

# 氷表面に過冷却液体が取り込まれる様子

望月建爾 (浙江大学化学科 kenji\_mochizuki@zju.edu.cn)

村田憲一郎 (北海道大学低温科学研究所 murata@lowtem.hokudai.ac.jp)

水の結晶化、すなわち氷の形成は我々にとって最も身近な相転移の一つである。その分子機構の理解は、雲形成などの気象現象、寒冷圏での生物学、臓器などの凍結保存技術を含む広範な分野において重要である。しかし、水から氷が生まれる、すなわち無秩序から秩序が生まれる過程のミクロな描像にはまだ多くの謎が残されている。

一般に、結晶化の相転移の動的過程(ダイナミクス)は、液体の中から初めて秩序が生まれる核形成過程とそれが成長する結晶成長過程に分けられる。今回は後者、特に自身の融液からの結晶成長である**融液成長**に注目する。

融液成長では成長界面が結晶とその融液という2つの凝縮相に挟まれており、成長速度も速いことから、気相成長(固-気成長界面)に比べて成長素過程の分子レベルの実験的観察が困難である。一方、本研究で用いる分子動力学(MD)シミュレーションは、“不均質な”環境の“速い”構造変化を捉えるのに適している。

水の中の氷は融点直上において円盤状の形に落ち着く。円盤の平らな面は**基底(ペーサル)面**、側面の丸い面はプリズム面(正確には**熱的に荒れた**プリズム面)と呼ばれ、表面の分子構造が異なる。このマクロな形状の観察から、基底面は分子レベルでも切り立ったシャープな界面(**ファセット面**)であることが予想されてきた。ファセット面では2次元核生成を介して層状に結晶が成長する。

過冷却が進むと核生成時の自由エネルギー障壁が小さくなり、表面の動的な荒れ(**カインティックラフニング**)が起こり、成長様式が層状成長から付着成長へと変化する。しかし、氷の基底面における「2次元核生成」と「動的荒れ」の様子とそのクロスオーバーは明らかになっていなかった。本研究では、この2つのキーワードを中心

に、MDシミュレーションを用いて氷の融液成長の最前線を捉えることに挑戦した。

まず各水分子をその隣接分子の配置対称性から氷分子か水分子に分け、**過冷却度**( $\Delta T$ )を変化させながら、氷分子数の時間発展を調べた。その結果、 $\Delta T$ が小さい場合は、一層分の氷分子数が**待機時間**を挟んで階段状に増加し、2次元核生成による層状成長が観察された。 $\Delta T$ を大きくすると、氷分子数が階段状から連続的に増加し続けること、そして $\Delta T=2\text{ K}$ 付近で成長速度の $\Delta T$ 依存性が質的に変化する、つまり、層状成長から接着成長へ変化する動的荒れの発生を捉えることができた。

さらに、両者の成長界面を特徴付けるために氷表面上の2点間の高さ相関から界面揺らぎを定量化したところ、層状成長過程では揺らぎは2層内で抑制されていること、一方で動的に荒れた界面では揺らぎが十分に発達していることが分かった。

次に、2次元核生成の様子を観察し、実際の臨界核サイズがバルク氷と水の物性を使って求めた古典核生成理論の予想より遥かに小さいことを見出した。氷-水界面の密度プロファイルの解析から、氷最表層に接した水層の密度はバルク水、ひいてはバルク氷の密度よりも低く、局所的に強い負圧が生じている可能性が示唆された。氷-水の温度-圧力相図上の共存曲線は負の傾きを持つため、その負圧領域が局所的に融点温度を押し上げ、実効的な過冷却度が増加した結果、臨界核サイズが低下したと考えられる。

本研究では大規模MDシミュレーションを用いて、氷基底面上で起きる結晶成長過程を微視的に特徴付けることに成功した。この氷の成長機構の理解が、他の物質の結晶成長の動的過程や不凍タンパク質の吸着などの氷-水界面で起こる様々なプロセスの解明に繋がることを期待したい。

## 用語解説

### 融液成長:

その結晶自身の融液から成長する結晶成長過程を指す。その他、溶液成長や気相成長などの種類がある。

### 基底面:

六方格子結晶である氷の六方対称性が見える面を基底面と呼ぶ。また、六角形を構成する六つの面をプリズム面と呼ぶ。

### 熱的な荒れ:

ファセット面とは反対に、熱揺らぎにより結晶表面の原子・分子間の結合が切れ、表面が凹凸になった状態。ファセットから荒れた面への相転移はラフニング転移と呼ばれ、Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移の例である。

### ファセット:

原子・分子レベルで見ても平坦な結晶表面を指す。

### カインティックラフニング:

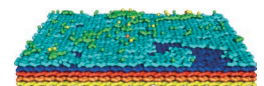
熱的なラフニング転移とは異なり、核生成の自由エネルギー障壁が小さくなった結果、2次元核生成がいたるところで生じ、実質的に界面が荒れた状態に変化すること。ラフニング転移とは異なり相転移ではない。

### 過冷却度:

融点  $T_m$  からの温度差を指す。結晶成長の駆動力となる結晶と融液の化学ポテンシャル差に比例する。

### 待機時間:

一層分の氷が形成された後、次の氷の層の形成が始まるまでの時間。



水と接する氷基底面の凹凸。色の違いは異なる層を表す。