

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 〈北海道大学低温科学研究所 katsuno@lowtem.hokudai.ac.jp〉

上羽 牧 夫 〈愛知工業大学基礎教育センター uwaha@nagoya-u.ac.jp〉

右手は、鏡に映した右手と重ね合わせることができない。このような性質をカイラリティ（キラリティ）とよび、このような性質をもつ結晶をカイラル結晶とよぶ。アミノ酸や糖といった多くの生体内分子の結晶も同様に、鏡に映した自身の像と重ね合わせられない。右手に対して左手が存在するように、多くの生体内分子や結晶も自身の鏡像の分子とその結晶が存在していて、両者は生体への反応が全く異なることが知られている。サリドマイド薬害のように、片方は薬になるが、もう片方は毒となってしまうことがある。カイラル対の分子や結晶は熱力学的には同等であるため、通常の合成方法で作ると両者が同等にできる。これを避けて作り分ける方法の有名な例が2001年ノーベル化学賞の不斉合成である。不斉合成では触媒によって片方だけを優先的に合成している。

2005年にヴィエドマによって見出された方法は、それまでと全く異なる方法である。実験は、等量の *d*-体と *l*-体の塩素酸ナトリウム粉末結晶とガラスビーズを水に入れてかき混ぜつづけるものである。約1日後には片方だけの結晶が生き残り、もう片方の結晶は完全になくなる。片方の量を過剰に入れておくと、必ず多い方のタイプが生き残る。その後、有機物でも類似の現象が確認されている。この場合には、分子のカイラリティも変わっているということになる。共通する特徴は *d*-体と *l*-体の結晶量の差を示す鏡像体過剰率が指数関数的に増幅することである。オストヴァルト熟

成のような場合、過飽和溶液中に大きな結晶と小さな結晶があれば、はじめは両者ともに成長できるが、いずれは小さな結晶はなくなり大きな結晶だけが成長する。通常、この過程は非常にゆっくりとした過程であり、指数関数的な変化を伴うものではない。それゆえ、オストヴァルト熟成とは全く異なる熟成だろうと考えられている。現在では、ヴィエドマの実験でみられた現象はヴィエドマ熟成とよばれるようになっている。

分子が一つずつ結晶に組み込まれて成長するという従来のシンプルな描像では、この結果を説明することができない。我々は、微小なカイラルクラスターの合体による結晶成長というアイデアを基礎として、統計力学に忠実なモデルを構築し、ヴィエドマ熟成の説明に成功した。粉砕によって生成された微小なカイラルクラスターによって、結晶は大きな成長速度をもつ。結果として、初期状態で量が多いタイプはより大きな成長速度をもち、分子を通じて相手のタイプを食い尽す。その他、添加物による線形増幅や鏡像体過剰率増幅中の異常分布変化のような、ヴィエドマ熟成に関連した実験結果を統一的に理解できる。マクロな操作である結晶粉砕によって、クラスターサイズ空間での定常的な流れが誘起され、自己触媒効果であるクラスター反応が有効に働く。その結果、不斉な反応がなくとも、自明な平衡状態ではなく、カイラル対称性を破る非自明な定常状態へと系が急速に緩和する。

用語解説

d-体と *l*-体：

カイラル対の分子や結晶を区別する方法の一つで、旋光性によって決める。右旋性を *d* (dextro-rotatory) もしくは +、左旋性を *l* (levo-rotatory) もしくは - と表記する。D 体/L 体や R 体/S 体といった表記は構造によって区別する場合に用いられる。

鏡像体過剰率：

カイラル結晶の異性体の割合を示し、*d*-体と *l*-体の相対質量比で表す。0% で *d*-体と *l*-体が同量の状態（ラセミ状態）、±100% で異性体がない状態（ホモカイラル状態）を示す。

オストヴァルト (Ostwald) 熟成：

過飽和な系に大きな結晶と小さな結晶があるとき、小さな結晶は消え、大きな結晶はより大きくなる現象のこと。小さな粒子は大きな結晶に比べて表面積の割合が大きいため、エネルギー的に不利となる。エネルギーの低い状態への自然な緩和の結果であると解釈されている。

ヴィエドマ (Viedma) 熟成：

カイラル結晶を粉砕しながら成長させることで、片方のタイプが完全になくなり、ホモカイラル状態が自発的に発現する現象のこと。

1. はじめに

ある系とその鏡像が同じにならない性質をカイラリティ(キラリティ)とよぶ。身近な例は、その語源ともなった手である。右手と鏡に映した右手は互いに重ね合わせることができない。不斉炭素をもつカイラル分子が組み合わさってできる有機物結晶もカイラリティをもつ。右手と左手があるように、カイラルな結晶にも右結晶と左結晶がある。カイラル結晶を初めて発見したパスツールは、旋光性の違いによってワインの沈殿物である酒石酸塩を2つに分けた。¹⁾ 無機物にもカイラルな結晶は存在する。水晶 SiO_2 の最小単位は四面体構造であり、中心にSi、頂点にOをもつ。非カイラルな四面体構造の頂点を共有した一本の鎖が、右巻きなら左水晶、左巻きなら右水晶ができあがる。無機物でも有機物でも、カイラル対の結晶の熱力学的な性質は同じである。それゆえ、通常の合成法で作成すると、両者が同等に生成される。ところが自然界の生体内たんぱく質に含まれるアミノ酸はL体、DNAに含まれる糖はD体のようにカイラル結晶の作り分けがなされている。生理活性も異なっており、片方は薬になってももう片方が毒になる例もある。サリドマイド薬害は、睡眠導入剤としての効能があるR体に対して、妊婦が服用することで胎児に奇形を生じさせる作用があるS体の混入の結果であった。カイラル結晶の単離や選択的な生成方法はいくつか知られており、2001年ノーベル化学賞の不斉合成はその一つである。不斉合成では触媒を使って分子の生成率を不斉にすることで、片方の分子の優先的な生成を実現している。生体内分子のカイラル対称性の破れは生命の起源に絡む問題にもつながる。その起源については、 β 崩壊等の弱い相互作用におけるパリティ対称性の破れ、²⁾ 円偏光による隕石中のD-アミノ酸の分解、³⁾ カイラルな無機物への吸着⁴⁾ のようにさまざまなスケールから論じられており、各分野の研究者の興味を引き付けている。過去に起こった生命における対称性の破れを特定することは難しいが、合成による作り分けという実験室系で観測できる対称性の破れは再現可能である。作り分け問題は、工業的に重要な技術であるとともに、基礎科学分野でも興味の対象になっている。

古くから知られているカイラル結晶として、水晶と似たような構造をもつ塩素酸ナトリウム結晶⁵⁾がある。1990年には、過飽和溶液を“ゆっくり”攪拌すると、一つのビーカー内での左右の結晶の量が大きく偏る⁶⁾ことが報告された。静置した過飽和溶液では左右両方の結晶が同等にできるし、複数回実験して平均すると偏りがなくことが確かめられている。この現象の機構は明確にわかっているわけではないが、2次核生成が原因だろうと考えられている。2次核生成とは、はじめにできた結晶が攪拌によって結晶核となる種を放出することで、次々と新しい結晶が生成されることを言う。今の場合、はじめにできた結晶がカイラリティをもった種を放出することになる。通常、カイラルな結晶構造をもつ結晶が構造相転移で逆のタイプになること

はないので、種となった結晶核のカイラリティが引き継がれる。左右どちらのカイラリティの結晶がはじめにできるかは等確率なので、複数回の実験結果を平均すると偏りがなくなるというストーリーである。2005年には、過飽和溶液中の塩素酸ナトリウム結晶を壊しながら作ると片方のタイプだけになるという実験⁷⁾が報告された。その後、有機物でも同様の結果が報告されている。⁸⁾ この実験も方法自体は非常にシンプルで、過飽和溶液に同量の*d*-体と*l*-体の粉末結晶と多量のガラスビーズを入れて“素早く”攪拌(結晶粉碎)し続けるだけである。およそ1日後には、片方だけの結晶だけになり、もう片方は完全になくなる(目次口絵も参照)。意図的に初期の粉末結晶の量に差をつけておくと、量が多いタイプが生き残り、少ないタイプが完全に消える。先の実験とは異なり、はじめから両方の結晶が入っているの、ランダムな要因である核生成の問題ではなくなる。この実験結果は直感的にも大変に不思議である。ガラスビーズとともに攪拌する、という結晶粉碎操作がエネルギー差を生み出して片方だけになるとは思えない。通常、大きな結晶と小さな結晶が過飽和溶液に存在すれば小さな結晶は消えることが知られている(オストヴァルト熟成)。しかし、粉末結晶を使っているの、量が過剰なタイプのすべての結晶サイズが、過少なタイプの結晶サイズよりも大きいということは考えにくい。この現象の特徴の一つは、左右の結晶量の差(鏡像体過剰率)が指数関数的に増幅することである。これは、結晶カイラリティの転換を加速する何らかの機構が働いていることを示している。近年では、オストヴァルト熟成とは異なるものであるという理解からヴィエドマ熟成とよばれるようになった。

2. 結晶のカイラル対称性の破れと成長加速機構

結晶における自発的なカイラル対称性の破れであるヴィエドマ熟成と似た現象として、分子合成における自発的なカイラル対称性の破れである碓合(Soai)反応がある。⁹⁾ 齋藤らは、碓合反応について反応模型等を使って調べていて、¹⁰⁾ 本誌にも解説記事¹¹⁾を出している。この解析によると、2次の自己触媒反応と分子分解反応があれば、初期のわずかな量の差が増幅されて完全に片方の分子だけになる。

ヴィエドマ熟成における分解反応は、結晶の単純な溶解過程とともに結晶粉碎が担っていると考えてよいだろう。問題は、2次(以上)の自己触媒反応が自然な結晶化過程の中に含まれるか、ということになる。通常、結晶成長では原子や分子が結晶に組み込まれる過程を考えるが、この過程には2次の自己触媒のような効果はない。これまでに提案されている仮説は、カイラルクラスタ反応、¹²⁾ 表面触媒反応、¹³⁾ クラスタ阻害効果¹⁴⁾ などがある。いずれも標準的な結晶成長理論では無視される効果を取り込んだ説である。その中でも我々が提唱してきたカイラルクラスタ反応説は、各種の実験結果を説明できている仮説である。本稿ではこれについて紹介する。

実際に模型を構築するにあたり、ヴィエドマ熟成の特徴を改めて概観する。溶液は常に強制的に攪拌されているため、空間相関は無視してよいだろう。また、はじめから溶液内に結晶を準備してあることから、核生成過程は無視する。実験中の結晶の大きさはほぼ同一なので、結晶のサイズ分布は不変に保たれていて、左右の割合だけが変化していると想定する。もっともシンプルに取り扱う方法として、結晶の量を反応速度論で扱うこととする。^{12, 15, 16)} 原子や分子が一つずつ結晶に組み込まれる過程に加えて、微小なクラスタもカイラリティをもっていて結晶に組み込まれるとする。このカイラルクラスタは同じカイラリティをもつ結晶とのみ合体可能であるとする。水晶や塩素酸ナトリウムのような無機物を想定し、 SiO_2 の四面体のようなカイラリティのない最小単位A（以降、便宜的に分子とよぶ）、2種類の微小なカイラルクラスタ R_c, L_c 、2種類のカイラルな結晶 R_s, L_s の5成分を考える。それぞれの質量を z, x_c, y_c, x_s, y_s とする。結晶 R_s が分子Aと合体すると R_s が増えてAが減る量は、単位時間あたりの合体レート k_{1s} を使って、 $k_{1s}z x_s$ と書く。一方、結晶 R_s が溶解してAを放出する量は R_s の量にのみ比例するから放出レート λ_{1s} を使って $\lambda_{1s} x_s$ と書く。ここまで簡略化すれば、各成分の時間変化について次式が立てられる〔模式図は図1(左)〕。

$$\frac{dz}{dt} = -(k_{1c}z - \lambda_{1c})x_c - (k_{1c}z - \lambda_{1c})y_c - (k_{1s}z - \lambda_{1s})x_s - (k_{1s}z - \lambda_{1s})y_s, \quad (1a)$$

$$\frac{dx_c}{dt} = (k_{1c}z - \lambda_{1c})x_c - (k_{cs}x_c - \lambda_{cs})x_s, \quad (1b)$$

$$\frac{dy_c}{dt} = (k_{1c}z - \lambda_{1c})y_c - (k_{cs}y_c - \lambda_{cs})y_s, \quad (1c)$$

$$\frac{dx_s}{dt} = (k_{1s}z - \lambda_{1s})x_s + (k_{cs}x_c - \lambda_{cs})x_s, \quad (1d)$$

$$\frac{dy_s}{dt} = (k_{1s}z - \lambda_{1s})y_s + (k_{cs}y_c - \lambda_{cs})y_s \quad (1e)$$

この模型は、 $z + x_c + y_c + x_s + y_s = m$ 一定で質量保存則を満たす。しかし、実際の過程をかなり簡略化しているので、合体レートや放出レートに結晶サイズ依存性は無視している。また、粉碎の効果は、 λ_{cs} をある程度大きくとるという程度にとどめる。この模型でのカイラル対称性の破れは、結晶の鏡像体過剰率

$$\phi_s = \frac{x_s - y_s}{x_s + y_s} \quad (2)$$

の値で特徴づけられる。すなわち、 $\phi_s = 0$ なら左右の結晶が同等に存在するラセミ状態、 $\phi_s = \pm 1$ なら完全不斉なホモカイラル状態である。分子にカイラリティがある有機分子を考えるのであれば、非カイラル分子Aの代わりに左右の分子 R_1 と L_1 を導入し分子転換過程を考慮すればよ

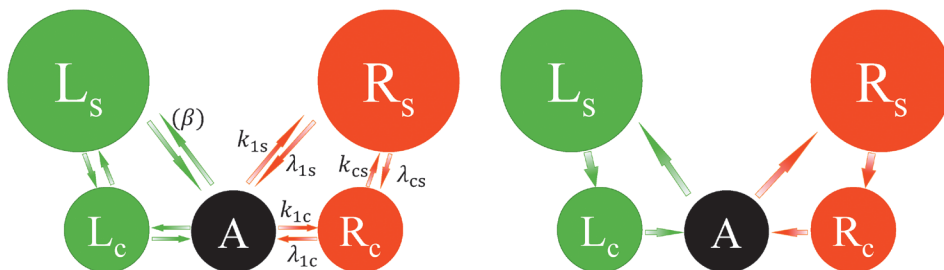


図1 (左) クラスタ成長模型の概念図。βは3章で考慮する成長係数の変化率。(右) ヴィエドマ熟成中に実現する質量循環。

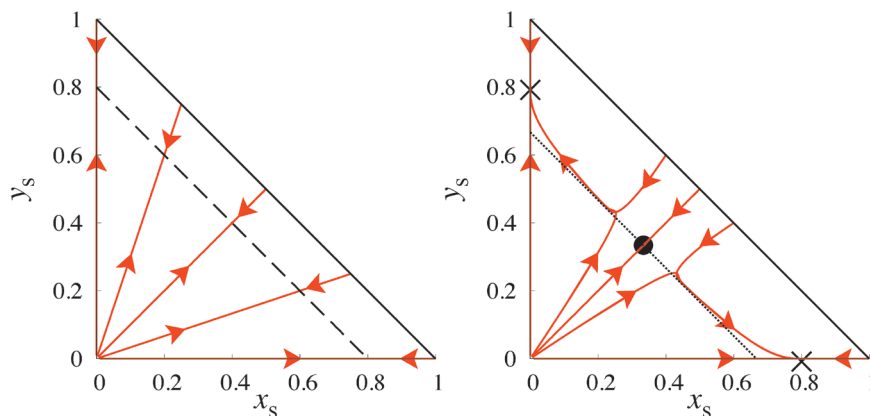


図2 右と左の結晶量平面(x_s, y_s)での系の時間発展図。(左) 分子成長模型。破線は固定線。(右) クラスタ成長模型。●は $x_s = y_s$ から近づくとき安定固定点、それ以外では不安定固定点。×は安定固定点。

まず、分子による結晶化だけだったらどうなるかみてみよう ($k_{lc}=\lambda_{lc}=k_{cs}=\lambda_{cs}=0$: 分子成長模型). 総質量 $m=1$ のとき、結晶質量平面の中での状態の軌跡を示したものが図2(左)である. 原点 $(0,0)$ ではすべて分子の状態, $(1,0)$ ではすべて R_s の状態, $(0,1)$ ではすべて L_s の状態を表している. 自明な不安定固定点である原点以外の任意の初期状態から固定線 $x+y=1-\lambda_{ls}/k_{ls}$ に向かって時間発展して止まる. この分子成長模型は解析的に解くことができ, $\phi_s = (x_s(0) - y_s(0)) / (x_s(0) + y_s(0)) = \text{一定}$ となって, 鏡像体過剰率は初期状態を保ったまま変化しない. すなわち, 分子による結晶化を考えただけでは自発的な結晶のカイラル対称性の破れを説明することはできないということになる.

次に, カイラルクラスタを含めた5成分の模型 (クラスタ成長模型) ではどのようになるかをみることにする. 結晶質量平面 (x_s, y_s) 上に状態の軌跡を射影してみると, 図2(右) のようになる. $x+y=1-\lambda_{ls}/k_{ls}$ の固定線がなくなつて, $x_s=y_s=0$ の不安定固定点 (●) と x_s, y_s 軸上の安定固定点 (×) が出現する. 適当な初期条件から出発すると, 初期の鏡像体過剰率の符号によっていずれかの安定固定点に落ち着く. クラスタ成長模型 [式(1)] を数値計算した結果 (図3の実線) と対応させてみると, 不安定固定点から遠ざかるときに, 鏡像体過剰率の指数関数増幅が起こる. すなわち, 実験で観測されている鏡像体過剰率の指数関数増幅をこの模型で再現することができた.

クラスタ成長模型をそのまま解析的に解くことはできないが, 適切な仮定をおくことで不安定固定点回りの鏡像体過剰率増加の様子を調べることが可能である. この模型では, 結晶のサイズ分布がほぼ一定に保たれていて左右の割合だけが変化していると想定している (後述の模型で分布を調べてみると, この仮定は正しい) ので, クラスタの総質量や結晶の総質量が一定であることを要請して線形近似すると, 鏡像体過剰率が指数関数増幅することがわかる. ここから増幅の条件も判明し,

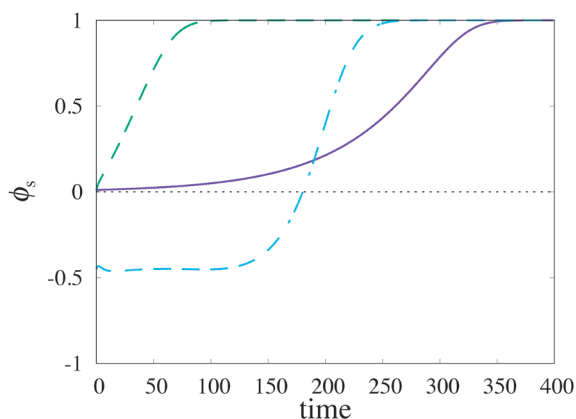


図3 クラスタ反応による鏡像体過剰率の増幅. 実線は添加物なし, 破線は添加物ありの鏡像体過剰率の時間変化. 一点鎖線は添加物を加えて不安定固定点近傍からスタートした鏡像体過剰率の時間変化.

$$(k_{cs}x_c - \lambda_{cs}) + (k_{cs}y_c - \lambda_{cs}) < 0 \quad (3)$$

が得られる. これはちょうどクラスタと結晶の間の質量流れに比例する量になっている. クラスタ成長模型 [式(1)] を直接数値計算で解いてみると, $A \rightarrow R_s \rightarrow R_c \rightarrow A$ (L も同様) のように質量が循環 (図1右) しながら鏡像体過剰率が増幅していて, 式(3) が満たされている. 通常, 過飽和条件下では結晶が成長するので, クラスタから結晶へと質量が流れる. ヴィエドマ熟成では, 結晶粉碎というマクロな操作によって自然な緩和では起きえない質量流れを強制的に作り, 自然な緩和では隠れているクラスタ反応を有効に働くようにして, 初期分布に存在しているわずかなカイラル対称性の破れを増幅している.

3. 添加物効果

ヴィエドマ熟成による有機物のカイラル結晶の単離の成功を受けて, 化学工学分野ではさまざまな方法が試されている. その中の一つに, カイラルな添加物や偏光の照射を使って, 左右の結晶の成長を不斉にすることで熟成の加速を実現しているものがある. ところが, カイラルな添加物を加えると, 鏡像体過剰率は線形に増幅することが報告されている.¹⁸⁾ 増幅の様子が変わっているということは, 増幅の機構が異なっていることにつながるため, 全く別のアイデアを必要とする可能性がある. この問題について, 先述のクラスタ成長模型でカイラルな添加物の効果について考えてみよう. カイラルな添加物がどのようなことを引き起こすのかについては, 明確にわかっていることは多くない. 一般的には, 母相分子と分子構造が似ている添加物であれば, 母相分子の代わりに添加物分子が吸着サイトに入ってそこでの成長が阻害される, という考え方が広く受け入れられている. このアイデアを模型に導入すると, 分子が結晶と合体する割合を減らせばよいことになる. そこで, 係数 $\beta < 1$ を導入して, 左結晶 L_s への合体過程だけ $k_{ls} \rightarrow \beta k_{ls}$ としよう¹⁶⁾ (図1左参照). この場合もやはり鏡像体過剰率は指数関数増幅する. しかし, 添加物を加えることで成長レートのバランスが崩れて分岐点がゼロではなくなる. 実際に数値計算で確認してみると, 初期状態として $\phi_s \approx 0$ の場合には, ほぼ線形増幅 (図3の破線) が見えるが, 初期状態として ϕ_s を分岐点近傍にすると, 指数関数増幅が見える (図3の一点鎖線). すなわち, 増幅機構は添加物の有無にかかわらず同じである. 添加物を加えることで, 初期の遅い増幅期間をスキップすることができるので, 工業的には大変有用だろうと思われる.

4. 異常な結晶サイズ分布変化

実際の成長過程を大幅に簡略化したクラスタ成長模型を使うことで, ヴィエドマ熟成の特徴である鏡像体過剰率の指数関数増幅を説明することができた. この模型で議論するための前提の一つは, 結晶のサイズ分布は時間変化せず,

左右の結晶の割合が変化することである。ところが、鏡像体過剰率増幅中は結晶サイズ分布が広がって大きな結晶ができていたことが報告された。¹⁹⁾ さらに、増幅が終了するとシャープなサイズ分布に戻るという不思議な現象も見られている。ヴィエドマ熟成は分布変化によって引き起こされている可能性が残されていることになる。

この問題を説明するためには結晶サイズ分布を直接扱う必要があるため、上述の単純な成長模型は使えない。そこで、古典核生成理論等で使われるベッカー-デリング模型を拡張して使うことにする。²⁰⁾ 通常のベッカー-デリング模型は、分子と結晶が合体する過程を平均場的に取り扱って、各サイズの結晶の数の時間変化を記述する。この模型にクラスタと結晶が合体する過程を加えればよい (Generalized Becker-Döring model, GBD 模型)。分布変化を調べた実験は有機物を使っているため、分子もカイラリティをもつとする。R_i, L_i をサイズ *i* の右結晶, 左結晶とすると、結晶化過程を次のようにまとめることができる。

$$R_1 \leftrightarrow L_1, \quad (4a)$$

$$R_i + R_j \leftrightarrow R_{i+j}, \quad (4b)$$

$$L_i + L_j \leftrightarrow L_{i+j}. \quad (4c)$$

式(4a) は分子のラセミ化過程であり、この過程が可能な分子でのみヴィエドマ熟成が起き得る。 $i \geq 1$ は任意の結晶サイズをとれるとする。 $1 \leq j \leq i_s$ は合体分離が可能な分子やクラスタとする。どの程度のサイズまでクラスタの合体が可能なのかわからないが、ここでは $i_s = 20$ とする。式(4) からカイラル種 γ のサイズ *i* の結晶の数 n_i^γ の時間変化を具体的に書くと、

$$\frac{dn_i^\gamma}{dt} = \sum_{j \leq i_s} \left[-\sigma_{i,j} n_i^\gamma n_j^\gamma + \lambda_{i+j,j} n_{i+j}^\gamma \right] + \sum_{j \leq i_s} \left[\sigma_{i-j,j} n_{i-j}^\gamma n_j^\gamma - \lambda_{i,j} n_i^\gamma \right], \quad (5)$$

のようになる。サイズ *i* と *j* の合体頻度 $\sigma_{i,j}$ は、衝突断面積に比例すると考えると、定数 *a* を使って $ai^{2/3}j^{2/3}$ と書ける。サイズ *i* から *j* が放出される頻度 $\lambda_{i,j}$ は、詳細釣り合い条件を課すことで決まる。右辺の一つ目の和は、サイズ *i* と *i+j* の間の質量のやりとりを表している。合体によってサ

イズ *i* の数が減るので、合体過程を表す $\sigma_{i,j}$ の項は負符号になる。サイズ *i+j* から *j* が放出されるとサイズ *i* の数が増えるので、放出過程を表す $\lambda_{i+j,j}$ の項は正符号になる。右辺の二つ目の和は、サイズ *i* と *i-j* の間の質量のやりとりに対応している。こうすることで、自然な緩和のときには平衡分布へと落ち着く。先述の成長模型 [式(1)] とは違い、核生成過程やギブス-トムソン効果のようなサイズ効果も考慮できている。

単純な成長模型 [式(1)] では、結晶粉碎効果は放出レート λ_{cs} に含まれると考えていたため、実際の粉碎過程をあいまいに取り扱っていた。GBD 模型では、結晶粉碎を明確に模型化する必要がある。ヴィエドマの実験⁷⁾ では、ガラスビーズによって結晶が粉碎されている (ガラスビーズ粉碎)。分布変化を示した Hein らの実験¹⁹⁾ では、ガラスビーズ粉碎と同時に、溶液に超音波を当てている (超音波粉碎)。これらのグループとは独立に、Xiouras らが粉碎方法の違いによる結晶のサイズ分布変化をレーザー回折によって詳細に調べている。²¹⁾ これによると、ガラスビーズ粉碎では、500 μm の結晶から 1~100 μm の結晶が一様に行われている一方で、超音波粉碎では、1 μm 以下の細かな結晶が放出されている。そこで、ガラスビーズ粉碎では、ガラスビーズがあたって結晶がランダムなサイズに割れるとみなす [図4(左)]。超音波粉碎では、結晶の表面から薄片をそぎ取る考える [図4(右)]。

GBD 模型を使って、時間とともに結晶のサイズ分布がどのように変化したかを図4に示す。両者ともに $i \geq 150$ 以上の結晶を一定の割合で粉碎している。横軸は結晶のサイズであり、赤色の領域は右結晶の質量分布、緑の領域は左結晶の質量分布を表している。ガラスビーズ粉碎では、分布のピークは $i = 140$ にあって、その質量分布は変化していない。変わっているのは左右の結晶の割合だけである。クラスタ成長模型では、このような時間とともに形が変わらない分布変化を想定していた。一方、超音波粉碎では、増幅初期と増幅終了後の分布はほぼ同じであるが、増幅終盤において変化がみられた。分布のピーク位置である $i = 145$ では、分布が15%減るのに対して、分布の裾にあたる $i = 160$ では、分布が2倍以上に増えた。すなわち、鏡像体

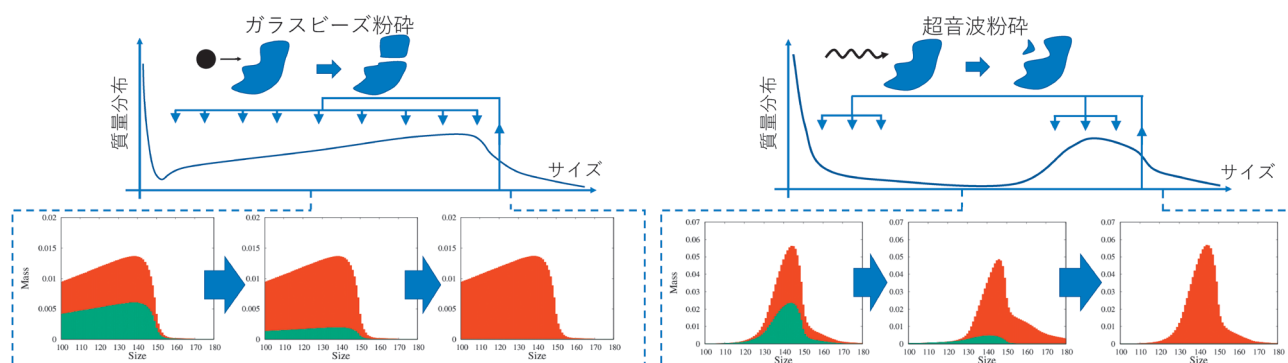


図4 粉碎方法による分布の違い。(左) ガラスビーズ粉碎, (右) 超音波粉碎。

過剰率増幅中に分布が広がっている様子が見られた。分布変化の様子を詳細に調べると、ガラスビーズ粉碎に比べて超音波粉碎では、カイラルクラスタの量が多いことがわかった。すると、結晶に対する実効的な過飽和度が大きくなるために、結晶の成長速度が大きくなって粉碎される前に結晶が大きくなる。これによって分布が広がる。このあと分布が元に戻る理由は少々ややこしい。分布の広がりを担っているのは、生き残るタイプである右結晶である。大きな結晶が増えると、その分布を維持するために必要な右クラスタ量も大きくなる。増幅中は左結晶から右結晶への質量流入があるために必要な過飽和量を賄うことができる。しかし転換が終わるころになると、流入量が不足して、分布を維持するための過飽和状態を維持できなくなって分布が元に戻る。分布変化は一時的な実効過飽和度の上昇によるものであることがわかった。分布変化がないガラスビーズ粉碎、分布変化がある超音波粉碎のいずれにしても鏡像体過剰率の増幅は起きているので、分布変化の有無は鏡像体過剰率増幅機構の本質ではなく、具体的な粉碎方法の違いによるものであると結論付けられる。

5. おわりに

ヴィエドマが示した結晶のカイラリティ転換実験に関する最近の我々の研究を紹介した。これまでの結晶成長理論で考えられてきた分子と結晶の合体に加えて、クラスタと結晶の合体を考慮することで、ヴィエドマ熟成で見られた鏡像体過剰率の増幅を再現することができ、さらに、関連の実験についても矛盾なく説明できている。

ヴィエドマ熟成は、対称な系(カイラル対称)に対称な操作(粉碎)を加えたにもかかわらず、初期に与えたわずかな非対称性が増幅されて非自明な結果を生む、という興味深い実験結果である。結晶を“粉碎”することで、自然な緩和では隠されていたミクロな自己触媒過程が有効に働く状況を生み出した。最近では、熱的に結晶を壊す温度変調のような方法でも同様の鏡像体過剰率増幅が実現されている。^{22,23)} 一見、力学的に結晶を壊す結晶粉碎とは全く異

なるこの実験結果もGBD模型で説明可能である。²⁴⁾ 未だ知られていないヴィエドマ熟成の例はほかにもあるだろうと期待している。

参考文献

- 1) L. Pasteur, Comptes Rendus **26**, 535 (1848).
- 2) M. Quack, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 4618 (2002).
- 3) W. A. Bonner, Origins of Life Evol. Biosphere, **21**, 59 (1991).
- 4) K. Soai et al., J. Am. Chem. Soc. **121**, 11235 (1999).
- 5) F. S. Kipping and W. J. Pope, J. Chem. Soc. Trans. **73**, 606 (1898).
- 6) D. K. Kondepudi, R. Kaufman, and N. Singh, Science **250**, 975 (1990).
- 7) C. Viedma, Phys. Rev. Lett. **94**, 065504 (2005).
- 8) W. L. Noorduin et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, 1158 (2008).
- 9) K. Soai et al., Nature **378**, 767 (1995).
- 10) Y. Saito and H. Hyuga, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 33 (2004).
- 11) 齋藤幸夫, 日向裕幸, 日本物理学会誌 **59**, 781 (2004).
- 12) M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2601 (2004); M. Uwaha and H. Katsuno, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 023601 (2009).
- 13) Y. Saito and H. Hyuga, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 104001 (2009).
- 14) Y. Saito and H. Hyuga, J. Cryst. Growth **318**, 93 (2011).
- 15) M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083802 (2008).
- 16) H. Katsuno and M. Uwaha, Phys. Rev. E **95**, 062804 (2017).
- 17) J. M. McBride and J. C. Tully, Nature **452**, 161 (2008).
- 18) R. R. E. Steendam et al., Cryst. Growth. Des. **15**, 1975 (2015).
- 19) J. E. Hein et al., J. Am. Chem. Soc. **134**, 12629 (2012).
- 20) H. Katsuno and M. Uwaha, Cryst. Growth Des. **19**, 2428 (2019).
- 21) C. Xiouras et al., Cryst. Growth Des. **18**, 3051 (2018).
- 22) C. Viedma and P. Cintas, Chem. Comm. **47**, 12786 (2011).
- 23) K. Suwannasang et al., Cryst. Growth Des. **13**, 3498 (2013).
- 24) H. Katsuno and M. Uwaha, Phys. Rev E **93**, 032404 (2014).

(2020年12月8日原稿受付)

Chirality Conversion of Chiral Crystals under Grinding Hiroyasu Katsuno and Makio Uwaha

abstract: Molecules, either chiral or achiral, sometimes form chiral structures in crystallization. Viedma discovered a remarkable chirality conversion of crystals by simply grinding crystals in a solution. Although the phenomenon is simple, the underlying mechanism is still controversial. In this article, by using a simple reaction model and generalized Becker-Döring model, we show that the idea of cluster incorporation to crystals can explain various anomalous features of related experiments.