

結晶化におけるカイラル対称性の破れ

上羽牧夫*

名古屋大学理学研究科

〒 464-8602 名古屋市千種区不老町

(Dated: March 14, 2008)

Abstract

鏡映反転で不変 (カイラル対称) な分子が対称性を破った構造の結晶を作ることはよくあることだが, 自然に核生成が起きるときには左右の結晶がほぼ同数できる. しかし, いくつかの物質では, 溶液中で攪拌しながら核生成を起こすときに対称性の強い破れが実現され, ほとんど一方の型の結晶のみを生成することがある. また, 過飽和溶液中で両種鏡像体結晶の粉碎攪拌を長時間続けることによって, カイラリティの転換が促され, 対称性が完全に破れた状態が実現することが見つかった. さらに最近, 同様な方法で分子自体のカイラリティを転換できることも報告された. これらの実験と, それを説明するために提案されている簡単なモデルをいくつか紹介し, 完全な対称性の破れの生じる原因を考える.

PACS numbers: 81.10.-h, 64.60.Qb, 82.20.-w

*Electronic address: uwaha@nagoya-u.jp

I. はじめに

鏡に映った姿を見ると人間の左右はほぼ対称になっている．平目や鰈といった例 [1] を除いたほとんどの動物は外見は左右対称である．しかしこの対称性「カイラル対称性」は完全ではないし [2]，内部を見れば心臓は左に盲腸は右にある．例外は一人に一人ほどで内臓逆位と呼ばれるが，機能的にはまったく何の問題もない．このようなマクロな非対称性は物理現象ではふつう偶然により支配されている．どのレベルで偶然が生じるのか，その偶然がどのように全体の対称性を変えてしまうかは興味深い問題である．動物の発生の際に心臓が左に来るのは，胚の結節部にある分子モーターによって作られる流体の流れによって，ある種の蛋白質の分布に偏りが生ずることが原因らしい．この分子モーターが働かないと，なんと心臓が左右等確率で発生する．分子モーターの設計図は遺伝子に書かれているはずだから，体内の対称性の破れはある意味で分子レベルですでに設計済みなのだろう．

また，よく知られているように，分子レベルではカイラル対称性は初めから大きく破れている．生体を構成する蛋白質は 20 種のアミノ酸からなり，グリシン以外は立体構造が非対称で，すべて L 型である [3]．これらの鏡像体である D 型のアミノ酸を含む蛋白質もあるが，例外的なものに過ぎない．逆に糖類はすべて D 型である．なぜこのような対称性の破れが生じたかは，生命の起源の問題とも絡んで昔から興味を集めているが，未だに定説はない．弱い相互作用におけるパリティ非保存に起源を求める説，中性子星の発する円偏光が隕石中の D 型アミノ酸を選択的に破壊したとする説，などさまざまであり，空想をめぐらすことは楽しいが，まだ多くの人を納得させるものはない．きっかけがどのようなものであったにしろ，最初にできたものが地球全体の生命界を支配する機構の説明が難しい．BCF 理論で有名な Frank は，自己触媒的な化学反応の簡単なモデルを提唱している [4]．二つの型のそれぞれが相手方の生成を邪魔するようなしくみがあれば，対称性の破れが拡大されるというシナリオである．自己触媒的な化学反応によって D 型と L 型の一方の生成が優勢になるという筋書きは，実際に実現するのはなかなか大変である [5]．最初の生命の発生がカイラリティを持った結晶の表面で起こり，それがきっかけとなったという空想も完全に否定するのは難しいかもしれない．

結晶成長においてもカイラル対称性の破れの問題は重要である．結晶成長でのカイラリティの問題は，大きく分ければ二つあるだろう．ひとつはカイラリティの異なる 2 種の分子が結晶化がどのように進むかと言う問題である．薬品を合成すれば，通常の化学反応では D 型と L 型とが等量生成されるが，薬品として有用なのは多くの場合どちらか片方だけである．これを分離する手段として結晶成長を使うことができる．工業晶析の分野では，添加物を使って D 型と L 型のそれぞれの分子からなる結晶の成長を制御することで，両者を分離することが試みられている [6]．科学研究のテーマとして，両者の成長がどのように影響を及ぼしあうかは重要な問題である．ミクロなレベルでは，D 型と L 型の結晶にカイラリティを持った不純物を添加したときのステップ形態の変化や成長速度の変化の研究も進められている [7]．

もうひとつの，そして本解説の主題となる問題は，自己触媒的な化学反応の問題と同じく，自発的な対称性の破れが起こりうるか，また起きるとしたらいかなる機構かという問いである．たとえば水晶は SiO_2 の組成を持つ結晶で，珪素原子を中心とする SiO_4

正四面体が酸素原子を介してつながっている．低温相は鏡映関係にある二つの結晶構造があり，天然のものは単結晶のように見える結晶であっても，多くは双晶関係で両者が混在している．この場合，正四面体のユニットには右も左もないが，結晶になる時のユニットの配列に左右の区別ができ，結晶の外形もわずかに異なる．ふつうに過飽和溶液から結晶化を行えば両者が同じようにできるだろう．ところで，これをどちらか一方だけにすることは可能だろうか？ もちろん低過飽和溶液に一方の結晶の種を入れて成長させれば他方はできないが，種を入れなくても対称性が自発的に破れることがある．また初め両者の結晶が混在している系を，何らの分離操作をせずに一方だけにしてしまう手品のようなこともできる．本稿では，これらの現象についての簡単な紹介と考察を行う．

II. 自発的にカイラル対称性が破れる結晶成長

結晶成長におけるカイラル対称性の破れについて，注目を集めたのが Kondepudi らによる塩素酸ナトリウム NaClO_3 での実験である [8]．塩素酸ナトリウムの分子はカイラリティを持たないが，その結晶は旋光性の異なる D 型と L 型の結晶とに分かれ，両者は偏光を使った顕微鏡観察で容易に区別できる．過飽和溶液から静かに結晶を析出させると，たくさんの微結晶が析出し，それらは D と L の混合物である．結晶の数を数えてみると，一回一回の実験では D か L かどちらかの過剰があるが，何度も繰り返して平均すればほぼ 50 パーセントずつになる．ところが溶液を攪拌しながら同じ実験を行うと，一回の実験ではほとんどの場合，片方の型の結晶しか析出しない．コイン投げと同じで，D 型が出るか L 型が出るかは全く予想ができないが，何度もやれば平均としては D 型も L 型もほぼ同数回現れるのである．これは対称性の破れの現象として自然ではあるが，その仕組みをきちんと説明するのは容易ではない．このような現象は NaClO_3 に限らず， NaBrO_3 などでも同じように見つかっている [9]．また状況は少し違うが融液からの結晶化においても 1,1'-ビナフチル (binaphthyl) で似た現象が知られている [9-11]．

溶液を攪拌すると，初めにできた結晶から微結晶が分離し，それが種となって 2 次核生成が起きることはよく知られている．この機構はあまりはっきり分かっているとも言えないが，経験的に広く受け入れられている．今の場合，2 次核生成だけでは不十分である．反対種の核生成が抑制されないと両方が出てくるはずだから，最初の種が現れたあとでの急速な過飽和度の低下が必要である．その後に行われた研究でも [12]，均一核生成がようやく起こる程度の過飽和度のときに対称性の破れが最も強く見られることなどから，2 次核生成が原因であろうと思われる．結晶の表面にヒゲ結晶 (whisker) が見られ，これが攪拌によって離脱して 2 次核になるという報告もある [13]．

Kondepudi らは非平衡定常状態での動的な対称性の破れの簡単なモデルを提案しており [14]，その観点からの結晶成長における対称性の破れの問題も考えることができる [15]．そのモデルは次のようなものである．体系中に原料となる分子 A と分子 B が投入され，その濃度は常に一定に保たれるとする．A と B はカイラリティを持たない普通の分子である．A と B から次の反応によって，ある分子の D 型または L 型がつく

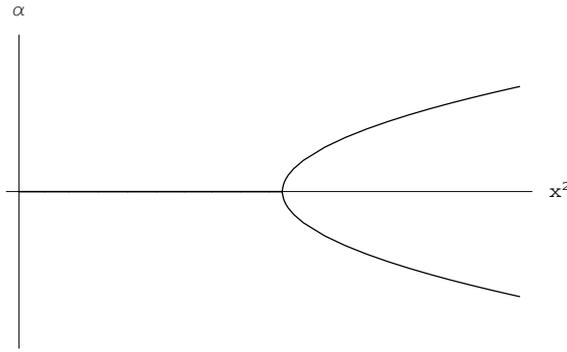
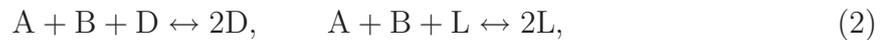
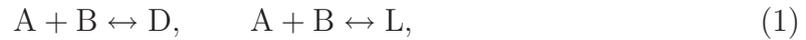


FIG. 1: 原料濃度 x の関数としての定常状態での光学異性体過剰率．原料濃度が臨界値を越えたときに分岐が起きる．

られる．



D と L は次の反応で S となるが，S は直ちに系外へ取り出されるとする．（これはただのモデルであって，A，B，D，L，S は特定の分子に対応している必要はない．）



この系の定常状態を調べると，原料濃度が小さいあいだは系内にできる D 型と L 型の量は等しいが，ある臨界濃度以上になると D 型か L 型の一方が優勢となる．体系内の D 型の量を x ，L 型の量を y とすれば，定常状態での対称性の破れの度合い

$$\alpha = \frac{x - y}{x + y} \quad (4)$$

が定義できる．D 型，L 型の場合は，鏡像体過剰率あるいは光学異性体過剰率 (enantiomeric excess) と呼ばれる． α は，A，B が等濃度なら $xy = x^2$ の関数として，ある値のところまでは零だが，臨界値を越えると，2 次相転移の秩序変数と同じように，正か負のどちらかの値をとり， $|\alpha|$ はだんだん大きくなる (図 1)．このモデルは非平衡系で相転移を示す興味深いものだが，系のカイラリティの破れは完全ではなく，閉じた系で起こっている NaClO_3 結晶成長のモデルとしては適当でない．また，次に紹介する最近の実験は，このカイラル対称性の破れが，むしろ強磁性転移のような平衡状態での相転移と類似性を持つことを示唆している．

Viedma は次のような実験を報告している [16]．等量の D 型と L 型の結晶を粉末にして，結晶を砕くためのたくさんのガラス球とともに容器に入れ，粉碎攪拌を続けながら過飽和溶液中に長時間置いておく．このとき溶液中の結晶は常に粉碎されるため最大でも $200\mu\text{m}$ 程度のものしかない．ときどき溶液の一部を取り出して数時間静置すると，溶液中の微結晶が成長し，偏光顕微鏡を使って旋光性を区別し D 型か L 型の判定ができるようになる．一定時間ごとに取り出したものの鏡像体過剰率を調べると，だんだんと絶対値が大きくなり，1 日ほどするとどちらか片方の型の結晶だけになってし

まう．はじめにどちらか片方の過剰があれば，多数派が全体を制し，等量であれば半々の確率で D か L かのどちらかが全体を制する．完全に一方の型になるまでの時間は，ガラス球の量や攪拌の回転速度に反比例するように見える．初期状態が DL 等量の場合には，はじめから数パーセントの過剰がある場合に較べてずっと時間がかかり，1 日から数日を要する．これは非常に不思議な現象である．飽和溶液と結晶粒が共存する場合，結晶の大きさが同じなら，D 型結晶と L 型結晶がどんな割合で混ざっていてもエネルギーの差はない．大きさが違えば小さいものは消えるだろうが，すべての D 型結晶が L 型より大きいことはありえない．

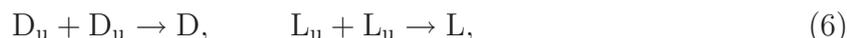
過飽和溶液中の核生成の実験では，先に生成した型の結晶が 2 次核生成によって全系を制圧し，逆の型の結晶が生成する前に過飽和度が低下してしまうと解釈された．しかし粉末結晶混合物の実験では初めから両方の結晶が共存しているので，そのような説明は成立しない．系内でカイラリティの転換がおきる必要がある．また最終安定状態が対称性が完全に破れた状態だということは，むしろこの現象は通常見られるスピソ系などの平衡状態相転移に似ていると言える．高温の Ising 磁性体を臨界温度以下に冷却したとすると，初めに小さなスピソがそろった磁区がたくさんできて，温度が低すぎなければ磁区の粗大化が進む．そして，たまたま優勢になった一方の向きのスピソが増大し，最終的には上向きか下向きかのどちらかになってしまふであろう．この場合，粗大化の過程は一般に空間スケールの増大と共にだんだんと遅くなる．その理由は，粗大化の駆動力が表面張力 (Gibbs-Thomson 効果) なので大きさに反比例して駆動力が弱くなることや，合金の相分離のような保存系の場合には拡散による物質輸送に時間がかかるようになるためである．NaClO₃ の実験ではカイラリティの転換は指数関数的に加速されているように見えるので，何らかの転換を助長するような機構が必要である．

III. カイラル対称性の自発的な破れを実現するモデル

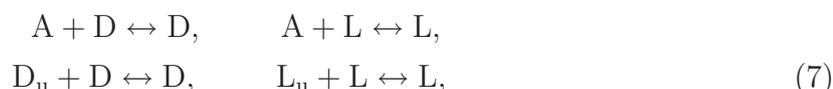
これらの現象を理解するための最小の要素を含むモデルとして次のようなものを考える [17]．5 種の成分を区別する：カイラリティを持たない構成分子 A，D 型の結晶 D と L 型の結晶 L，それらに対応するカイラリティを持つ最小のクラスター D_u と L_u．カイラリティを持つ最小の単位は NaClO₃ の場合，4 個の分子が必要だが [16]，ここでは簡単のため 2 分子クラスターがカイラリティを持つとする．反応式のように書けば



この二つの過程は等確率で起こる．できたクラスターが集まって結晶の核を作る．ここでも簡単のため 2 個のクラスターが臨界核を作るとしよう．つまり



結晶は単分子またはクラスターを吸収して成長するが，逆の過程もあり，結晶は単分子やクラスターを放出する．



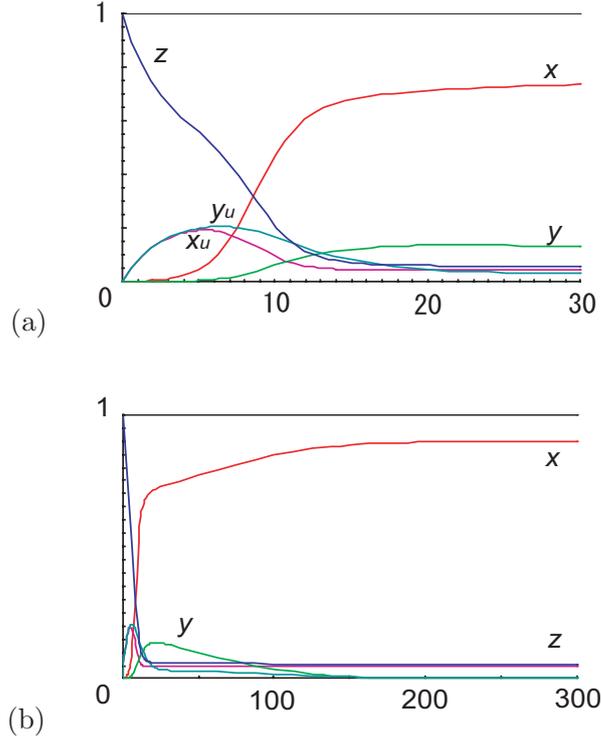


FIG. 2: 係数の値 $k_0 = 0.1$, $k_1 = k_u = 1$, $k_c = 0.01$, $\lambda_0 = 0.1$, $\lambda_1 = \lambda_u = 0.05$, 初期値 $x(0) = 0.001$, $y(0) = x_u(0) = y_u(0) = 0$, $z(0) = 0.999$ のときの時間発展．(a) 初期の速い時間発展，(b) ゆっくりとした平衡への緩和 [17]．

この式で D や L はその構成分子数にかかわらず同じように表示している． A , D , D_u , L , L_u の各構成要素の質量を z , x , x_u , y , y_u で表せば，上記の過程に基づく各成分の時間変化は次のように書けるだろう．

$$\frac{dx}{dt} = k_1 z x + k_u x_u x + k_c x_u^2 - \lambda_1 x - \lambda_u x, \quad (8)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 z y + k_u y_u y + k_c y_u^2 - \lambda_1 y - \lambda_u y, \quad (9)$$

$$\frac{dx_u}{dt} = k_0 z^2 - k_u x_u x - k_c x_u^2 + \lambda_u x - \lambda_0 x_u, \quad (10)$$

$$\frac{dy_u}{dt} = k_0 z^2 - k_u y_u y - k_c y_u^2 + \lambda_u y - \lambda_0 y_u, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} = & -2k_0 z^2 - k_1 z x - k_1 z y \\ & + \lambda_1 x + \lambda_1 y + \lambda_0 x_u + \lambda_0 y_u. \end{aligned} \quad (12)$$

(5)-(7) のそれぞれの反応が上の式の各項に対応し， k と λ は生成と崩壊の速さを決める係数である．ここで念頭においている系では，結晶が粉碎され溶液が攪拌されているため，結晶のサイズ効果や輸送過程による律速などが重要でなく，化学反応のように扱えると考えて，モデル化している．そしてクラスター生成，結晶化，溶解などが，すべて当該物質の質量や質量の積に比例して進行すると見なすのである．極端に自由

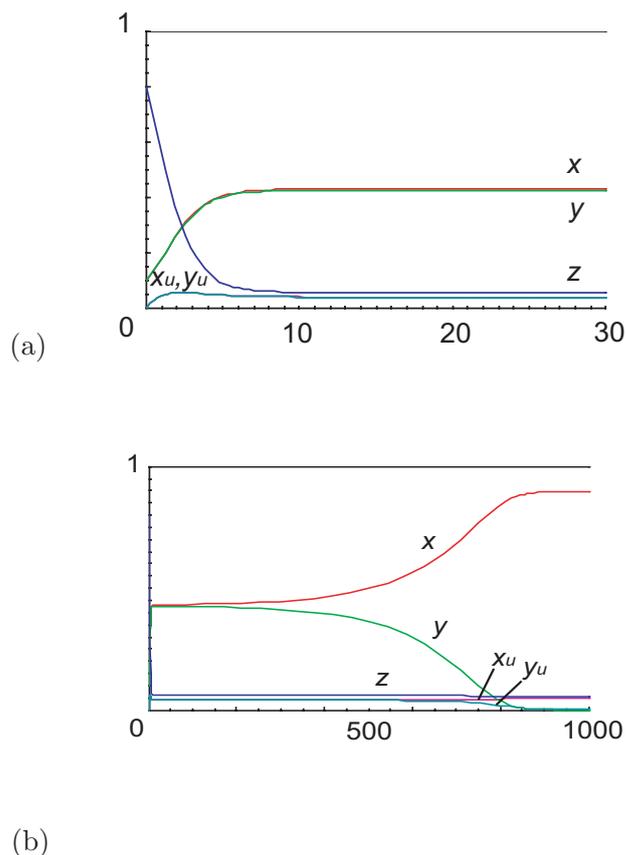


FIG. 3: 係数値は図 2 と同じで、初期値が $x(0) = 0.101$, $y(0) = 0.100$, $x_u(0) = y_u(0) = 0$, $z(0) = 0.799$ の場合の時間発展 [17].

度の削減をしているので実験の定量的な解析は難しいが、基本的なメカニズムを調べることはできるだろう。このモデルでは結晶の大きさの分布、したがって Ostwald 熟成の効果は全く入っていない。

注意すべき点は、ある過程があれば、その逆過程を無視することはできないことである。溶解過程は平衡状態を実現するために必要で、その結果、このモデルでは結晶化やカイラリティの転換を平衡状態の相転移と同様の視点で理解できる。自己触媒反応で完全なカイラル対称性の破れを実現するのに逆過程が重要であることは、齋藤と日向によって指摘された [20]。今のモデルではカイラルクラスターの役割が決定的である。結晶が崩壊する際に単分子ができるだけでなく、カイラリティを記憶したクラスターも生成され、これが優勢な型の成長を加速する。

(8)-(12) の数値計算の結果で、攪拌状態での核生成とカイラリティの転換の実験に対応するものを以下に示す。係数パラメタの値は、生成に関するものが $k_0 = 0.1$, $k_1 = k_u = 1$, $k_c = 0.01$, 崩壊に関するものが $\lambda_0 = 0.1$, $\lambda_1 = \lambda_u = 0.05$ である。それぞれの成分の量は全質量が $x(t) + x_u(t) + y(t) + y_u(t) + z(t) = 1$ となるよう規格化してある。図 2 は、核生成の実験に対応するもので、初期条件を単分子とごく微量の D 型結晶がある状態、 $x(0) = 0.001$, $y(0) = x_u(0) = y_u(0) = 0$, $z(0) = 0.999$ にとってある。最初カイラルクラスターの質量 x_u と y_u がほぼ同程度で急速に増大する。少し遅れて結晶

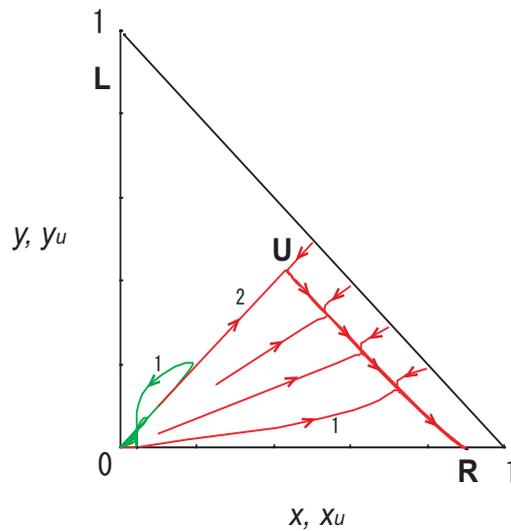


FIG. 4: 各成分の $(x(t), y(t))$ 平面, または $(x_u(t), y_u(t))$ 平面での時間変化 (濃い線と薄い線). 1と2は図2と図3に対応する流れの道筋 [17].

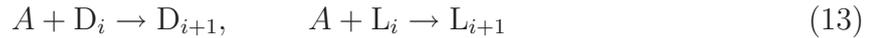
量 x, y が増大し, $t \approx 20$ で落ち着いた状態になる. このときには最初に種のあった D 型が L 型に対し 5 倍程度の過剰である. この差は徐々に拡大し $t \sim 200$ で L 型結晶 y は L 型クラスター y_u と共にほぼ消失する.

図 3 は過飽和溶液中のほぼ等量の結晶混合物から出発したときに対応する結果である. 初期条件は $x(0) = 0.101, y(0) = 0.100, x_u(0) = y_u(0) = 0$ で, L 型が 1 パーセント過剰である. 初期には急速な変化があり $t \leq 10$ でほぼ等量の状態で落ち着く. だが $t \sim 100$ から変化が現れ, $t \approx 900$ では L 型結晶はほぼ消失する. ゆっくりとした変化が起こっている間, クラスター D_u と L_u , そして単分子 A の量は最後の短い時期を除けばほとんど一定である.

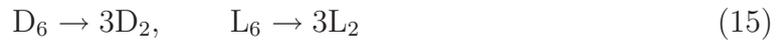
初期条件を変えると, 初めの様子は変わるが, ゆっくりとした緩和の過程は似たようなものになる. 図 4 に, $x(0) > y(0), x_u(0) = y_u(0) = 0$ のいくつかの場合について $(x(t), y(t))$ と $(x_u(t), y_u(t))$ の変化の様子を示した. 最後の段階では同じ軌跡をたどって対称性の破れた平衡状態に至る. 方程式 (8)-(12) には R, L, U の 3 つの固定点 [19] がある. 初めの二つ R と L は対称性の破れた平衡状態にあたる安定な固定点で, 各成分の値は変化しながら最終的にはこのどちらかの点に落ち着く. 最後のものが両者を隔てる不安定な固定点 U で, この点に図中の軌跡が流れ込む速さと流れ出る速さが図 3 の速い時間スケールと遅い時間スケールを決めている. 軌跡が $x = y, x_u = y_u$ の線からゆらぎによってわずかでも外れれば, 点 U に非常に近づいたあと, R または L に向かう. R と L は $x = 0$ や $y = 0$ にきわめて近い位置にあるが, x や y が完全に零になるわけではなく小さな有限の値を持っている.

IV. クラスタモデル

IIIの反応モデル(適当な名前がないのでとりあえずこう呼ぶ)では, 結晶になったものはまとめてひとつに扱ったが, 詳しい様子を知ろうと思えば, モデルの自由度を増やしてクラスタサイズ分布の変化を追うのが自然である. とはいえ, この方法を正直に実行すれば自由度は無限に大きくなってしまふ. 齋藤と日向は2分子クラスタがカイラリティをもち, それが臨界結晶核サイズになっているとして, 極端に簡単化したモデルを調べた. ここでは D_i と L_i で i 個の分子からなる結晶クラスタを表すことにする. つまり (5) 式の D_u, L_u を D_2, L_2 で置き換え, さらに $i \geq 2$ に対し

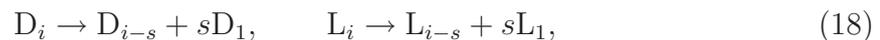
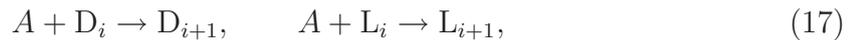


とする. そのほかに2分子クラスタの合体と6分子クラスタの2分子クラスタへの分解



の過程を許す. これで7分子以上のクラスタを無視すれば, (12) と同様な13変数の連立微分方程式を書くことができる. このモデルは自由度が大きいので完全な解析は困難だが, 定常近似などを採用すれば大体の様子が分かり, 2分子クラスタの崩壊が遅いという条件で対称性の破れた状態に落ち着くことが示される. ここで (14) の逆過程を入れただけではだめで, その代わりに D_6 と L_6 の3つのクラスタへの分解が必要である.

これに類するもっと手の込んだ数値シミュレーションが Cartwright らによって行われた [21]. 反応式としては次のものが仮定された.



このモデルでは D_1, L_1 が結晶の臨界核である. 彼らは (16) で結晶が分子に戻る過程を Ostwald 熟成, (18) で D_1, L_1 が分離する過程を2次核生成と呼んでいる. 手が込んでいるという意味は, シミュレーションでは攪拌に相当する解が分かっている2次元流体の流れに粒子が乗って流れるとして, 2粒子が一定距離以内に近づくと (17) の反応が起こり, せん断流が強いところで (18) が起きるとした点である. 流体力学による移動と確率的な反応による変化を組み合わせている. このことは攪拌による2次核生成らしくはしているが, 合体などの反応がランダムに起きるとしたものと本質的な違いが出るとは思えない. 初めに分子 A をばら撒いて時間変化を調べると, 2次核生成によって大きなカイラリティの破れが作られることが分かる. しかし鏡像体過剰率を100パーセント近くにするためには「Ostwald 熟成」が必要である. このシミュレーションの結果では, 鏡像体過剰率の時間変化が経過時間に比例して大きくなっているように見える点が III のモデルの結果とは違っている. このシミュレーションの利点は個々の

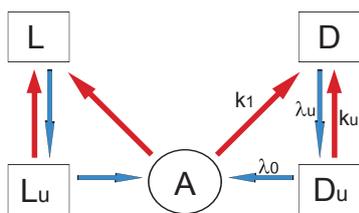


FIG. 5: カイラリティ転換を導く最も簡単なモデル .

粒子を追跡できることで、その結果によると、単一の種から生成した結晶の子孫だけが最終的に生き残るという興味深い結論がでている (結晶成長でも本当にそうなのだろうか?) . ただ結晶が分子に戻る (16) の過程は、今までのモデルにもあった最小単位の段階で当然存在する逆過程に過ぎず、これを Ostwald 熟成と呼ぶことには疑問が残る .

V. まとめと議論

カイラリティを持たない分子から右手型と左手型の両方の結晶ができる場合について、対称性を破らないはずの攪拌や粉砕といった条件が加わることによって、系全体の対称性の自発的破れや、カイラリティの転換が起きることを見た . III の現象論的なモデルでは、化学反応などの場合と同様に、自己触媒的な「反応」があれば対称性の破れは可能であり、「逆反応」をきちんと考えれば、「平衡状態」に相当するほぼ完全に対称性の破れた状態が実現しうる . また結晶がいったん溶解する過程を通してカイラリティを転換することが可能であることも示された . IV のモデルも、分子数の決まったクラスターと言っても、取り扱える分子数があまりに小さく文字通りにとることはできないから、反応モデルを拡張した現象論的モデルと考えるべきだろう .

最近、結晶の溶液中での粉砕、攪拌を使って、カイラリティの異なる分子種への転換も実現できることが実験的に示された [22] . あるアミノ酸誘導体 (2-メチル-ベンズアルデヒドとフェニルグリシンアミドのイミン) の分子のカイラリティは、ある適当な溶液の中で互いに転換する . また結晶はそれぞれ片方のカイラリティを持ったもの分子のみで作られる . この系で NaClO_3 と同様に粉砕、攪拌によって、結晶のカイラリティを (つまり同時に分子のカイラリティも) 一方にそろえることができたのである . 二つの型の分子の混合物をあとから一方にそろえてしまえるのだから、実用的にも大きな可能性を秘めていると思われる . この現象も、反応モデルで単分子 A を 2 種のカイラリティを持った分子の系 $A_d \leftrightarrow A_l$ で置き換え、それぞれがカイラルクラスターを通して結晶化すると考えれば、同じように説明することができる [23] .

III の反応モデルでは核生成 ($D_u + D_u \rightarrow D$, $L_u + L_u \rightarrow L$) や自発的クラスターの生成 ($A + A \rightarrow D_u$, $A + A \rightarrow L_u$) も考えたが、カイラリティ転換の実験に限ればもっとモデルは簡単にできることが McBride と Tully によって指摘された [24] (図 5) . この場合、最小限必要なのは 4 種の過程だけで、(8)-(12) のなかで、 k_1 , k_u , λ_0 , λ_u 以外の係数は零としても図 3 と同様な結果が得られる . カイラリティを持たない平衡状態が不安定であることも比較的容易に理解される . D 型と単分子だけのカイラルな平衡状態、

L型と単分子だけのカイラルな平衡状態，両方を重ねたようなカイラル対称で不安定な平衡状態が可能である．カイラルな平衡状態を調べてみると，物質量を少し増やすと結晶量は増えるのだが単分子の量が減ることがわかる．したがってカイラル対称な状態でたまたまゆらぎでDの量が増えたとすると，これに対応する平衡での単分子の量は少なくてよい．Lの側では逆に物質量が減って，対応する平衡状態でより多い単分子が必要になる．ところが実際には単分子は両方で共通なので，同量だから，L側は結晶を増やす方向に反応が進み，D側では減らす方向に反応が進むことになる．これが反応モデルでのカイラリティ転換の仕組みである．このときの「平衡状態」は粉碎，攪拌によって結晶から強制的にカリラルクラスターが生成され，それが再度結晶化したり単分子に分解したりする．その結果，単分子→結晶→カイラルクラスター→単分子という循環が生じ，普通の平衡状態で実現される反応-逆反応の釣り合いが破れているのである．

III, IVで紹介したモデルが正しいにしても，カイラル結晶化が起きるための条件や機構はまだ十分に明らかではない．また，どのような分子レベルの過程がカイラリティの発現の鍵となっているかといった微視的なレベルの理解は現在の段階ではほとんどないと言える．直接の分子レベルでの運動を追う実験はまだ難しいかもしれないが，理論モデルとの比較を行うことによって，分子レベルの機構についても今後の研究の進展が期待できるであろう．

-
- [1] 背びれを上にしたときヒラメは左に頭が，カレイは右に頭がくる．
 - [2] “Chiral”は英語読みをすれば「カイラル」だが日本語では「カイラル」と「キラル」の両方が使われている．化学用語としては「キラル」が普通であり，物理用語では「カイラル」が多いが，対象となるものは違っている．ここでは分子の物理的な配置なので，筆者の問題意識にあわせて「カイラル」を使わせていただく．
 - [3] 光に対し右旋性を示すdグリセルアルデヒドと似た立体配置を持つ化合物をD型 (dextro-rotatory) その鏡像異性体をL型 (levorotatory) と呼ぶ．化合物の旋光性は右左をd, lで区別するが，これは一般には構造から決まるD型，L型とは一致しない．なお立体配置の命名法として現在はRS表示法が推奨されているが，生体由来のカイラルな分子に対してはDL表記法が普及している．本稿では混乱を避けるため，無機結晶を含めてすべてDLで区別する．
 - [4] F. C. Frank: *Biochim. Biophys. Acta*, **11** (1953) 459.
 - [5] これら問題については齋藤らの解説を参照．齋藤幸夫，日向裕幸: 本誌??ページ．
 - [6] これについては久保田グループで土岐らが精力的な研究を行っており，本号に解説記事が掲載されている．土岐規仁ら: 本誌??ページ．
 - [7] 塚本勝男，丸山美帆子: 本誌??ページ．
 - [8] D. K. Kondepudi, R. Kaufman and N. Singh: *Science* **250** (1990) 975.
 - [9] 化学反応から結晶化までの自発的カイラル称性の破れの問題を扱った総合報告として: D. K. Kondepudi and K. Asakura, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 946.
 - [10] R. E. Pincock, R. R. Perkins, A. S. Ma and K. R. Wilson, *Science* **174** (1971) 1018.

- [11] D. K. Kondepudi, J. Laudadio, K. Asakura, J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 1448.
- [12] R.-U. Qian and G. D. Botsaris: Chem. Eng. Sci. **53** (1998) 1745.
- [13] J. H. E. Cartwright, J. M. Garcia-Ruiz, O. Piro, C. I. Sainz-Diaz, and I. Tuval: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 035502.
- [14] D. K. Kondepudi and G. W. Nelson: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1023.
- [15] 朝倉浩一: 日本結晶成長学会誌 **34** (2007) 63.
- [16] C. Viedma: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 065504.
- [17] M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2601.
- [20] Y. Saito and H. Hyuga: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 33.
- [19] 固定点とは時間変化の軌跡を描いた図 4 の不動点で、時間発展の式をすべて零とする点である。周りの軌跡がすべて流れ込む点が安定な平衡状態に、流れ出す軌跡を持つものが不安定な平衡状態に対応する。
- [20] Y. Saito and H. Hyuga: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 535.
- [21] J. H. E. Cartwright, O. Piro, and I. Tuval: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 165501.
- [22] W. L. Noorduin, T. Izumi, A. Millemaggi, M. Leeman, H. Meekes, W. J. P. Van Enckevort, R. M. Kellogg, B. Kaptein, E. Vlieg, and D. G. Blackmond: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 1158.
- [23] J. M. McBride, J. C. Tully : Nature **452** (2008) 161. 私は非線形な自己増殖反応がこの現象の本質だと考えているが、[22] の著者たちは Ostwald 熟成の結果であるとみなしている。
- [24] J. M. McBride, NORDITA 研究会「Origins of homochirality」での講演 (2008 年 2 月)。
<http://nordita.org/programs/homochirality>

Chiral Symmetry Breaking in Crystallization

Makio Uwaha

Department of Physics, Nagoya University

Spontaneous chiral symmetry breaking in crystallization is briefly reviewed. Experimentally crystallization of several substances such as NaClO_3 from supersaturated solution with stirring produces strong chiral symmetry breaking. In addition, stirring and grinding of racemic mixture of chiral crystals in solution results in chirality transformation, and complete symmetry breaking is realized. Several models to explain these experiments are introduced, and the mechanism of autocatalytic processes is discussed at a phenomenological level.