

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02016

研究課題名(和文)結晶表面上の化学反応を可視化する：氷表面上での酸性ガスの吸着・融解反応の解明

研究課題名(英文)Visualization of chemical reactions on crystal surfaces: the elucidation of adsorption/melting reactions of acid gases on ice crystal surfaces

研究代表者

佐崎 元 (Sazaki, Gen)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号：60261509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,200,000円

研究成果の概要(和文)：下記の6点を見出した。1) HClガスが存在すると、擬似液体層が存在し得ない温度領域においても、氷上に液体相が生成する。2) HClガス存在下で氷を成長させるとHCl液滴が液体のまま氷中に取り込まれる。3) 氷上のHCl液体相の濡れ角は純水よりも顕著に大きい。4) 二酸化炭素と酸素は擬似液体層の生成に寄与しない。5) 氷表面に存在する液滴状と薄層状の擬似液体層は、バルク水に比べてそれぞれ20倍および200倍流れにくい。また、2種類の擬似液体層は、氷表面での液相の濡れ性が水蒸気圧によって異なることで生成する。6) 氷ベーサル面の単位渦巻ステップの成長カイネティクスは複雑な温度依存性を示す。

研究成果の概要(英文)：We obtained following six findings. 1) HCl gas induces the formation of droplets of HCl aqueous solution on ice crystal surfaces in the temperature range, in which no quasi-liquid layer (QLL) appear in the absence of HCl gas. 2) The HCl-solution droplets are incorporated into ice crystals as liquid inclusions when we grow ice crystals in the presence of HCl gas. 3) An wetting angle of the HCl-solution droplets on ice crystal surfaces is significantly larger than that of pure water. 4) Carbon dioxide and oxygen gasses do not induce the formation of liquid droplets on ice crystal surfaces. 5) Droplet and thin-layer types QLLs are 20-times and 200-times less fluidic than bulk water. The droplet and thin-layer types QLLs are formed by changes in the wettability of liquid water on ice crystal surfaces with changes in water vapor pressure. 6) The growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces shows complicated temperature dependence.

研究分野：結晶成長学

キーワード：氷 表面化学反応 可視化 酸性ガス 高分解光学顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

結晶表面は、表面処理やエッチング等、様々な化学反応が起こる「場」となる。結晶上のどこでどのように化学反応が進行するかについては、電気化学や触媒の分野では走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた研究が盛んに行われてきた [1-3]。しかし、SPM の利用が困難な試料の場合には、結晶表面で化学反応を十分な空間・時間分解能で追跡する手段がこれまでなかった。

水/氷は地球上で最も多量に存在する物質の一つであり、その相転移は、気象や環境の問題をはじめ、宇宙の進化から寒冷地の動植物まで、極めて幅広い現象を左右する。しかし、表面融解により生成する擬似液体層がプローブの走査を阻害するため、氷は SPM の利用が困難な試料の代表例である。

数 10km の高度に発生する極成層圏雲を構成する氷晶の表面は、人間起源の大気汚染物質である HCl や HNO<sub>3</sub> などの酸性ガスによるオゾン分子の破壊反応の触媒として作用することが知られている [4]。しかし、これまでは主に分光法を用いて研究されて来たため、氷結晶上のどこでどのように化学反応が進行するかはまだ全く明らかにされていない。

このような状況のもと、申請者らは最近、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡(LCM-DIM)を開発・改良し、気相から成長する氷結晶表面上で単位ステップ(0.37 nm 高さ)を直接観察することに初めて成功した。その結果、氷結晶表面もテラス・ステップ・キンク描像に従うことがわかった [5]。また、氷結晶ベーサル面上で、0°C 以下の温度で表面融解する過程を初めて可視化することにも成功し、形態が異なる 2 種類の擬似液体層 (液滴状および薄い層状) が生成することを見出した [6]。本申請課題は、この優れた光学顕微技術をもとに、氷結晶上での化学反応を可視化しようとするものである。

## 2. 研究の目的

本研究では、結晶表面での化学反応を直接可視化・分析するための技術の確立を目指す。モデル反応としては、南極域でのオゾン分解反応のトリガーとなる、氷表面への酸性ガスの吸着・融解反応を選ぶ。0~30°C の温度領域のもと、様々な酸性ガス存在下で、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (現有) および超高感度位相差顕微鏡 (本研究で開発: さらに高い時間分解能を有する) を用いて、氷結晶表面で酸性ガスが吸着・イオン化し、氷表面が融解する過程を直接観察する。さらに、同一視野下で顕微赤外分光分析ができる光学系を開発し、生成した化学種を同定・定量する。酸性ガスとしては主に塩酸ガスを用いる。具体的には下記の 4 点に焦点を絞る。

(1) 反応サイト: 氷結晶表面のどの部分から融解が始まるのかを明らかにし、塩酸ガスの吸着・融解反応が進行するサイトが何である

のか (ステップ, テラス, 格子欠陥など) を特定する。

(2) 反応ダイナミクス: 特定濃度の塩酸ガス存在下で、氷結晶が融解・成長・昇華する過程をその場観察することで、塩酸ガスの吸着・融解反応のダイナミクスを明らかにする。

(3) 液体相の濡れ角の計測: 氷結晶表面上で塩酸ガスの吸着により生成する液体相の濡れ角を、二光束干渉法によって計測し、反応の進行に伴う液体相の性状の変化を追跡する。

(4) 反応性ガスの種類と反応性: 塩酸以外にも、硝酸、蟻酸、酢酸など、酸性度の異なるガスの吸着・融解反応速度を計測することで、酸性度と吸着反応の相関を明らかにする。

1~4 の知見から、これまでの分光法のみによる研究ではわからなかった、結晶表面の部位に特異的な酸性ガスの吸着・融解機構を解明することを試みた。

さらに、研究開始当初に計画した上記以外にも、氷結晶の光学その場観察を行い、下記の 2 点を明らかにした。

(5) 氷上に生成する形態が異なる 2 種類の擬似液体層について: 擬似液体層が合体する際の形状変化の時間スケールより、擬似液体層の特性速度を決定した。また、2 種類の擬似液体層が生成する原因も明らかにした。

(6) 氷ベーサル面上の渦巻ステップの成長カイネティクスについて: 単位渦巻きステップの成長速度の過飽和度依存性より、ステップカイネティック係数を決定し、その温度依存性を明らかにした。

## 3. 研究の方法

まず、任意の濃度の酸性ガスを作製し、観察用チャンバーに供給するための、ガス供給システムを北海道エアウォーター株式会社と共に開発した。次に、日本分光株式会社よりフーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) および赤外用光学顕微鏡を購入し、顕微赤外分光用の光学系を稼働させた。また、現有の位相差顕微鏡をさらに超高感度化させるシステムもオリンパス株式会社とともに開発した。そして、新規開発した上記 3 つのシステムと、現有のレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を駆使して、研究目的の達成に挑んだ。

## 4. 研究成果

### (1) 反応サイト

塩酸ガスをモデル大気ガスとして選び、塩酸ガス存在下の氷結晶表面でどのような現象が起こるかを、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いてその場観察した。過飽和水蒸気下での観察結果の一例を図 1 に示す。氷結晶ベーサル面上に、多数の円い物体が生成していることがわかる。図 1A の点線四角で囲んだ領域の経時変化を図 1B に示す。隣り合った円い物体が互いに接すると、流動性を示しながら互いに合体することより、図 1 中の円い物体は、氷結晶表面上に生成した擬似液体

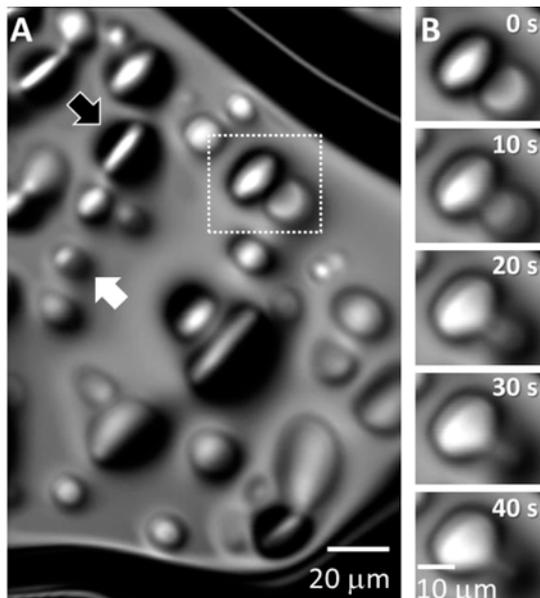


図 1. 過飽和水蒸気中 ( $-1.5^{\circ}\text{C}$ , HCl ガス圧力 100 Pa, 水蒸気圧 560 Pa, 水蒸気の過飽和度 0.1) で氷結晶ベーサル面上に生成した擬似液体層 (A). 図中の点線四角で囲んだ部位の経時変化を (B) に示した.

層であることがわかる. 同様な擬似液体層の生成は, 塩酸ガスが存在しない条件下では擬似液体層の生成が観察できない  $-15.0 \sim -1.5^{\circ}\text{C}$  の温度領域内で再現性良く観察された.

過飽和水蒸気下では, ベーサル面上の擬似液体層は図 1 のように安定な形態を長時間にわたり保っていた. しかし, 水蒸気が未飽和になると, 擬似液体層は時間とともに変形し, 複数の液滴に分裂してゆく様子が観察された. しかし, 未飽和水蒸気中で擬似液体層が 1 時間以上の長時間にわたり存在することより, これらの擬似液体層は, 熱力学的に安定な HCl 水溶液であると推察される.

また, 氷結晶ベーサル面上での擬似液体層の生成は, ステップなどの表面モルフォロジーとは無関係に観察されたことより, HCl ガスの溶解およびそれに伴う擬似液体層の生成はテラス上で進行しているものと考えられる.

## (2) 反応ダイナミクス

次に, HCl ガスが存在し, 氷結晶表面上に擬似液体層が存在する条件下で, 氷結晶を成長させた. その際の観察結果を図 2A に示す. 擬似液体層の縁より氷結晶が成長し (図中の黒矢印), やがて擬似液体層は氷中に完全に埋め込まれた. その後, 水蒸気圧を下げても氷結晶を昇華させると, 氷結晶中にとり込まれて現れることがわかった (図 2B). このような擬似液体層の埋め込みと再出現は, それぞれ過飽和・未飽和水蒸気中で何度でも再現性良く観察された. 擬似液体層が 1 時間以上もの長時間氷結晶中に取り込まれていても, 結

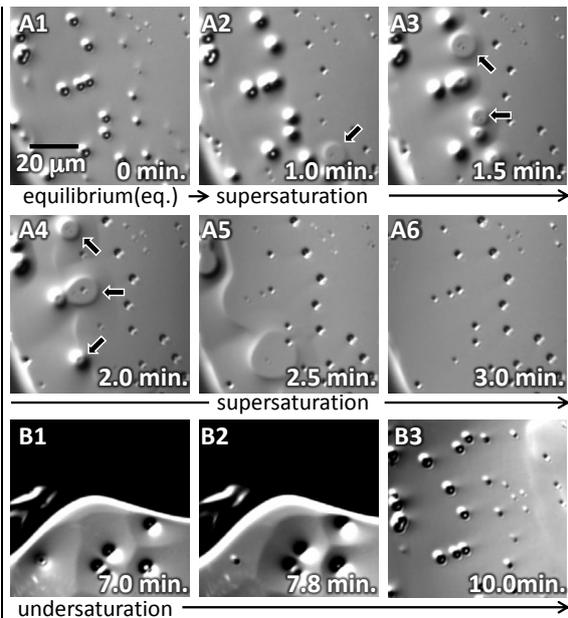


図 2. 過飽和水蒸気中で氷結晶を成長させると (A1-A6), 擬似液体層はベーサル面の成長とともに氷結晶中に取り込まれて行った. 逆に未飽和水蒸気中で氷結晶を昇華させると (B1-B3), 氷結晶中の擬似液体層が再び液体のまま氷表面上に現れた.

晶化せず, 液体のままであった. この結果は, 擬似液体層が熱力学的に安定な HCl 水溶液であることを強く支持する. HCl 水溶液の相図から, HCl 水溶液は観察温度において飽和濃度であると考えられる.

次に, ベーサル面上ではなく, 高指数面上で, 擬似液体層が生成する過程をその場観察した. その結果, 高指数面上ではベーサル面上に比べて顕著に高い頻度で擬似液体層が核形成・成長することがわかった. この結果は, ベーサル面よりも熱力学的に不安定な高指数面の方が, 表面に付着した HCl ガスと反応しやすいことを示す.

また, 高指数面上で擬似液体層が氷結晶中に取り込まれる速度より, 氷結晶中での HCl の取り込み量を算出すると, 0.19%であった. この値は, 氷結晶中での HCl ガスの溶解度 (0.017%) よりも 1 桁以上大きい. この結果は, 氷上 (中) での HCl の吸蔵には, バルクの水が重要な役割を果たすことを示す. この本研究で新たに見つかった氷中への HCl 取り込み機構は, これまで考えられて来た氷表面での吸蔵機構とは全く異なるものである.

## (3) 擬似液体層の濡れ角の計測

次に, HCl ガスによって生成した擬似液体層の氷上での濡れ角を計測した. その一例を図 3 に示す. 図 3A1 に示した様に, 擬似液体層上に現れた干渉縞を解析することで, 図 3B に示した様に, 氷上での擬似液体層の濡れ角を精密に計測することに成功した. 図 3A1 上で, 隣り合った干渉縞は, 光路差が波長 (670 nm) の半分だけ異なることを示す. 図 3B の様に, データ点を球の形を考慮してフィッティ

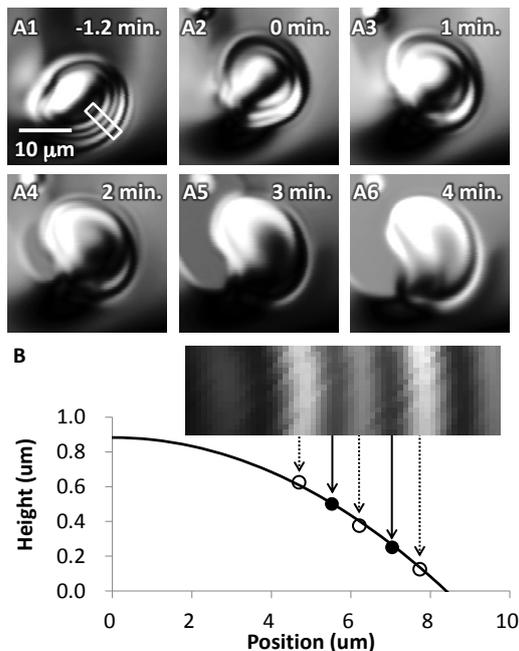


図3. 氷結晶上の擬似液体層の高さプロフィール計測 (A1 および B). 隣り合った干渉縞は、半波長分の光路差 (335 nm) に相当する. なお、過飽和度水蒸気中で氷結晶を成長させると (図 A2-A6), 擬似液体層上の光干渉縞が消えることより、擬似液体層の表面で氷結晶が成長することがわかる.

ングすることで求めた氷上での擬似液体層の接触角は約  $10^\circ$  であった. この値は, HCl ガスが存在しない時に,  $-1.5^\circ\text{C}$  以上の温度領域で観察される擬似液体層の接触角 ( $1\sim 2^\circ$ ) に比べて顕著に大きい. この結果も, HCl ガス存在下で生成する擬似液体層が純水ではないことを強く支持する.

#### (4) 反応性ガスの種類と反応性

上記 1~3) では HCl ガスが氷結晶表面に及ぼす影響について調べたが、これに加えて、二酸化炭素ガスおよび酸素ガスがおよぼす効果を調べた.

二酸化炭素ガスが存在する条件下では、擬似液体層の生成は観察されなかった. しかしながら、まだ結果は予備的ではあるが、二酸化炭素存在下では、氷結晶の単位渦巻ステップの前進速度が有意に遅くなることが観察された.

一方、酸素ガスが存在する条件下では、擬似液体層の生成は観察されず、また単位ステップの速度にも有意な変化は見られなかった. この結果は、酸素ガスの水への溶解度が大変小さいためであると考えられる.

#### (5) 氷上に生成する形態が異なる 2 種類の擬似液体層について

まず、氷結晶ベール面上で液滴状の擬似液体層同士が、成長とともに接触し、合体する様子を図 4 (a) に示す. 液体は表面張力によって、自らの表面積をできるだけ小さくすべく変形する. 一方、液体が変形する際に

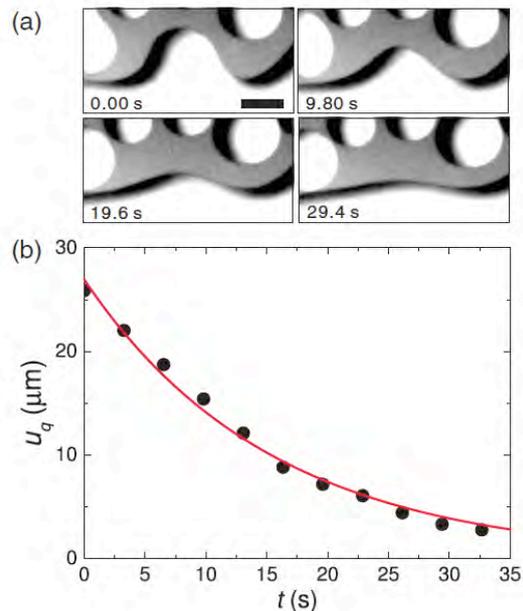


図4. 氷結晶ベール面上で、液滴状の擬似液体層が合体する様子 (a) (温度  $0.4^\circ\text{C}$ , 水蒸気圧 603 Pa). 合体の進行とともに突起の大きさが減少してゆく様子 (b). 実線はモデル式を用いたカーブフィッティングの様子を示す.

は、ズリ粘度に応じてその速度は小さくなる. そのため、変形の時間スケールを計測することで (図 4(b)), 表面張力とズリ粘度の比 (特性速度と呼ばれる) を決定することができる. 図 4(b) をモデル式でフィッティングすることにより、液滴状の擬似液体層の特性速度は  $2\pm 1\text{ m/s}$  であることがわかった. また、薄い層状の擬似液体層についても同様の計測を行った結果、薄い層状の擬似液体層の特性速度は  $0.2\pm 0.1\text{ m/s}$  であることがわかった. バルクの水の特性速度が  $42\text{ m/s}$  であることより、液滴状および薄い層状の擬似液体層は、バルクの水に比べてそれぞれ 20 倍および 200 倍流れにくいことがわかった. これらの結果は、氷結晶上での擬似液体層は、氷結晶表面からの強い相互作用を受けて構造化していることを示す.

さらに、なぜ液滴状および薄い層状の形状が異なる 2 種類の擬似液体層が生成する必要があるのか、そのメカニズムについて調べた. まず、氷結晶ベール面上での液滴状の擬似液体層の接触角を様々な水蒸気圧下で計測した. その結果、水蒸気圧が増加するとともに接触角が小さくなり、氷結晶上での擬似液体層の濡れが良くなることがわかった. この結果より、2 種類の擬似液体層は次の様に説明することができる. 水蒸気圧が低い場合には、氷結晶上での擬似液体層の濡れが悪いために「部分濡れ」が起こり、液滴状の擬似液体層が生成する (図 5(a)). 一方、水蒸気圧が高い場合には、濡れが良いために「完全濡れ」が起こり、薄い層状の擬似液体層が生成する (図 5(b)). 水蒸気圧が中間の領域にあると「擬似部分濡れ」が起こり、液滴状

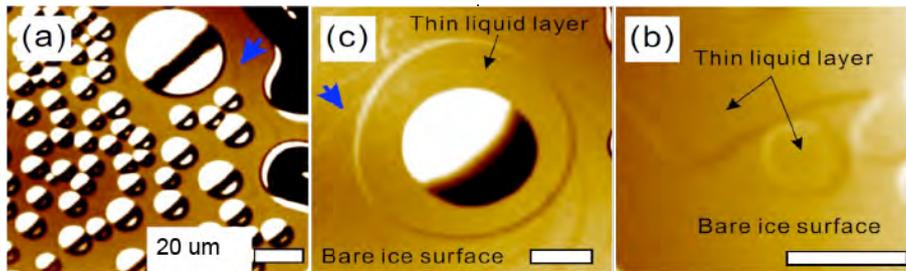


図5. 氷結晶表面での水の濡れと擬似液体層の形状の関係。(a)水蒸気圧が低いと濡れが悪いために「部分濡れ」が起こり、液滴状の擬似液体層が生成する。(b)水蒸気圧が高いと濡れが良いために「完全濡れ」が起こり、薄い層状の擬似液体層が生成する。(c)水蒸気圧が中間の場合には、両者が共存する「擬似部分濡れ」と呼ばれる状況が達成される。

と薄い層状の2種類の形状が混在する状態となる(図5(c))。これまで、結晶が融けて生成した融液と結晶とは良い濡れ性を示すために「完全濡れ」を起こすものと長らく信じられて来た。しかし、図5の結果は、氷上の水は濡れ性が悪く、部分濡れ(図5(a))を起こしうることを示す。これはこれまでの常識を覆す計測結果である。ちなみに、なぜ水蒸気圧の増加とともに濡れ性が良くなるのか、その原因はまだ明らかではない。

#### (6) 氷結晶ベーサル面上の渦巻ステップの成長カイネティクスについて

氷結晶ベーサル面の成長カイネティクスの温度依存性を調べた。まず、ベーサル面上の単位渦巻ステップの前進速度を様々な過飽和度下で計測した。そして、ステップ前進速度の過飽和度依存性より、ステップカイネティック係数 $\beta$ を決定した。氷結晶のステップカイネティック係数を信頼できる精度で決定できたのはこれが初めてである。同様の実験を様々な温度下で行い、 $\beta$ の温度依存性を調べた結果を図6に示す。通常の気相成長の場合には、 $\beta$ はアレニウス型の振る舞いをするため、温度の低下とともに $\beta$ は単調に減少する。しかしながら、図6の結果より、実際には $\beta$ は複雑な温度変化をすることがわかる。すなわち図6は、例えば氷結晶の表面

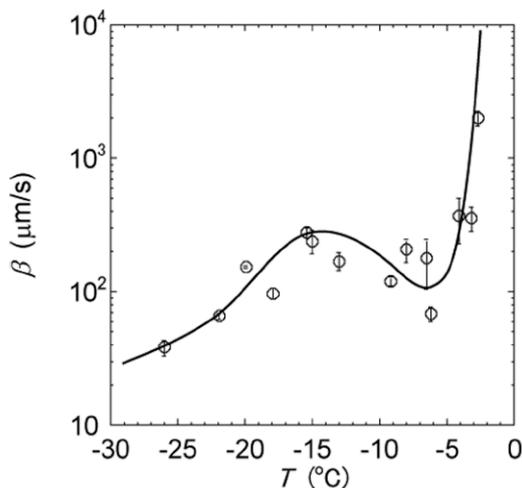


図6. 氷結晶ベーサル面上の単位渦巻ステップの前進速度より計測したステップカイネティック係数 $\beta$ の温度依存性。

構造が変化するなどの、まだ未知の現象が氷結晶上で必ずや起こっていることを示す。

#### 【引用文献】

- 1) K. Itaya, *Progress Surf. Sci.*, **58**, 121-247 (1998).
- 2) H.L. Wu, et al., *Electrochem. Comm.*, **11**, 454-456 (2009).
- 3) 大西 洋, *表面科学*, **34**, 352-357 (2013).
- 4) T. Huthwelker, et al., *Chem. Rev.*, **106**, 1375-1444 (2006).
- 5) G. Sazaki, et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **107**, 19702-19707 (2010).
- 6) G. Sazaki, et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **109**, 1052-1055 (2012).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件) (全て査読有り)

- 1) M. Inomata, K. Murata, H Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, G. Sazaki, "Temperature dependence of the growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces grown from water vapor", *Crystal Growth & Design*, **18**, 786-793 (2018).
- 2) 村田憲一郎, 佐崎 元, "氷の表面はなぜ濡れるのか?", *日本物理学会誌*, **72**, 669-674 (2017).
- 3) K. Nagashima, G. Sazaki, T. Hama, H. Asakawa, K. Murata, Y. Furukawa, "Direct Visualization of Quasi-Liquid Layers on Ice Crystal Surfaces Induced by Hydrogen Chloride Gas", *Crystal Growth & Design*, **16**, 2225-2230 (2016).
- 4) H. Asakawa, G. Sazaki, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, "Two types of quasi-liquid layers on ice crystals are formed kinetically", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **113**, 1749-1753 (2016). (Introduced in **Research Highlight** in *Nature Physics*, **12**, 201 (2016))
- 5) K. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, Y. Furukawa, G. Sazaki, "A new thermodynamic origin of surface melting on ice crystals", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **113**, E6741-E6748 (2016).
- 6) G. Sazaki, K. Nagashima, K. Murata, Y.

Furukawa, "In-situ observation of crystal surfaces by optical microscopy", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **62**, 408-412 (2016).

7) 佐崎 元, "ゼロ度以下の温度でも濡れている氷の表面", *化学と教育*, **64** (8), 396-399 (2016).

8) H. Asakawa, G. Sazaki, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, "Prism and other high-index faces of ice crystals exhibit two types of quasi-liquid layers", *Crystal Growth & Design*, **15**, 3339-3344 (2015).

9) K. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, Y. Furukawa, G. Sazaki, "In-situ determination of surface tension-to-shear viscosity ratio for quasi-liquid layers on ice crystal surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 256103-1-5 (2015).

[学会発表] (計 49 件 : 国際会議 23 件 (うち招待講演 6 件), 国内会議 26 件 (うち招待講演 5 件)) 以下に主な招待講演を示す。

1) G. Sazaki, K. Murata, M. Inomata, J. Chen, K. Nagashima, Y. Furukawa, "In-situ observation of ice crystal surfaces at the molecular level by advanced optical microscopy", 21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Santa Fe, New Mexico, USA, July 31-August 4, 2017.

2) G. Sazaki, H. Asakawa, K. Murata, K. Nagashima, S. Nakatsubo and Y. Furukawa, "In situ observation of ice crystal surfaces by advanced optical microscopy", The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Nagoya, Japan, August 7-12, 2016.

3) G. Sazaki, H. Asakawa, K. Murata, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, "Molecular-level in-situ observation of the surface melting of ice crystals by advanced optical microscopy", Crystal Growth & Assembly, Gordon Research Conference, University of New England, Biddeford, USA, June 28 - July 3, 2015.

[図書] (計 6 件)

1) H. Komatsu, G. Sazaki, "Chapter 10. Differential interference contrast microscopy/phase-contrast microscopy", The Surface Science Society of Japan (Ed.), *Compendium of Surface and Interface Analysis*, pp.55-60 (Springer, Singapore, 2018).

2) G. Sazaki, H. Nada, S. Naritsuka (Ed.), Special issue: Recent Progress on Fundamentals and Applications of Crystal Growth; Proceedings of the 16th International Summer School on Crystal Growth (ISSCG-16), *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **62** (2), 41-416 (2016).

3) 佐崎 元, "第 11-2 項 氷 Ih の相転移と自然現象", 川村公隆, 大島慶一郎, 小達恒夫, 川村賢二, 佐崎 元, 杉山 慎, 関 宰, 宮

崎雄三, 高橋晃周, 西岡 純, 原登志彦, 福井 学, 藤吉康志, 三寺史夫, 本山秀明, 渡部直樹 (編集), *低温環境の科学事典*, pp.360 (朝倉書店, 東京, 2016).

4) 佐崎 元, "第 11-7 項 表面融解", 川村公隆, 大島慶一郎, 小達恒夫, 川村賢二, 佐崎 元, 杉山 慎, 関 宰, 宮崎雄三, 高橋晃周, 西岡 純, 原登志彦, 福井 学, 藤吉康志, 三寺史夫, 本山秀明, 渡部直樹 (編集), *低温環境の科学事典*, pp.368-369 (朝倉書店, 東京, 2016).

5) 川村公隆, 大島慶一郎, 小達恒夫, 川村賢二, 佐崎 元, 杉山 慎, 関 宰, 宮崎雄三, 高橋晃周, 西岡 純, 原登志彦, 福井 学, 藤吉康志, 三寺史夫, 本山秀明, 渡部直樹 (編集), *低温環境の科学事典*, pp.1-411 (朝倉書店, 東京, 2016).

6) 佐崎 元, 古川義純, 長嶋 剣, 村田憲一郎, "第 2 章 氷および雪の結晶成長", 北海道大学低温科学研究所(ed.), *低温科学便覧*, pp.11-49 (丸善出版株式会社, 東京, 2015).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐崎 元 (SAZAKI GEN)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号 : 60261509

### (2) 研究分担者

長嶋 剣 (NAGASHIMA KEN)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号 : 60436079

村田 憲一郎 (MURATA KEN-ICHIRO)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号 : 60646272

古川 義純 (FURUKAWA YOSHINORI)

北海道大学・低温科学研究所・名誉教授

研究者番号 : 20113623

(H30.1.26 から連携研究者へ変更)

### (3) 連携研究者

古川 義純 (FURUKAWA YOSHINORI)

北海道大学・低温科学研究所・名誉教授

研究者番号 : 20113623

(H30.1.26 から連携研究者に変更)

### (4) 研究協力者

猪股 将弘 (INOMATA MASAHIRO)

Chen Jialu (CHEN JIALU)