HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	氷結晶表面での単位ステップと擬似液体層の直接光学観察
Author(s)	佐崎, 元; ゼペダ, サルバドール; 中坪, 俊一 他
Citation	低温科学, 71, 1-13
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52317
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_002.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

氷結晶表面での単位ステップと擬似液体層の直接光学観察

佐﨑　元[1,2)]，サルバドール　ゼペダ[1,†)]，中坪　俊一[1)]，古川　義純[1)]

2012 年 9 月 5 日受付，2012 年 11 月 20 日受理

氷は地球上で極めて大量に存在するため，その相転移（成長や融解・昇華）は様々な自然現象を支配する．特に氷結晶の表面は，相転移が進行するのみならず，様々な物理的・化学的過程の鍵を握る．そのため，氷結晶の表面を分子レベルで理解することは極めて重要であるが，そのような観察手法がこれまではなかった．そこで我々は，株式会社オリンパスエンジニアリングと共同で開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡に，その性能を極限まで引き出すべくさらに改良を加えた．そして，過飽和水蒸気中で成長させた氷結晶（雪結晶と同じ）の表面で，単位ステップ（結晶表面に偏在する分子層の端）を直接観察することに初めて成功した．これにより，氷結晶が成長する様子を初めて分子レベルで追跡することが可能となった．また，同じ手法を用いて，氷結晶の表面が融点（0 ℃）以下の温度で融解する過程を初めて可視化することにも成功した．その結果，形態とダイナミクスが全く異なる 2 種類の表面液体相（擬似液体層）が出現する事を見出した．本成果は，表面液体相が重要な役割を果たす幅広い現象の機構解明に役立つと期待される．

In-situ observation of elementary steps and quasi-liquid layers on ice crystal surfaces by advanced optical microscopy

Gen Sazaki[1,2], Salvador Zepeda[1,†], Shunichi Nakatsubo[1], Yoshinori Furukawa[1]

Due to the abundance of ice on earth, the phase transition of ice plays crucially important roles in various phenomena in nature. Hence, the molecular-level understanding of ice crystal surfaces holds the key to revealing various phenomena, although so far there has been no means for molecular-level observation. Hence, we tried to improve a laser confocal microscope combined with a differential interference contrast microscope (LCM-DIM), which was developed by us and Olympus Engineering Co., Ltd. Then we succeeded in directly visualizing elementary steps (the growing ends of ubiquitous molecular layers with the minimum height) of ice crystals and their dynamic behavior at air-ice interfaces. We could also directly visualize surface melting processes of ice crystals at temperatures below the melting point (0°C). Then we found that two types of surface-liquid phases (quasi-liquid layers) appear that exhibit different morphologies and dynamics. Such novel insights into the nature of surface-liquid phases may play a crucially important role in understanding a variety of phenomena in which surface-liquid phases play a vital role.

1. はじめに

氷は地球上で極めて大量に存在するため，その相転移（成長や融解・昇華）は地球の寒冷圏で起こる様々な自然現象を支配する．また，氷結晶の表面は，紫外線によるオゾン・有機物の分解や，不凍タンパク質による寒冷地の動植物の凍結防止など，多くの物理的・化学的・生物的過程の鍵を握る．そのため，氷結晶の表面を分子レベルで理解することは極めて重要である．しかし，氷結晶の場合には，単位ステップ（結晶を構成する分子層の成長端で，結晶表面に偏在し，相転移機構の鍵を握る）を結晶の成長中に可視化することはこれまでだれもできず，相転移や多くの物理的・化学的・生物的過程のメカニズムは想像されるにとどまっていた．

その原因は，原子間力顕微鏡（AFM）などの走査型

1）北海道大学低温科学研究所
2）科学技術振興機構さきがけ研究（2012 年 3 月まで）
† 現所属：CCZ Crystal R&D, MEMC Electronic Materials, Inc.
[1] Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan
[2] Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (until March 2012)

プローブ顕微鏡や電子顕微鏡の使用が，氷結晶表面では極めて困難なことにある．氷結晶は融点直下という超高温下で成長するため，表面融解により生成する擬似液体層（固体と液体の中間の性質を有する層）がカンチレバーによる走査を困難にする．また，1気圧大気中では電子顕微鏡も動作しない．そのため，試料表面に完全に非接触であり，かつ環境を問わない光学顕微法は，氷結晶の表面を観察するための極めて有望な手法になり得る．

我々はこれまで株式会社オリンパスエンジニアリングと共同で，レーザー共焦点微分干渉顕微鏡（LCM-DIM）を開発し（Sazaki et al., 2004），さらにその性能を極限まで向上させることで，結晶表面上の原子・分子レベルの段差を可視化することに成功した（Sazaki et al., 2010）．まず，この顕微鏡と，過飽和水蒸気から成長する氷結晶（雪結晶と同じ）の表面観察を行うシステムについて説明する．そして，過飽和水蒸気から成長する氷結晶表面上の単位ステップの光学その場観察について紹介する（Sazaki et al., 2010）．最後に，本光学顕微法を用いて氷結晶の表面融解過程をその場観察したところ見出した，氷の新しい融け方について述べる（Sazaki et al., 2012）．

2．レーザー共焦点微分干渉顕微鏡および氷結晶表面観察システム

我々は株式会社オリンパスエンジニアリングと共同で2004年に，レーザー共焦点顕微鏡（Laser Confocal Microscope: LCM，オリンパス製・FV300）と微分干渉顕微鏡（Differential Interference contrast Microscope: DIM）を組み合わせることで，水溶液中のタンパク質結晶表面の単位ステップ（数～6 nm高さ）を，極めて高いコントラストで，結晶の成長中にその場観察することに成功した（Sazaki et al., 2004）．しかし，氷結晶表面の単位ステップの予想される高さは0.37 nmと極めて小さい（Hobbs, 1974）．そのため，レーザー共焦点微分干渉顕微鏡（LCM-DIM）をさらに改良した（Sazaki et al., 2010）．図1 Aに，LCM-DIMの光路図を示す．光源には，可干渉長が10 μm程度と極めて小さいsuper luminecsent diode（SLD，波長680 nm，半値全幅23 nm）を用い，不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，光量の低下を押さえながら偏光特性を向上させた．さらに，偏光特性を落とさぬ様，倍率が10倍以下の対物レンズを用いた．偏光特性の向上は微分干渉コントラストを向上させ，光量低下の抑制はシグナル-ノイズ（SN）比を向上させた．

改良を施したLCM-DIMで観察した石膏結晶の表面モルフォロジーを図2 Aに示す．図2 Bは，全く同じ部分を原子間力顕微鏡で撮影した像と結晶表面の高さ分布を示す．両図を見比べると，石膏結晶表面の高さ0.75 nmのステップが光学顕微鏡を用いて十分なコントラストで可視化できることが分かる．また最近，LCM-DIMを用いてWenらは，金結晶{111}面上の単原子ステップ（0.25 nm高さ）のその場観察にも成功している（Wen et al., 2010）．光学顕微鏡の横方向の分解能は，使用する光の波長の制限を受けるため，サブミクロン程度が限度である．しかし，試料高さ方向のわずかな高低差にコントラストを与えることには，物理的制限がな

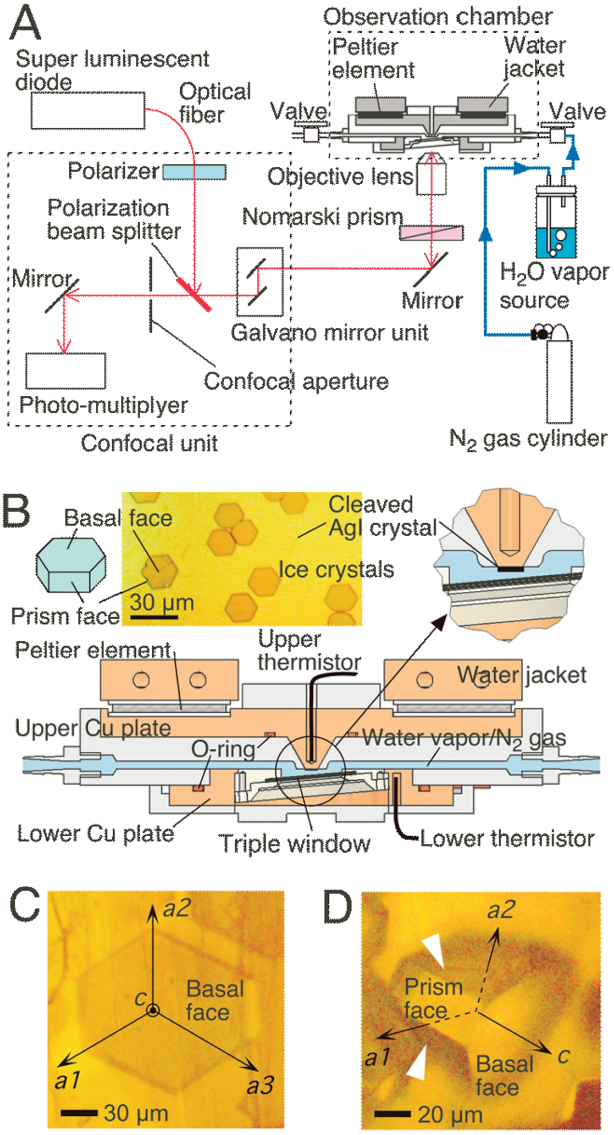


図1：実験装置の模式図（Sazaki et al., 2010）：(A)レーザー共焦点微分干渉顕微鏡（LCM-DIM）システム，観察チャンバー，および水蒸気供給システム；(B)観察チャンバーの断面図；(C)(D)へき開したAgI単結晶上にヘテロエピタキシャル(C)およびランダム(D)に核形成・成長した氷結晶の，明視野光学顕微鏡像と結晶方位．図B中の挿入図：(右上）上部銅プレートに固定したAgI単結晶の拡大図；(中上）AgI結晶基板上にヘテロエピタキシャルに成長したIh氷結晶の明視野光学顕微鏡像；(左上）Ih氷結晶のモルフォロジー．

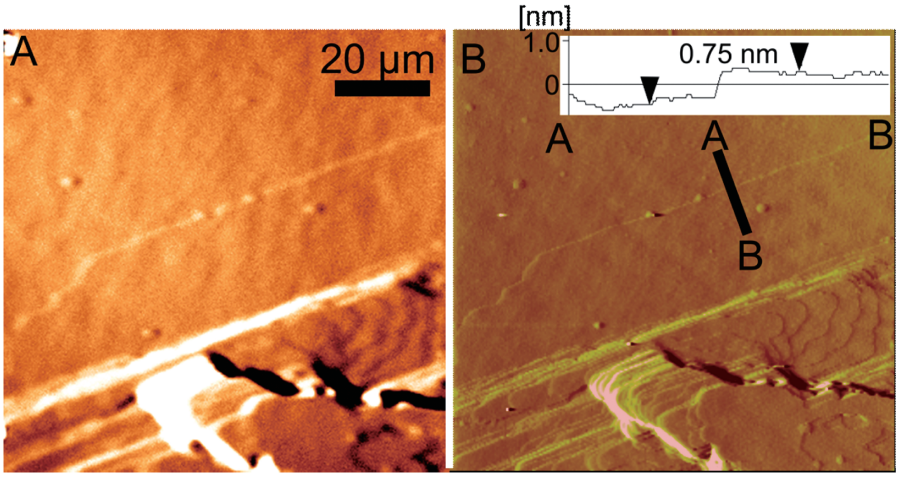


図２：石膏結晶のへき開面（{010} 面）の顕微鏡写真（Sazaki et al., 2010）．同じ結晶表面を，レーザー共焦点微分干渉顕微鏡（LCM-DIM）システム(A)および原子間力顕微鏡(B)で観察した．図B中の挿入図は，実線A－Bに沿った高さ分布を示す．図AとBを比較することより，石膏結晶表面上の高さ 0.75 nm のステップが，LCM-DIM によって十分なコントラストで可視化できていることがわかる．

い．そのため工夫次第で，光のわずかな位相差を，光の十分な強度差に変換することが出来る．光学顕微鏡の高さ方向の分解能は原子間力顕微鏡に匹敵しうることが御分かりいただけると思う．

本研究では，光の位相差を強度差に変換するために，微分干渉顕微法を用いた．本手法を用いると図３に模式的に示したように，平らな部分に比べて斜面の片方はより明るく，もう片方はより暗く示される．本論文中の全てのレーザー共焦点微分干渉像は，図２Ａに示したように，あたかも結晶表面が画面左上から右下方向に傾けた光で照明されているかの様な微分干渉コントラストが与えられている．

図１Ｂに，氷結晶観察用チャンバーの断面の模式図を示す．観察用チャンバーは，テフロン板が２つの銅板でサンドイッチされた構造を持つ．上部および下部の銅板の温度は，ペルチエ素子を用いて独立に制御できる．上部銅板の中央に，氷の不均一核形成を促進させる材料として良く知られている AgI 単結晶をへき開したものを，熱グリースを用いて貼付けた（AgI 結晶は北アリゾナ大学の Gary Layton 名誉教授からいただいた）．

AgI 結晶上で，氷結晶を以下の手順で成長させた．まず，上部および下部の銅板の温度をそれぞれ $T_{\mathrm{sample}}=20.0$，$T_{\mathrm{source}}=-15.0$℃にセットし，水をバブリングさせた窒素ガスを流して水蒸気を供給した（流速 500 mL/min）．水蒸気供給用の氷結晶を下部銅板上に１時間成長させた後，２つのバルブを閉じ，チャンバーへの水蒸気の供給を停止した．そして，上部および下部の銅板の温度をそれぞれ $T_{\mathrm{sample}}=-15.0$，$T_{\mathrm{source}}=-13.0$℃に２時間セットし，へき開した AgI 結晶上に試料用の氷結晶を核形成・成長させた．図１Ｂの挿入図に示した様に，大部分の氷結晶がヘテロエピタキシャルに成長したため，氷結晶は同じ配向を示している．その後，氷結晶の幅と高さが約数 100 μm に達するまで，$T_{\mathrm{sample}}=-15.0$，$T_{\mathrm{source}}=-14.0$℃で氷結晶を成長させた．

図１ＣとＤに，通常の明視野光学顕微鏡で観察した氷結晶のベーサル面とプリズム面を示す．ヘテロエピタキシャル成長したベーサル面（図１Ｃ）の場合には，c 軸が紙面垂直に配向している．水蒸気の過飽和度を大きくすると，ランダムに核形成した氷結晶の数が増加し，プリズム面が光軸と垂直に配向した結晶（図１Ｄ）も稀に得られた．結晶面の方位は，ファセット面が良く発達す

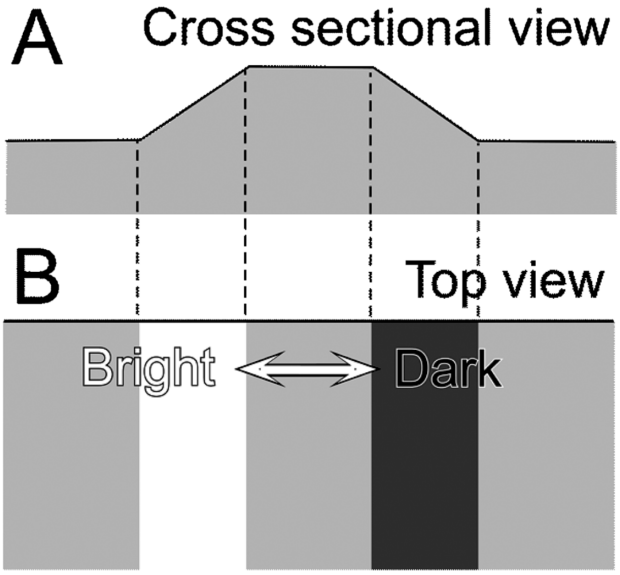


図３：微分干渉コントラストの模式図（Sazaki et al., 2012）．偏光の干渉を利用することで，あたかも試料表面を斜め上方から照明したかのようなコントラストを得ることができる．図Ａ（断面図）およびＢ（上面図）に模式的に示したように，平らな部分に比べて，斜面の片方はより明るく，もう一方はより暗く示される．本論文中の全てのレーザー共焦点微分干渉像には，画面左上から右下方向に傾けた光で照明されたかの様な微分干渉コントラストが与えられている．

る－15℃で決定した．

観察チャンバー内部で，試料用の氷結晶は水蒸気の供給源となる氷から 16 mm 離れた位置にある．水蒸気が供給源の氷から蒸発し，大気圧の窒素ガス中を拡散するにつれてその温度は上昇するため，試料氷結晶近傍での水蒸気の温度がよくわからず，水蒸気の過飽和度を正確に定量することができなかった．この点の改良は今後の課題である．本稿では以降，実験条件を規定するために，単に T_{sample} および T_{source} を記した．

3．氷結晶の単位ステップの光学その場観察

過飽和な水蒸気中で成長する氷結晶（雪結晶と同じ）の表面を観察した一例を図 4 に示す．氷結晶のベーサル面上で，2 次元島状の丸い分子層が多数出現し，それらが横方向に広がり互いに合体することで，氷結晶は層状に成長することがわかる（画像は 0.57 s 毎に撮影）．図中の＋印で示した様に，隣り合った分子層が合体すると，分子層の縁（ステップ）のコントラストは完全に消滅した（動画は論文（Sazaki et al., 2010）の Movie S2）．このような 2 次元島の合体に伴うステップのコントラストの消滅は，氷結晶表面上のいたるところでランダムに観察された．この結果は，現れた丸い 2 次元島が，氷結晶表面上での 2 次元核形成により生成されたことを示す．隣り合った 2 次元島が合体した後に，ステップのコントラストが完全に消滅しなかった例は全く観察されなかった．

多くの結晶は，光学顕微鏡による観察に適した表面構造を持つ．結晶はブロックを 1 つ 1 つ積み上げるように，分子を積み上げることで成長する．また，分子を積み上げる際には，図 5 に模式的に示したように，分子層の端（単位ステップと呼ばれる）に分子が組み込まれ，

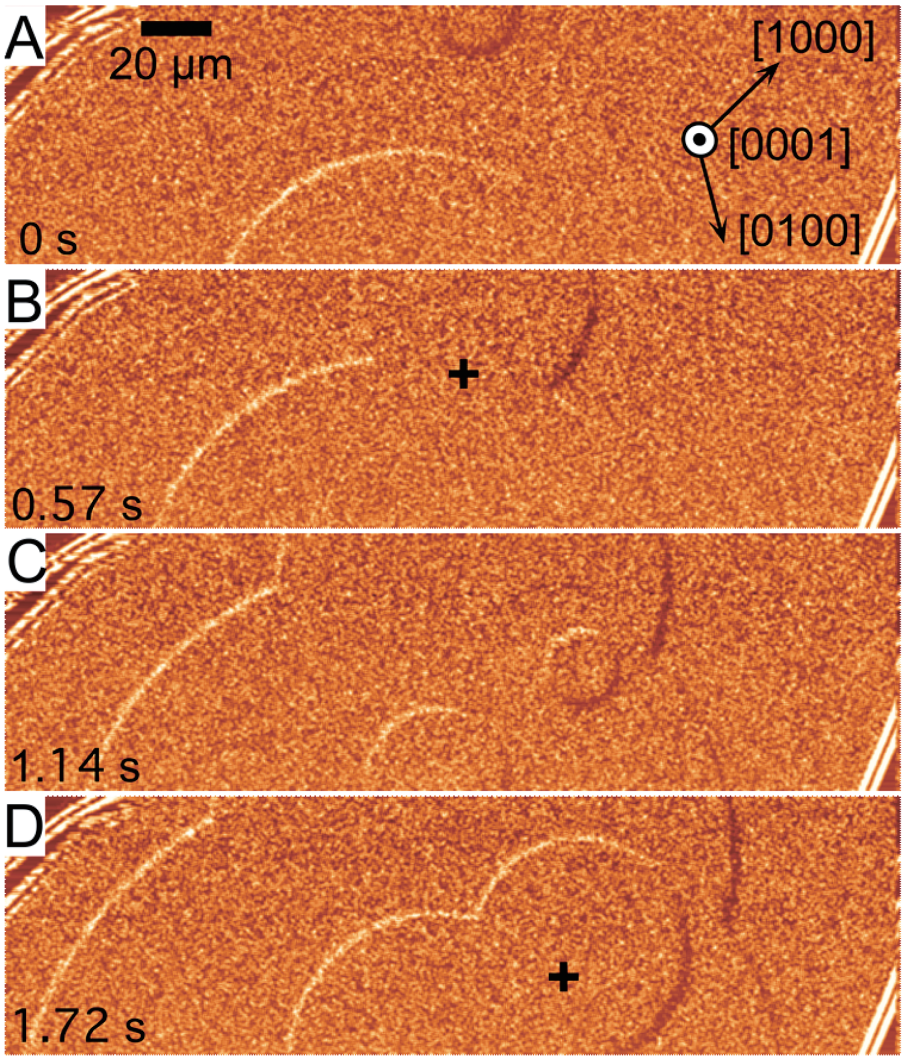


図 4：Ih 氷結晶のベーサル面上での表面モルフォロジーの光学顕微鏡像（Sazaki et al., 2010）．2 次元核成長している様子の経時変化：0 s(A)，0.57 s(B)，1.14 s(C)，1.72 s(D)．図 B と D 中の十字印は，隣り合った 2 次元島が合体した際に，ステップのコントラストが完全に消滅した部位を示す．成長条件：T_{sample}＝－10.0，T_{source}＝－9.3℃．これらの像を得るために，論文（Sazaki et al., 2010）の Fig. S1 で示した画像処理を行った．

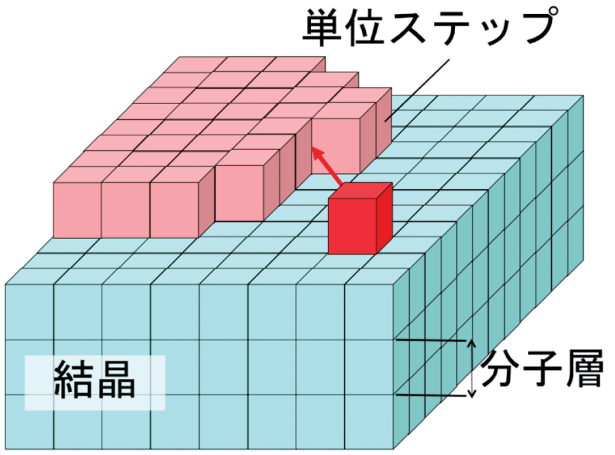


図 5：結晶が層状成長する模式図（Sazaki et al., 2012）.

単位ステップが横方向に成長することで，結晶は一層づつ層状に成長する（単位ステップの厚みは，分子の大きさと結晶構造から一つに定まる）．そのため，結晶の成長を理解するには，その大本となる単位ステップの動的挙動をその場観察する必要がある．

我々が可視化したステップ（図 4）が単位ステップであることは，次の様に証明できる．もし，氷結晶表面上に，高さが顕微鏡の検出限界よりも低いために「可視化できていないステップ」があると仮定すると，可視化できるステップと可視化できないステップの衝突が必ず起こる．これら 2 つのステップの高さの差が検出限界よりも小さいと，これまで可視化できていたステップの一部が突然見えなくなる事態が必ず生じなければならない．また，このような事態が生じる確率は，検出限界の高さが増大するとともに（顕微鏡の性能が下がるとともに）増大する（Suzuki et al., 2009）．しかし，このような事態の発生は，数 100 回以上の表面観察を通じて一度も観察されなかった．この結果は，氷結晶表面上のステップの高さは全て検出限界高さ以上であり，全てのステップが可視化できたことを，すなわち氷結晶表面上で高さが最も小さい単位ステップを観察できたことを示す．

また，その妥当性が様々な実験により証明されている古典的核形成理論からも，我々が確かに単位ステップを観察できたことが，以下のように示される．単位高さの分子層が i 層重なった，多層の 2 次元島が核形成する頻度 $J^{2D}(i)$ は下記で表される（Chernov, 1984; Markov, 1995）：

$$J^{2D}(i) = \tilde{\omega}\Gamma C_1 \cdot \exp\left(-\frac{i \cdot \Delta G(1)}{k_B T}\right). \qquad (1)$$

ここで，$\tilde{\omega}$ は臨界核に水分子が吸着する頻度，Γ はゼルドビッチ因子，C_1 は結晶表面上に吸着している水分子の密度，$\Delta G(1)$ は単層（単位ステップ高さ）の 2 次元核形成が起こる際の活性化自由エネルギー障壁，k_B はボルツマン定数，T は絶対温度を示す．式（1）を変形すると，$J^{2D}(i)$ と $J^{2D}(1)$（単層の 2 次元核形成頻度）の比は下記で表される：

$$\frac{J^{2D}(i)}{J^{2D}(1)} = \left[\exp\left(-\frac{\Delta G(1)}{k_B T}\right)\right]^{(i-1)} = \left[\frac{C(1)^*}{C_1}\right]^{(i-1)} \approx 0, \qquad (2)$$

ここで，$C(1)^*$ は氷結晶表面上での単層の臨界核の密度を示す．$C(1)^*$ は C_1 に比べて圧倒的に小さいため，$J^{2D}(1)$ に比べて $J^{2D}(i)$ も無視小である．そのため，我々は，LCM-DIM で可視化できた 2 次元島は単層であり，単位ステップからなると結論できる．

氷結晶表面上の単位ステップを，AFM を用いて観察することに成功した例が，これまでに一つだけ有る．ゼペダらは，氷結晶表面上を有機溶媒（オクタン）で覆うことで AFM 観察に成功した（Zepeda, 2004）．彼らが測定した単位ステップの高さ 0.29 nm は，AFM 測定の高さ方向の誤差を考慮すると，図 6 に示した結晶構造から予想される高さ 0.37 nm とよく一致する（Hobbs, 1974）．すなわち，我々は氷結晶表面上の高さ 0.37 nm の単位ステップを，その成長中に光学的に可視化できたことになる．

大きな過飽和度下で氷結晶を AgI 基板結晶上に核形成させると，ランダムな配向で生成した氷結晶が観察される．その中でもまれな場合には，プリズム（$\{10\bar{1}0\}$）面が光軸に対して垂直となり，プリズム面上の表面モルフォロジーを観察することが出来た．結果は示さないが，プリズム面上でも図 4 に示した様な 2 次元核成長が観察できた．この場合にも，2 次元島の合体に際して，常にステップのコントラストが完全に消滅することより，単位ステップを観察できていると結論できた．この場合には，0.39 nm 高さの単位ステップが観察できたことになる（Hobbs, 1974）.

また，ベーサル面・プリズム面共に，2 次元核成長以外の重要な結晶成長機構である渦巻成長で成長している結晶も観察された．この機構で成長している単位ステップをその場観察できれば，氷結晶に関してさらなる情報を得ることが出来る．図 7 に，同じ観察チャンバーの内部でたまたま隣り合っていた 2 つの結晶で，ベーサル面（A）とプリズム面（B）の両方が渦巻成長していた例を示す．図中ではらせん転移の位置は，白矢印頭で示されている．両方の結晶は隣り合っていたため，両結晶が感じた過飽和度はほぼ同じであったと考えられる．それにも関わらず，両者の示す渦巻ステップの間隔は，ベーサル面のもの（$l^{basal} \cong 100\,\mu$m）の方がプリズム面のもの（$l^{prism} \cong 5\,\mu$m）よりもはるかに長かった．渦巻成長するステップの間隔は次式で表される（Chernov, 1984; Markov, 1995）：

$$l = 19\,\rho_c = 19\,\frac{s\varkappa}{\Delta\mu}. \qquad (3)$$

ここで，ρ_c は臨界 2 次元核の半径，s は 2 次元核の内部で 1 分子が占める面積，$\varkappa$ はステップレッジの自由エネルギー，$\Delta\mu$ は結晶化の駆動力を示す．そのため，2 つ

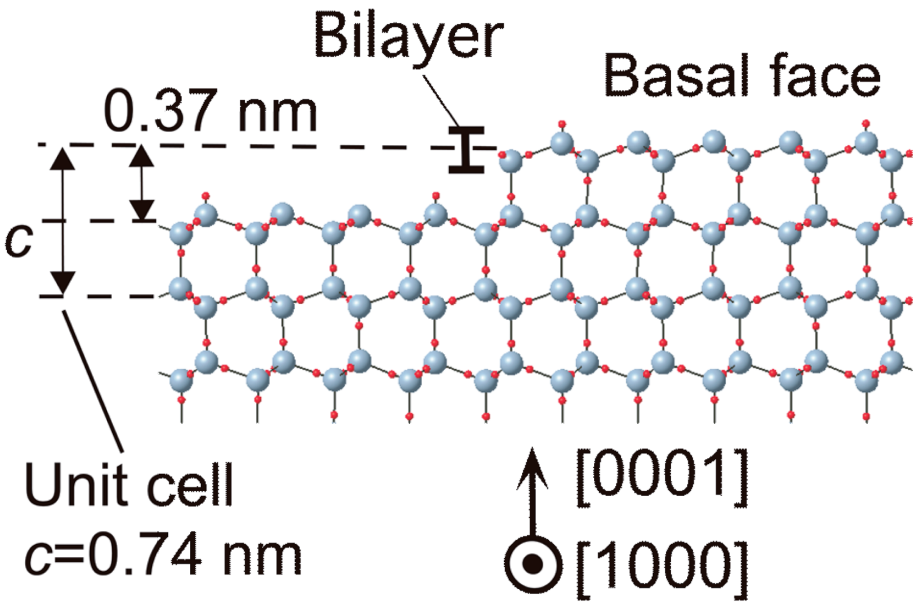


図 6：Ih 氷結晶ベーサル面の断面の模式図（Sazaki et al., 2010）．灰色および赤色の原子はそれぞれ酸素と水素を示す．水分子よりなる二重層（Bilayer）が c 軸方向に 0.37 nm ごとに積層した構造を持つ．

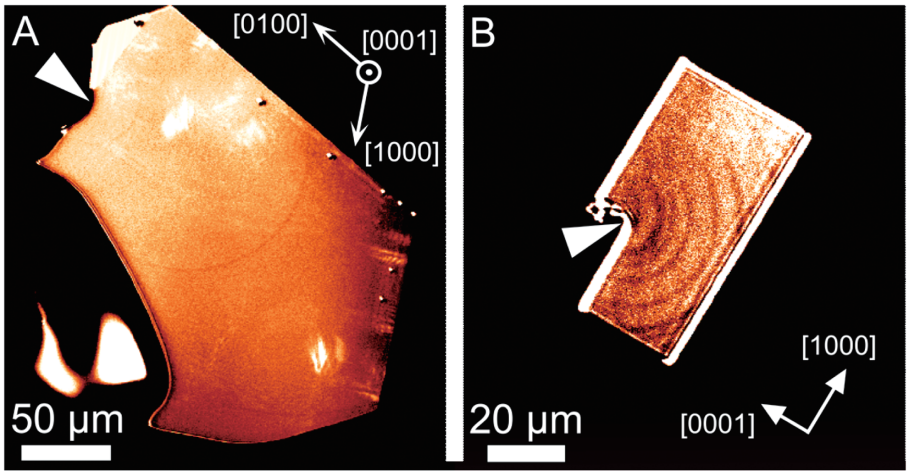


図 7：Ih 氷結晶のベーサル面（A）およびプリズム面（B）の光学顕微鏡像（Sazaki et al., 2010）．両結晶面上で，らせん転位（図中の白矢印頭）により生じた渦巻成長ステップが観察される．これら 2 つの結晶は，同じ AgI 結晶上で隣り合った位置にあったため，両結晶が感じた過飽和度はほぼ同じであったと考えられる．成長条件：$T_{\mathrm{sample}}=-15.0$，$T_{\mathrm{source}}=-16.0$℃．$T_{\mathrm{sample}}$ が T_{source} よりもわずかに高いが，単位ステップが成長する様子が確認されたことより，水蒸気は過飽和状態にあった．

の結晶面での渦巻ステップ間隔の比はステップレッジ自由エネルギーの比に相当する：

$$\frac{l^{basal}}{l^{prism}}=\frac{\kappa^{basal}}{\kappa^{prism}}\cong 20. \qquad (4)$$

κ^{prism} が κ^{basal} に比べて極めて小さいことは，プリズム面ではベーサル面よりもより低い温度で容易にサーマルラフニングが観察されることと（Kuroda and Lacmann, 1982），定性的に一致する．

以上に示したように，レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いると氷結晶の単位ステップを可視化できるため，氷結晶の成長や融解・昇華などの相転移機構を分子レベルで明らかにする研究を，今後展開できる．次節では，その一例として氷結晶の表面融解過程を直接観察した例を紹介する．

4．氷結晶の表面融解過程の光学その場観察

表面融解は氷結晶の表面で起こる一次相転移の一つで，融点以下の温度での氷結晶の表面特性を支配する（Li and Somorjai, 2007; Petrenko and Whitworth, 1999; Wettlaufer and Dash, 2000）．表面融解に伴い生成する擬似液体層は，スケートの滑りやすさや復氷，霜柱による凍上，氷結晶粒の再結晶化や粗大化，雪結晶の形の変化，食品や臓器の低温保存，雷雲での電気の発生

など，幅広い現象の鍵を握ると考えられている．そのため，これらの現象の秘密を解き明かすためには，擬似液体層の正体を分子レベルで解明する必要がある．

融点以下の温度での氷の融解に伴う擬似液体層の生成は，マイケル・ファラデーによって1850年代に初めて提唱された（Faraday, 1850）．しかし，表1に示すように，1980年代になってようやく実験的な計測が行われはじめた．しかし，これまで十分な空間的・時間的分解能を持つ観察技術がなかったため，誰も表面融解過程を直接可視化できなかった．そこで本研究では，十分な空間的・時間的分解能を持つレーザー共焦点微分干渉顕微鏡（LCM-DIM）（Sazaki et al., 2010）を用いて表面融解過程のその場観察に挑戦した．

まず，AgI単結晶のへき開面上に−15.0℃で氷結晶を成長させた後，徐々に試料温度を−0.1℃まで上げた（−15.0から−2.0℃までは0.1℃/min，−2.0から−0.1℃までは0.02℃/min）．昇温中は常に氷結晶表面の単位ステップをその場観察し，結晶が成長していることを確認した．図8に試料氷結晶のベーサル｛0001｝面の表面モルフォロジーを示す．−0.6℃では（図8 A），単位ステップ（黒矢印頭）が成長する（黒矢印方向）様子が観察できた．この結果は，−0.6℃ではベーサル面は分子レベルでフラットで，層状成長していることを示す．

一方，−0.4℃まで昇温すると（図8 B）丸い物体（白矢印頭）が発生し，−0.3℃では（図8 C）丸い物体は数を増し，そのサイズも大きくなった．あたかも氷結晶表面が左上から右下方向に傾けた光で照明されているかのように微分干渉コントラストが設定されているため，丸い物体の左上・右下部分がそれぞれ白く・黒く示されている．これらの丸い物体は正に液滴のように合体した（動画は文献（Sazaki et al., 2012）のMovie S1）．そのため，我々は丸い物体をα-表面液体相と名付けた（本稿では単に「層」ではなく「相」であるという意味を込めて，以後，擬似液体層ではなく表面液体相と呼ぶ）．

1993年にエルバウムらが，干渉光学顕微鏡観察により，−0.4〜−0.2℃の温度領域でベーサル面上に丸い液滴が生成することを報告している（Elbaum et al., 1993）．また，その後，権田らも微分干渉顕微鏡を用いて同様の報告をしている（Gonda et al., 1999）．これらの報告での丸い液滴は，恐らく本研究でのα-表面液体相に相当すると考えられる．本研究では，α-表面液体相の生成に加えて，いったん生成した後は，α-表面液体相が単位ステップの発生源になることが分かった（図8 Cの黒矢印頭）．

我々は，α-表面液体相の3次元形状を，光干渉縞を用いて計測した（図8 D）．隣り合った干渉縞の間隔は半波長分の高低差に相当するため，図8 D中の白矢印頭で示したα-表面液体相の場合，幅が50 μmで高さが0.5 μmとわかる．α-表面液体相の高さ/幅の比が約1/100と極めて小さいことは，固体の水（氷）と液体の水とのぬれ性が極めて良いことを示し，α-表面液体相がステップの源になることを指示する．

図9に，さらに温度を上げた際の氷結晶表面の様子を示す．−0.2℃になると薄い層状の物体（図9 Aの赤矢印頭）が新たに生成した．α-表面液体相はこの薄い層状の物体および結晶表面の両方から生成した．さらに温度が−0.1℃の時の氷結晶表面を図9 B−Dに示す．明るいコントラストで示された単位ステップ（黒矢印頭）が画面左側方向に成長することがわかる．この結果は，氷結晶の左側は確かに成長しており，氷結晶の温度は確かに融点（0℃）よりも低いことを示す．そのため，画面右側に示された結晶表面の融解も融点以下で起こっているものと結論できる．薄い層状の物体は，次第に氷結晶全表面を覆った（図9 D）．薄い層状の物体が示す微分干渉コントラストは単位ステップのコントラストに比べて明らかに高いので（図9），薄い層状の物体は単位

表1　擬似液体層の厚みの温度依存性を計測したこれまでの研究例；これら全ての研究は，温度上昇に伴う擬似液体層の厚みの急激な増加を示した；しかし，手法および研究者によって，その結果には最大で2桁程度の大きな差が見られた（その結果の一部は文献（Elbaum et al., 1993）の図1にまとめられている）；擬似液体層に関しては分子動力学法や理論計算によっても多くの研究がこれまでになされているが，それらについてはここには挙げていない

計測方法	文献
陽子チャネリング	(Golecki and Jaccard, 1977; 1978)
陽子後方散乱	(Frenken et al., 1986; Pluis et al., 1987)
偏光解析	(Beaglehole and Nason, 1980; Furukawa et al., 1987)
X線回折	(Dosch et al., 1996; Kouchi et al., 1987)
斜入射X線回折	(Dosch et al., 1995; Lied et al., 1994)
準弾性中性子散乱	(Maruyama et al., 1992)
光電子分光	(Bluhm et al., 2002; Nasson and Fletcher, 1975)
核磁気共鳴法	(Kvlividze et al., 1974; Mizuno and Hanafusa, 1987)
光学顕微法	(Elbaum et al., 1993)
光学的厚み測定	(Kaverin et al., 2004)
赤外線分光	(Sadtchenko and Ewing, 2003)
原子間力顕微鏡法	(Bluhm and Salmeron, 1999; Doppenschmidt and Butt, 2000; Salmeron and Bluhm, 1999)

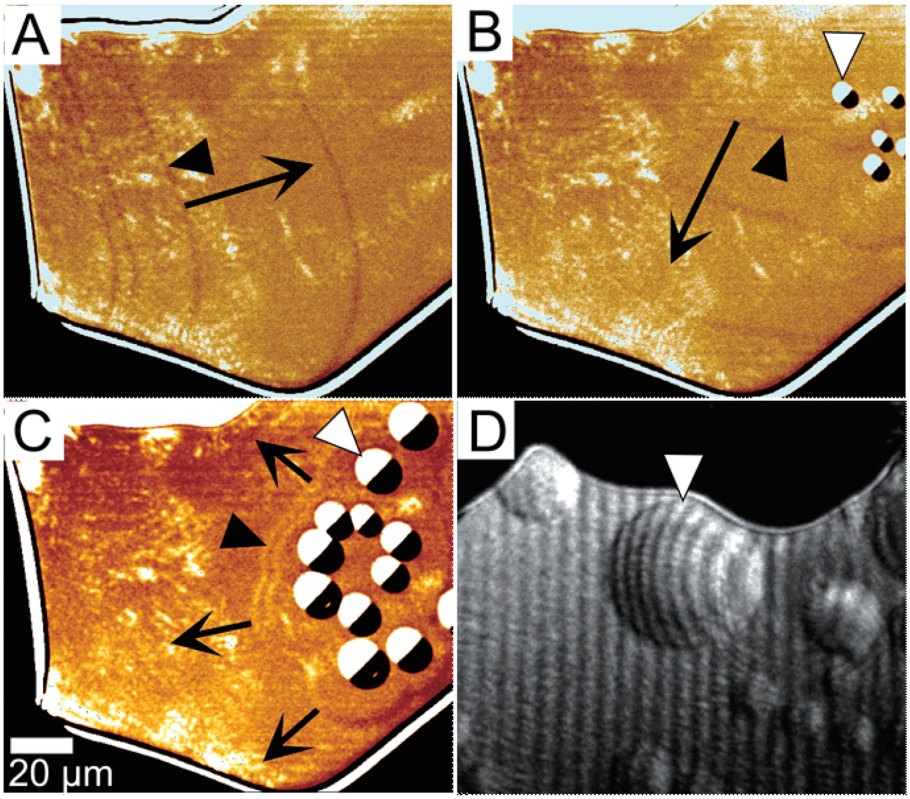


図 8：温度の上昇に伴う，氷結晶ベーサル面上での丸い液滴状の擬似液体層（α–表面液体相：白矢印頭）の生成（Sazaki et al., 2012）．温度はそれぞれ−0.6(A)，−0.4(B)，−0.3℃(C)．黒矢印頭および黒矢印は，それぞれ単位ステップとその成長方向を示す．(D)−0.3℃で撮影した α–表面液体相の干渉縞像（A−C とは実験が異なる）．動画は論文（Sazaki et al., 2012）の Movie S1．

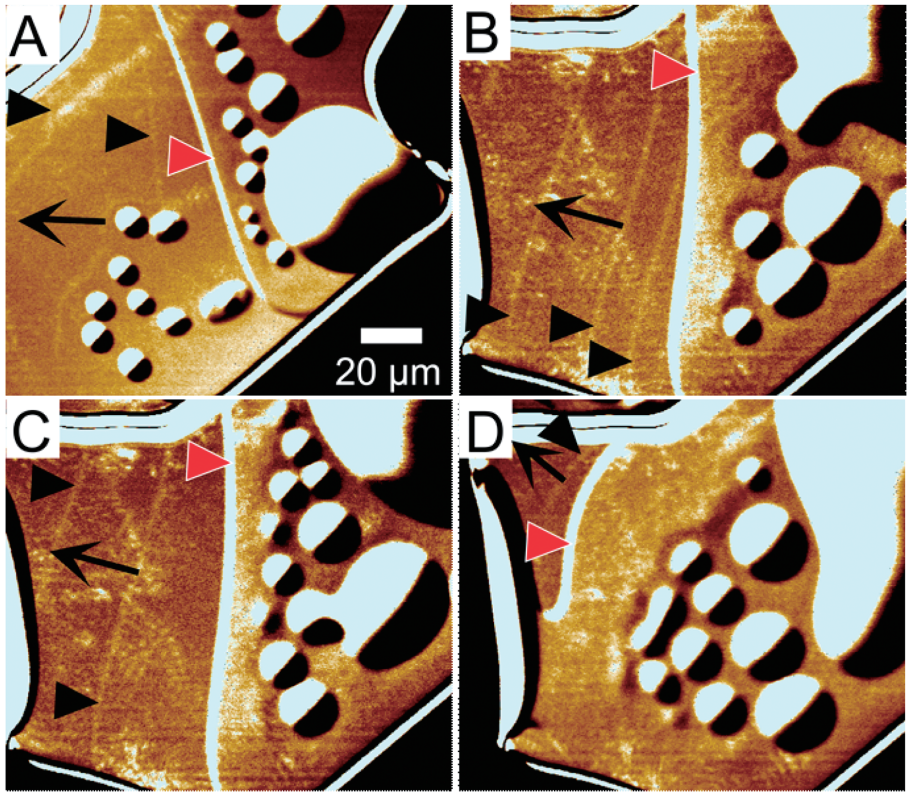


図 9：温度の上昇に伴う，氷結晶ベーサル面上での薄い液状の層（β–表面液体相：赤矢印頭）の生成（Sazaki et al., 2012）．温度はそれぞれ−0.2(A)，−0.1℃(B−D)．画像 B−D は温度を−0.1℃にセットした後，それぞれ 0，18，239 秒後に撮影された．その他の矢印頭や矢印は図 8 と同じである．動画は論文（Sazaki et al., 2012）の Movie S2．

ステップよりもはるかに厚いことがわかる．我々は光干渉法により，この薄い層状の物体の高さも測定しようとしたが，検出限界以下であった．このことより，薄い層状の物体の厚みは数 10 nm 以下であることがわかる．

α-表面液体相と薄い層状の物体の出現温度は，実験のランに応じてそれぞれ−1.5〜−0.4℃および−1.0〜−0.1℃の範囲で変化した．しかし，同じランでは常に，薄い層状の物体は α-表面液体相よりも高い温度で出現した．

薄い層状の物体は氷結晶表面とは極めて異なる様相を示した．図 10 に示した様に，薄い層状の物体は，正に水滴の様に氷結晶表面を動き回り合体した．温度の上昇に伴う薄い層状の物体の数の減少は，オストワルド熟成ではなく合体によった．薄い層状の物体のこのような動的な動きと合体は，薄い層状の物体が明らかに「流動性」を持つことを示す．そのため，薄い層状の物体は固相（氷）ではなく，0 ℃以下で生成する液相であることが強く示唆される．そのため，我々は薄い層状の物体を β-表面液体相と名付けた．

β-表面液体相が確かに固相ではなく液相である事を証明するために，我々はさらに以下の観察実験を行った．図 11 A では，α-表面液体相が画面の中央に，そして β-表面液体相が α-表面液体相の周囲に存在している．裸の氷結晶表面では単位ステップが黒矢印の方向に成長する様子が観察される．しかし，図 11 A の画像のゲインとオフセットをさらに極端に調整すると，図 11 B に示した様に，β-表面液体相の下側の単位ステップを可視化できた（黒矢印頭）．さらに，図 11 B と C に示した様に，β-表面液体相の下で単位ステップが成長する様子を観察できた（図中の黒矢印頭は同じステップを示す）．

これらの結果を説明するには，図 11 D に示した 2 通りの場合が考えられる．1 つ目は，β-表面液体相を透過して，その下に存在する単位ステップを直接可視化できた場合である．この場合には，β-表面液体相と固体の氷は異なる屈折率を持たねばならない．そのため，β-表面液体相は，固相ではなく，0 ℃以下で生成する擬似液体層であるとわかる．2 つ目は，単位ステップ自身を直接観察することは出来なかったが，単位ステップの移動に伴う β-表面液体相の変形が観察できた場合である．この場合には，厚みがわずか 0.37 nm しかない単位ステップの横方向の移動に伴い，β-表面液体相は容易に変形する必要がある．そのような容易に変形しうる層は固相ではなく液相であろう．図 10 で示した β-表面液体相の流動性も，この結論を支持する．以上より，どちらの場合であっても，図 11 E に模式的に示した様に，氷結晶表面上で 2 種類の表面液体相（α と β）の生成を観察することが出来たと結論できる．

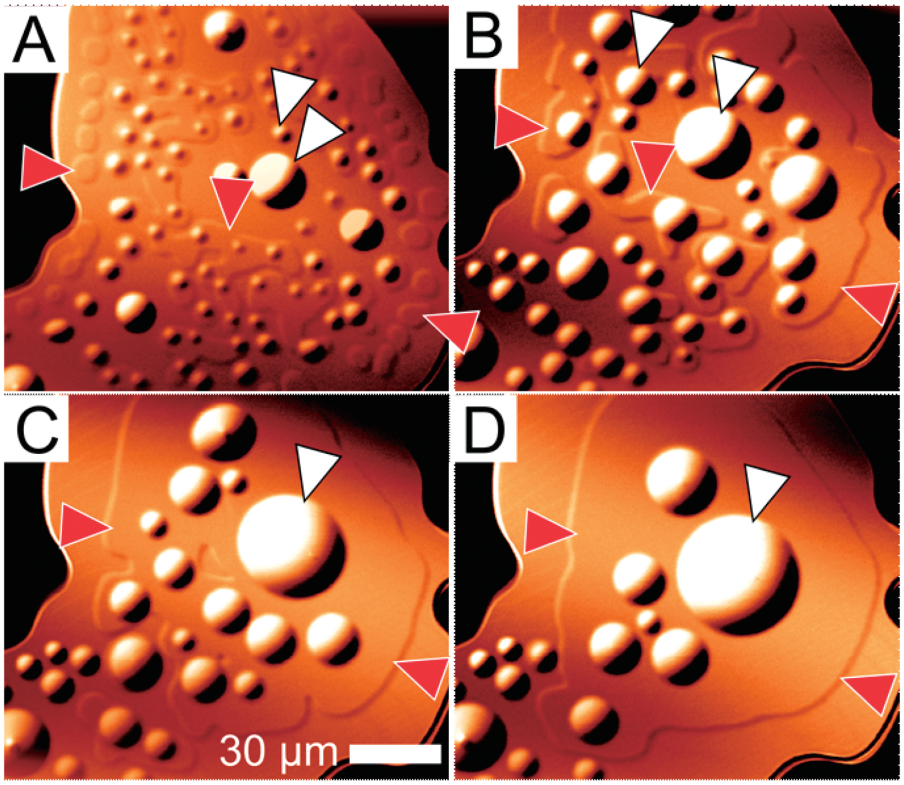


図 10：−0.5℃における薄い液状の層（β-表面液体相）の合体（Sazaki et al., 2012）．画像 A − D は温度を−0.5℃にセットした後，それぞれ 72，263，547，808 秒後に撮影された．白矢印頭および赤矢印頭はそれぞれ α-，β-表面液体相を示す．β-表面液体相は，正に液滴の様に，ベーサル面上を動き回り，合体を繰り返し，最後には 1 つになった．

エルバウムらは，擬似液体層の厚みと氷結晶表面のでこぼこを，それぞれ偏光解析法および干渉光学顕微法により評価した（Elbaum et al., 1993）．その結果に基づき，彼らは，温度の増加とともに，氷結晶ベーサル面上ではまず擬似液体層が均一に生成し，その厚みが 20 nm よりも大きくなると，液滴が生成すると結論づけている．このエルバウムらの描像は本研究で得られたものとは全く異なる．彼らの場合には，用いた光学顕微鏡の高さ方向の検出分解能が十分ではなかったため，α-および β-表面液体相が不均一に生成する初期過程を観察できなかったのであろう．

我々はさらに，2 つの表面液体相の安定性について調べた．α-および β-表面液体相がまず−0.5°Cで生成していることを確認した後，温度を−1.0°Cまで下げ，応答を観察した．図 12 はその結果を示す．時間が経つとともに，β-表面液体相は分解し，α-表面液体相（画像 D 中の小さな液滴で，白矢印頭で示されている）およびバンチング（束化した）ステップへと変化した．バンチングステップ（黒矢印頭）の生成は，たくさんの単位ステップが同時に生成したことを示す（図 12 C の挿入

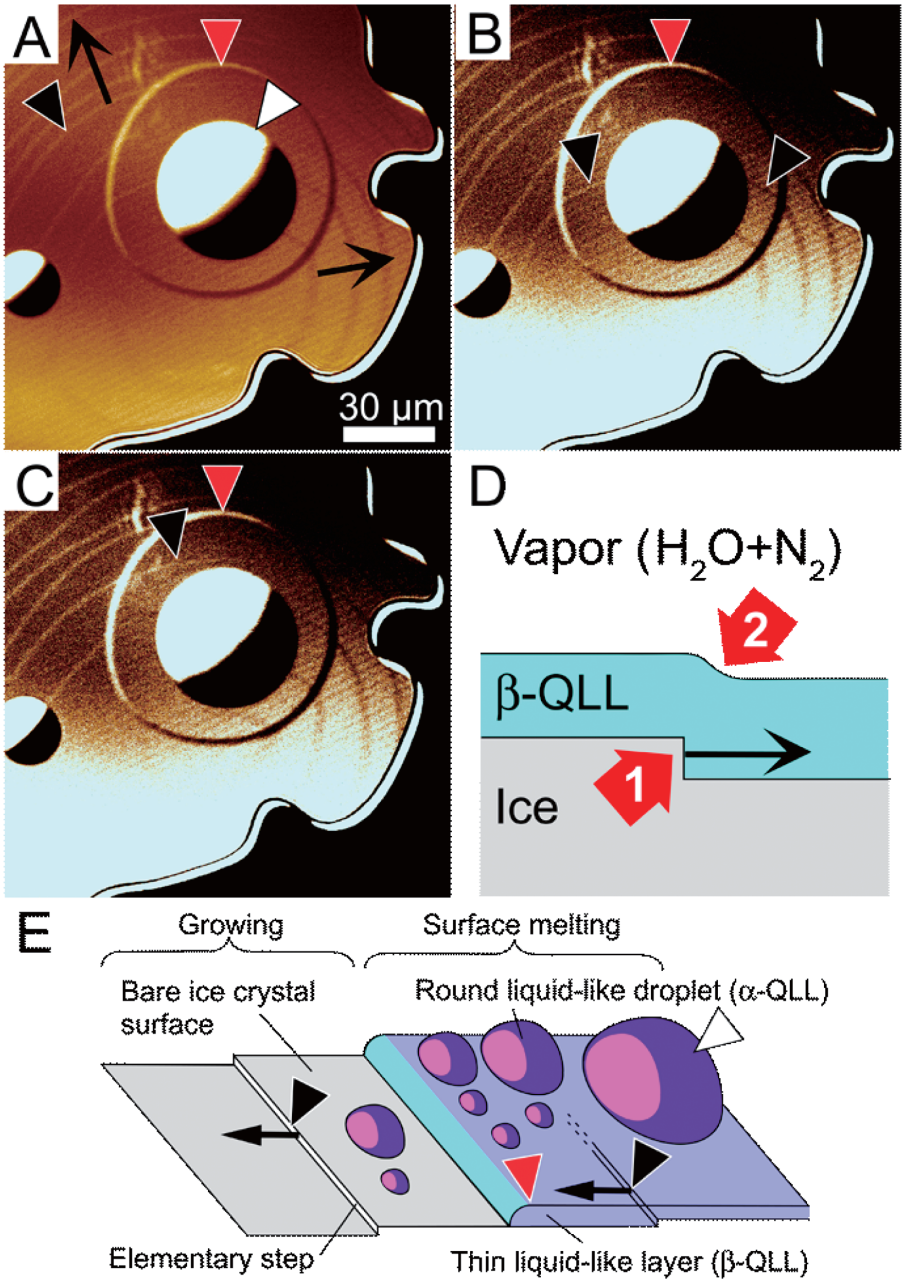


図 11：−1.0°Cにおける，薄い液状の層（β-表面液体相）の下で成長する単位ステップの可視化（Sazaki et al., 2012）．画像 A のゲインとオフセットをさらに極端に調整する事で画像 B を得た．画像 C は画像 B の 3.27 秒後に撮影された．(D) β-表面液体相の下で成長する単位ステップを可視化するにあたり，本文中で議論される 2 つの可能性（赤矢印）の模式図（断面図）．(E) 2 種類の表面液体相（α と β）の模式図．その他の矢印頭や矢印は図 8，9 と同じである．動画は論文（Sazaki et al., 2012）の Movie S3.

図）．これらの結果は，β-表面液体相は最も自由エネルギーが高い相であり，最も高温にしないと生成しないことを示す．一方，α-表面液体相の自由エネルギーはより低いために，より安定な相であり，Ih 氷が最も自由エネルギーが低い，最安定相であることを示す．画像Dの中央に示されている，α-表面液体相の大きさが元に比べて小さくなっていることは，α-表面液体相も部分的に分解し，最も安定な氷へと変化したことを示す．

以上に示した様に，結晶表面上の分子・原子レベルの段差を可視化できる光学顕微鏡を開発する事で，氷結晶表面上では 0 ℃以下の温度で，2 種類の異なる表面液体相（α と β）が生成する事が明らかとなった．これまでは，氷結晶表面上では 1 種類の表面液体相（擬似液体層）が均一に生成すると考えられ，静的な描像でしか議論されてこなかった．しかし，実際には表面液体相は 2 種類存在し，その生成は極めて不均一かつ動的であることがわかった．本稿で紹介した表面融解に関する新たな知見は，スケートリンクの滑りやすさから雷雲での電気の発生まで（Li and Somorjai, 2007; Petrenko and Whitworth, 1999; Wettlaufer and Dash, 2000），擬似液体層が重要な役割を果たすと考えられる様々な現象を理解するために，今後，重要な役割を果たすと期待される．

5．今後の展望

結晶表面の単位ステップを光学顕微観察する際の「見え具合」を定量的に評価することは難しい．しかし，反射型の光学顕微法の場合には，ステップの高さ（光の位相差に相当）と結晶表面の反射率（SN 比と位相差の両方に相当）がその指標となろう．レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を開発し，その性能をさらに向上させることで，反射率が 1.8%の空気-氷界面で，厚みが 0.37 nm の単位ステップを，その成長・昇華の最中にその場観察できる様になった．著者自身は今後さらに，反射率が 0.007%しかない水-氷界面での，分子レベルのその場観察を目指している．融液と結晶との界面では，未だ誰も分子レベルでのその場観察に成功していない．そのため

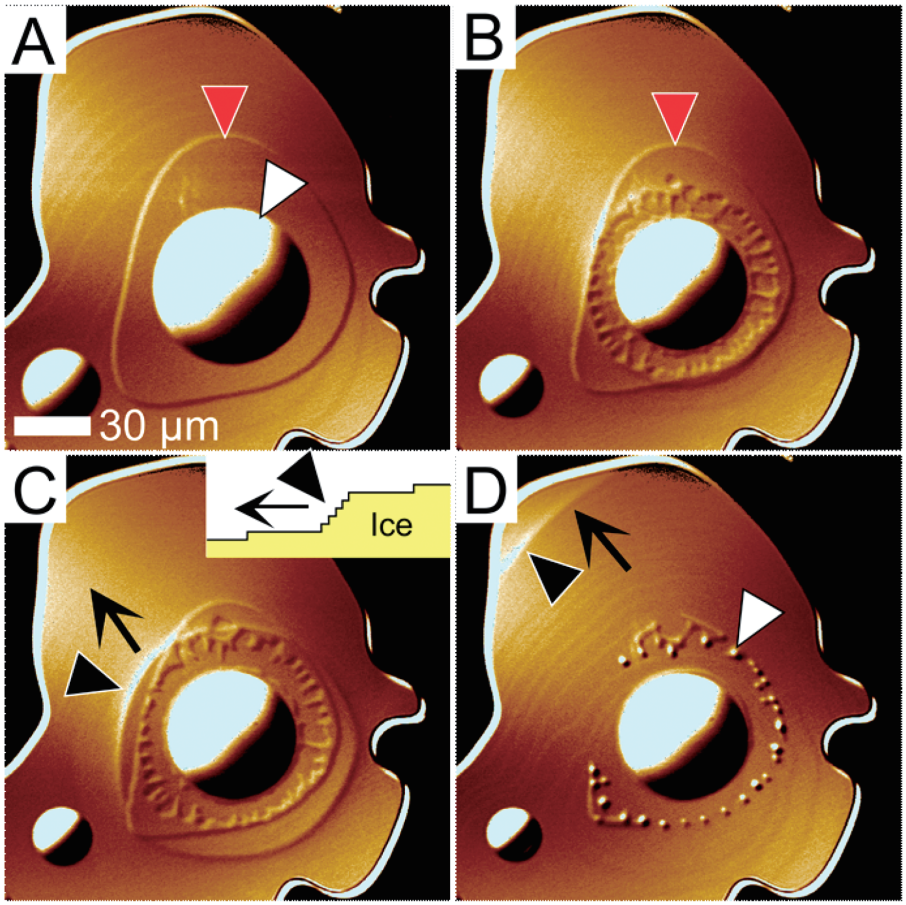


図 12：温度の低下に伴う，薄い液状の層（β-表面液体相）の分解と，丸い液滴（α-表面液体相）および氷結晶の生成（Sazaki et al., 2012）．−0.5℃において α-および β-表面液体相の生成を確認した後，温度を−1.0℃に低下させた．画像A－Dは温度を−1.0℃にセットした後，それぞれ 0，20，23，49 秒後に撮影された．黒矢印頭および黒矢印はそれぞれ，バンチング（束化した）ステップ（Cの挿入図参照：断面の模式図）およびその成長方向を示す．その他の矢印頭や矢印は図 8，9 と同じである．動画は論文（Sazaki et al., 2012）の Movie S4．

もし観察に成功すれば，界面での新たな物理現象を見出せるかもしれないと期待している．そのためには，気相からの成長に比べて何桁も速い融液相からの成長を，いかに制御してスローダウンできるかが重要なポイントになるであろう．また，レーザーをスキャンするために比較的遅い観察手法であるLCM-DIMよりも，より高速なイメージングを可能にする光学顕微法の開発も重要である．恐らく，位相差顕微法がその候補として最有力であろう．位相差顕微法のさらなる高感度化にも今後取り組みたい．

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様々な技術的援助をいただいた．また，愛知学院大学の清忠師教授と産業技術総合研究所の灘浩樹博士には様々な議論をしていただいた．ここに深く感謝する．本研究は科学技術振興機構によるさきがけ研究（2008年10月～2012年3月）として行われた．

文献

Beaglehole, D., D. Nason (1980) Transition layer on the surface on ice. *Surface Science,* **96**, 357–363.

Bluhm, H., D. F. Ogletree, C. S. Fadley, Z. Hussain, N. Salmeron (2002) The premelting of ice studied with photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics-Condensed Matter,* **14**, L227–L233.

Bluhm, H., M. Salmeron (1999) Growth of nanometer thin ice films from water vapor studied using scanning polarization force microscopy. *Journal of Chemical Physics,* **111**, 6947–6954.

Chernov, A. A. (1984) *Modern crystallography III.* ed.; Springer-Verlag, Berlin.

Doppenschmidt, A., H. J. Butt (2000) Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir,* **16**, 6709–6714.

Dosch, H., A. Lied, J. H. Bilgram (1995) Glancing-angle X-ray scattering studies of the premelting of ice surfaces. *Surface Science,* **327**, 145–164.

Dosch, H., A. Lied, J. H. Bilgram (1996) Disruption of the hydrogen-bonding network at the surface of I-h ice near surface premelting. *Surface Science,* **366**, 43–50.

Elbaum, M., S. G. Lipson, J. G. Dash (1993) Optical study of surface melting on ice. *Journal of Crystal Growth,* **129**, 491–505.

Faraday, M. *Lecture given at Royal Institution, June 7, 1850*; London, 1850; p 640.

Frenken, J. W. M., P. M. J. Maree, J. F. Vanderveen (1986) Observation of surface-initiated melting. *Physical Review B,* **34**, 7506–7516.

Furukawa, Y., M. Yamamoto, T. Kuroda (1987) Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. *Journal of Crystal Growth,* **82**, 665–677.

Golecki, I., C. Jaccard (1977) The surface of ice near 0°C studied by 100 keV proton channeling. *Phys. Lett.,* **63A**, 374–376.

Golecki, I., C. Jaccard (1978) *J. Phys. C: Solid State Phys.,* **11**, 4229.

Gonda, T., T. Arai, T. Sei (1999) Experimental study on the melting process of ice crystals just below the melting point. *Polar Meteorol. Glaciol.,* **13**, 38–42.

Hobbs, P. V. (1974) *Ice physics.* ed.; Clarendon Press, Oxford. p 18–44.

Kaverin, A., V. Tsionsky, D. Zagidulin, L. Daikhin, E. Alengoz, E. Gileadi (2004) A novel approach for direct measurement of the thickness of the liquid-like layer at the ice/solid interface. *Journal of Physical Chemistry B,* **108**, 8759–8762.

Kouchi, A., Y. Furukawa, T. Kuroda (1987) X-ray diffraction pattern of quasi-liquid layer on ice crystal surface. *Journal De Physique,* **48**, 675–677.

Kuroda, T., R. Lacmann (1982) Growth kinetics of ice from the vapor phase and its growth forms. *Journal of Crystal Growth,* **56**, 189–205.

Kvlividze, V. I., V. F. Kiselev, A. B. Kurzaev, L. A. Ushakova (1974) The mobile water phase on ice surfaces. *Surf. Sci.,* **44**, 60–68.

Li, Y., G. A. Somorjai (2007) Surface premelting of ice. *Journal of Physical Chemistry C,* **111**, 9631–9637.

Lied, A., H. Dosch, J. H. Bilgram (1994) Surface melting of ice I(h) single crystals revealed by glancing angle X-ray scattering. *Physical Review Letters,* **72**, 3554–3557.

Markov, I. V. (1995) *Crystal growth for beginners.* ed.; World Scientific, Singapore.

Maruyama, M., M. Bienfait, J. G. Dash, G. Coddens (1992) Interfacial melting of ice in graphite and talc powders. *Journal of Crystal Growth,* **118**, 33–40.

Mizuno, Y., N. Hanafusa (1987) Studies of Surface Properties of Ice Using Nuclear Magnetic Resonance. *Journal de Physique C1,* **3**, 511–517.

Nasson, D., N. H. Fletcher (1975) Photoemission from ice and water surfaces: Quasiliquid layer effect. *J. Chem. Phys.,* **62**, 4444–4449.

Petrenko, V. F., R. W. Whitworth (1999) *Physics of ice.* ed.; Oxford University Press, Oxford.

Pluis, B., A. W. D. Vandergon, J. W. M. Frenken, J. F. Vanderveen (1987) Crystal-face dependence of surface melting. *Physical Review Letters,* **59**, 2678–2681.

Sadtchenko, V., G. E. Ewing (2003) A new approach to the study of interfacial melting of ice: infrared spectroscopy. *Canadian Journal of Physics,* **81**, 333–341.

Salmeron, M., H. Bluhm (1999) Structure and properties of ice and water film interfaces in equilibrium with vapor. *Surface Review and Letters,* **6**, 1275–1281.

Sazaki, G., T. Matsui, K. Tsukamoto, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, K. Nakajima (2004) In situ observation of elementary growth steps on the surface of protein crystals by laser confocal microscopy. *Journal of Crystal Growth,* **262**, 536–542.

Sazaki, G., S. Zepeda, S. Nakatsubo, M. Yokomine, Y. Furukawa (2012) Quasi-liquid layers on ice crystal surfaces are made up of two different phases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* **109**, 1052–1055.

Sazaki, G., S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama, Y. Furukawa (2010) Elementary steps at the surface of ice crystals visualized by advanced optical microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* **107**, 19702–19707.

Suzuki, Y., G. Sazaki, M. Matsumoto, M. Nagasawa, K. Nakajima, K. Tamura (2009) First Direct Observation of Elementary Steps on the Surfaces of Glucose Isomerase Crystals under High Pressure. *Crystal Growth & Design,* **9**, 4289–4295.

Wen, R., A. Lahiri, M. Azhagurajan, S. Kobayashi, K. Itaya (2010) A New in Situ Optical Microscope with Single Atomic Layer Resolution for Observation of Electrochemical Dissolution of Au(111). *Journal of the American Chemical Society,* **132**, 13657–13659.

Wettlaufer, J. S., J. G. Dash (2000) Melting below zero. *Scientific American,* **282**, 50–53.

Zepeda, S. (2004) An atomic force microscopy study of antifreeze glycoproteins and ice. *Ph.D. thesis, University of California Davis*.