

疑似液体層-氷界面での単位ステップの直接観察

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

1. 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。これまでに我々は、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) [1]をさらに改良することで、氷結晶表面上の単位ステップを直接観察することに成功した[2]。また、優れた縦方向の分解能を有する本顕微法を用いて、氷結晶の表面融解過程をその場観察したところ、2種類の疑似液体層が空気-氷界面で生成することを見出した[3]。本日は、新たに見出された新種の疑似液体層が、どのようにして固相ではなく「疑似液体層」であると結論し得たか、その過程について紹介する。

2. 氷結晶の表面融解に伴う疑似液体層の生成について

様々な結晶材料の表面は、融点近傍では融点以下の温度であっても表面融解し、疑似液体層で覆われることが良く知られている。表面融解は、復氷現象や氷の滑りやすさの説明のため、1859年にマイケル・ファラデーによって初めて提唱された。それ以降、氷結晶のみならず、鉛などの金属やシリコンなどの半導体をはじめとした様々な結晶材料の表面が、融点近傍の高温化では表面融解し、疑似液体層で覆われることが明らかにされて来た[4]。

氷結晶上での疑似液体層の発生については、プロトンチャネリング法、偏光解析法、原子間力顕微鏡法 (カンチレバーを高さ (z) 方向に走査) などの手段を用いて、疑似液体層の厚みの温度依存性について多くの測定が行われて来た。しかし、得られた結果は、研究者および測定手段によって極めてばらついている。これは、用いられた測定手法が空間分解能に乏しいことによるものと考えられる。またこのような状況のため、静的・平衡論的な理解しかこれまでには得られていない。

このような状況を打破するべく、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の性能を極限まで向上させるため、様々な改良に取り組んで来た。そして、本

*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。

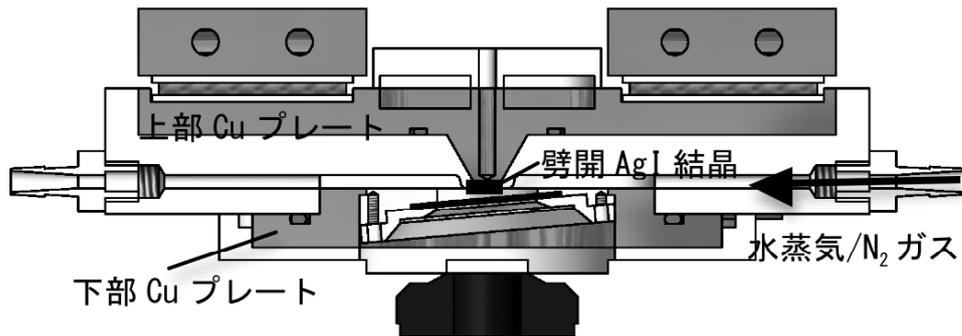


図 1 氷結晶の気相成長過程をその場観察するためのチャンバーの模式図.

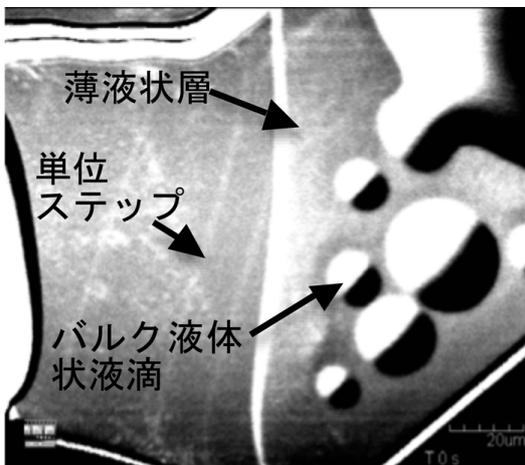


図 2 ベーサル面が表面融解する様子.
図左側では単位ステップが「成長」するのに対して, 図右側では表面の「融解」が進行する.

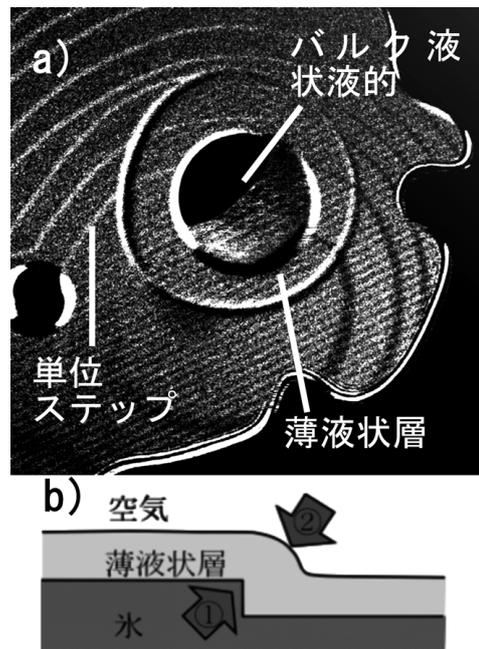


図 3 薄液状層の下を通過してゆく単位ステップの可視化.
a) 顕微鏡像. b) 断面の模式図.

顕微鏡と技術部に作製していただいた氷結晶気相成長観察装置 (図 1) を用いて, 融点直下の空気-氷結晶界面をその場観察した. その結果の一例を図 2 に示す. 氷結晶の左半分では単位ステップが成長する様子が観察されるが, 結晶の右半分では表面融解が進行していることが分かる. また, Elbaum[5]らが報告している液的 (以下, バルク液体状液滴と命名) 以外に, 薄い層状の相 (図 2 中の薄液状層) の生成が新たに観察された.

この薄い層状の相をさらに詳細に観察した結果, 図 3a に示す様に, 薄い層と氷結晶の間で単位ステップが成長する様子を観察することに成功した. 現在のところ, 模式図 (図 3b) に示した様に, ①単位ステップ自身が可視化できている可能性と, ②ステップの前進に伴う薄い層状の相の「変形」が観察できている可能性が考えられる. ①の場合は, 薄い層の屈折率は氷結晶とは異なる, すなわち薄い層は固体ではなく液体であるこ

とを意味する. ②の場合にもやはり, ステップの移動に伴い容易に変形しうる相は, 固体ではなく液体であるという同じ結論を得る. そのため, 薄い層は束化したステップ等の固相ではなく液体層であると結論できる. 図 2 に示した様に, 我々はこの薄い層を薄液状層と命名した.

また, 裸の結晶表面上および薄液状層の下のステップの形状を, 図 4 に模式的に示した. この結果は, ステップの前進は薄液状層の下では裸の氷結晶表面上に比べて遅いことを示す. 薄液状層の内部では気相中に比べて水分子の密度ははるかに高い. それにも関わらず, 薄液状層の下でのステップの前進が遅いことより, ステップが薄液状層から水分子を極めてゆっくりとしか取り込めないことがわかる. このことより, 薄液状層はバルク液体の水とは異なり, 水分子同士が特定の強固な構造を有する疑似液体層であると考えられる.

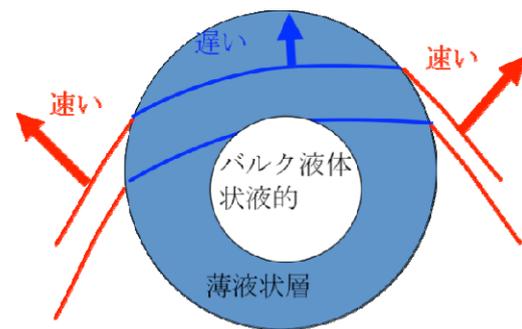


図 4 単位ステップの形状と成長速度.

3. まとめ

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. 現在, 反射率が 0.007% しかない水-氷結晶界面での単位ステップの観察に挑戦している. 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んでゆきたい.

参考文献

- 1) G. Sazaki, et al., *J. Crystal Growth*, **262**, 536–542 (2004).
- 2) G. Sazaki, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 19702–19707 (2010).
- 3) G. Sazaki, et al., 投稿準備中.
- 4) van der Veen, J.F., Pluis, B. and Denier van der Gon, A.W., “Surface melting”, *Chemistry and physics of solid surfaces VII*, eds. Vanselow R. and Howe R.F. (Springer-Verlag, Berlin), pp. 455–490.
- 5) M. Elbaum, S.G. Lipson, J.G. Dash, *J. Crystal Growth*, **129**, 491–505 (1993).