

令和 5 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05315

研究課題名（和文）二酸化炭素が促進する擬似液体層を介した氷蒸発過程のその場観察

研究課題名（英文）In-situ observation of ice evaporation processes promoted by carbon dioxide

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）：CO₂ガスは地球温暖化を引き起こし、塩化水素ガスは氷の表面での化学反応によりオゾン層の枯渇の原因となるなど、酸性ガスは地球環境に大きな影響を与えている。酸性ガス（CO₂、HCl、HNO₃）雰囲気下で氷表面を高分解能光学顕微鏡で観察すると、-10℃以下で氷表面に酸性液滴が出現することがわかった。酸性液滴は氷のステップをパンチング化させることで成長を著しく阻害しながら、最終的には氷内部へ埋没してしまう。氷が蒸発する際は埋没液滴の影響により蒸発が促進される。よって、酸性ガスの存在は氷の体積を減らす方向へ作用することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで氷表面での酸性ガスの化学反応が、オゾン層破壊など環境問題に大きな影響を与えている事が知られている。それに加えて地球温暖化の主要因であるCO₂ガスも含めた酸性ガスは、氷表面に吸着することで酸性液滴の出現を促し、氷の水蒸気からの成長を著しく阻害し、氷の蒸発を促進させることがわかった。これまで氷の成長・蒸発について大気微量成分の影響は考慮されておらず、地球環境における氷の存在量の予測が過大評価されている可能性を示唆する結果である。

研究成果の概要（英文）：Surfaces of ice act as sites of various chemical reactions of atmospheric acidic gases, which cause serious environmental issues, such as catalytic ozone depletion. On the other hand, CO₂ gas causes global warming in the earth. Here, we show direct observations of ice basal faces by advanced optical microscopy under atmospheric-concentration CO₂, HCl, or HNO₃ gases. We found acidic droplets on the ice basal faces at under -10°C. Such acidic droplets pinned the lateral advancement of spiral steps, resulting in the formation of bunched steps. The acidic droplets were finally embedded in the ice crystals by further growth of the bunched steps. In conclusion, acidic gases suppress ice growth and promote ice evaporation by making acidic droplets on the ice surfaces.

研究分野：結晶成長

キーワード：氷 二酸化炭素 地球温暖化 高分解能光学顕微鏡 マクロステップ VLS成長

1. 研究開始当初の背景

氷の表面は大気中の様々な酸性ガスの化学反応場として機能し(図1)、オゾン層の枯渇や有害な窒素酸化物の生成など環境問題に大きな影響を与えている。これまで、氷結晶表面での化学反応について大気化学分野を中心に研究が進められてきたが、酸性ガスの存在によって氷表面で何が起きているのか、氷の成長・蒸発に与える影響、氷表面の高いガス取り込み係数をどのように説明するのかなど、数多くの不明な点が残されてきた。

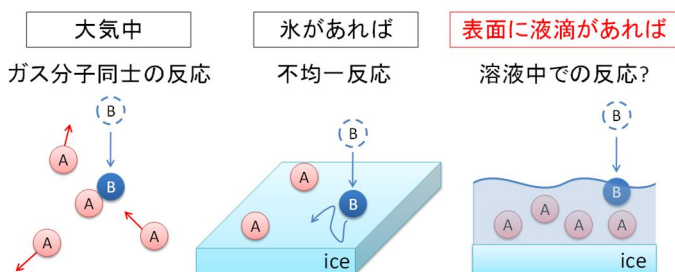


図1. ガス分子の化学反応場。

これらの問題に対し、研究代表者は酸性ガス存在下での氷表面を、高分解能光学顕微鏡(レーザー共焦点微分干渉顕微鏡)で観察するという手法によってアプローチしてきた[1-3]。高分解能光学顕微鏡は氷の単位ステップ(高さ0.4 nm)や擬似液体層(高さ100 nm以下)をその場観察することが可能である。高分解能光学顕微鏡で塩化水素ガス(HCl)[1-2]や硝酸ガス(HNO₃)[3]存在下での氷ベーサル面を観察すると、表面融解による液体層の出現に加え、熱力学的に安定な酸性液滴も氷表面に出現することがわかった(図1)。

このような氷表面における酸性液滴の出現が、地球温暖化の主要因となっている二酸化炭素(CO₂)ガス存在下でも起こるのか、もし起こるとしたら氷の成長・蒸発にどのような影響を与えるのか、その影響の程度は他の酸性ガス(HCl、HNO₃)と比べてどの程度なのか、といった点が疑問となる。

2. 研究の目的

本研究では、地球温暖化に寄与するCO₂ガスが氷の成長・蒸発に与える影響を明らかにすることである。そのための手法としては、CO₂ガス存在下で氷ベーサル面を高分解能光学顕微鏡で観察し、氷単位ステップならびに酸性液滴の有無や挙動を調べることで行う。また、現実的な大気に含まれる酸性ガス成分として、CO₂がどの程度の影響を与えているかを評価するために、他の酸性ガス(HCl、HNO₃)の結果と比較する。

3. 研究の方法

全ての実験において、自作の観察チャンバーを用いる(図2)。下面に水蒸気供給用の氷を準備し、上面に観察する氷単結晶を育成する。上面・下面の温度をそれぞれ独立に変化させることで、観察氷の温度、周辺の水蒸気量を精密に調節可能である。雰囲気ガスは現実大気を模擬し、400 ppm (0.4%)のCO₂ガスを含んだ窒素ガスを用いた。比較対象として、こちらも現実大気組成に近い10⁻⁵ Pa程度のHClガスとHNO₃ガスに加え、全く酸性ガスの入っていない窒素ガス100%も用意した。

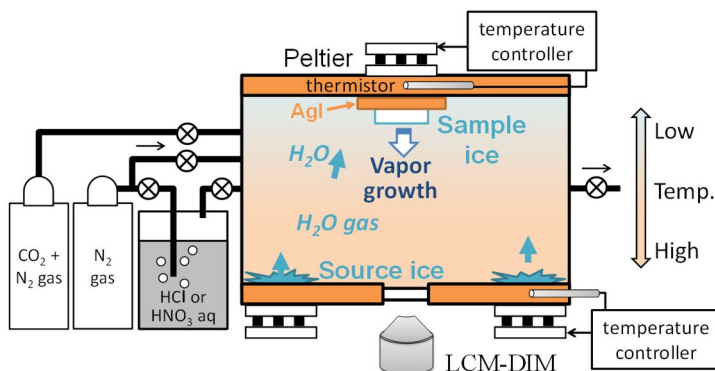


図2. 氷単結晶表面観察用のチャンバー。

4. 研究成果

(1) 酸性ガスによる氷表面への酸性液滴の出現

CO₂ 400 ppm 雰囲気ガス中で氷ベーサル面を観察すると、0 近傍で擬似液体層が確認できた(図3左)。融点直下の氷では、バルクとしては固体の氷でありながら表面だけは液体層に覆われる表面融解が起こることが知られている。擬似液体層とは表面融解時に出現する液体層のことである。擬似液体層は我々の過去の研究により出現・消失温度が調べられており、酸性ガスなし[3]、CO₂ガス、HClガス[4]、HNO₃ガス[3]のいずれのガス雰囲気条件でも出現・消失温度は-1~-2 程度であり、ガス種による有意の差は見られなかった。

一方これまでの研究で、高濃度HClガス雰囲気下100 Pa(現実大気の10⁷倍)では常に液体層が存在しており、-30 まで下げても存在し続けることがわかっていた[1-2]。また、この液体層は単なる擬似液体層ではなく周囲のHClガスが溶け込んだ高濃度HCl液滴となることによ

て、熱力学的に安定であることも判明した。

よって、大気濃度の **HCl** ガスでもこのような **HCl** 液滴が出現しないか様々な条件で検討したところ、**-10** 付近まで温度を下げると **HCl** 液滴が出現することが判明した[4]。また、他の雰囲気ガスでの実験も行ったところ、大気濃度の **CO₂** ガス、**HNO₃** ガスにおいても**-10** 付近まで温度を下げると氷表面に酸性液滴が出現することがわかった(図 3 右)。ただし、**HCl** ガス、**HNO₃** ガスに比べると **CO₂** ガスは核形成率が低いように見受けられ、その原因としては **CO₂** ガスの水への溶解度の低さや反応性の悪さが挙げられる。

後述するように、こういった酸性液滴は氷の成長・蒸発、ならびに雰囲気ガスの氷表面への濃集メカニズムとして重要な役割を果たしていると考えられる。ちなみに、酸性液滴はガス種によらず特定の温度で出現することから、氷表面構造の温度依存性の問題と思われるが、いまだに詳細がわかっていないため研究継続中である。

(2) HCl 液滴による氷成長の阻害

これらの酸性液滴は、氷の結晶成長を阻害する方向で働いている様子が観察された。まずは明瞭な結果が得られた **HCl** 液滴の例を元にメカニズムについて議論してから[4]、**CO₂** ガスの例を示す。

天然における湿度は通常低く、そのような低過飽和環境での氷の気相成長はスパイラル成長がメインとなる(図 4a)。

ところが、**-10** 以下では **HCl** 液滴(図 4b 矢印)が出現するため、いわゆる **VLS (Vapor-Liquid-Solid)** 成長機構による成長も起こる(図 4b)。VLS 成長とは気相から液相を介して固相の結晶成長が起こるといふメカニズムである。図 4 のケースになぞらえて VLS 成長を説明すると、まずは気相 - **HCl** 液滴界面に水蒸気が凝縮することで **HCl** 液滴の濃度低下が起こり、氷 - **HCl** 液滴界面における平衡が崩れるため、**HCl** 液滴濃度を一定に保つように **HCl** 溶液から氷が成長することになる。その結果、氷 - **HCl** 液滴界面で氷の溶液成長が起こり、そこで作られた氷の段差(ステップ)が横方向へ気相成長して図 4b のような成長が見られる。しかし、実際には**-10** 以下の氷表面に **VLS** 成長が見られるのは非常に稀で、多くの場所でバンチングステップが見られるようになった(図 4c)。

(3) 酸性液滴によるバンチングステップの生成

観察結果によると、バンチングステップはステップの前進が **HCl** 液滴によってせき止められた結果として生成していた。その成因を探るためスパイラル成長と **VLS** 成長の面成長速度を測定したところ、スパイラル成長の方が **VLS** 成長より速いことがわかった。一般的な **VLS** 成長では図 5a で見られるような液滴下部から長く伸びる結晶(ウィスカ)が得られる。ところが、本研究で得られた結果は図 5c のような状況となっていた。その結果、必然的にスパイラル成長の氷ステップが **HCl** 液滴に衝突するというイベントが起こることとなる。氷ステップと **HCl** 液滴が衝突すると、氷ステップは **HCl** 液滴内を通過できずにせき止められてしまう形となる。その結果、ステップは湾曲してしまい、ステップ前進速度が遅くなることで後続のスパイラルステップに追いつかれてバンチング化する。このようなメカニズムで図 4c に示されるようなバンチングステップが多数形成されていることがわかった。

このようなバンチング化は **HCl** ガス雰囲気のみならず、**CO₂** ガス雰囲気下でも確認することができた(図 6)。一方、酸性ガスが全く無い窒素 **100%** 雰囲気下では、そもそも液滴自体が生成されないため、常に図 4a のようなスパイラル成長によって氷表面は成長していた。よって、こ

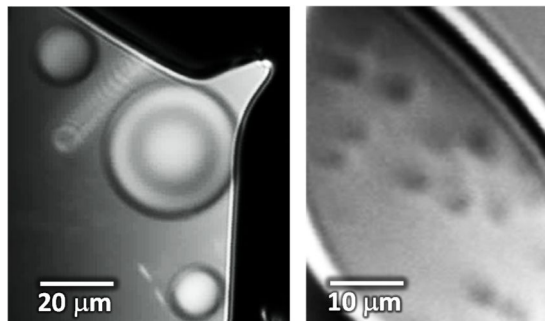


図 3. **CO₂** 400 ppm 雰囲気下での氷ベール面。(左) **-0.3°C**。(右) **-15.1**

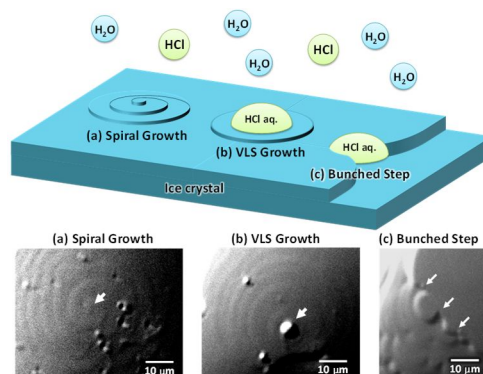


図 4. **HCl** ガス存在下で氷表面に出現する **HCl** 液滴と、それによって変化する氷の成長メカニズム。

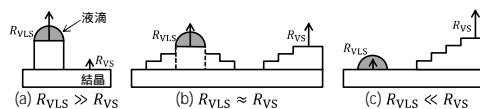


図 5. **VLS** 成長と気相成長の競合成長モデル。 R_{VLS} 、 R_{VS} はそれぞれ氷の **VLS** 成長と気相成長の面成長速度を示す。

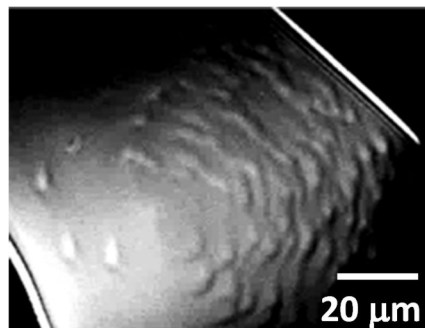


図 6. **CO₂** 400 ppm 雰囲気下で氷ベール面に見られたバンチングステップ。**-15.1**。右上に向かって成長。

のバンチング化は確かに CO_2 ガスの影響で生成しているものである。前述のように、 CO_2 ガス雰囲気下では HCl ガス雰囲気下に比べ液滴の核形成率が低い傾向にあったが、液滴の生成ならびにバンチング化がほぼ同時に起こってしまうため、正確な核形成率の見極めが現状では困難であった（図 6）。これは今後の課題である。

(4) 酸性液滴の氷内への埋没と蒸発による再出現

HCl 液滴の例に戻ると、バンチング化によりステップ前進速度はさらに低下していくが、それと同時にバンチングステップの高さも徐々に高くなる。ついには HCl 液滴の高さ (< 100 nm) を超えたバンチングステップは HCl 液滴を氷内へ埋没させてしまう（図 7 上段）。 HCl 液滴が氷内へ埋没した証拠として、氷を蒸発させると全く同じ場所から HCl 液滴が再出現することがわかった（図 7 下段）。

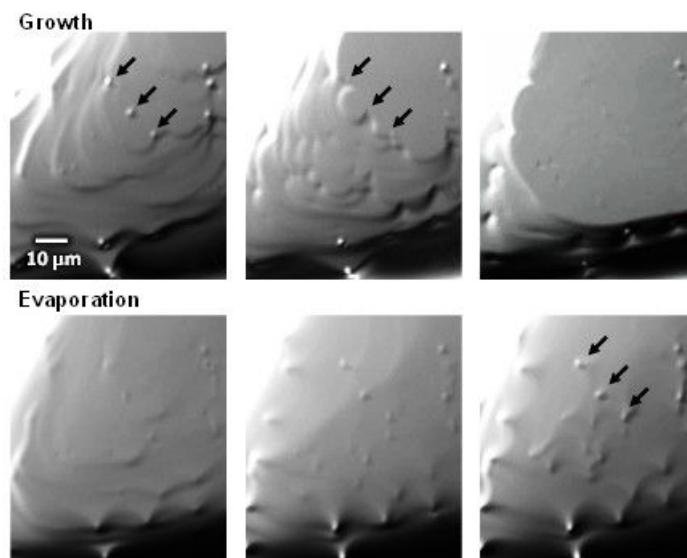


図 7. HCl ガス雰囲気下での氷ベール面。-11.6 °C。(上段) バンチングステップによる HCl 液滴（矢印）の氷内への埋没。(下段) 蒸発による HCl 液滴の再出現。

(5) まとめ

以上のように、酸性液滴が氷表面にあることによって成長速度、ならびに蒸発速度に影響を与えるため、当初予想していた以上に複雑な現象が起きていることが明らかとなった。成長・蒸発速度を正確に見積もるには酸性液滴の核形成頻度が必要となるが、現在解析中のためここでは定性的な結論について述べる。

まず成長について、ここでは触れなかったが、酸性ガスの存在はステップ前進速度自体をおよそ $1/10$ オーダーで低下させる。それに加え、酸性液滴はステップをバンチング化させさらに前進速度を低下させてしまう。よって、酸性ガスにより氷の成長速度は著しく遅くなる。

一方、蒸発に関してはまだ不明点が多いが、埋没した酸性液滴の上を覆うように成長した氷の結晶は、完全性が低いせいか蒸発しやすいことがわかっている[2]。すなわち、これまで成長した氷結晶に含まれる酸性液滴の数密度によって蒸発速度が速くなることとなる。しかし、成長ではバンチング化したステップはほぼ停止してしまうくらいまで遅くなるのに対し[4]、著しく蒸発速度を加速させるメカニズムではないため、蒸発の影響は成長に比べれば軽微かもしれない。いずれにせよ、酸性液滴は氷の成長を阻害し、蒸発を促進させることから、酸性ガスの存在は氷の体積を減らす方向へ作用することがわかった。今後は、成長阻害、蒸発促進の定量化に向けてこれまでのデータ解析を引き続き行う予定である。

参考文献

- [1] Nagashima et al. (2016) *Cryst. Growth Des.* **16**, 2225.
- [2] Nagashima et al. (2018) *Cryst. Growth Des.* **18**, 4117.
- [3] Nagashima et al. (2020) *Crystals* **10**, 72.
- [4] Nagashima et al. (2021) *Cryst. Growth Des.* **21**, 2508.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sazaki Gen, Inomata Masahiro, Asakawa Harutoshi, Yokoyama Etsuro, Nakatsubo Shunichi, Murata Ken-ichiro, Nagashima Ken, Furukawa Yoshinori	4. 巻 67(4)
2. 論文標題 In-situ optical microscopy observation of elementary steps on ice crystals grown in vapor and their growth kinetics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials	6. 最初と最後の頁 100550 ~ 100550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pcrysgrow.2021.100550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Murata Ken-ichiro, Sato Masahide, Uwaha Makio, Saito Fumiaki, Nagashima Ken, Sazaki Gen	4. 巻 119(10)
2. 論文標題 Step-bunching instability of growing interfaces between ice and supercooled water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2115955119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2115955119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chen Jialu, Maki Takao, Nagashima Ken, Murata Ken-ichiro, Sazaki Gen	4. 巻 20
2. 論文標題 Quasi-liquid Layers in Grooves of Grain Boundaries and on Grain Surfaces of Polycrystalline Ice Thin Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7188 ~ 7196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00799	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yoshinori FURUKAWA, Ken NAGASHIMA, Etsuro YOKOYAMA, Shunichi NAKATSUBO, Salvador ZEPEDA, Izumi YOSHIZAKI, Haruka TAMARU, Taro SHIMAOKA, Takehiko SONE, Takao MAKI, Asuka YAMAMOTO, Toshiyuki TOMOBE, Ken-ichiro MURATA, Gen SAZAKI	4. 巻 38
2. 論文標題 Ice Crystal Growth Experiments Conducted in the Kibo of International Space Station	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Microgravity Science and Application	6. 最初と最後の頁 380101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15011/ijmsa.38.1.380101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Nagashima Ken, Murata Ken-ichiro, Sazaki Gen	4. 巻 21
2. 論文標題 HCl Droplets Induced Bunched Steps on Ice Crystal Surfaces under Atmospheric-Concentration HCl Gas	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2508 ~ 2515
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00172	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sazaki Gen, Murata Ken-ichiro, Asakawa Harutoshi, Nagashima Ken, Nakatsubo Shunichi, Furukawa Yoshinori	4. 巻 597
2. 論文標題 The emergence of drop-type and thin-layer-type quasi-liquid layers on ice crystal surfaces and their thermodynamic origin	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126853 ~ 126853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2022.126853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyamoto Genki, Kouchi Akira, Murata Ken-ichiro, Nagashima Ken, Sazaki Gen	4. 巻 22
2. 論文標題 Growth Kinetics of Elementary Spiral Steps on Ice Prism Faces Grown in Vapor and Their Temperature Dependence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 6639 ~ 6646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00851	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 長嶋 剣
2. 発表標題 氷の結晶成長から読み解く大気汚染問題
3. 学会等名 日本結晶成長学会特別講演会「環境問題に求められる結晶材料・結晶成長技術」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長嶋 剣、村田憲一郎、佐崎 元
2. 発表標題 大気濃度の塩酸ガス下で氷表面に生じる塩酸液滴とパンチングステップ
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長嶋 剣、村田憲一郎、佐崎 元
2. 発表標題 大気濃度の塩酸ガス下で氷内部に取り込まれる塩酸液滴
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長嶋 剣、村田憲一郎、佐崎 元
2. 発表標題 大気濃度の塩酸ガス下で氷表面に生じる塩酸液滴とパンチングステップ
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長嶋 剣、村田憲一郎、佐崎 元
2. 発表標題 塩化水素ガスにより氷表面に出現する塩酸液滴が氷の気相成長に与える影響
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長嶋 剣、Josee Maurais、村田 憲一郎、古川 義純、Patrick Ayotte、佐崎 元
2. 発表標題 氷表面の疑似液体層に取り込まれる硝酸ガス
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長嶋 剣、Josee Maurais、村田 憲一郎、古川 義純、Patrick Ayotte、佐崎 元
2. 発表標題 高分解能光学顕微鏡による氷表面の疑似液体層の直接観察：硝酸ガスの効果
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長嶋 剣、Josee Maurais、村田 憲一郎、古川 義純、Patrick Ayotte、佐崎 元
2. 発表標題 疑似液体層を介した氷結晶の成長：硝酸ガスの効果
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長嶋 剣
2. 発表標題 酸性ガスが氷の気相成長へ与える不純物効果
3. 学会等名 第49 回結晶成長国内会議（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長嶋 剣、村田 憲一郎、佐崎 元
2. 発表標題 酸性ガスが氷の気相成長へ与える不純物効果
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------