

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009 年度～2011 年度

課題番号：21540318

研究課題名（和文） 結晶成長における対称性破れの増幅機構の理論的研究

研究課題名（英文） Theoretical Study on the Amplification Mechanisms of Symmetry Breaking in Crystal Growth

研究代表者

上羽 牧夫 (UWAHA MAKIO)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30183213

研究成果の概要（和文）：

結晶成長における対称性の破れの増幅現象を、溶液成長における結晶カイラリティの転換と結晶表面のステップパターンの不安定化の現象を中心に研究した。その成果として、1)カイラルクラスターの結晶化によって、結晶を粉碎攪拌している条件下で結晶カイラリティの転換が可能であることを、いろいろなレベルのモデルによって示した。2)ステップの上段と下段の対称性がないために、定速粒子源の移動、高密度吸着原子の層成長による形態緩和などで他に例を見ない興味深いパターン変化が実現することが分かった。

研究成果の概要（英文）：

The amplification mechanisms of symmetry breaking in crystal growth were studied. 1) We showed, in solution growth models of various levels, chirality of crystals can be changed by simply grinding crystals if there are chiral molecular clusters that contribute to the growth of crystals. 2) With the symmetry between the upper and the lower terraces of a step, a moving atom source causes strange pattern evolution of the growing step. And the asymmetry also causes peculiar shape relaxation behavior of labyrinthine holes on a facet.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2010 年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 2011 年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：統計物理学

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：結晶成長，カイラリティ転換，非平衡現象，パターン形成，ステップダイナミクス，対称性の破れ，

1. 研究開始当初の背景

以前から、 NaClO_3 などを過冷却条件で攪拌しながら結晶化させると、ほぼ完全に、鏡映対称な対のうち片方の型になってしまう自発的対称性の破れの現象が知られていた。近年、それだけでなく両方の型の結晶を溶液中で粉碎攪拌しながら飽和状態に保つと一方の型のみになるという実験が報告された。初めの混合状態と最後のホモカイラルな状

態は、自由エネルギー的には全く同じであり、単なる粉碎攪拌によって結晶カイラリティの転換が起きるのは非常に不思議だが、単分子以外にカイラリティをもったクラスターの結晶化を考えることで研究代表者はこの現象を説明した。一つ一つの分子がカイラリティをもつアミノ酸誘導体でも全く同じ方法でカイラリティの転換が起きることが実験的に示され、注目を集めるようになった。

この系では溶液中で分子の右型左型がゆらいで常に転換しており、それが結晶化によって一方の型に固定されるので、結晶のカイラリティ転換は同時に分子のカイラリティ転換を意味する。この発見によって応用への期待も急速に高まっている。これらの現象については Ostwald 熟成によるものとする考えも多く、理論的に混乱した状態であり、上記のカイラルクラスター結晶化の理論を発展させることが急務であった。

また近年、**カイラルな物質の結晶成長を添加物を使って制御することも可能**になってきた。微視的な機構についての実験的研究が始まりつつあるが、巨視的な結晶サイズ分布と結びつくような理論は全くない。クラスターサイズ分布の時間発展の理論をカイラリティも考えた「多成分系」に拡張することによって、添加分子によるカイラル結晶成長の制御の基礎理論を作る必要があった。

これとは違った現象であるが、シリコン結晶にガリウムを蒸着することで、微斜面のステップに沿った並進対称性が破れ特異な楕型のステップが現れることが発見されていた(図 6)。これに限らず結晶表面のステップパターンに見られる各種の対称性の破れと、ステップパターンの関係を可能な限り統一見地から理解することが望まれていた。

2. 研究の目的

塩素酸ナトリウム NaClO_3 や水素などでは分子が鏡映対称であるにもかかわらず結晶に右型と左型があり、通常は左右等確率で出現する。しかし 1 でのべたように、過冷却条件で攪拌しながら結晶化させると、ほぼ完全に片方の型となってしまう**自発的対称性の破れ**の現象が知られていた。それだけでなく、両方の型の結晶を溶液中で粉碎攪拌しながら飽和状態に保つと、**結晶カイラリティの転換**が起こって片方が消失しホモカイラル状態になるという驚くべき実験が報告された。さらに同様の方法で、ある種の**有機分子のカイラリティ転換**が実現されることが示された。本研究はこの機構を理論的に解明し、

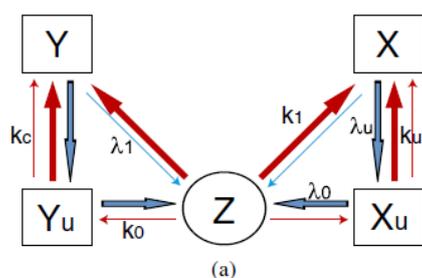


図 1: 溶液中の単分子 Z とカイラルクラスター Xu, Yu からカイラル結晶 X, Y ができる。

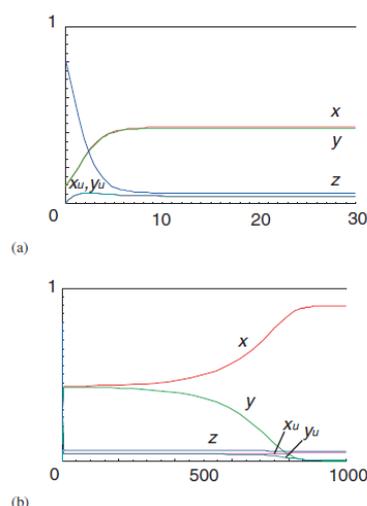


図 2: 時間(横軸)の関数としての各成分の時間変化。指数関数的に X が支配的となる。(a), (b)は異なる時間スケールで見たもの。

それを利用した結晶カイラリティ制御の基礎理論を提供することを主目的とした。単分子以外に**カイラリティをもったクラスターの結晶化**を考えることで研究代表者はこの現象が説明可能であることを示していた(図 1, 図 2)ので、このカイラルクラスター結晶化の理論を発展させることが具体的な目的であった。

また研究代表者は、結晶成長で見られるさまざまな現象、とくに結晶表面での原子ステップのパターン形成の現象を、「**対称性の破れ**」をいう**普遍的な立場から俯瞰**することを目指しており、実験的に見つかったいろいろなパターンの発現機構をこの立場から理論的に解明することも課題とした。特に動的側面、つまり対称性の破れの発生する機構や、**わずかな破れが自己触媒的に拡大していく仕組み**を具体的に明らかにすることに重点を置いた。

3. 研究の方法

(1) 一般的な研究方法について

この研究課題には異なるいくつかの具体的問題があった。問題のよって具体的な内容は違うが、それらの解決のための一般的筋道は共通であり

1. 現実の系に対応した、**理論的解析が可能**な**モデル**を立てること。
2. モデルの数学的解析や数値計算などによって、現実系の基本的な様相が現れるかを確認すること。
3. その上で、未知の現象や法則を予測し、実験の企画を提案する。

という経過を経た。

① 結晶カイラリティの転換と制御の問題

最も簡単な反応タイプのモデル(図 1)で機

構の核心を把握した後、クラスター分布関数レベルのモデルを作って検討した。さらに、ゆらぎの問題なども考慮できる形にするため、クラスター分布についてのモンテカルロシミュレーションを行うなど、**モデルを発展進化させてきた。**

② 結晶表面でのパターン形成

この場合も、1. 物理的な機構を推察してモデルを構築する、2. 線形安定性解析などで系の不安定化を調べる、3. 数値計算、シミュレーションで系の完全な時間発展を計算し、その法則性を探る、というのが基本的な研究の進展過程であった。解析的なモデルの分析を目指したが、モデルが詳細なものになるほど**数値計算**の比重が高くなることは避けられず、高性能の計算機の役割が重要であった。

モデルの一例として図3にGa蒸着によるSiのステップ成長に対応する格子上のモンテカルロシミュレーションモデルを示した。黄色い線の部分がGa蒸着による表面構造相転移の相境界であり、これがSi原子の供給源となって前進していく。このようなモデル系で数値シミュレーションを行い理論的に解析することが基本的な方法であった。

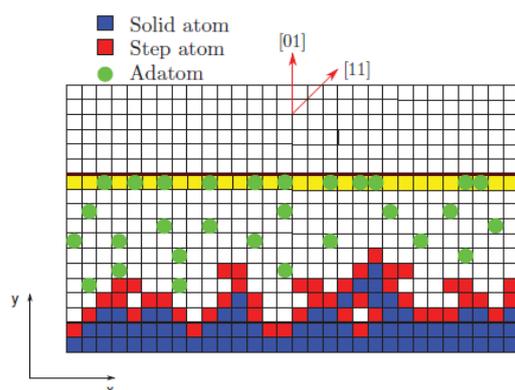


図3: 線状の粒子源に先導されて成長するステップのモデル。

(2) 研究体制について

実質的な学内の研究体制は、研究代表者と少数の大学院学生のみであった。したがって研究組織には入らない**学外の研究者との共同研究**が非常に重要な要素であった。共同研究を行った学外の研究者は、佐藤正英氏(金沢大学情報基盤センター)、入澤寿美氏(学習院大学計算機センター)、勝野弘康氏(同)、勝野喜以子氏(成蹊大学)、須藤孝一氏(大阪大学産業科学研究所)、日比野浩樹氏(NTT基礎研究所)などである。以上の研究者とは主に表面物理の課題で協力した。結晶カイラリティの転換の課題では**連携研究者**とした塚本勝男氏(東北大学理学研究科)と共同研究を行い、東北大学で行われた塩素酸ナトリウムの成長実験に協力してきた。

また海外の主要な実験グループとも2010年、北京で開催された結晶成長国際会議や大連で開催された国際サマースクールでの討論を通じて繋がりができた。北京の会議ではオランダのグループがカイラルクラスター結晶化の理論を支持する実験の報告を行った。

4. 研究成果

(1) 結晶カイラリティの転換と制御の問題

クラスターサイズの分布関数を取り扱うモデルを確立した。 数値計算によって系の時間発展を調べ、**単純な反応型モデルで前提としていた仮定が正当化**できた(図4)。また、モンテカルロ法によるクラスターモデルも作り、その解析によって、小さな系ではゆらぎによってもカイラリティの転換が起こること、大きな系ではクラスターの反応が必要なこともわかった。

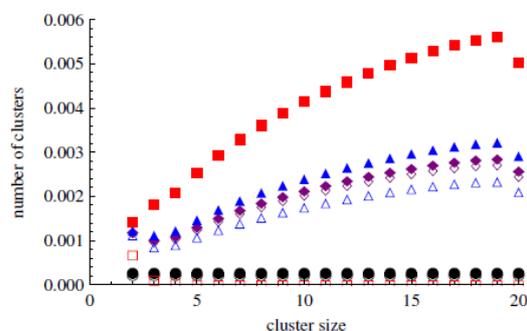


図4: クラスターサイズ分布の時間変化(黒, 紫, 青, 赤の順. 同じ形のマークが右と左の対をなす組). 左右ほぼ同数だったものが片方が支配的となり、他方は消える。サイズ分布の形はほぼ一定である(これが初めのモデルに隠された仮定であった)。

さらに、クラスターサイズの分布関数を取り扱うモデルによってクラスター結晶化によるカイラリティ転換の条件と循環系での定常的カイラリティ転換の可能性を調べた。その結果、サイズとともに反応率が大きくなる必要があることが示唆された。定常状態は循環率の上昇によって、**非カイラル分子系では連続的に、カイラル分子系では1次転移的に非カイラル状態に転移**することが分かった。

(2) 結晶表面でのパターン形成

① 直線状移動粒子源によるパターン形成

Ga原子を蒸着したSi(111)微斜面で、ステップが不安定化を起こし櫛型になる非常に変わったパターン形成現象が発見されている(図5)。この系のモデルとして、成長ステップ前面からゆっくりと遠ざかる**粒子供給**

源をもつモデルを作った(図3). このモデルのモンテカルロシミュレーションと理論的解析を系統的に行った.

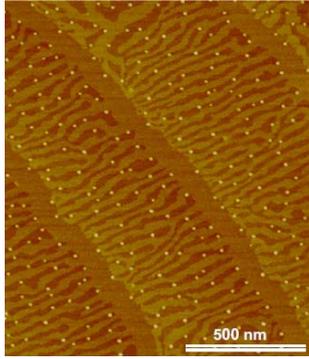


図5: Si結晶にGaを蒸着した際に見られる特異なステップパターン.

その結果, ステップスティフネス β の小さい方向への比較的ゆっくりとした成長という条件下で**特徴的なパターンの再現に成功**した(図6). 線形安定性解析の基づいた考察からは, 枝の周期が粒子源速度 V_p とスティフネスから $(\beta/V_p)^{1/2}$ の形で与えられると予想されたが, これも確かめられた(図7). ただし, スティフネスは硬い[01]方向のもので決まってしまう. またフラクタル成長との関係

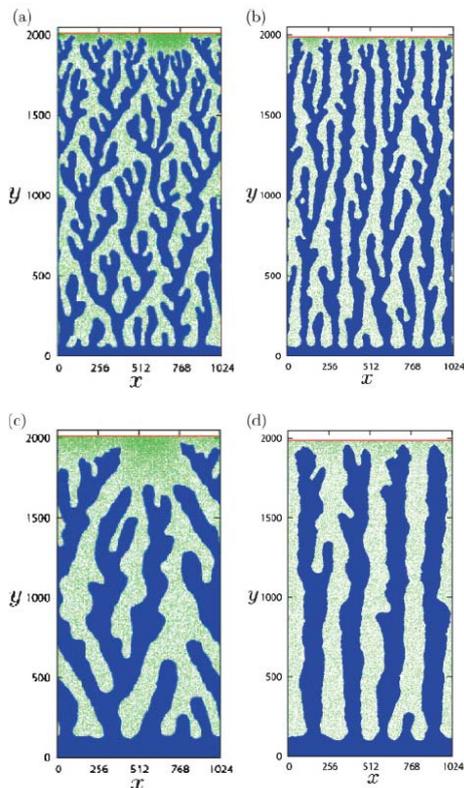


図6: (a), (c) [01]方向の成長. (b), (d)[11]方向の成長. (c), (d)は粒子源速度が遅い.

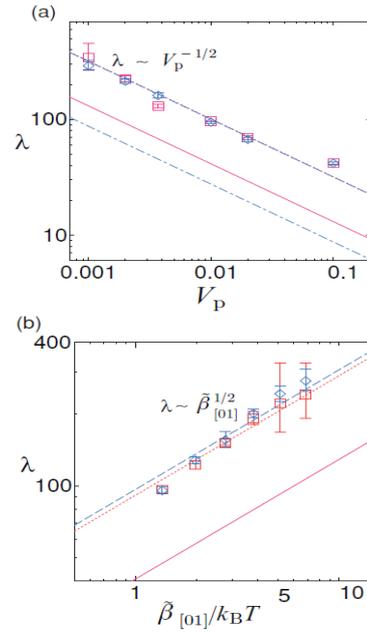


図7: (a) 粒子源速度と波長(枝間隔)の関係. (b) [01]方向のスティフネスと成長速度の関係.

も示された. 最近, SiC 基板の加熱によるグラフィンの成長でも同種の櫛状パターンが見つかった.

またこの特徴的波長(枝間隔)は, はじめ時間とともに増大し, 定常値に落ち着く. この粗大化が**冪乗則に従っている**ことも分かったが, 粗大化の機構は現在解析中である. パターン形成の問題を理解するには, 結晶異方性やノイズを制御できるモデルが必要である.

②結晶表面の荒れた微斜面の緩和過程

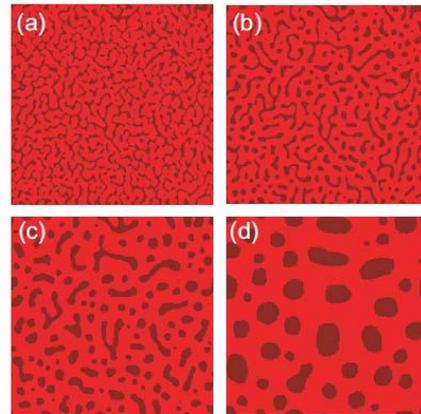


図8: $SrTiO_3$ 次元穴変化のシミュレーション.

$SrTiO_3$ の原子レベル平坦面にたくさんの原子を散布することで観測されたスピノダル分解類似の緩和現象(図8)を, 格子モデルのモンテカルロシミュレーションで, 次近接相

相互作用やエッジ拡散をふくむ一般化したモデルを用いて研究した。実験では3段階からなる緩和現象がみられるが、シミュレーションでもパターンの上ではこれを再現することに成功し(図9)、定量的な解析ができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① S. Kondo, M. Sato, M. Uwaha and H. Hibino: Pattern formation of a step induced by a moving linear source, Phys. Rev. B **84**, 045420 (7pages) (2011) (査読有)
DOI:10.1103/PhysRevB.84.045420.
- ② 勝野弘康, 上羽牧夫, 齋藤幸夫: ヘテロエピタキシャル成長におけるミスフィット転位と島状構造, 日本結晶成長学会誌, 第 38 巻 (2011 年) 121-127(査読有)
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110008686949>
- ③ M. Uwaha: Steady Chirality Conversion by Grinding Crystals---Supercritical and Subcritical Bifurcations---, J. Cryst. Growth **318**, (2011) 89-92 (査読有)
doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.10.078.
- ④ M. Sato, S. Kondo and M. Uwaha: Formation of finger-like step patterns on a Si(111) Vicinal Face, J. Cryst. Growth, **318**, (2011) 14-17 (査読有)
doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.10.093.
- ⑤ M. Uwaha and K. Koyama: Transition from nucleation to ripening in the classical nucleation model, J. Cryst. Growth, **312**, (2009) 1046-1054 (査読有)
doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.01.017.
- ⑥ H. Katsuno and M. Uwaha, Monte Carlo simulation of a cluster model for the chirality conversion of crystals with grinding, J. Cryst. Growth, **311**, (2009) 4265-4269 (査読有)
doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.07.005, .
- ⑦ M. Uwaha and H. Katsuno: Mechanism of the Chirality Conversion by Grinding Crystals: Ostwald Ripening vs Crystallization of Chiral Clusters, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, (2009) 023601 (査読有) DOI: 10.1143/JPSJ.78.023601.

[学会発表] (計 30 件)

- ① 勝野弘康, 上羽牧夫: 揺らぎによって誘起される結晶カイラリティの破れ, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 26 日, 西宮
- ② 川口将司, 近藤信二, 佐藤正英, 上羽牧夫: 移動する粒子源によるステップの

ターン形成—粗大化と新状態への緩和—, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 西宮.

- ③ 入澤寿美, 勝野喜以子, 須藤孝一, 上羽牧夫: モンテカルロシミュレーションでみる表面緩和過程におけるピンチオフ現象, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 西宮.
- ④ 勝野弘康, 上羽牧夫: 揺らぎよる結晶カイラリティ転換の可能性, 第 41 回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会), 2011 年 11 月 3 日, つくば.
- ⑤ 須藤孝一, 入澤寿美, 勝野喜以子, 上羽牧夫: SrTiO₃(001) 表面におけるサブモレイヤー薄膜の緩和過程, 第 41 回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会), 2011 年 11 月 3 日, つくば.
- ⑥ 近藤信二, 川口将司, 佐藤正英, 上羽牧夫: 移動する直線状粒子源によるステップのパターン形成(2)—粗大化と新状態への緩和—, 第 41 回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会), 2011 年 11 月 3 日, つくば.
- ⑦ 近藤信二, 佐藤正英, 上羽牧夫, 川口将司: 移動する直線状粒子源によるステップのパターン形成(1)—楕円パターンからDLAパターンまで—, 第 41 回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会), 2011 年 11 月 3 日, つくば.
- ⑧ 勝野喜以子, 入澤寿美, 須藤孝一, 上羽牧夫: モンテカルロシミュレーションによる SrTiO₃(001) 表面での二次元構造の緩和過程, 第 41 回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会), 2011 年 11 月 3 日, つくば.
- ⑨ 勝野弘康, 上羽牧夫: 粉砕による結晶カイラリティの転換メカニズム IV, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山.
- ⑩ M. Uwaha, M. Sato, S. Kondo: Pattern Formation of a Step Induced by a Guiding Linear Source ---Ga-deposited Si(111) and Graphene on SiC---, Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies 2011, 2011.6.27, Singapore (invited).
- ⑪ 勝野弘康, 上羽牧夫: 粉砕による結晶カイラリティの転換メカニズム III, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 27 日, (新潟での学会中止のため 3 月 11 日発行の概要集での発表).
- ⑫ 近藤信二, 川口将司, 佐藤正英, 上羽牧夫: 移動する粒子源によるステップ蛇行パターンの粗大化と新状態への緩和, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, (新潟での学会中止のため 3 月 11 日発行の概要集での発表).

- ⑬ M. Uwaha: Pattern Formation of a Step Induced by a Guiding Linear Source, CSCAMM Workshop "Non-equilibrium Interface and Surface Dynamics: Theory, Experiment and Simulation from Atomistic to Continuum Scales", 2010.10.26, College Park (invited).
- ⑭ 近藤信二, 佐藤正英, 上羽牧夫: Ga 吸着中の Si(111)面でのステップパターン生成のモデル II, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 24 日, 堺.
- ⑮ 勝野喜以子, 入澤寿美, 須藤孝一, 岡野正和, 上羽牧夫: モンテカルロシミュレーションによる SrTiO₃(001)表面緩和課程の研究, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 24 日, 堺.
- ⑯ 勝野弘康, 上羽牧夫: 粉碎による結晶カイラリティ転換のメカニズム II, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 24 日, 堺.
- ⑰ M. Sato, K. Sinji, M. Uwaha: Formation of Finger-like Step Pattern on a Si(111) Vicinal Face, The 16th International Conference on Crystal Growth, 2010.8.10, Beijin.
- ⑱ K. Matsumoto, T. Irisawa, K. Sudoh, M. Okano, M. Uwaha: Study of Two-Dimensional Phase Separation on SrTiO₃(001) by Monte Carlo Simulation, The 16th International Conference on Crystal Growth, 2010.8.10, Beijin.
- ⑲ H. Katsuno, M. Uwaha: Monte Carlo Simulation of Chiral Crystallization with Grinding, The 16th International Conference on Crystal Growth, 2010.8.10, Beijin.
- ⑳ M. Uwaha: Conditions for Chirality Conversion of Crystals with Grinding, The 16th International Conference on Crystal Growth, 2010.8.10, Beijin (invited).
- 21 K. Sudoh, M. Okano, T. Irisawa, K. Matsumoto, M. Uwaha: Dynamics of Two-Dimensional Phase Separation on SrTiO₃(001), The 16th International Conference on Crystal Growth, 2010.8.9, Beijin.
- 22 M. Uwaha: The Classical Nucleation Model---Entire Process of Crystal Growth and Application to Chirality Conversion, The 14th Summer School on Crystal Growth, 2010.8.3, Dalian (invited).
- 23 新家寛正, 塚本勝男, 上羽牧夫, 三浦均: NaClO₃ 結晶成長その場観察---キラル結晶の前駆体の発見--, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日, 千葉
- 24 近藤信二, 佐藤正英, 上羽牧夫: Ga 吸着中の Si(111)面でのステップパターン生成のモデル I, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山.
- 25 上羽牧夫: 結晶粉碎によるカイラリティ転換の条件---反応率, 開放系---日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山.
- 26 M. Uwaha, Change of supersaturation during nucleation, growth and ripening, The 1st Workshop on Nanoscopic Approach for Carbon Sequestration 2010.2.11, Senda (invited).
- 27 上羽牧夫: 結晶粉碎によるカイラリティ転換の条件, 第 39 回結晶成長国内会議 (日本結晶成長学会), 2009 年 11 月 14 日, 名古屋.
- 28 佐藤正英, 上羽牧夫: Si(111)微斜面での楯形蛇行パターンの形成 II, 第 39 回結晶成長国内会議 (日本結晶成長学会), 2009 年 11 月 14 日, 名古屋.
- 29 勝野弘康, 太田仁, 上羽牧夫: エピタキシャル成長でのインクルージョンによる島の平衡形変化, 第 39 回結晶成長国内会議 (日本結晶成長学会), 2009 年 11 月 12 日, 名古屋.
- 30 勝野弘康, 太田仁, 上羽牧夫: インクルージョンを含むエピタキシャル成長の島状構造変化, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本.

[図書] (計 2 件)

- ① M. Uwaha: The Classical Nucleation Model---Entire Process of Crystal Growth and Application to Chirality Conversion---, in *Selected Topics on Crystal Growth*, ed. M. Wang, K. Tsukamoto and D. Wu pp.155-172, AIP doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3476225>.

[その他] ホームページ等

<http://www.slab.phys.nagoya-u.ac.jp/uwaha/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上羽牧夫 (UWAHA MAKIO)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 30183213

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

塚本勝男 (TSUKAMOTO KATSUO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 60125614