

令和 6 年 9 月 9 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04961

研究課題名（和文）不純物効果による結晶成長速度の自発的振動の数値モデル構築

研究課題名（英文）A Self-Oscillatory Growth Model of an Ice Crystal in presence of AFGP impurity

研究代表者

横山 悦郎（Yokoyama, Etsuro）

学習院大学・付置研究所・教授

研究者番号：40212302

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：不凍糖タンパク質（AFGP）の氷への吸着の時間遅れ効果を取り入れ、AFGPの吸着量と成長速度の関係から成長速度が振動する新たな理論モデルを構築した。1分子のAFGPには多くの吸着結合子が存在する。従って全ての吸着結合子が氷界面の吸着子と結合するまでには時間が必要と予想される。この完全に吸着するまでに要する時間を吸着の遅延効果とし、この効果を取り入れた常微分方程式（時間依存する吸着式）を数値解析的に解くと、AFGP分子の氷界面への吸着量が時間に関して減衰振動することを示せた。更に振動周期は時間遅れの増加とともに大きくなることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

気温が氷点下では氷となる環境下でもある種の魚や昆虫は、体温が氷点下になっても凍りつくことがない。そこでは特殊なタンパク質（不凍タンパク質や不凍糖タンパク質）が小さな氷の結晶と結合して氷の成長を制御することが、それらの生物内で確認されている。もしこの制御がなければ成長する氷は細胞の組織を破壊してしまうため、氷を融かしても組織が元通りになることはない。この不凍（糖）タンパク質が氷の結晶成長をコントロールする仕組みを解明すれば、食品の冷凍保存や臓器移植への技術活用などに貢献することが期待され、その成果はこれらの応用へ理論的バックグラウンドを提供できる。

研究成果の概要（英文）：We proposed the new model taking account of a time delay of adsorption to explain the formation of self-oscillatory growth of an ice crystal without a change of external conditions. We consider the dimensionless time-dependent Langmuir adsorption equation including time delay. In this equation, the area of the ice interface not covered by impurities depends on the number of AFGP impurity molecules taking into account the time delay. This means that during the adsorption process of the AFGP molecule, its structural change takes an adsorption time corresponding to the delay time. By considering this process, adsorption-damped oscillations of AFGP impurity molecules occur, indicating the possibility of oscillation growth. If the growth rate of ice crystal is a function with respect to the number of adsorbed AFGP molecules, the oscillatory behavior of growth rate occurs. We found the oscillatory period is a few times the time delay, that is, the period increases with the time delay.

研究分野：結晶成長

キーワード：結晶成長速度 氷結晶 不凍糖タンパク質 過冷却水 自発的振動 ラングミュア吸着等温式 遅延時間 不純物効果

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、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

結晶の成長に伴い様々な場面で発生する振動現象は、結晶の成長カインेटクスと関連して興味深い問題である。特に、不純物の関与した系における振動は、結晶成長速度が時間に対して周期的に変動することが予測され、鈹物結晶などの内部に観察される縞々模様(ストリーション)の原因とされ、近年になって研究が進展し始めた。しかしながら、結晶の成長速度の時間変動を実際に測定するのは決して簡単なことではなく、成長速度の振動を明確に測定した実験例はこれまで存在しなかった。この最大の原因は、地上で実験を行うと成長する結晶の周囲には必ず自然対流が発生し、成長速度が変動してしまうためであった。この繊細な問題を解明するため2013-14年にかけて、国際宇宙ステーションの「きぼう」を利用して、過冷却水中での氷結晶の自由成長実験を行った[1]。この実験では、不純物として氷の結晶成長を制御する機能を持つと知られた不凍糖タンパク質 AntiFreeze GlycoProtein[2](AFGP)を加え、氷のベール面の成長速度を干渉顕微鏡により精密に測定した。その結果、成長速度は純水中よりも3~5倍も促進され、さらに周期的に変動することを初めて明らかにした(図1)。宇宙実験は、無重力環境であるため対流の外的擾乱の影響は完全に排除される。成長速度の変動は、AFGP分子が不純物効果として系自身に作用する現象と保証される。すなわち、系に内在する自発的な振動現象であると結論される。この結果は、これまで報告されたことのない、結晶成長に対する新しい不純物効果である。

結晶成長に対する不純物の効果は、これまで様々な結晶を用いた実験や理論的考察がなされてきている。しかしながらこれらは、加えられた不純物分子が成長界面に吸着して、界面での沿面成長するステップをピン留めする効果を持つことが大前提で議論されてきた。すなわち、ピン留めは界面に吸着した不純物分子の濃度に比例して、成長速度が減衰することになる。しかし、宇宙実験の結果は、不純物効果で成長速度が大幅に促進される場合があることを示し、全く新しい事実である。

不純物効果による成長速度を前提として、成長速度が自発的に振動するはずであるという議論がある一方で、実際に成長速度が振動するという現象を捉えた実験は皆無であった。ある意味でこれまでのモデルは机上の空論であった。宇宙実験で明確に観察された成長速度の周期変動は、この振動現象を実際に観察した唯一の結果である。なおかつ、この振動は、不純物による成長の抑制ではなく促進に付随して発生するもので、これまでのモデルでは全く説明できない。

### 2. 研究の目的

本研究では、宇宙実験で新たに発見された、不純物効果による結晶成長速度の自発的振動のメカニズムを解明する。このために、氷成長界面に吸着したAFGPが界面での動的な挙動を検討する。更にこの挙動を組み込んだ新しい数理モデルの構築を目指す。結晶成長に対する不純物効果としてこれまで信じられてきた唯一のモデルは、界面で沿面成長するステップの運動によって層状成長している氷のベール面に吸着したAFGP分子は、成長ステップの縁にピン留めポイントとして作用し、不純物分子がその成長ステップの移動をピン留めしてしまうため、成長が抑制されるというものであった。この効果を組み込んだ振動成長の数理モデルもすでに提案されている[3]。しかし、本研究では、不純物の吸着量そのものが振動し、その結果として結晶成長速度が振動し、さらに成長が促進されるモデルの構築である。

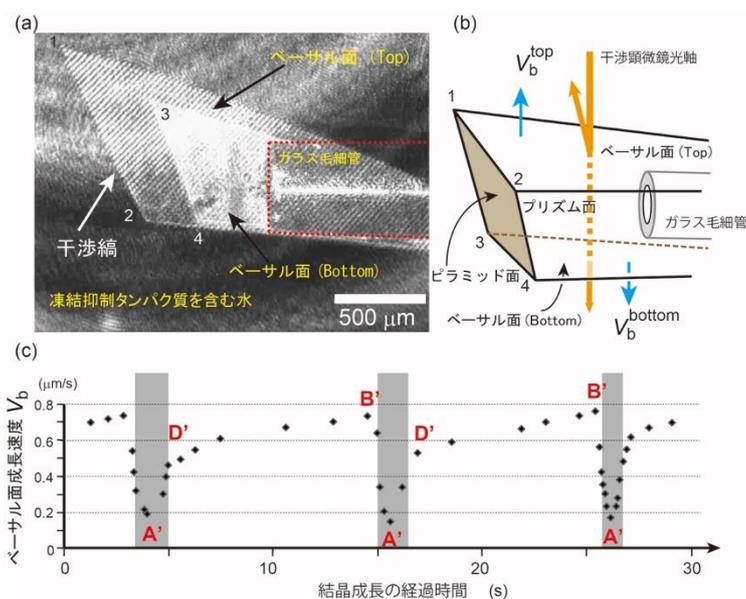


図1 「きぼう」の無重力環境で測定された氷結晶ベール面の成長速度の解析結果。(a)観察された氷結晶のベール面の干渉顕微鏡画像。面内の縞々は干渉縞で、縞の平行移動速度からベール面の成長速度が求まる。(b)観察している結晶外形の3次元模式図。(c)測定された成長速度の時間変動。約11秒の周期で成長速度が変動(振動)していることが明確に示される。文献[1]の図を簡略化した。

### 3. 研究の方法

- (1) 不純物分子としての AFGP 分子の特徴は次の通りである：①分子のサイズは、成長单元である水分子に比べて十分に大きい、②AFGP 分子は、氷/水界面に吸着した状態では親水基と疎水基で特徴付けられた両側面を持つ、③氷ベール面の成長速度の急減がステップ挙動と関連する。これらの特徴から AFGP 分子の吸着の時間的挙動がどのように予想されるかを慎重に検討した。
- (2) 微小重力環境における AFGP を含む過冷却水中での氷の成長の素過程は、①氷界面において発生する結晶化熱を過冷却水及び氷結晶へ逃す熱拡散過程、②氷界面において水分子を氷結晶に取り込む過程である界面カイネティクス、③氷結晶に取り込まれない AFGP 分子を氷界面から過冷却水へ排除する拡散過程、④氷の成長界面上での AFGP 分子の挙動、の4つのプロセスである。ここで、数理モデルの構築に際して最も重要となるポイントは、界面の成長カイネティクスに関連する素過程②と素過程④の取り扱いは、この成長カイネティクスのモデルは、AFGP 分子が氷/水界面に吸着することによって、氷ベール面の成長が促進される機構をどのように取り込むかに関して様々な考察を行った。更に、素過程④において成長の振動は、吸着量の振動ではないかという着想から、吸着の方程式が生み出す時間変動を試行錯誤的に考察した。

### 4. 研究成果

AFGP 吸着の時間遅れ効果をラングミュア吸着等温式に取り入れる新たなモデルを構築した。1分子の AFGP には多くの吸着結合子が存在することから、全ての吸着結合子が氷結晶界面の吸着子と結合するまでにはある時間が必要と予想される。ここでは吸着を阻害できる吸着子は全ての吸着結合子が結合した AFGP 分子（完全吸着）のみが関与すると仮定し、この完全吸着に要する時間を吸着の遅延効果とした。この効果を取り入れた無次元化された時間に依存するラングミュア吸着等温式を新しいモデルとして提案した。この常微分方程式は吸着の時間遅延を含んでいるので、厳密解を求めることはできない。しかしながら、平衡点近傍での線形解析から、吸着の時間遅延が存在すれば必ず振動解が存在すると示すことができた。更に振動は、時間とともに減衰し、振動周期は吸着の時間遅延の増加とともに増大することが定性的にわかった。更に、この常微分方程式を数値解析的に解くと、完全吸着した AFGP 分子の氷界面への吸着量が時間に関して減衰振動し線形解析と一致した結果が得られた（図2）。また吸着界面における成長ステップの運動によるマクロな層状ステップの前進から AFGP 分子の吸着量ゼロのリセットが引き起こされると仮定すると、減衰振動は断続的に発生可能である。更に AFGP の吸着量と成長速度の正の相関関係を仮定すると、成長速度の振動が説明できる。更に振動周期は、吸着の時間遅れの数倍になっていることが数値解析結果より判明した。微小重力環境における氷結晶の振動周期は11秒である。一方の AFGP 分子が完全に吸着する所用時間は数秒程度と言われている。従って、まだ十分に議論が必要であるが、実験結果などと比較してもモデルの妥当性は確保されていると思われる。以上の AFGP の吸着量が時間に関して減衰振動するモデルは、現在、論文投稿準備中である。

ところで地上実験では AFGP という不純物の存在下によって成長する氷結晶の成長速度の異方性と結晶形態が変化することが観察されている。そこでは AFGP の吸着により成長速度が促進されることが測定されている。この促進現象は、成長ステップ源として AFGP の吸着が働い

ていると予想される。この仕組みについては、吸着が界面カインेटィックスに及ぼす影響として考察する必要があり、現在更なるモデルの構築が進行中である。

$n(t)$  : 無次元化された吸着量

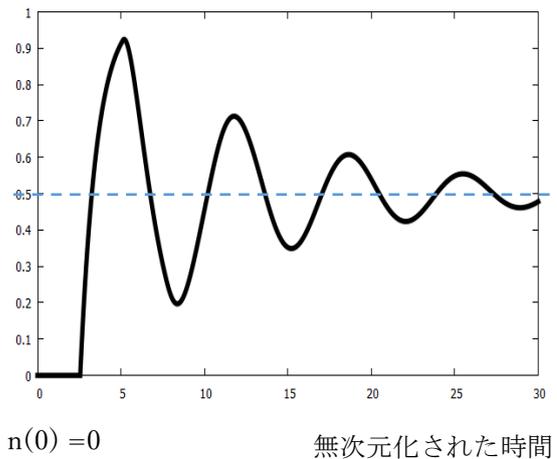


図 2 AFGP 吸着の時間遅れ効果を取り入れた無次元化されたラングミュア吸着等温式を数値解析的に解いた結果の 1 例。無次元化された時間遅れ : 2.56.

#### 参考文献

- [1] Y. Furukawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, I. Yoshizaki, H. Tamaru, T. Shimaoka, T. Sone, E. Yokoyama, S. Zepeda, T. Terasawa, H. Asakawa, K. Murata, G. Sazaki, Scientific Reports, 7:43157, doi:10.1038/srep43157 (201702).
  - [2] 古川義純、Salvador Zepeda, 宇田幸弘, 日本物理学会誌, 65(2010)98-102.
  - [3] H. Miura, K. Tsukamoto, Crystal Growth & Design, 13 (2013) 3588-3595.
- H. Miura, Y. Furukawa, Journal of Crystal Growth, 603(2023) 127044(1-11).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miura Hitoshi, Furukawa Yoshinori	4. 巻 603
2. 論文標題 Spontaneous oscillatory growth of ice crystals in supercooled water under a microgravity environment: Theoretical hypothesis on the effect of antifreeze glycoprotein	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 127044 ~ 127044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2022.127044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gen Sazaki, Masahiro Inomata, Harutoshi Asakawa, Etsuro Yokoyama, Shunichi Nakatsubo a, e, Ken-ichiro Murata a, Ken Nagashima a, Yoshinori Furukawa,	4. 巻 67
2. 論文標題 In-situ optical microscopy observation of elementary steps on ice crystals grown in vapor and their growth kinetics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials	6. 最初と最後の頁 100550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pcrysgrow.2021.100550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshinori FURUKAWA, Ken NAGASHIMA, Etsuro YOKOYAMA, Shunichi NAKATSUBO, Salvador ZEPEDA, Izumi YOSHIZAKI, Haruka TAMARU, Taro SHIMAOKA, Takehiko SONE, Takao MAKI, Asuka YAMAMOTO, Toshiyuki TOMOBE, Ken-ichiro MURATA and Gen SAZAKI	4. 巻 38
2. 論文標題 Ice Crystal Growth Experiments Conducted in the Kibo of International Space Station	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 nt. J. Microgravity Sci. Appl.	6. 最初と最後の頁 1-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15011//jasma.38.380101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古川義純	4. 巻 47
2. 論文標題 不凍糖タンパク質が氷結晶成長に及ぼす効果の面方位依存性と生体の凍結抑制	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.19009/jjacg.47-1-01	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furukawa Yoshinori、Nagashima Ken、Nakatsubo Shunichi、Zepeda Salvador、Murata Ken-ichiro、Sazaki Gen	4. 巻 377
2. 論文標題 Crystal-plane-dependent effects of antifreeze glycoprotein impurity for ice growth dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences	6. 最初と最後の頁 20180393-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsta.2018.0393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ken Nagashima, Josee Maurais, Ken-ichiro Murata, Yoshinori Furukawa, Patrick Ayotte and Gen Sazaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Appearance and Disappearance of Quasi-Liquid Layers on Ice Crystals in the Presence of Nitric Acid Gas	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 72-86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10020072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Furukawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, S. Zepeda, K. Murata, G. Sazaki	4. 巻 377
2. 論文標題 Crystal-plane-dependent effects of antifreeze glycoprotein impurity for ice growth dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phil. Trans. R. Soc. A	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsta.2018.0393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 古川義純	4. 巻 47
2. 論文標題 不凍糖タンパク質が氷結晶成長に及ぼす効果の面方位依存性と生体の凍結抑制	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.19009/jjacg.47-1-00	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Bayer-Giraldi, G. Sazaki, K. Nagashima, S. Kipfstuhl, D.A. Vorontsov, Y. Furukawa	4. 巻 115
2. 論文標題 Growth suppression of ice crystal basal face in the presence of a moderate ice-binding protein does not confer hyperactivity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America	6. 最初と最後の頁 7479-7484
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.1807461115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nagashima Ken, Sazaki Gen, Hama Tetsuya, Murata Ken-ichiro, Furukawa Yoshinori	4. 巻 18
2. 論文標題 Uptake Mechanism of Atmospheric Hydrogen Chloride Gas in Ice Crystals via Hydrochloric Acid Droplets	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4117-4122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b00531	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furukawa Yoshinori, Nagashima Ken, Nakatsubo Shunichi, Zepeda Salvador, Murata Ken-ichiro, Sazaki Gen	4. 巻 377
2. 論文標題 Crystal-plane-dependent effects of antifreeze glycoprotein impurity for ice growth dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences	6. 最初と最後の頁 20180393-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsta.2018.0393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 麻川明俊、佐崎元、長嶋剣、中坪俊一、古川義純	4. 巻 26
2. 論文標題 高分解能光学顕微鏡を駆使して氷の表面融解の本質に迫る	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 99-104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 三浦均, 古川義純
2. 発表標題 微小重力における氷結晶の自発的振動成長(1):不凍糖タンパク質の作用モデル
3. 学会等名 日本結晶成長学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Furukawa
2. 発表標題 e in Space-Ice Crystal Growth Experiments Conducted in ISS-Kibo-,
3. 学会等名 UNOOSA Webinar Series on Hypergravity/Microgravity, Material Science, On line (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshinori FURUKAWA, Ken NAGASHIMA, Ken-Ichiro MURATA and Gen Sasaki
2. 発表標題 Antifreeze glycoprotein as functional adsorbent at ice/water interface
3. 学会等名 POLYSOLVAT-13, 13th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川義純
2. 発表標題 マクロ分子による新しい不純物効果 - 不凍糖タンパク質による氷結晶成長制御 -
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議シンポジウム「不純物の影響はどこまで古典的描像で理解できるのか?」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古川義純
2. 発表標題 雪・氷結晶の成長機構に関する実験的研究（日本結晶成長学会業績賞及び赤崎勇賞受賞講演）
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横山悦郎
2. 発表標題 表面・界面ダイナミクスの数理入門 -- 結晶の成長・溶解蒸発機構とその形態形成 1,2,3
3. 学会等名 表面・界面ダイナミクスの数理 17, 東京大学数理科学
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Etsuro Yokoyama
2. 発表標題 Morphology, roughening and instability
3. 学会等名 International Symposium & School on Crystal Growth Fundamentals, "New Insights into Crystal Growth Fundamentals: A tribute to Profs. Ichiro Sunagawa and Pieter Bennema", (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横山悦郎
2. 発表標題 結晶成長入門ー結晶の成長機構と形態形成 1,2,3
3. 学会等名 表面・界面ダイナミクスの数理 15, 東京大学数理科学 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横山悦郎
2. 発表標題 表面・界面ダイナミクスの数理入門 -- 結晶の成長・溶解蒸発機構とその形態形成 1,2,3
3. 学会等名 表面・界面ダイナミクスの数理 17, 東京大学数理科学 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 佐崎元, 古川義純	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 212
3. 書名 氷結晶の相転移ダイナミクスを見る-有機・無機材料の相転移ダイナミクス-数理から未来の MATERIAL 開発まで-日本化学会編「CSJ Current Review 35」	

1. 著者名 佐崎元, 古川義純	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日本化学会編「CSJ Current Review 35」, 化学同人	5. 総ページ数 8
3. 書名 有機・無機材料の相転移ダイナミクス-数理から未来の MATERIAL 開発まで-氷結晶の相転移ダイナミクスを見る	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	古川 義純  (Furukawa Yoshinori)  (20113623)	北海道大学・低温科学研究所・名誉教授    (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計1件

国際研究集会 Mathematical aspects for interfaces and free boundaries(online)	開催年 2022年～2022年
---	--------------------

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------