

令和元年6月13日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05979

研究課題名(和文) 結晶-融液界面における階層的動力学

研究課題名(英文) Hierarchical dynamics of crystal-melt interfaces

研究代表者

村田 憲一郎 (Ken-ichiro, Murata)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60646272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,700,000円

研究成果の概要(和文)：氷の一分子段差(0.37 nm)を可視化する共焦点微分干渉顕微鏡を用いて氷-水界面をその場観察することにより、融液界面の微視的状态、および氷成長界面における階層的動力学を実験的に明らかにした。具体的には、氷-水という結晶-融液界面であっても単位ステップが存在すること、また実験条件によって単位ステップがバンチングを起こし、特異なステップダイナミクスを呈することを見出した。加えて、氷表面(氷-気相界面)における擬似液体層の生成を直接観察することで、長年の謎であった擬似液体層の熱力学の起源を解明した。また、氷の気相成長において初めて単位ステップが駆動する渦巻成長過程を可視化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同じ凝縮相である(即ち密度差が小さい)結晶相と液体相がその界面どのように区別されるのか、という基礎的な問いに答えることで、融液成長が環境相の異なる気相成長、溶液成長と同じ物理的基盤を有すること示した。本研究結果は、結晶成長メカニズムに対するより包括的な視座を提供するものである。また、本研究の対象である氷は、水と共に地球上にあまねく存在し、氷やその表面を覆う擬似液体層が主役になる自然現象は枚挙に暇がない。例えば、降雪、雲形成、氷上の潤滑、雷雲での電気の発生機構などはその代表例である。本研究により得られた知見は、これらの自然現象の基礎的理解の進展に寄与するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We have made in situ observations of ice-water interfaces with laser confocal microscopy combined with differential interference microscopy (LCM-DIM), whose resolution in the height direction reaches the order of an angstrom. We have demonstrated the microscopic structure of these interfaces and the hierarchical dynamics of ice interfaces during the melt growth. Specifically, we have revealed that there exist elementary (mono-molecular) steps even in supercooled water and these elementary steps often exhibit the bunching instability on the vicinal basal face, depending on experimental conditions.

In addition, with the aid of LCM-DIM, we have made direct observations of the formation of quasi liquid layers (QLLs) on ice surfaces, which allows us to elucidate a thermodynamic origin of surface melting of ice crystals. We also succeeded in making in situ observations of the perfect spiral growth during the vapor growth of ice.

研究分野：液体物理学、結晶成長

キーワード：結晶成長 融液成長 その場観察 ステップバンチング 擬似液体層

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単一成分液体からの結晶の成長、および融解は広範な物質群に存在する典型的かつ普遍的な一次相転移現象（固体-液体相転移）であり、気体-液体相転移や磁気相転移と並び、歴史的にも重要な相転移のモデルケースである。しかし、その動力学（特に後期過程における）の主役である結晶-融液界面の物理描像については、液体相の理論的取り扱いの難しさ故に未解明な点が多く、結晶-気相界面（気相成長）や結晶-溶液界面（溶液成長）ほどの精緻な理解には至っていない。同じ凝縮相であり、密度差が小さい（数パーセント程度）結晶とその融液が、界面においてどのように区別されるかは、結晶成長学を超えた本質的な問いであり、実験的にも極めて挑戦的な課題である。

2. 研究の目的

氷の融液成長（氷-過冷却水界面）をモデルケースとして扱い、界面の微視的構造（結晶相と液体相は分子レベルでどのように区別されるか）、および結晶成長における界面構造の役割を階層的動力学の観点から解明することが狙いである。

3. 研究の方法

(1)本研究の特色は、光学顕微鏡による非接触・非侵襲のその場観察にある。本研究では、オリンパスの協力の下、我々の研究室で独自に開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を主に用いた。この顕微鏡は反射率が2%程度しかない氷表面（氷-気相表面）の一分子段差（単位ステップ）をも可視化する極めて高い分解能を持つ（原子間力顕微鏡と同等）。また、氷の表面トポグラフィを可視化、定量化するために、上記のレーザー共焦点微分干渉顕微鏡にマイケルソン干渉計を組み合わせた顕微鏡システムを構築した。因みに本研究の主な研究対象である水-氷界面の反射率は極めて小さく（0.02%程度）、通常の光学顕微鏡でのその場観察は（界面外からの迷光等のノイズにより）厳しい。レーザー共焦点（ピンホール）効果と微分干渉効果による焦点面外のノイズ光の徹底的な除去が、水-氷界面のような極低反射率観察において極めて重要であることを指摘しておく。

(2)本研究の狙いの一つは結晶-融液界面であるが、一般にバルク融液成長の沿面成長速度は気相成長に比べて著しく速く、成長界面のその場観察は極めて困難である。もちろん氷の融液成長も例外ではない（沿面成長速度： $0.2 \mu\text{m/s}$ ）。従って氷の融液成長のその場観察には工夫が必要である。そこで氷-過冷却水界面の観察実験では、顕微鏡光軸方向に融点を跨ぐ温度勾配をかけることで光軸方向に固定された 0°C 平衡界面を作り出した。この実験系では温度勾配を精密に変化させることで、走査型レーザー顕微鏡であっても十分に観察可能な成長・融解速度の遅い界面を作り出すことができる。

4. 研究成果

(1) 氷の表面融解における新しい熱力学的起源

本研究では、氷表面の温度・水蒸気圧に対する擬似液体層の熱力学的存在条件とその特異な濡れ挙動（擬似液体相には部分濡れと準部分濡れの二種類の濡れ方がある）を結びつける現象論的モデルを提唱した。これまで「擬似液体層は氷上で均一かつ完全に濡れている」と考えられてきたが、実際は温度と水蒸気圧に応じてその濡れ状態を変化させており、氷表面を平衡状態に近づけると、擬似液体層は濡れ転移により自発的に撥水してしまうことが分かった（擬似液体層はそれ自身の固体である氷を完全に濡らすことができない）。その結果、系全体の表面自由エネルギーが押し上げられることで擬似液体層は蒸発し、平衡状態で安定に存在できなくなるのである。この「擬似液体層は平衡状態では存在できない」という結果は、従来の表面融解の解釈と相反するものであるが、擬似液体層で濡れた氷表面と乾いた氷表面のエネルギー状態の比較から自然に導かれる。しかし、「水と氷は同一物質の液体と固体であり、またそれらの構造的類似性から、水は氷表面を完全に濡らすであろう」という仮説のもと、これまで見逃されてきた。そしてこの結果自体は、熱平衡下では同一物質の三相共存状態は三重点以外に許されない、という熱力学の基本ルール「ギブスの相律」に則った極めて自然な帰結でもある。

一方で、氷表面がある一定の氷の成長条件もしくは昇華条件を満たしたときのみ、擬似液体層が生成することが分かった。この結果は、擬似液体層は水蒸気が氷へと相転移する過程（もしくはその逆）で過渡的に生み出される準安定相であることを強く示唆する。この擬似液体層の相挙動は、表面融解を字義通りにバルク氷の融解の前駆現象と捉える伝統的立場とは相反するものであり、本研究は氷の表面融解を引き起こす新しいメカニズムを提示すると同時に、他の結晶表面における表面融解を理解するための普遍的枠組みを与えるものといえる。

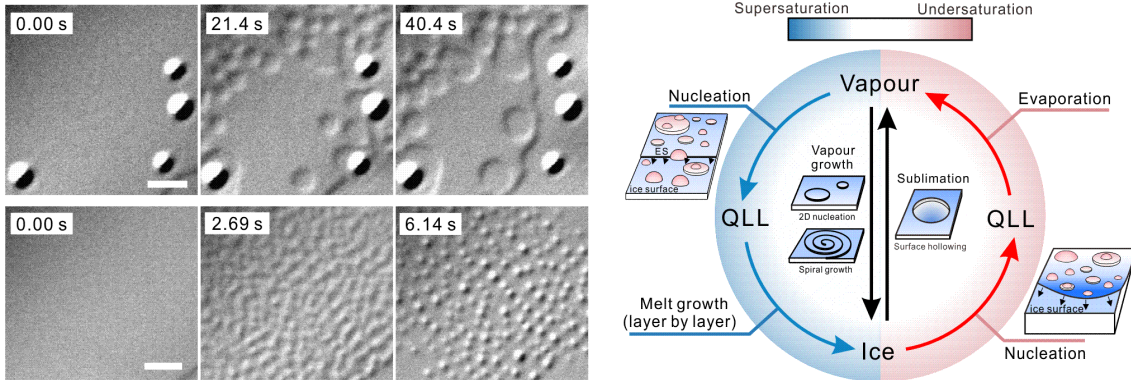


図 1：(左) 氷上で薄膜化した擬似液体層の撥水過程。スタート時 (0 秒) の氷表面は擬似液体層で完全に覆われている。上はスピノーダル (注4) 撥水、下は核生成・成長型の撥水 (スケールバー：10 μm)。 (右) 本研究で提案した擬似液体層の生成過程における新しい熱力学的ルートの模式図。QLL は擬似液体層 (quasi-liquid layer) を指す。

(2) 氷は擬似液体層の内部でどのように成長するか

(1) で明らかにしたように、擬似液体層の生成は本質的に非平衡の現象である。したがって、水蒸気から擬似液体層への凝縮だけではなく、同時に擬似液体層の内部でも氷の成長が起こる。本研究では、擬似液体層内部での氷界面 (ベーサル面) における結晶成長の動力学に着目し、擬似液体層内部でも氷の単位 (1 分子) ステップが存在すること、さらにそのステップ前進速度が液体内部であるにもかかわらず、極めて遅い (気相成長の数倍程度) ことを突き止めた。擬似液体層内部における単位ステップの存在は、結晶-融液界面であっても界面揺らぎを平均化すれば、裸の氷表面と同様に一分子レベルでベーサル面の層状秩序が維持されていることを意味する。この事実は、結晶-融液界面の微視的な描像を議論する上で極めて重要な示唆を与える。また、単位ステップの前進速度は分子の取り込み過程で律速されており、古典的な Wilson-Frenkel 則に従うことが明らかになった。またこの理論から導き出される擬似液体層の構造緩和時間は、バルク水との比較で約 90 倍ほど増加しており、先行研究で擬似液体層の濡れダイナミクスから算出した粘性係数の増加 (200 倍) と定性的に一致している。バルク水中の氷の自由成長は極めて速いことが知られているが、擬似液体層内での氷の成長速度がバルク水中と同じであるとすると、擬似液体層は速やかに氷へと相変化してしまい、速度論的に存在できないはずである。単位ステップの前進に基づく層状成長様式と氷表面における構造緩和時間の劇的な増加が、擬似液体層の速度論的起源に深くかかわっていることを示している。

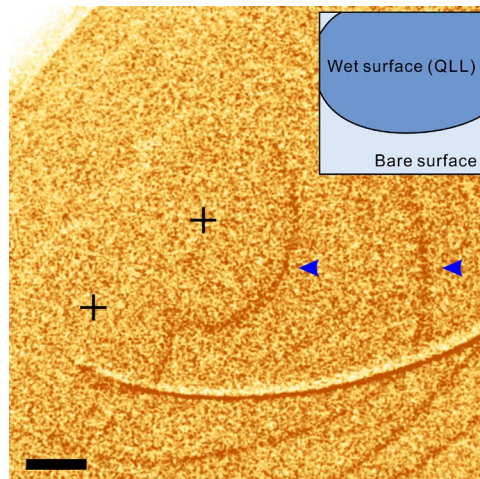


図 2：擬似液体層内部の+位置から一分子ステップが核生成し、氷が層状に成長する様子 (スケールバー：20 μm)

(3) 氷表面での渦巻成長のその場観察

本研究ではヨウ化銀結晶上にヘテロエピタキシャル成長させた氷単結晶同士の接着不整合により生じさせん転位に着目し、裸の氷表面においてはじめて、単位ステップにより駆動される完全な渦巻成長をその観察することに成功した。可視化された渦巻ステップの振る舞いと気相成長の標準モデルである Burton-Cabrera-Frank 理論との定量的な比較を行い、氷の渦巻成長の熱力学的性質について明らかにした。その結果、隣接したステップ同士の水蒸気の食い合いによる枯渴効果の有無に応じた異なる渦巻ステップの振る舞いが観察された。また、氷の融点近傍でも同様の観察を行い、らせん転位から擬似液体層が生成する瞬間を捉えることに成功した。この結果は、らせん転位の存在が融点近傍における擬似液体層の生成に関与していることを強く示唆している。

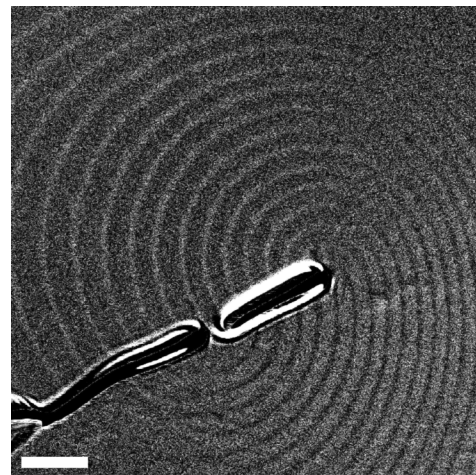


図 3：レーザー共焦点微分干渉顕微鏡により可視化された氷表面上の完全な渦巻成長の様子 (スケールバー：20 μm)

(4) 氷-過冷却水成長界面におけるステップダイナミクス

(2)の研究で、擬似液体相内部の氷ベール面における単位ステップの存在が明らかになったが、ごく最近、擬似液体層内部では氷ベール面のラフニング転移が抑制されることが報告されており、バルクの融液成長における界面の構造とダイナミクスについては、擬似液体層-氷界面との相違点を含め更なる検討が必要であることが分かってきた。そこで本研究では、3.(2)に記載した手法を用いて、氷- (バルク) 過冷却水界面、特に成長界面のその場観察を行った。

その結果、成長過程において単位ステップのバンチング不安定化(束化)が生じ、界面においてマクロステップ列が形成されることを見出した。マイケルソン干渉計による同時測定により、各々のマクロステップの高さは80 nmに達することが明らかになった。また、マクロステップ列同士の衝突と合体により、らせん転位および渦巻成長モードの生成する瞬間を捉えることにも成功した。この研究で特に興味深いのは、異方向から進行するマクロステップ列の同士の合体により、干渉様パターンが生じている点である。通常のステップの場合、ステップ同士が同一高さであれば衝突により消失するが、本系のマクロステップはステップ密度波として形成され、干渉という全く異なる挙動を示す。バンチング不安定化、およびマクロステップ列の干渉パターンのメカニズムの解明には更なる研究が必要であり、引き続き本研究に取り組む予定である。

本研究では氷-バルク水界面での単位ステップの可視化には至っていないが、バンチングの存在自体が単位ステップの存在を意味している。つまりバルク水という融液内部であっても、氷表面では一分子ステップが存在し、分子レベルの層状秩序が維持されているのである。また、バンチング不安定化自体は、分子線エピタキシーやシリコンの通電加熱、溶液成長など幅広い結晶成長系で観察される普遍的現象である。本研究は、これらの系で培われた結晶成長理論が融液成長にも包括的に適用できること、広義の視点からは、結晶成長の基本概念であるキンク-ステップ-テラス描像が、気相や溶液等の環境相の違いを越えて、融液成長においても成り立つことを明らかにした点で、大きな意義があるといえる。

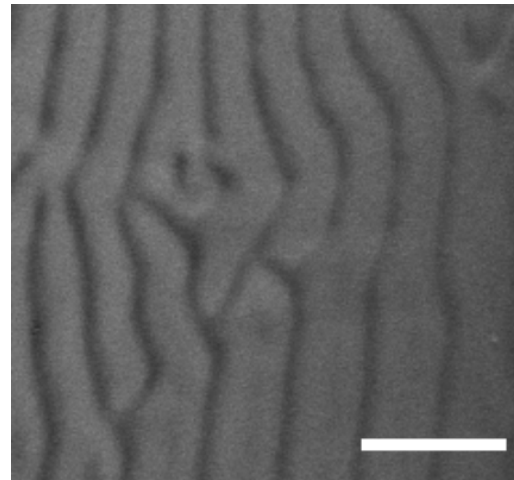


図4：融液(過冷却水)成長中で生じた氷表面のバンチング不安定化の様子(スケールバー：50 μm)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

全て査読有

1. [K. Murata](#), K. Nagashima and G. Sazaki, "How do ice crystals grow inside quasiliquid layers?", *Phys. Rev. Lett.* 122, 026102 (2019).
2. J. Chen, K. Nagashima, [K. Murata](#) and G. Sazaki, "Quasi-liquid layers can exist on polycrystalline ice thin films at a temperature significantly lower than on ice single crystals", *Crystal Growth & Design*, 19 (1), 116-124 (2019).
3. [K. Murata](#), K. Nagashima and G. Sazaki, "In-situ observation of spiral growth on ice crystal surfaces", *Phys. Rev. Materials.*, 2 (9), 093402-1-7 (2018).
4. K. Nagashima, G. Sazaki, T. Hama, [K. Murata](#) and Y. Furukawa, "Uptake Mechanism of Atmospheric Hydrogen Chloride Gas in Ice Crystals via Hydrochloric Acid Droplets", *Crystal Growth & Design*, 18(7), 4117-4122 (2018).
5. M. Inomata, [K. Murata](#), H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa and G. Sazaki, "Temperature dependence of the growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces grown from water vapor", *Crystal Growth & Design*, 18 (2), 786-793 (2018).
6. S. Tachibana, A. Kouchi, T. Hama, Y. Oba, L. Piani, I. Sugawara, Y. Endo, H. Hidaka, Y. Kimura, [K. Murata](#), H. Yurimoto and N. Watanabe, "Liquid-like behavior of UV-irradiated interstellar ice analog at low temperatures", *Science Advances* 3, eaao2538 (2017).
7. [村田 憲一郎](#), 「氷の表面はなぜ濡れるのか？」日本物理学会誌 72(9) 669-674 (2017)
8. Y. Furukawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, I. Yoshizaki, H. Tamaru, T. Shimaoka, T. Sone, E. Yokoyama, S. Zepeda, T. Terasawa, H. Asakawa, [K. Murata](#) and G. Sazaki, "Oscillations and accelerations of ice crystal growth rates in microgravity in presence of antifreeze glycoprotein impurity in supercooled water", *Scientific Reports*, 7, 43157 (2017).
9. [K. Murata](#), H. Asakawa, K. Nagashima, Y. Furukawa and G. Sazaki, "Thermodynamic origin of surface melting on ice crystals", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 113(44), E6741-E6748 (2016).

〔学会発表〕（計 14 件）

招待講演、国際学会、シンポジウムのみを記載

1. K. Murata, “In situ observation of ice crystal growth inside quasi-liquid layers”, IMS symposium “Water at Interfaces 2018”, 2019.01.16 (Okazaki, Japan)
2. K. Murata, “Why is the surface of ice wet?”, Water on Materials Surface 2018, 2018.07.27 (Tokyo, Japan)
3. K. Murata and K. Nagashima and G. Sazaki, “In situ observations of ice-water interface by advanced optical microscopy”, 14th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, 2018.01.12 (Zürich, Switzerland)
4. 村田 憲一郎、「氷の表面融解における新しい熱力学的起源」、2017 年真空・表面科学合同講演会、2017 年 8 月 17 日（神奈川県 横浜市）
5. 村田 憲一郎、「氷の表面融解における新しい熱力学的起源」、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 21 日（神奈川県 横浜市）
6. 村田 憲一郎、「氷表面上における擬似液体層の濡れダイナミクス：顕微鏡その場観察による擬似液体層の物性測定」日本物理学会 2016 年秋季大会領域 9 シンポジウム：表面界面ナノ構造のその場観察」、2016 年 9 月 15 日（石川県 金沢市）
7. 村田 憲一郎、「氷結晶における表面融解の新しい熱力学的起源」、公益社団法人日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月 7 日（広島県 東広島市）
8. K. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, Y. Furukawa and G. Sazaki, “A simple physical model of surface melting on ice surfaces”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016.8.11. (Nagoya, Japan)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。