga, in  
Topics in Current Chemistry **284**  
"Amplification of Chirality", ed. Kenso Soai,  
(Springer, Berlin Heidelberg, 2008) p.97-118.  
Rate Equation Approaches to Amplification of  
Enantiomeric Excess and Chiral Symmetry  
Breaking

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.phys.keio.ac.jp/faculty/saito/saito.html/index-jp.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 幸夫 (SAITO YUKIO)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 20162240

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし