

氷の成長が描くミクロならせんパターンを発見

～水中の氷の新たな結晶成長メカニズムを解明～

ポイント

- ・水-氷の成長界面で、氷結晶-分子段差の自己組織化現象を直接観察することに成功。
- ・自己組織化現象が引き起こす、らせんパターンを発見。
- ・氷を越えた普遍的な融液成長のメカニズムの解明と結晶成長制御への応用に期待。

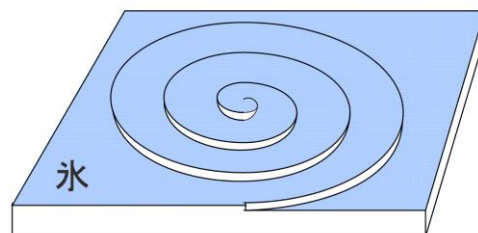
概要

北海道大学低温科学研究所の村田憲一郎助教、金沢大学学術メディア創成センターの佐藤正英教授らの研究グループは、氷が水中で成長する際に、その界面で氷結晶の一分子段差が自発的に集合し、より高い段差を形成しながら成長することを発見しました。一般に、結晶の成長はその表面に分子・原子が層状に積み重なり、分子・原子スケールの段差を作りながら進行します。それに対し、成長中の氷の界面では、一分子段差の前進運動と氷の成長によって生じる潜熱の拡散が動的に絡み合う結果、一つ一つの一分子段差が特定の間隔で寄り集まって束になり、より高い段差を作ることが明らかになりました。このような段差（ステップ）の自己組織化現象は「ステップバンチング不安定化」として知られています。しかし融液成長^{*1}と呼ばれる自身の融液からの結晶成長様式ではこれまで観察されていませんでした。本研究は、水から氷へという最も身近な融液成長においてステップバンチング不安定化が存在することを実験的に明示した初めての研究です。

さらに、この現象で生じたステップ列が多方向から衝突することで、定常的ならせんパターンを描き出すことも発見しました。このらせんパターンは渦巻成長といわれ、結晶の成長過程でしばしば見られるものです。しかし、結晶成長に伴うステップ列が自ら渦巻成長を誘起する今回の成長様式は極めてユニークであり、その過程を直接観察したのは本研究が初めてです。

本研究で得られた知見は、融液成長という最もシンプルな結晶成長様式の基礎的理解を深めると同時に、細胞・臓器等の冷凍保存で鍵を握る氷晶成長制御や、さらに広く半導体結晶を始めとする高品質・高機能の結晶性材料の開発・設計に向けた新たな指針となることが期待されます。

なお、本研究成果は、2022年3月1日（火）公開の *Proceedings of National Academy of Science, USA* 誌にオンライン掲載されました。



氷結晶の成長中に水-氷界面に現れるらせんパターン（左）とその概略図（右）。

【背景】

水が凍る、氷が溶ける、雪が降る－氷の成長と融解は私たちが日常でしばしば目にするありふれた現象です。また、氷や水、水蒸気は身近であると同時に、地球上に豊富にあまねく存在し、とりわけ水から氷への成長は地球寒冷圏での生活や様々な自然現象と深く結びついています。そのため、氷の研究は雪氷学だけでなく、地球・惑星科学、低温生物学など多岐にわたる分野で精力的に行われています。

水から氷への成長自体は、水と氷の二相の領域のせめぎあいとして肉眼で簡単に見ることができます。しかし意外なことに、氷が水の中でどのように成長するのか、そのメカニズムは十分に理解されてはいません。ミクロな視点で眺めれば、無秩序な液体側の水分子が、秩序ある氷の結晶構造に取り込まれるという一見単純なプロセスです。では、液体側の水分子はどのように氷結晶に取り込まれ、その結晶秩序を拡大するのでしょうか。そして、最終的にどのようにして肉眼で観察できる界面の成長運動に至るのでしょうか。これまで、その具体的なプロセスとメカニズムはヴェールに包まれていました。

【研究手法】

特殊な軸対称偏光子を導入したレーザー共焦点顕微鏡*²を用いて、成長途中の氷－水界面を直接観察しました。この顕微鏡の高さ方向の分解能は極めて高く、氷結晶表面の1分子(0.37nm)段差まで可視化することができます。さらに氷結晶の成長途中に形成される段差の高さを計測するために、マイケルソン干渉計*³を併用しました。

また、水から氷への成長を観察するといっても、顕微鏡による直接観察は容易ではありません。「肉眼で簡単に見える」と前述しましたが、それほど水中での氷の成長は速く、顕微鏡観察をすると成長中の氷界面はたちまち焦点から外れてしまいます。そこで本研究では、氷の成長方向に温度勾配を掛ける観察用チャンバーを独自に作成し、氷の成長速度を十分に落とすことで、成長界面の高分解観察を実現しています。

【研究成果】

一般に、結晶の表面が原子・分子レベルで平坦(ファセット*⁴)であれば、結晶の成長はその表面で分子・原子が層状に秩序を作りながらミルフィーユ状に進行します(図1)。この場合、積み重なる一分子層の端である段差(単位ステップ)の前進が成長を支配します。それに対し、研究グループは、水中での氷の成長界面では、この単位ステップ同士が自発的に集合・束化し、より高いステップを形成することを見出しました(図2)。図3はそのダイナミクスをリアルタイムで直接観察した様子です。この現象はステップバンチング不安定性(ステップの自発的な束化現象)と呼ばれ、これまで様々な物質群と結晶成長システムで観測されてきました。しかし、融液成長、しかも水から氷へという最も素朴かつ身近な結晶成長においては、これまで実験的に直接確認されていませんでした。今回、特殊な高分解光学顕微鏡とマイケルソン干渉計を用いて、そのダイナミクスを初めて可視化すると同時に定量的に解析することで、この現象がステップの前進運動と氷の成長に伴う潜熱の拡散の動的な競合によって起きることを突き止めました。また、束化したステップの高さは約90nmであり、およそ200本分の単位ステップで形成されていることもわかりました。

さらに、研究グループは図3に示した自発的なステップ列が形成された後、それらが多方向から衝突を繰り返すことで、そのステップが過渡的にらせんパターンを描き出すことも発見しました(図4)。このらせんパターンを伴う結晶成長様式は一般に渦巻成長と呼ばれ、らせん転位と呼ばれる結晶の不

完全性（欠陥：結晶格子の不整合）によって生じる結晶成長の一形態です。渦巻成長自体は結晶の成長過程でしばしば見られる普遍的な現象ですが、結晶の成長に伴うステップ列自身が欠陥を誘起し、自ら渦巻成長を駆動する成長様式は極めてユニークであり、その過程を直接観察したのは本研究が初めてです。

【今後への期待】

本研究成果は、水から氷への変化に代表される結晶の融液成長という、最も素朴な結晶成長ダイナミクスに新たな基礎的理解をもたらします。例えば、現代の我々の生活を支える半導体結晶の育成も同じく融液からの結晶成長によるものです。したがって、今回の研究で得られた知見は、半導体結晶をはじめとする高品質・高機能の結晶性材料の開発・設計に向けた新たな指針となることが期待されます。

また、本研究成果は氷の結晶成長制御の観点からも極めて重要です。例えば、過冷却水中での氷の成長制御は、生体物質、細胞、臓器などを安定的に冷凍保存する上での鍵となります。現在、氷表面に効率的に付着する不凍タンパク質*⁵がその有力候補として注目されていますが、研究グループが今回観察した自己組織化した氷の表面段差とその運動は、不凍タンパク質の吸着により強い影響を受けることが予想されます。本実験システムは不凍タンパク質による氷の成長抑制効果の検証及びそのメカニズムの解明に最適な実験システムになることが期待されます。

論文情報

論文名	Step bunching instability of growing interfaces between ice and supercooled water (氷-水成長界面におけるステップバンチング不安定性)
著者名	村田憲一郎 ¹ , 佐藤正英 ² , 上羽牧夫 ³ , 斎藤史明 ¹ , 長嶋 剣 ¹ , 佐崎 元 ¹ (¹ 北海道大学低温科学研究所, ² 金沢大学学術メディア創成センター, ³ 愛知工業大学基礎教育センター)
雑誌名	Proceedings of National Academy of Science, USA (米国科学アカデミー紀要)
DOI	10.1073/pnas.2115955119.
公表日	2022年3月1日(火)(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 jp-press@general.hokudai.ac.jp

金沢大学情報部情報企画課総務係 (〒920-1192 金沢市角間町)

T E L 076-264-5200 F A X 076-234-4050 メール insomu@adm.kanazawa-u.ac.jp

【参考図】

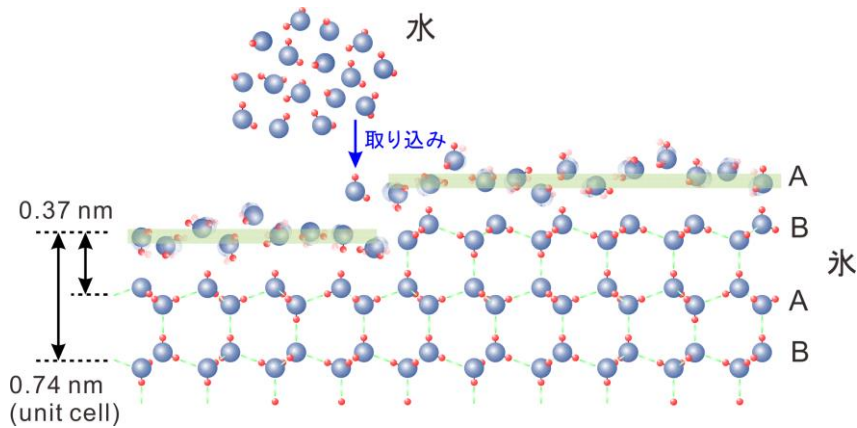


図1.氷結晶の成長表面（ベーサル面）の模式図。この図ではA層の段差（単位ステップ）に環境中（液体の水）の水分子が取り込まれることで層状に結晶秩序を作る。このような層状成長の積み重ねで結晶が成長する。

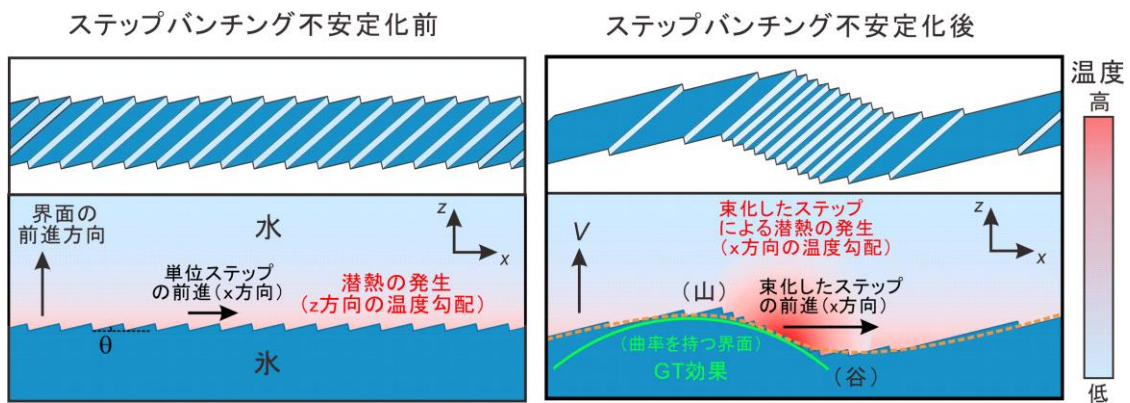


図2.ステップバンチング不安定化とそのメカニズムの模式図。不安定化により単位ステップが寄り集まることで疎密ができ、密な部分はより高い段差として振る舞う。このような段差の形成は以下の三つのメカニズムの競合で説明される。①水が氷になる際は潜熱が伴うため、界面付近では温度勾配(z方向)ができる。その中で、右図のように単位ステップの疎密により山(突起)ができると、その先端はより温度の低い領域に接するので、山(突起)の成長は加速する。②一方で、山は曲率を持つ(平面ではなく曲面)ので、GT効果*6により融点の下がる。故に山は平坦になろうとする。③密になった段差はより大きな潜熱を発生させるため、ステップの前進方向(x方向)にも温度勾配を作る。しかし、潜熱の広がり(拡散)よりもステップの前進の方が速いため、密な領域は低温領域に進み、ステップの渋滞を解消する。この効果は山を平坦にする。以上三つのメカニズムの競合により、特定の間隔の疎密(山と谷)のみが生き残り、図3のような一定間隔の段差のパターンを形成する。

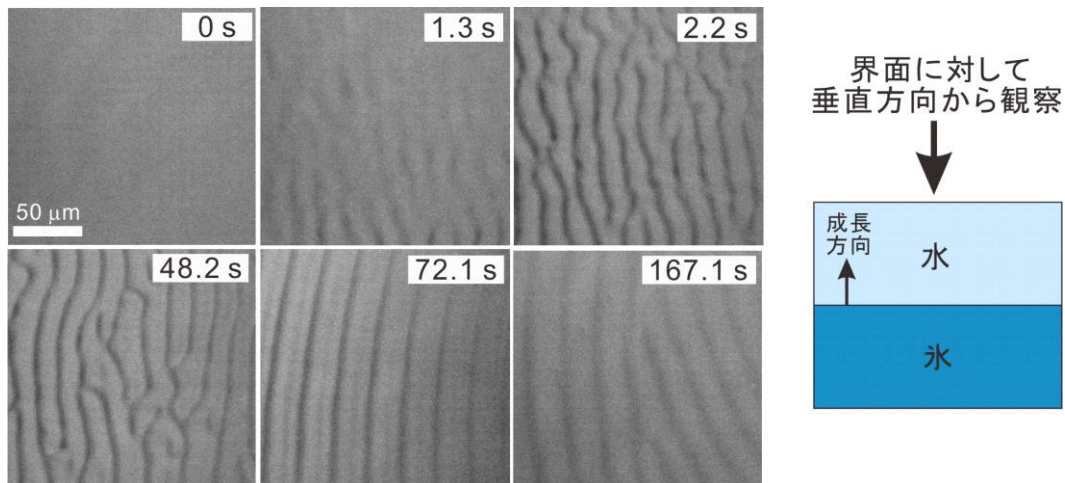


図3.ステップバンチング不安定化ダイナミクスの直接観察像（界面垂直方向からの顕微鏡観察）。砂丘の風紋様の自己組織化パターンが観察される。右は観察系の側面図。

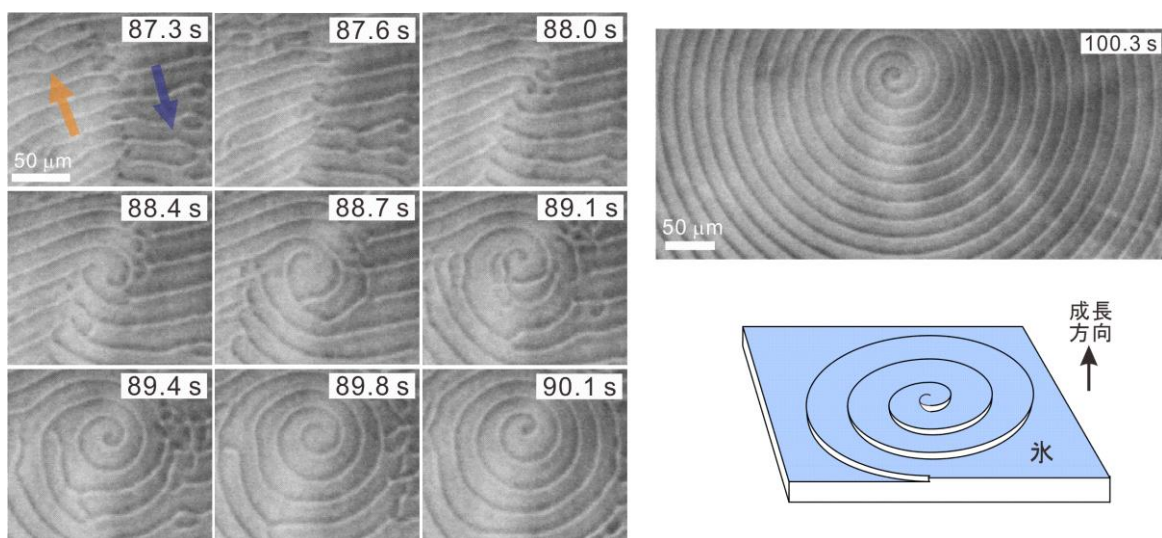


図4.互いに逆方向に進行するステップ列が衝突し、渦巻成長（らせん状の段差）が生まれる様子。右下は渦巻成長ステップの模式図。

【用語解説】

- *1 融液成長 … 自分自身の融液から生成・成長する結晶成長様式を指す。液体－固体転移ともいえる。
- *2 レーザー共焦点顕微鏡 … レーザー光源が集光する観察面と等価な焦点位置（共焦点）にピンホールを配置することで、焦点面外からの不要な散乱光や迷光の除去を実現した光学顕微鏡。鮮明かつ解像力に優れた高コントラストの画像が得られる。本研究では、この顕微鏡に特殊な軸対称偏光子を導入することで、一原子・分子レベルの段差の検出を実現している。

- *3 マイケルソン干渉計 … 光の干渉効果を利用して、表面の高さ形状を測定する装置。実際には、ビームスプリッターで二つに分割した照明光を一方はサンプル面、他方は参照ミラーで反射させ、再び合波・干渉させることで、サンプル面の高さ形状に応じた干渉縞を生成している。干渉計はこの干渉縞を解析することで表面の高さ形状を測定する。

- *4 ファセット … 結晶の表面は温度によりその構造が異なる。低温では一原子・分子レベルで平坦であり、そのような結晶表面をファセットと呼ぶ。一方、結晶表面が十分に高温になると、エントロピーの寄与から凹凸が至る所に存在する荒れた（ラフな）面になる。この二つの表面状態が入れかわる温度をラフニング温度という。なお、二つの面では結晶成長の仕組みも本質的に異なる。ファセットでは分子・原子が一層一層積み重なる層状成長が実現するが、ラフな面では表面に出会った環境中の原子・分子がそのまま取り込まれる付着成長が起こる。

- *5 不凍タンパク質 … 氷の表面に強く吸着し、氷結晶の成長を抑制するタンパク質を指す。氷下魚のように低温環境下に生息する生物から見つかっている。

- *6 GT 効果 … 正式名称はギブズトムソン効果。結晶の表面が曲率を持つと、曲面を作るのに生じた界面張力と釣り合うために結晶の内圧が変化し、それに伴い融点も変化する。この効果をギブズトムソン効果という。