

水の中で一分子層ずつ成長する氷を直接観察

～氷と水はどう区別されるのか？～

ポイント

- ・独自の光学顕微鏡により、氷表面の非常に薄い水膜内で氷が一分子層ずつ成長する様子を直接観察。
- ・氷－水の境界（界面）でも氷の最表層は結晶的な層状秩序を一分子レベルで保持していることを解明。
- ・水以外の物質における融液成長のメカニズム解明の手掛かりに。

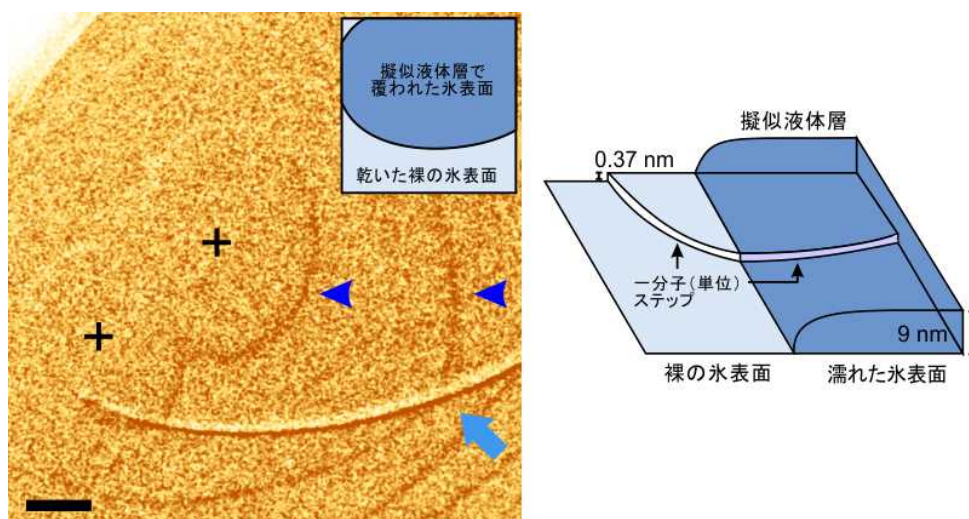
概要

北海道大学低温科学研究所の村田憲一郎助教らのグループは、オリンパス株式会社と共同開発した独自の光学顕微鏡技術を駆使し、氷の融点に近い温度で現れる擬似液体層^{*1}の内部で氷が一分子層ずつ層状に成長する様子を観察することに成功しました。

過冷却水（氷点下でも凍らずに液体の状態を保っている水）からの氷の生成・成長はとても身近な現象ですが、意外にもその成長メカニズムに深く関わる氷－水界面のミクロな構造については十分に理解されていません。本研究では、これまで村田助教らが研究してきた擬似液体層と氷の界面を氷－水界面のモデルと捉え、擬似液体層内部で氷が成長する様子を実時間・実空間で直接観察しました。

その結果、氷は擬似液体層という融液の中にあっても、一分子層ずつ層状に成長していることが新たにわかりました。このことは、結晶と融液の境目は明確に定義できないという従来の定説に反し、融点直下かつ過冷却融液に接しながらも氷の最表層が結晶的な層状秩序を維持していることを強く示唆します。本研究成果は、氷－水界面のミクロな構造と結晶成長メカニズムを新たに解き明かすと同時に、水以外の物質の融液成長を理解するための普遍的枠組みを与える重要な成果といえます。

なお、本研究成果は、2019年1月18日（金）公開の Physical Review Letters 誌に掲載されました。



擬似液体層内部で+の位置から生成した氷が層状に成長する瞬間（右図は水色矢印から見た模式図）

【背景】

水が凍ったり氷が溶けたりするような結晶の成長・融解は、あらゆる物質群に見られる普遍的な相転移^{*2}現象（固体－液体相転移）です。この相転移の過程は界面の運動として肉眼でも見ることができますが、その運動メカニズムは結晶を構成する原子・分子の供給源となる媒質と接する、結晶界面の原子・分子スケールのミクロな構造に支配されます。これまでの研究により、供給原子・分子が希薄である気相（気体）や溶液からの結晶成長（気相・溶液成長^{*3}）では、その界面構造は概ね理解されつつあります。一方で、自身の融液から結晶が成長する、いわゆる融液成長における界面の結晶構造については、気相・溶液成長の構造と類似していると考えられつつも未だ十分に理解されておらず、実験に基づく研究が待たれていました。実はこの問題は、同じ凝縮相同士で密度差がほとんどない結晶（秩序）と融液（無秩序）がそれらの界面でどのように区別されるのか、という問いにも関係しています。

【研究手法】

オリンパス株式会社と共同開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡^{*4}と呼ばれる独自の光学顕微鏡を用いて実験を行いました。この顕微鏡の高さ方向の分解能は一原子・分子レベルに達しており、氷結晶表面の一分子段差（0.37 nm）や擬似液体層、さらにはその表面の揺らぎ（さざ波）さえも可視化することができます。本研究では、融点の近くの温度で生じた擬似液体層の内部での氷の成長を融液成長のモデルケースと捉え、その様子をこの特殊な光学顕微鏡で実時間・実空間観察しました。

【研究成果】

これまでの研究から、例えば大気中で雪が生まれるように水蒸気から氷が成長するケースでは、氷最表層に水分子が一分子層ずつ積み重なって成長する様子（層状成長様式）が確認されてきました。今回の観察で、氷は擬似液体層という融液で覆われていても、水蒸気からの成長と同様に一分子レベルで層状に成長することが新たにわかりました（図 1）。この結果は、融点直下かつ過冷却融液に接しながらも氷の最表層が結晶的な層状秩序を完全に維持していることを意味します。一般に、結晶と融液は同じ凝縮相であり、その密度差は非常に小さく、水と氷のケースでも 10% に達しません。したがって従来、結晶と融液の境目は分子レベルでは明確に定義できない（結晶秩序は液体に向けて連続的に失われる）と考えられてきました。今回の観察結果は、この従来の理解とは異なるものであり、一分子レベルではっきりと区別された界面構造を実験的に捉えた初めての研究といえます。

また意外なことに、擬似液体層内部での氷の成長が気相からの成長と同程度に「ゆっくりと」進むこともわかりました。液体中の水分子が氷結晶の最表層に取り込まれるためには、水分子間の水素結合ネットワークを切断する必要があります（図 2）。氷の成長速度から切断に要する時間（水素結合の寿命）を見積もると、その時間はバルク水（界面の影響を受けていない通常の水）と比較して 90 倍程度長くなっており、氷結晶の最表層に接する水分子の運動性が著しく低下していることも明らかになりました。

【今後への期待】

本研究では氷－水界面のモデルケースとして擬似液体層内部の氷の成長界面に焦点を当てましたが、その界面のミクロな構造と成長メカニズムは、氷以外の物質の融液成長においても共通であることが予想されます。本研究で得られた知見は、細胞・臓器等の冷凍保存で鍵となる氷の結晶成長制御ばかりでなく、半導体結晶を始めとする良質な機能性材料の開発、設計、機能向上に向けた新たな指針となることが期待されます。

論文情報

論文名 How Do Ice Crystals Grow inside Quasiliquid Layers? (氷結晶は擬似液体層の中でどのように成長するのか?)

著者名 村田憲一郎¹, 長嶋 剣¹, 佐崎 元¹ (¹北海道大学低温科学研究所)

雑誌名 Physical Review Letters (物理学の専門誌)

D O I 10.1103/PhysRevLett.122.026102

公表日 2019 年 1 月 18 日 (金) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学低温科学研究所 助教 村田憲一郎 (むらたけんいちろう)

T E L 011-706-5466 メール murata@lowtem.hokudai.ac.jp

U R L <http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【参考図】

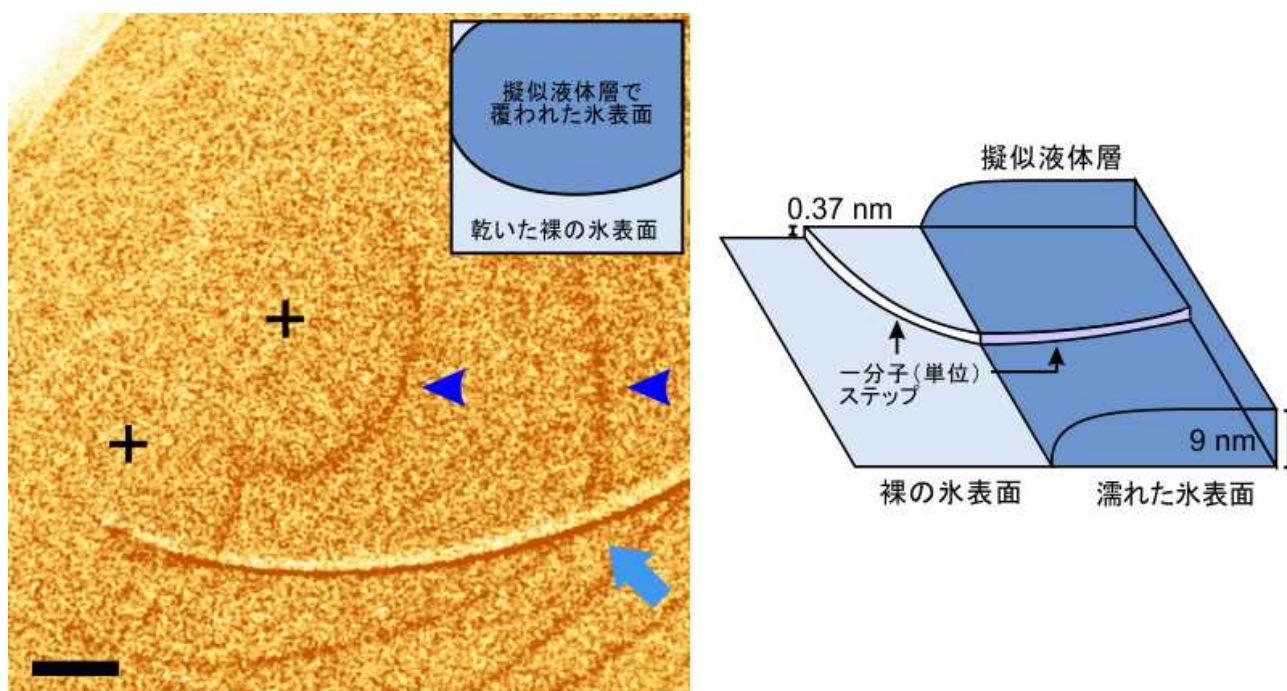


図 1. (左) レーザー共焦点微分干渉顕微鏡により可視化された擬似液体層内部での氷の成長の様子 (スケールバーは $20\mu\text{m}$ [$1\mu\text{m}$ は 0.001mm]). 写真では氷界面上に氷一分子層が二次元的に (クロスマークの位置から) ランダムに生成し, 層状に成長する瞬間を捉えている。青矢印は氷結晶の一分子段差に対応する。(右) 左図内の水色矢印方向から見た模式図。

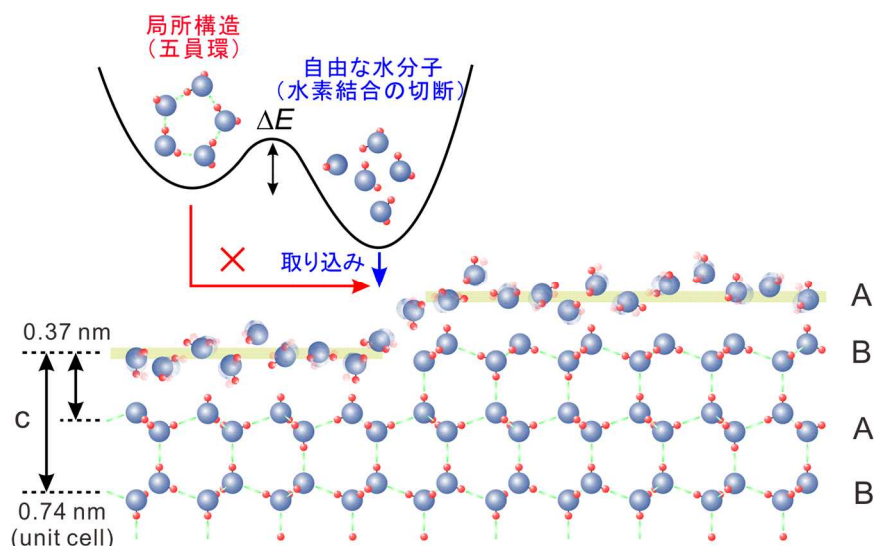


図2. 擬似液体層中の水分子が氷に取り込まれる過程を示した模式図。ある水分子が氷の結晶構造と相容れない水素結合ネットワーク（五員環構造など）に属する場合は、取り込まれる前に水素結合を切断しなければならない。 ΔE は切断に要するエネルギーに対応する。また、最表層（A列）の水分子の位置は、熱により液体的に揺らいでいるが、時間平均すると層状秩序を完全に保持している。水分子の取り込みは、キンクと呼ばれるA層とB層の境目で起こる。

【用語解説】

- *1 擬似液体層 … 氷の表面は氷点下にあっても非常に薄い水膜で濡れており（表面融解）、この水膜のことを擬似液体層という。この水膜はより氷に近い構造を持つと予想されているため、通常の水と区別するために擬似液体層と呼ばれている。近年の村田助教らの研究から、その厚みは10 nm（1億分の1メートル）程度であることがわかっている。
- *2 相転移 … 温度や圧力を変化させたときに、物質の相（気体・液体・固体などの状態のこと）がある点を境に変化する現象。
- *3 気相・溶液成長 … 前者は気相から直接結晶が生成・成長する現象を、後者は溶液に溶け込んだある物質が温度や濃度を変化させることで結晶として析出し、溶液内で成長する現象を指す。
- *4 レーザー共焦点微分干渉顕微鏡 … 微分干渉顕微鏡は、光の干渉を利用して試料表面の高さ変化を明暗のコントラストに変換する。一方、レーザー共焦点顕微鏡はピンホールと共に光源としてレーザーを用いることで焦点面におけるノイズ光の影響を大幅に除去し、観察像を鮮明にする。レーザー共焦点微分干渉顕微鏡は、この二つを組み合わせ、さらに様々な改良を加えた独自の光学顕微鏡で、分子レベルの段差を可視化する非常に高い分解能を有する。