

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540444

研究課題名(和文) 不純物が結晶形態不安定に及ぼす動的効果と静的効果

研究課題名(英文) Static and kinetic effect of impurities on instability of shape of crystal

研究代表者

佐藤 正英 (Sato, Masahide)

金沢大学・総合メディア基盤センター・教授

研究者番号：20306533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、成長時の結晶表面の形態不安定性への不純物の働きを理論と実験の両面から調べた。不純物が付着した結晶表面での臨界核の増加について、不純物と吸着原子の間の結合エネルギーに由来する表面エネルギーの変化から明らかにした。不純物が引き起こすステップバンチング時のステップの挙動について明らかにした。また、不純物の付着した表面での拡散係数の増加の可能性についても明らかにした。

また、結晶内に取り込まれた不純物が結晶表面の2次元島結晶の挙動に及ぼす影響や、タンパク質の二元合金の作成などについても試みた。これらについては本研究の期間内で結論が出なかったため、現在も継続して研究を行っている。

研究成果の概要(英文)：We studied effects of impurities attached to a surface from theoretical and experimental points of view. We showed that increasing of the diameter of 2-dimensional island-like crystal is caused by impurities. Carrying out Monte Carlo simulation, we studied motions of steps on a vicinal face during bunching induced by impurities. We also showed the possibility of increasing the diffusion coefficient of 2-dimensional island like crystal due to impurities.

We tried to study the effect of impurities in solid on behaviors of 2-dimensional island-like crystal, which is caused by long range interaction, and to form an alloy of 2 types of proteins. We cannot obtain clear conclusions about the studies, so we continue studying these themes.

研究分野：数物系化学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：結晶成長 不純物

## 1. 研究開始当初の背景

ラフニング温度以下では、結晶表面はテラスと呼ばれる平坦面とステップと呼ばれる段差で構成される。ステップ位置で原子が固化・融解することによりステップが前進・後退し、それに伴い結晶が固化・融解する。渦巻成長を引き起こす螺旋転位や2次元結晶核がステップの供給源である。

結晶成長中でのステップの挙動に対して不純物が影響を及ぼすことは古くから知られている。結晶表面に付着した不純物がステップをピン止めして、直線で等間隔なステップ列が不安定化することなどが予測されている。また、結晶中に取り込まれた不純物が結晶格子を歪ませることで、結晶表面上での2次元核生成や成長モードに影響を与えることも予測されている。これらは古くから予測されたことであり、直感的には納得できる描像であった。しかし、極端な単純化したモデルを用いた理解であり、長距離秩序形成や結晶形態の時間発展を考えるためには、不純物による短距離相互作用や長距離相互作用による表面エネルギーの変化などの静的効果や、結晶表面での不純物の拡散などの動的挙動を取り入れて考える必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、変形した拡散場による形態不安定性や、結晶の歪みエネルギーによる晶形態や成長モードの変化に関するこれまでの研究を踏まえて、不純物の表面拡散や体積拡散や不純物と母相原子間の結合エネルギーや不純物間の長距離相互作用による結晶形態の不安定性を理論的に調べる。さらに近年研究が精力的に進められているタンパク質結晶で不純物効果を調べて理論との比較を行うことを当初の目的とした。

本研究は、理論サブグループおよび実験サブグループの2つのサブグループから構成された。各サブグループで目標を設定して研究に取り組んだ。

理論サブグループでは、具体的には以下のことを調べることを当初の目標とした。

- 1) 拡散が無視できる不純物による効果を調べる。2次元結晶核の臨界核半径の増加の問題や、核生成頻度および結晶表面の形態不安定性について調べる。
- 2) 不純物の拡散があることにより、2次元結晶核の生成頻度や結晶表面の形態不安定性について調べる。また、不純物による歪みの効果で、成長モードや成長時の形態不安定がどのような影響を受けるかを調べる。

また、実験サブグループにおいては、具体的には以下のことを調べることを当初の目的とした。

- 1) 蛍光標識タンパク質を用いて、ステップ間隔が異常に広がっている渦巻成長時のステップ間隔と不純物分布の関連性を調べる。

- 2) 蛍光標識タンパク質を用いて、2次元核生成による成長時について不純物の分布について観察するとともに、不純物濃度成長頻度の関係や臨界核サイズの変化を調べる。

## 3. 研究の方法

実験グループでは、不純物を含有する溶液からタンパク質結晶を成長させる。成長条件により、結晶の形態がどのように変化するかについて、生成された結晶を顕微鏡で直接観察することにより調べる。

理論グループでは、不純物が付着している表面での2次元結晶の臨界核半径をエネルギー論から解析的に見積もる。また、その妥当性について、動的モンテカルロ・シミュレーションにより確かめるとともに、シミュレーションにより臨界核の形態に及ぼす効果を調べる。

また、平衡条件下での2次元結晶島の拡散や微斜面でのステップの挙動についても、動的モンテカルロ・シミュレーションにより調べる。

## 4. 研究成果

以下では、主として、論文として成果発表ができた結果について述べる。

### 1) 不純物の臨界核半径への影響について

結晶表面上に固定された不純物がある場合を考えて、不純物が臨界核半径に及ぼす影響を調べた。不純物は一般的には吸着離脱を繰り返したり、結晶表面上を拡散したりすることも考えられる。しかし、卵白リゾチームで不純物の働きをするダイマーなどは、モノマーに比べてはるかに拡散が遅く、吸着離脱の頻度も低い。そこで、問題を単純化するために固定することとした。

不純物は、隣接原子との結合手が欠損している原子とみなす。この場合、不純物に隣接している固体原子は、ステップ原子とみなせる。有限のサイズの2次元結晶島ができたとして、その中に不純物が十分に存在するために、見かけ以上にステップエネルギーの増加が起こる。臨界核サイズは臨界核形成によるステップエネルギーの増加と固化による化学ポテンシャルの減少のつり合いにより決まるので、ステップエネルギーの増加は、臨界核の増加を示すこととなる。

実験的には、らせん転位を中心とするスパイラル成長時のステップ間隔の増加が観察されている。スパイラル成長時のステップ間隔は臨界核サイズに比例することが知られている。本研究の結果は実験結果と傾向が一致しており、スパイラル成長時のステップ間隔の増大が不純物の効果による可能性があらることが示せた。

不純物により2次元島の形態が影響を受けることが考えられる。不純物が結晶形態へ与える影響も考慮したうえで、不純物の臨界核サイズへの効果を調べるためにモンテカル

ロ・シミュレーションを行った。図1は、不純物の濃度と臨界核サイズの関連を示している。シミュレーション結果はエネルギー論的に予測される臨界サイズとよく一致していることが分かった。

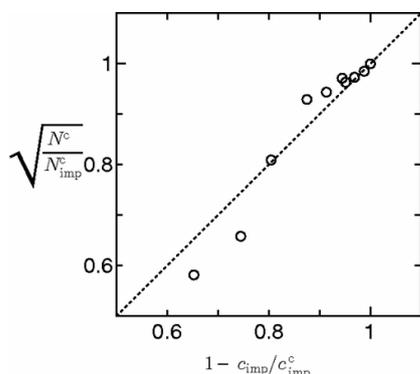


図1: 臨界核サイズの不純物濃度依存性

## 2) ステップ束形成に及ぼす不純物効果について

本研究では2次元的な表面拡散場を考慮したモデルで、束形成について調べた。

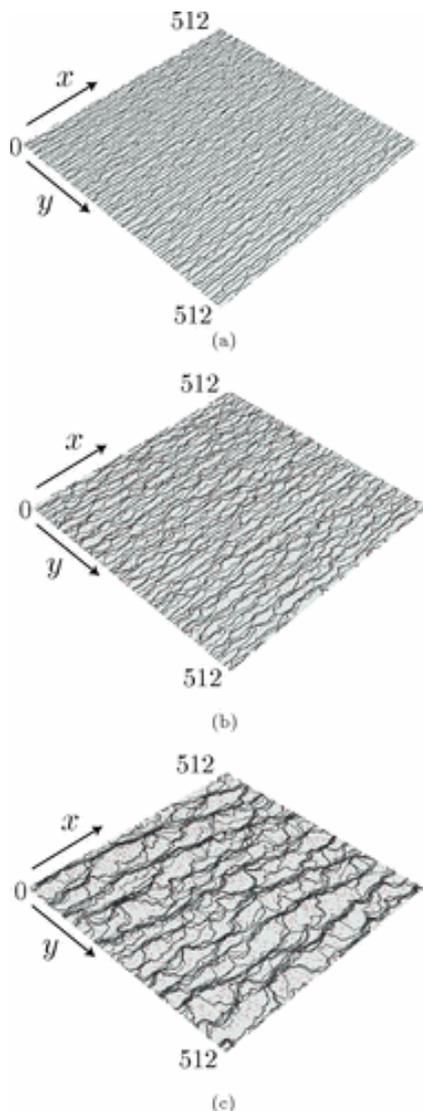


図2 ステップ束の形成過程

結晶表面上に不純物が存在している場合には、不純物が等間隔なステップ列からなる微斜面が不安定になることは指摘されていた。不安定化した微斜面では、ステップが束状に凝集される可能性がある。しかし、束が形成される過程や、束を形成したのちの振舞いについては、結晶表面上に形成される2次元の表面拡散場を考慮したモデルでは、ほとんど研究されていない。

モデルでは、不純物は気相から一定の割合で結晶表面上に入射する。入射した不純物は結晶表面を拡散せず、その場に滞在し続けるものとする。また、同一平面内を拡散する吸着原子との結合は無視できるとする。

図2はステップ束の形成過程の生成過程を示している。初期にステップ間隔が一定で直線ステップ列からなる微斜面(図2(a))であったところに不純物と原子が入射する。揺らぎによりテラス幅が増大すると、ステップが前進して一層成長するまえに、他の部分に比べて不純物多く付着することになる。不純物が多くつくるとステップの前進が妨げられるので、テラスの揺らぎ幅はますます増大し、ステップ束を形成することになる(図2(b))。一方で、不純物により前進が妨げられたままで十分に時間がたつと、その周囲での吸着原子密度は増加し、局所的に過飽和度が増加する。過飽和度の増加による固化の促進が、ステップのピン止めの効果に打ち勝ち、ステップは再び前進する。その結果、ステップはステップ束の上段からステップ束への衝突、およびステップの下段側からの離脱を繰り返す(図2(c))。

図3はテラスの揺らぎ幅の時間変化を表している。時間とともに、テラス幅の揺らぎが増大していくが、最終的には一定値に収束していることが分かる。

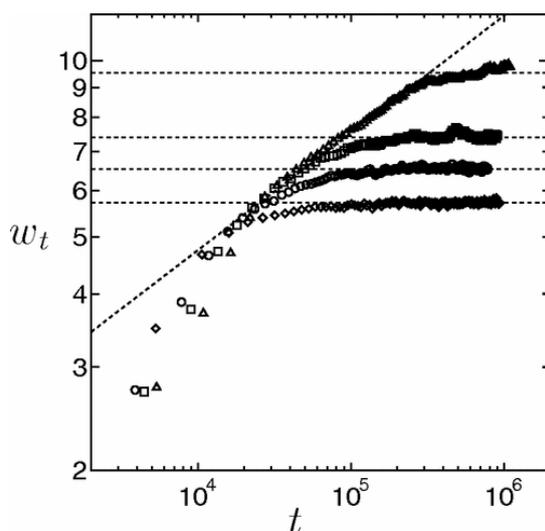


図3: テラスの揺らぎの幅の時間変化

このように、不純物が結晶表面に付着したまま動かない場合については、ステップの束形成の際の基本的なふるまいについて調べることができた。しかし、不純物の再蒸発や

2次元拡散場中での拡散があることで、これらの振舞がどのように変化するかについては、本研究の期間内で明らかにすることができなかった。これらについては今後の課題である。

### 3) 不純物の付着した表面上での2次元島の拡散について

表面に付着して固定されている不純物がある表面上での2次元島結晶の拡散について調べた。不純物があることで、ステップのピン止めが起き、2次元島結晶の拡散が抑制されることは容易に予想される。しかし、不純物間隔よりも十分に大きな2次元島結晶の拡散を考える場合には、2次元島結晶の内部に取り込まれた不純物が影響を及ぼす可能性もある。また、2次元島結晶の外形が不純物によりそこで、モンテカルロ・シミュレーションを行って、2次元島の振舞について調べた。

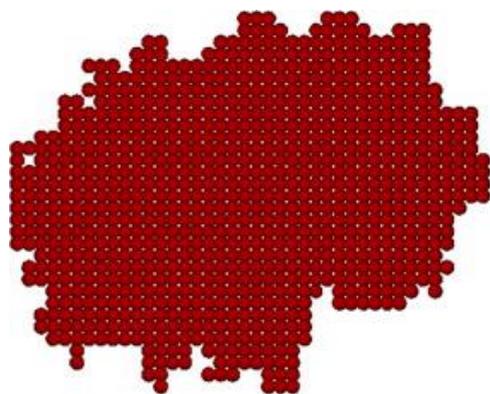


図 4: 清浄表面上の典型的な2次元島結晶の形状

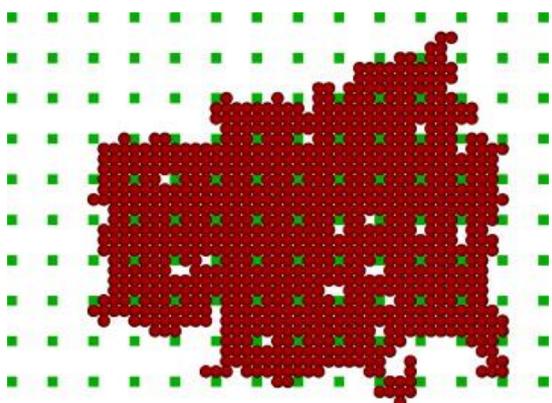


図 5: 不純物が付着した表面上の典型的な2次元島結晶の形状

図 4 と 5 は、それぞれ、清浄な表面および不純物が付着した表面での典型的な2次元島結晶の形状を表している。2次元島の内部で不純物に接している原子はステップを構成している原子と同等にみなされるので、吸着離脱が容易になり、少しの空孔が見られるが、

形状の大きさ差は見られない。

図 6 は、拡散係数の不純物密度依存性を示している。縦軸は清浄表面での拡散係数で規格化してある。また横軸は不純物間距離に対応する。2次元島が分離することなくひとつの島として拡散できるような状況での依存性を示している。

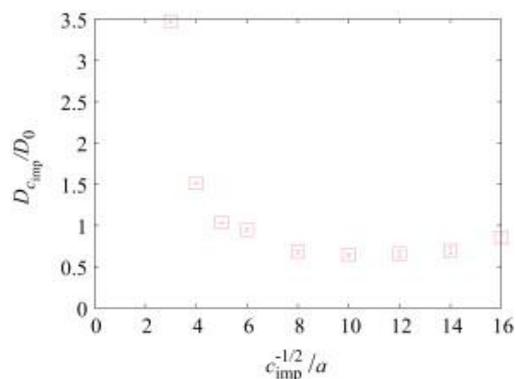


図 6: 拡散係数の不純物密度依存性

不純物間距離が十分に大きな時には、清浄表面での拡散係数とほぼ等しい拡散係数となる。不純物間隔が減少し、密になるにつれて拡散係数は減少する。しかし、より間隔が減少し不純物濃度が大きくなると、拡散係数が増大するという一見予想と反する結果が見られた。

この減少は不純物原子と吸着原子との間の結合がないことで起きる。不純物原子に隣接した原子の吸着離脱がしやすくなる。したがって、不純物濃度が大きくなると、不純物の周りでのから原子の吸着離脱が頻繁になり、それにより2次元島の移動が促進されることになる。

不純物原子と吸着原子との間の結合がないとしたのは極端な状況ではあるが、不純物原子と吸着原子との間の結合が弱い場合でも同様な現象は起こりえる。様々な結晶成長時での不純物の正体が不明な場合が多く由来が多く、実験との定量的な比較は難しいが、拡散係数の異常増加は特異な現象であり、今後同様な現象が起きている可能性があると考えている。

### 4) その他の結果

1)~3) では本研究での主な結果について述べた。これ以外にも、結晶内部での不純物により、2次元島の拡散が受ける影響についての理論的な研究を行った。また、不純物添加下でのタンパク質結晶の結晶成長のアイデアを発展させて、タンパク質による2元合金型結晶の作製なども試みた。

これらの結果については、本研究の期間終了後も継続研究中であるため、本報告での掲載は見合わせる。本研究では、当初予定していた離相互作用の効果や、不純物添加下でのタンパク質結晶の結晶成長については期間

内に結論を得ることができなかったが、総じて予定以上の成果を得ることができたと考えている。

本研究課題を採択して貴重な予算を配分してくださった日本学術振興会、並びに事務的な手続きについて多大なる支援をしてくださった大学関係者には感謝する。

## 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 13 件)

- 1) Gravitational tempering in colloidal epitaxy to reduce defects further, A. Mori, Y. Suzuki, and M. Sato, Crystal Growth & Design, Vol. 14 (2014) 2083-2086.
- 2) Effect of container shape and walls on solidification of Brownian particles in a narrow system, Mamoru Fujine, Masahide Sato, Hiroyasu Katsuno, Yoshihisa Suzuki, Phys. Rev. E Vol. 89, No. 4 (2014) 042401.
- 3) Ordering of Brownian Particles from Walls Due to an External Force, Masahide Sato, Hiroyasu Katsuno, Yoshihisa Suzuki, Journal of Crystal Growth (in press)
- 4) Colloidal crystallization on tilted substrates under gravitational fields, Yoshihisa Suzuki, Atsushi Mori, Masahide Sato, and Hiroyasu Katsuno, Journal of Crystal Growth (in press)
- 5) Cluster diffusion on two-dimensional surface with immobile impurities, Hiroyasu Katsuno, Masahide Sato, Journal of Crystal Growth (in press)
- 6) Crystallization of Brownian Particles from Walls Induced by a Uniform External Force, Masahide Sato, Hiroyasu Katsuno, Yoshihisa Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn., Vol.82, No.8, (2013) p.084804
- 7) Formation of a crystal of Brownian particles under a uniform external force, Masahide Sato, Hiroyasu Katsuno, Yoshihisa Suzuki, Phys. Rev. E, vol.87, No.3 (2013) 032403.
- 8) Change in the Branch Period of the Step Pattern Formed by a Moving Linear Source -Initial Coarsening and Effect of an Abrupt Change in the Velocity-, Shinji Kondo, Masashi Kawaguchi, Masahide Sato, and Makio Uwaha, Journal of Crystal Growth Volume 362, 1 January 2013, Pages 6-12
- 9) Formation of Step Bunches Induced by Flow in Solution, Masashi Inaba and Masahide Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 81

(2012) 064601 (4 pages).

- 10) Effect of immobile impurities on motion of steps on a vicinal face, Masahide Sato, Phys. Rev. E, vol. 84 (2011) 061604 (7pages)
- 11) Effect of Impurities on 2-Dimensional Nucleation, Hiroyasu Katsuno, Kiiko Katsuno, and Masahide Sato, Phys. Rev. E, vol. 84 (2011) 021605 (5 pages)
- 12) Pattern formation of a step induced by a moving linear source, Shinji Kondo, Masahide Sato, Makio Uwaha, and Hiroki Hibino, Phys. Rev. B, vol. 84 No. 4 (2011) (045420) (7pages)
- 13) Two-dimensional motion of Unstable Steps Induced by a Flow in Solution, Masahide Sato, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80 (2011) p.0704604 (6pages)

[学会発表] (計 16 件)

- 1) 第 43 回日本結晶成長国内学会 (2013 年 11 月 6 日(水)~8 日(金), 長野市生涯教育センター) 移動する粒子源によるステップのパターン形成—楕円状パターン—の周期一, 川口将司, 三浦均, 岸和宏, 佐藤正英, 上羽牧夫,
- 2) 第 43 回日本結晶成長国内学会 (2013 年 11 月 6 日(水)~8 日(金), 長野市生涯教育センター) コロイド結晶成長における容器形状依存性 藤根守, 佐藤正英, 勝野弘康, 鈴木良尚
- 3) 第 43 回日本結晶成長国内学会 (2013 年 11 月 6 日(水)~8 日(金), 長野市生涯教育センター), 移動する粒子源によるステップのパターン形成 - 原子供給量と異方性の効果, 岸和宏, 川口将司, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫
- 4) 第 43 回日本結晶成長国内学会 (2013 年 11 月 6 日(水)~8 日(金), 長野市生涯教育センター), リゾチーム存在下でのグルコースイソメラーゼ結晶の平衡温度, 藤原貴久, 鈴木良尚, 佐藤正英, 佐崎元, 勝野弘康
- 5) 日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013 年 9 月 25 日(水)~28 日(土)) 徳島大学 (常三島キャンパス) 移動する粒子源によるステップのパターン形成 フェーズフィールドシミュレーション(3), 岸和宏, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫
- 6) 日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013 年 9 月 25 日(水)~28 日(土)) 徳島大学 (常三島キャンパス, 一様力を受けたブラウン粒子の壁面からの結晶化, 佐藤正英, 勝野弘康, 鈴木良尚
- 7) 第 42 回結晶成長国内会議 (2012 年 11 月 09-11(日) 九州大学 筑紫キャンパス (福岡県春日市春日公園 6-1)), 移動する粒子源によるステップのパターン形成—フェーズフィールドシミュレーション

- 一川口将司, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫
- 8) 第 42 回結晶成長国内会議(2012 年 11 月 09-11 九州大学 筑紫キャンパス (福岡県春日市春日公園 6-1)), リゾチーム結晶成長に及ぼすグルコースイソメラーゼの不純物効果, 中尾恭兵, 鈴木良尚, 藤原貴久, 佐藤正英, 佐崎元, 勝野弘康
  - 9) 第 42 回結晶成長国内会議(2012 年 11 月 09-11 九州大学 筑紫キャンパス (福岡県春日市春日公園 6-1)), グルコースイソメラーゼ結晶の成長過程に及ぼすリゾチームの不純物効果, 藤原貴久, 鈴木良尚, 佐藤正英, 佐崎元, 勝野弘康
  - 10) 第 42 回結晶成長国内会議(2012 年 11 月 09-11, 九州大学 筑紫キャンパス (福岡県春日市春日公園 6-1)), 壁面を利用した遠心沈降時のコロイド結晶形成, 佐藤正英, 鈴木良尚
  - 11) 日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012 年 9 月 18 日-21 日, 横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1), 移動する粒子源によるステップのパターン形成 - フェーズフィールドシミュレーション (1) -, 川口将司, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫
  - 12) 第 67 回日本物理学会年次大会 (2012 年 03 月 24-27 日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス), 移動する粒子源によるステップのパターン形成 - 粗大化と新状態への緩和 -, 川口将司, 近藤信二, 佐藤正英, 上羽牧夫
  - 13) 第 41 回結晶成長国内会議 (2011 年 11 月 03-04, つくば国際会議場 つくば市), コロイド結晶内のグレイン境界の時間変化, 坂部真貴子, 鈴木良尚, 藤原貴久, 上原侑紀, 森篤史, 柳谷伸一郎, 佐藤正英, 田村勝弘
  - 14) 第 41 回結晶成長国内会議 (2011 年 11 月 03-04, つくば国際会議場 つくば市), 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) - 櫛状パターンから DLA パターンまで -, 近藤信二, 佐藤正英, 上羽牧夫, 川口将司
  - 15) 第 41 回結晶成長国内会議 (2011 年 11 月 03-04, つくば国際会議場 つくば市), 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) - 粗大化から新状態への緩和 -, 近藤信二, 川口将司, 佐藤正英, 上羽牧夫
  - 16) 第 41 回結晶成長国内会議 (2011 年 11 月 03-04, つくば国際会議場 つくば市), 溶液の流れによるステップ列の 2 次元挙動, 佐藤正英, 稲葉雅至.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 正英 (Masahide Sato)  
 金沢大学・総合メディア基盤センター教授  
 研究者番号: 20306533

### (2) 研究分担者

佐崎 元 (Gen Sasaki)  
 北海道大学・低温科学研究所教授  
 研究者番号: 60261509

鈴木 良尚 (Yoshihisa Suzuki)  
 徳島大学ソシオテクノ研究部准教授  
 研究者番号: 60325248

勝野 弘康 (Hiroyasu Katsuno)  
 立命館大学理工学部物理学学科助教  
 研究者番号: 70377927