

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K03500

研究課題名(和文) 多自由度系での分布関数制御による結晶成長の新たな可能性の探求

研究課題名(英文) Possibility of Novel Crystallization by Controlling Size Distribution with Multiple Degrees of Freedom

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・客員教授

研究者番号：30183213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ある種の分子は左右の型を持ち溶液中で左右が容易に転換し両方の型の分子は別々に結晶となる。また左右の区別を持たない分子でも水晶のように結晶構造が左右の型を持つ物質がある。これらの物質で溶液中の微結晶粉末を粉砕攪拌し続ける、あるいは溶液温度の昇降を繰り返すと、左右等量だった微結晶が全てどちらか一方の型になってしまう。このような驚異的な現象を、分子クラスターが結晶成長に寄与することに着眼し、クラスターのサイズ分布を研究して説明した。またこの機構を応用すれば、安定結晶をエネルギー的に不利な準安定結晶に転換するという一見自然法則に反するようなこともことが可能になることを理論的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究で提案したカイラルクラスターの結晶化による結晶や分子のカイラリティ転換モデルは、結晶粉砕や温度循環の方法によるほとんどの実験結果と整合する最有力なモデルと言える。詳細な解析で温度循環法の中心となる過程が、高温期に溶液中のクラスターによって多数派相の溶解が抑えられることにあることを示した。これらの方法は、適切な条件がそろえばエネルギー的に不利な準安定多型結晶を安定結晶から簡単に作り出すことを可能としうる。この研究は異常現象の機構解明にとどまらず、工学的にも重要なものになりうる。

研究成果の概要(英文)：Certain molecules have a left-right type and can be easily converted between the left and right types in solution, and molecules of both types form crystals separately. Some molecules that do not have a left-right distinction also have left-right crystal structures, such as quartz crystals. When the microcrystalline powder in solution is continuously crushed and agitated, or the solution temperature is repeatedly raised and lowered, all of the microcrystals that were of equal amounts on both sides become one or the other type. We have explained this amazing phenomenon by focusing on the contribution of molecular clusters to crystal growth and studying the size distribution of the clusters. We also showed theoretically that this mechanism can be applied to convert stable crystals into energetically unfavorable metastable crystals, a phenomenon that at first glance seems to violate the laws of nature.

研究分野：結晶成長理論

キーワード：結晶のカイラリティ転換 ヴィエドゥマ熟成 温度循環 結晶多型 結晶サイズ分布 準安定状態

### 1. 研究開始当初の背景

溶液中の塩素酸ナトリウム結晶を粉碎攪拌するだけで、結晶構造が左右鏡映対の一方から他方に転換(カイラリティ転換)することが発見された(Viedma, 2005年<sup>1)</sup>). 左右等量のラセミ混合物(右型と左型の結晶の混合物)が片方だけになってしまうのである。カイラルな(立体構造に左右の区別がある)有機分子でも同様のことが実現でき、その場合には結晶構造の左右が転換するだけでなく個々の分子の左右の型も転換されてしまうことも見つかった(Noorduin ら, 2008年<sup>2)</sup>). このための条件として、左右の分子がそれぞれ対をなす別な構造の結晶を作ること、および溶液中で触媒作用などにより分子の左右が常に揺らいでいることが必要であるが、複雑な操作を一切必要としないため、有機化学研究者に衝撃を与えた(この現象は Viedma 熟成とも呼ばれる)。その後、粉碎を行わずに、溶液中微結晶の周期的な昇温-降温による融解-結晶化(温度循環とも呼ばれる)でも同様な効果を生むことが見つかった(Suwannasang ら, 2013年<sup>3)</sup>). これらの現象の特徴は、初期の観測できないほどの微小な左右の結晶量の差が指数関数的に増幅されることにある。このメカニズムについては私たちがカイラルクラスターの結晶化による機構を提案して(Uwaha, 2004年<sup>4)</sup>)以来いくつかの提案がなされている。Viedma 熟成についてはカイラルクラスター機構が有力だが、温度循環については未だに意見が分かれている。しかし、今のところカイラルクラスター機構だけがほとんどの現象を統一的に説明するのでこの立場で研究を進めてきた。

### 2. 研究の目的

研究目的は、温度の周期的変化や結晶の連続的粉碎などの簡単な物理的手段により結晶サイズ分布関数の形を変えることによって、異性体や結晶多形などの自由度を持つ系の結晶成長の様子を操作する可能性を理論的に調べることである。私たちはすでに、結晶のラセミ混合物のカイラリティを溶液中での連続的粉碎や温度の周期的変化によって転換する仕組みを系統的に解明してきた。その中で、Viedma 熟成と呼ばれるようになったこの現象がサイズ分布関数の特異的な振る舞いに関係することも示した。本研究課題では、今までの研究をさらに深めて一般化し、簡単な方法による分布関数の制御によってどのような現象が実現できるかを理論的に解明し、結晶成長の新しい展開の可能性を見出すことを目指した。

### 3. 研究の方法

研究の主題に沿ったいくつかの具体的な問題があり、いずれも次のような道筋を踏んだ。

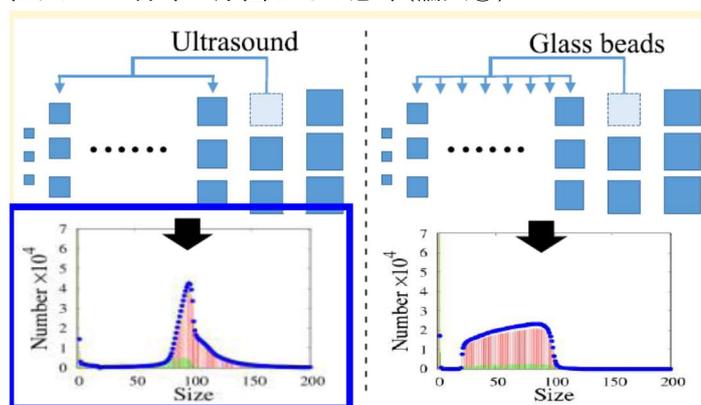
- 1) 具体的な問題の設定。広く結晶成長関連の現象の中から重要と思われる対象を分析した。
- 2) 現実の系に対応した理論的解析が可能で、できる限り単純なモデルを立てた。実際には、反応方程式モデルとすでに開発したサイズ分布関数で記述するモデル(一般化 BD モデル)を改良活用した。
- 3) モデルの数学的解析や数値計算などによって、実験の基本的な様相の再現を確認した。
- 4) 結果の解析から法則を抽出、それに基づき準安定相の生成など未知の現象の実現可能性を提案した。

### 4. 研究成果

発表論文に沿って研究成果を要約する。

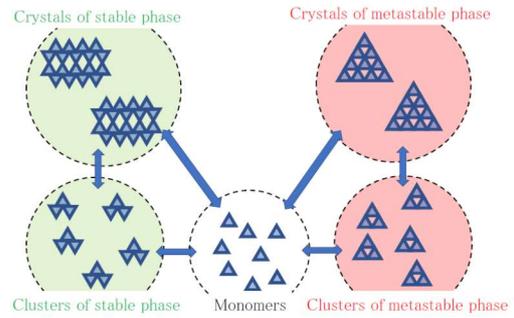
#### (1) 粉碎によるカイラリティ転換期の異常なサイズ分布の原因とその意味(論文①)

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ふ異常が見られたという報告<sup>5)</sup>があり、分布が不変なままに転換が進むとし私たちの提案する転換機構<sup>6)</sup>の描像と異なっていた。そこで当時新たに報告された結晶粉碎の方法による破片のサイズ分布の違い<sup>7)</sup>に注目し、超音波を使う場合であれば、微結晶剥離の結果として一時的な分布の変化が起こることを、対応する一般化 BD モデルを作って確かめた。図は粉碎法の違いによってサイズ分布がどう影響するかを示したものである(左の超音波粉碎では転換期に分布の右肩が広がっている)。しかし同時に、この異常分布がカイラリティ転換の必要条件ではないことも確かめた。



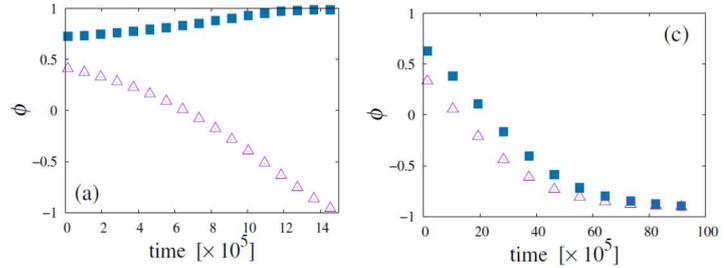
(2) 結晶粉碎による安定相から準安定相への転換の可能性(論文②)

結晶粉碎によるカイラリティ転換では転換する両相はエネルギー的に同等な安定相である。転換の起こる仕組みが私たちの考えるクラスターによる結晶成長であるならば、それは非平衡状態での動的な過程であり両相の熱力学的安定性が対等である必要はない。そこで二つの結晶相として一般の結晶多形を考え、安定相からエネルギー的に不利な準安定相への転換が実際に可能であるか、また可能ならばそのための条件は何かを一般化 BD モデルで分析した。



右上の図で、左は安定相、右は準安定相、上は結晶、下は各相のクラスター、下中央は単分子を表す。単分子は両相に共通で、両結晶相に対応するクラスターができ、単分子だけでなくこのクラスターも対応する結晶相の成長にかかわるというモデルである。

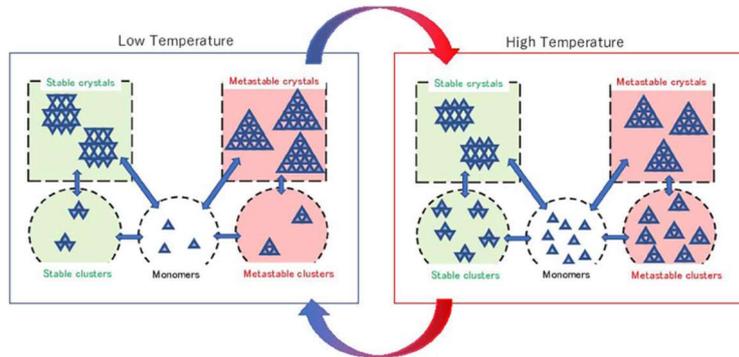
片方の相の過剰度の時間変化を計算すると、初めに準安定相が十分に安定相より多ければ(■)準安定相(右グラフの上側)が支配的になり、一定量以上過剰でなければ(△)安定相(グラフ下側)に落ち着く(右図(a))。この時重要な点は、もしクラスターが結晶成長に寄与しなければ、どちらの初期条件でも必ずすべて安定相になってしまうことである(右図(c))。



このような安定相から準安定相への転換は両相のエネルギー差が小さければ可能であると考えられる。ここでは単分子は両相で共通としたが、分子の立体構造のゆらぎが速ければ有機分子など単分子に左右の区別があっても同様の現象が起ると考えられる。

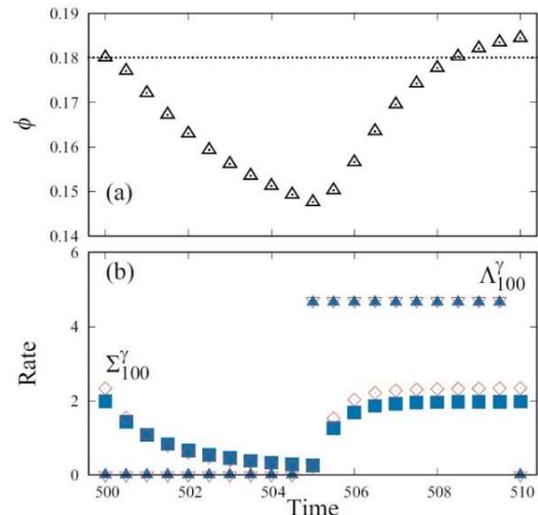
(3) 溶液中での周期的温度変化による安定結晶から準安定結晶への転換の可能性(論文⑥)

安定相から準安定相への転換は、「クラスターの結晶成長への寄与が非線形効果として量的に多い型の微結晶の成長を加速して結晶型の転換をもたらす」という私たちの描像によれば、温度循環法(溶液温度の周期的変化)によっても可能だと考えられる。そこで二つの型が同等でない場合に一般化 BD モデルを拡張し数値シミュレーションを行った。またこのデータの解析の中で転換機構の詳細な分析を行った。



全体のプロセスは上図のようなもので、左側の低温期と右側的高温期で単分子、クラスター、結晶の量の変化を図式的に表し、両方の型の結晶の割合がどう変わるかを示している。下図は1周期での変化で、前半が低温期、後半が高温期である。

(a)は準安定相の過剰率変化で1周期を経て準安定相がさらに過剰になったことを示す。(b)はある大きさの微結晶での分子やクラスターの放出の速さ(準安定相▽, 安定相▲)と吸収の速さ(準安定相◇, 安定相■)を示す。両相の顕著な差が見られるのは後半の高温溶解期で、準安定相での吸収(◇)が安定相(■)より大きいことが判明した。つまり溶液中に準安定相のクラスターが大量にありそれを準安定相の微結晶が吸収するため微結晶の溶解速度が安定相の微結晶に比べて下がっているのである。この発見で温度循環法のクラスター機構の核心となる過程を初めて明らかにすることができた。



またこのようにしてエネルギー的に不利なはずの準安定相が安定相にとって代わりうる初期の準安定結晶の過剰率の範囲を相図として特定

することもできた。

#### (4) Viedma 熟成と温度循環による結晶のカイラリティ転換のメカニズムの検討(論文⑤)

2022年8月の時点でのこのテーマの世界的な理論研究の現状について総合報告を発表した。たくさん行われている実験の中からカイラリティ転換の機構解明にとって重要と思われる実験を紹介して研究の発展の流れを追った。理論的な研究については提案されていたすべての理論の批判的な検討を行い、問題点をできる限り明らかにした。Viedma 熟成(粉碎法)についてはクラスター機構が最も受け入れられてきていると思われるが、温度循環法についてはクラスター機構を必要としないという考えもあり残念ながら決着していない。クラスター機構を含まないモデルについても何らかの非線形効果を生み出す要素は必要と考えられるので、成長と溶解の非対称性など非線形効果を生み出す原因の候補を指摘した。

以下は関連テーマの共同研究での研究成果

#### (5) 氷と過冷却水の間の成長界面でのステップバンチング不安定化(論文③)

北海道大学低温科学研究所のグループが初めて融液成長でのステップバンチングを観測した。氷と水の界面の高さの超高分解能の光学顕微鏡観察によるものである。このバンチング観察のデータ解析によりステップ間斥力を理論的に評価し、その物理的起源を論じた。

#### (6) トポロジカル結晶絶縁体の異常な結晶形(論文④)

映進対称性を持つトポロジカル結晶絶縁体ではトポロジ的に保護された表面状態のエネルギーギャップのため結晶の平衡形に通常の結合エネルギーの解析では得られない特異な結晶形が現れることを詳細な計算に基づいて指摘した。

#### 参考文献

- 1) C. Viedma, Phys. Rev. Lett. **94**, 065504 (2005).
- 2) W. L. Noorduin et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, (2008) 1158.
- 3) K. Suwannasang et al., Cryst. Growth Des. **13**, 3498 (2013).
- 4) M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2601 (2004).
- 5) J. E. Hein et al., J. Am. Chem. Soc. **134**, 12629 (2012).
- 6) M. Uwaha and H. Katsuno, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 023601 (2009).
- 7) C. Xiouras et al., Cryst. Growth Des. **15**, 5476 (2015).

発表論文(2018.4-2023.3, すべて査読あり)

- ① Anomalous size distribution of chiral crystals during deracemization by grinding  
H. Katsuno and M. Uwaha, Cryst. Growth Des. **19**, 2428-2433 (2019).
- ② Possibility of Conversion from a Stable Phase to a Metastable Phase by Grinding Crystals  
H. Katsuno and M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 044001-1-5 (2021).
- ③ Step bunching instability of growing interfaces between ice and supercooled water  
K. Murata, M. Sato, M. Uwaha, F. Saito, K. Nagashima, and G. Sasaki, Proceedings of the National Academy of Sciences **107**, 19702-19707 (2022).
- ④ Anomalous crystal shapes of topological crystalline insulators  
Y. Tanaka, T. Zhang, M. Uwaha, and S. Murakami, Phys. Rev. Lett. **129**, 046802 (2022).
- ⑤ Mechanism of chirality conversion of crystals by Viedma ripening and temperature cycling  
M Uwaha and H Katsuno, J. Cryst. Growth **598**, 126873-1-9 (2022).
- ⑥ Conversion of stable crystals to metastable crystals in a solution by periodic change of temperature  
H. Katsuno and M. Uwaha, Phys. Rev. E **107**, 044114-1-6 (2023).

[和文解説]

[1] 微斜面上での楕状ステップパターンの形成

佐藤正英, 三浦均, 上羽牧夫

日本結晶成長学会誌, 第45巻(2018年)45-2-07

[2] 壊しながら作るカイラル結晶の選択的成長——“不斉”結晶成長の理論

勝野弘康 上羽牧夫

日本物理学会誌, 第76巻第6号(2021年)349-354

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katsuno Hiroyasu, Uwaha Makio	4. 巻 107
2. 論文標題 Conversion of stable crystals to metastable crystals in a solution by periodic change of temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 044114-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.107.044114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M Uwaha, H Katsuno	4. 巻 598
2. 論文標題 Mechanism of chirality conversion of crystals by Viedma ripening and temperature cycling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126873-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2022.126873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yutaro Tanaka, Tiantian Zhang, Makio Uwaha, and Shuichi Murakami	4. 巻 129
2. 論文標題 Anomalous crystal shapes of topological crystalline insulators	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 046802-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.129.046802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Murata Ken-ichiro, Sato Masahide, Uwaha Makio, Saito Fumiaki, Nagashima Ken, Sazaki Gen	4. 巻 119
2. 論文標題 Step-bunching instability of growing interfaces between ice and supercooled water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 2115955119-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1073/pnas.2115955119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuno Hiroyasu, Uwaha Makio	4. 巻 90
2. 論文標題 Possibility of Conversion from a Stable Phase to a Metastable Phase by Grinding Crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 044001-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.044001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuno Hiroyasu, Uwaha Makio	4. 巻 19
2. 論文標題 Anomalous Size Distribution of Chiral Crystals during Deracemization by Grinding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2428 ~ 2433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00095	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 結晶粉砕による最安定ラセミ結晶から準安定カイラル結晶への相転換II
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中悠太郎, Tiantian Zhang, 上羽牧夫, 村上修一
2. 発表標題 トポロジカル結晶絶縁体におけるトポロジカル表面状態の結晶形状への影響
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yutaro Tanaka, Tiantian Zhang, Makio Uwaha, Shuichi Murakami
2. 発表標題 Anomalous crystal shapes of topological crystalline insulators and higher-order topological insulators
3. 学会等名 American Physical Society, March Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 粉碎による安定ラセミ結晶から準安定カイラル結晶への転換
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 結晶粉碎による最安定ラセミ結晶から準安定カイラル結晶への相転換
3. 学会等名 日本物理学会2022 秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度サイクルによる結晶相転換現象
3. 学会等名 第4回日本地球惑星科学連合 2022大会 (日本惑星連合)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度昇降相転換現象における分岐
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yutaro Tanaka, Tiantian Zhang, Makio Uwaha, Shuichi Murakami
2. 発表標題 Theory of surface energies and crystal shapes of topological crystalline insulators
3. 学会等名 American Physical Society, March Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度循環による安定相から準安定相への転換機構
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度昇降による安定相から準安定相への変換 II
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 粉碎による安定相結晶から準安定相結晶への転換
3. 学会等名 第3回日本地球惑星科学連合 2021年大会 (日本惑星連合)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度サイクルによって誘起される安定相から準安定相への転換
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議 (日本結晶成長学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 温度昇降による安定相から準安定相への変換
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会 (日本物理学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 クラスター反応を利用した安定相から準安定相への転換
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議 (日本結晶成長学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyasu Katsuno, Makio Uwaha
2. 発表標題 Temporal change of crystal size distribution during chirality conversion under ultrasound grinding
3. 学会等名 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 安定相から準安定相への転換の可能性
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 結晶粉碎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
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyasu Katsuno, Makio Uwaha
2. 発表標題 Amplification of crystal enantiomeric excess with crystallization of chiral clusters
3. 学会等名 6th European Conference on Crystal Growth (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyasu Katsuno, Makio Uwaha
2. 発表標題 Anomalous size distribution of chiral crystals under ginding
3. 学会等名 6th European Conference on Crystal Growth (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 勝野弘康, 上羽牧夫
2. 発表標題 結晶粉碎実験における鏡像体過剰率と結晶サイズ分布II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	勝野 弘康  (Katsuno Hiroyasu)  (70377927)	北海道大学・低温科学研究所・博士研究員    (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------