

氷結晶表面上の単位ステップ(0.37 nm 高さ)の光学直接観察

佐崎 元^{1,2,3}、Salvador Zepeda¹、中坪 俊一⁴、横山 悦郎⁵、古川 義純¹

1. 相転移ダイナミクス研究グループ
2. 共同利用推進部
3. 科学技術振興機構さきがけ
4. 技術部・装置開発室
5. 学習院大学計算機センター

はじめに

気象や環境をはじめとした地球上の幅広い現象を左右する氷結晶の成長・融解機構を分子レベルで明らかにするには、まず、成長・融解現象の要となる氷結晶表面上の「単位ステップ」*1を直接観察する必要がある。しかし、走査型プローブ顕微鏡を用いた氷結晶表面の観察は、これまで1件しか成功例がなく[1]、極めて困難であるとされてきた。そこで我々は近年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) [2]を用いることで、氷結晶表面上の単位ステップをその場観察できるのではないかと着想し、観察システムの構築と観察実験を進めてきた。その結果、氷結晶表面上の単位ステップおよび疑似液体層の直接光学観察に世界で初めて成功したので報告する。

氷結晶の気相成長観察チャンバーの作製・改良と結晶成長実験

本研究ではまず、水-氷界面に比べて反射率が260倍大きく、観察が容易な空気-氷界面を観察対象とした。図1に、実験に用いた観察用チャンバーの模式図を示す。2つの銅製のプレート(図中の灰色部分)が上下に配置されている。上下の銅製プレートの温度は、ペルチエ素子を用いて独立に制御できる。上下プレート間の空隙には、水蒸気/窒素ガスを流すことができる。上部プレートには、劈開したAgI単結晶が接着されている。観察は下部より、カバーガラスで作製した三重窓(内部は窒素置換)を介して行った。三重窓は、光の干渉が起こらないように、平行面から5度傾けて取り付けられている。セル内外の不要な部分で霜が発生しないよう、上下の銅製プレートはテフロン板で覆われている。しかし、上下の銅製プレートの温度を迅速かつ十分な低温(-30°Cまで)に制御するには、上下銅製プレートとテフロン板間の熱移動を抑制する必要がある。そのため、銅製プレートおよびテフロン版には、互いの接触面積が最少になるよう、溝が掘られている。

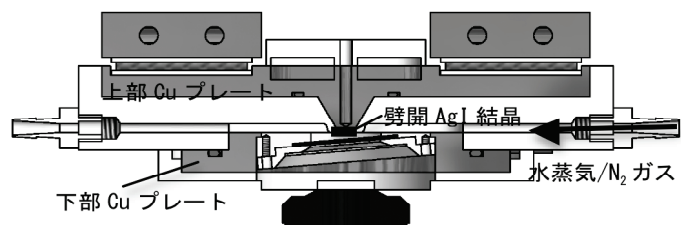


図1 氷結晶の気相成長過程をその場観察するためのチャンバーの模式図。

*1 結晶は、平衡に近い条件では、結晶構造から決まる最小高さの「単位ステップ」と呼ばれる層が一層ずつ横方向に成長することで、厚み方向にも成長してゆく。

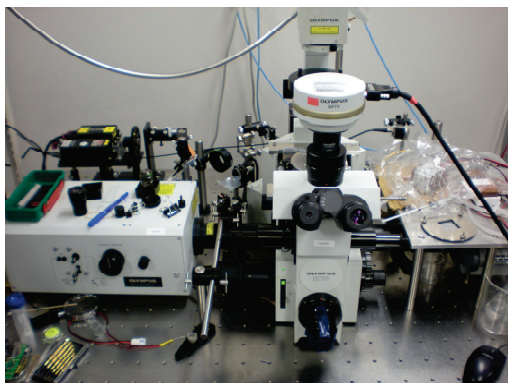


図2 レーザー共焦点微分干渉顕微鏡システム

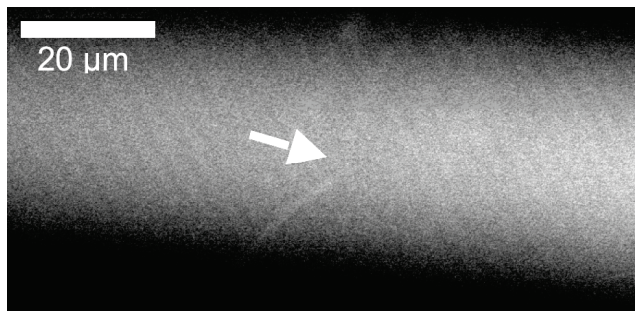


図3 気相成長する氷結晶のベーサル面上で、合体する2つの二次元アイランド。矢印はアイランドの合体部分を示す。

氷結晶は以下のようにして作製した。上下の銅製プレートの温度をそれぞれ $+20.0^{\circ}\text{C}$ 、 -15.0°C にした後、純水中でバブリングさせた窒素ガスをチャンバー内に供給することで、下部プレート上に氷結晶を成長させた。そして、水蒸気/窒素ガスの供給を止め、上部プレートの温度を -15.0°C にした後、下部プレートを -13.0°C にすることで、下部プレート上の氷結晶をわずかに昇華させ、過飽和水蒸気を発生させた。本条件下では30分程度で劈開したAgI結晶の $\{0001\}$ 面上に氷結晶の核形成・成長が確認された。その後、下部プレートの温度を -14.5°C に下げ、水蒸気の過飽和度を小さくした条件下で、半日程度かけて氷結晶をゆっくりと成長させ、 $200\ \mu\text{m}$ 程度以上の厚みを有する氷結晶を得た。

単位ステップのその場観察

図2にLCM-DIMシステムを示す。佐崎の低温研への着任以来、顕微鏡に使用している各種光学素子の偏光特性を向上させることで、微分干渉コントラストは更に改善されている。また、光学素子の見直しにより、照明光強度が10倍以上向上している。本システムを用いて、AgI基板結晶上に気相から成長させた氷結晶のベーサル面^{*2}をその場観察した。その一例を図3に示す。氷結晶の成長では渦巻き成長機構^{*3}が支配的であるが、多数の結晶を観察することで、二次元核成長^{*4}するベーサル面を見つけることに成功した。図3に示したように、隣り合った二次元アイランドの合体に伴い、ステップのコントラストは完全に消滅した(図3矢印)。また、そのようなステップコントラストの消滅は、ベーサル面上のあらゆるところで頻繁に観察された。これらの結果より、ベーサル面上の高さ $0.37\ \text{nm}$ の単位ステップを、光学顕微鏡でその場観察することに初めて成功したと結論できる。また、プリズム面^{*2}上でも同様に、二次元核成長する結晶を見つけることで、単位ステップ($0.39\ \text{nm}$ 高さ)を直接観察できることを証明した。また、ベーサル面・プリズム面ともに、渦巻き成長過程も明瞭に観察できた。

*2 ベーサル面：六角板状の氷結晶の底面（側面はプリズム面と呼ばれる）

*3 結晶表面に現れたらせん転位を中心にして、渦巻き状にステップが成長する機構。詳細については、文献3などを参照いただきたい。

*4 平らな結晶表面上で二次元的な核が形成され、発生した二次元アイランドのステップが横方向に成長する機構。詳細については、文献3などを参照いただきたい。

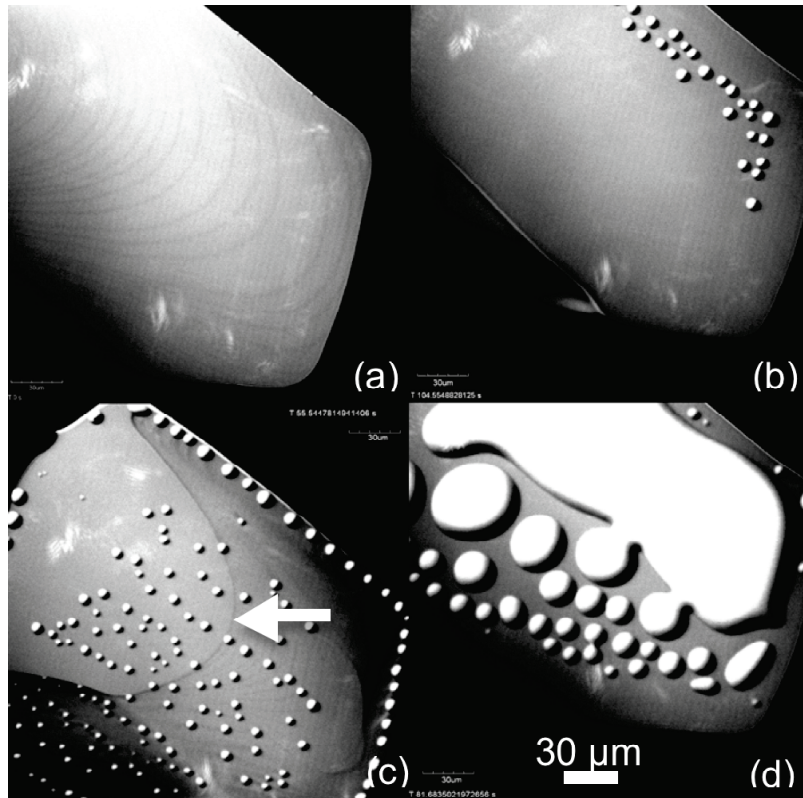


図 4 昇温に伴うベーサル面の表面融解過程

ベーサル面上での疑似液体層のその場観察

気相成長する氷結晶(雪)は、その形を成長条件に応じて様々に変化させる[4]。このモルフォロジー変化について、黒田と Lacmann は、温度上昇に伴うラフニング転移*⁵と表面融解*⁶による疑似液体層*⁶の発生を考慮したモデルで説明を試みた[5]。古川らはさらに、偏光解析法を用いて疑似液体層の厚みの温度依存性を測定し、黒田[5]とは異なるモデルを提案している[6]。しかしこれまでは、氷結晶表面上の単位ステップ等の表面モルフォロジーをその場観察できなかったため、氷結晶表面は空間的に平均化されたブラックボックスとして扱われてきた。本研究では、LCM-DIM 法を用いて融点近傍で空気-氷界面をその場観察することで、特異な現象を見いだすことに成功した。

観察結果の一例を図 4 に示す。-3.0°C まで昇温しても(a)、ベーサル面は分子レベルで平坦で、単位ステップの成長が観察できた。ところが-1.2°C まで昇温すると(b)、丸い形状の液滴が結晶表面上に出現した(融点近傍でのこの丸い液滴の発生は、既に Elbaum らによって報告されている[7])。丸い液滴が発生した後も、結晶表面では単位ステップの成長が観察できた。さらに-1.0°C まで昇温すると(c)、新たに薄い液体層が発生し(矢印)、丸い液滴よりも先にベーサル面を覆い尽くした(この薄い液体層の出現は、

*⁵ 温度が融点に近くなると、結晶の表面が原子・分子レベルで荒れる現象。

*⁶ 温度が融点に近くなると、「疑似液体層」と呼ばれる結晶と融液の中間の性質を持つ液体層が結晶表面に現れる現象。

本研究で新たに見いだされた)。薄い液体層に覆われた部分では、単位ステップはもはや観察できなかつた。丸い液滴は合体を繰り返し、 -0.4°C においては(d)、ベーサル面をほぼ覆い尽くした。薄い液体層に覆われるまでのベーサル面上では、ラフニングは観察されなかつた。

ベーサル面とプリズム面の違いについて

前節では主にベーサル面について述べたが、雪のモルフォロジー変化には、ベーサル面とプリズム面の成長速度の比が本質的な役割を果たす。本研究では、気相成長するプリズム面を LCM-DIM 法を用いてその場観察し、ステップレッジエネルギーやラフニング転移について、ベーサル面との顕著な違いを見いだした。

AgI 結晶の劈界面である $\{0001\}$ 面上で氷結晶をヘテロエピタキシャル成長^{*7} させたため、得られた氷結晶の大部分ではベーサル面しか光学観察することができなかつた。しかし、高過飽和度下で結晶化させると、プリズム面が AgI 基板と平行な結晶を、たまたま観察できる場合がある。そのような観察例を図 5(a)に示す。プリズム面が渦巻き成長している様子が分かる。一方、そのすぐ近傍で渦巻き成長していたベーサル面の観察結果を図 5(b)に示す。両結晶は、同一チャンバー内部のすぐ近傍で成長していたため、ほぼ同一の過飽和度下で成長していたと言える。しかし、両結晶の渦巻き成長ステップの間隔は、プリズム面で約 $5\ \mu\text{m}$ 、ベーサル面で約 $100\ \mu\text{m}$ と大きく異なることがわかつた。渦巻きステップの間隔はステップレッジエネルギーに比例するため^{*8}、プリズム面のステップレッジエネルギーはベーサル面のものに比べて約 $1/20$ と小さいことがわかる。この結果は、ベーサル面が融点近傍まで分子レベルで平坦である(前節)のに対し、プリズム面がより低い温度でラフ化することと定性的に一致する。

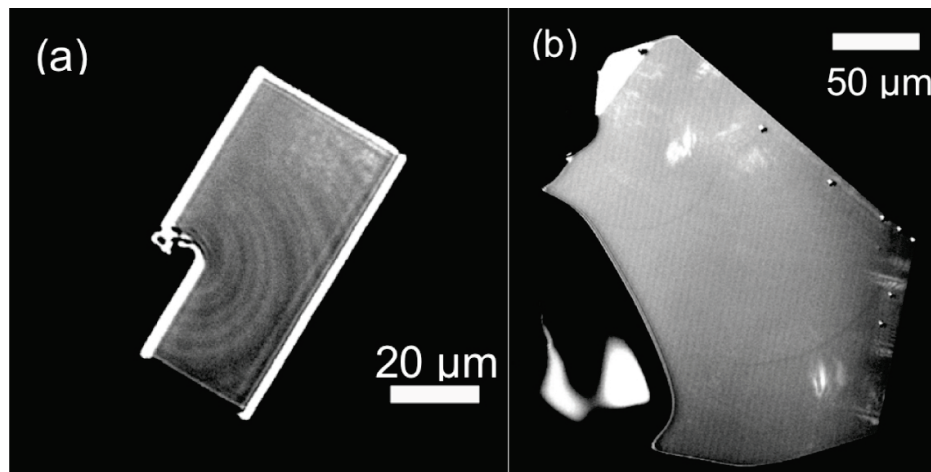


図 5 -15.0°C で観察したプリズム面(a)およびベーサル面(b)。

*7 結晶格子の形やサイズがよく似ている結晶の場合には、結晶の表面に異なる結晶相を新たに成長させることができる。

*8 渦巻き成長しているステップ同士の間隔は臨界二次元核の半径の 19 倍となり、臨界二次元核の半径はステップ側面部分の表面エネルギー(ステップレッジエネルギー)に比例する。詳細については、文献 3 などを参照いただきたい。

また、プリズム面では、 -1.7°C 近傍で単位ステップの間隔がどんどんと密になり、ラフ化する様子が観察された。結晶化駆動力を完全にゼロにした条件下での観察が困難であったため、 -1.7°C 近傍での変化がサーマルラフニングであるのか、それともキネティックラフニングであるのかは特定できなかった。また、いったんラフ化するとそれ以上の光学表面観察ができなくなるため、 -1.7°C 以上の温度領域で、プリズム面が表面融解するかどうかは確認できなかった。

おわりに

氷結晶の大きさや形に関しては、これまでに多くの優れた研究がなされてきた。しかし、本研究により氷結晶表面上の単位ステップや疑似液体層の直接観察が可能になったため、これまでブラックボックスとして取り扱われてきた氷結晶表面において、様々な現象を分子レベルで明らかにする研究が可能となった。今後、ステップの成長カイネティクスや融点近くでの相転移現象を明らかにする研究に取り組みたい。また、光学顕微鏡をさらに改良することで、水-氷界面の観察にも挑戦したい。

さらに、結晶成長以外の様々な現象にも、我々の光学顕微鏡（本稿で紹介した観察以外に蛍光 1 分子観察が可能）を用いた幅広い共同研究を展開できれば幸甚である。

参考文献

- 1) S. Zepeda, Ph.D. thesis, University of California Davis (2004).
- 2) G. Sazaki, et al., *J. Crystal Growth*, **262**, 536–542 (2004).
- 3) 黒田登志雄、「結晶は生きている」、サイエンス社 (1984).
- 4) U. Nakaya, “Snow Crystals”, Harvard Univ. Press (1954).
- 5) T. Kuroda and R. Laemann, *J. Crystal Growth*, **56**, 189–205 (1982).
- 6) Y. Furukawa, et al., *J. Crystal Growth*, **82**, 655–677 (1987).
- 7) M. Elbaum, et al., *J. Crystal Growth*, **129**, 491–505 (1993).