

氷の結晶成長過程を一分子レベルで再現

～氷の界面構造と結晶成長ダイナミクスのつながりを解明～

ポイント

- ・ 過冷却水中で氷結晶が成長する様子を一分子レベルで再現することに成功。
- ・ 氷結晶の界面構造と結晶成長ダイナミクスの本質的関係を解明。
- ・ 氷晶成長制御や半導体結晶育成の新たな指針になることを期待。

概要

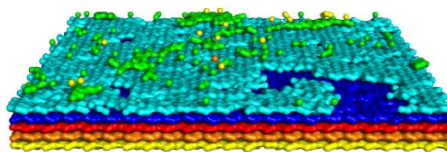
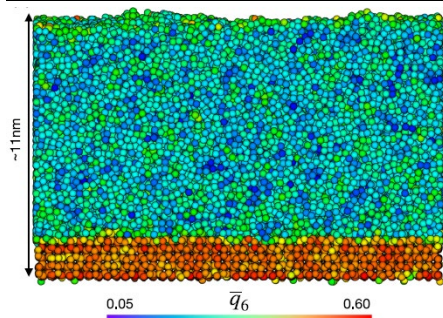
北海道大学低温科学研究所の村田憲一郎助教、浙江大学化学学科の望月建爾教授らの研究グループは、大規模分子動力学シミュレーションを用いて、過冷却水中の水分子が氷結晶に取り込まれ、氷結晶が成長する様子を一分子スケールで再現し、氷結晶の界面構造と結晶成長ダイナミクスが密接に関係していることを発見しました。

氷の結晶成長の研究はこれまで多岐に渡る分野で長年精力的に行われてきましたが、成長時の一分子レベルの素過程については十分に理解されていませんでした。本研究では、氷のローカルな構造的特徴を抽出できる秩序パラメータ^{*1}を用いて氷の成長界面とその構造を同定し、氷の結晶成長が一分子層ずつ秩序を作りながらミルフィーユ状に進行することを見出しました。また、液体側の水分子の拡散ダイナミクスは界面の近傍で数分子層にわたり低下していること、界面と接する最表層の水の密度が氷よりさらに低い状態になっていることも発見しました。

さらにシミュレーション上で氷の成長条件をより低温にすると、液体側の水分子がそのまま氷結晶に取り込まれることで結晶が成長し、その結果成長界面が荒れること、そしてその界面のダイナミクスがより普遍的な非平衡界面の成長方程式である Kardar-Parisi-Zhang 方程式 (KPZ 方程式)^{*2}に従うことも明らかになりました。

今回の研究成果は、水から氷への成長という最も身近な結晶成長ダイナミクスを分子レベルで理解するための枠組みを与えると同時に、細胞・臓器等の冷凍保存で鍵を握る氷晶成長制御や、類似の結晶成長様式を示すと考えられるシリコンなどの半導体結晶の育成に向けた新たな指針となることが期待されます。

なお、本研究成果は、2023年5月19日（金）公開の Communications Materials 誌に掲載されました。



氷の構造を抽出する秩序パラメータ (\bar{q}_6) で見分けた氷-過冷却水の成長界面の様子 (左) と氷結晶を構成する水分子のみを抽出した成長界面の様子 (右)

【背景】

水や氷、水蒸気は地球上にあまねく存在し、それらの状態変化によるグローバルな循環は、地球を生命あふれる地球たらしめている決定的な因子の一つと言っても過言ではありません。中でも水から氷への状態変化－氷の成長と融解－は、私たちが日常でしばしば目にする最も身近な相転移現象の一つであると同時に、寒冷圏での生活や自然現象に深い関わりがあります。それゆえ、雪や氷の研究は雪氷学のみならず、地球・惑星科学、低温生物学など多岐にわたる分野で今なお精力的に行われています。

では、氷が成長するとき、過冷却水中の水分子はどのように氷の結晶に取り込まれるのでしょうか。そもそも氷と水はその境界（界面）でどのように区別されているのでしょうか。これらはとても素朴な疑問のように思われますが、意外にもこのような氷の成長における一分子レベルのミクロな素過程についてはこれまで十分に理解されていませんでした。

【研究手法】

氷を含むあらゆる結晶の成長メカニズムは成長源となる周囲の環境（本研究では過冷却水）中の原子・分子のダイナミクスと、液体分子・原子を取り込む場となる結晶界面の構造（例えば、結晶の表面は平坦か、荒れているか、欠陥や乱れはあるか、など）に支配されています。

本研究では、特にベーサル面（六角形の外形を有する結晶面）と呼ばれる氷結晶の成長面に着目し、大規模分子動力学シミュレーション（最大分子数 $N \sim 240000$ ）を駆使して、液体側の水分子が氷結晶に取り込まれ秩序化する様子を一分子レベルで再現し、氷結晶の界面構造とその成長ダイナミクスとの関係に迫りました。

【研究成果】

従来、結晶とその融液の界面は分子スケールでは明確に定義できない－つまり界面での結晶秩序は液体側に向けて連続的に失われる－と考えられてきました。本研究では、従来界面の抽出に用いられてきた密度に代わり、氷結晶のローカルな構造的特徴を抽出する秩序パラメータ (\bar{q}_6) を用いることで、成長する氷ベーサル面が一分子レベルで明確に区別できることを発見しました（図 1 左）。また、このような界面の性質を反映して、ベーサル面上での結晶成長が 2 次元核生成・成長^{*3} を介して準安定的な中間状態を経由せずに一分子層ずつ逐次的に秩序を作りながら進行することも見出しました（図 1 右）。

一方、構造的には明確な界面が存在するものの、界面近傍の水分子のダイナミクスは分子数層分にわたって界面の影響を受けており、分子拡散が遅くなっていることも分かりました（図 2）。

また、氷の成長条件をより低温にすると、界面のいたるところで 2 次元核生成が誘起されるため、結晶の成長界面が分子レベルで荒れることが知られています（この現象を「カイネティック＝ラフニング」と呼びます）。今回のシミュレーションでも、温度の低下に伴い、融点近傍で見られたミルフィーユ状の層状成長様式から、界面がラフになり液体側の水分子がそのまま氷結晶に取り込まれる付着成長様式への成長ダイナミクスの質的な変化を見出すことに成功しました。更に、氷の成長界面のラフネス（荒さ）を定量的に評価したところ、より普遍的な非平衡界面の成長方程式である Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) 方程式に従う可能性も示唆されました。

さらに本研究は氷界面に接する最表層の水の密度異常も示唆しています。図 3 は界面垂直方向に対する密度プロファイルです。構造的界面は第 5 層（図 3 中 L5）に存在し、L6 は液体状態にあるにもかかわらず、その密度は氷の密度よりさらに低い状態になっています。この超低密度水は融点直下（氷点下ではあるが、極めて 0°C に近い温度）での氷の結晶成長を促進している可能性があります。

【今後への期待】

今回の研究成果は、水から氷への成長という最も身近な結晶成長ダイナミクスを分子レベルで理解するための基礎的枠組みを与えるものです。本研究で明らかにした氷の成長メカニズムは、類似の結晶構造を有するシリコンなどの半導体結晶においても共通であると考えられます。したがって、今回の研究成果は高品質、高機能な半導体結晶の育成に向けたミクロな指針になることが期待されます。

また、過冷却水中での氷の成長制御は、生体物質、細胞、臓器などを安定的に冷凍保存するうえでの鍵になります。現在、氷の結晶表面に効率的に付着する不凍タンパク質*⁴がその有力候補として注目されていますが、不凍タンパク質による氷の成長抑制メカニズムの詳細は今なおヴェールに包まれています。本研究で明らかになった氷の成長界面構造に関する知見は、不凍タンパク質の吸着メカニズムを解き明かす鍵となると同時に、より大きな成長抑制効果を持つ不凍タンパク質の探索に向けた手掛かりになると考えられます。

論文情報

論文名 Microscopic ordering of supercooled water on the ice basal face (氷ベーサル面における過冷却水のミクロな秩序形成)
著者名 望月建爾¹、村田憲一郎²、Zhang Xuan¹ (¹浙江大学化学科、²北海道大学低温科学研究所)
雑誌名 Communications Materials (材料科学の専門誌)
DOI 10.1038/s43246-023-00359-2
公表日 2023年5月19日(金)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学低温科学研究所 助教 村田憲一郎 (むらたけんいちろう)
TEL 011-706-5466 メール murata@lowtem.hokudai.ac.jp
URL <http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

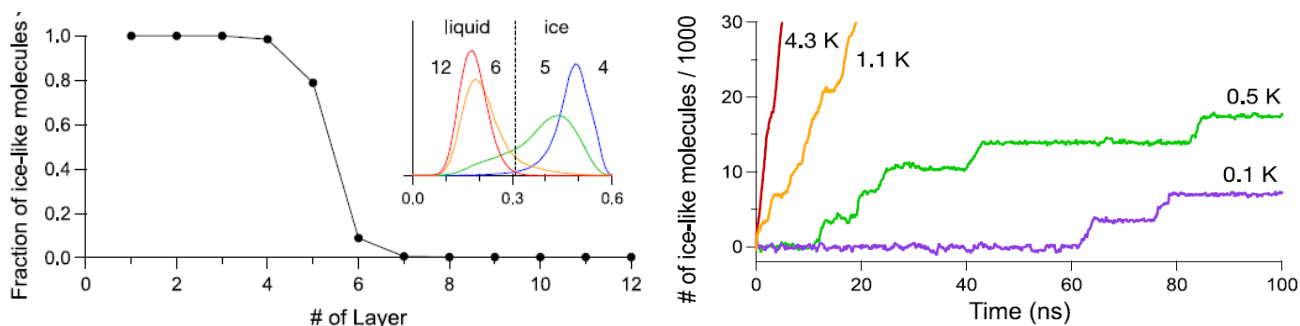


図 1. 氷の結晶構造を局所的に抽出可能なパラメータ (\bar{q}_6) で見た界面プロファイル (左)。秩序パラメータで判別した成長時におけるシステム内の氷分子の数。0.1 K 及び 0.5 K (それぞれ過冷却度*⁵) で見られる段差は氷結晶一層分の分子数に対応している。1.1 K 及び 4.3 K では水分子がそのまま氷結晶に取り込まれることで結晶が成長するので、連続的に増加している (本文中のカイネティック=ラフニングに対応) (右)。

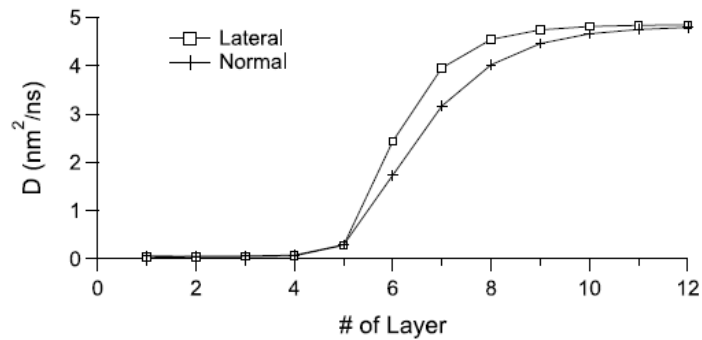


図 2. 氷結晶界面近傍における界面に沿った方向 (Lateral) と垂直方向 (Normal) の水分子の拡散定数

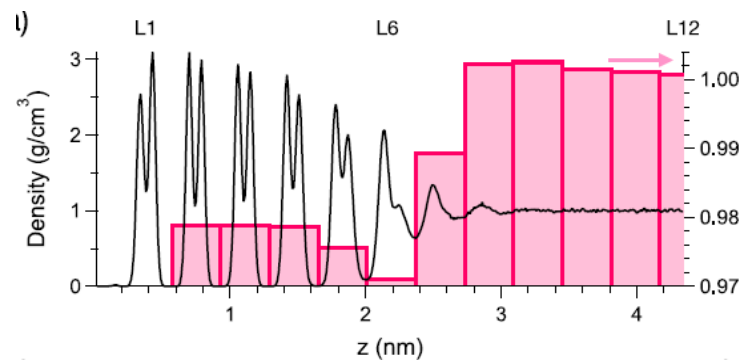


図 3. 密度を変数とした界面プロファイル。L5 まではっきり見える二重ピークは氷の層状秩序を反映している。棒グラフ (ピンク) は層内の平均密度を表している。図 1 から構造的界面は L5 に存在し、L6 は液体状態であるが平均密度は氷より低い。

【用語解説】

- *1 秩序パラメータ … ある分子周辺の秩序を測る指標。綺麗に並んでいれば大きく、乱雑であれば小さくなる。
- *2 Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) 方程式 … 非平衡 (熱平衡状態にない) 下での界面の運動を普遍的に記述する方程式。その対象には、結晶の成長界面だけでなく、紙の燃焼やバクテリアコロニーの成長界面も含まれる。M. Kardar、G. Parisi、Y-C. Zhang により 1986 年に導入された。G. Parisi は 2021 年ノーベル物理学賞受賞者。
- *3 2次元核生成・成長 … 結晶秩序を有した円盤状 (2次元状) の原子・分子層の島が結晶表面上に生成し、表面を層状に覆うように成長する結晶成長様式。
- *4 不凍タンパク質 … 氷の表面に強く吸着し、氷結晶の成長を抑制するタンパク質を指す。氷下魚のように低温環境下に生息する生物から見つかった。
- *5 過冷却度 … 冷却温度と融点の温度差を指す。