

2013年2月20日 at 神戸大学惑星科学研究センター

高分解光学顕微鏡による 氷結晶表面の分子レベルその場観察

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

Contents

1. イントロ：結晶の成長メカニズム
2. 氷結晶表面の単位ステップの可視化
3. 表面融解過程の可視化に初めて成功
4. 擬似液体層はどのように生成するか
5. 擬似液体層の熱力学的安定性
6. さらなる顕微鏡の開発

公開

非公開

録画

09-16

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

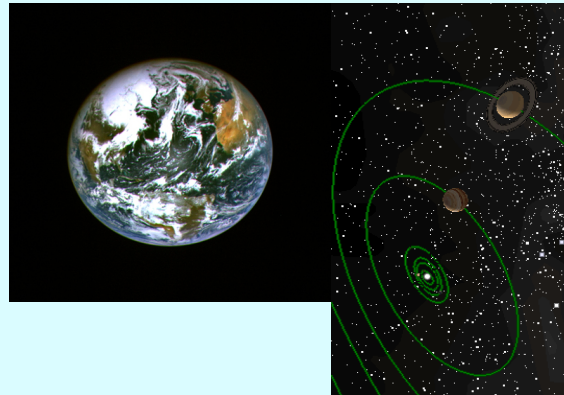
→ その相転移現象は地球上の幅広い重要な現象を左右

気象や環境



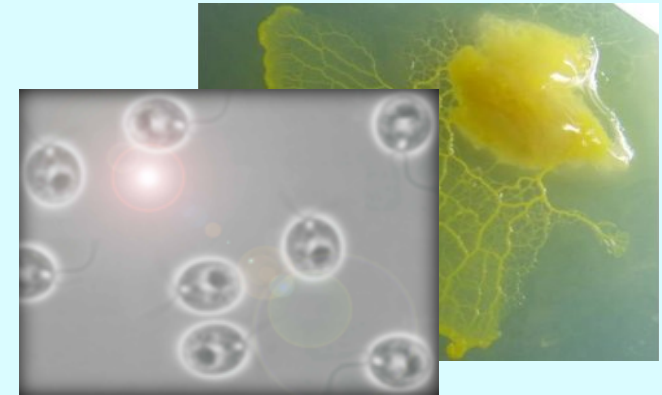
降雨：水滴→氷
太陽光の反射
氷床や氷河
オゾンホール

宇宙の進化



太陽系の起源や
物質進化の解明

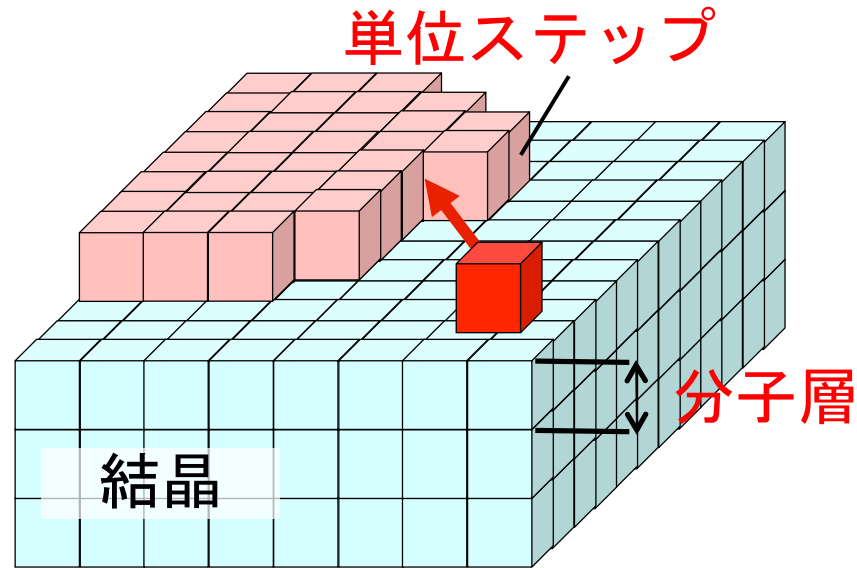
寒冷地の動植物



不凍タンパク質による
凍結の抑制

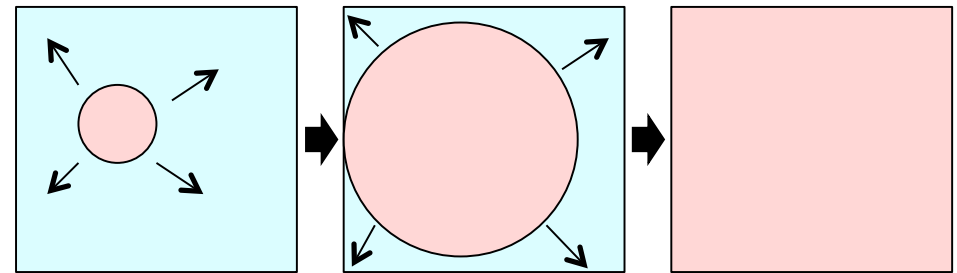
解明の糸口はダイナミクスにあり
雪や氷の結晶：その成長メカニズム

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。

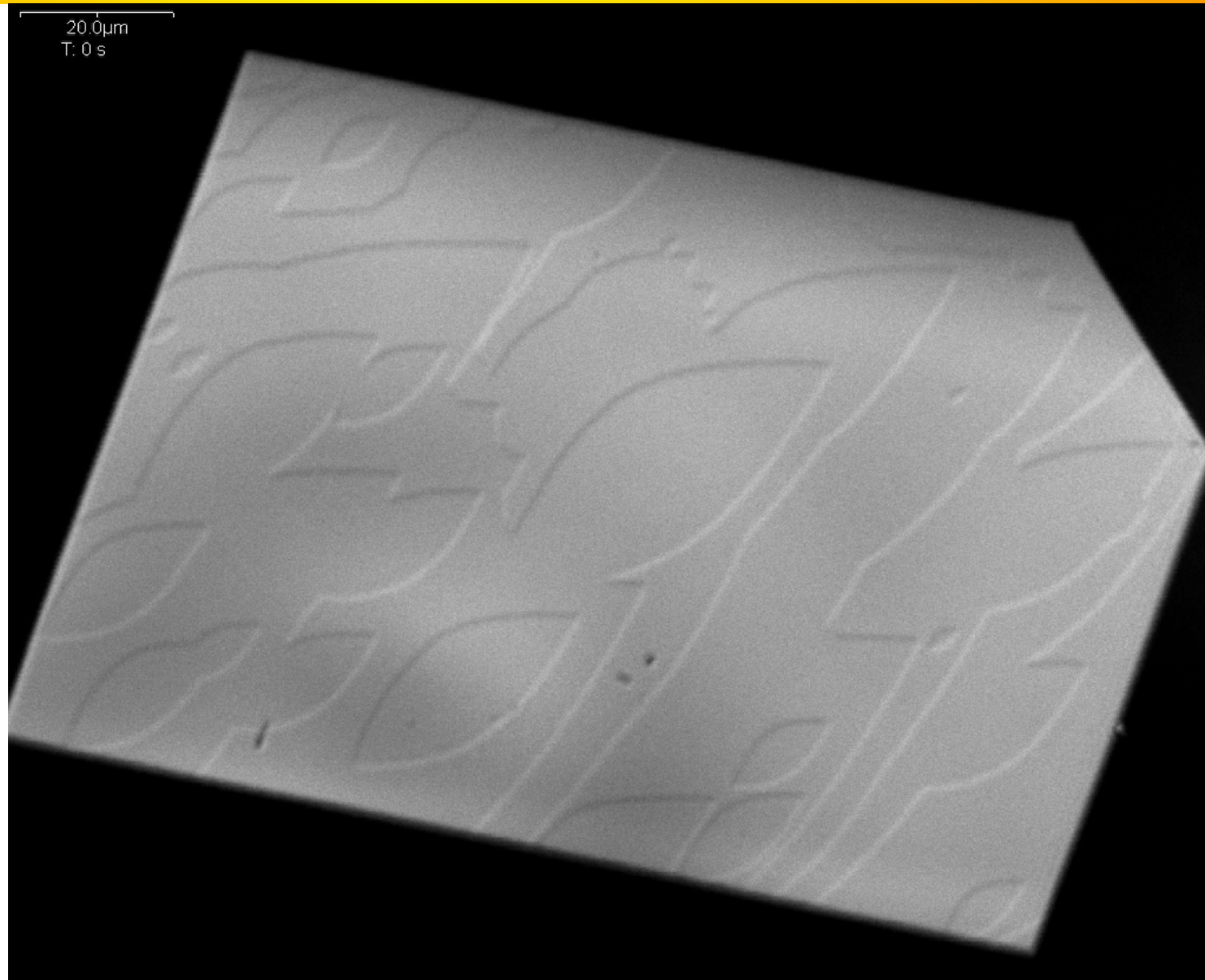
分子層の成長端は「単位ステップ」と呼ばれ、結晶成長において重要な役割を担います。

リゾチーム正方晶系結晶{101}面の2次元核成長

ステップ高さ:
2.8 nm

原子間力顕微鏡
(AFM)像ではあ
りません。

光学顕微鏡像
です！



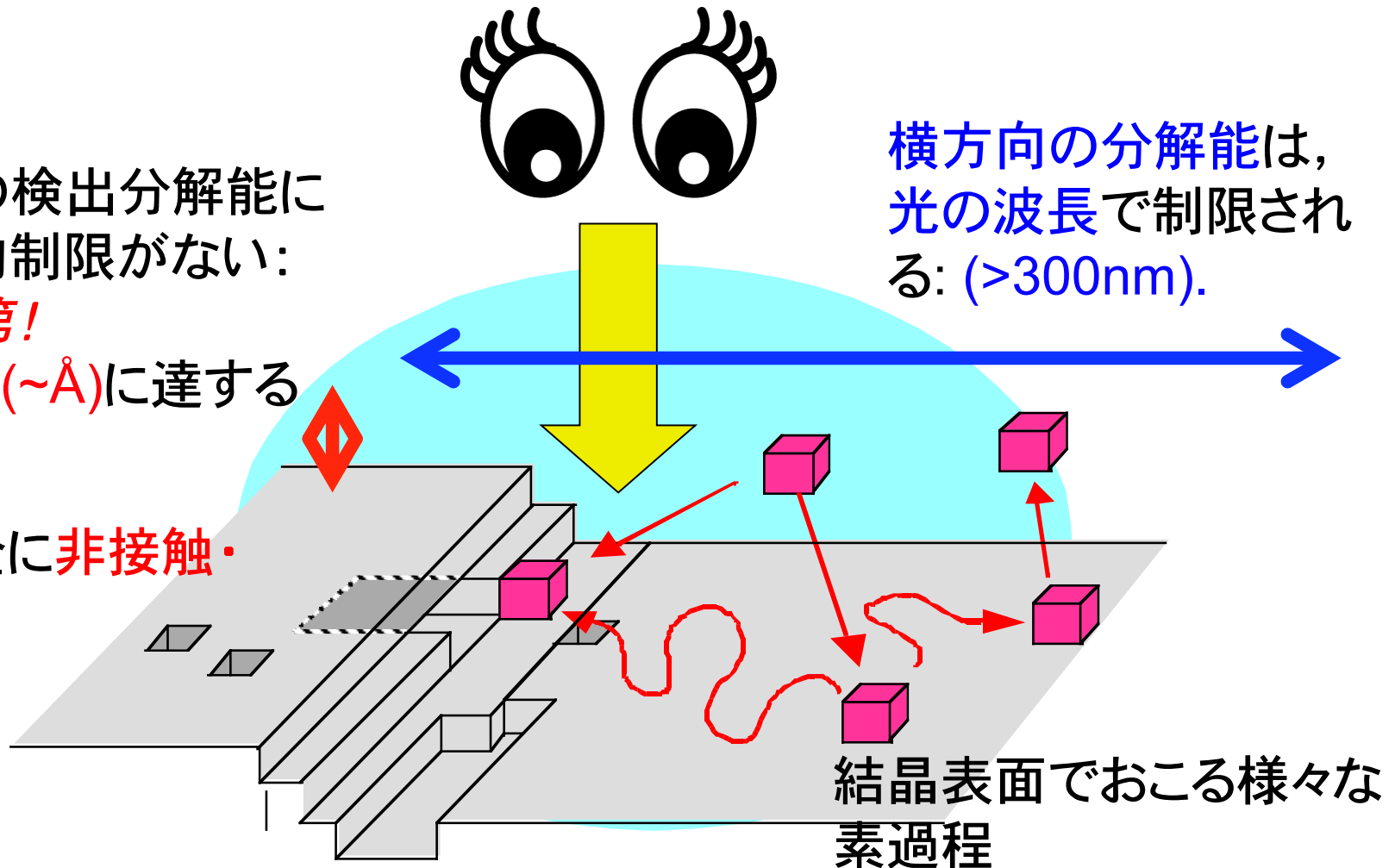
光学顕微法

光学顕微法は非常に古いが、かつ**最新**の顕微技術

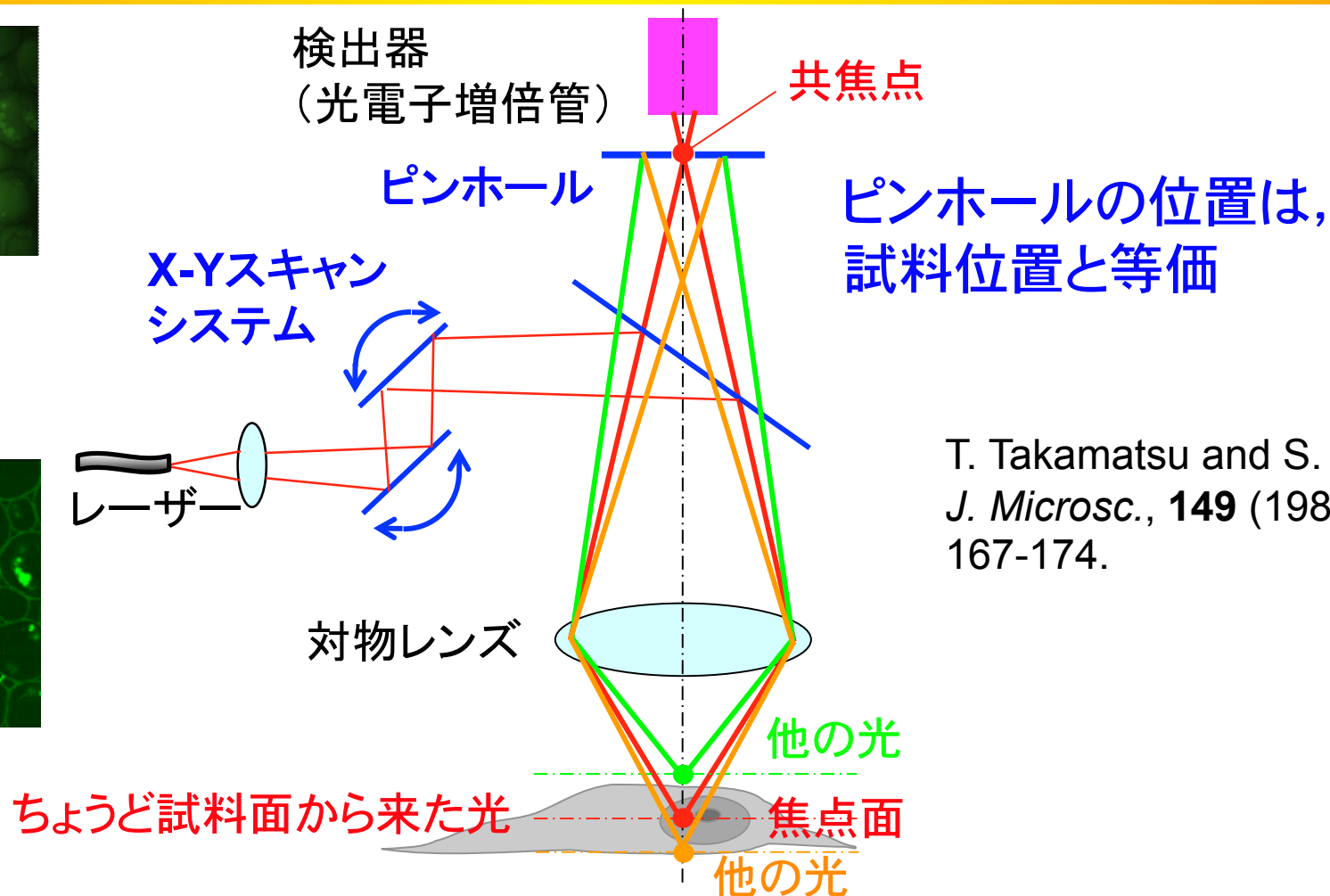
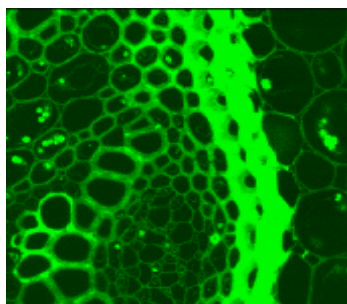
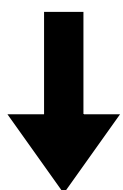
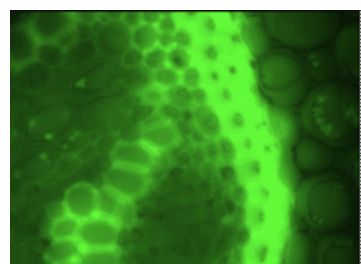
縦方向の検出分解能には物理的制限がない：
工夫次第！
原子高さ($\sim\text{\AA}$)に達する

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：
($>300\text{nm}$).



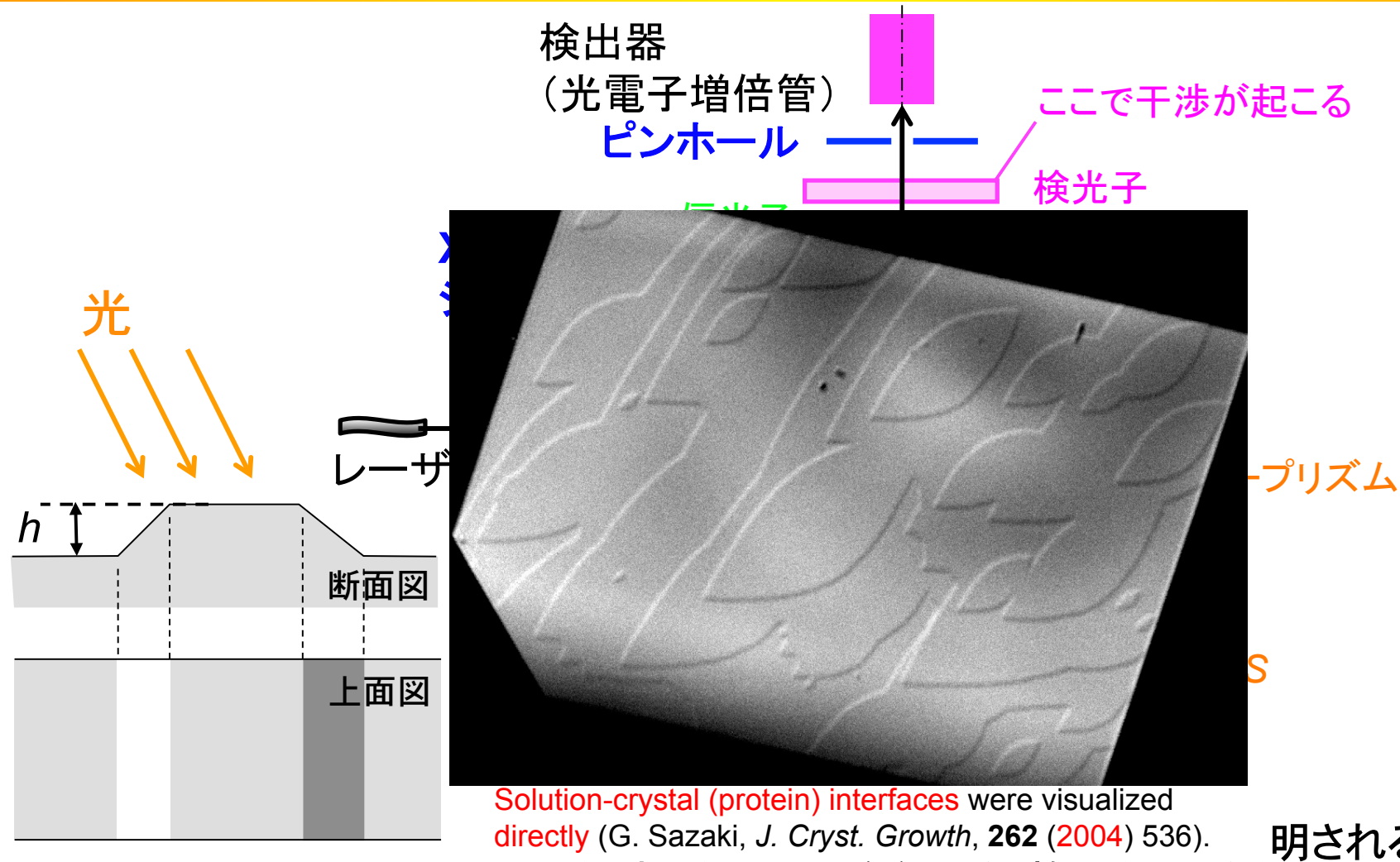
レーザー走査型共焦点顕微鏡



T. Takamatsu and S. Fujita,
J. Microsc., **149** (1988)
167-174.

試料面以外から来た光(ノイズ)を、ピンホールを用いて除去することで、
顕著なノイズ除去効果が得られるため、像の品質が向上する。

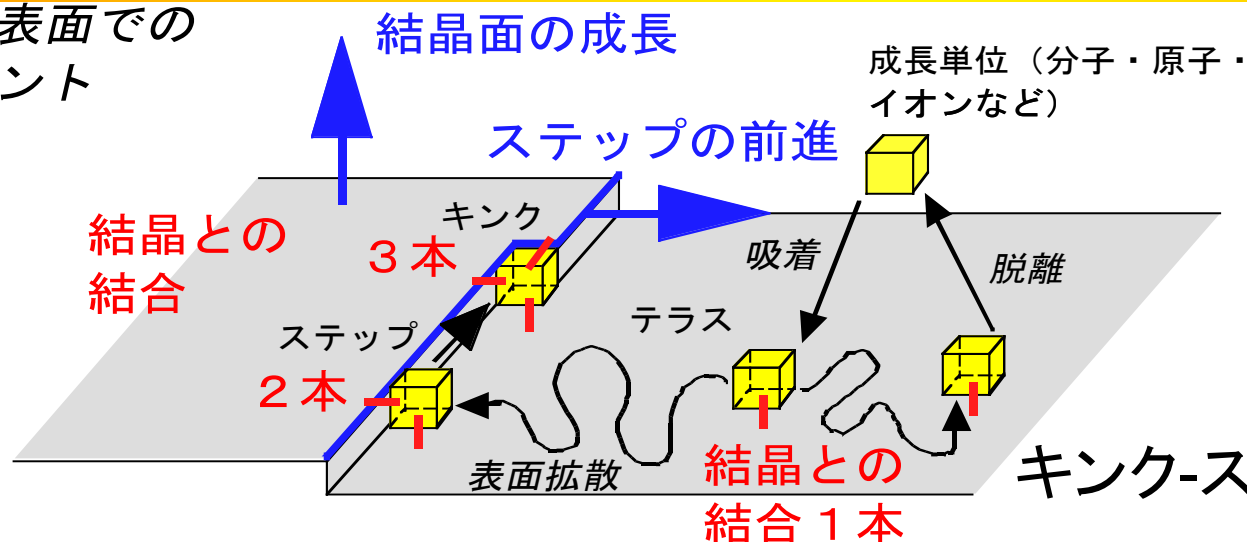
微分干渉顕微鏡



常光と異常光が干渉することで、微分干渉コントラストが形成される：
一方向に傾けた光で照明されたかのように見える。

氷結晶の表面ってどんなだろう？

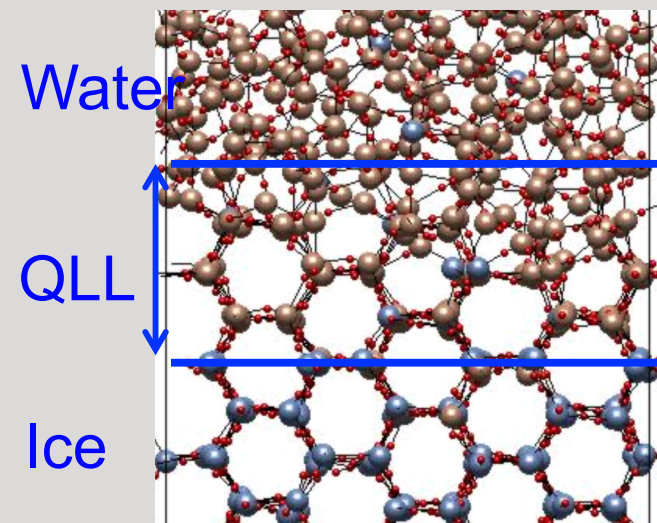
結晶表面での
イベント



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)。

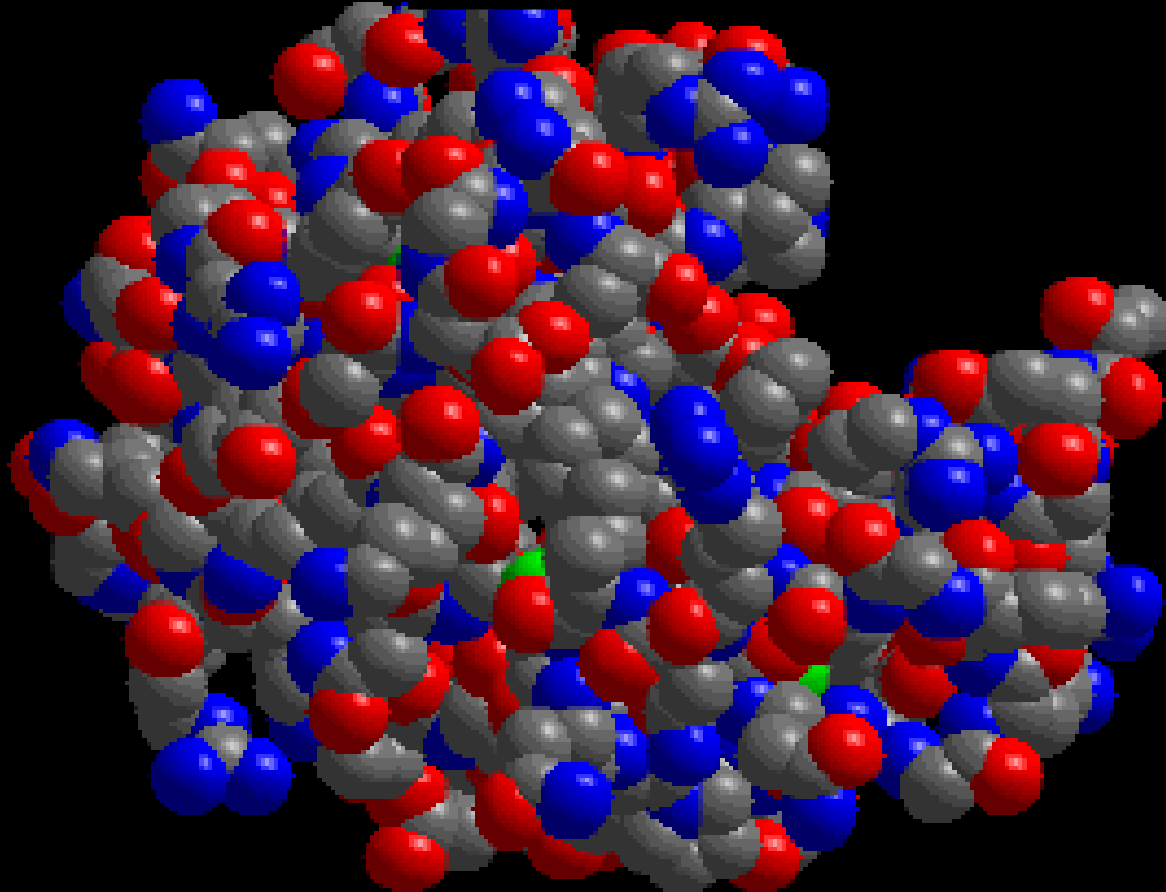
==> 高分解光学顕微法が有望



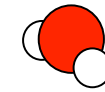
H. Nada, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6163 (1997)

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

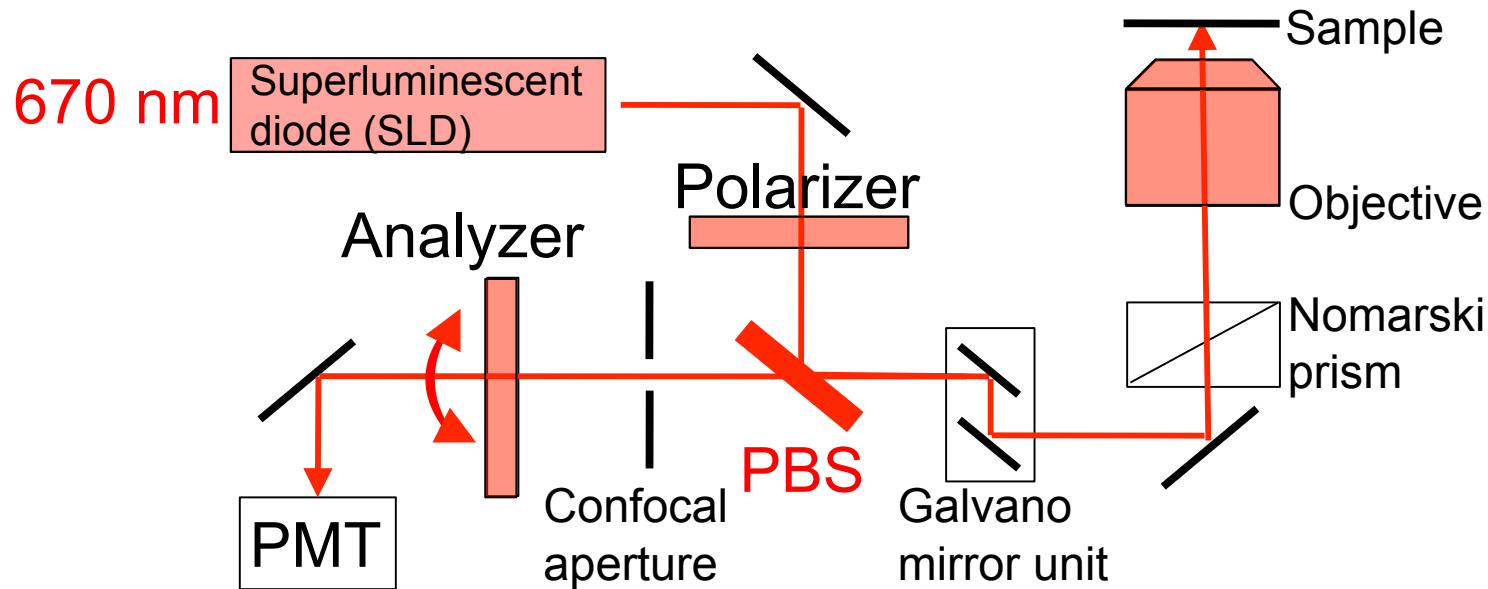


原子:
0.1-0.3 nm



顕微鏡の改良・改造

LCM-DIM (Laser confocal microscopy combined with differential interference contrast microscopy)
G. Sazaki, et al., J. Crystal Growth, **262**, 536-542 (2004).



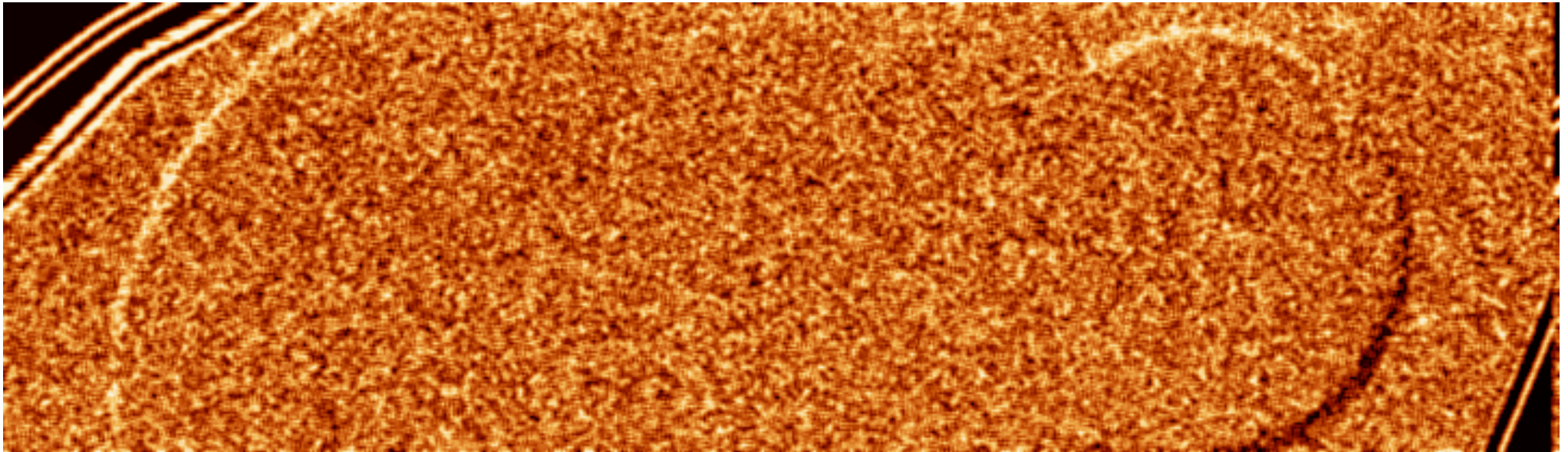
偏光特性(微分干渉コントラスト)の向上と干渉縞の除去

- ・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 μm)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

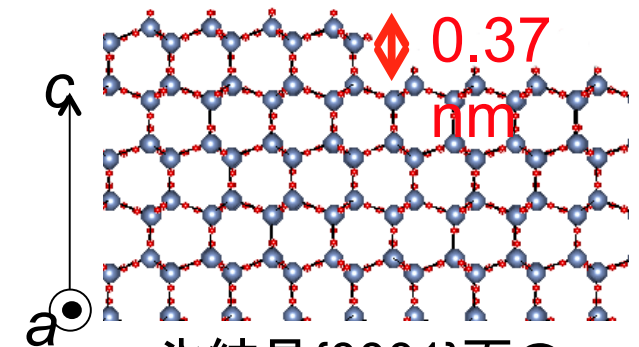
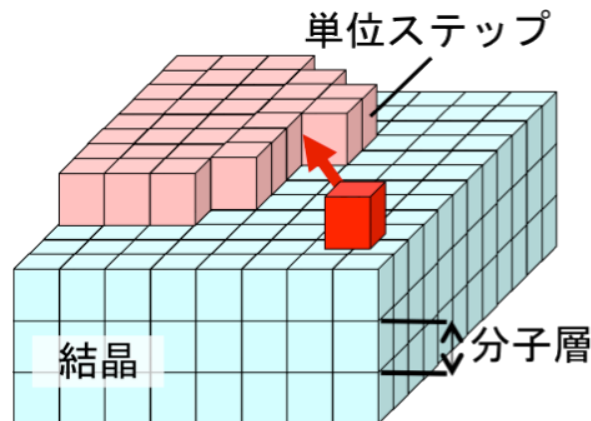
氷結晶の気相成長過程の分子レベル観察



— 20 μm 0.57 s/frame

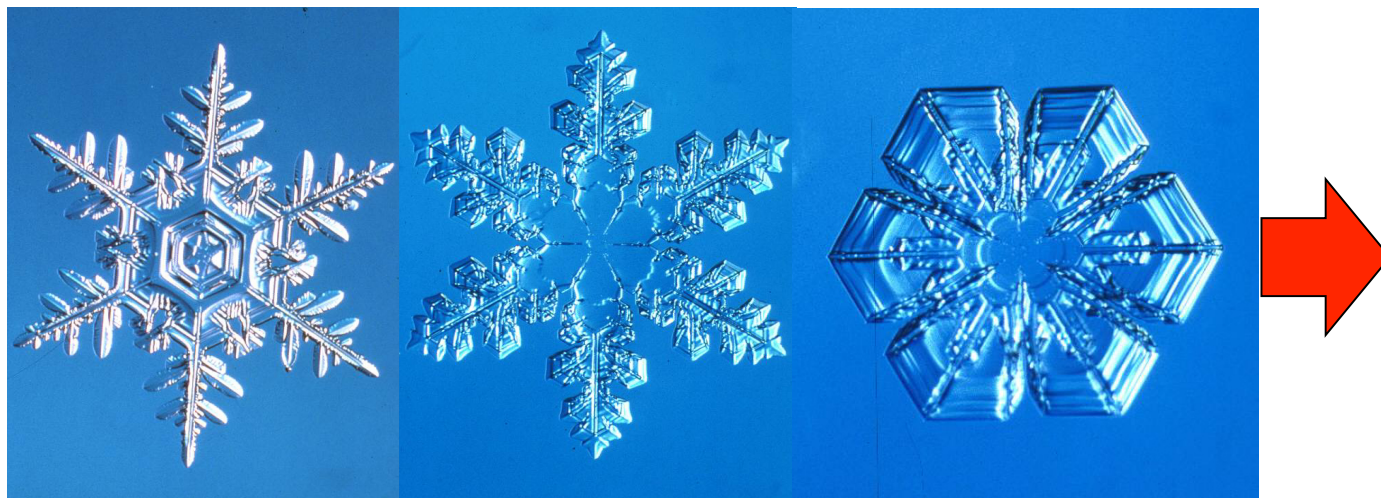
雪結晶は、1分子層ずつ成長する

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

雪や氷について全く新次元の研究が可能

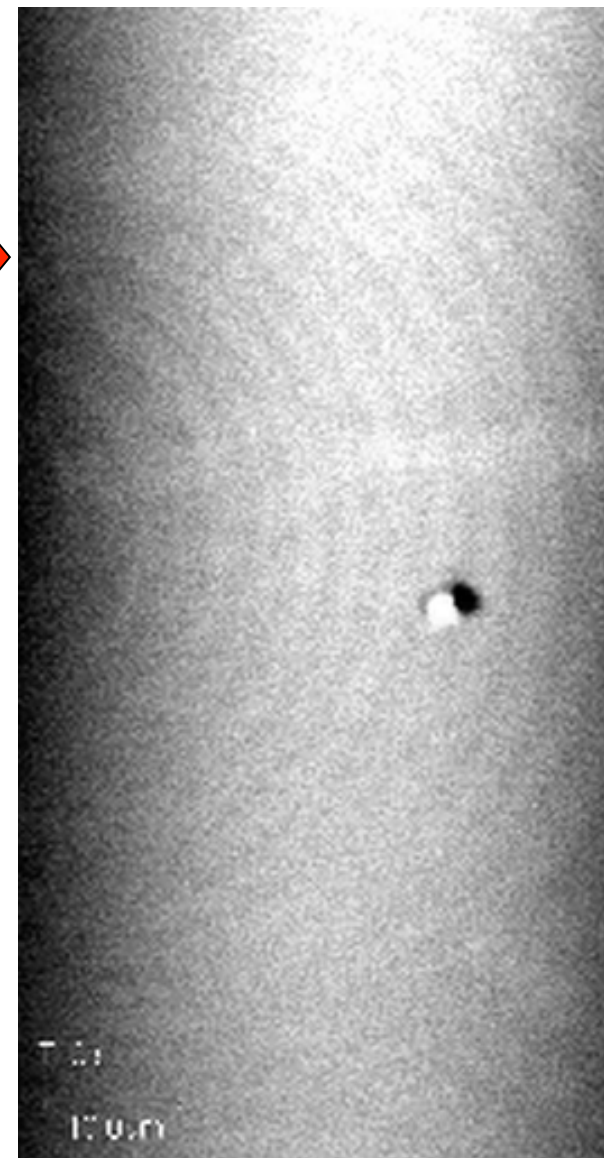


雪・氷の世界では、これまで**結晶の形や厚み**の変化について、多くの観察がなされて来た。

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

ベーサル面上の渦巻成長丘の**蒸発過程**



2013年2月20日 at 神戸大学惑星科学研究センター

高分解光学顕微鏡による 氷結晶表面の分子レベルその場観察

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

Contents

1. イントロ：結晶の成長メカニズム
2. 氷結晶表面の単位ステップの可視化
3. 表面融解過程の可視化に初めて成功
4. 擬似液体層はどのように生成するか
5. 擬似液体層の熱力学的安定性
6. さらなる顕微鏡の開発

表面液体相（擬似液体層）

マイケル・ファラデーがその存在を初めて提唱(1842)



「なぜ、**雪**は押し固めるだけでくっつきあうのだろうか？
砂の城のように、その**表面は濡れている**のではないか？」

融点直下では、多くの固体は**表面融解**し、**擬似液体層**が形成される。



雪だるま



砂のお城

表面融解(氷の表面は融けている！)



しかし、表面融解する様子を分子レベルで直接観察した人は、**これまでにまだ誰もいませんでした**(そのような観察のための手段がなかったため)。

雪玉が作れる



ボタン雪



積雪の構造

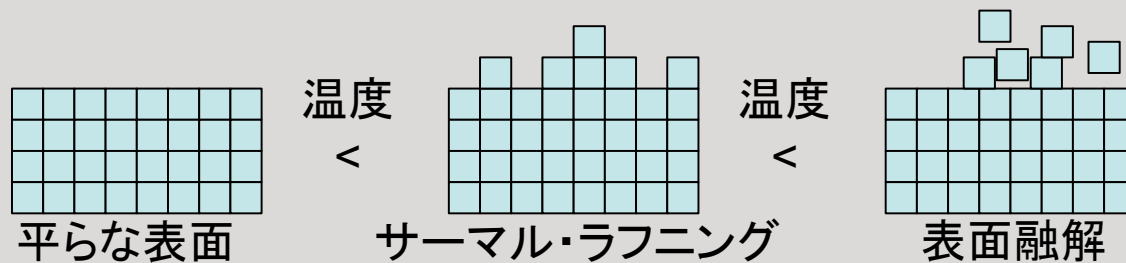


焼き物

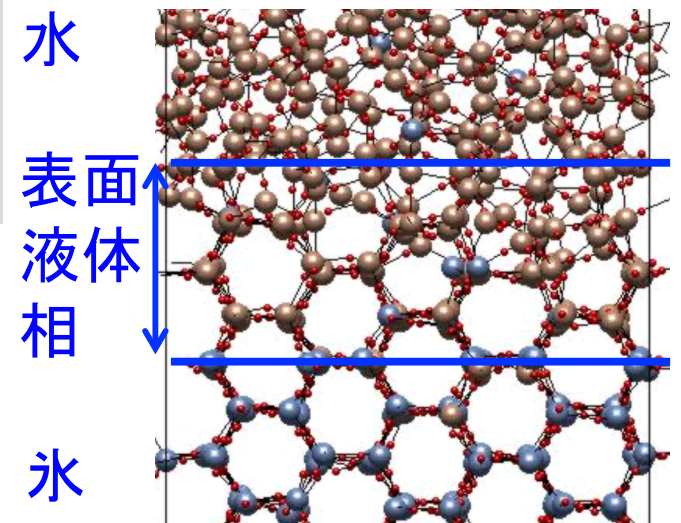
表面液体相（擬似液体層）

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。

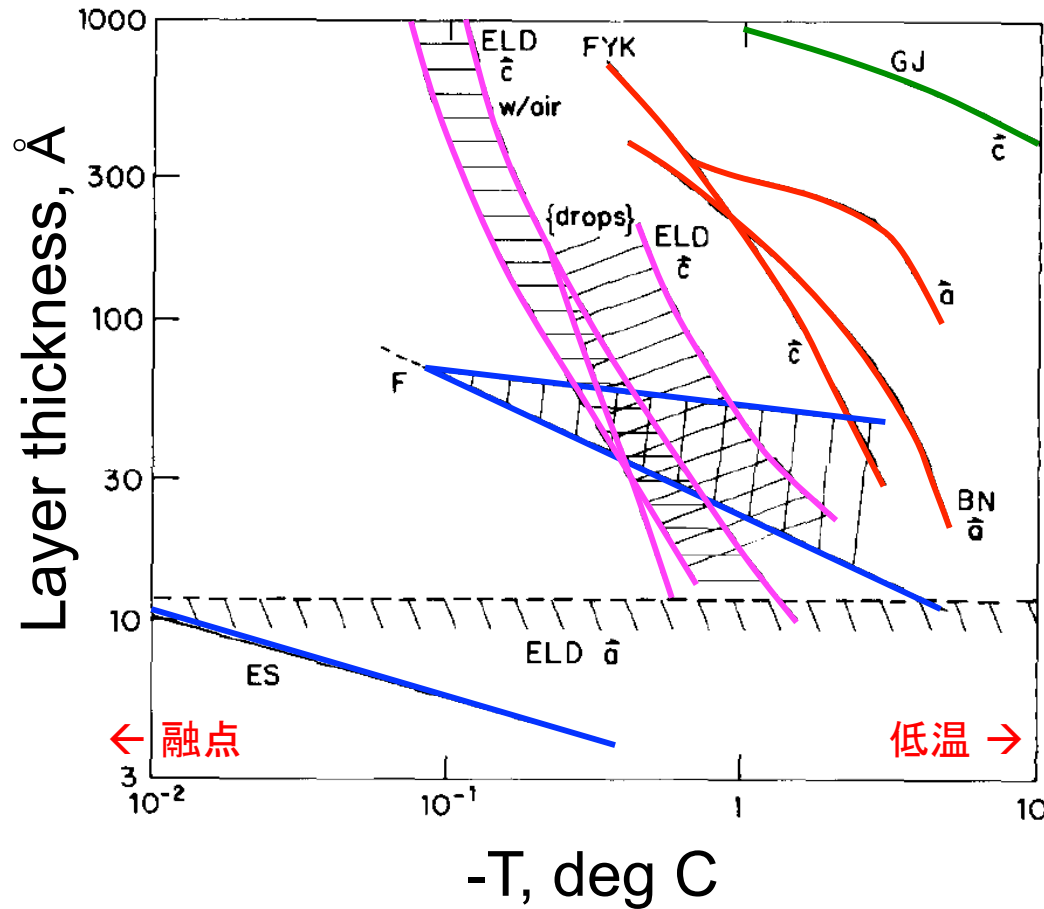
超高温下では、自由エネルギーの利得を得るために($G=H-TS$)、エントロピーが増大し、融点以下の温度で、**結晶表面がラフ化（サーマルラフニング）**したり、**融解（表面融解）**する。



氷結晶表面は、液体の水と固体の氷の中間の性質を持つ**表面液体相（擬似液体層）**で覆われる。



疑似液体層に関するこれまでの研究



M. Elbaum, et al., J. Cryst. Growth, 129, 491-505 (1993).

- プロトン・チャネリング法
- 偏光解析法
- 古典的光学顕微法
- 理論的予想

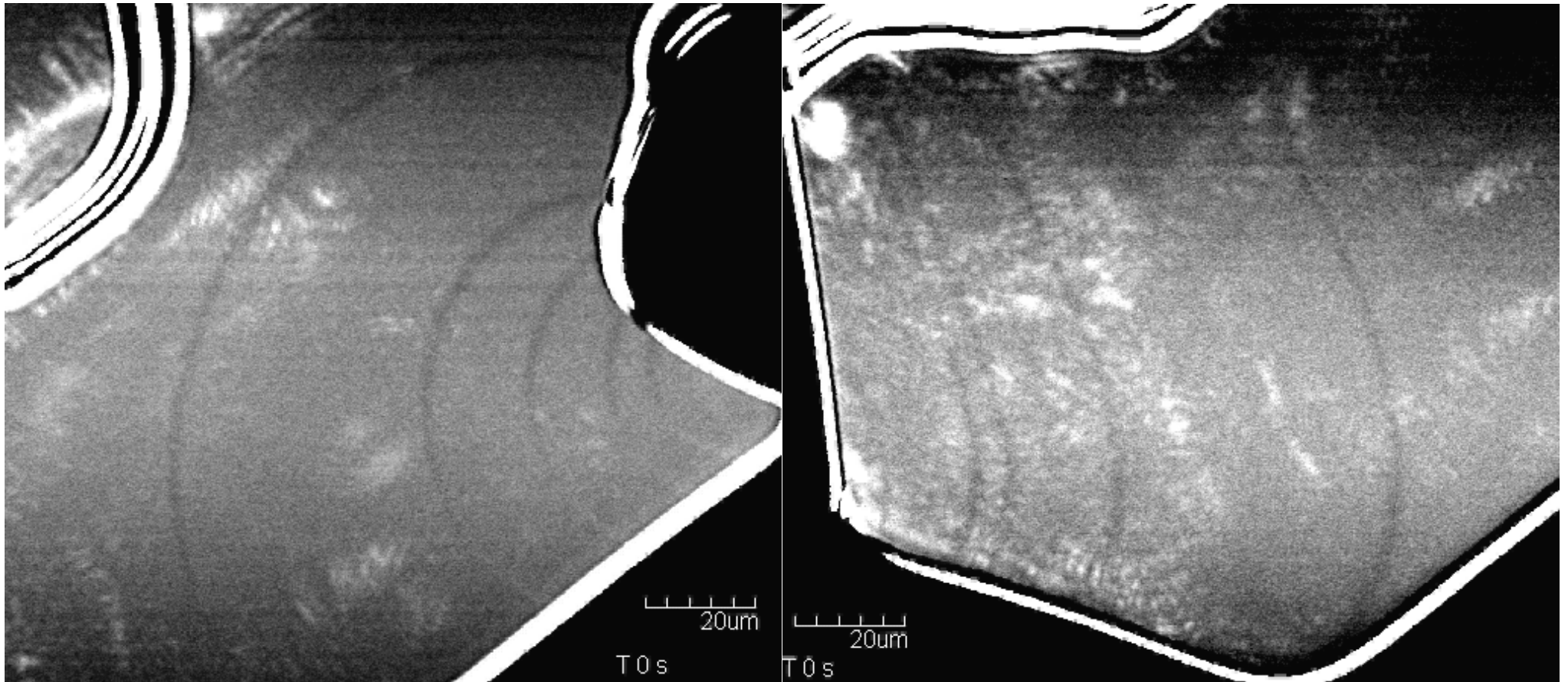
研究の手法および研究者によって、得られた結果は大きく異なっていた。なぜか？

考えられる理由

- # 空間分解能,
- # 高さ方向の検出能力,
- # 氷の清浄な単結晶表面の調製

➡ 高分解光学顕微法の利用が大変有効であると考えられる！

結果



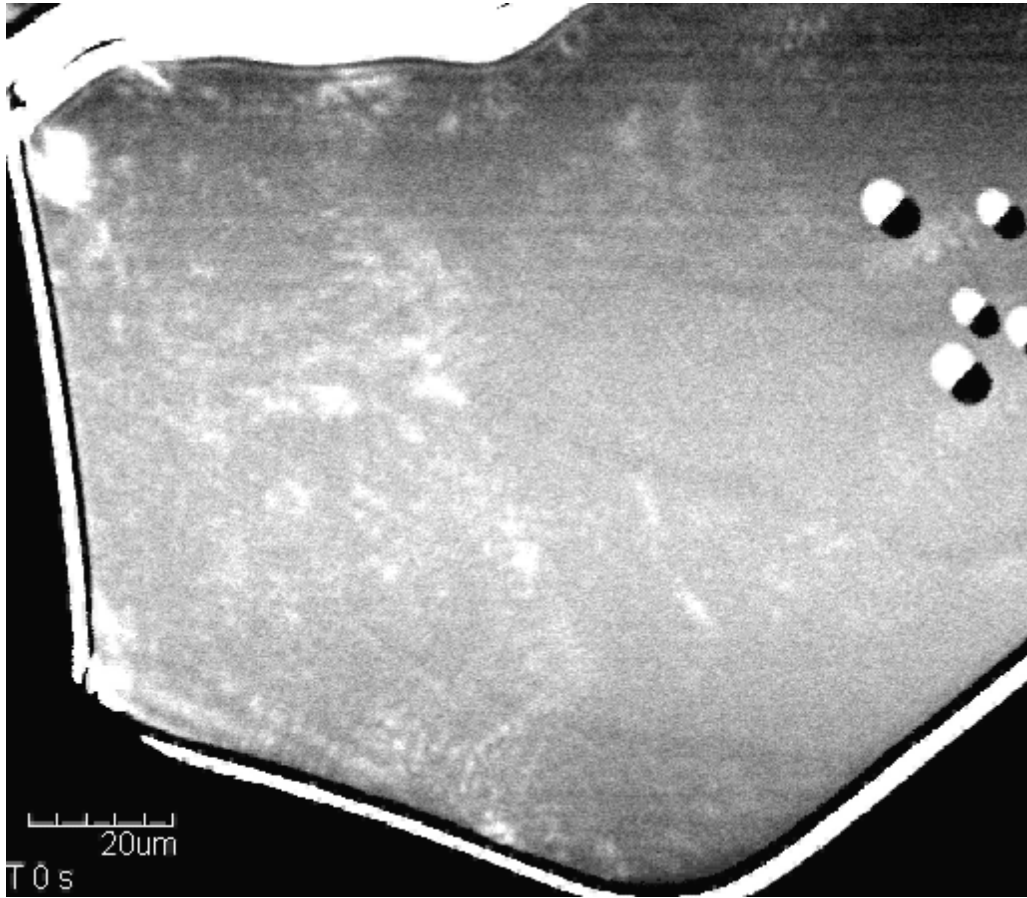
At -1.7°C

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。

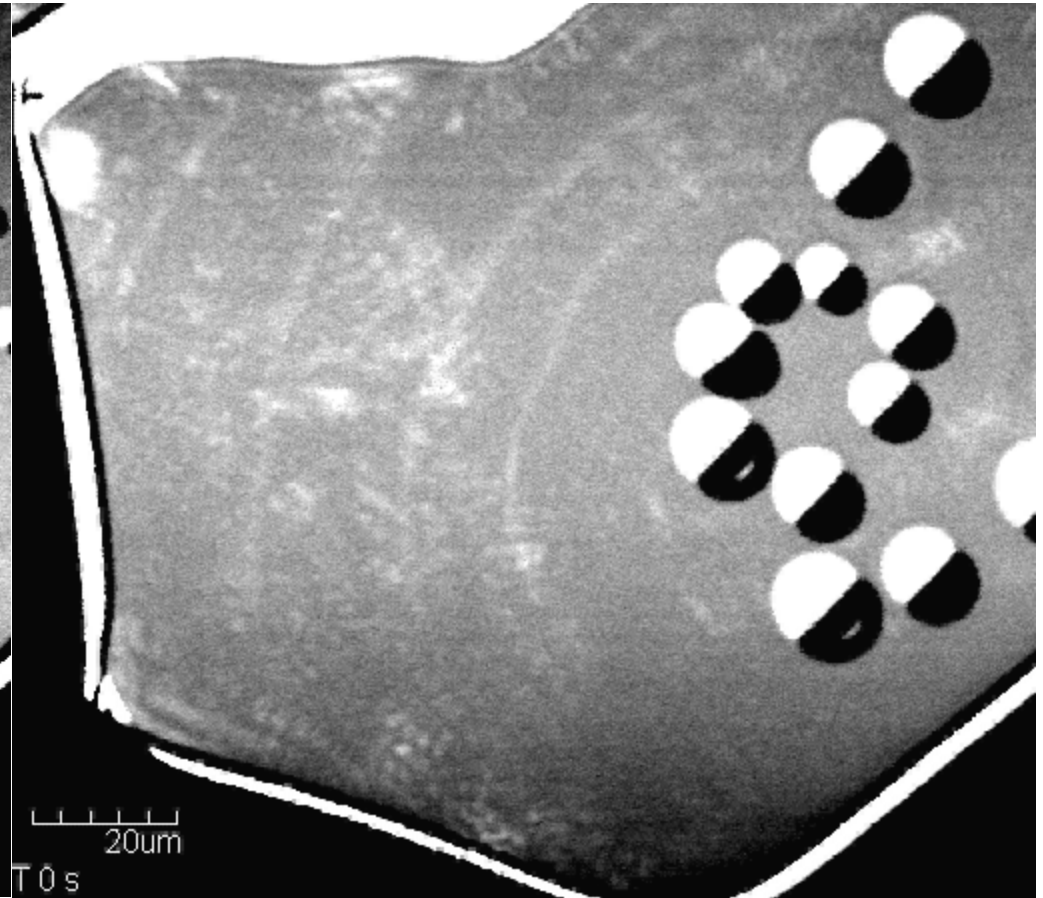
G. Sasaki, et al., *PNAS*, **109**, 1052-1055 (2012).

液的の発生



At -0.4°C

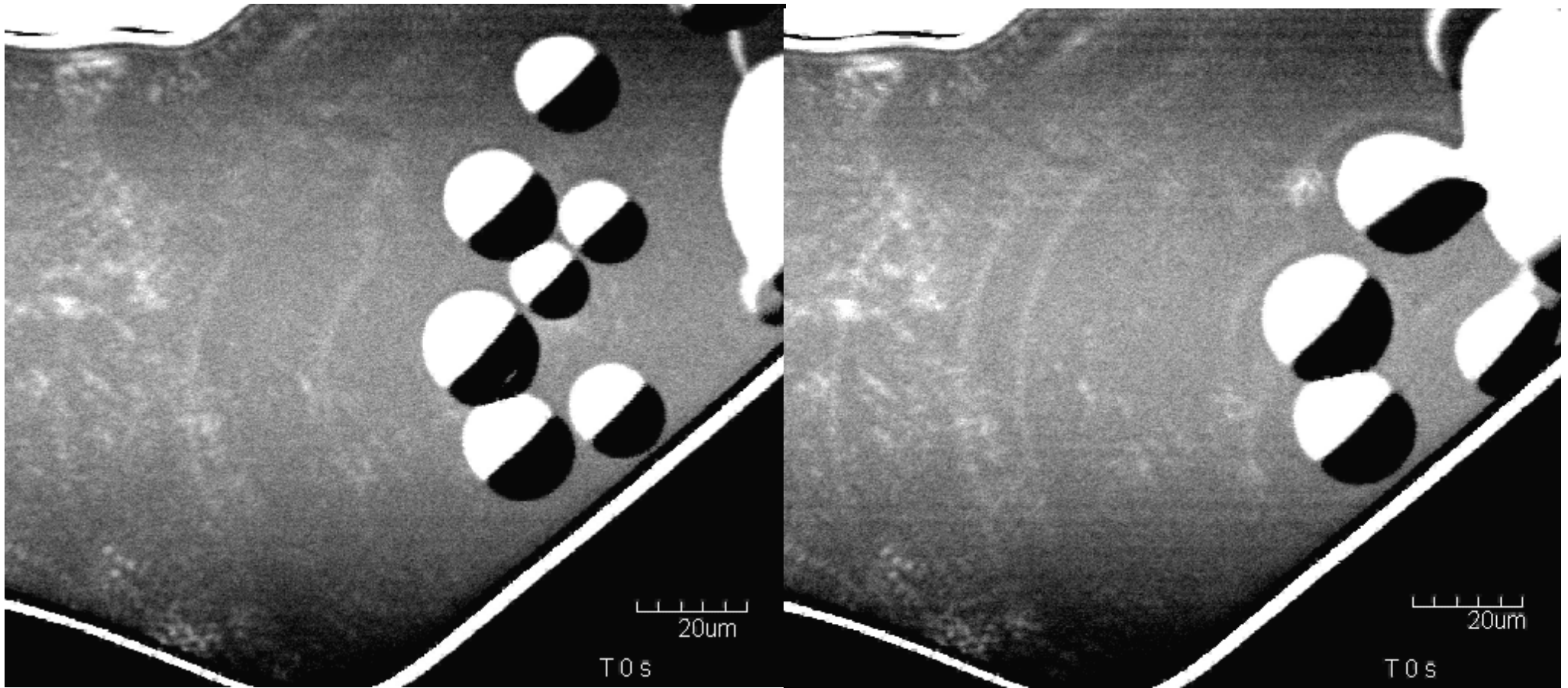
突如丸い液的が発生した*. * 既にM. Elbaumらによる報告あり. *J. Crystal Growth*, **129** (1993) 491-505.



At -0.3°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)

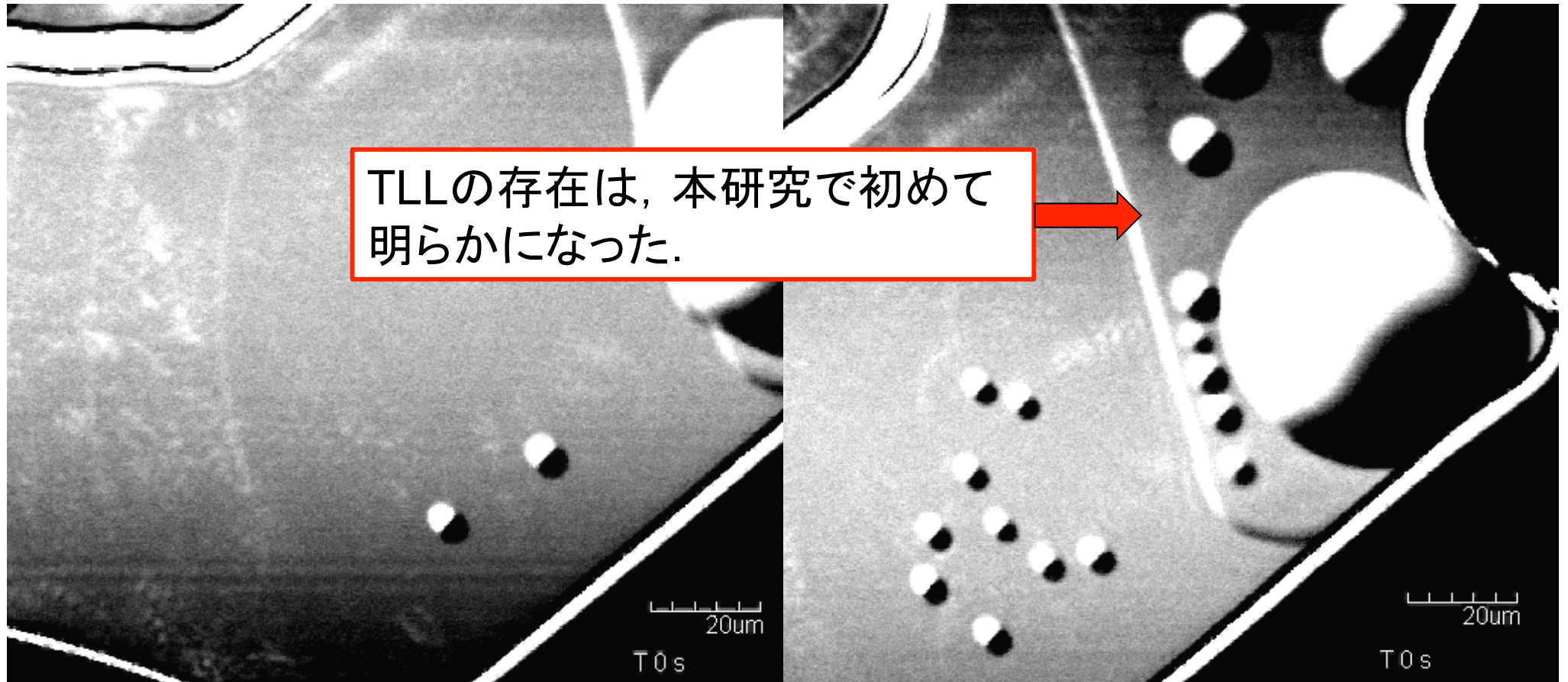


At -0.3°C

At -0.3°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、**バルク液体状液滴 (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)



At -0.2°C

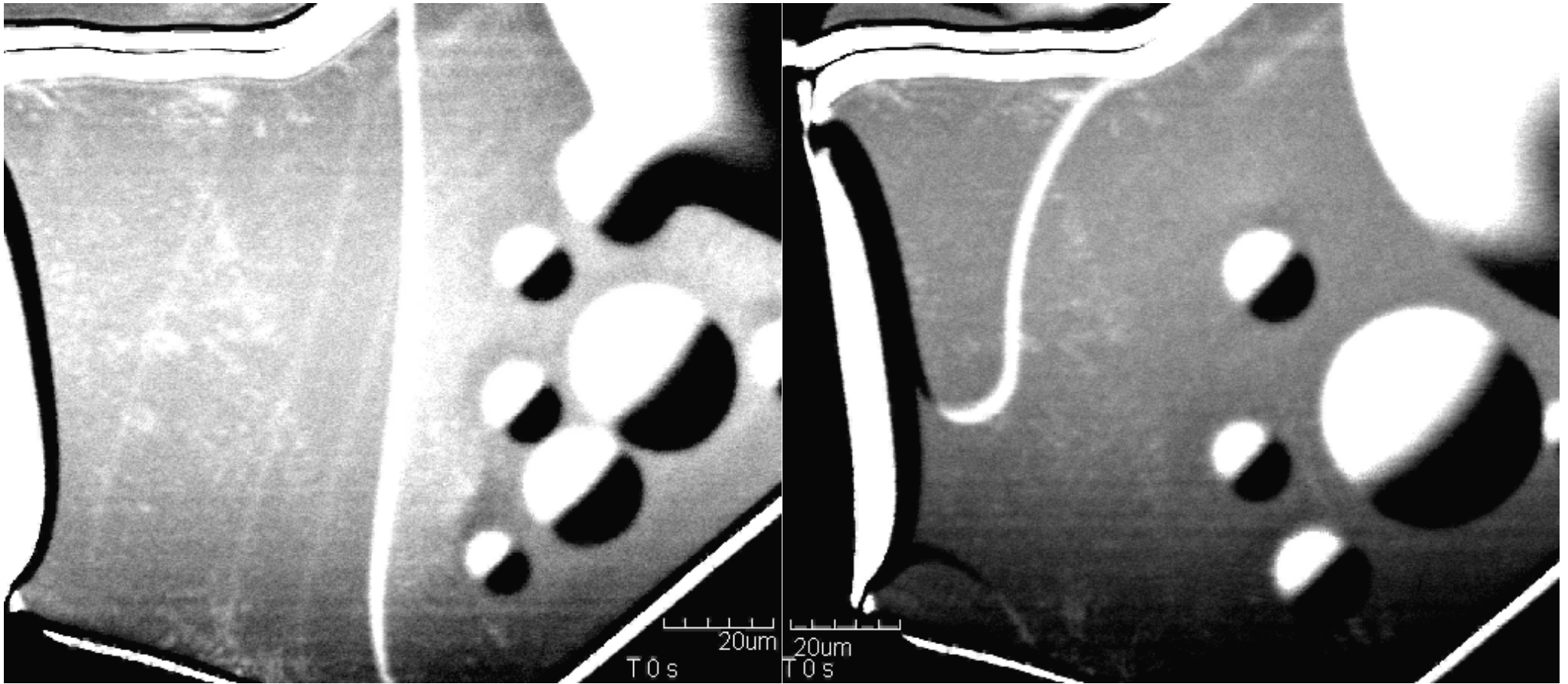
やがて異なる薄層が出現した. この層中でBLDは核形成した.

At -0.2°C

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).

薄液状層(TLL: Thin-liquid like layer)



At -0.1°C

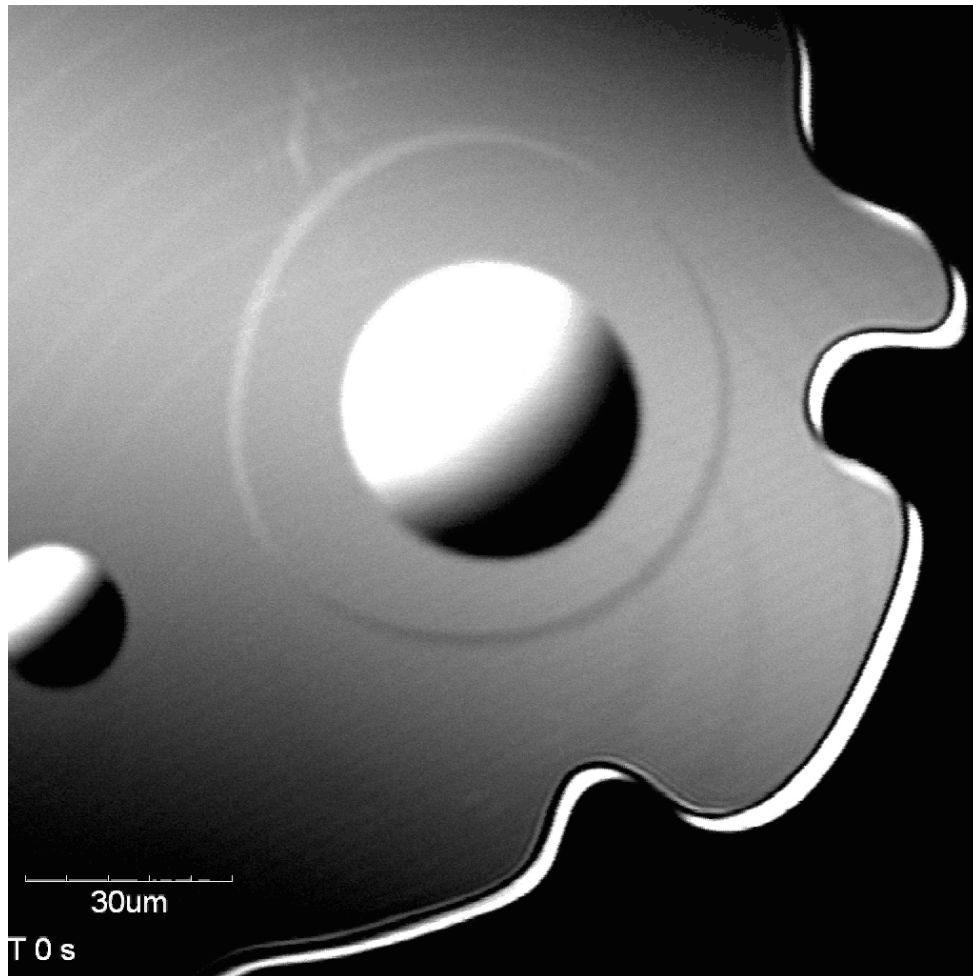
TLLの下のステップは観察できず
(結晶面上では単位ステップが存在)

At -0.1°C

TLLは最終的にベーサル面の全てを
覆い尽くした.

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

TLL下の単位ステップ



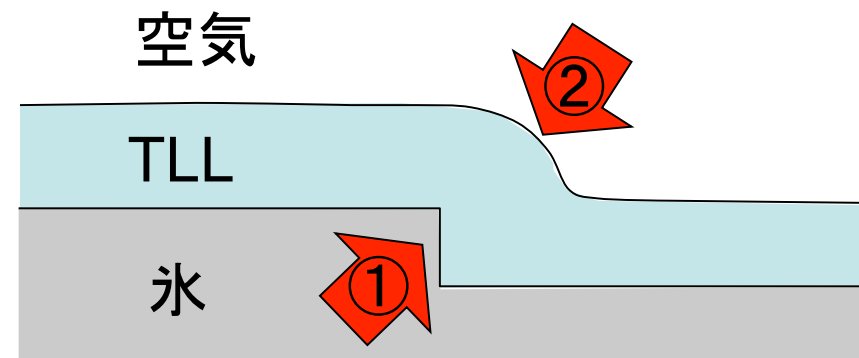
At -1.0°C

TLLの下での単位成長ステップの観察に成功した.

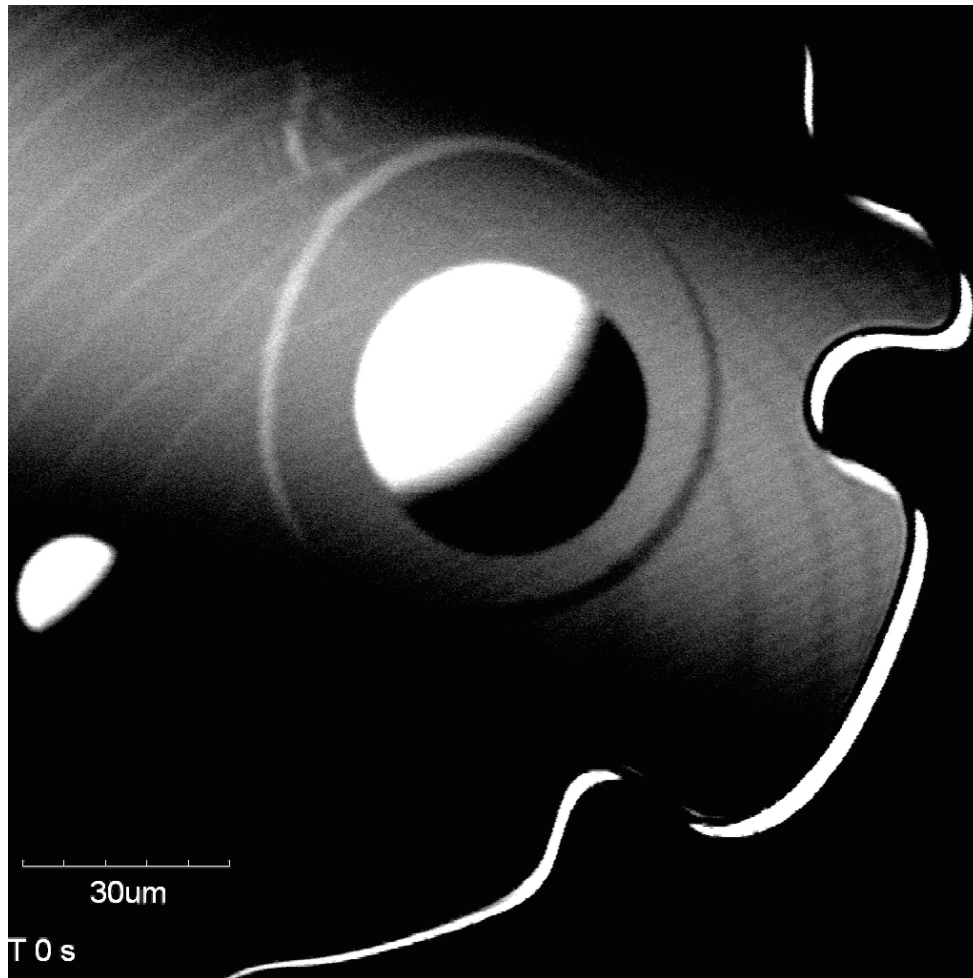


2つの可能性あり

1. TLL下のステップそのものを可視化できた.
2. ステップにより変形したTLLを可視化した.



TLL下の単位ステップ



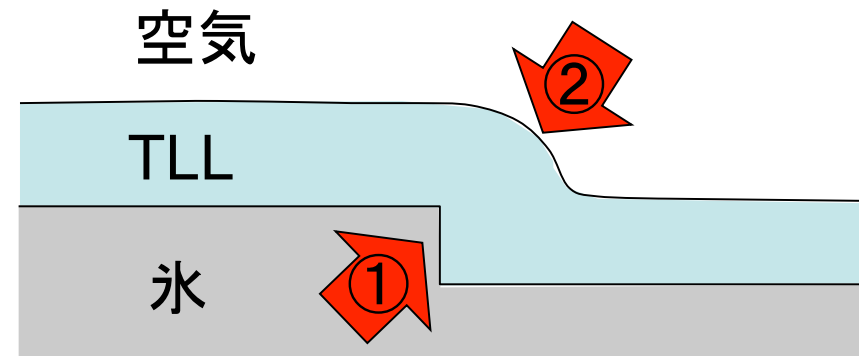
At -1.0°C

TLLの下での単位成長ステップの観察に成功した.

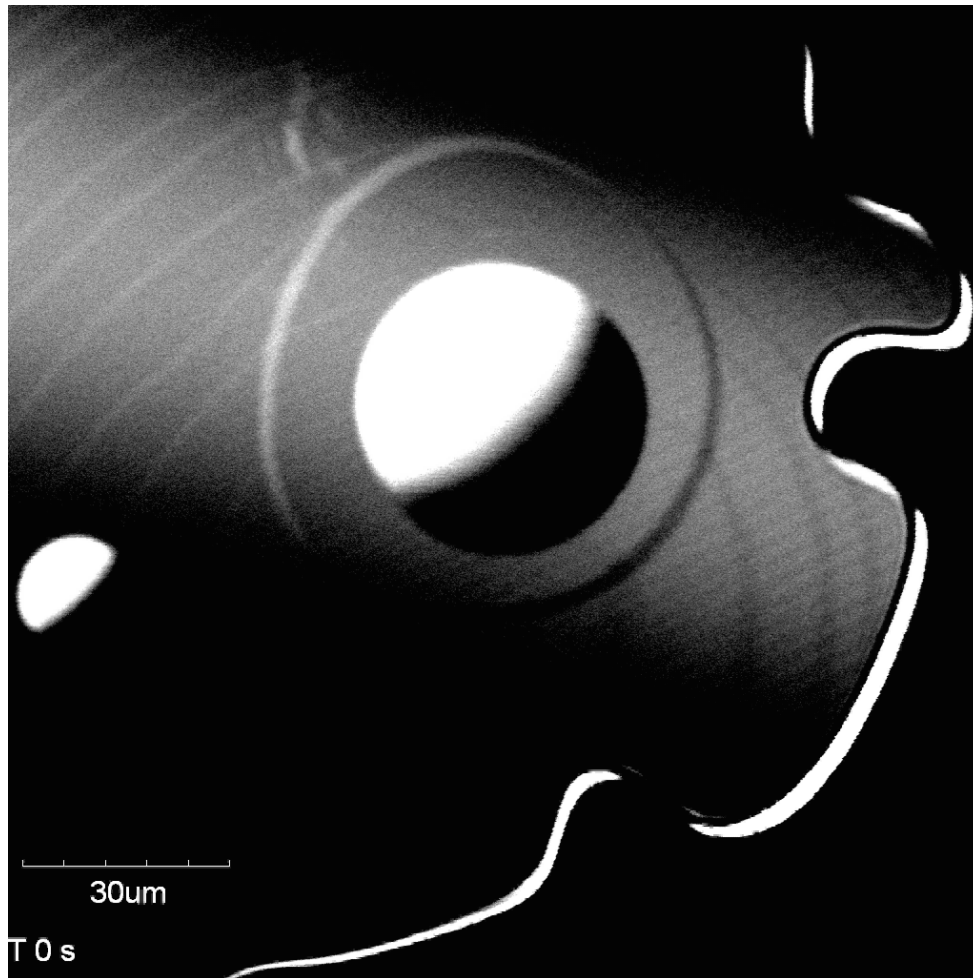


2つの可能性あり

1. TLL下のステップそのものを可視化できた.
2. ステップにより変形したTLLを可視化した.



可能性 (1)



At -1.0°C

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$$

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

空気

TLL

氷



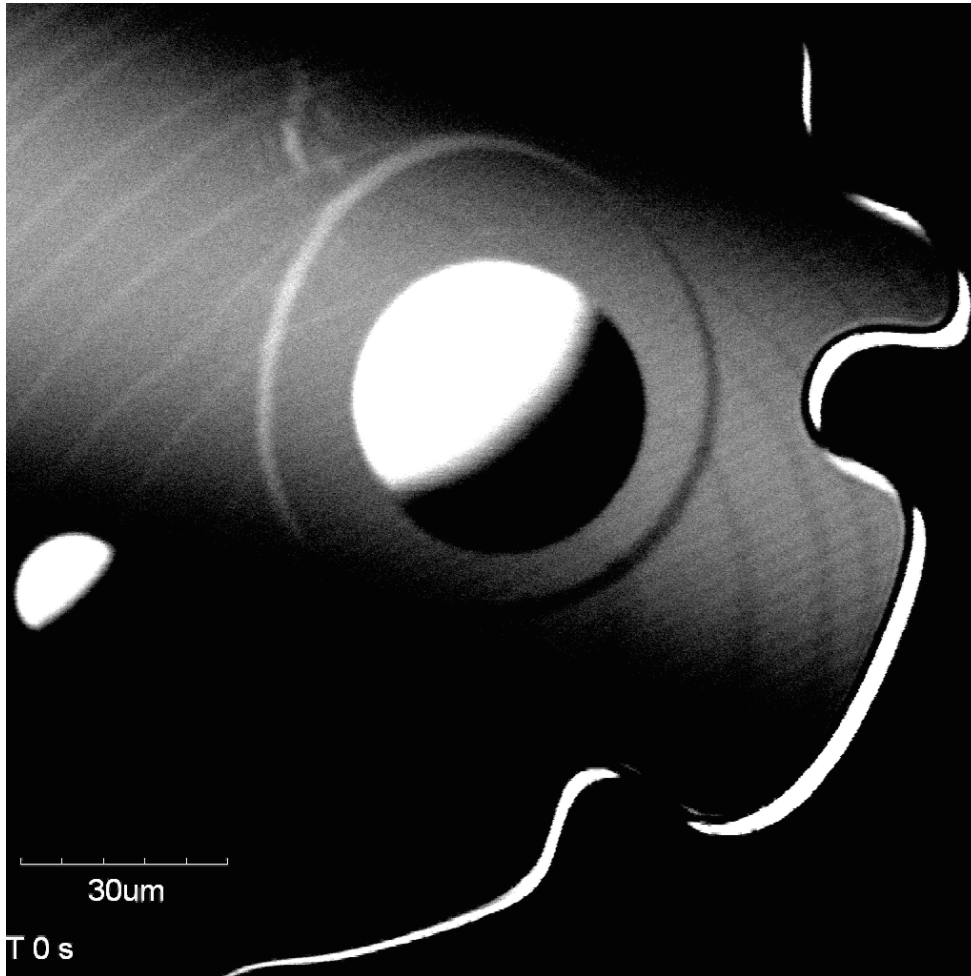
材料	屈折率 n
Water	1.333
QLL*	1.330
Ice	1.308
Air	1.00

* Y. Furukawa, et al., *J. Cryst. Growth*, 82 (1987) 665-677.

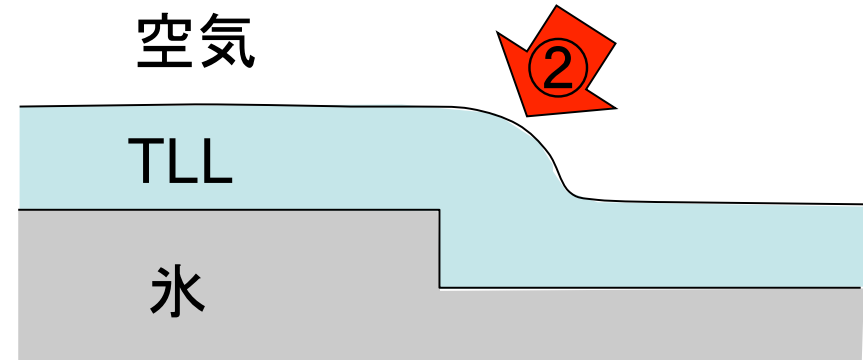


1. もしTLLが固相の氷であれば, その下のステップは可視化不可能
--> TLLは固相ではなくQLLである.
2. より大きな Δn を持つ水-氷界面も可視化できるであろう.

可能性 (2)



At -1.0°C

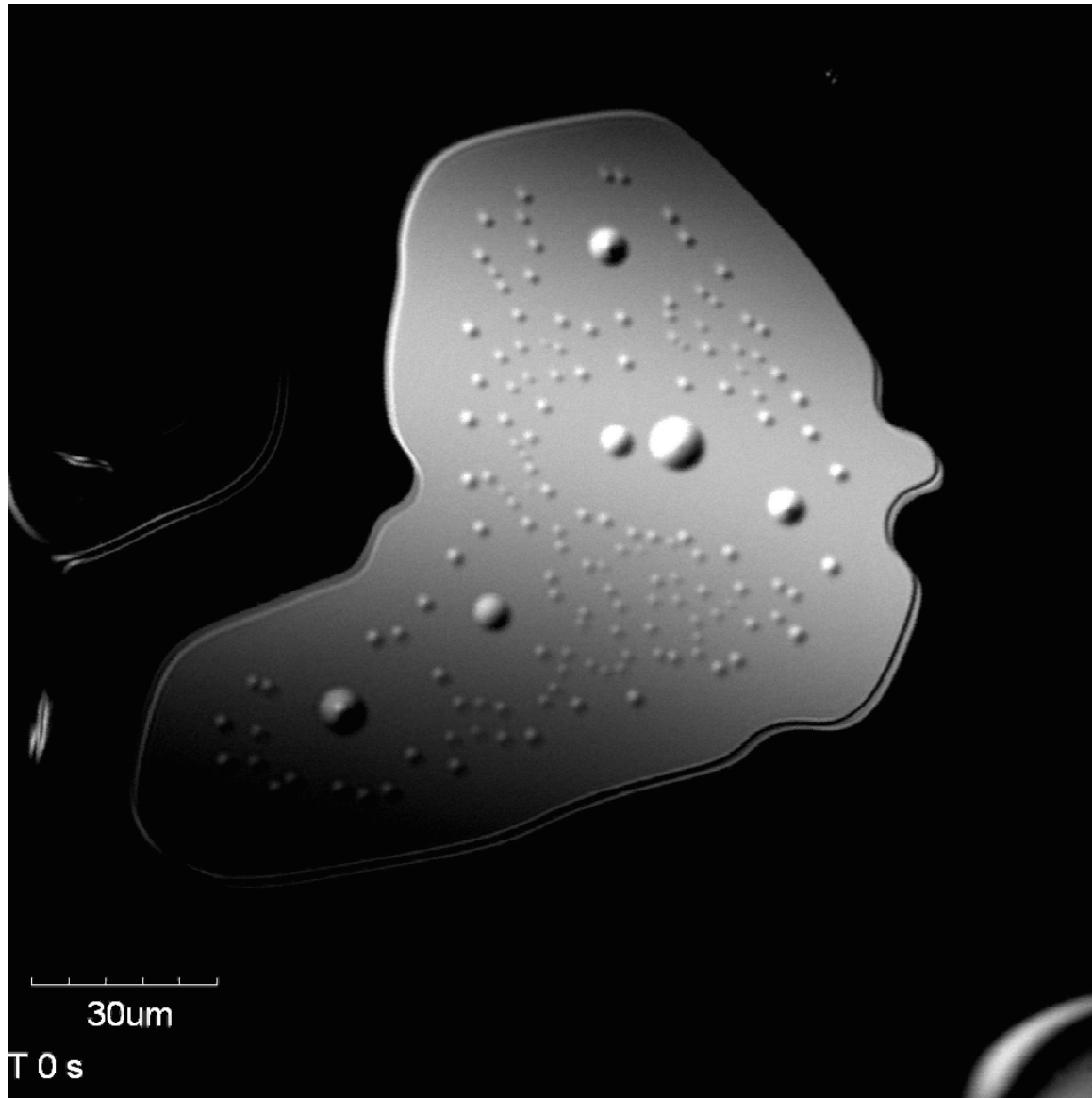


下地の単位ステップに応じて
変形する相は、固相ではなく
疑似液体層と結論できる。



2つの可能性共に、TLLが固相
ではなく、疑似液体相であることを示す。

TLLはどのように出現するか？



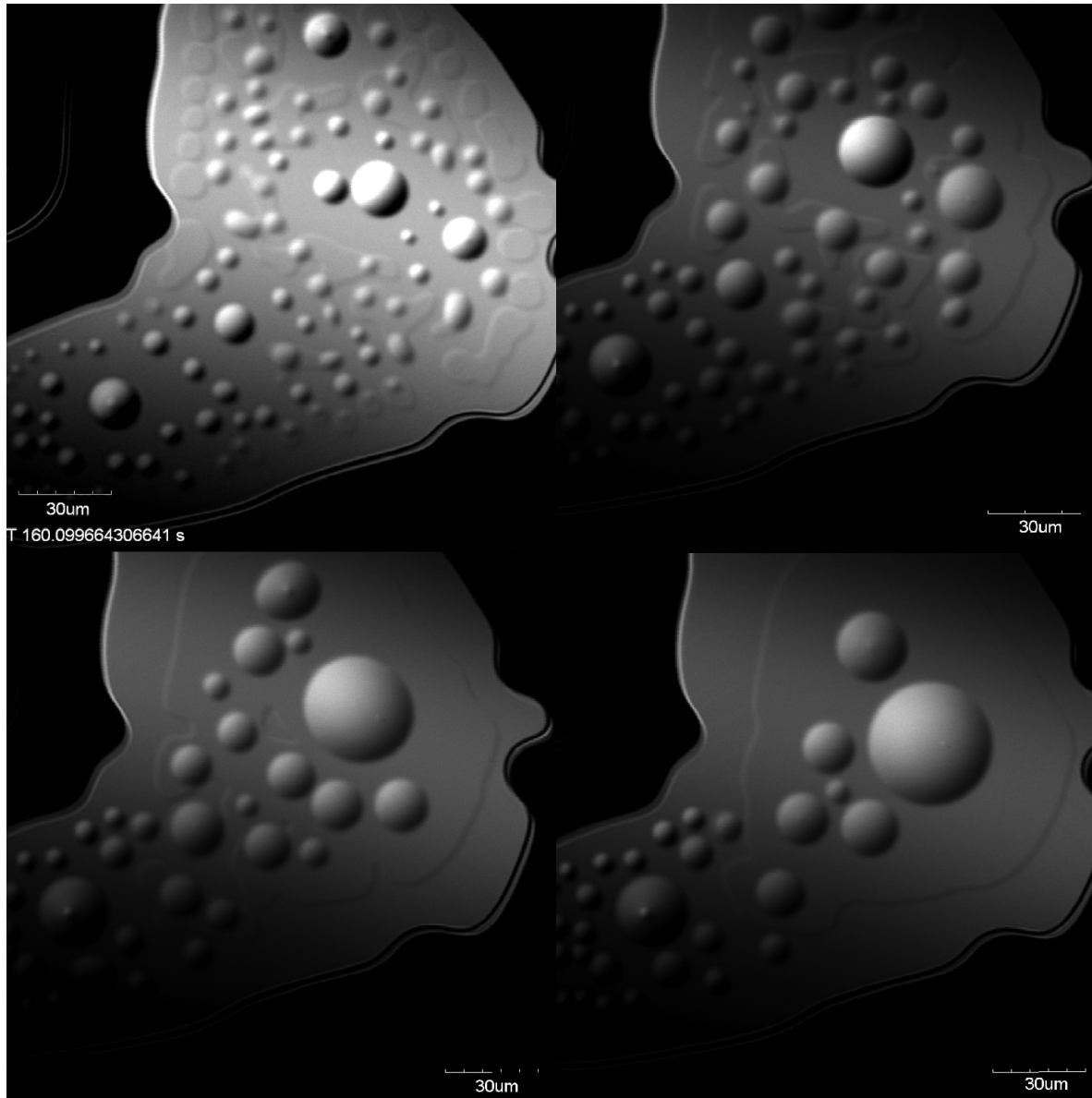
-1.0°Cでは、多数のBLDが結晶上に観察された。



温度を-1.0°Cから-0.5°Cに上昇させたところ、

- 1) 多数のTLLが核形成・成長により自発的に出現した。
- 2) また、TLLの合体が観察された。

TLLsの合体

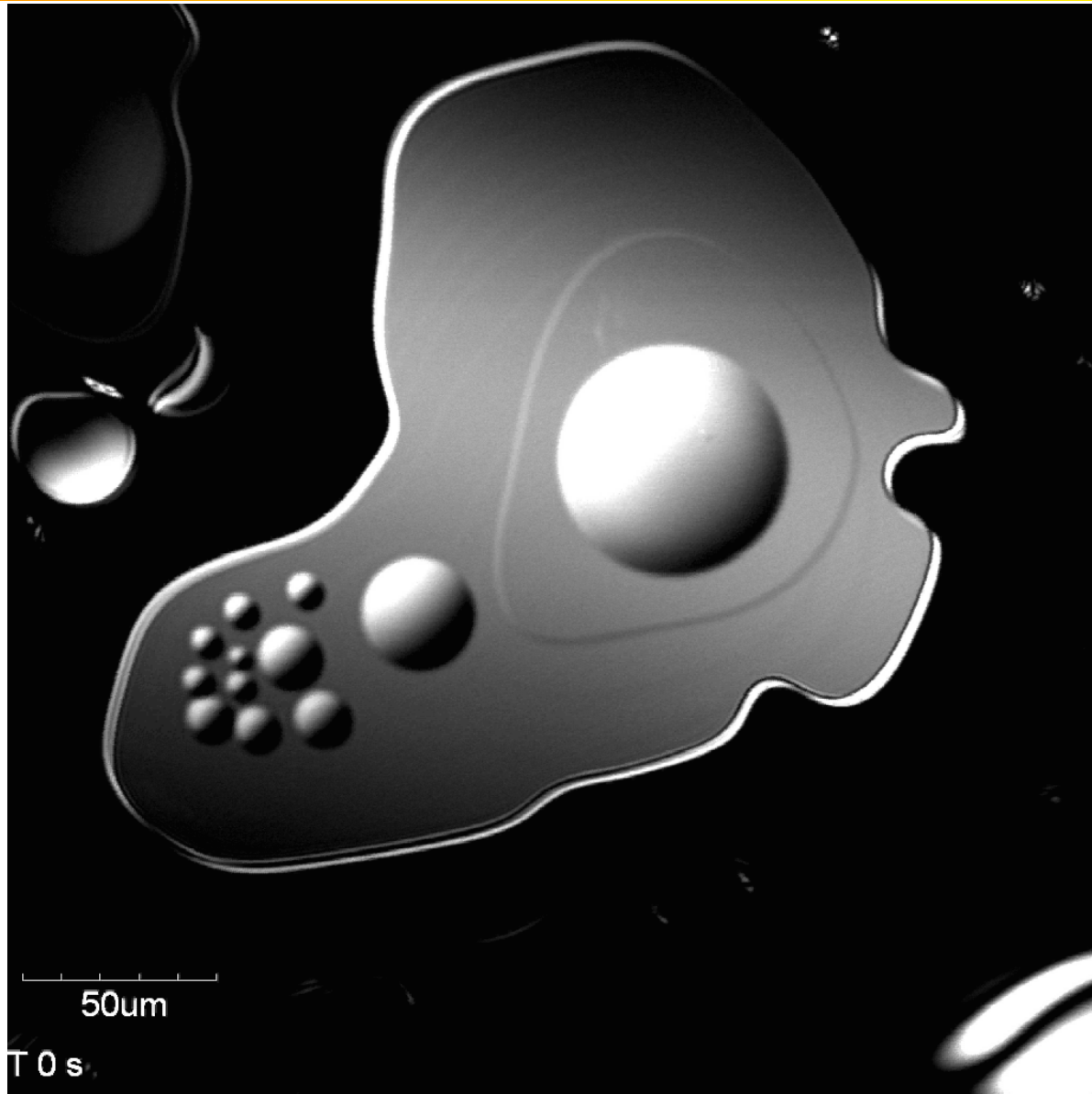


-0.5°Cでは、TLLsは時間とともに互いに合体し、最終的には1つになった。

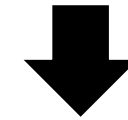


TLLのこのような顕著な運動は、TLLsが固相ではなく、液体状の相であることを強く指示する。

降温に伴うTLLの消滅



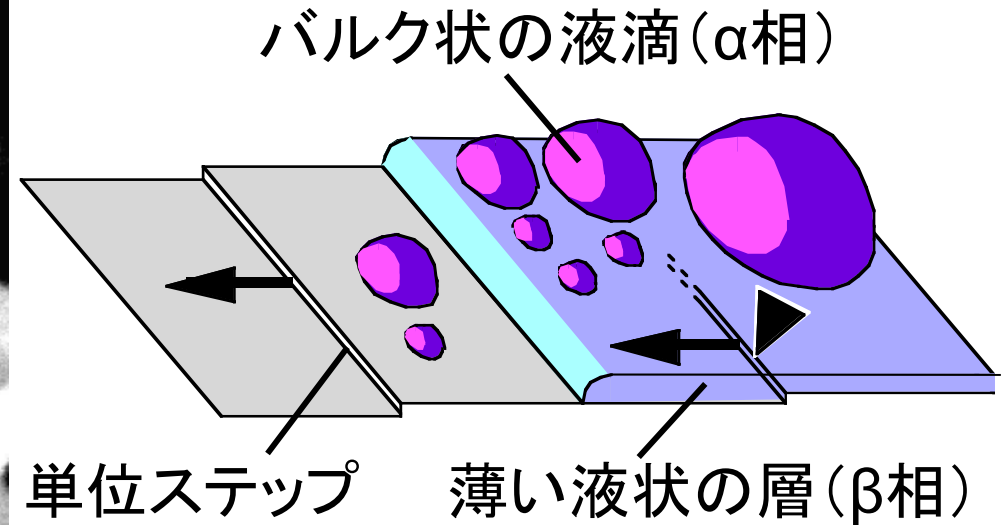
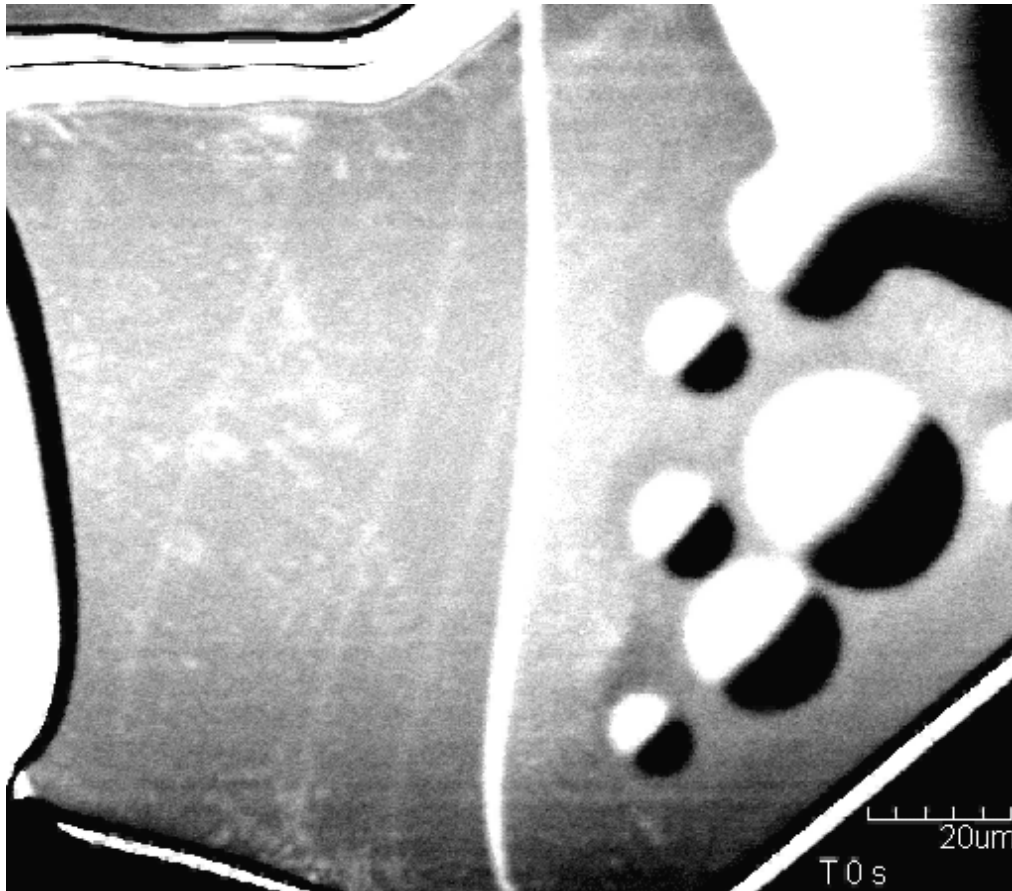
-0.5°Cから-1.0°Cへ
温度を低下



TLLは消滅し, バンチング
ステップとBLDsが生成さ
れた.

TLL: 高温相, BLD: 低温相,
BLDは TLLよりも安定.

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°C 2種類の疑似液体層 (QLLs)

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

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？

2013年2月20日 at 神戸大学惑星科学研究センター

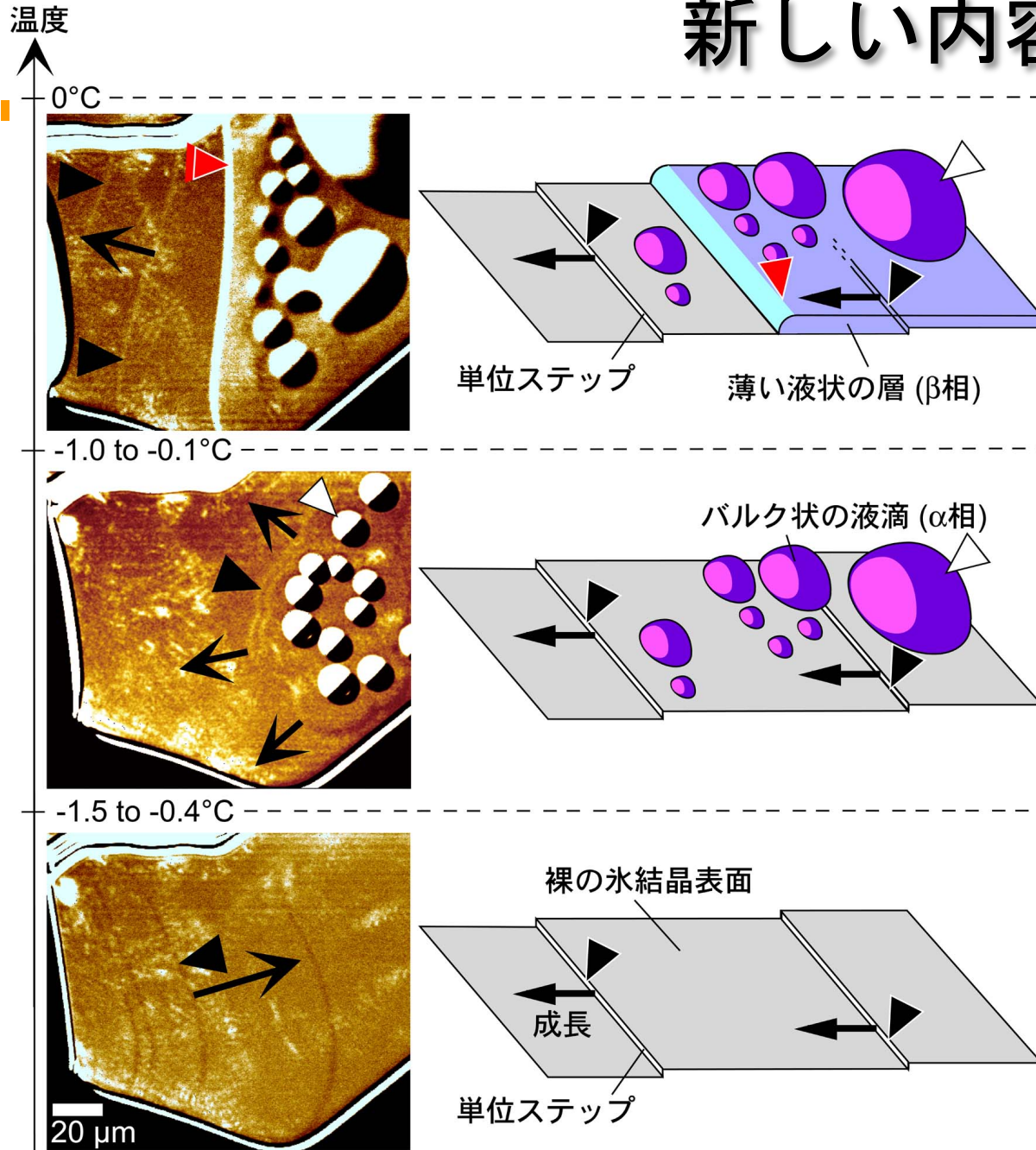
高分解光学顕微鏡による 氷結晶表面の分子レベルその場観察

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

Contents

1. イントロ：結晶の成長メカニズム
2. 氷結晶表面の単位ステップの可視化
3. 表面融解過程の可視化に初めて成功
4. 擬似液体層はどのように生成するか
5. 擬似液体層の熱力学的安定性
6. さらなる顕微鏡の開発

新しい内容



しかしまだ, わからないことだらけ

空気-氷界面において,

1) 2種類の表面液体相は, **どのように発生する**のか? →佐崎:本講演

2) α相とβ相はどのような**熱力学的状態**にあるのか? →麻川:11aC01

3) それらの**構造**は?
→乞ご期待!?

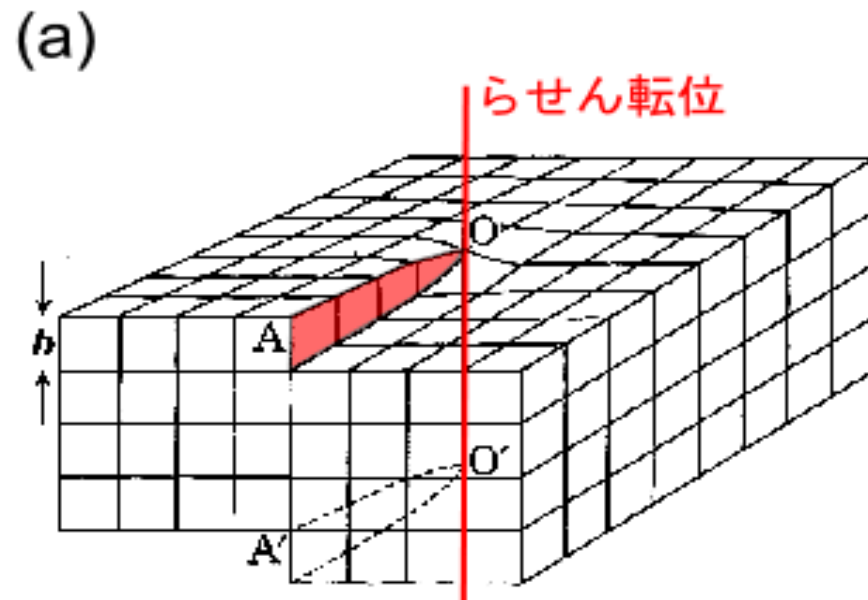
G. Sazaki, et al., *PNAS*, **109**, 1052-1055 (2012).

うずまき成長

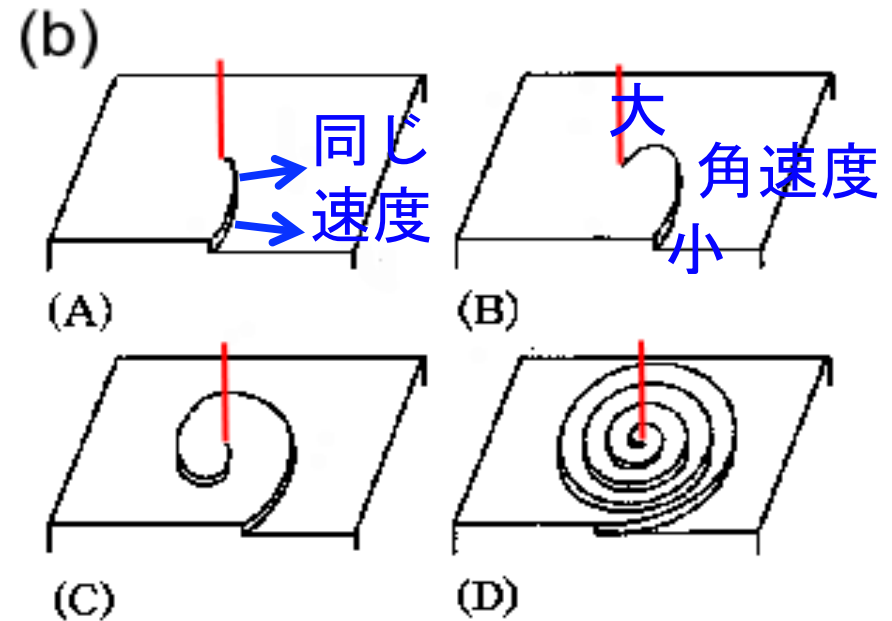
過冷却（過飽和）が小さいために、テラス上で2次元核が形成されない場合は？

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

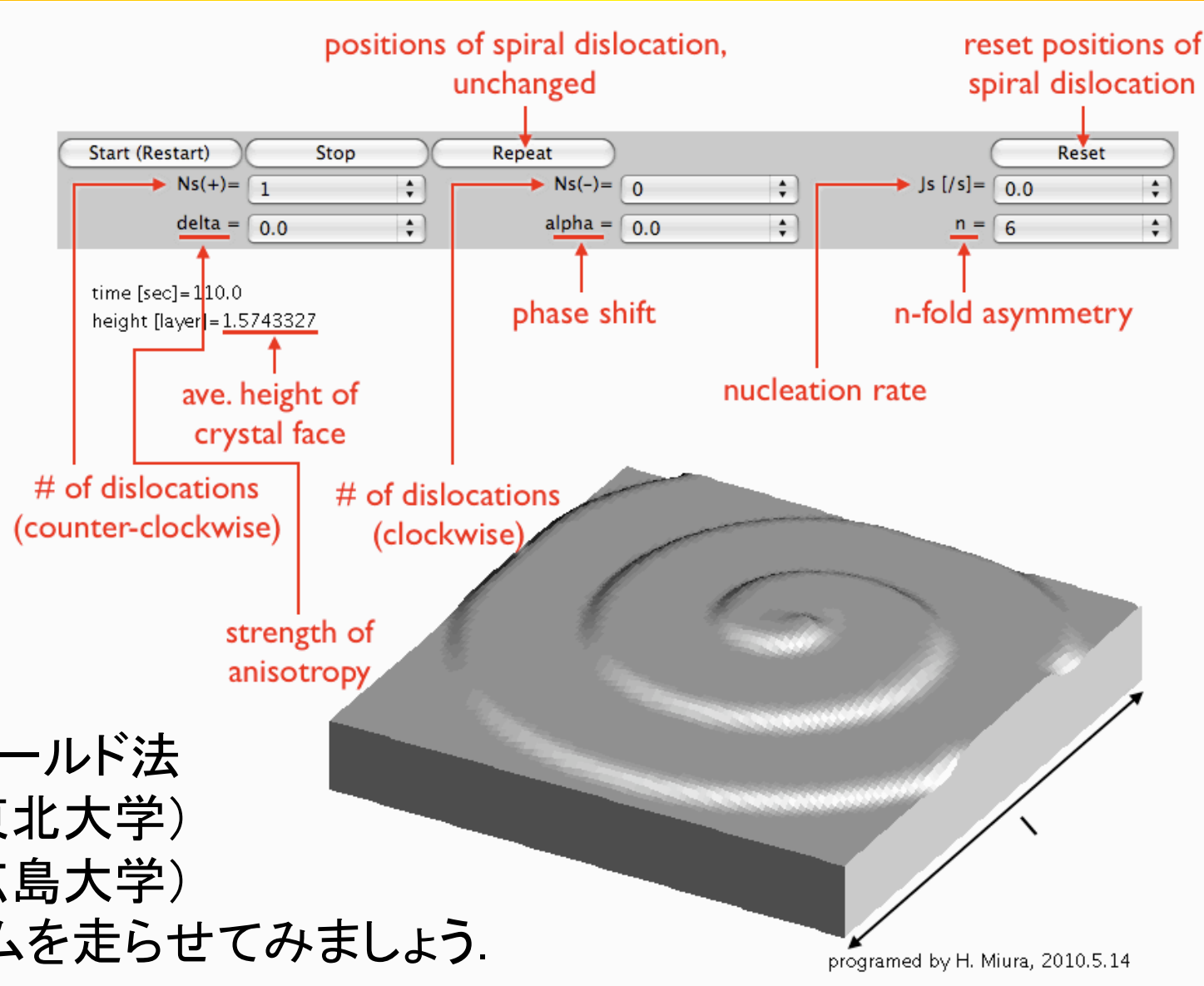


らせん転位は常にステップを供給



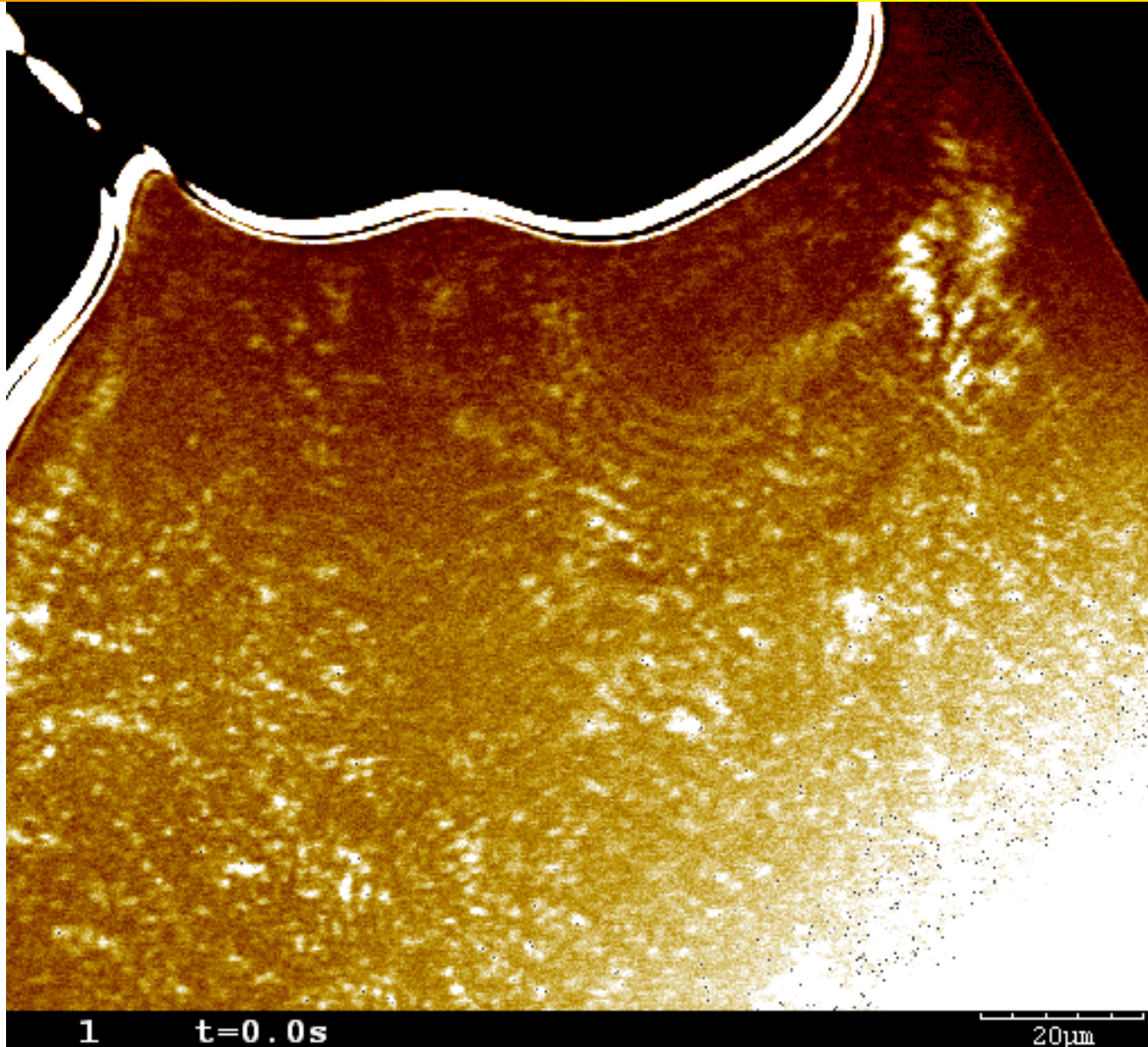
らせん転位による渦巻成長丘が発達する様子

渦の巻始め



フェイズフィールド法
三浦 均(東北大学)
小林 亮(広島大学)
のプログラムを走らせてみましょう。

バルク液体状液滴(BLD : α 相)の発生源

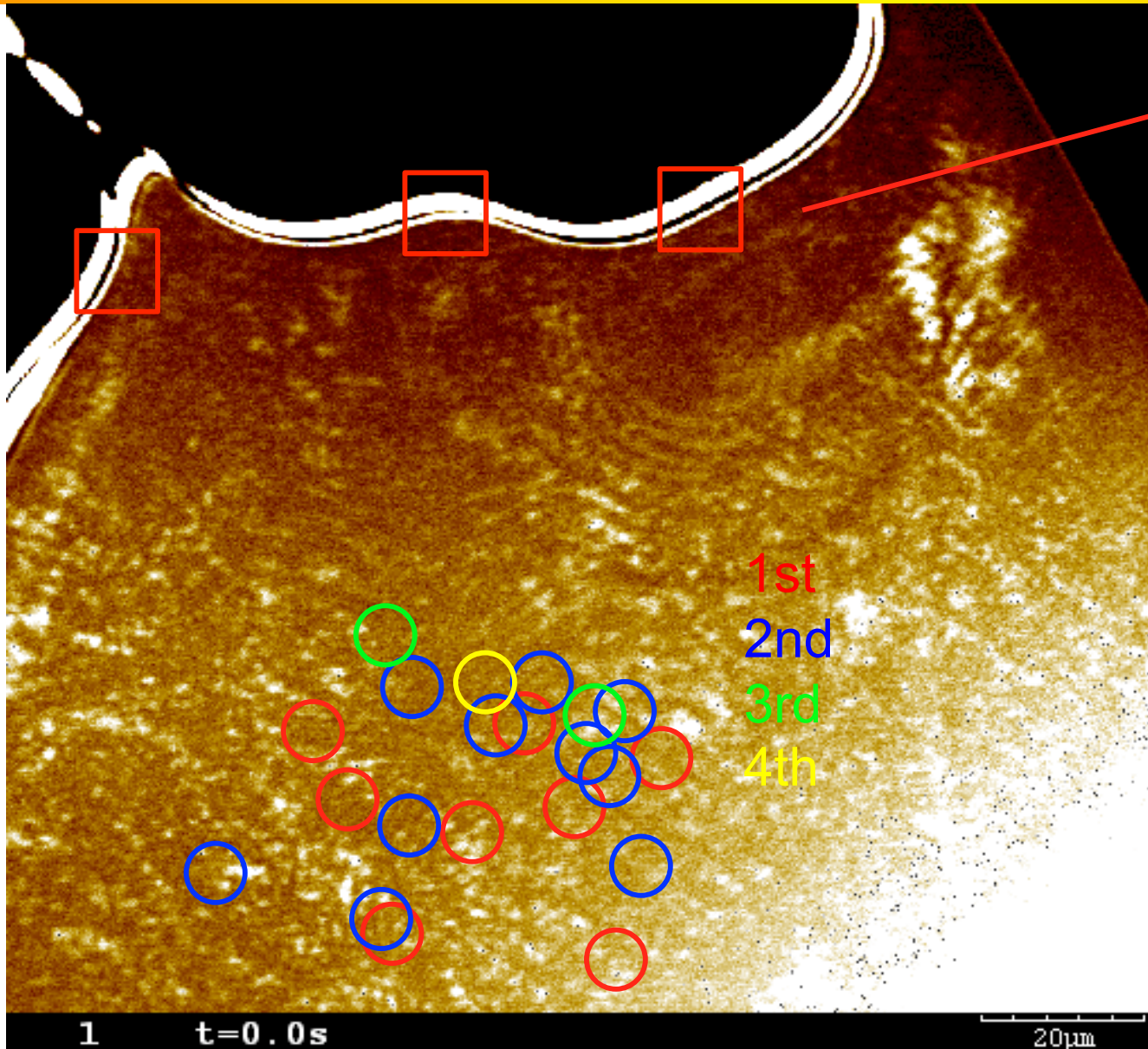


温度を周期的に上下させて(-1.0 \leftrightarrow -0.5 $^{\circ}$ C), バルク液体状液滴(BLDs)の出現と消滅を観察した.

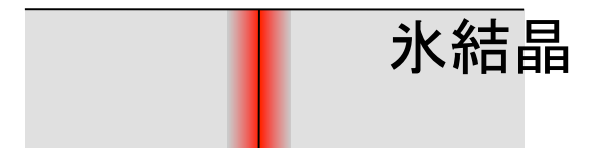


BLDsの出現部位より, BLDの発生源を決定した.

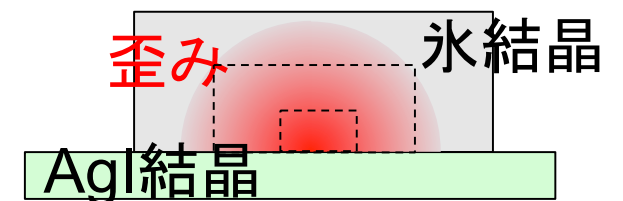
バルク液体状液滴(BLD : α 相)の発生源



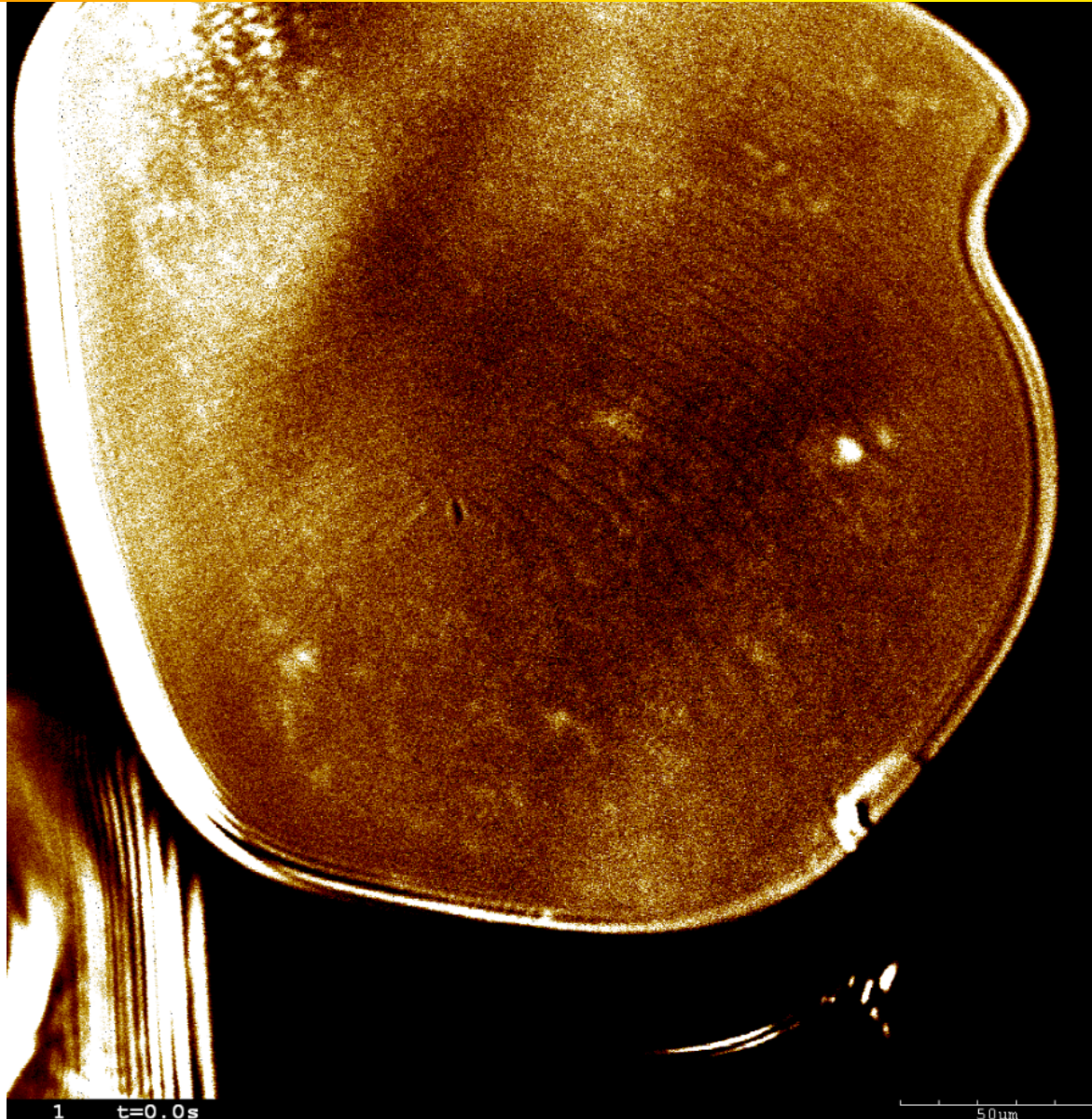
BLDsは常に同じ、渦巻ステップが発生する場所から発生した。
BLDsの発生源は、らせん転位周囲の歪み場。



BLDsはランダムな部位よりした。恐らくこの部位は連続的な歪みを有し、BLDsの発生源となる。



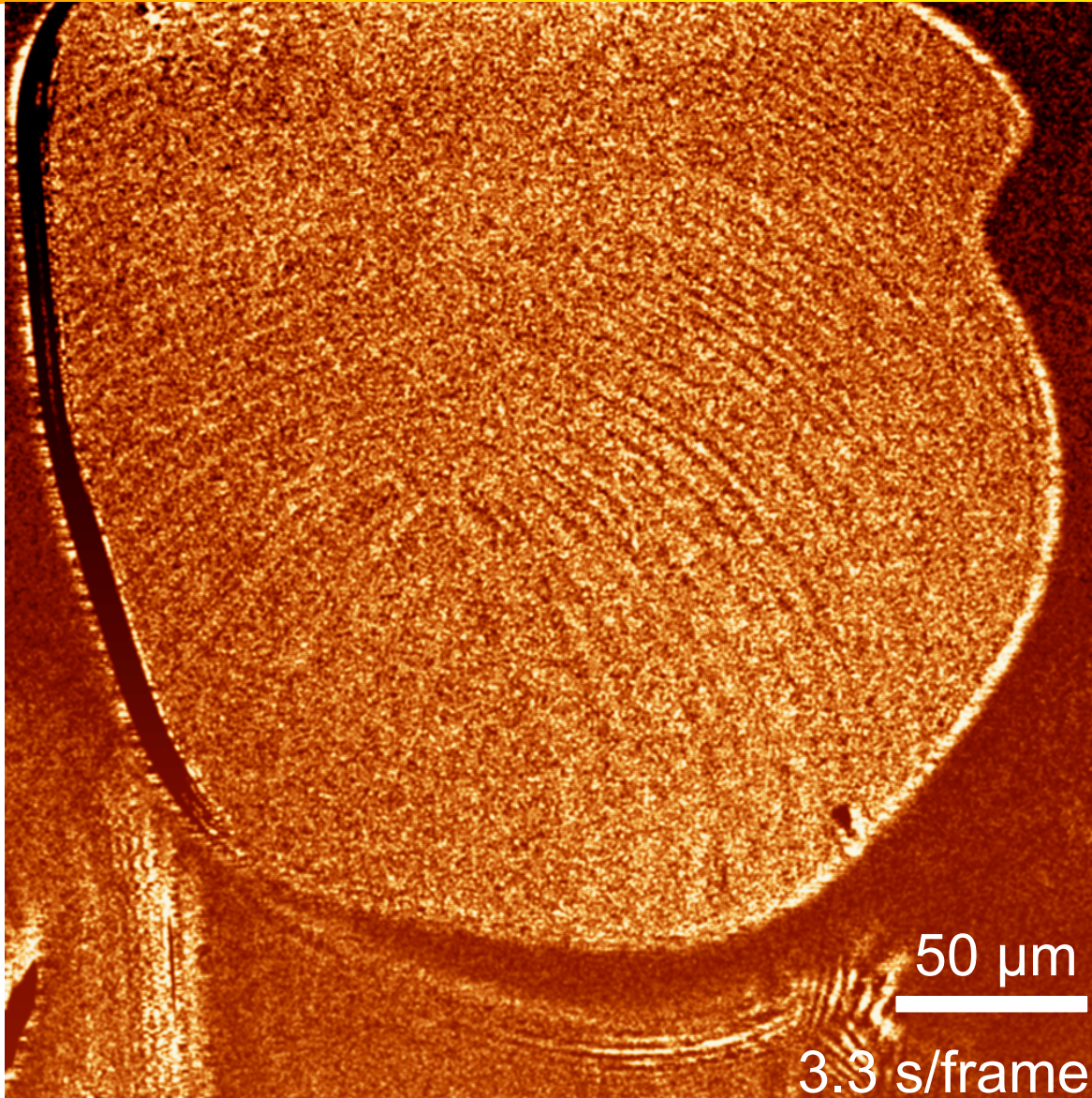
薄液状層(TLL : β 相)の発生源



結晶左上部分の白いコントラスト: 結晶表面下のインクルージョン

温度を $-1.5^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C} \rightarrow -1.5^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C}$ と繰り返し上げて, 薄液状層(TLL)の生成過程を観察した.

薄液状層(TLL : β 相)の発生源



結晶左上部分の白いコントラスト: 結晶表面下のインクルージョン

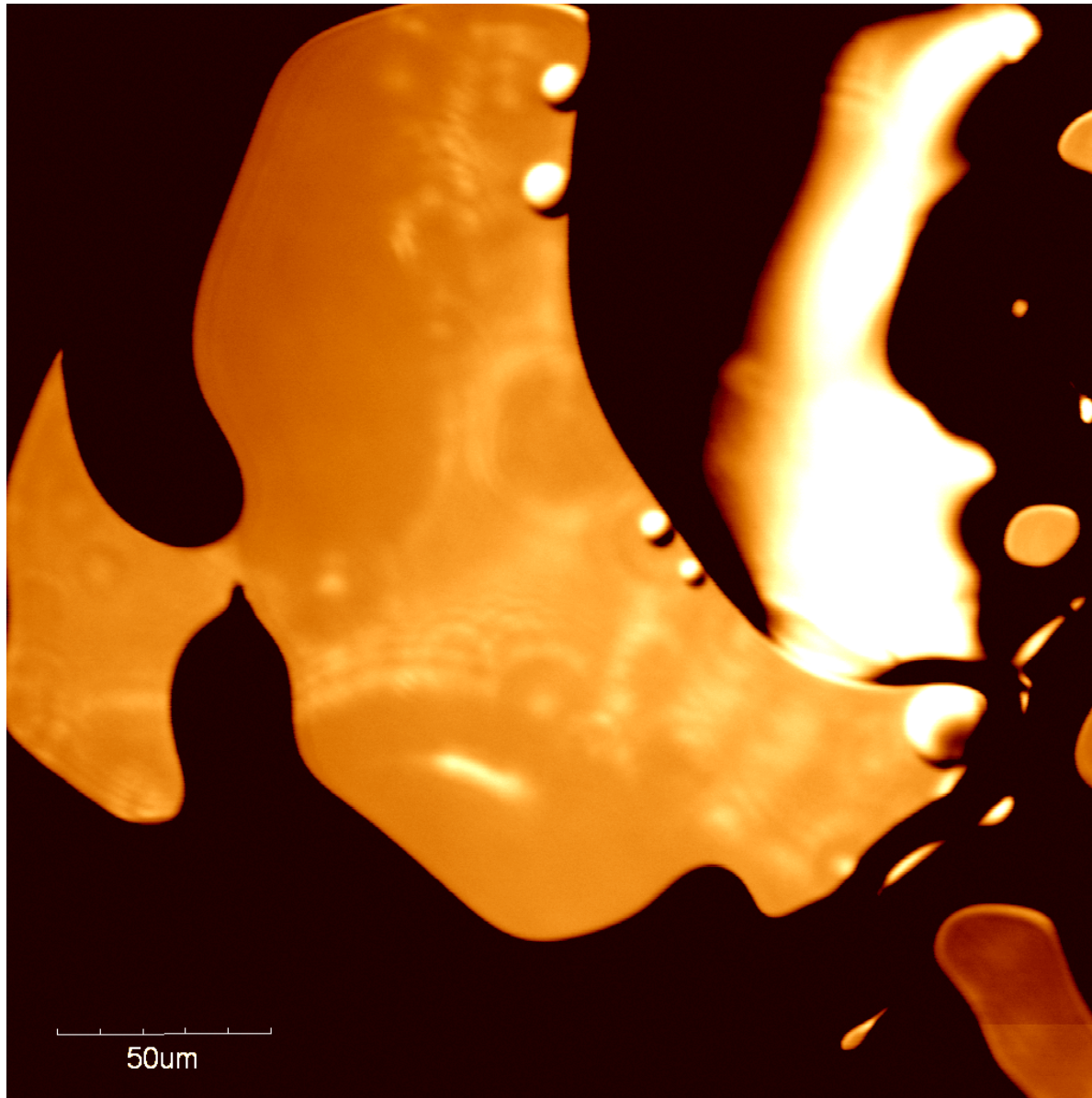
温度を $-1.5^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C} \rightarrow -1.5^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C}$ と繰り返し上げて, 薄液状層(TLL)の生成過程を観察した.



TLLsは結晶の左上で生成し, 右下に伝搬.

インクルージョンにより歪んだ部分からTLLは生成.

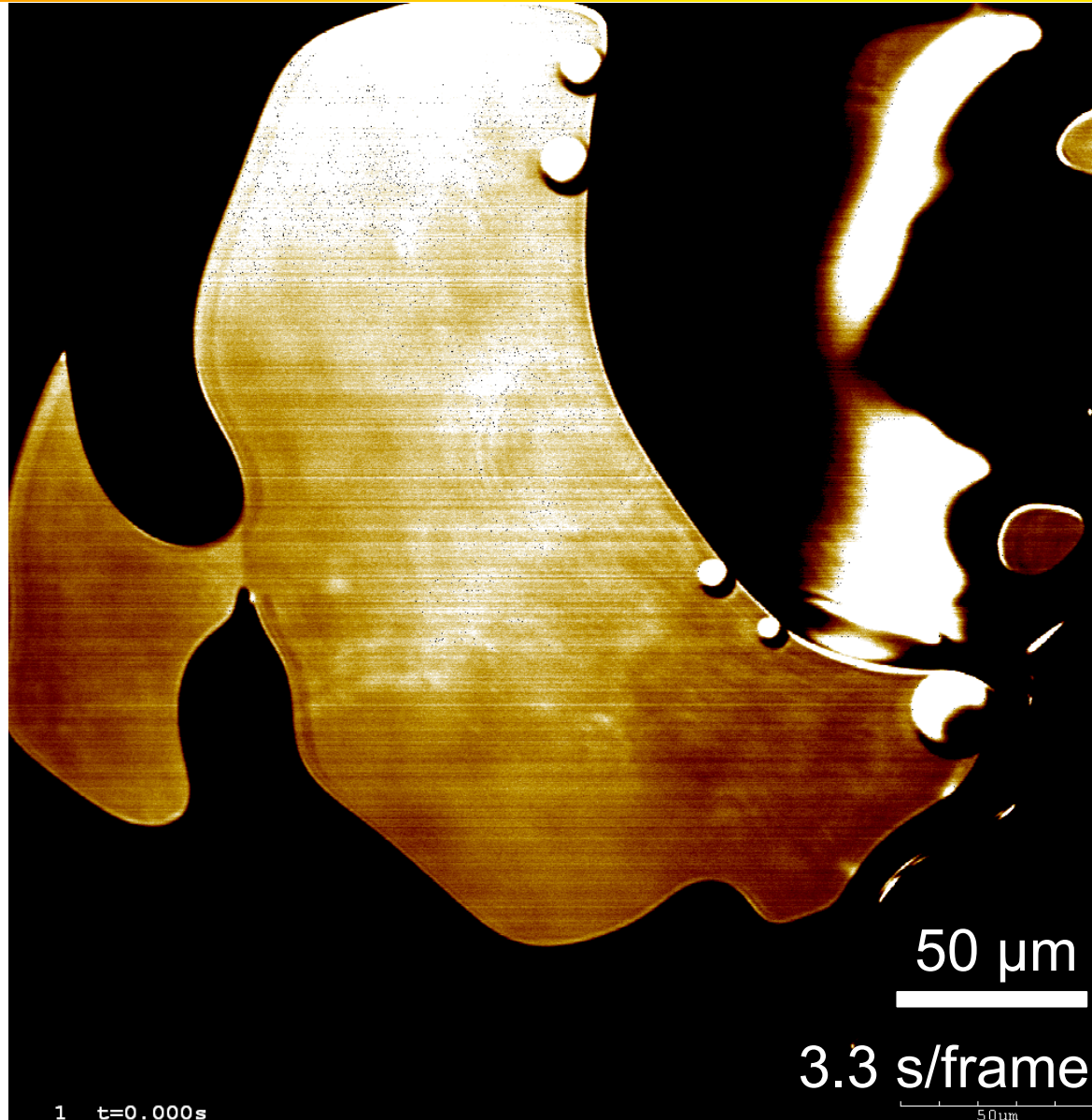
薄液状層(TLL : β 相)の発生源



結晶中央部分の白いコントラスト: 結晶表面下のインクルージョン

温度を $-2.0^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C} \rightarrow -2.0^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C}$ と繰り返して、薄液状層(TLL)の生成過程を観察した.

薄液状層(TLL : β 相)の発生源



結晶中央部分の白いコントラスト: 結晶表面下のインクルージョン

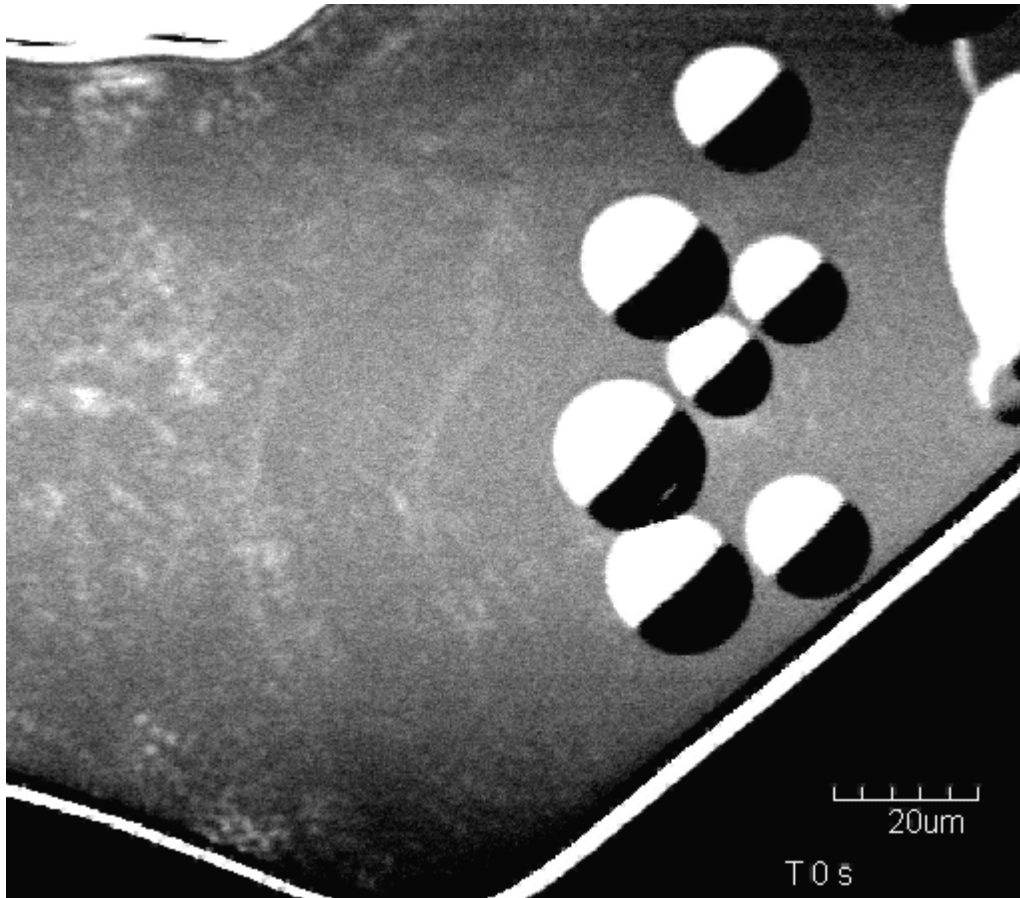
温度を $-2.0^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C} \rightarrow -2.0^{\circ}\text{C} \rightarrow -0.1^{\circ}\text{C}$ と繰り返し上げて, 薄液状層(TLL)の生成過程を観察した.



TLLsは結晶の中央部で生成し, 右下に伝搬.

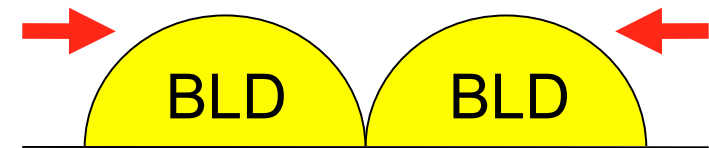
インクルージョンにより歪んだ部分からTLLは生成.

ベーサル面上でのBLDs同士の合体

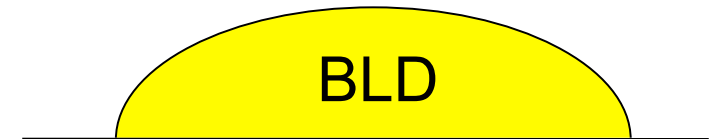


At -0.3°C

バルク液体状液的(BLDs)の直径が数 $10\mu\text{m}$ 以下と小さな場合には,



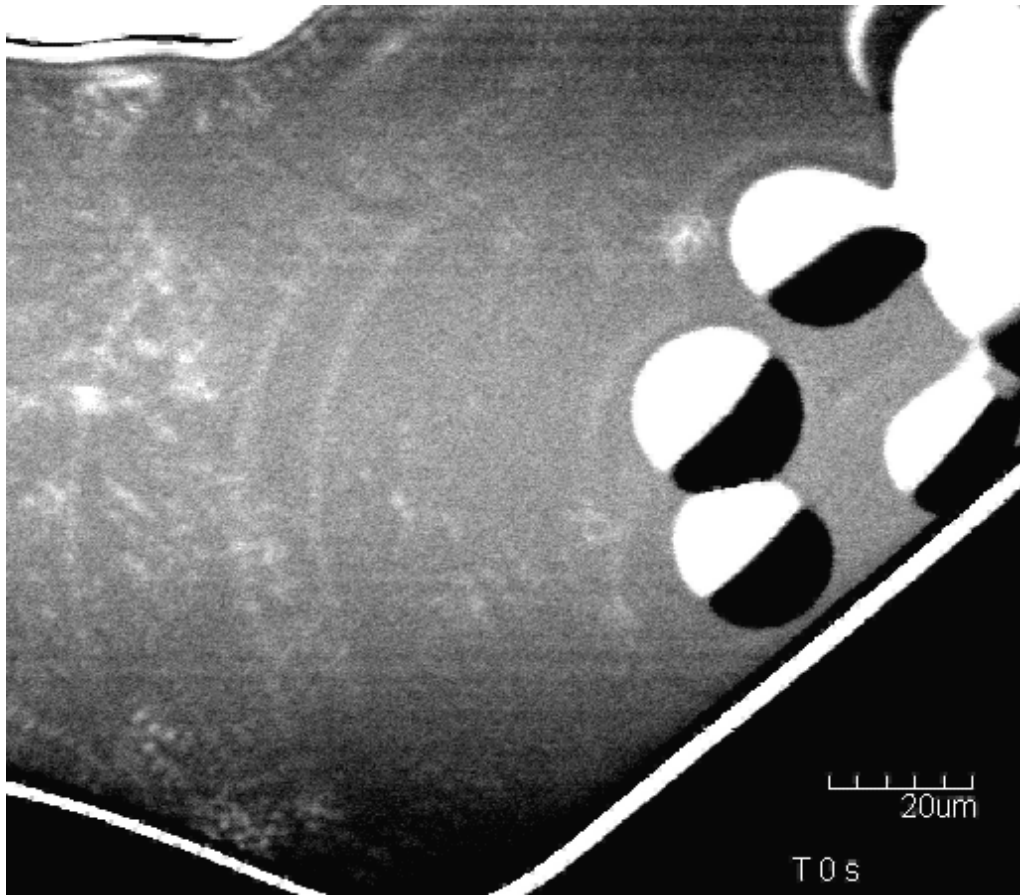
バルク液体状液的 (BLDs) はしばらくの間互いに接触した後,



正に水滴の様に合体した.

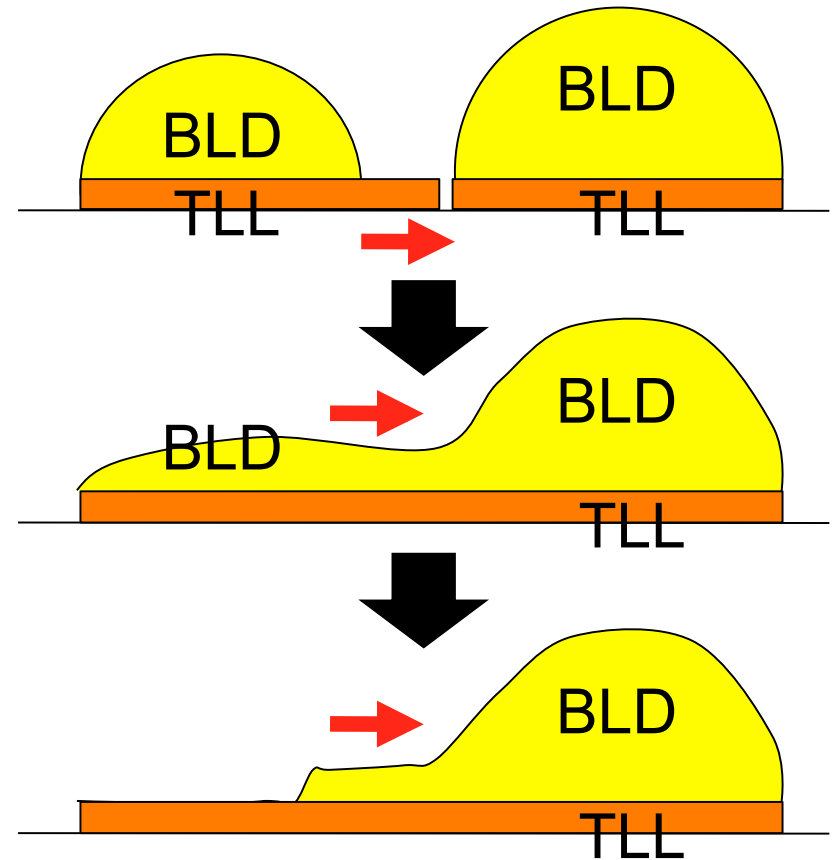
それに対して, バルク液体状液的(BLDs)の直径が数 $10\mu\text{m}$ 以上になると...

氷-BLDs界面でのTLLsの生成



At -0.3°C

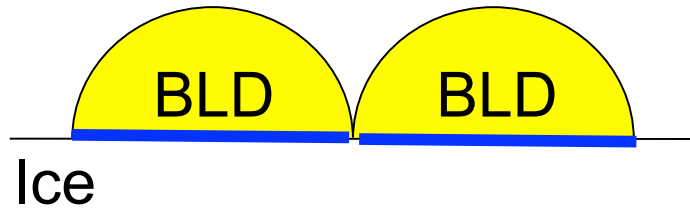
BLDsの下側にはTLLsが存在



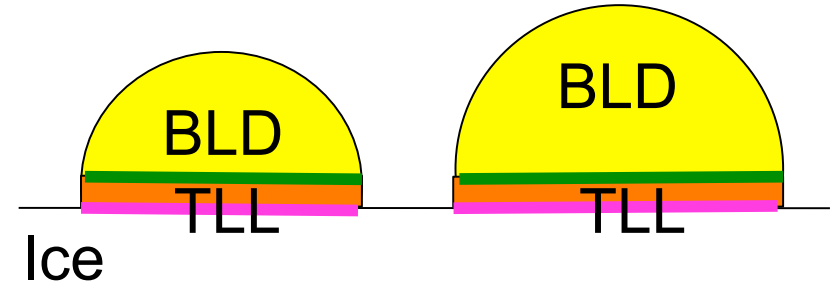
バルク液体状液滴的(BLDs)の直径が数 $10\mu\text{m}$ 以上になると、氷とBLDsの界面からTLLsが自発的に生成した。

氷-BLDs界面でのTLLsの生成

直径 < 数10 μm



直径 > 数10 μm



界面自由エネルギー: $\gamma(\text{BLD-ice}) > \gamma(\text{BLD-TLL}) + \gamma(\text{TLL-ice})$

氷とBLDsの界面でのTLLsの自発的に生成した:
総界面自由エネルギーを下げるために、両相に対してより
濡れ性の良いTLLsが界面に生成したと考えられる。

TLLは、氷結晶とBLDの中間の性質を持つことを強く示唆する。