

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870009

研究課題名(和文)原子間力顕微鏡による氷表面での2種類の疑似液体層の形状・厚み測定

研究課題名(英文)Two types of quasi-liquid layers on ice crystal surfaces observed by atomic force microscopy

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):氷表面観察のための原子間力顕微鏡(AFM)の改良を行った。ペルチェ素子と水冷機構を備えた自作の観察セルをインキュベータ内に入れ、環境温度と水蒸気量を調節してAFMで単結晶氷表面をスキャンすることに成功した。しかし、疑似液体層(QLLs)は過飽和水蒸気から凝縮するため平衡環境では現れないことが新たにわかった。過飽和水蒸気中で成長する氷表面上のQLLsをAFM観察するのは困難だったため、干渉計と濡れの理論により2種類のQLLsの厚みを推定した。また、塩化水素ガス存在下でなら平衡環境でQLLsが存在することを発見し、そのような環境であればQLLのAFM観察も安定に可能となることが示唆された。

研究成果の概要(英文):I improved Atomic Force Microscope (AFM) for observation of ice crystal surfaces. I controlled ambient temperature and humidity by using commercial incubator and homemade observation cell by using Peltier elements with water-cooled system. Then I succeeded in scanning single ice crystals by using AFM. However, we newly found that Quasi-Liquid Layers (QLLs) on ice crystal surfaces do not appear under equilibrium environment because QLLs are deposited from supersaturated water vapor. The most important point of AFM observation of ice crystals is suppression of vertically moving of ice surfaces. Therefore, it was difficult that QLLs were stably observed by AFM under saturated water vapor pressure. Instead of using AFM, we could estimate the thicknesses of two types of QLLs by interferometer and wetting theory. In addition, we found that QLLs are stable under equilibrium environment in the presence of hydrogen chloride gas and QLLs under such environment would be observed by AFM.

研究分野：結晶成長

キーワード：氷 疑似液体層 結晶成長 原子間力顕微鏡 干渉計

1. 研究開始当初の背景

結晶は融点まで温度が上昇すると融け始めるが、融点以下の温度であっても融点近傍では表面融解が起き、擬似液体層が存在することが知られてきた。これまで擬似液体層は熱力学的に安定で固体表面に均一の厚みで一様に分布すると考えられていた(図1上)。

それに対し Sazaki et al. (2012)は改良されたレーザー共焦点微分干渉光学顕微鏡で氷表面の擬似液体層を高分解能観察し、擬似液体層は「1. 氷表面に一様に分布するわけではなく不均一に分布」、「2. 薄液状と液滴状の2種類が存在しそれらは接触しても混和しない」といった全く新しい知見が明らかとなった(図1下)。

2種類の擬似液体層は共に水分子からなると考えられるが、なぜ形状が違うのか、なぜ混和しないのか、など不明点は非常に多い。その疑問を解き明かすには各擬似液体層の形状や厚みをナノオーダーで測定し把握することが大事であるが、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡は擬似液体層を可視化することはできても定量的な厚み測定は不可能である。これまで偏光解析法や原子間力顕微鏡によって擬似液体層の厚み測定がなされてきたが、結果にばらつきが多かった。これは、擬似液体層が無い裸の氷表面、薄液状擬似液体層、液滴状擬似液体層の三者を区別せず測定、あるいは三者を平均化して測定してきた事が考えられる。

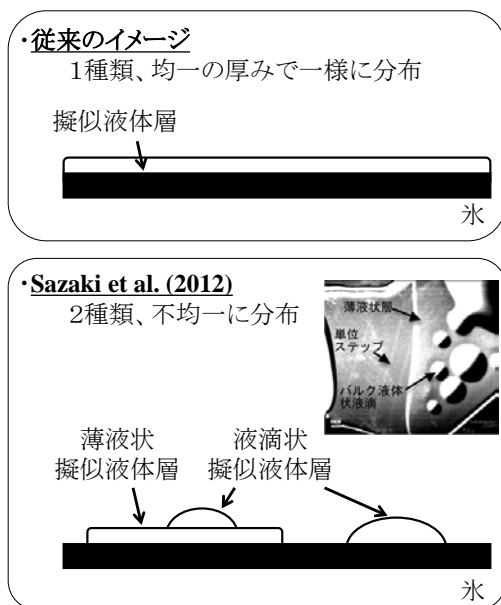


図1. 氷表面における擬似液体層のモデル。

2. 研究の目的

本研究では氷表面に発見された2種類の擬似液体層を原子間力顕微鏡で観察するための観察セルを作成し、2種類の擬似液体層の生成メカニズム解明への足がかりとすることが目的である。

3. 研究の方法

原子間力顕微鏡はナノメートル以下の分解能で表面の三次元凹凸観察を行うため、装置を構成する各パーツの熱膨張が非常に問題となる。また、氷結晶を観察する上で氷結晶の成長、蒸発などは避けられないが、これらを極限まで抑制しないと表面の上下動により測定は阻害されてしまう。

これらの対策としてインキュベータを用いた環境温度の安定化、空気と乾燥窒素ガスとの混合による環境水蒸気量のコントロール、水冷式ペルチェによる観察セルの冷却などを行った。また、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡による観察結果も合わせることで擬似液体層の形状や成因を議論した。

4. 研究成果

(1) 原子間力顕微鏡観察のための温度・水蒸気量制御型密閉セルの開発

まずは原子間力顕微鏡を+5℃まで温度制御可能なインキュベータ内に設置した。インキュベータ内にファンも設置することで温度の均質化をはかり、 5 ± 0.5 ℃の環境で原子レベルでの観察を行うことに成功した。

次にインキュベータ内の水蒸気量のコントロールを行った。インキュベータの扉をグローブボックス用手袋付きの扉にして気密性を高め、湿度計で計測しながら水蒸気を含んだ空気と乾燥窒素を導入することで水蒸気量の調整を行った。

最後に、単結晶氷を作るためのペルチェ素子を用いた冷却セルを作成した。ペルチェ素子の高温側の排熱方法はヒートシンクや空冷を試みたが排熱効率が十分ではなかったため、最終的には水冷で行った。このセルにより、環境温度である+5℃から15℃以上上げること成功し、セル温度約-10℃で六角板状の単結晶氷を作ることに成功した。

この単結晶氷にカンチレバーを落とすことで氷表面とカンチレバーとの間にフィードバックをかけることにも成功した。ただし、現時点で氷表面の分子像は得られてはいない。色々な要因が考えられるが、観察環境の水蒸気量を平衡に保ち氷の成長・蒸発速度を0に近づけることが困難なことがあげられる。インキュベータ、ペルチェ素子の水冷機構からの振動ノイズが大きいため、観察時はこれらの電源をオフにしている。それによりわずかではあるが温度や湿度が変化してしまう。よって、-10℃まで制御できるインキュベータも新規に導入し、観察部と周辺温度の差をなるべく減らして観察することを試みている。

また、擬似液体層については平行して行ったレーザー共焦点微分干渉顕微鏡観察により新たな知見がいくつか得られ、氷の成長・

蒸発速度が抑制される平衡環境では疑似液体層が出現しないことが明らかになった。このことは、原子間力顕微鏡で疑似液体層を安定に観察することは理論上困難であることを意味する。平衡環境では疑似液体層が出現しないという結論に関しては(2)で、2種類の疑似液体層の形状・厚みについては(3)で、今後の原子間力顕微鏡による疑似液体層観察については(4)でそれぞれ述べる。

(2) 過飽和水蒸気から凝縮する疑似液体層 (雑誌論文③、⑤、⑧)

Sazaki et al. (2012) によると、氷ベール表面は融点 (0°C) 以下の温度でも2種類の疑似液体層で覆われることがわかっていった (詳細は雑誌論文⑧の日本語総説にも詳しい)。それに加え、氷プリズム面や高指数面においても2種類の疑似液体層が存在することが新たに明らかになった (雑誌論文⑤)。

これらの2種類の疑似液体層がどのような条件で出現するのか詳細に調べたところ、ある過飽和以上の水蒸気中でのみ出現することがわかった。つまり、疑似液体層は氷結晶表面が融けることで生成するのではなく、氷結晶表面に過飽和な水蒸気が析出することで生成することを意味する。これは従来の疑似液体層の描像を根幹から覆すもので、米国科学アカデミー紀要 (PNAS) にて公開した (雑誌論文③)。

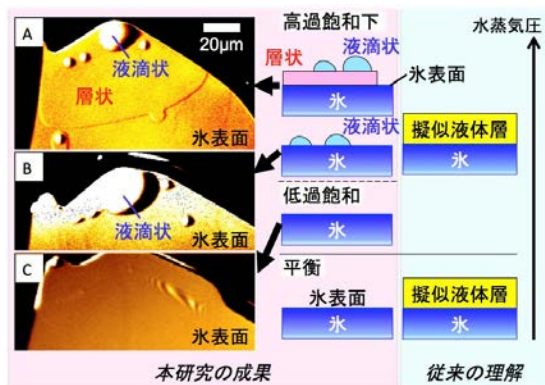


図2. 雑誌論文③プレスリリースより
http://www.hokudai.ac.jp/news/160202_lo wtem_pr.pdf

(3) 2種類の疑似液体層の厚み (文献④)

レーザー共焦点微分干渉顕微鏡で2種類の疑似液体層の形態変化の様子を非接触・非破壊で追跡し、従来では測定が困難であった疑似液体層の物理的性質を定量的に評価することに成功した。

疑似液体層の表面張力-粘性係数比はバルク水のそれと比較し、液滴状疑似液体層では約20分の1に、薄膜状疑似液体層では約200分の1にまで低下することが分かった。この結果は、氷界面に局在する水分子がバルク水とは異なる構造・運動性を有しているこ

とを強く示唆している。

また、液滴状疑似液体層は干渉計測により濡れ角が数度であることが判明した。また、疑似液体層が液滴状から薄膜状への形態変化の詳細を解析することで、薄膜状疑似液体層の厚みは $9 \pm 3 \text{ nm}$ であることも明らかとなった (雑誌論文④)。よって、2種類の疑似液体層の厚みが初めてわかったことになる。

(4) 塩化水素ガス存在下での疑似液体層 (雑誌論文①)

オゾンホール生成に関する化学反応が氷表面で促進されているという報告があり、それには周辺の塩化水素ガスが関与しているという指摘がある。そこで、塩化水素ガス存在下で気相成長する氷表面をレーザー共焦点微分干渉顕微鏡でその場観察したところ、塩化水素ガスの存在が氷表面での液滴の生成を促すこと、液滴には塩化水素ガスが溶けこむことで塩酸液滴となることがわかった (雑誌論文①)。

塩酸液滴の融点は水の融点である 0°C より低いいため、周辺の氷を溶かす様子も観察された。大気中では起こりにくい化学反応が、氷表面で促進され自然環境に大きな影響を与えるケースが報告されているが、このような塩酸液滴の存在が関与するのかを引き続き調べている。

また、この疑似液体層には塩酸が溶けることで融点が下がるため、水蒸気量によらず過飽和・平衡・不飽和のいずれの場合でも疑似液体層は安定に存在しつづけることがわかった。よって、塩化水素ガス存在下では氷の上下動を抑制しながら疑似液体層が観察できることとなる。塩化水素ガスは装置の腐食等の問題があるため、原子間力顕微鏡用のインキュベータ内にはまだ導入していないが、対策を取った後に試す予定である。

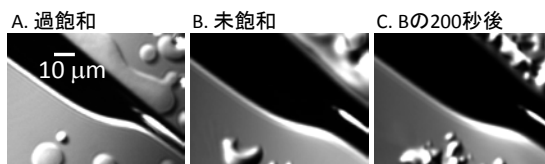


図3. 氷の温度は -15°C 。過飽和条件(A)から平衡を経由して不飽和条件 (B, C) にした。過飽和条件では液体層はほぼ動かなかったが、未飽和条件になるにつれ液体層の形状が変化しはじめる。雑誌論文①より。

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)

- ① 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, Cryst. Growth Des. 16, 2225-2230, 2016. (査読有)
DOI:<http://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00044>
- ② S. Kawakami, A. Mori, K. Nagashima, S. Hashimoto, M. Haraguchi, Nanostructure for Hybrid Plasmonic-Photonic Crystal Formed on Gel-Immobilized Colloidal Crystal Observed by AFM after Drying, Bull. Chem. Soc. Jpn. 89, 385-393, 2016. (査読有)
DOI:<http://doi.org/10.1246/bcsj.20150281>
- ③ H. Asakawa, G. Sazaki, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, Two types of quasi-liquid layers on ice crystals are formed kinetically, Proc. Natl. Acad. Sci. 113, 1749-1753, 2016. (査読有)
DOI:<http://doi.org/10.1073/pnas.1521607113>
プレスリリース:
http://www.hokudai.ac.jp/news/16020_2_lowtem_pr.pdf
- ④ K. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, Y. Furukawa, G. Sazaki, In situ Determination of Surface Tension-to-Shear Viscosity Ratio for Quasiliquid Layers on Ice Crystal Surfaces, Phys. Rev. Lett. 115, 256103, 2015. (査読有)
DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.256103>
プレスリリース:
http://www.hokudai.ac.jp/news/151218_lowtem_pr.pdf
- ⑤ 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, Cryst. Growth Des. 15, 3339-3344, 2015. (査読有)
DOI:<http://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00438>
- ⑥ H. Asakawa, G. Sazaki, E. Yokoyama, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, Roles of Surface/Volume Diffusion in the Growth Kinetics of Elementary Spiral Steps on Ice Basal Faces Grown from Water Vapor, Cryst. Growth Des. 14, 3210-3220, 2014. (査読有)
DOI:<http://doi.org/10.1021/cg4014653>
- ⑦ G. Sazaki, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, Double Spiral Steps on Ice Crystal Surfaces Grown from Water Vapor Just below the Melting Point, Cryst. Growth Des. 14, 2133-2137, 2014. (査読有)
DOI:<http://doi.org/10.1021/cg4014448>
- ⑧ 佐崎元, 麻川明俊, 長嶋剣, 中坪俊一, 古川義純, 氷ベール面上での形態が異なる2種類の擬似液体層の生成過程, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 31, 100-105, 2014. (査読無)
http://www.jasma.info/journal/wp-content/uploads/sites/2/2014/07/2014_p100.pdf
- ⑨ G. Sazaki, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, How do Quasi-Liquid Layers Emerge from Ice Crystal Surfaces?, Cryst. Growth Des. 13, 1761-1766, 2013. (査読有)
DOI:<http://doi.org/10.1021/cg400086j>
- [学会発表] (計11件)
研究代表者が発表者の場合のみ。
- ① 長嶋剣, 佐崎元, 羽馬哲也, 村田憲一郎, 古川義純, 氷表面に生じる塩酸液滴挙動の水蒸気量依存性, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月19-22日, 東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市)。
- ② 長嶋剣, 佐崎元, 羽馬哲也, 村田憲一郎, 中坪俊一, 古川義純, 塩化水素ガスによって氷ベール面に生成する液体層, 第45回結晶成長国内会議, 2015年10月19-21日, 北海道大学札幌キャンパス(北海道・札幌市)。
- ③ 長嶋剣, 佐崎元, 羽馬哲也, 村田憲一郎, 中坪俊一, 古川義純, 塩化水素ガスによって氷ベール面に生成する液体層, 日本物理学会2015年秋季大会, 2015年9月16-19日, 関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)。
- ④ 長嶋剣, 佐崎元, 羽馬哲也, 麻川明俊, 村田憲一郎, 中坪俊一, 古川義純, 氷ベール面の成長に与える塩化水素ガスの効果, 日本物理学会第70回年次大会, 2015年3月21-24日, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京都・新宿区)。
- ⑤ 長嶋剣, 佐崎元, 羽馬哲也, 麻川明俊, 村田憲一郎, 中坪俊一, 古川義純, 氷ベ

ーサル面の成長に与える塩化水素ガスの効果, 第44回結晶成長国内会議, 2014年11月6-8日, 学習院大学(東京都・豊島区).

- ⑥ 長嶋 剣, 液中周波数変調方式原子間力顕微鏡による可溶性結晶の原子分解能観察, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7-10 日, 中部大学春日井キャンパス (愛知県・春日井市).
- ⑦ 長嶋 剣, 液中非接触原子間力顕微鏡による結晶表面での吸着分子観察, 日本地球惑星科学連合 連合大会 2014 年大会, 2014 年 4 月 28-5 月 2 日, 幕張メッセ (千葉県・千葉市).
- ⑧ K. Nagashima, G. Sazaki, H. Asakawa, Y. Furukawa, Investigation of hydration structure on water-solid interface by non-contact atomic force microscopy, 13th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2014), March 17-20, 2014, Dartmouth College, Hanover, NH (USA).
- ⑨ 長嶋 剣, 佐崎元, 麻川明俊, 古川義純, 阿部真之, 森田清三, 液中非接触原子間力顕微鏡によるリゾチーム表面での吸着分子観察, 第43回結晶成長国内会議, 2013年11月6-8日, 長野市生涯学習センター (長野県・長野市).
- ⑩ K. Nagashima, G. Sazaki, H. Asakawa, Y. Furukawa, Atomic or molecular resolution investigation of soluble crystals in liquid by frequency-modulation (non-contact) AFM, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), August 11-16, 2013, The University of Warsaw, Warsaw (Poland).
- ⑪ 長嶋 剣, 非接触原子間力顕微鏡による溶液結晶成長のナノ観察, 日本地球惑星科学連合 連合大会 2013 年大会, 2013 年 5 月 19-24 日, 幕張メッセ (千葉県・千葉市).

[図書] (計1件)

- ① 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, 北海道低温科学研究所編, 「低温科学便覧」, 丸善, pp11-49, 2015. (査読無)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

なし

○取得状況 (計0件)

なし

[その他]

(1) ホームページ

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptd/ice/>

(2) プレスリリース

① 「氷表面での水膜のでき方を解明」
(雑誌論文③)

http://www.hokudai.ac.jp/news/160202_lowtem_pr.pdf

② 「氷の表面を濡らす水膜は普通の水より流れにくい」(雑誌論文④)

http://www.hokudai.ac.jp/news/151218_lowtem_pr.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし