

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01824

研究課題名(和文) 氷の界面融解における普遍性の探求：顕微鏡その場観察によるアプローチ

研究課題名(英文) Exploring general nature of interfacial melting on ice crystals: in situ approach by optical microscopy

研究代表者

村田 憲一郎 (Murata, Kenichiro)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60646272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、氷の界面融解の実験的モデルとして氷表面に付着したマイクロ・ナノ微粒子を想定し、微粒子と氷結晶間の界面が擬似液体層生成の場となり得るか、また微粒子が結晶成長ダイナミクスとどのように競合するのかを検討した。その結果、微粒子は結晶表面にらせん転位などの欠陥を誘起し、欠陥を介して擬似液体層の生成に関わることを、また欠陥による結晶表面の歪みがステップダイナミクスに影響を与えることを見出した。さらに、氷の表面融解をより包括的に捉える目的から、塩化ナトリウムの潮解現象にも焦点を当てた。その結果、潮解水膜と擬似液体層の濡れ挙動が類似していることが分かり、2つの現象を統一的に扱う試みを進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、微粒子が結晶成長ダイナミクスや擬似液体層の生成に関与していることが明らかになった。本研究は特に上空での氷結晶とエアロゾルやブラックカーボンなどの不純物との関連を意識しているが、本成果を通じて、結晶成長学的視点から不純物を介した雲形成の新たな素過程を提示できる可能性がある。また、ごく最近、白金(111)面において、ステップが誘起する結晶表面の歪みが触媒活性を増強させるとの報告がある。本研究で示唆されるように、微粒子を介して結晶表面の歪みを制御できれば、触媒活性の更なる向上を狙った材料設計の可能性が開かれると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We focus on micro(nano)particles attached on ice crystal surfaces as a model of interfacial melting of ice crystals. We consider (i) roles of microparticles (or the interface between microparticles and ice crystal surfaces) for the generation of quasi-liquid layers (QLLs) and (ii) competition between microparticles and step dynamics on ice crystal surfaces. We reveal that microparticles are involved in the generation of QLLs through defects and dislocations induced by the microparticles themselves. We also demonstrate that surface elastic distortion, induced by the microparticles embedded in the ice crystal, affects the step dynamics.

In addition, we revisit deliquescence of sodium chlorides to explore general nature of surface melting of ice crystals. We find similarities of wetting behavior between deliquescent liquid films and QLLs, which offer the possibility to understand the surface melting and the deliquescence in a unified manner.

研究分野：結晶成長学

キーワード：氷の界面融解 擬似液体層 結晶成長 光学顕微鏡その場観察 不純物 潮解

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

氷の表面は氷点下であっても非常に薄い水膜 - 擬似液体層と呼ばれる - で濡れている。現在、氷の表面融解として知られるこの現象の研究の歴史は古く、電磁気学の祖として名高い Michael Faraday の着想に端を発するといわれている。以来、この現象自体への興味もさることながら、氷上の潤滑、凍上現象、着氷、雷雲の発生機構をはじめとする寒冷圏での様々な自然現象を理解する鍵としてこれまで精力的に研究が進められており、表面融解については膨大な研究の蓄積がある。しかし、その多くが気相(空気や窒素ガスなど)に接した裸の氷結晶の表面融解を対象としており、金属、無機・有機物(誘電体)などの気体以外の異種物質と接した界面での融解現象(以下、界面融解と呼ぶ)の理解は進んでいなかった。とりわけ上記の自然現象とのつながりを検討するうえでは裸の氷表面だけではなく、様々な異種物質に接した氷界面を包括的に扱う必要があった。

2. 研究の目的

これまで精力的に研究されてきた気相に接した裸の氷の表面融解を越えて、様々な物質に接した、より一般的かつ現実的な氷界面における界面融解のメカニズムとその普遍性に光を当て、従来指摘されてきた氷の表面融解と寒冷圏での自然現象を結ぶ学理を結晶成長学的視点から構築する。そのためのアプローチとして、光学顕微鏡法をベースにした非侵襲的なその場観察システムを構築し(「研究の方法」を参照)、これまで実験的にアクセスが困難であった様々な氷界面で生じる界面融解およびそれにより生じる擬似液体層の新しい検出方法を提案する。

本研究では、特に上空での氷結晶とエアロゾルやブラックカーボンなどの不純物(マイクロ微粒子)との関係性を強く意識し、氷表面における微粒子の付着と擬似液体層との関わりに着目する。マイクロ・ナノ微粒子と氷結晶の間の界面は擬似液体層生成の場となり得るか、さらに微粒子がステップの前進を介した結晶成長ダイナミクスとどのように競合するのかを結晶成長学的視点から解明する(「研究成果 4-1」を参照)。

3. 研究の方法

氷の界面融解では、氷と異種物質との界面(固体 - 固体界面)が観察対象となるため、原子間力顕微鏡をはじめとするプローブ顕微鏡はもちろんのこと、表面増強ラマン分光や和周波発生分光などの先進的な表面選択分光法の適用も困難である。そこで本研究では、マイクロ・ナノ微粒子と氷結晶の界面に着目した。具体的には、全反射照明システムを組み込んだ氷成長観察チャンバーを開発し、氷結晶上の微粒子からのエバネッセント光の散乱と高分解光学顕微鏡(レーザー共焦点微分干渉顕微鏡: LCM-DIM)による氷結晶のその場観察を両立した(図1参照)。なお、LCM-DIM は、原子間力顕微鏡に匹敵する1 μmに迫る高さの検出を実現している。

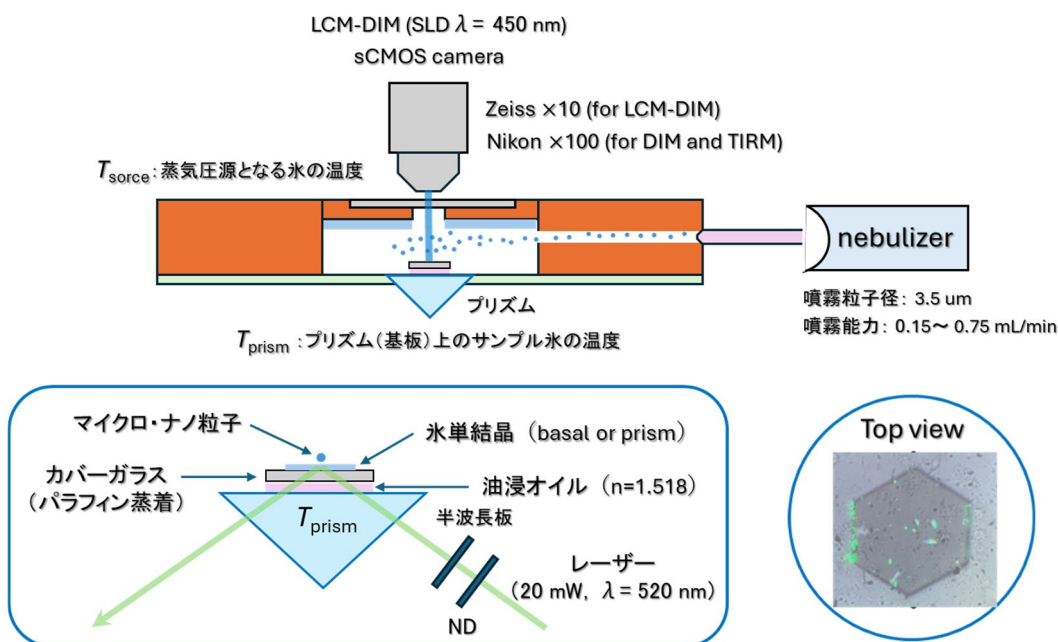


図1:(a)全反射照明系を組み込んだ氷結晶成長観察チャンバーの概略図。(b)エバネッセント光を発生させる全反射光学系の詳細。(c)氷ベール面上の微粒子によるエバネッセント光の散乱。

一方、氷結晶表面上にエバネッセント光を発生させるためには、面方位の定まった氷単結晶を効率的にヘテロエピタキシャル成長させる透明基板が必要となる。本研究では、ガラス基板の上にパラフィン蒸着することで、氷ベール面とプリズム面を効率よく成長させることに成功した(図2)。従来、氷ベール面を成長させる基板としてはヨウ化銀がよく知られているが、プリズム面を選択的に成長させる基板は知られていない。研究成果欄には記載しないが、氷ベール面およびプリズム面を効率的かつ選択的に成長させるパラフィン蒸着基板の発見は、今後の研究を加速させるトリガーになると考えられる。

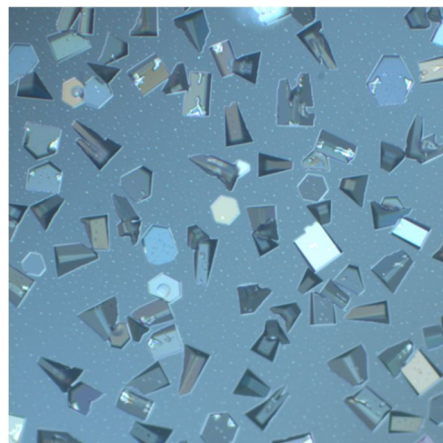


図2：パラフィン蒸着基板の上にヘテロエピタキシャル成長した氷単結晶の様子。

また、氷の表面融解をより包括的に捉えるという観点から、塩化ナトリウムの潮解現象にも焦点を当てた(「研究成果4-2」を参照)。この研究においても全反射照明系を組み入れた調湿チャンバーを開発し、調湿環境において塩化ナトリウム表面における潮解を LCM-DIM および Linik 型干渉計を用いて直接観察した。

4. 研究成果

(1) マイクロ・ナノ粒子がもたらす氷の表面融解における不純物効果

氷結晶上の微粒子による擬似液体層生成メカニズムに関しては、研究計画立案当初は微粒子-氷界面間の相互作用(ファンデルワールス相互作用に代表される)による濡れ転移によるものと予察していたが、実際は微粒子が結晶内部に取り込まれる際に生じるらせん転位などの結晶欠陥に由来することが分かった。このような結晶欠陥により誘起される擬似液体層は、欠陥のない結晶表面の擬似液体層よりさらに低温域(-15 近傍)においても存在し、高い準安定性を示した(図3)。熱力学的には、擬似液体層の生成による表面自由エネルギーの増加が欠陥の存在による自由エネルギーの増加を下回れば、擬似液体層の生成が系全体の自由エネルギーに利得をもたらす、融点以下の温度域においても擬似液体層は熱力学的に(準)安定に存在することになる。しかし、今回の結果は-15 という融点近傍から離れた低温域でも擬似液体層が存在することを示しており、上記のような標準的な熱力学的起源とは異なるメカニズムが働いている可能性がある。

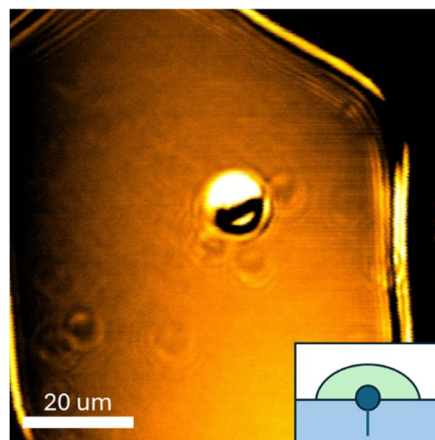


図3： $T = -13$ (過飽和条件)におけるらせん転位上の擬似液体層の様子。

また、本研究ではラテックス粒子(直径 $2\mu\text{m}$)を標準微粒子として用いたが、結晶欠陥を誘起するというシナリオからは、さらに粒径の小さい粒子でも構わないと考え、金ナノ粒子でも同様の実験を進めた。予備的な結果であるものの、現時点では金ナノ粒子においてもラテックス粒子と同様の結果が得られている。今後は粒子のサイズや表面修飾が結晶欠陥の誘起や擬似液体層の生成にどのように関与するのかを系統的かつ包括的に調べる予定である。

さらに、結晶欠陥が擬似液体層の生成を促すだけでなく、欠陥により生じる弾性場(格子歪み)がステップ前進速度の低下をもたらすことも見出した(図4)。微粒子などの不純物とステップダイナミクスとの競合の例としては、古くからピン止め効果がよく知られているが、本結果は微粒子による結晶表面の歪みもステップダイナミクスに影響を与えることを示唆している。

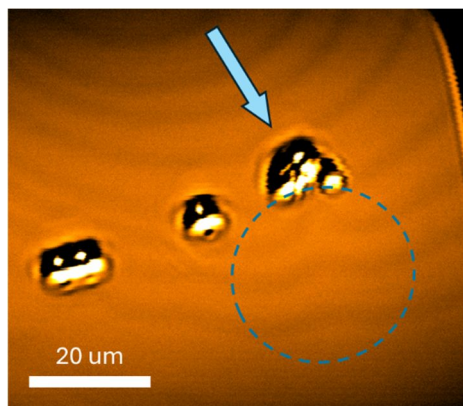


図4：結晶表面の欠陥上を通り抜けるステップの様子($T = -7.0$)。矢印はステップ進行方向を、青の囲みは欠陥を通過し変調したステップを表す。

雪の結晶が成長する上空の環境は比較的均質であり、雪の結晶は欠陥が少ないとされているが、上述の通り(「研究の目的」参照)、エアロゾルなどの不純物が氷核形成物質として働くことが知られている。本研究はこれらの不純物が核生成だけでなく、欠陥形成を介してステップダイナミクス(広く結晶成長ダイナミクス)に影響を与え、ひいては擬似液体層の生成に関与することを示唆している。本研究を通じて、結晶成長学的視点から不純物を介した雲形成の新たな素過程を提示できる可能性がある。

またごく最近、白金(111)面において、ステップ近傍の(ステップ自身が作り出す)結晶表面の歪みが局所的な触媒活性の増強をもたらすことが報告されている。現段階ではあくまで氷表面上の結果ではあるものの、本研究で示唆されるようにマイクロ・ナノ微粒子を介して結晶表面の歪みを制御できれば、さらなる触媒活性の向上を目指した材料設計の可能性が開かれると考えられる。

(2) 氷の表面融解と潮解現象との間の現象論的アナロジーの探求

本研究で提案した氷の表面融解の普遍性の探求という流れから、塩化ナトリウムの潮解現象の再解釈も行った。潮解とは、固体物質が環境中の水蒸気を吸収し、自発的に水溶液に変化する一次相転移現象である。潮解自体は食塩でも観察されるため、古くからよく知られた身近な現象である。しかし、結晶表面への水分子の吸着(水和)と潮解というマクロな相転移現象の関係については十分に理解されていない。このミクロとマクロの間のミッシングリンクは氷の表面融解においても近年議論になっている。本研究では LCM-DIM を用いて低湿度領域から潮解が生じる高湿度領域における塩化ナトリウム結晶、特に(100)面の動態に迫った。

LCM-DIM によるその場観察では、低湿度領域(相対湿度 60%以下)では結晶表面のステップの緩和ダイナミクスは観察されるものの、水和水そのものは観察されなかった。一方、相対湿度が 65%を越えると結晶表面が潮解を始めること、そして潮解の初期段階では、結晶表面の水膜は完全濡れではなく準部分濡れという特異な濡れ形態を示すことを見出した(図 5(a))。さらに相対湿度を上げると(～71.5%)表面揺らぎの増大を伴いながら、完全濡れへの濡れ転移が観測された。このことは潮解により生じる結晶表面の水膜は、単に湿度に応じて膜厚を連続的に増大させているのではないことを示唆している。

また、湿度の低下に対しても潮解水膜の濡れ形態は可逆的に変化し、完全濡れから準部分濡れへ、さらに液滴状の部分濡れへの移行も確認できた。Linnik 干渉計を用いて潮解液滴の接触角を直接測定したところ(図 5(b))、およそ 2° という極めて小さい接触角であった。これらの濡れ挙動は氷の表面融解においても観察されており、潮解と表面融解の現象論的アナロジーを検討する上で興味深い。

両者のアナロジーを検証するために、氷の表面融解で見られたマイクロ・ナノ微粒子による効果が潮解においても発現するか、すなわち微粒子は潮解水膜を誘起するか、についても検討した。その結果、微粒子が塩化ナトリウム表面に付着することにより、より低湿度領域まで潮解液滴が微粒子近傍に残存し、擬似液体層と同じく高い準安定性を示すことが分かった。

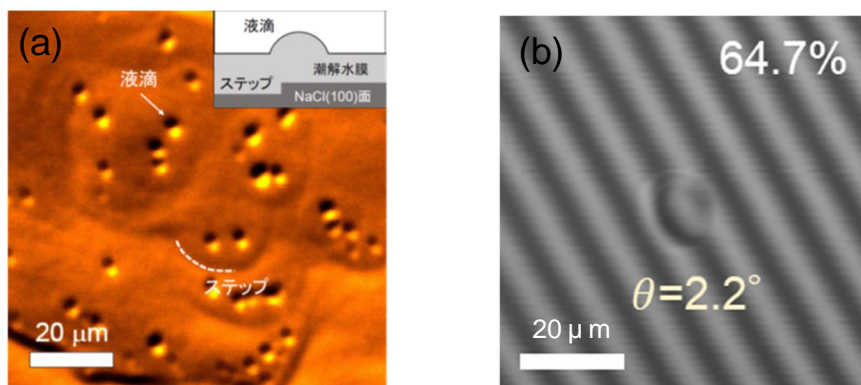


図 5 : (a) LCM-DIM その場観察により得られた RH ~ 71%における潮解水膜の様子。準不完全濡れを示すと同時に、水膜の下に NaCl 結晶のステップも確認できる。(b) Linnik 干渉計による潮解液滴のその場観察像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mochizuki Kenji, Murata Ken-ichiro, Zhang Xuan	4. 巻 4
2. 論文標題 Microscopic ordering of supercooled water on the ice basal face	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 33
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s43246-023-00359-2	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 -
1. 著者名 Yamazaki Tomoya, Kouchi Akira, Murata Ken-ichiro, Katsuno Hiroyasu, Nada Hiroki, Hama Tetsuya, Kimura Yuki	4. 巻 527
2. 論文標題 In situ cryogenic transmission electron microscopy observation on the formation of hydrogen-ordered hexagonal ices and its astrophysical implications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Monthly Notices of the Royal Astronomical Society	6. 最初と最後の頁 2858 ~ 2868
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/mnras/stad3401	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 -
1. 著者名 MURATA Ken-ichiro, SAZAKI Gen	4. 巻 66
2. 論文標題 Step-bunching Instability of Growing Interfaces between Ice and Supercooled Water	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 221 ~ 226
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.66.221	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 -

1. 著者名 Murata Ken-ichiro, Sato Masahide, Uwaha Makio, Saito Fumiaki, Nagashima Ken, Sazaki Gen	4. 巻 119
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 Sazaki Gen, Inomata Masahiro, Asakawa Harutoshi, Yokoyama Etsuro, Nakatsubo Shunichi, Murata Ken-ichiro, Nagashima Ken, Furukawa Yoshinori	4. 巻 67
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(1~11)
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 Kouchi Akira, Tsuge Masashi, Hama Tetsuya, Oba Yasuhiro, Okuzumi Satoshi, Sirono Sin-iti, Momose Munetake, Nakatani Naoki, Furuya Kenji, Shimonishi Takashi, Yamazaki Tomoya, Hidaka Hiroshi, Kimura Yuki, Murata Ken-ichiro, Fujita Kazuyuki, Nakatsubo Shunichi, Tachibana Shogo, Watanabe Naoki	4. 巻 918
2. 論文標題 Transmission Electron Microscopy Study of the Morphology of Ices Composed of H ₂ O, CO ₂ , and CO on Refractory Grains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal	6. 最初と最後の頁 45(20pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/ac0ae6	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 村田憲一郎	4. 巻 74(5)
2. 論文標題 高分解光学顕微鏡で見る氷結晶のミクロな成長ダイナミクス	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 360 ~ 362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Ken-ichiro Murata
2. 発表標題 Structure and dynamics of growing interfaces between ice and supercooled water: A link between molecular ordering and step-bunching instability
3. 学会等名 The 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (9 IDMRCS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ken-ichiro Murata
2. 発表標題 Step-bunching instability of growing interfaces between ice and supercooled water
3. 学会等名 The 15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ken-ichiro Murata
2. 発表標題 Microscopic Ordering of Supercooled Water on the Ice Basal Face
3. 学会等名 The 15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田憲一郎
2. 発表標題 潮解再訪：濡れと結晶成長・融解ダイナミクスの競合
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田憲一郎
2. 発表標題 潮解再訪：濡れと結晶成長・融解ダイナミクスの競合
3. 学会等名 第52回結晶成長国内会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田憲一郎
2. 発表標題 氷の表面融解における不純物効果
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 村田憲一郎
2. 発表標題 氷の融液成長界面における秩序形成と成長ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田憲一郎
2. 発表標題 氷の融液成長界面における秩序形成と成長ダイナミクス
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022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
研究分担者	佐崎 元 (Sazaki Gen) (60261509)	北海道大学・低温科学研究所・教授 (10101)	

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
---------	---------