

# 氷結晶表面の分子レベルその場観察 ：結晶の成長機構を理解するには

佐崎 元, 麻川明俊, 長嶋 剣, 中坪俊一, 古川義純  
北海道大学低温科学研究所,  
[sazaki@lowtem.hokudai.ac.jp](mailto:sazaki@lowtem.hokudai.ac.jp)

## Contents

1. イントロ：結晶の基本的な成長メカニズム
2. 単位ステップをどのようにして可視化するか？
  3. 氷のベーサル（底）面では：表面融解
  4. 氷のプリズム（側）面では：ラフニング

# 雪や氷の結晶とその成長機構

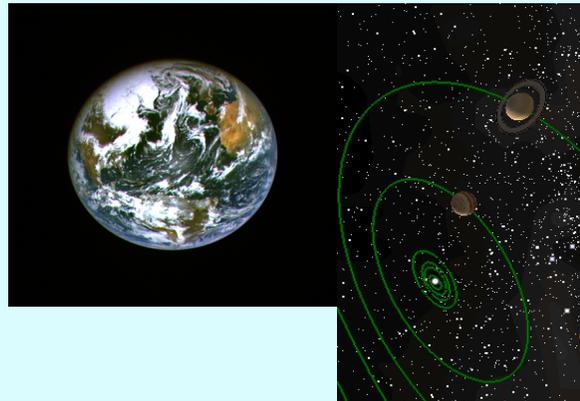
水：地球上に最も多量に存在する物質の一つ  
→ その相転移現象は地球上の幅広い重要な現象を左右

## 気象や環境



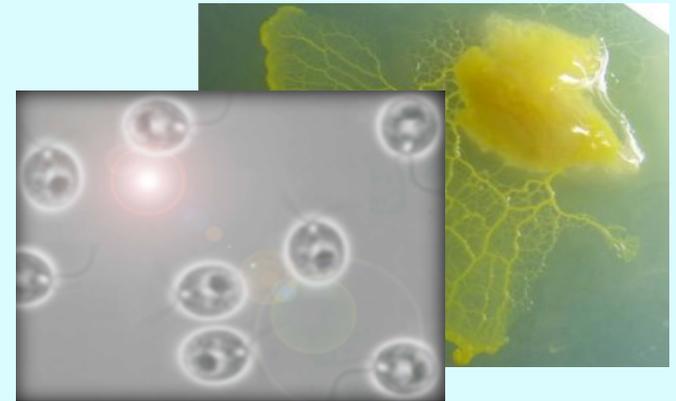
降雨：水滴→氷  
太陽光の反射  
氷床や氷河  
オゾンホール

## 宇宙の進化



太陽系の起源や  
物質進化の解明

## 寒冷地の動植物



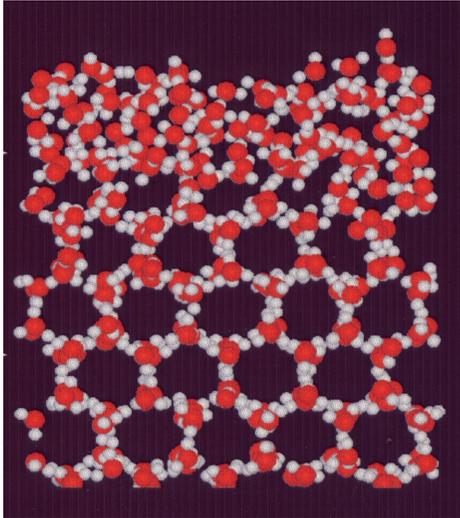
不凍タンパク質による凍結の抑制

解明の糸口はダイナミクスにあり  
雪や氷の結晶：その成長メカニズム

# 結晶成長メカニズムとサイズスケール

分子スケール

nm



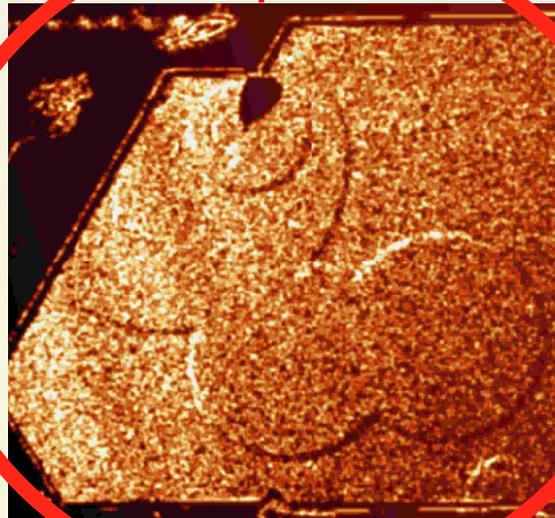
氷表面・界面微細構造

表面・界面融解  
ラフニング転移  
核生成  
表面反応

光学実験、原子間力顕微鏡  
分子動力学シミュレーション

本日の焦点

$\mu\text{m}$



表面・界面カイネティクス

結晶成長機構  
不純物効果  
生体高分子の効果  
界面吸着・分配

その場測定  
光学測定実験  
理論モデル

マクロスケール

mm

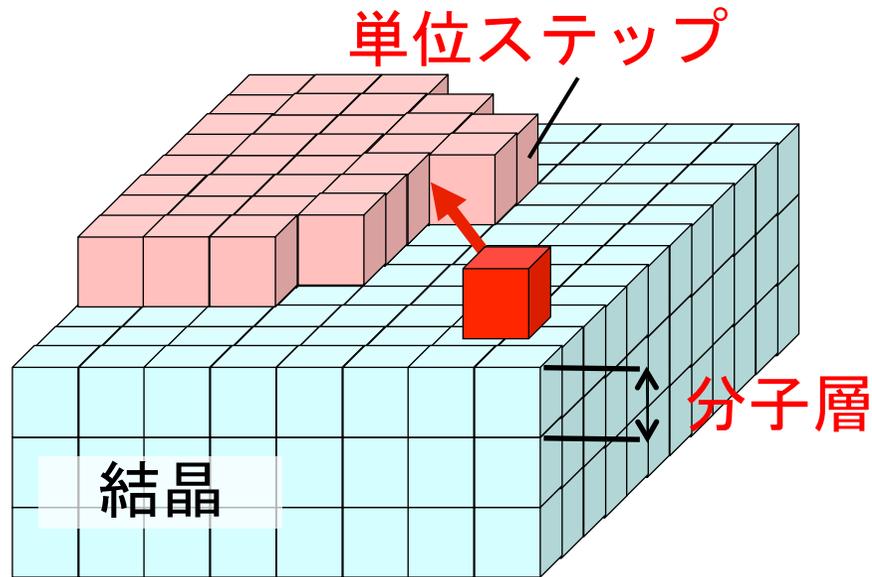


結晶パターン形成

3次元パターン解析、擾乱  
パターン形成モデル  
界面形態不安定化モデル

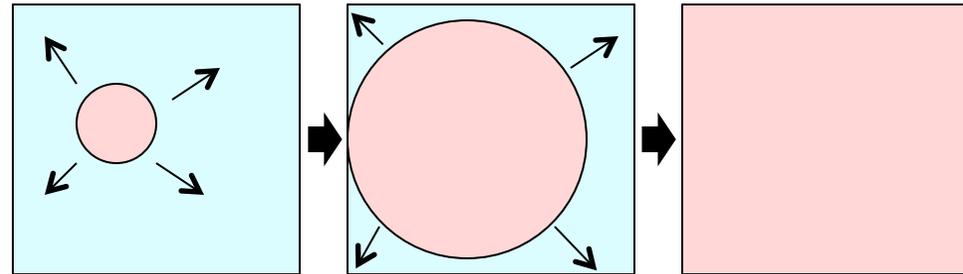
結晶成長その場観察実験  
微小重力利用  
理論モデル

# 結晶の層状成長



結晶は、積み木を組み合わせる様に成長します。

上から見ると...



青い結晶の表面で、分子が層を形成しています。

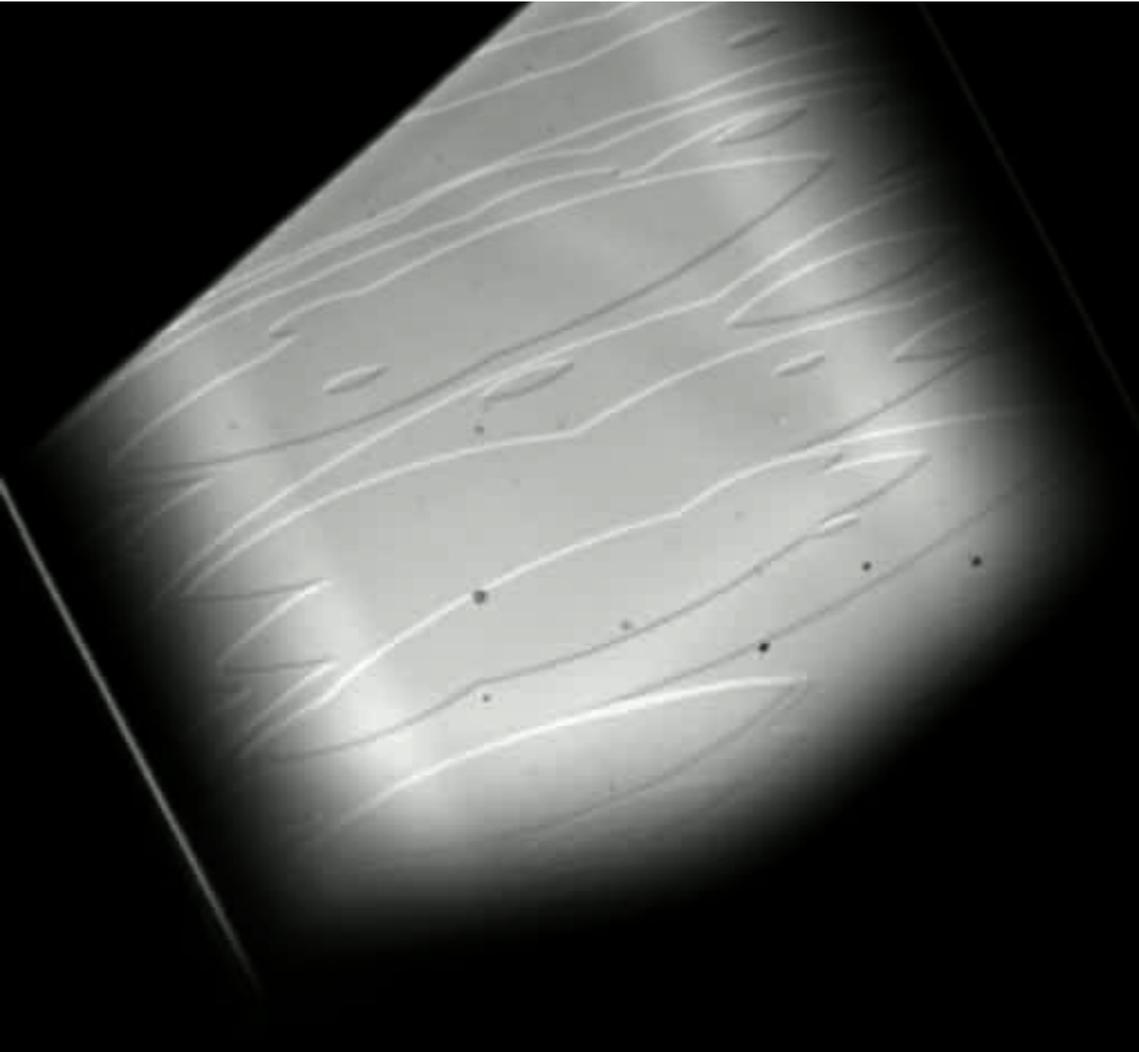
そして、環境相から新たにやって来た分子が単位ステップに取り込まれます。

➡ 結晶は一層ずつ層状に成長します。

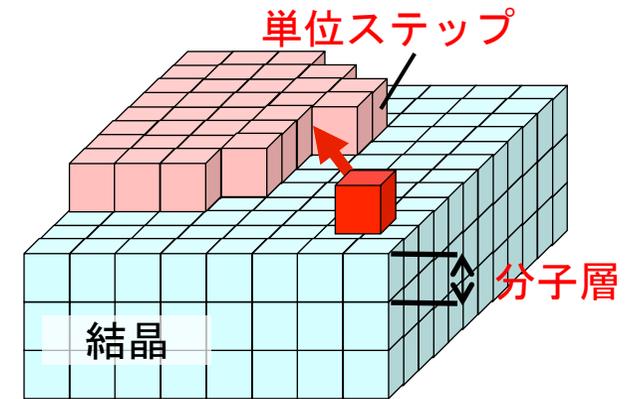
分子層の成長端は「単位ステップ」と呼ばれ、結晶成長において重要な役割を担います。

# タンパク質結晶表面上の単位ステップ(5.6nm高さ)のその場観察に初めて成功

成長しているタンパク質結晶 (リゾチーム正方晶系結晶 {110} 面)



タンパク質結晶が、**単位ステップ**を利用して**1分子層**ずつ成長している様子。



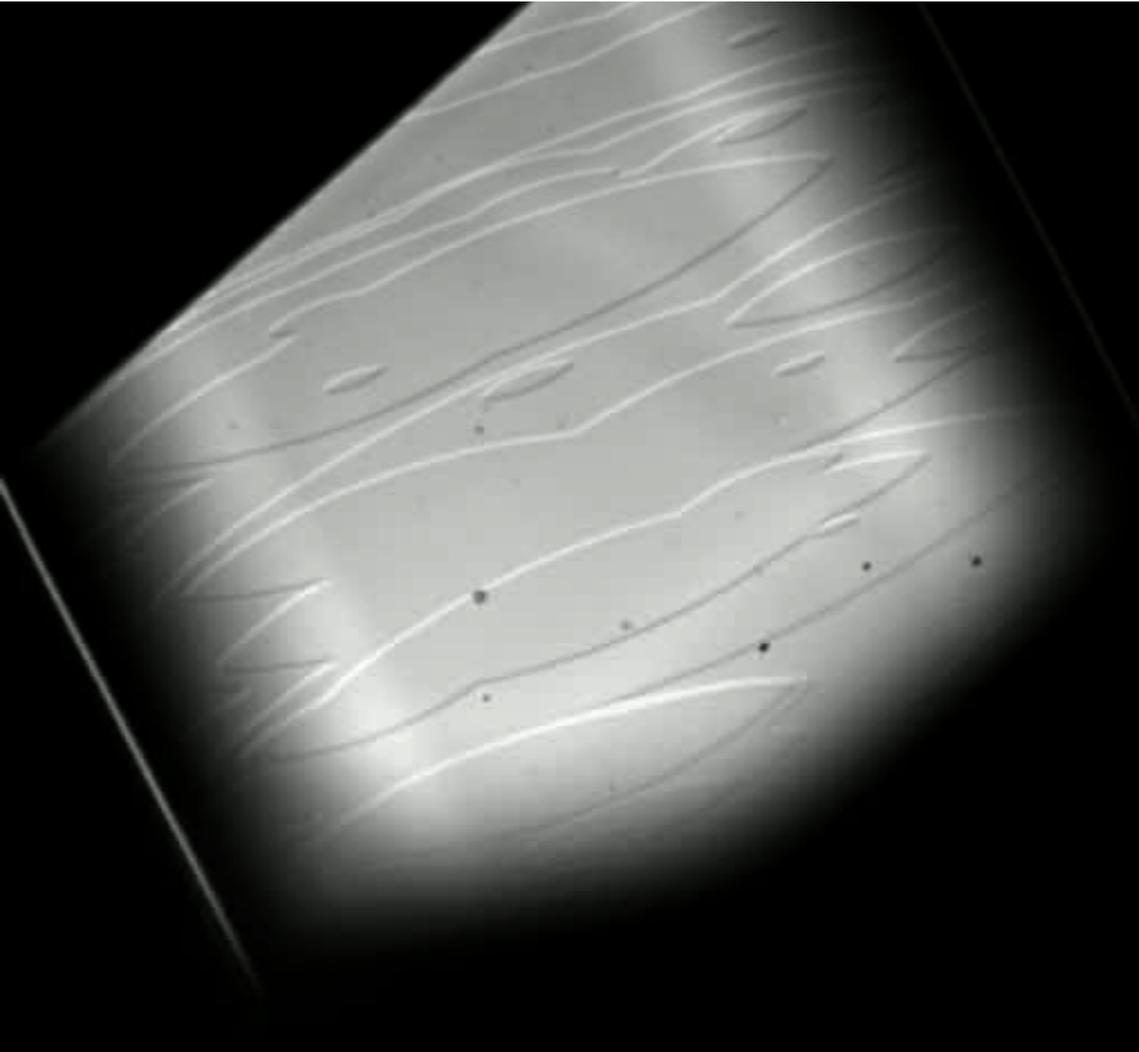
**高さ5.6nmの単位ステップ**が直接可視化できている。

**この画像はAFMではなく、光学顕微鏡で撮影された。**

# レーザー共焦点微分干渉顕微鏡

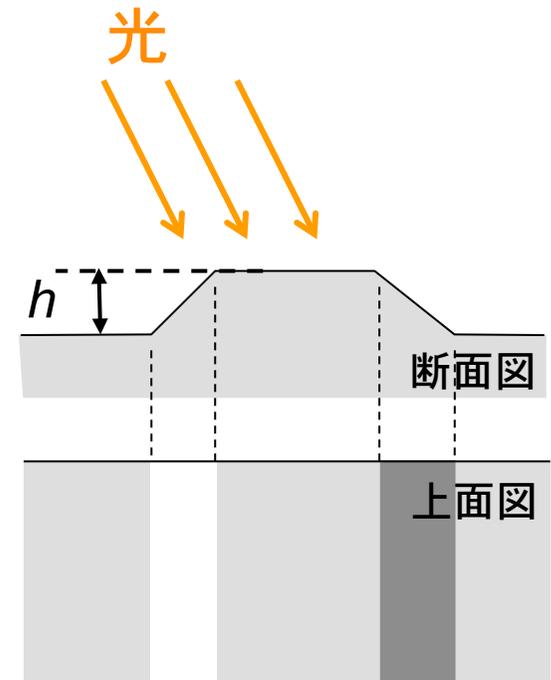
成長しているタンパク質結晶上の5.6nm高さの単位ステップ

(リゾチーム正方晶系結晶{110}面)



レーザー共焦点顕微鏡：  
強力なノイズ除去効果

微分干渉顕微鏡：  
3次元的なコントラスト



# *In situ* observation of the growth steps of a glucose isomerase crystal

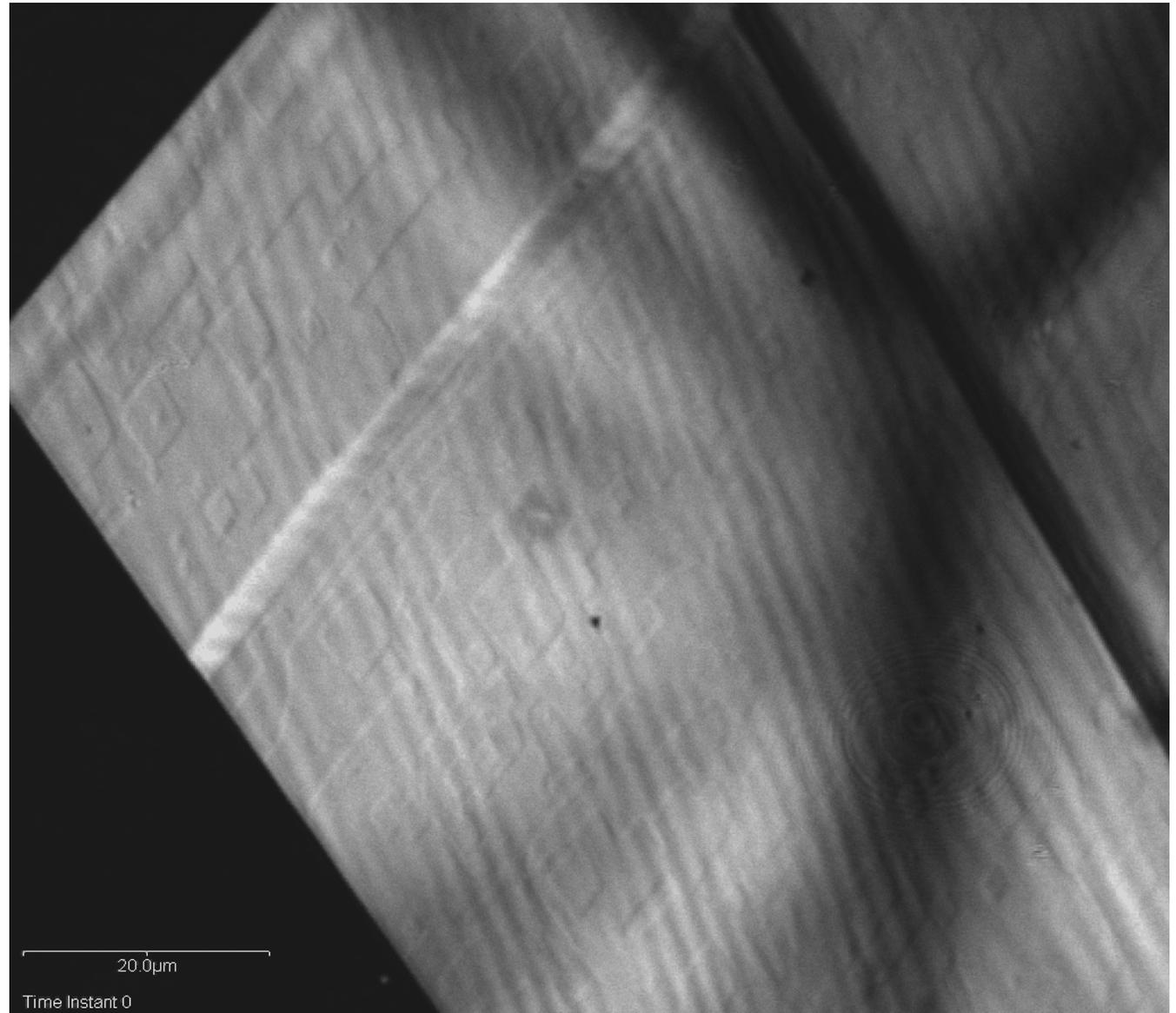
Protein conc.  
15.8mg/ml

2D nucleation  
and growth

Step height:  
6.9 nm

このような成長が  
実現するには2次  
元核形成が起こる  
ことが必須.

グルコースイソ  
メラーゼ結晶



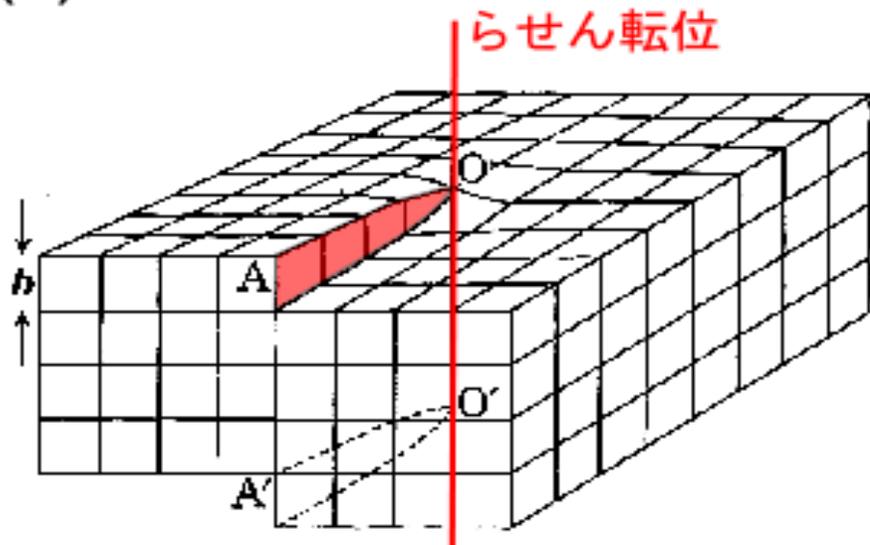
# うずまき成長

過冷却（過飽和）が小さいために，テラス上で2次元核が形成されない場合は？

他にステップ源がなければ結晶の成長は停止する。

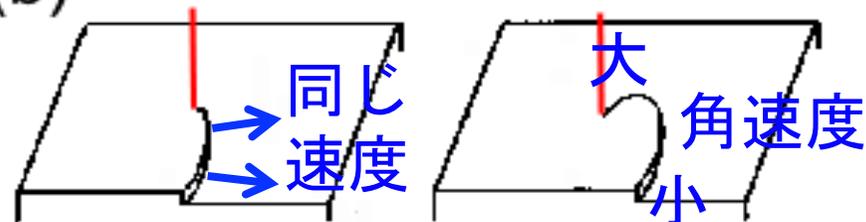
しかし，実際の結晶には多くのミス（格子欠陥）が存在

(a)



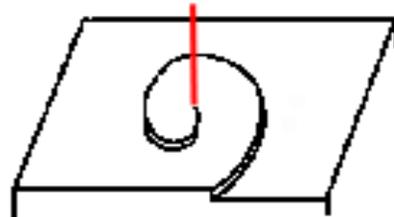
らせん転位は常にステップを供給

(b)



(A)

(B)



(C)

(D)

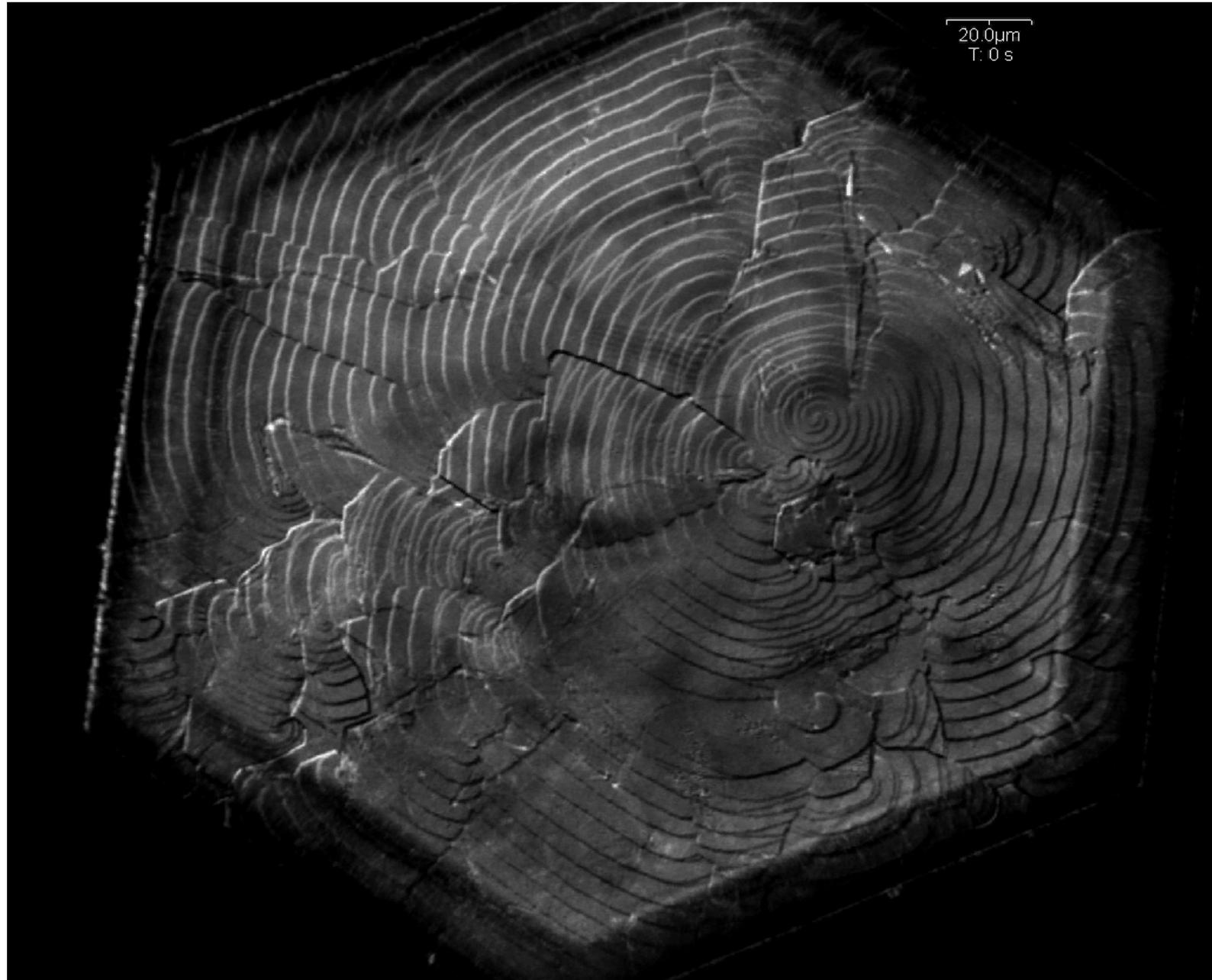
らせん転位による渦巻成長丘が発達する様子

# 渦巻成長ステップのその場観察

Lumasine  
synthetasec  
rystal

Step height:  
unknown

20  $\mu\text{m}$   
■



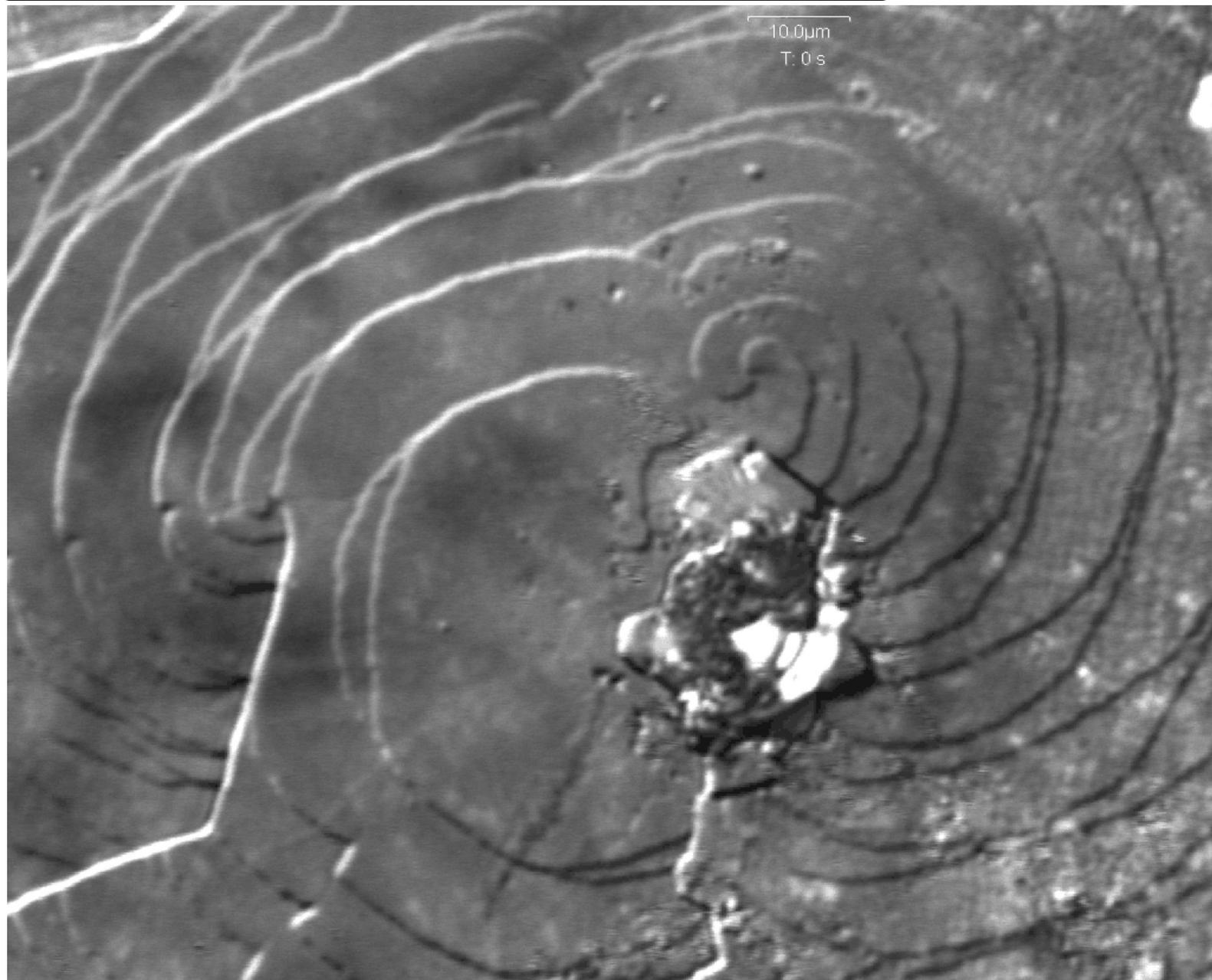
# 渦巻成長ステップのその場観察

Lumazine  
synthetasecr  
ystal

Two spiral  
dislocations  
with “same”  
signs

Step height:  
unknown

10  $\mu\text{m}$



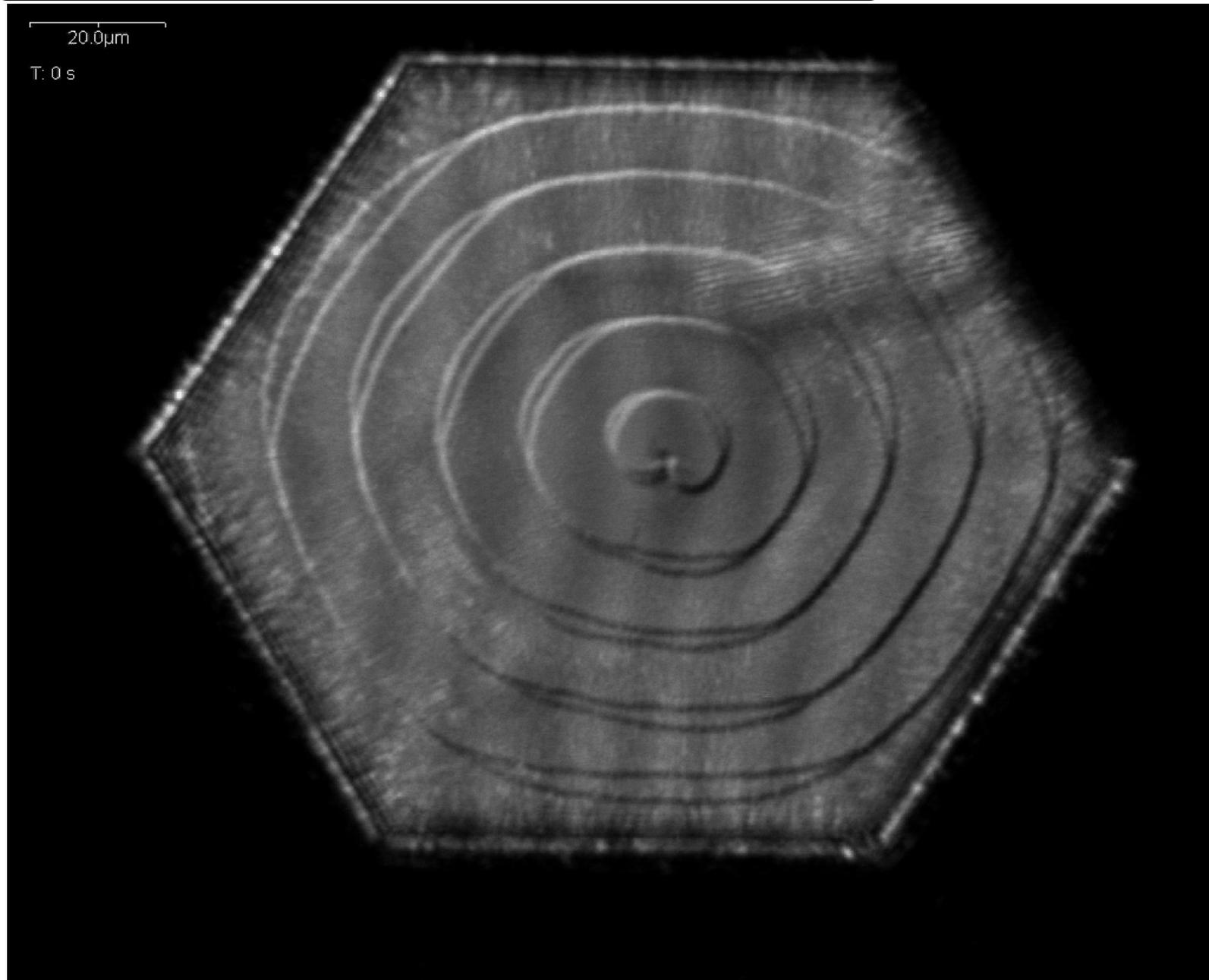
# 渦巻成長ステップのその場観察

Lumazine  
synthetasecr  
ystal

Two spiral  
dislocations  
with  
“opposite”  
signs

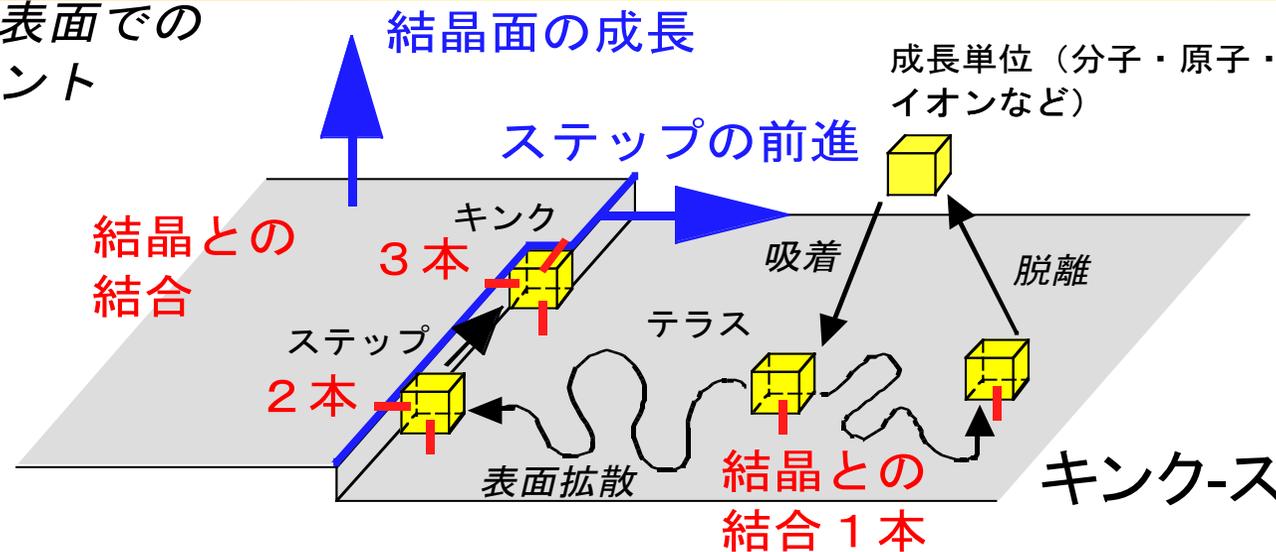
Step height:  
unknown

20  $\mu\text{m}$



# 氷結晶の表面ってどんなだろう？

結晶表面での  
イベント



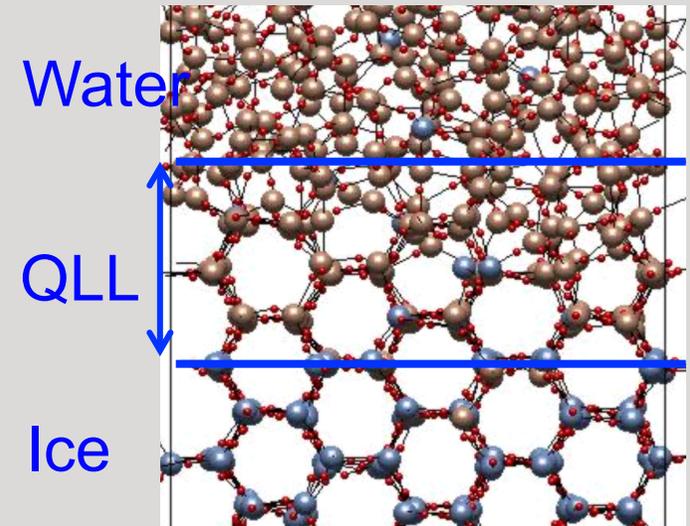
実は極最近まで、  
氷結晶表面の分子  
レベル観察は誰も  
できませんでした。

融点近傍では、氷結晶表面は疑似液体層  
(quasi liquid layer: QLL)と呼ばれる、液体と固  
体との中間の性質を示す層で覆われる。

この疑似液体層が氷結晶表面の直接観察を非  
常に困難にする。特に、走査型プローブ顕微鏡  
を用いた観察例はまだ報告されていない。

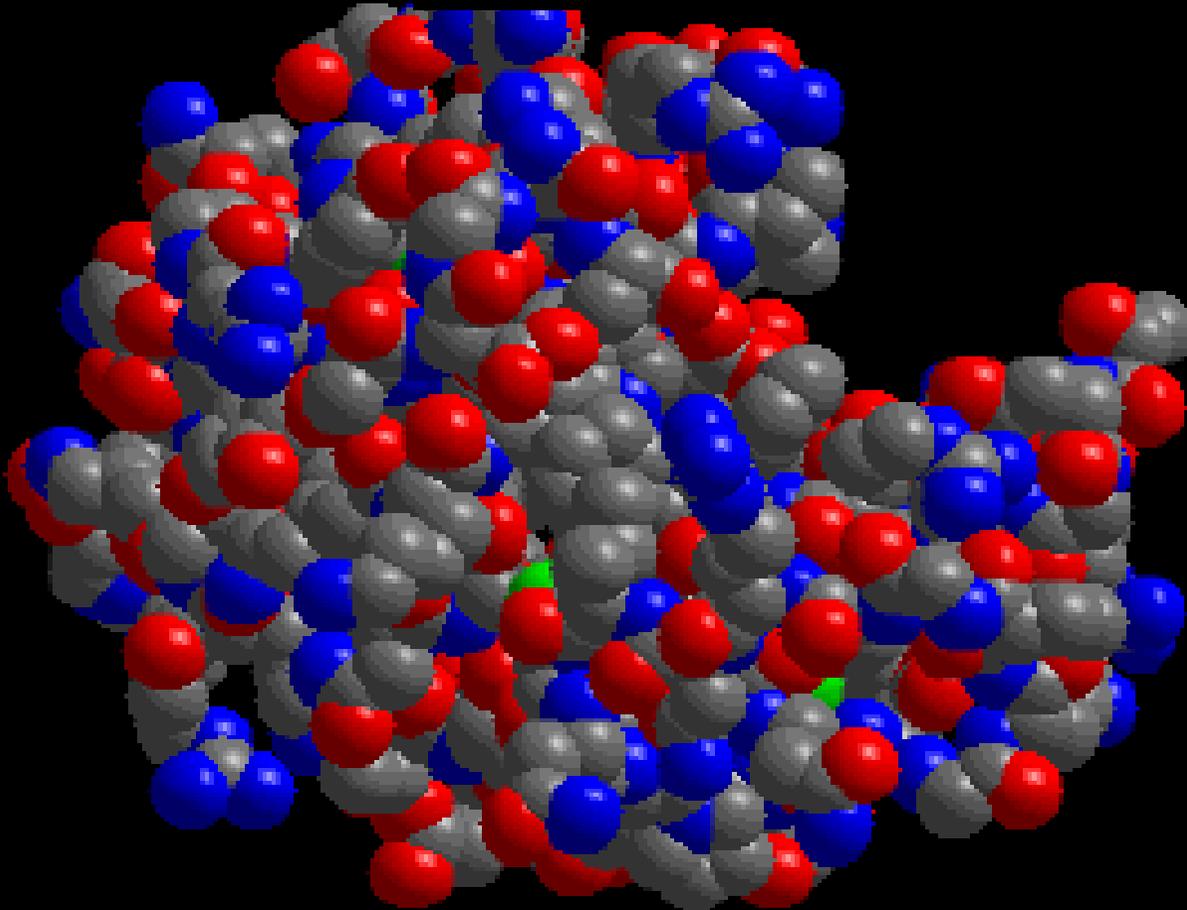
(Dr. Salvador Zepedaの博士論文のみ)。

==> 高分解光学顕微法が有望

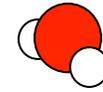


# 光学顕微鏡でどこまで見えるか！？

タンパク質分子: 3-10 nm



● C ● O ● N ● S



水分子:  
0.37 nm



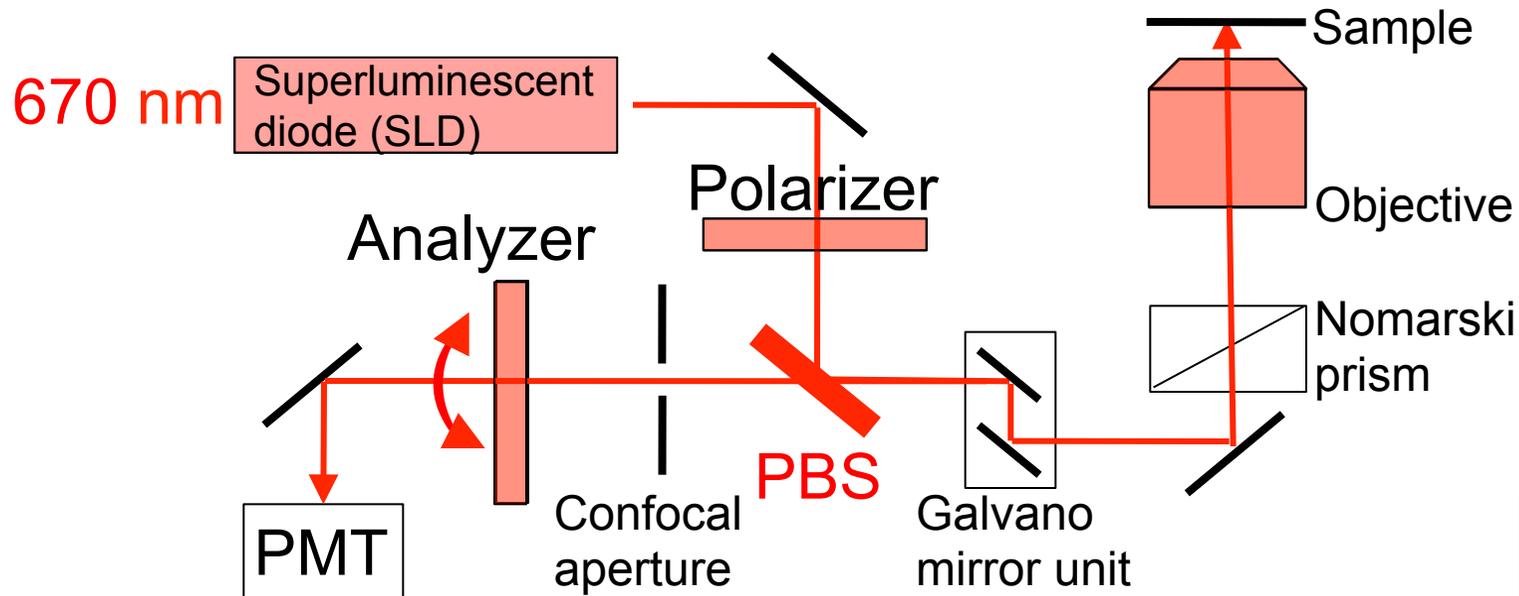
原子:  
0.1-0.3 nm



# 顕微鏡の改良・改造

LCM-DIM (Laser confocal microscopy combined with differential interference contrast microscopy)

G. Sasaki, et al., J. Crystal Growth, **262**, 536-542 (2004).



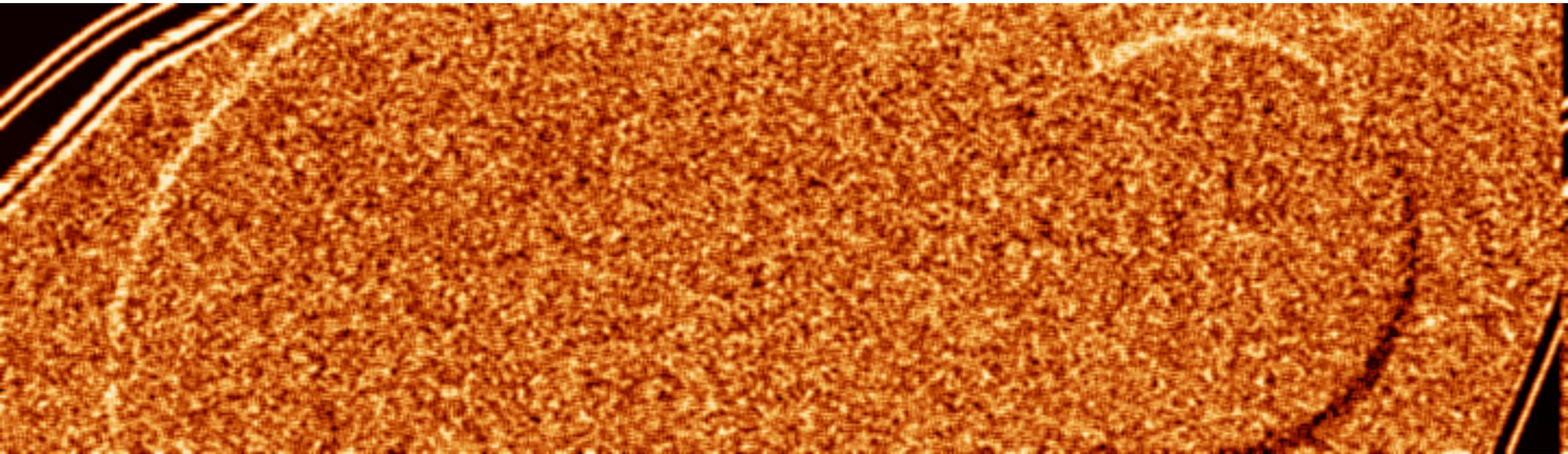
偏光特性(微分干渉コントラスト)の向上と干渉縞の除去

- ・偏光ビームスプリッター(PBS)の導入
- ・偏光子と検光子を, 配向した銀ナノ粒子を用いたタイプに変更
- ・低倍率対物レンズ(x10)の使用
- ・Superluminescent diode (可干渉長15  $\mu\text{m}$ )の導入

画像解析ソフトの開発(わずかなミスアラインメントの補正)

**プラス**  
高品質な  
氷単結晶  
をAgI基板  
上に成長  
させること  
に成功

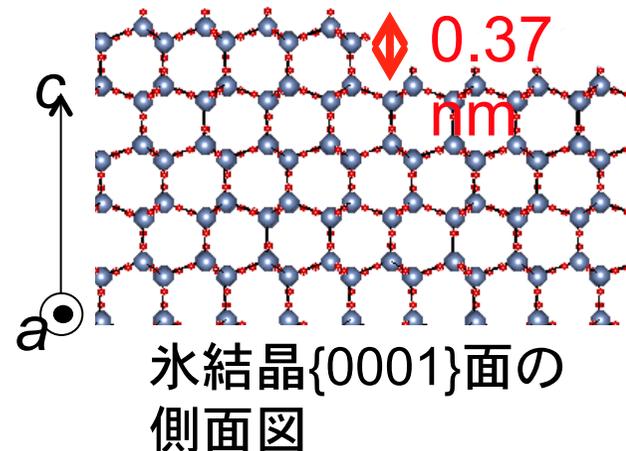
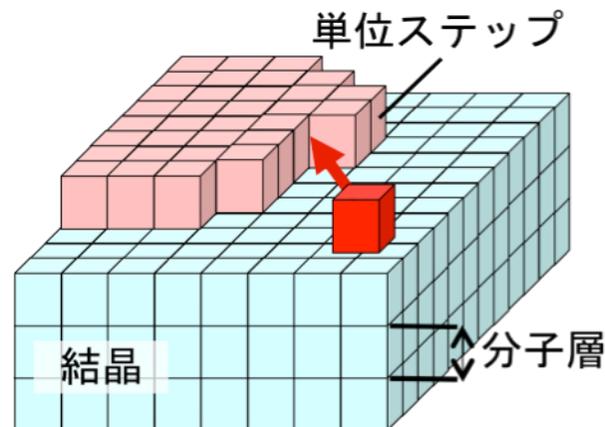
# 氷結晶の気相成長過程の分子レベル観察



— 20  $\mu\text{m}$  0.57 s/frame

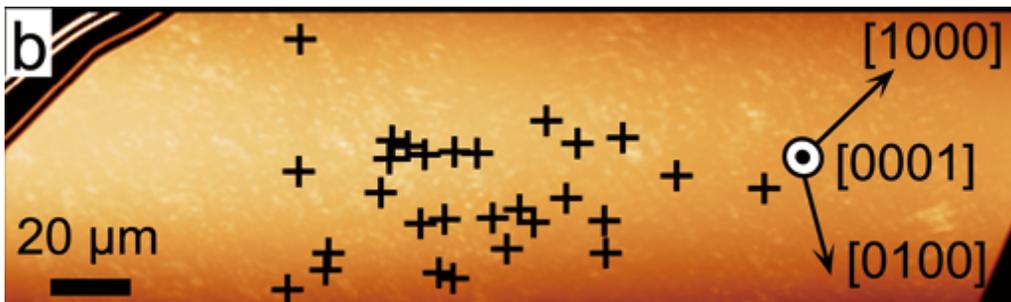
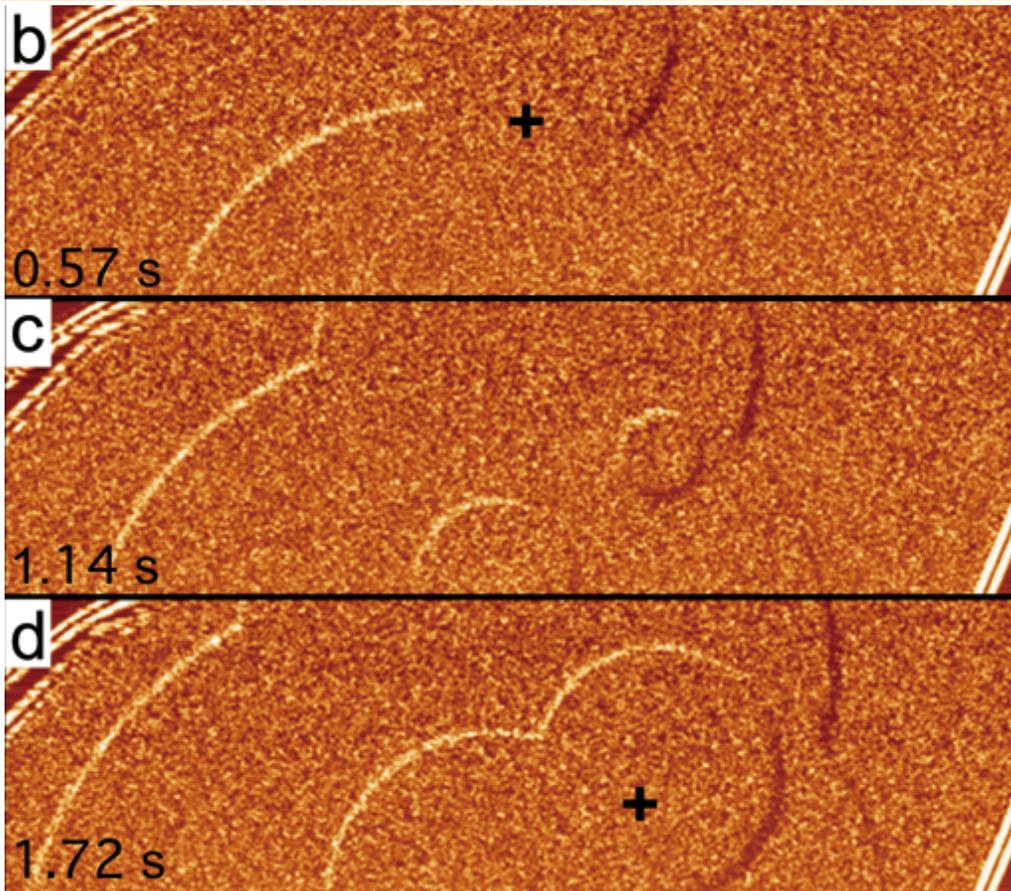
雪結晶は、1分子層ずつ成長する

雪結晶表面上で、  
一分子(0.37 nm高さ)  
の単位ステップを、直  
接観察することに初め  
て成功！



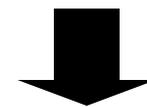
氷結晶{0001}面の  
側面図

# 2次元アイランドの合体



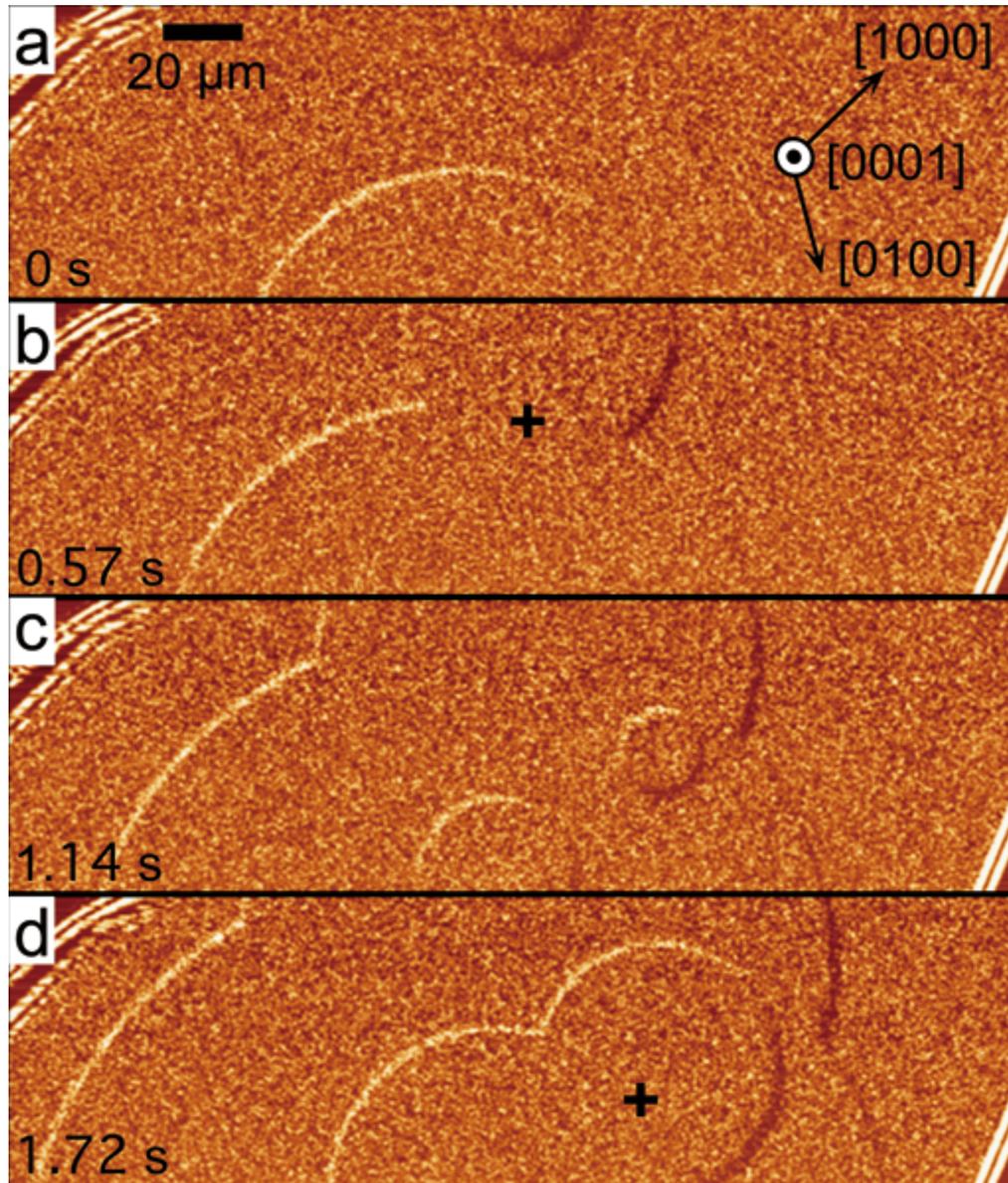
互いに隣り合う2次元アイランドが合体する際に、ステップのコントラストが完全に消滅した。

そのようなステップコントラストの消滅は、ベーサル面上のいたるところで頻繁に観察された。



我々は、最小のステップ高さを持つ「単位ステップ (0.37 nm高さ)」を観察出来た、ことを強く示唆する。

# 単位ステップであることを証明するには



次の2つの場合が考えられる:

(場合1)

空気-氷界面に存在する**全ての2次元島が可視化**出来た.

(場合2)

ある**臨界厚み $h_c$** よりも薄い2次元島は**可視化できな**かった.

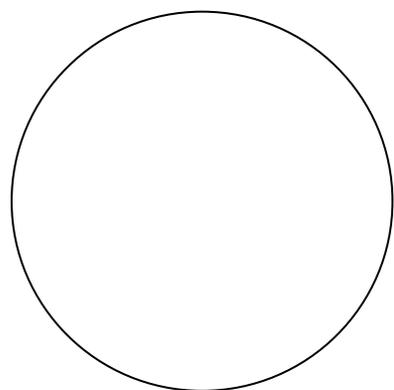
(場合1)

我々は**最小の厚みを持つ単位ステップ**を観察することが出来た

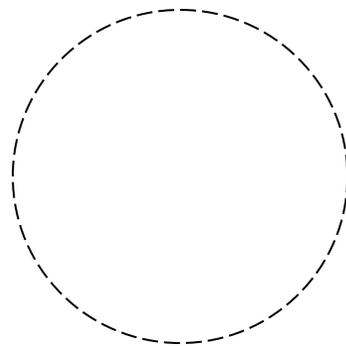
## 場合2

# 単位ステップ可視化の証明

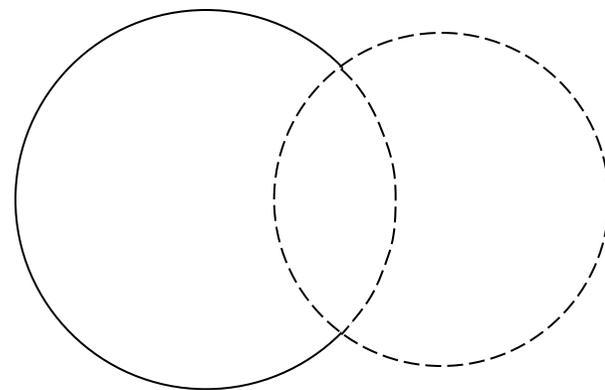
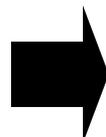
仮定: 高さが  $h \geq h_c$  であるステップは可視化できるが、  
高さが  $h' < h_c$  であるステップは可視化できない。  
( $h_c$ : 可視化のための臨界高さ)



見えるステップ

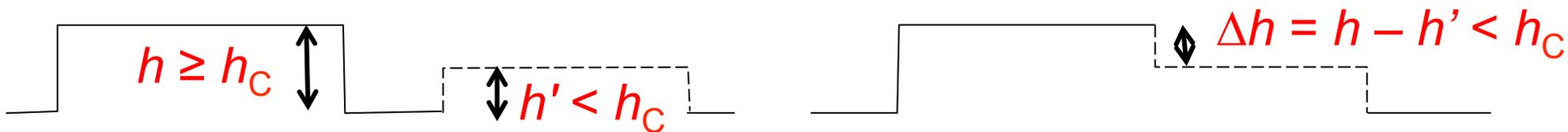


見えないステップ



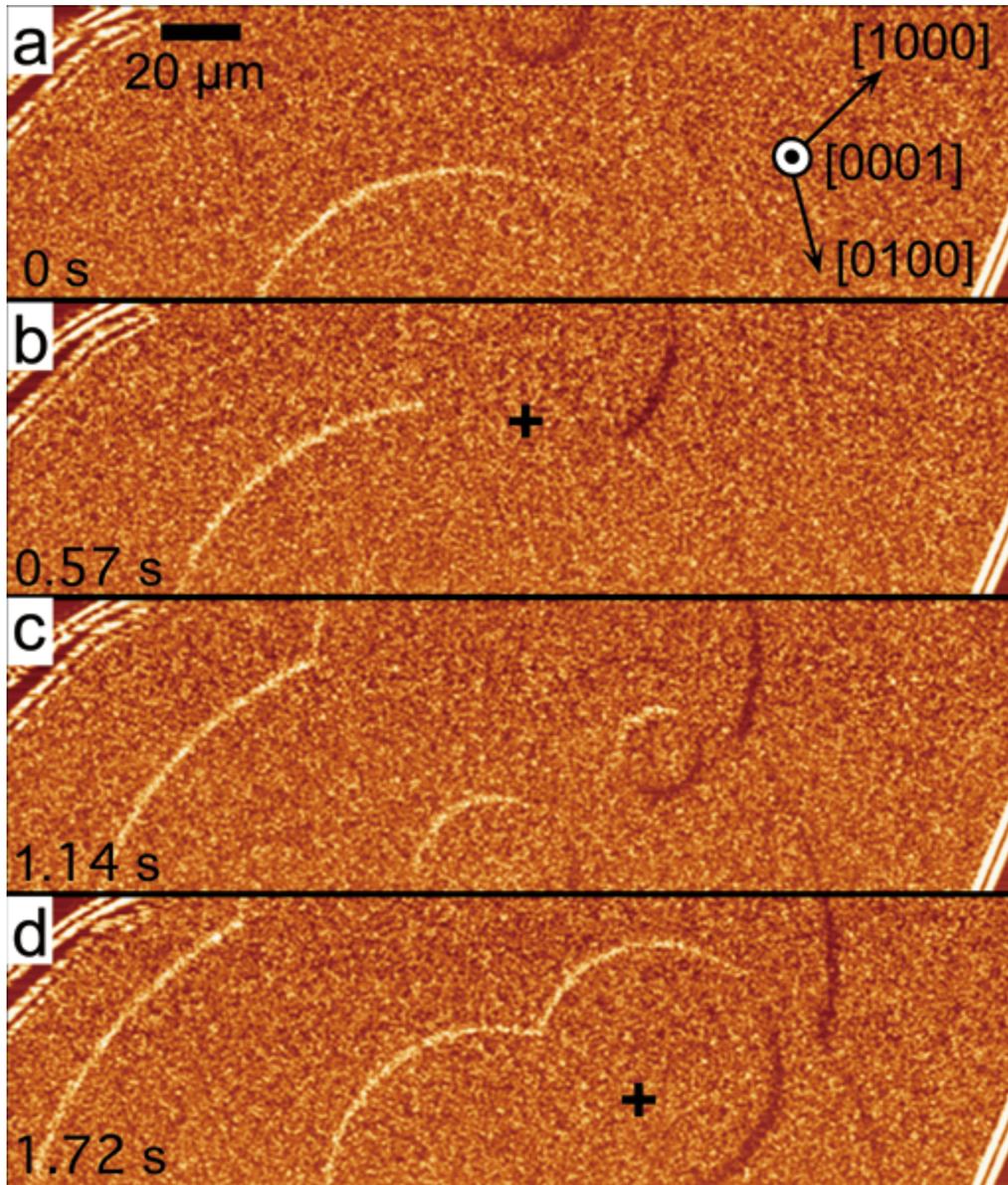
見えるステップ

見えないステップ

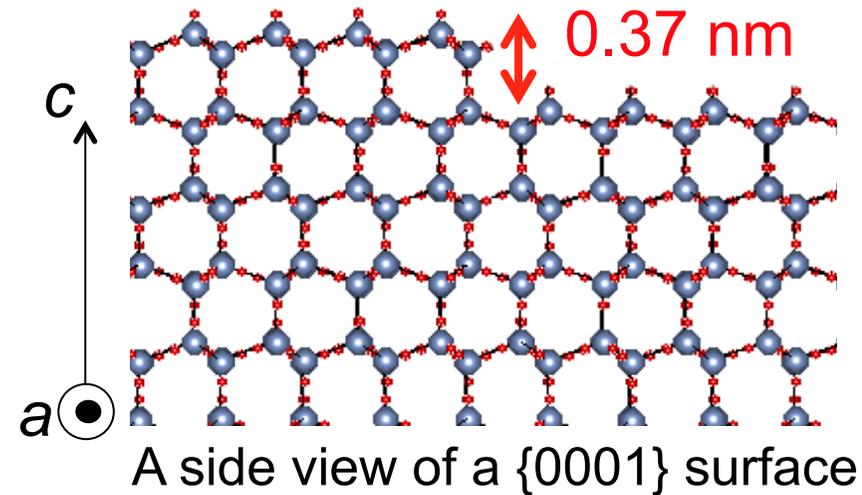


見えるステップと見えないステップが合体すると、見えるステップの一部が見えなくなる現象が、必ず発生せねばならない。しかし、そのような現象には全くであったことがないため、単位ステップを可視化出来たと言える。

# ベーサル面の単位ステップ



気相成長するベーサル面上において、0.37 nm高さの単位ステップを、光学顕微法を用いてその場観察することに初めて成功した。



# 光学顕微法

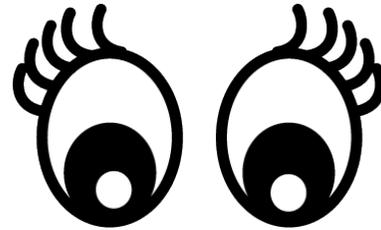
光学顕微法は非常に古いが、かつ**最新**の顕微技術

縦方向の検出分解能には物理的制限がない:

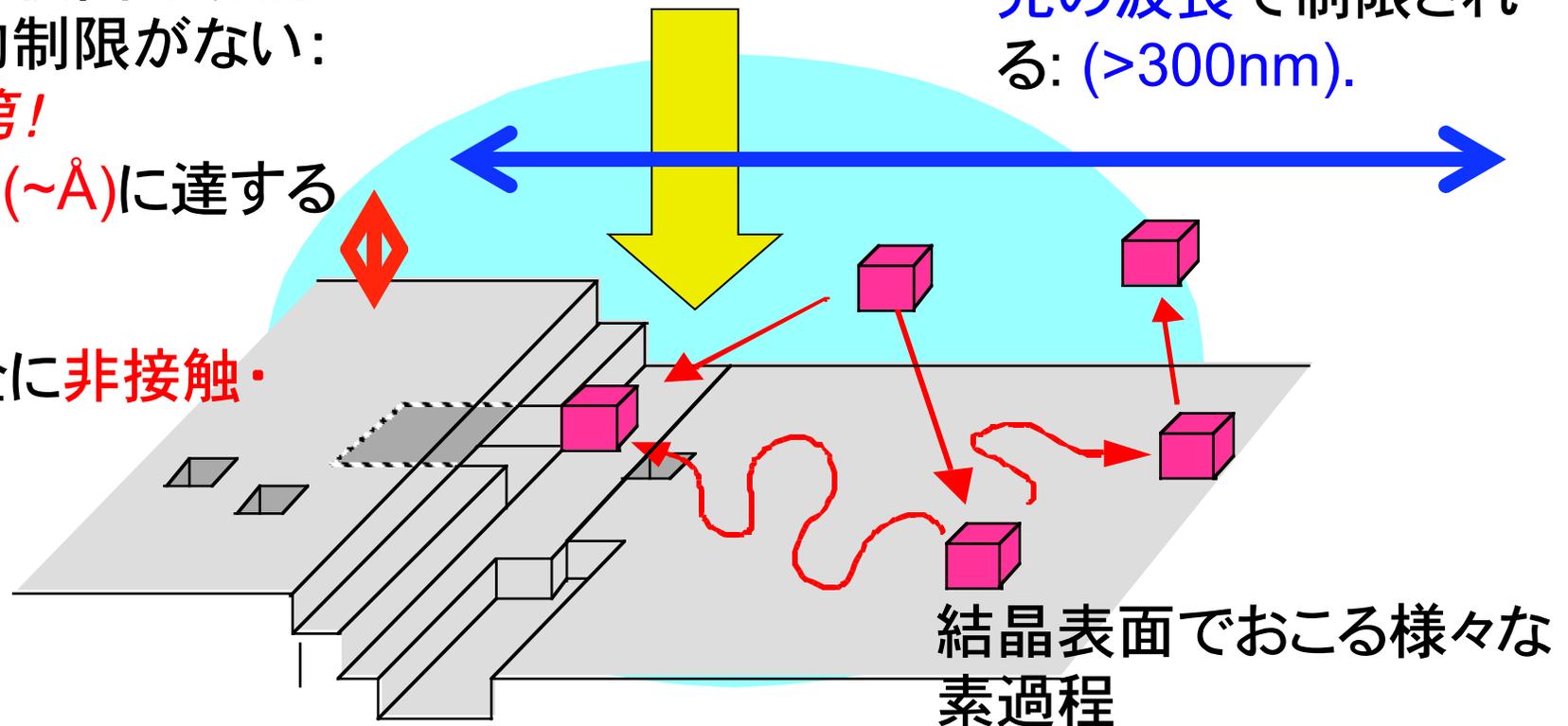
**工夫次第!**

原子高さ( $\sim \text{\AA}$ )に達する

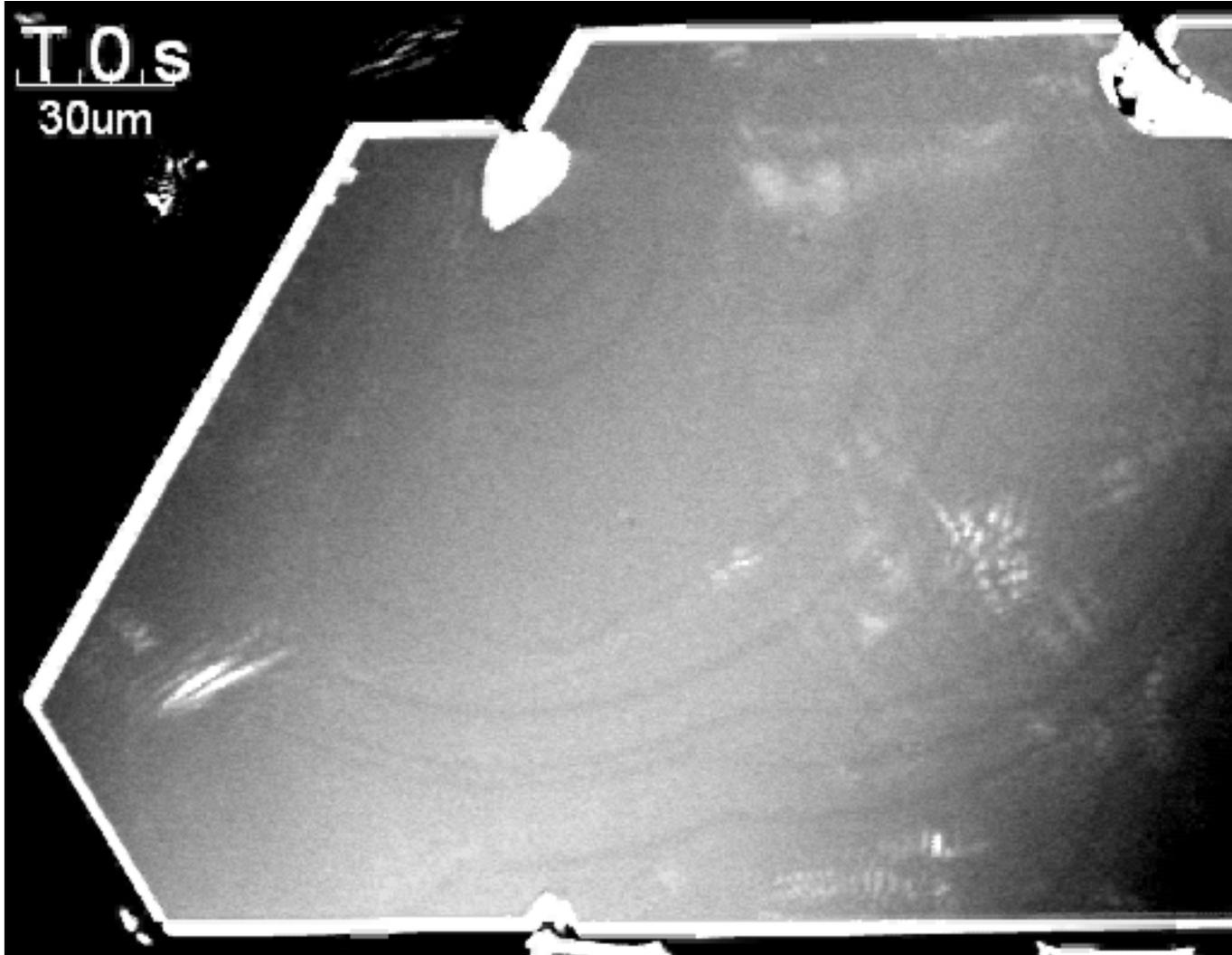
かつ完全に**非接触・非破壊**



横方向の分解能は、光の波長で制限される: ( $> 300\text{nm}$ ).

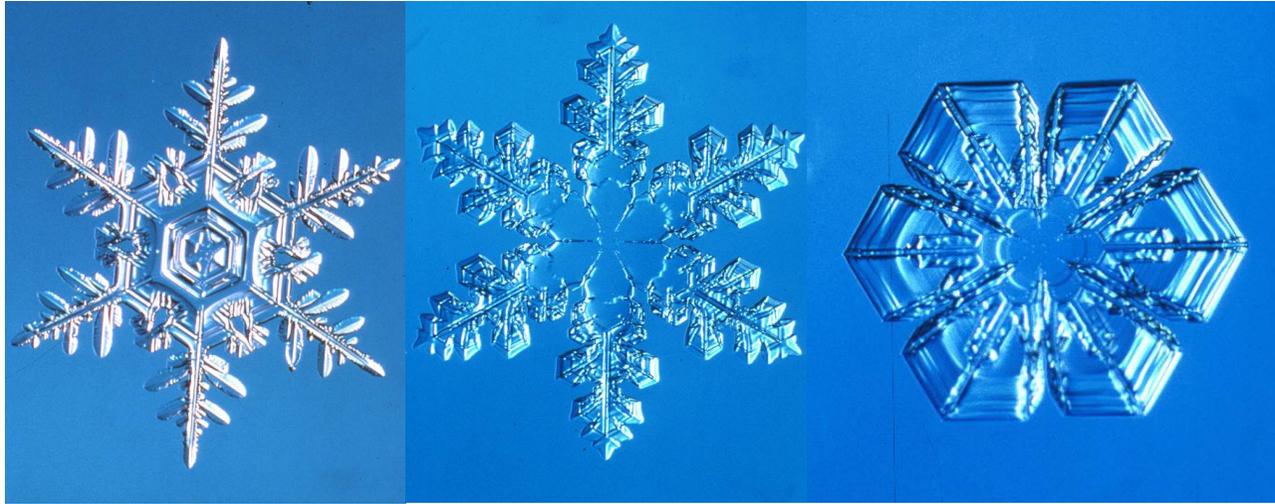


# ベーサル面：複合的な成長



渦巻成長,  
ダスト粒子による  
不均一核成長,  
2次元核成長  
が混在

# 雪や氷について全く新次元の研究が可能

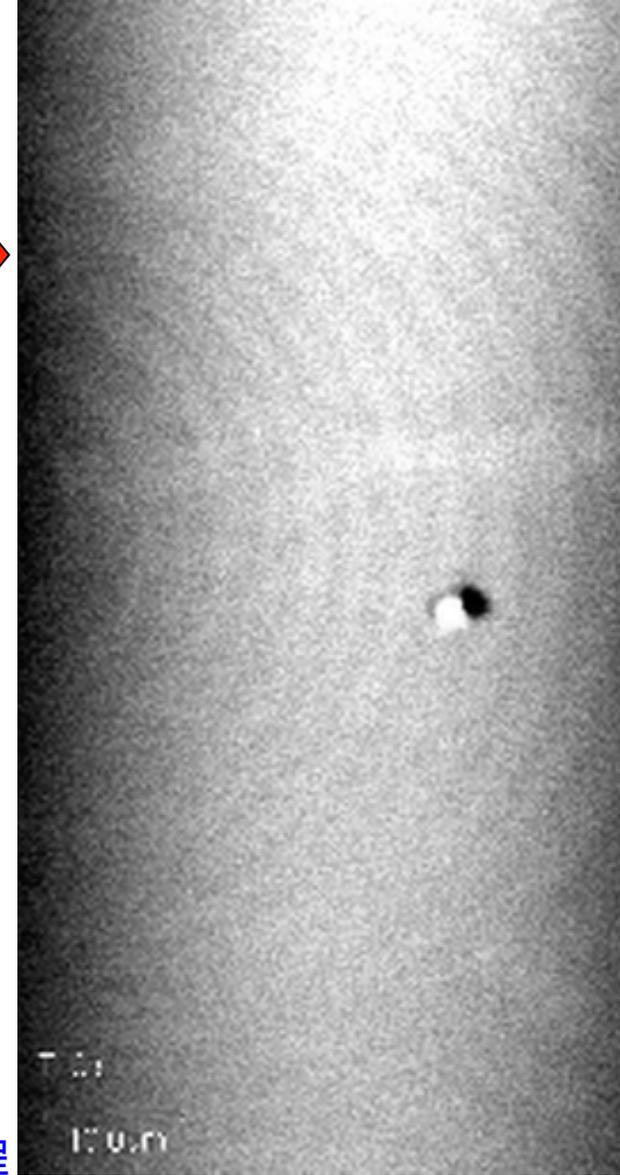


雪・氷の世界では、これまで**結晶の形や厚み**の変化について、多くの観察がなされて来た。

しかしながら、高分解光学系を用いた**分子レベルの光学その場観察**は、新次元の研究を可能にする。雪や氷の**永年の謎**に迫る。

➡ 表面融解に伴う**疑似液体層**の発生や  
サーマル**ラフニング**

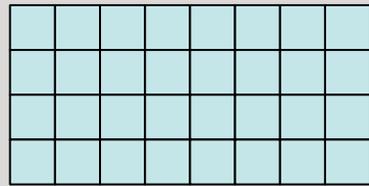
ベーサル面上の渦巻成長丘の**蒸発過程**



# ラフニングと表面融解

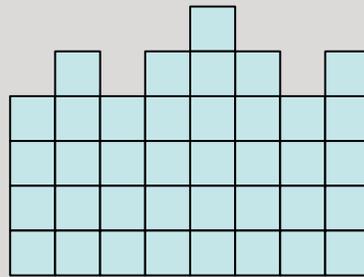
氷結晶は0°C以下の温度で成長する。しかし、**融点直下で成長**するため、その成長過程はSi結晶の様に、**超高温状態**にある。

超高温下では、自由エネルギーの利得を得るために( $G=H-TS$ )、エントロピーが増大し、融点以下の温度で、**結晶表面がラフ化**(**サーマル・ラフニング**)したり、**融解(表面融解)**する。



平らな表面

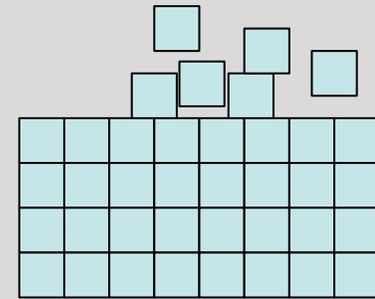
温度  
<



**サーマル・ラフニング**

(分子は格子点に有り)

温度  
<

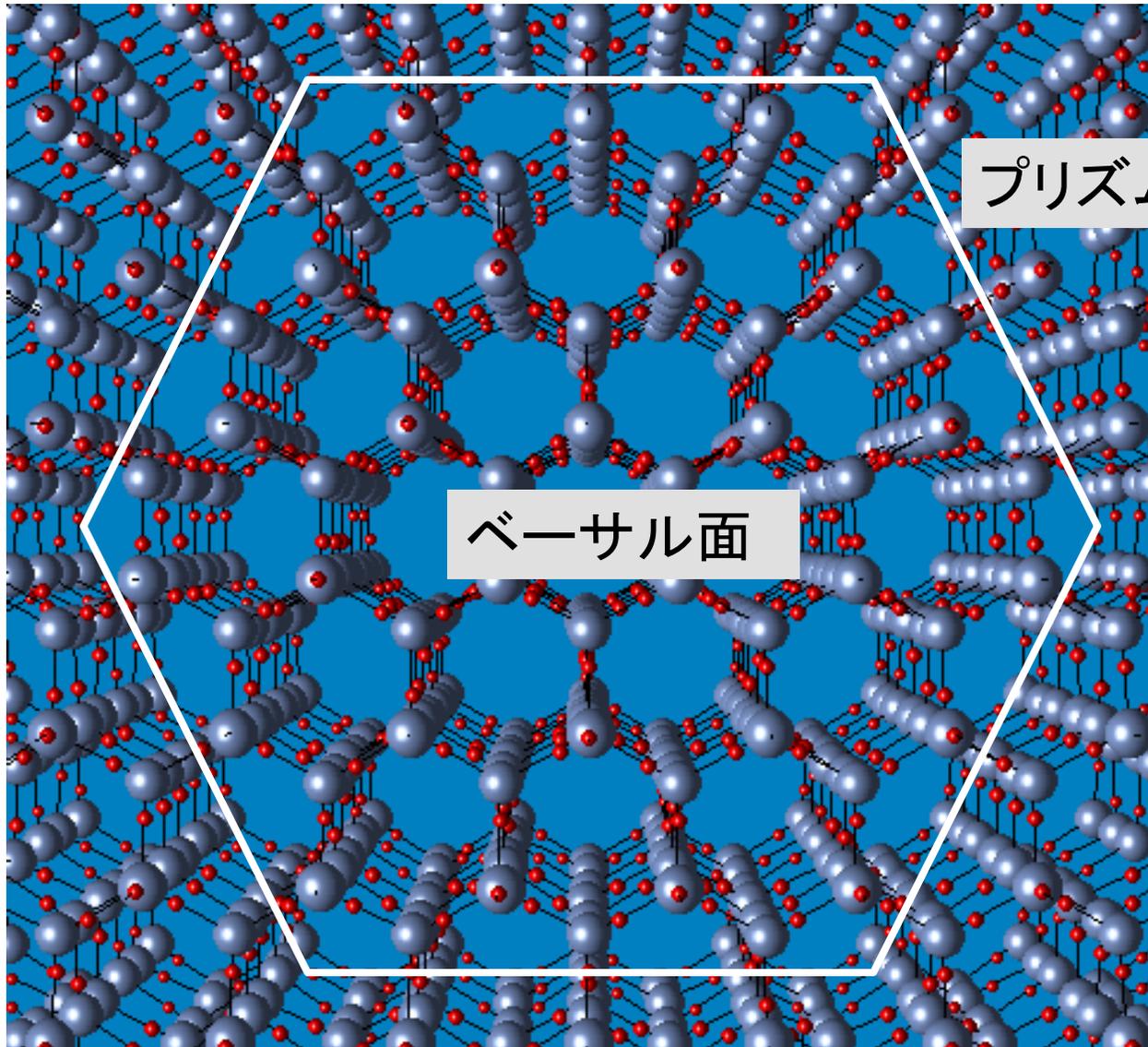


**表面融解**

(分子は格子点から移動)

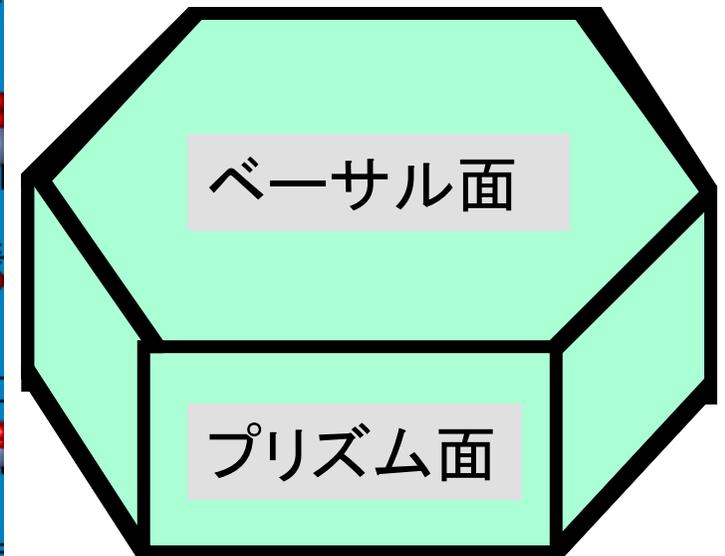
しかし、これまでこれらの過程を誰も可視化できなかった。  
→ 光学顕微鏡で可視化に挑戦。

# ベーサル面とプリズム面



プリズム面

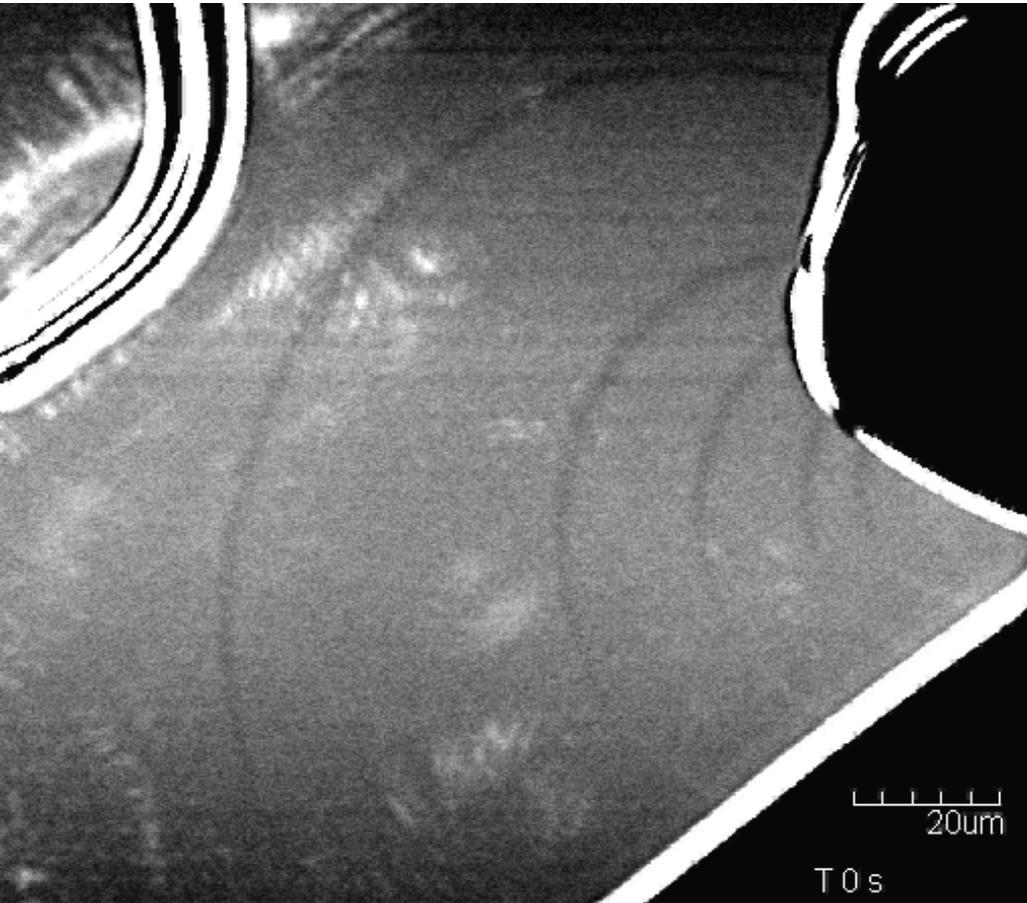
ベーサル面



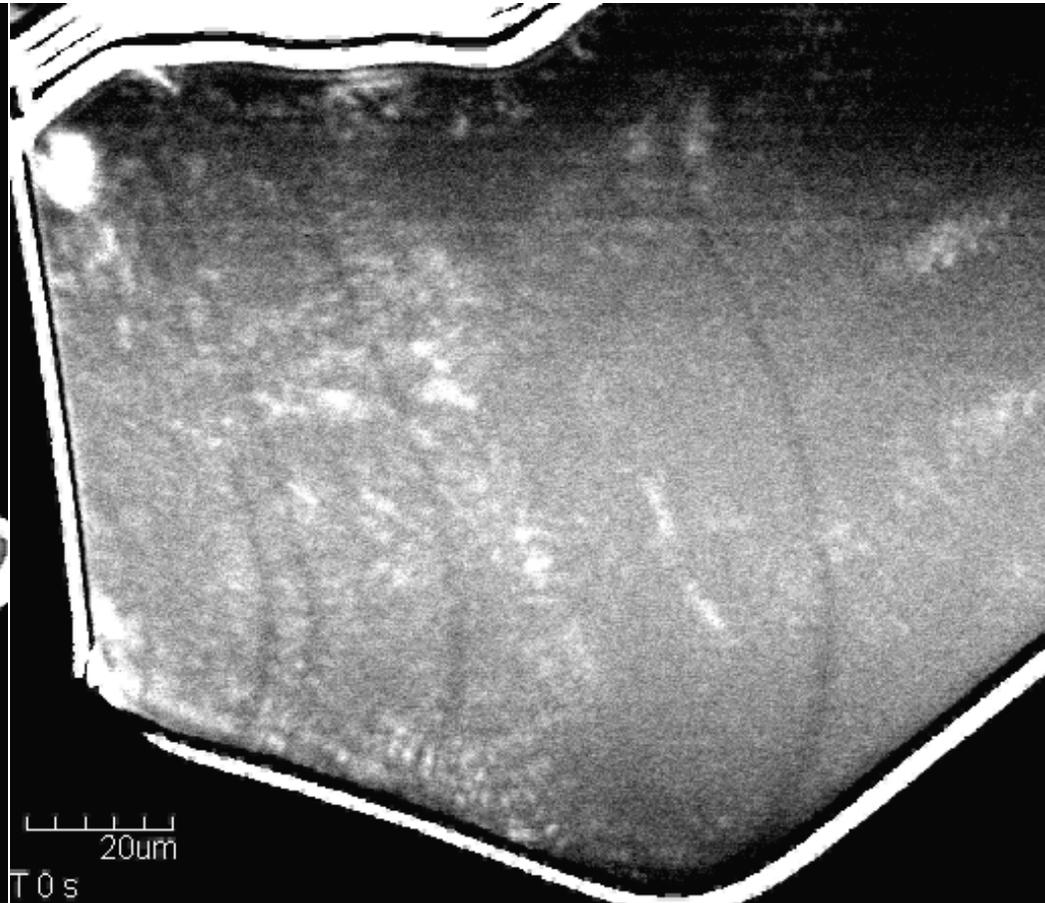
ベーサル面

プリズム面

# 結果



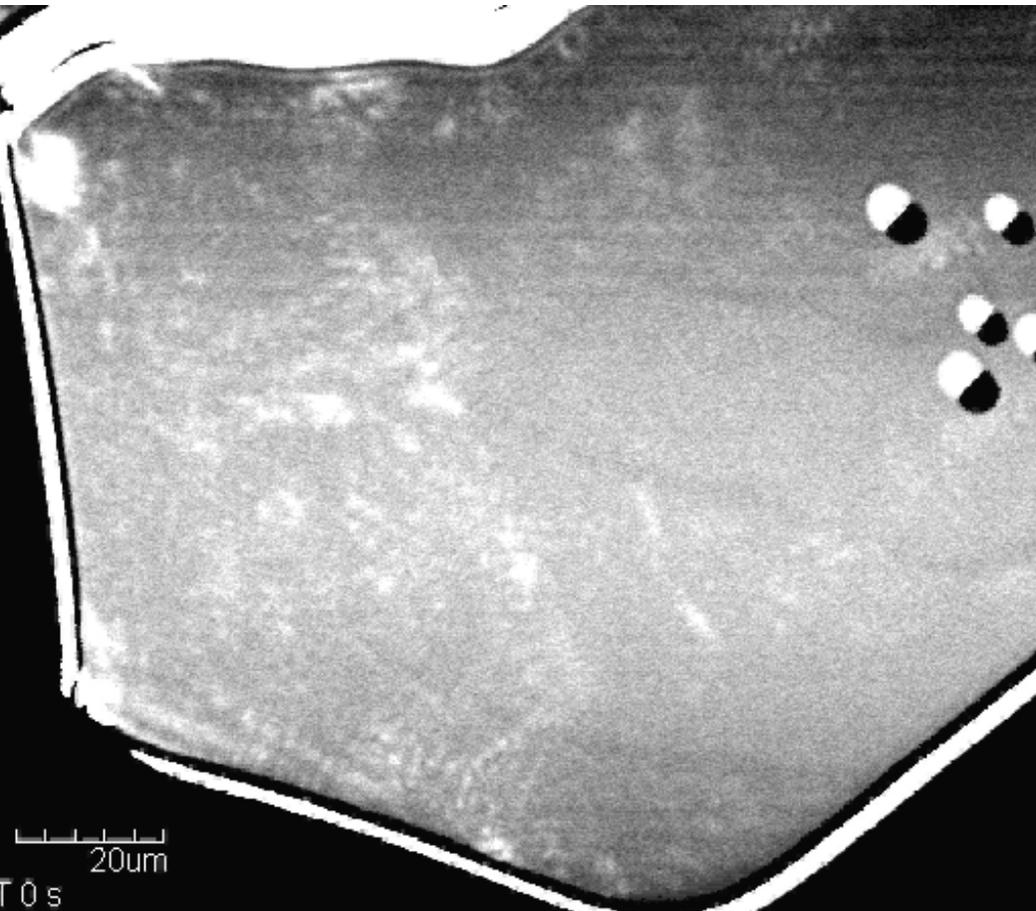
At -1.7°C



At -0.6°C

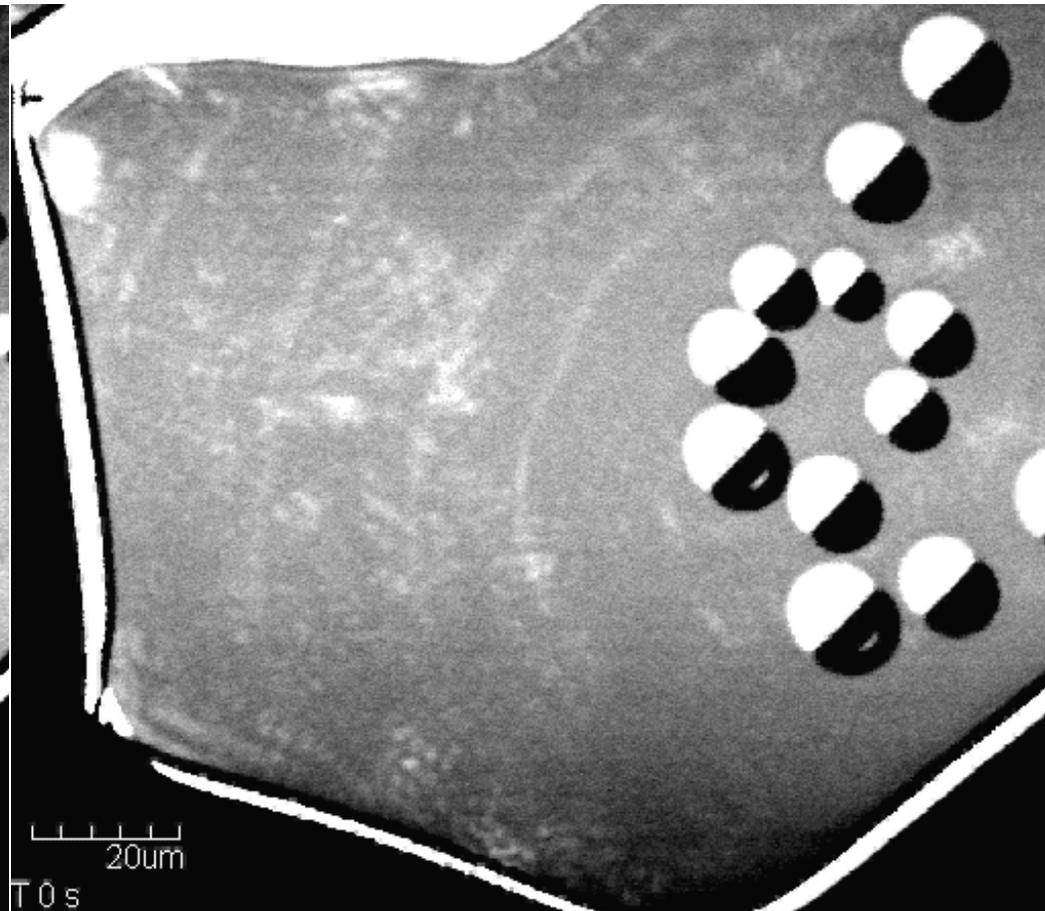
この温度領域では、まだ分子レベルで平坦なベーサル面と単位渦巻ステップが観察される。

# 液的の発生



At  $-0.4^{\circ}\text{C}$

突如丸い液的が発生した\*.\* 既にM. Elbaumらによる報告あり. *J. Crystal Growth*, **129** (1993) 491-505.

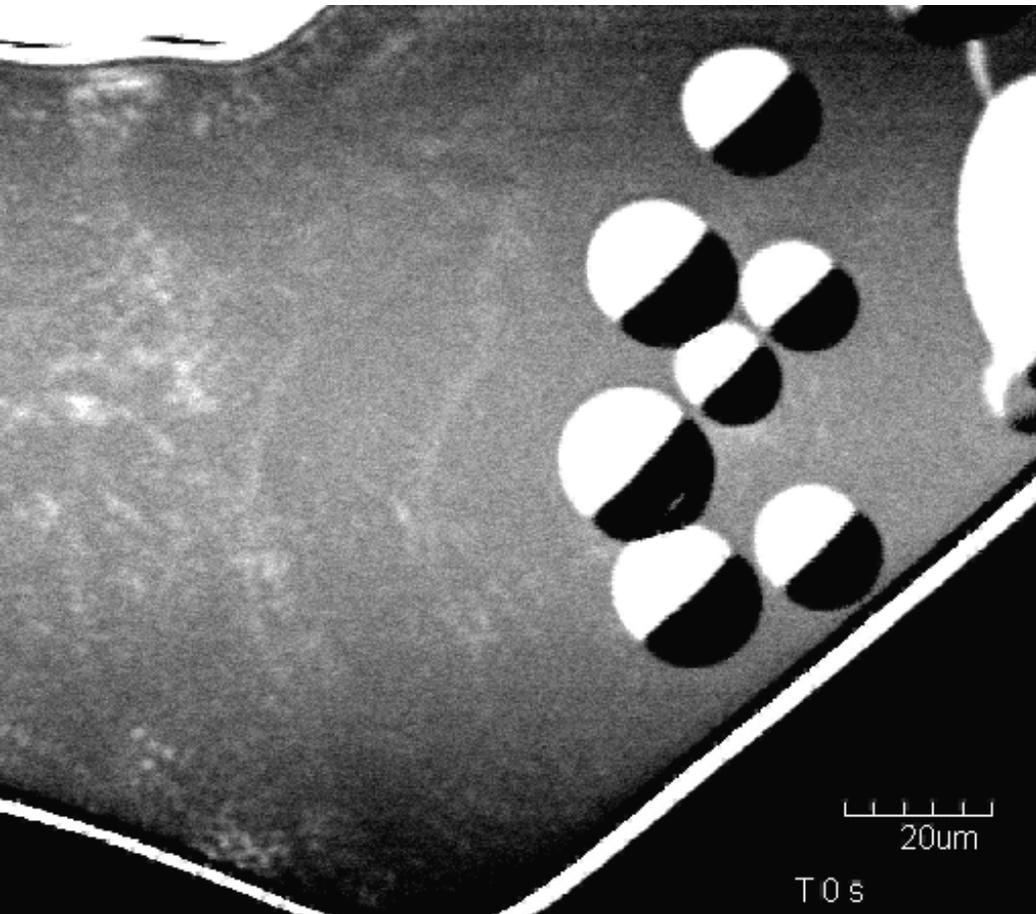


At  $-0.3^{\circ}\text{C}$

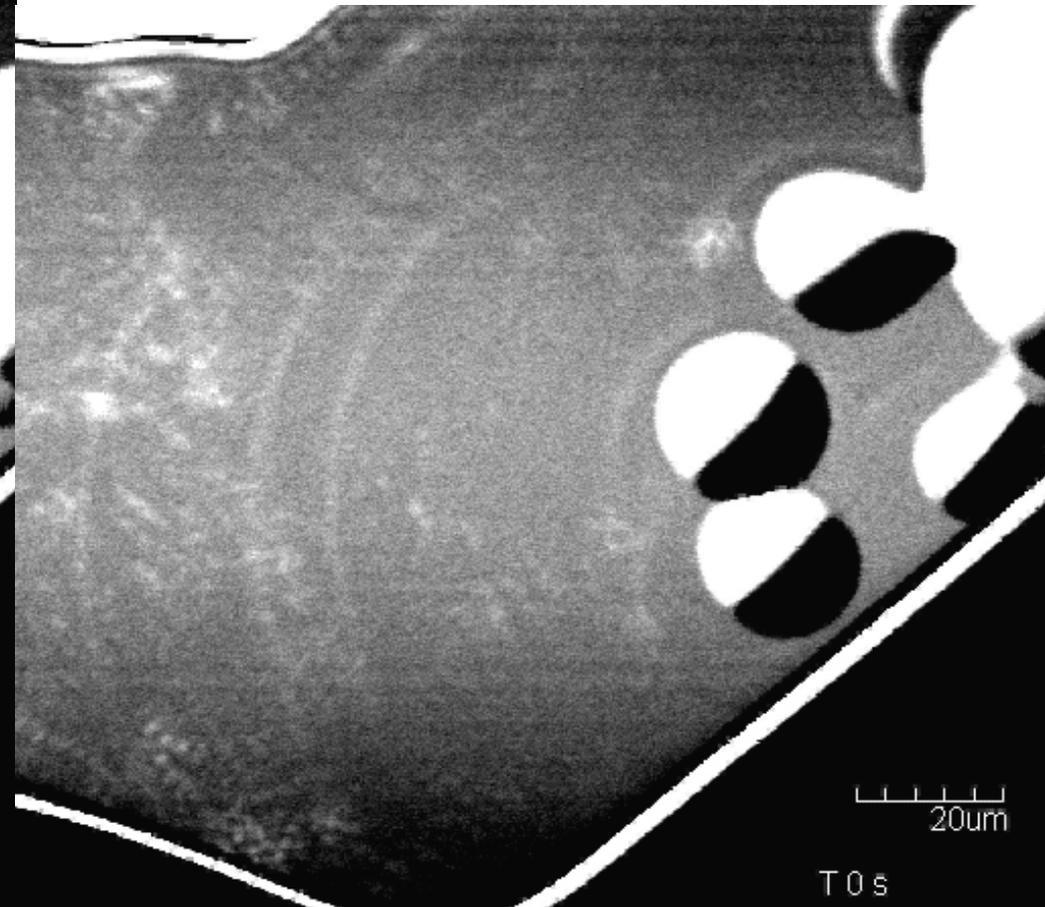
丸い液的はステップ源として働き、互いに合体した。

G. Sazaki, et al., *PNAS*, **109**, 1052-1055 (2012).

# バルク液体状液的 (BLD: Bulk-liquid like drops)



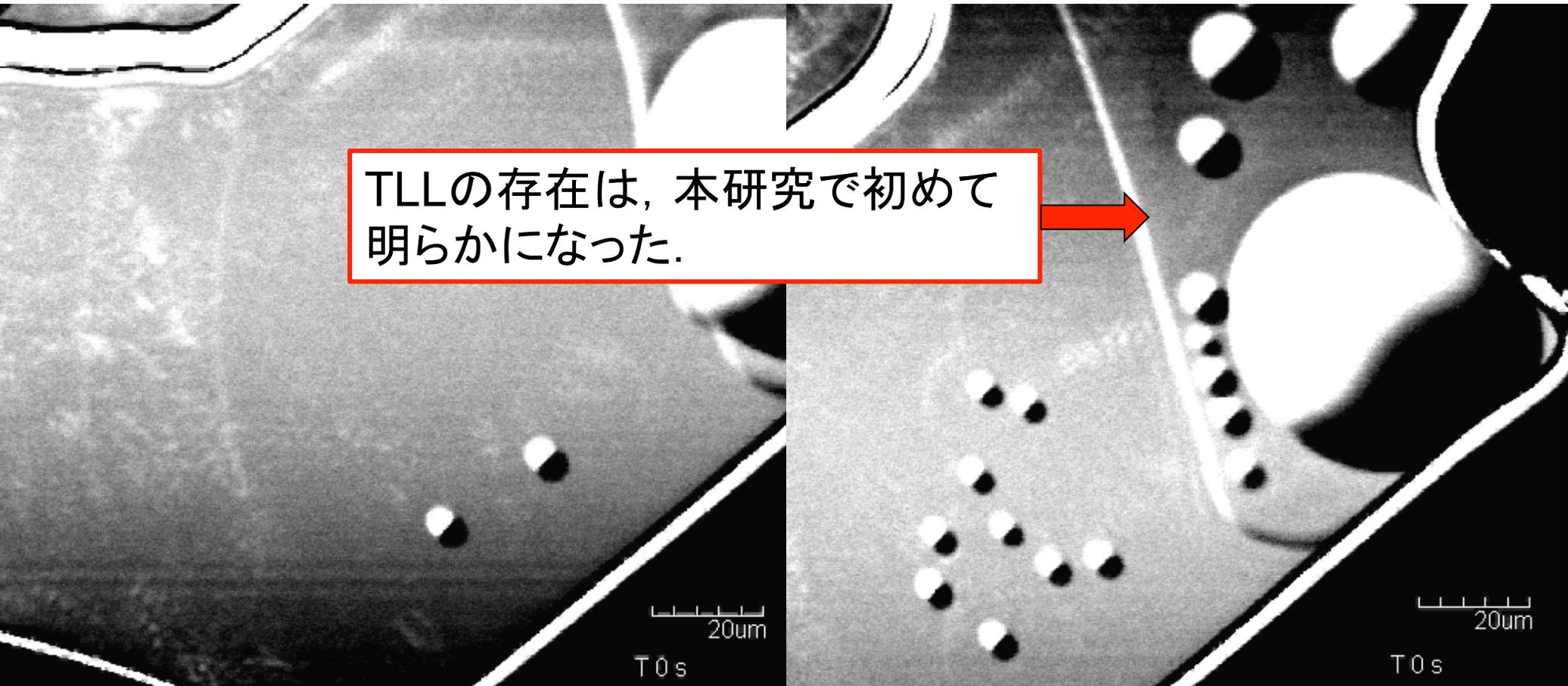
At  $-0.3^{\circ}\text{C}$



At  $-0.3^{\circ}\text{C}$

丸い液滴は、正に液滴のように合体を繰り返した。そこで、**バルク液体状液的 (BLD: bulk-liquid like drops)**と命名した。**なぜ移動するか**は不明。

# 薄液状層(TLL: Thin-liquid like layer)



TLLの存在は、本研究で初めて明らかになった。

At  $-0.2^{\circ}\text{C}$

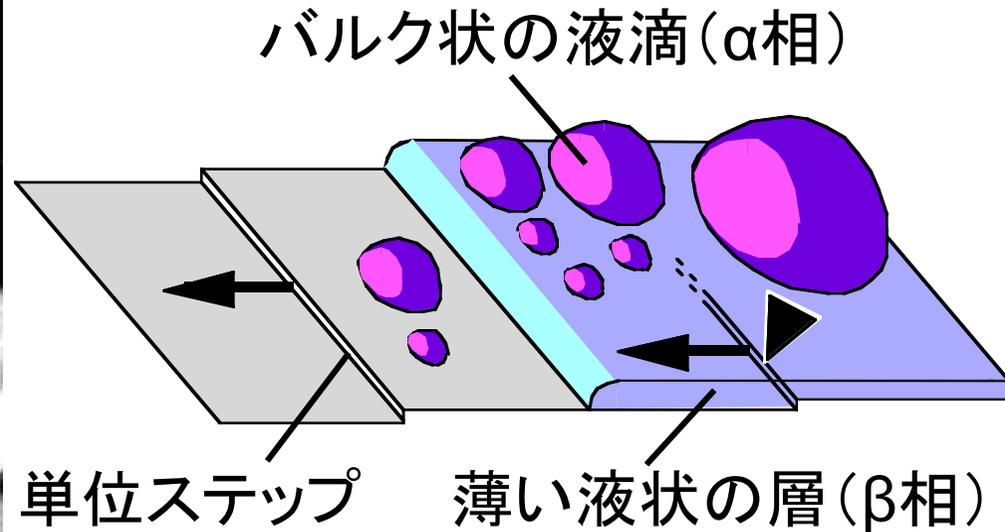
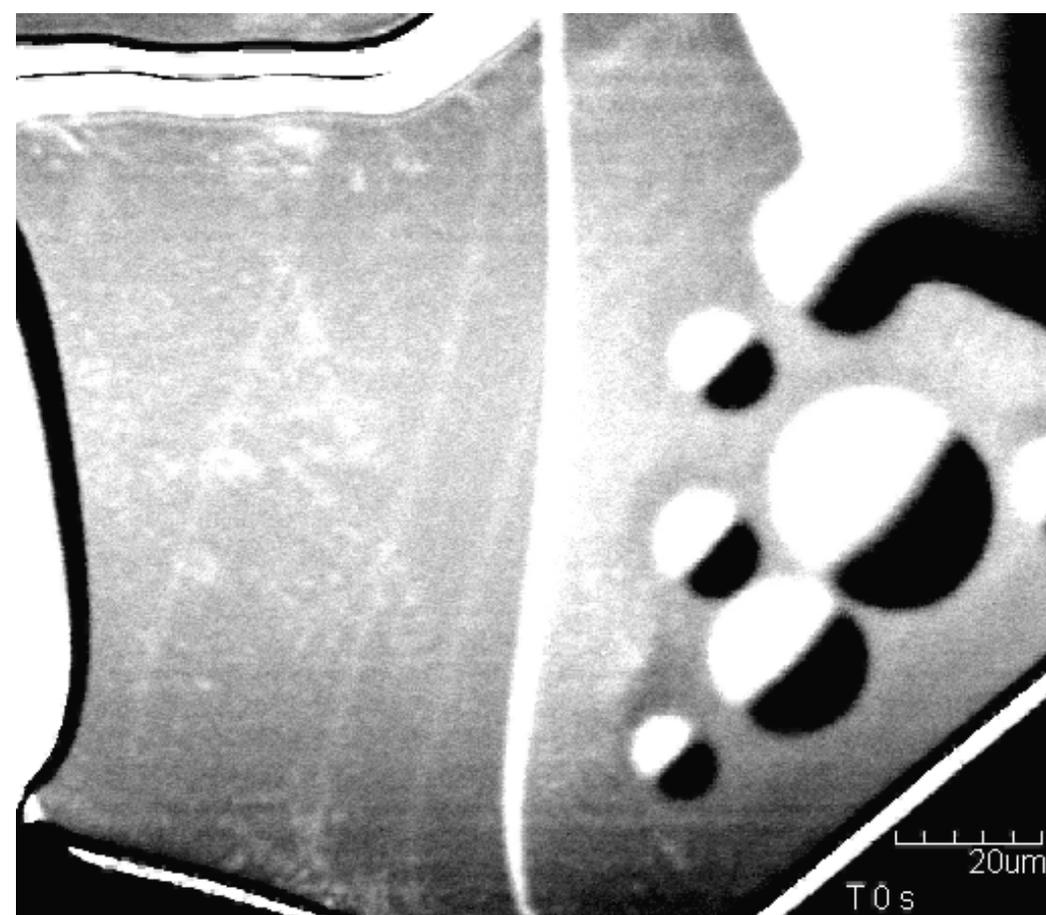
At  $-0.2^{\circ}\text{C}$

やがて異なる薄層が出現した。この層中でBLDは核形成した。

我々はこの薄層を(TLL: thin-liquid like layer)と命名。

G. Sazaki, et al., *PNAS*, **109**, 1052-1055 (2012).

# 氷結晶は成長と同時に融解する！



これまで予想: 1種類の表面液体相が一様に生成する.

実際: 2種類存在し, 不均一かつダイナミックに振る舞う.

At  $-0.1^{\circ}\text{C}$  2種類の疑似液体層 (QLLs)

水と油は混ざりあわない. しかし, なぜ同じ水分子でできた疑似液体層が混ざりあわないのか?

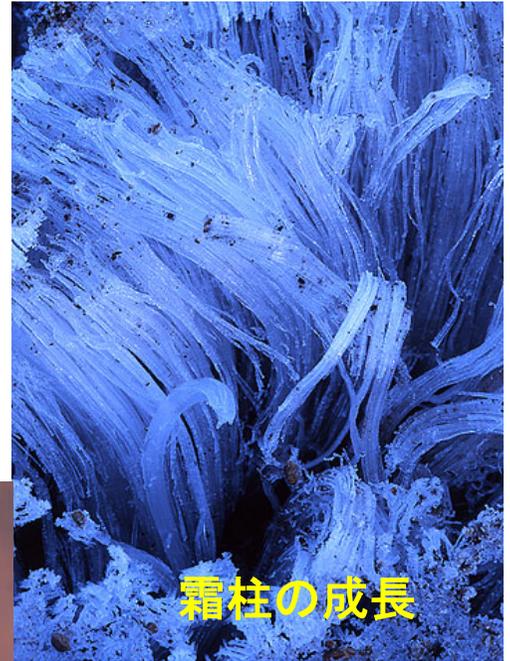
# 表面融解(氷の表面は融けている！)



スケートがすべる



スキーがすべる



霜柱の成長



雪玉が作れる



雪の結晶



雷発生



ポタン雪

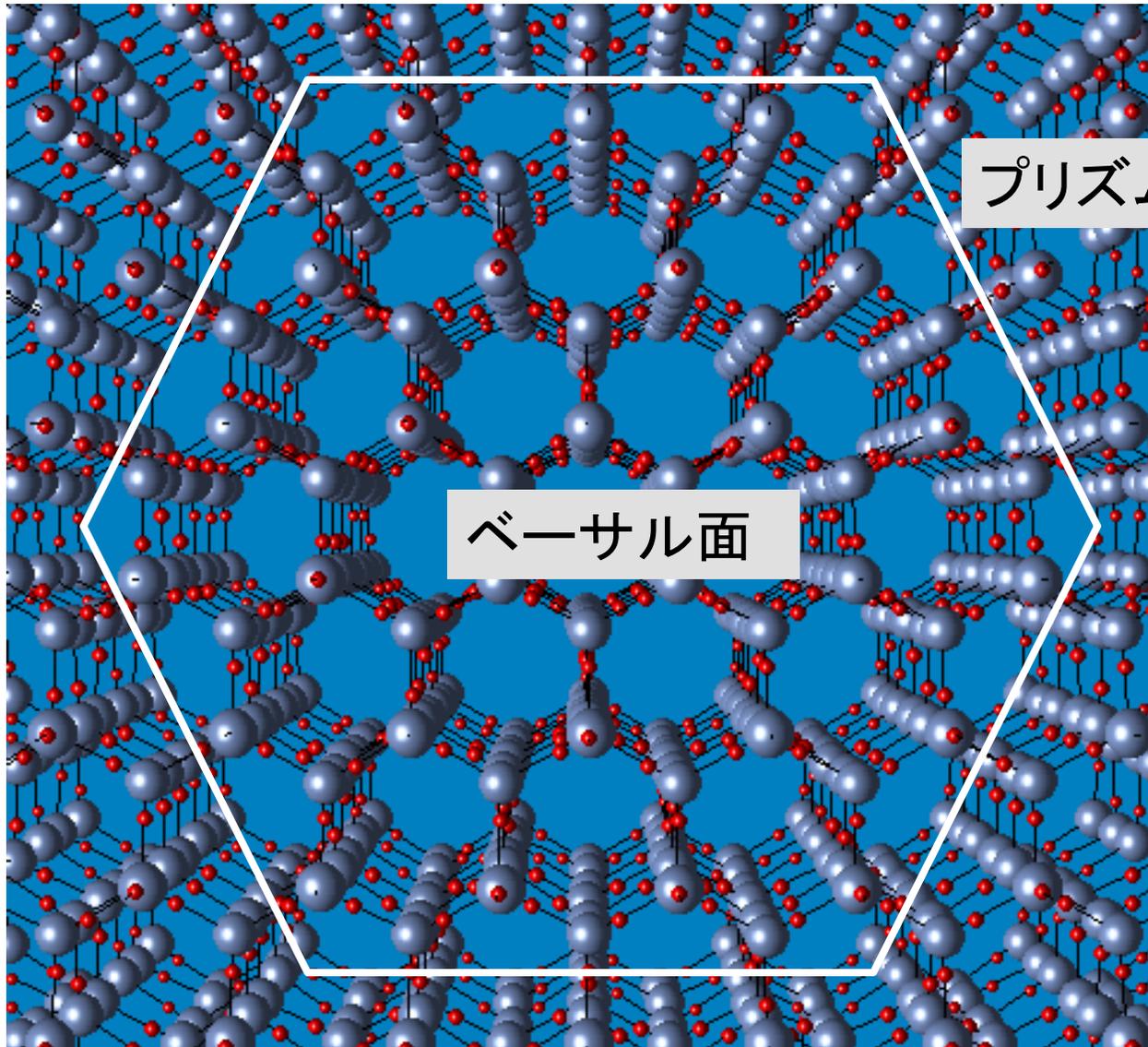


焼き物



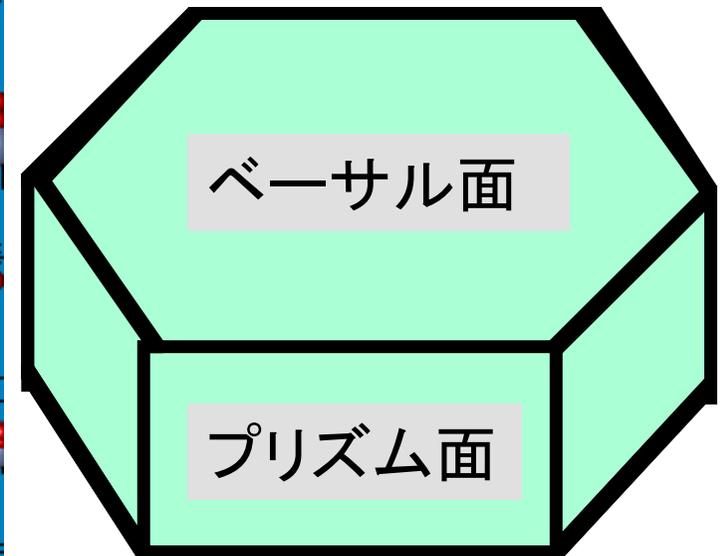
M. Faraday: 1842

# ベーサル面とプリズム面



プリズム面

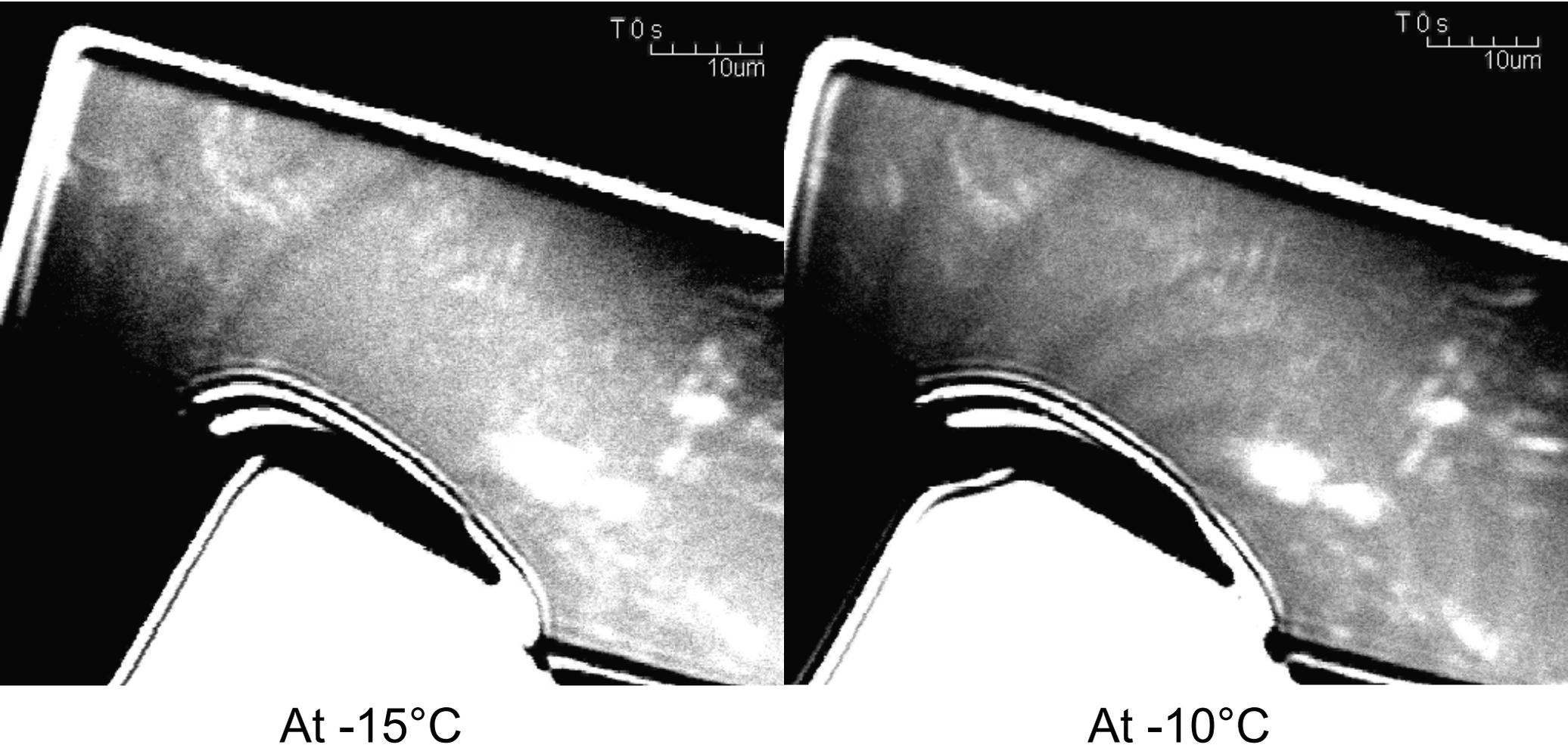
ベーサル面



ベーサル面

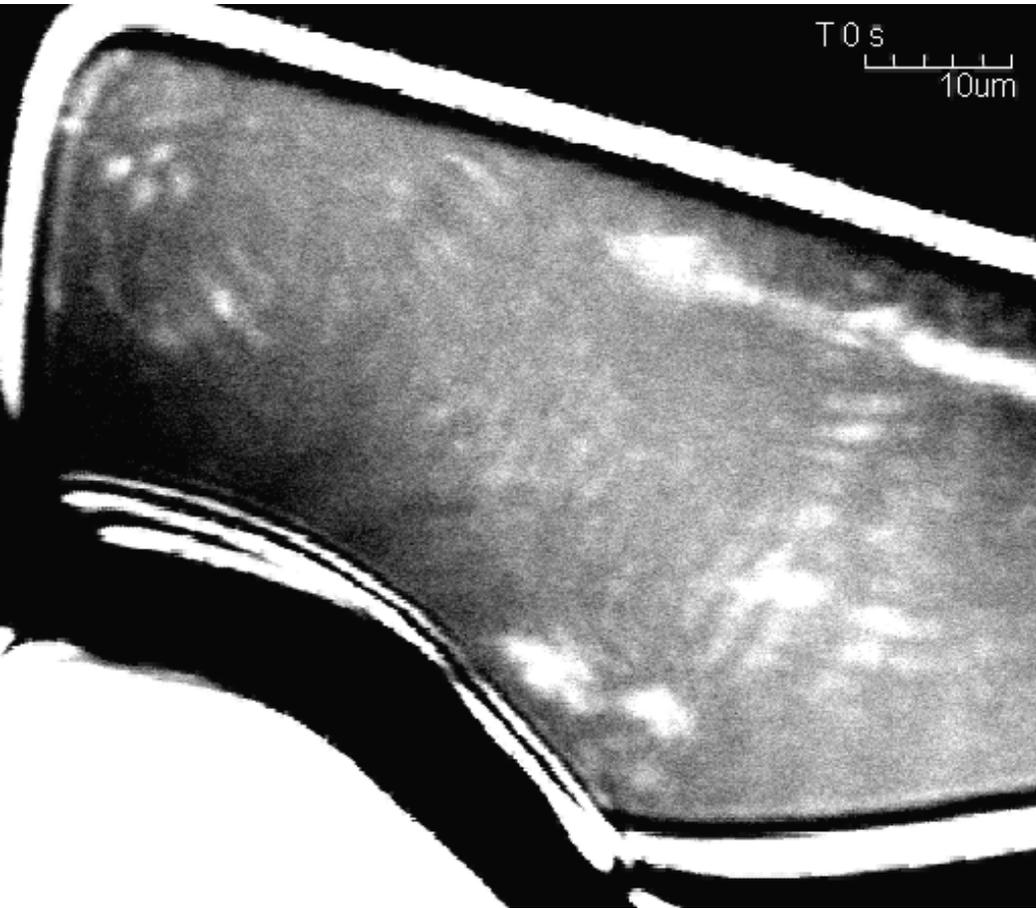
プリズム面

# 結果



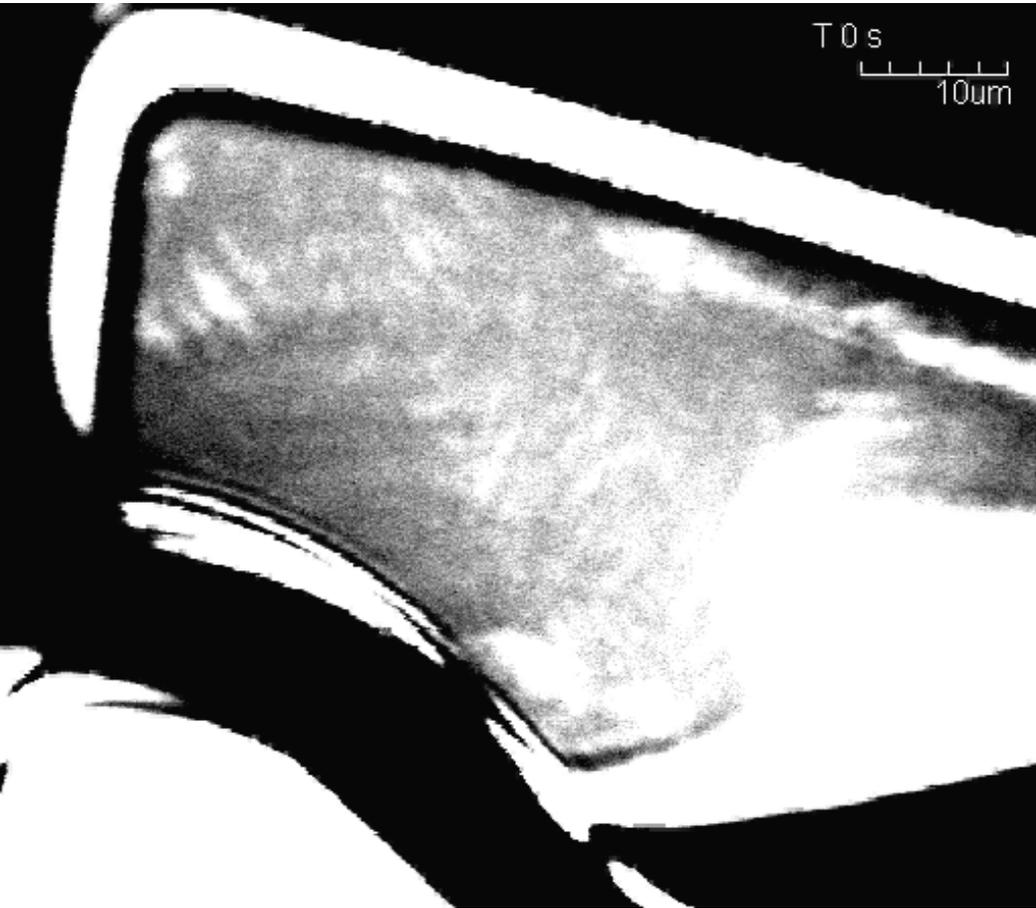
この温度領域下では、プリズム面上では、**分子レベルで平坦**な表面と**単位渦巻ステップ**が観察された。

# ステップレッジエネルギーの減少



At  $-2.4^\circ\text{C}$

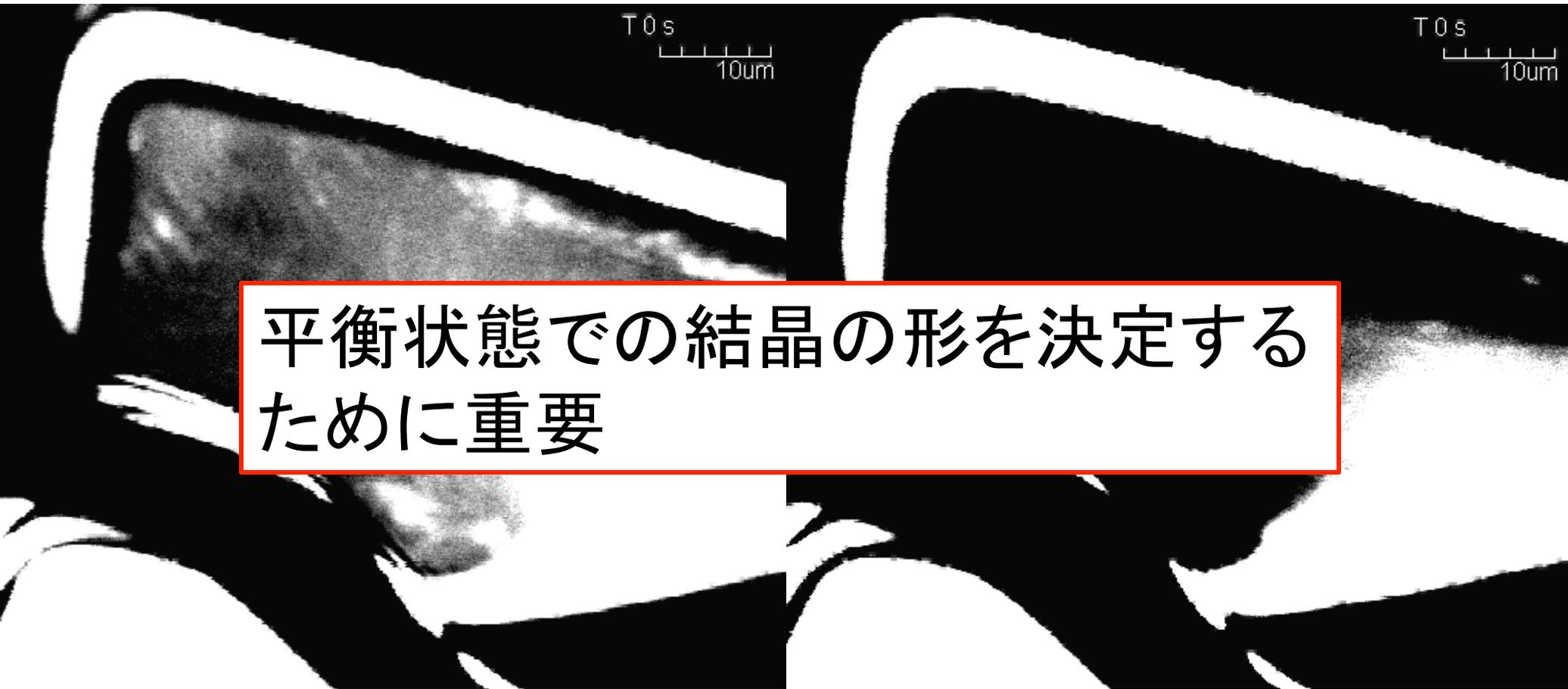
2次元核成長が始まった(ステップレッジエネルギーの減少).



At  $-1.8^\circ\text{C}$

ステップ間隔の減少もステップレッジEの減少を示す.

# ラフ化



平衡状態での結晶の形を決定するために重要

At -1.7°C

プリズム面は徐々にラフ化し、丸みを帯びていった。  
この変化は恐らくサーマル・ラフニング転移である。

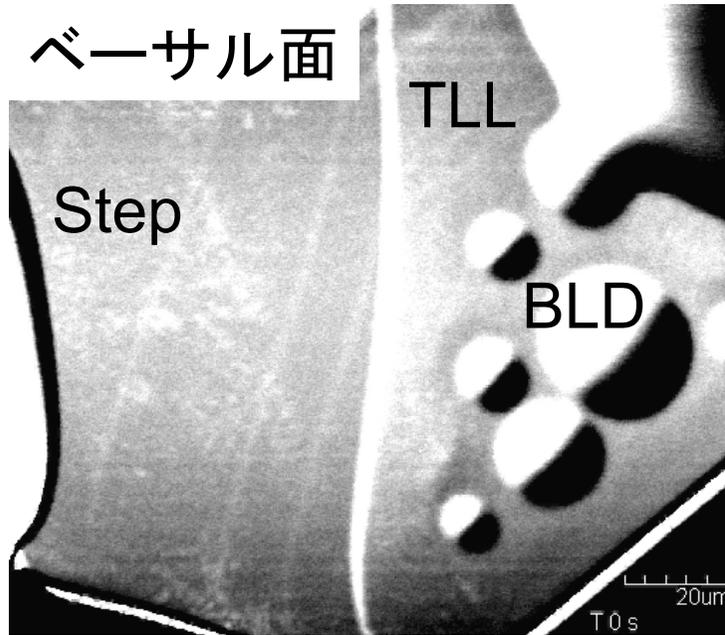
At -1.7°C

$$l = 19\rho_c = 19 \frac{S \cdot K}{\Delta\mu}$$

ステップレッジ  
自由エネルギー



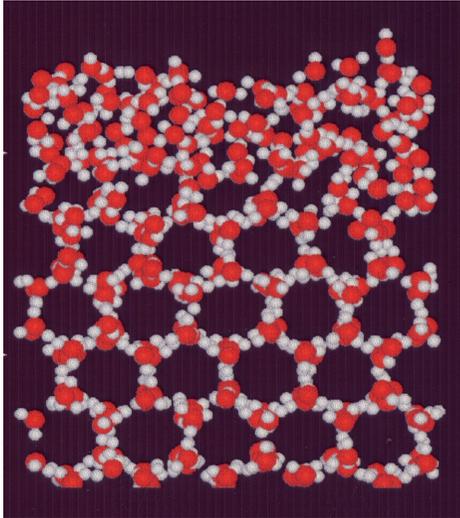
# ベーサル面とプリズム面の挙動の違い



# 結晶成長メカニズムとサイズスケール

分子スケール

nm



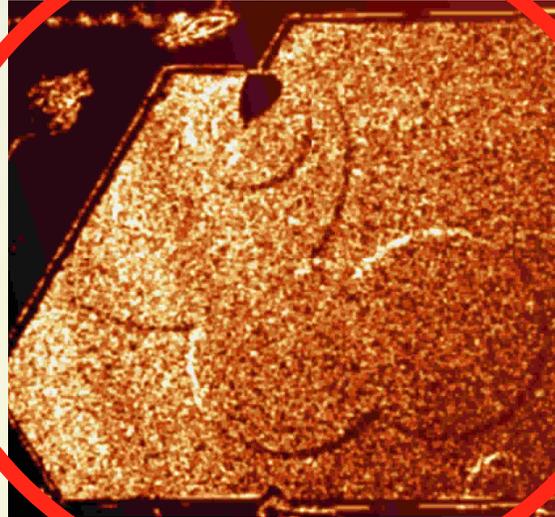
氷表面・界面微細構造

表面・界面融解  
ラフニング転移  
核生成  
表面反応

光学実験、原子間力顕微鏡  
分子動力学シミュレーション

本日の焦点

$\mu\text{m}$



表面・界面カイネティクス

結晶成長機構  
不純物効果  
生体高分子の効果  
界面吸着・分配

その場測定  
光学測定実験  
理論モデル

マクロスケール

mm



結晶パターン形成

3次元パターン解析、擾乱  
パターン形成モデル  
界面形態不安定化モデル

結晶成長その場観察実験  
微小重力利用  
理論モデル