

IIII 結晶成長その場観察 IIIII  
(解説)

## 氷ベーサル面上での形態が異なる 2 種類の擬似液体層の生成過程

佐崎 元・麻川 明俊・長嶋 剣・中坪 俊一・古川 義純

### The Emergence Processes of two Types of Quasi-Liquid Layer Phases with Different Morphologies on an Ice Basal Face

Gen SAZAKI, Harutoshi ASAKAWA, Ken NAGASHIMA,  
Shunichi NAKATSUBO and Yoshinori FURUKAWA

#### Abstract

We and Olympus Engineering Co., Ltd. developed laser confocal microscopy combined with differential interference contrast microscopy (LCM-DIM), by which elementary steps (0.37 nm in thickness) on ice crystal surfaces can be visualized in situ at air-ice interfaces. Using LCM-DIM, we observed surface melting processes of ice crystals in situ, and found that an ice basal face grown from water vapor exhibits two types of quasi-liquid layer (QLL) phases that have different morphologies and dynamics. In this review, we show how these QLL phases emerge from an ice basal face. We found that round liquid-like drops (an  $\alpha$ -QLL phase) emerge from outcrops of screw dislocations, and that thin liquid-like layers (a  $\beta$ -QLL phase) appear from crystal surfaces where many microdefects are embedded. These results strongly suggest that strain caused by lattice defects induces the appearance of both QLL phases. In addition, we also found that a  $\beta$ -QLL phase spontaneously forms at the interface between an  $\alpha$ -QLL phase and a basal face when the diameter of an  $\alpha$ -QLL phase becomes larger than several 10  $\mu\text{m}$ . This result implies that a  $\beta$ -QLL phase has an intermediate structure between those of an  $\alpha$ -QLL phase and a basal face.

**Keyword(s):** Ice crystals, Surface melting, Quasi-liquid layer phase, Strain, Interfacial free energy

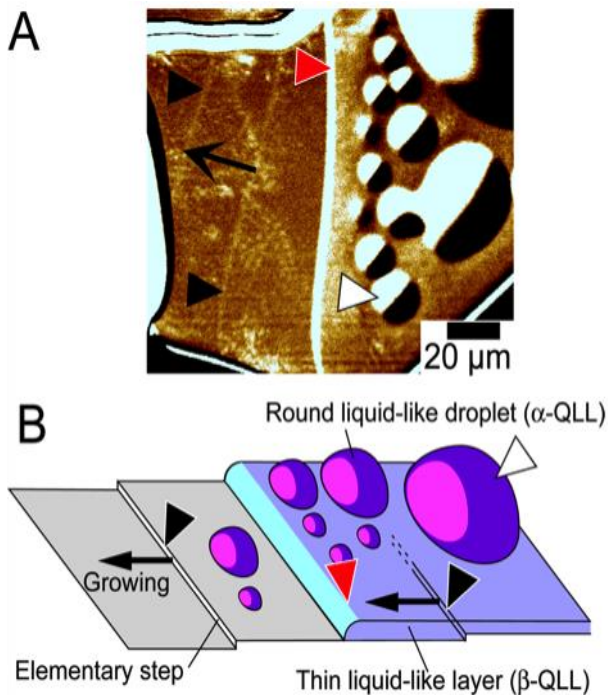
#### 1. はじめに

結晶の表面が融点以下の温度で融解する現象は「表面融解」と呼ばれ、金属や半導体、無機結晶、有機結晶など幅広い結晶材料で見られることが知られている<sup>1)</sup>。表面融解により融点以下の温度で生成する液相は、「擬似液体層」(QLL: Quasi-Liquid Layer) と呼ばれる。本稿では、単なる層ではなく相であると言う意味で、以降 QLL 相と呼ぶ。QLL 相は、融点直下の結晶表面の性質を支配するため<sup>1-4)</sup>、幅広い分野の様々な結晶材料の成長に大きな影響を与える。擬似液体層は、様々な結晶材料の中でも特に「氷」についてこれまで詳細に調べられて来た<sup>2-4)</sup>。実験的に表面融解状態を得やすいことや、我々の日常生活に密接に関連していることがその原因であろう。そのため、我々も氷結晶表面上での擬似液体層の生成について、これまで高分解光学顕微鏡を用いて研究に取り組んで来た。

氷結晶が表面融解する可能性について初めて提唱したのはかのマイケル・ファラデーであるが (1850 年)<sup>5)</sup>、氷結晶表面上で擬似液体層を直接可視化できるようにな

ったのはごく近年である<sup>6)</sup>。我々は、オリンパスと共同で開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (LCM-DIM: Laser Confocal Microscopy Combined with Differential Interference Contrast Microscopy)<sup>7)</sup>の性能をさらに向上させることで、氷結晶表面上の 0.37 nm 高さの単位ステップを直接可視化することに成功した<sup>8)</sup>。さらに本手法を用いて、氷結晶ベーサル面が 0°C 以下の温度で表面融解し、QLL 相が生成する過程を直接観察できるようになった。その結果、形態およびダイナミクスが異なる 2 種類の QLL 相が生成することを見出した。温度を上昇させるとともに、まず -1.5~-0.4°C で丸い液滴 (Fig. 1 の  $\alpha$ -QLL 相) が生成し、その後 -1.0~-0.1°C で薄い液状の層 (Fig. 1 の  $\beta$ -QLL 相) が生成する (像のコントラストについては付録 1 を参照)。 $\alpha$ -および  $\beta$ -QLL 相が現れる温度は実験ごとにわずかに異なったが、全ての実験において、 $\beta$ -QLL 相は常に  $\alpha$ -QLL 相よりも高い温度で生成した。

$\alpha$ -および  $\beta$ -QLL 相が異なる形態を持つことは、これらの 2 相が異なる構造を持つこと、および氷結晶表面と異なる相互作用をとることを示す。2 種類の QLL 相の差



**Fig. 1** A photo micrograph (A) and a schematic illustration (B) of two types of quasi-liquid layer (QLL) phases black, white and red arrowheads show an elementary step,  $\alpha$ -QLL and  $\beta$ -QLL phases, respectively: Reprinted with permission from the reference<sup>9)</sup>: Copyright 2013 American Chemical Society

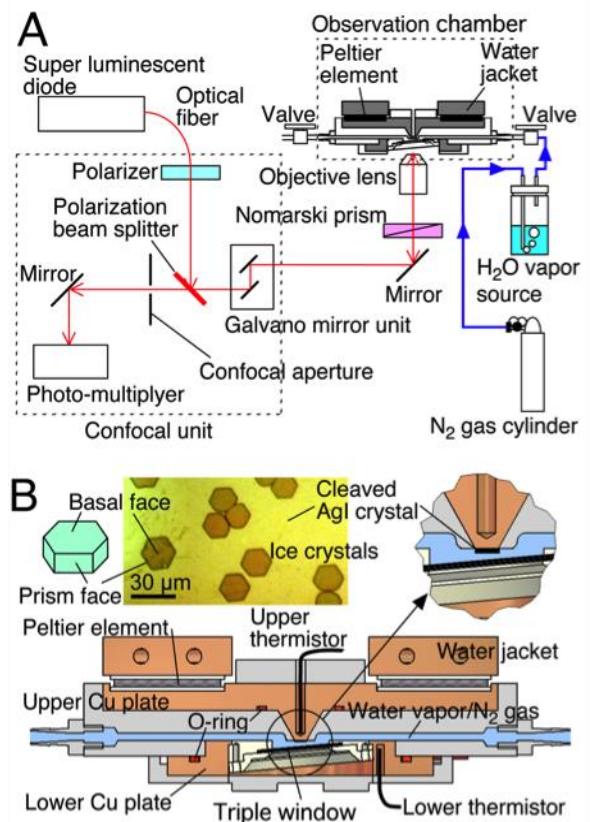
異を明らかにするためには、氷表面上で 2 種類の QLL 相が生成する機構の差異を調べることが一つの方法であろうと我々は発想した。そして、氷結晶ベール面上で  $\alpha$ -および  $\beta$ -QLL 相が生成する過程をその場観察した結果、氷結晶の「歪み」と界面の「ぬれ性」が表面融解において大きな役割をはたすことを見出したので、本稿で紹介する<sup>9)</sup>。

## 2. 氷結晶表面の高分解光学観察

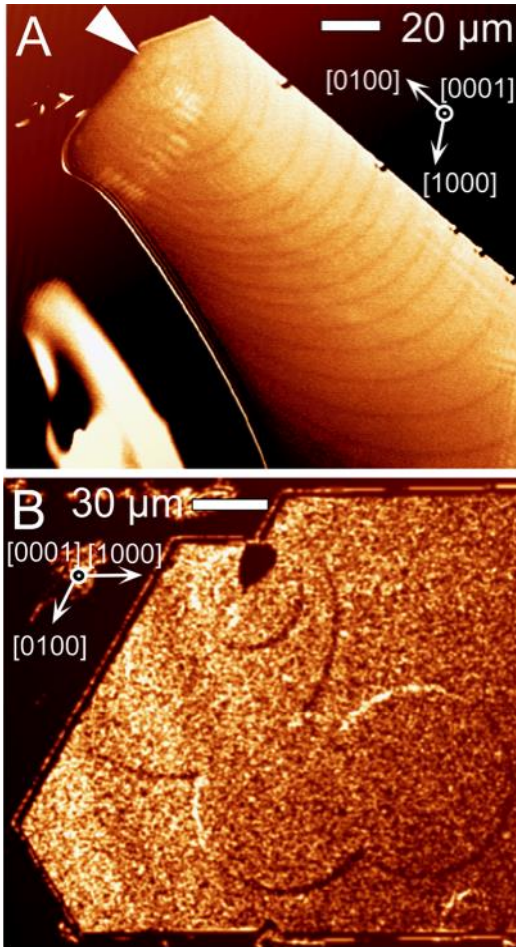
まず、我々の研究の根幹をなすその場観察技術である LCM-DIM 顕微鏡および実験システムについて紹介する。レーザー共焦点顕微鏡は、ピンホールを用いて対物レンズの焦点面以外からの光（つまりノイズ）を除去することで、像の品質を格段に向上させる<sup>10)</sup>。我々は 2004 年に、レーザー共焦点顕微鏡（オリンパス製・FV-300）に微分干渉機能を付加することで、タンパク質結晶表面上の 3-6 nm 高さの単位ステップを、結晶の成長中に極めて高いコントラストでその場観察することに成功した<sup>7)</sup>。その後、LCM-DIM 顕微鏡の高さ方向のコントラストをさらに向上させるべく、オリンパスと共同で様々な改良を加えて来た。その光学系を Fig. 2A に示す。可干渉長が 10  $\mu\text{m}$  程度と極めて小さい super luminescent diode

（SLD、波長 680 nm、半値全幅 23 nm）を用いることで、不必要な干渉縞の発生を防いだ。また、銀ナノ粒子を配列させた偏光子と偏光ビームスプリッターを用い、検光子を除去することで、偏光特性を向上させながらシグナル・ノイズ比を向上させた。さらに、倍率が 10 倍以下の低倍率の対物レンズを用いることで、偏光特性の劣化を防いだ。主にこれらの工夫によって、微分干渉コントラストを格段に向上させることに成功した<sup>8)</sup>。

氷結晶を所定の試料温度および過飽和度下で気相成長させる観察システムの概略を Fig. 2A に、そして観察チャンバーの断面図を Fig. 2B に示す。観察チャンバーは独立に温度が制御できる上部および下部の 2 つの銅板よりなる。上部銅板の中央部には、 $c$  軸に垂直に劈開した AgI 単結晶を貼付けた。まず、下部銅板を  $-15^{\circ}\text{C}$  に、そして上部銅板を  $20^{\circ}\text{C}$  に保ちながら、水をバブリングして発生させた水蒸気を導入し、下部銅板上に氷結晶を成長させた。次に、観察チャンバーを密閉し、上部銅板を  $-15^{\circ}\text{C}$  に、そして下部銅板を  $-13^{\circ}\text{C}$  に保つことで、下部銅板上の氷結晶を蒸発させ、上部銅板上の AgI 単結晶上に観察用の氷結晶をヘテロエピタキシャル成長させた（Fig. 2B 中の挿入写真を参照）。観察用の氷結晶を、幅・高さ共に数 100  $\mu\text{m}$  以上の大きさになるまで成長させた後、所定の条件下で観察実験を行った。



**Fig. 2** A schematic illustration of our experimental setup (A) and a cross sectional illustration of an observation chamber (B)<sup>8)</sup>



**Fig. 3** LCM-DIM images of ice basal faces growing by the spiral growth mechanism (A) and by the two-dimensional nucleation growth mechanism (B)<sup>8)</sup>

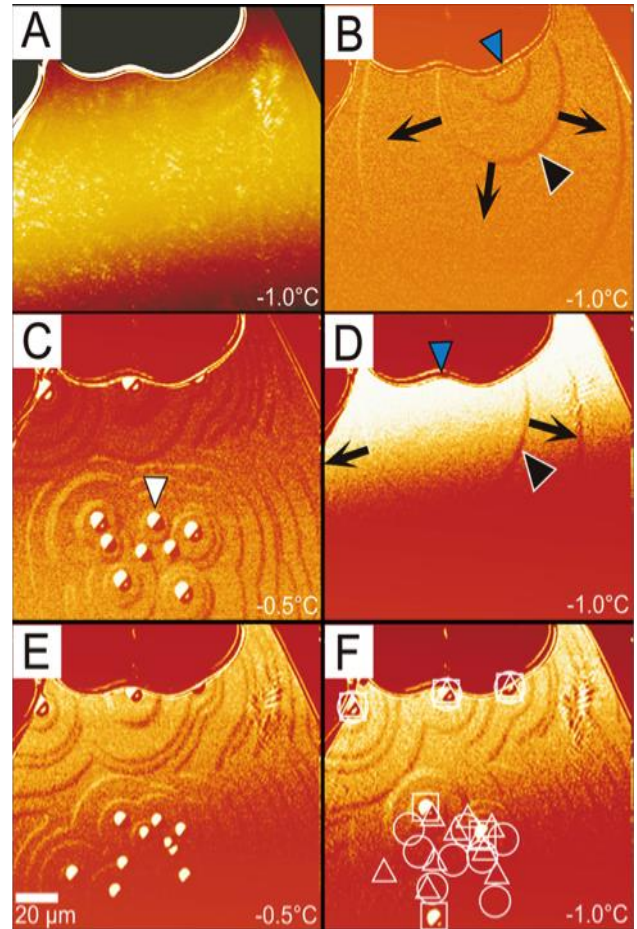
その場観察した一例を **Fig. 3** に示す。 **Figures 3A** および **B** はそれぞれ、渦巻成長機構および 2 次元核成長機構で成長している氷 Ih 結晶のベーサル面を示す (**Fig. 3B** の像は付録 2 に示した画像処理を施した)。数 100 個の氷結晶のベーサル面について観察実験を行ったところ、約 90% のベーサル面は渦巻成長機構のみで成長し、約 9% のベーサル面では 2 次元核成長機構のみで成長し、約 1% のベーサル面では渦巻成長および 2 次元核成長の両方の機構で成長していた<sup>14)</sup>。まだ原因は不明であるが、**Fig. 3A** の白矢印頭が示すように、らせん転位の露頭点は、常にベーサル面の内部ではなくエッジに位置した。図よりわかるように、氷結晶においても、結晶表面上の渦巻ステップや 2 次元核ステップの前進速度を様々な温度・過飽和度下で計測し、それらのダイナミクスを明らかにする研究がようやく遂行可能となった。

### 3. 氷結晶ベーサル面上での 2 種類の QLL 相の生成過程

#### 3.1 $\alpha$ -QLL 相の生成

$\alpha$ -QLL 相がベーサル面からどのように生成するのかをその場観察するために、水蒸気を過飽和に保ったまま、試料氷結晶の温度を  $-1.0^{\circ}\text{C}$  から  $-0.5^{\circ}\text{C}$  に、そして  $-0.5^{\circ}\text{C}$  から  $-1.0^{\circ}\text{C}$  に繰り返し上げ下げした。**Figure 4A** は  $-1.0^{\circ}\text{C}$  のベーサル面を示す。**Figure 4A** の像に付録 2 の画像処理を施すことで **Fig. 4B** を得た。**Figs. 4C-F** も同様の画像処理が施されている。

**Figure 4B** に示したように、青矢印頭の部位より、同心



**Fig. 4** Repetitive appearance (at  $-0.5^{\circ}\text{C}$ ) and disappearances (at  $-1.0^{\circ}\text{C}$ ) of  $\alpha$ -QLLs on an ice basal face: panel A shows a raw image, and panels B-F present processed images: the positions from where  $\alpha$ -QLLs appeared during the three successive temperature rises are summarized in F: white circle (the first rise), white triangles (the second rise) and white squares (the third rise): blue arrowheads correspond to the positions from where concentric steps appeared: other arrowheads and arrows are the same as those in Fig. 1: Reprinted with permission from the reference<sup>9)</sup>: Copyright 2013 American Chemical Society

円状の単位ステップ（黒矢印頭）が繰り返し生成し、黒矢印方向に成長していった。この結果は、青矢印頭部位にらせん転位が露出していることを示す。次に、温度を $-0.5^{\circ}\text{C}$ に増加させた結果を Fig. 4C に示す。白矢印頭で示したように、多数の $\alpha$ -QLL 相が生成した。以前に報告したように、いったん $\alpha$ -QLL 相が生成した後は、 $\alpha$ -QLL 相はステップの発生源となった<sup>6)</sup>。温度を再度 $-1.0^{\circ}\text{C}$ に下げると (Fig. 4D),  $\alpha$ -QLL 相は消滅し、青矢印頭で示した部位より、同心円状の渦巻ステップが生成した。再度温度を $-0.5^{\circ}\text{C}$ に上げると、 $\alpha$ -QLL 相は再現性良く生成した (Fig. 4E)。

Figure 4F に、3 回繰り返し温度を $-0.5^{\circ}\text{C}$ に上昇させた際に $\alpha$ -QLL 相が生成した部位を○, △, □で示した。図より、ベール面のエッジの 3 カ所からは繰り返し $\alpha$ -QLL 相が生成したことがわかる。この 3 カ所からは渦巻成長ステップが生成したことより、転位は $\alpha$ -QLL 相の生成源となると結論できる。転位周囲に生成する「歪み」が表面自由エネルギーを増大させるため、そのような不安定な箇所から表面融解がおこったものと考えられる。

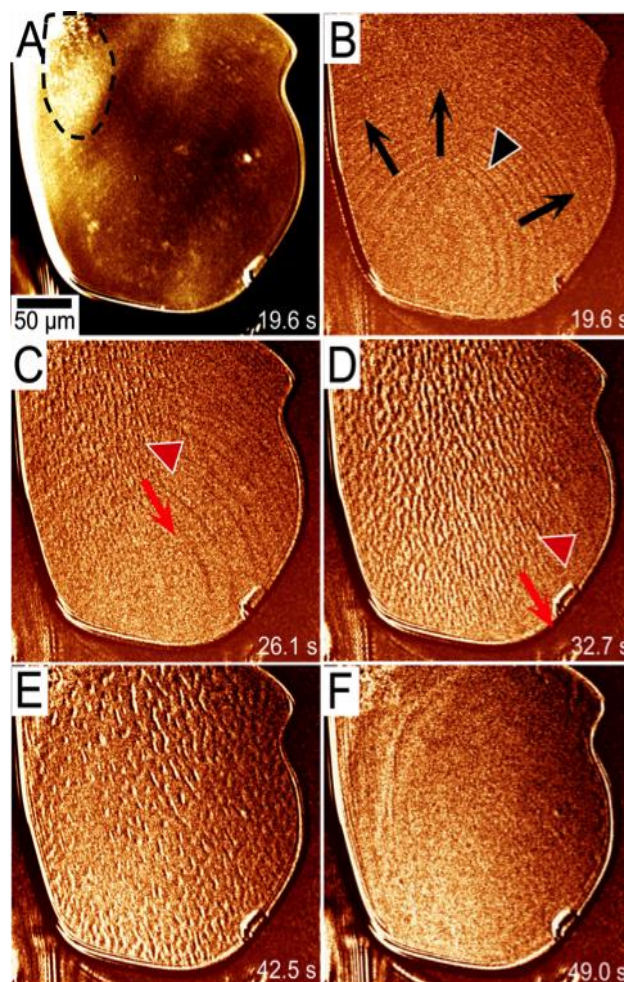
一方、ベール面の中心部分では (Fig. 4F),  $\alpha$ -QLL 相はランダムな位置で生成した。この結果は、ベール面の中心部分が空間的に均一に歪んでいることを強く示唆する。AgI 基板結晶上で氷結晶をヘテロエピタキシャル成長させた初期段階には、結晶格子の不整合やミスフィット転位の生成のため、氷結晶は成長後期段階に比べてより大きな歪みを通常持つ。そのため、ベール面の中心部分は均一に歪んでいたものと考えられる。

### 3.2 $\beta$ -QLL 相の生成

$\alpha$ -QLL 相に加えて、 $\beta$ -QLL 相についてもどのようにベール面から生成するのか、その過程について調べた。まず、単位渦巻ステップのみが存在するベール面を調製した後、水蒸気を過飽和に保ったまま、温度を $-1.5^{\circ}\text{C}$ から $-0.1^{\circ}\text{C}$ まで増加させた。Figure 5 にその場観察結果を示す。Figure 5A は、温度上昇させた後、19.6 s 後の生の LCM-DIM 像を示す。黒い点線で示したように、ベール面の左上部分には、たくさんの白い輝点が観察された。微分干渉コントラストの方向を変えても、変わらず白い輝点として観察されたことより、これらの輝点はベール面上の凹凸に起因するのではなく、ベール面直下の散乱体であると結論できる。白い輝点は恐らく、ベール面の成長中に面内に埋包された気相インクルージョンや、点欠陥・転位の凝集体などの、マイクロ欠陥を示すと考えられる。

Figure 5A の生画像を付録 2 の方法で処理し、Fig. 5B を得た。Figure 5C-F の画像も同様の処理がなされている。Figure 5B に示したように、単位ステップ（黒矢印頭）が横方向に成長することから、B の段階では裸のベール面が露出していることがわかる。一方、26.1 s 後には (Fig. 5C), たくさんの小さな $\beta$ -QLL 相がベール面の

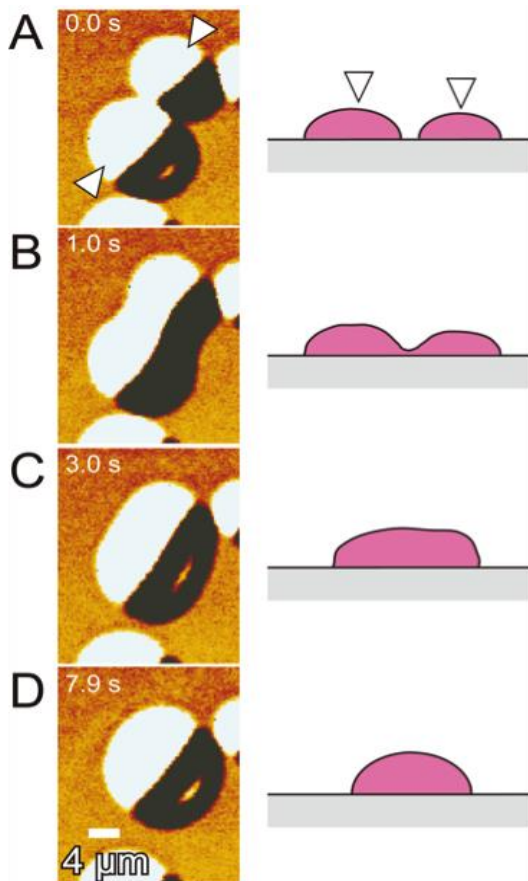
左上部分で生成した。赤矢印頭は、 $\beta$ -QLL 相が生成した領域とそうでない領域の境界を示す。この境界は、時間の経過とともに、ベール面の右下方向へ徐々に移動した (Fig. 5D, 32.7 s)。これらの結果より、ベール面の左上部分では他の部分に比べて $\beta$ -QLL 相がより速く核形成・成長したことがわかる。隣り合う $\beta$ -QLL 相は互いに合体し (Fig. 5E), 最終的には $\beta$ -QLL 相がベール面を全て覆い尽くした (Fig. 5F)。



**Fig. 5** The appearance of  $\beta$ -QLLs with increasing temperature from  $-1.5$  to  $-0.1^{\circ}\text{C}$ : panel A shows a raw image, and panels B-F present processed images: many white dots marked by a dotted circle in A indicate many microdefects that were embedded in the basal face: red arrowheads correspond to the border of the area in which many small  $\beta$ -QLLs appeared: such a border was propagated in the direction of the red arrow: other arrowheads and arrows are the same as those in Fig. 1: Reprinted with permission from the reference<sup>9)</sup>: Copyright 2013 American Chemical Society

Figure 5 に示したように、マイクロ欠陥と考えられる散乱体が存在する部位では、そうでない部位に比べて、 $\beta$ -QLL 相が常に速く核形成・成長した。これらの結果は、 $\alpha$ -QLL 相の場合と同様に、 $\beta$ -QLL 相の場合においても、マイクロ欠陥周囲の歪みがベーサル面の表面自由エネルギーを増加させるため、そのような不安定なところから表面融解が始まるものと考えられる。

我々の実験では、QLL 相は $-1.5^{\circ}\text{C}$ 以上の温度領域でのみ生成した。一方、氷結晶の表面融解についてはこれまでに様々な手法を用いて多くの研究が行われており（例えば、文献 6 の Table S1 を参照）、 $-10^{\circ}\text{C}$ 程度の低温下であっても QLL 相が生成することが報告されている。この QLL 相が生成する温度領域の大きな違いは何を意味するのであろうか。我々の実験では人工的に育成した氷の単結晶を試料として用いたが、氷結晶の品質が低下するほど（氷結晶がより多くの格子欠陥を含むほど）、より低温で QLL 相が生成するものと考えられる。特に、多結晶氷の粒界で現れる、ベーサル面やプリズム面以外の高指数

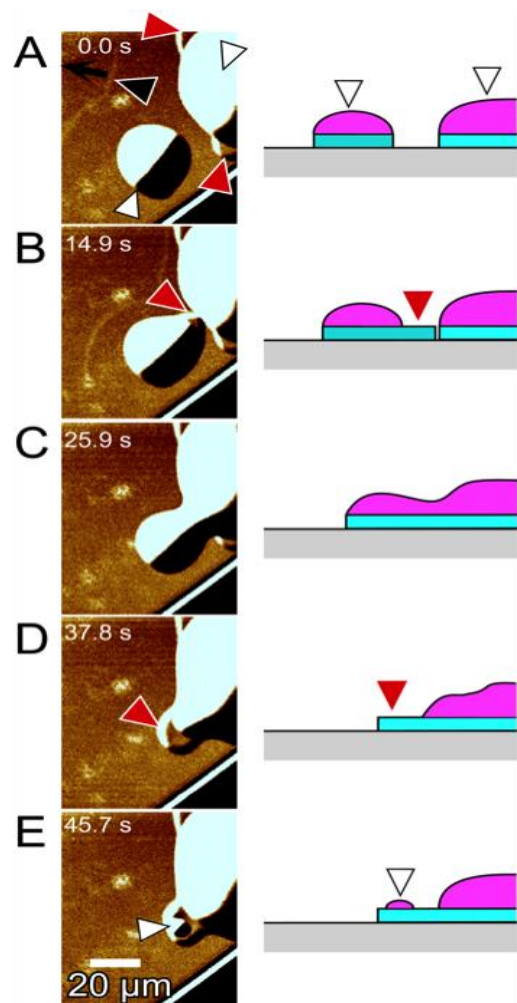


**Fig. 6** A series of successive LCM-DIM images (left) and their schematic cross-sectional drawings (right) during the coalescence of  $\alpha$ -QLL phases: Reprinted with permission from the reference<sup>9)</sup>: Copyright 2013 American Chemical Society

面は、より大きな表面自由エネルギーを有するため、より低い温度で表面融解するであろう。

$\beta$ -QLL 相の場合には、上記で示した歪みに誘起されるものとは別の生成機構が存在することを我々は見出した。これについて説明するために、まず Fig. 6 に示した、ベーサル面上で  $\alpha$ -QLL 相が合体する様子をご覧いただきたい。左側が LCM-DIM 像を、そして右側が断面の模式図を示す。隣り合った 2 つの  $\alpha$ -QLL 相 (Fig. 6A の白矢印頭) は、あたかも液滴の様に互いに合体することがわかる。

しかし、 $\alpha$ -QLL 相がより大きくなると、事態は異なってくる。Figure 7A の像は、Fig. 6D を撮影した 452 s 後に、同じベーサル面上で撮影したものである。この間に  $\alpha$ -QLL 相は直径  $15\ \mu\text{m}$  から  $35\ \mu\text{m}$  へと成長した。Fig. 7 は、 $\beta$ -QLL 相が自発的に  $\alpha$ -QLL 相とベーサル面の間で生成



**Fig. 7** A series of successive LCM-DIM images (left) and their schematic cross-sectional drawings (right) during the coalescence of  $\alpha$ -QLL phase: the image A was taken 452 s after the image of Fig. 4D, on the same basal face: Reprinted with permission from the reference<sup>9)</sup>: Copyright 2013 American Chemical Society

する様子を示す。隣り合った 2 つの  $\alpha$ -QLL 相 (Fig. 7A の白矢印頭) が合体するにあたり、 $\alpha$ -QLL 相の下で生成した  $\beta$ -QLL 相 (Fig. 7B の赤矢印頭) が先に、隣り合う  $\alpha$ -QLL 相の方向に進展する様子がわかる。また、 $\beta$ -QLL 相上の 2 つの  $\alpha$ -QLL 相が合体した後 (Fig. 7C), 取り残された  $\beta$ -QLL 相が露出し (Fig. 7D), この露出した  $\beta$ -QLL 相から  $\alpha$ -QLL 相が新たに生成したことがわかる (Fig. 7E)。 $\alpha$ -QLL 相の直径が数  $10 \mu\text{m}$  よりも大きくなると、 $\alpha$ -QLL 相とベール面の間で、 $\beta$ -QLL 相は自発的に再現性良く生成した。

Figure 7 に示した結果は、ベール面と  $\alpha$ -QLL 相が  $\beta$ -QLL 相を介して接触した方が、ベール面と  $\alpha$ -QLL 相が直接接触するよりもエネルギー的により好ましいことを示す。 $\beta$ -QLL 相の平坦なモルフォロジーは、 $\beta$ -QLL 相が  $\alpha$ -QLL 相よりもより高いぬれ性 (より好ましい相互作用, より小さな界面自由エネルギー) をベール面と取り合うことを示す。恐らく  $\beta$ -QLL 相は、 $\alpha$ -QLL 相とベール面の中間の構造を持つものと予想される。

#### 4. おわりに

本稿ではまず、LCM-DIM 顕微鏡を用いると、非接触・非破壊でオングストローム高さの単位ステップを結晶表面上で直接可視化出来ることを紹介した。このその場観察技術は、微小重力環境下での結晶成長をはじめとした様々な現象のその場観察にも有効であろう。現行の国際宇宙ステーションの日本実験棟「きぼう」を利用した実験には間に合わなかったが、将来の微小重力実験で活用される事を期待する。

また、LCM-DIM 顕微鏡を用いて  $\alpha$ -および  $\beta$ -QLL 相が生成する過程をその場観察したところ、両 QLL 相共に氷結晶上の歪みとその生成を誘起することを見出した。この結果より、より多くの格子欠陥が入ったより低品質な氷結晶表面や、多結晶氷の粒界などに現れるより不安定な高指数面の場合には、より低温で表面融解が進行するものと予想される。

また、 $\alpha$ -QLL 相の直径が数  $10 \mu\text{m}$  よりも大きくなると、 $\alpha$ -QLL 相とベール面の界面で  $\beta$ -QLL 相が自発的に生成することを見出した。この結果は、 $\beta$ -QLL 相が  $\alpha$ -QLL 相とベール面の中間の構造 (性質) を持つことを示唆する。

#### 謝辞

株式会社オリンパスエンジニアリングの斎藤良治氏と小林茂氏には LCM-DIM 顕微鏡について様々な技術的援助をいただいた。Northern Arizona University の G. Layton 氏には AgI 結晶をいただいた。株式会社東陽テクニカの横峰 誠氏には画像解析ソフトを作製いただいた。これらの諸氏に深く感謝する。本研究は、科学技術振興機構のさきがけ研究 (2008 年 10 月~2012 年 3 月), お

よび日本学術振興会の科学研究費補助金 (Nos. 23246001 と 24656001) の援助を受けた。

#### 参考文献

- 1) J.F. van der Veen, B. Pluis, A.W. Denier van der Gon, Surface melting, in: R. Vanselow, R.F. Howe (Eds.) Chemistry and physics of solid surfaces VII, Springer-Verlag, Berlin, 1988, pp. 455.
- 2) V.F. Petrenko, R.W. Whitworth, Physics of ice, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- 3) J.S. Wettlaufer, J.G. Dash: Scientific American, **282** (2000) 50.
- 4) Y. Li, G.A. Somorjai: Journal of Physical Chemistry C, **111** (2007) 9631.
- 5) M. Faraday, Lecture given at Royal Institution, June 7, 1850, in: reported in Athenaeum, London, 1850, pp. 640.
- 6) G. Sazaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, M. Yokomine, Y. Furukawa: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **109** (2012) 1052.
- 7) G. Sazaki, T. Matsui, K. Tsukamoto, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, K. Nakajima: Journal of Crystal Growth, **262** (2004) 536.
- 8) G. Sazaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama, Y. Furukawa: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **107** (2010) 19702.
- 9) G. Sazaki, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa: Crystal Growth & Design, **13** (2013) 1761.
- 10) T. Takamatsu, S. Fujita: Journal of Microscopy-Oxford, **149** (1988) 167.
- 11) G. Sazaki, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa: Crystal Growth & Design, Published in a web version, 2014.

#### 付録

##### 付録 1

微分干渉顕微鏡を用いると、あたかも試料表面を斜め上方から照明しているかの様な像が得られる。本稿での全ての画像は、あたかも紙面左上から右下方向に傾けた光で照明しているかの様なコントラストを示す。そのため、Fig. 1A に示したように、球の一部を切り取った液滴状の形状を持つ  $\alpha$ -QLL 相の左上半分が明るく、そして右下半分が暗く示されている。

##### 付録 2

LCM-DIM 顕微鏡を用いて経時的な多数枚の画像を取得した後、各画像を平均し、時間平均像を作製した。そして、個々の画像から時間平均像を引き算し、経時的に変化しないノイズやバックグラウンドなどを除去した。さらに、ゲインとオフセットを調整した後、ガウスフィルターを施して画像をスムーズ化した。

(2014 年 5 月 7 日受理, 2014 年 5 月 26 日採録)