

## 雪の結晶の昇華過程のその場観察

### In-situ observations of sublimation processes of snow crystals

\*木村 勇氣<sup>1</sup>、山崎 智也<sup>1</sup>、真木 孝雄、古川 義純<sup>1</sup>

\*Yuki Kimura<sup>1</sup>, Tomoya Yamazaki<sup>1</sup>, Takao Maki, Yoshinori Furukawa<sup>1</sup>

1. 北海道大学低温科学研究所

1. Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

We observed snow crystals using specially designed experimental systems in hand-made igloo-like snow laboratories at the base of Asahi-dake in the Taisetsu area, Hokkaido, Japan. The altitude of the observation site is approximately 1100 m. We visited the site at the end of January or beginning of February in 2015-2017 and stayed 8 nights in total. The temperature range in the snow laboratory during the observation is -6 to -11°C in general and the humidity has been naturally controlled close to 100% because all the walls of the laboratory made of snow.

Our experimental systems are composed of the environment controlled cell and the Mach-Zehnder-type laser interferometer or the Michelson-type white-light interferometer microscope with a long working distance, and the optimized color-filtered optical microscopes. The aim of the environment controlled cell is to control the growth and sublimation of the snow crystals. To control the temperature inside the environment controlled cell, the cell has been sandwiched by two Peltier devices (26 mmf × 3.7 mm) attached with a copper plate with an opening (10 mmf) at the center for optical observations. The opening is covered by a glass plate. To control the vapor pressure of water inside the cell, an evaporation source of water vapor has been prepared at the bottom of the cell. The temperature of the water source is measured by a chromel-alumel thermocouple. A snow crystal is stuck on the tip of a glass rod smaller than 1 mm in diameter and inserted into the cell from the roof of the cell. Temperature near the snow crystal is measured by a platinum resistance temperature detector.

We collected snow crystals directly on a black felt just outside the snow laboratory and selected a snow crystal, which was put onto a glass plate for general observations of the shape and surface textures or onto the tip of the glass rod to observe sublimation and growth rates in the controlled environment. In this presentation, we will report our attempts of in-situ observation and results including sublimation rates of the snow crystal observed using our experimental systems.

Acknowledgments: We thank S. Nakatsubo and Y. Sato of the Technical Division in the Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, for their help in the development of the experimental system. This study was supported partly by the Grant for Joint Research Program of the Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University and by a Grant-in-Aid for Scientific Research (S) from KAKENHI (15H05731).

キーワード：雪、その場観察、干渉法、光学顕微鏡

Keywords: Snow, In-situ observation, Interferometry, Optical microscope

## Crystallographically Favored Attachment of Just-Nucleated MoO<sub>3</sub> Nanoparticles in Gas Current

\*石塚 紳之介<sup>1</sup>、木村 勇気<sup>1</sup>、佐藤 理佳子<sup>1</sup>、山崎 智也<sup>1</sup>、羽馬 哲也<sup>1</sup>

\*Shinnosuke Ishizuka<sup>1</sup>, Yuki Kimura<sup>1</sup>, Rikako Satoh<sup>1</sup>, Tomoya Yamazaki<sup>1</sup>, Tetsuya Hama<sup>1</sup>

1. 北海道大学低温科学研究所

1. Institute of Low Temperature Science Hokkaido University

Nucleation and subsequent growth processes via homogeneous nucleation in vapor are enigmatic. To investigate evolution of phases, chemical composition and shape of just-nucleated nanoparticles in cooling evaporant, we developed a noble experimental apparatus that enables in-situ spatial scan of nucleating and growing nanoparticles with transmittance FT-IR spectroscopy. Here we experimentally show direct evidence that molybdenum oxide nanoparticle, just-nucleated from evaporated vapor, grown via attachment with crystallographically favored orientation in a gas current generated by the evaporation source. Just-nucleated nanoparticles showed characteristic IR absorbance of needle shaped MoO<sub>3</sub> and gradually changed into that of cubic and polyhedral shaped MoO<sub>3</sub> in ascending gas current. Each IR feature is consistent with that obtained by ex-situ IR measurements and morphological evolutions of collected nanoparticles. All needle, cubic and polyhedral shaped nanoparticles are attributed to MoO<sub>3</sub> with monoclinic crystal structure. The needle shaped nanoparticles are always elongated to [100] direction. Some particles, collected at growing zone, were partially attached at perpendicular planes to (100). We consider that the needle shape is the result of anisotropic growth of just-nucleated nanoparticles in supersaturated vapor. Then, the attachment between needle shaped particles fortuitously collided with the favorable orientation resulted in formation of cubic and polyhedral shaped particles in a gas current. These findings enrich the view on the pathways in nucleation and growth in vapor and give new insights into inter-particle forces that drive oriented attachment growth.

キーワード：均質核生成、オリエンテッドアタッチメント

Keywords: Homogeneous Nucleation, Oriented Attachment

## 塩化水素ガスによって氷表面に生じる液体層のその場観察

## In-situ observation of Liquid Layers on Ice Crystal Surfaces Induced by Hydrogen Chloride Gas

\*長嶋 剣<sup>1</sup>、佐崎 元<sup>1</sup>、羽馬 哲也<sup>1</sup>、村田 憲一郎<sup>1</sup>、古川 義純<sup>1</sup>

\*Ken Nagashima<sup>1</sup>, Gen Sazaki<sup>1</sup>, Tetsuya Hama<sup>1</sup>, Ken-ichiro Murata<sup>1</sup>, Yoshinori Furukawa<sup>1</sup>

1. 北海道大学低温科学研究所

1. The Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

Surface melting of ice crystals forms quasi-liquid layers (QLLs) on ice surfaces, and affects a wide variety of natural phenomena. Since QLLs enhance various chemical reactions in ice clouds, the formation of QLLs by atmospheric gases has been studied intensively. However, such studies were performed using spectroscopy techniques, which have low spatial resolution. Here we show the first direct visualization of QLLs on ice basal faces in the presence of hydrogen chloride (HCl) gas (model atmospheric gas) by advanced optical microscopy, which can visualize individual 0.37-nm-thick elementary steps [1] and QLLs [2] on ice crystal surfaces. We found that the HCl gas induced the appearances of QLLs with a droplet shape in the temperature range of  $-15.0 \sim -1.5^{\circ}\text{C}$ , where no QLL appears in the absence of HCl gas [3]. This result indicates that HCl gas adsorbed on ice crystal surfaces probably changed the surface structure of ice crystals and then induced the subsequent melting of ice surfaces. We also observed the movement, shape change, and splitting of the droplet QLLs when water vapor was undersaturated. The long-term (one-hour) existence of the droplet QLLs under the undersaturated conditions strongly suggests that the droplet QLLs were thermodynamically-stable HCl solutions. In addition, we found that the HCl induced droplets were embedded into ice crystals by growth of ice crystals and the embedded droplets appeared again by evaporation of ice crystals. These results show the possibility that ice crystals can store large amount of gas components as fluid inclusions.

[1] Sazaki et al. (2010) PNAS 107, 19702.

[2] Sazaki et al. (2012) PNAS 109, 1052.

[3] Nagashima et al. (2016) Cryst. Growth Des. 16, 2225.

キーワード：氷、表面融解、疑似液体層、塩化水素ガス、高分解能光学顕微法

Keywords: Ice, Surface melting, Quasi-liquid layer, Hydrogen chloride gas, Advanced optical microscopy

## らせん成長する結晶に現れるヒステリシスの数値計算

## Numerical study on crystal growth hysteresis in spiral growth

\*三浦 均<sup>1</sup>\*Hitoshi Miura<sup>1</sup>

1. 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科

1. Graduate School of Natural Sciences, Department of Information and Basic Science, Nagoya City University

ステップ・ダイナミクスは、結晶成長における本質的な物理過程のひとつである。結晶表面には原子スケールの高さを持つ段差（ステップ）が存在し、そこに原子や分子が取り込まれることによってステップが前進し、結晶が一層ずつ積み上げられていく（層成長モデル）。従って、結晶成長メカニズムを解明するには、ステップの供給メカニズムやステップ前進速度を決める物理を理解する必要がある。本研究では、結晶表面に吸着した不純物と前進ステップとの相互作用によって引き起こされる「成長ヒステリシス」に着目した。

成長ヒステリシスとは、結晶化駆動力（例えば、過飽和度）を減少させたときと増加させたときとで、結晶成長速度の履歴が異なる現象である。いくつかの結晶と不純物の組み合わせに対して成長ヒステリシスが観察されていることから、そこにはなんらかの普遍的な不純物効果が作用していることが示唆される。従って、成長ヒステリシスの発生メカニズムを解明することは、結晶成長における不純物効果の理解に繋がる。成長ヒステリシスの要因としては、結晶表面に付着した不純物と前進ステップとの相互作用が検討されてきた。駆動力を減少させていくと、ステップ前進速度が低下し、それによって吸着不純物が増加し、それがさらにステップ前進速度の低下を招くというポジティブ・フィードバックによって、ステップの前進が突然停止する（カタストロフィック変化）。ひとたびステップ前進が停止すると、不純物の脱離吸着が平衡に達するまで吸着不純物が増加する。そのため、次に駆動力を増加してもなかなかステップが再始動しない。すなわち、ヒステリシスが現れることになる。このステップ前進速度と吸着不純物量の相互依存関係は平均場近似に基づいて定式化され、ある過飽和度領域において異なる複数の定常解が存在することが明らかとなった[1]。また、平均場近似が成り立たない現実的な状況を想定した数値計算によって、複数定常解が存在する過飽和度領域においてステップ前進速度のヒステリシスが再現された[2]。しかし、成長ヒステリシスはステップ前進速度だけでなく、結晶の面成長速度においても観察されている。面成長速度は、ステップ前進速度だけでなく、ステップの供給機構にも依存する。そこで、本研究では、代表的な成長様式であるらせん成長を想定し、面成長速度における成長ヒステリシスについて調べた。

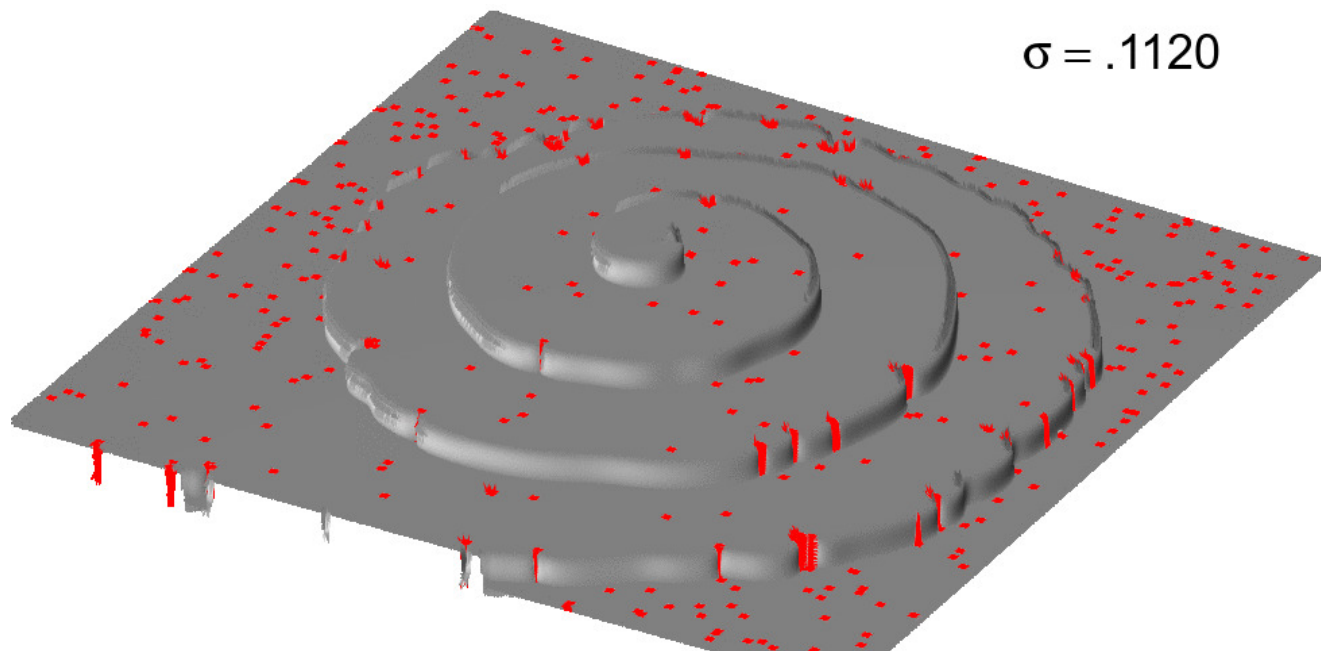
数値計算法としては、フェーズフィールド（PF）法とモンテカルロ（MC）法を組み合わせたモデル[2]を用いた。この手法では、ステップ・ダイナミクスをPF法で、結晶表面におけるランダムな不純物脱離吸着をMC法で解く。結晶面にはらせん転位をひとつ導入し、連続的にらせんステップが供給されるようにした。初期状態として、不純物がまったく吸着していない結晶表面を用意し、結晶の成長と不純物の脱離吸着を開始させた。時間とともに過飽和度を一定率で減少させ、その後、増加させるというサイクルを繰り返し、面成長速度の履歴を調べた。過飽和度を減少させたとき、面成長速度はある過飽和度において急激に減少し、ほぼゼロとなった。その後過飽和度を増加させたとき、面成長速度はある過飽和度において急激に増加し、不純物がないうちと同程度まで回復した。この過飽和度のわずかな変化による面成長速度の急激な変化（カタストロフィック変化）は、いずれのサイクルにおいても確認された。面成長速度が急激に減少するときの過飽和度は、急激に増加するときの過飽和度とは明らかに異なっており、ヒステリシスが再現された。面成長速度の急激な変化が生じる過飽和度は、平均場理論の予言とほぼ一致した。

以上の結果より、結晶の面成長速度に見られるヒステリシスも、ステップ前進速度と同様のメカニズムで生じることが明らかとなった。すなわち、結晶表面における不純物の「遅い」脱離吸着、及び、吸着不純物による前進ステップのピンギング効果である。ヒステリシスが現れる過飽和度の値やその範囲は、ステップ前進や不純物脱離吸着に関する物理量から算出できるため、実験データと比較することで種々の物理量の推定が可能になると期待される。また、ステップ・ダイナミクスにおける不純物効果の理解も進展するであろう。

参考文献 : [1] H. Miura and K. Tsukamoto, 2013, Cryst. Growth Des. 13, 3588-3595. [2] H. Miura, 2016, Cryst. Growth Des. 16, 2033-2039.

キーワード : 結晶成長、ヒステリシス、らせん成長、数値計算

Keywords: Crystal growth, Hysteresis, Spiral growth, Numerical simulation



## Direct TEM observation of pozzolanic reaction of silica fume in Ca(OH)<sub>2</sub> solution

\*佐藤 久夫<sup>1</sup>、木村 勇氣<sup>2</sup>、山崎 智也<sup>2</sup>、古川 えりか<sup>3</sup>

\*Hisao Satoh<sup>1</sup>, Yuki Kimura<sup>2</sup>, Tomoya Yamazaki<sup>2</sup>, Erika Furukawa<sup>3</sup>

1. 三菱マテリアル那珂エネルギー開発研究所、2. 北海道大学低温科学研究所、3. 東北大学多元物質科学研究所

1. Naka Energy Research Laboratory, Mitsubishi Materials Corporation, 2. Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Glassy materials, such as fly-ash, silica fume and volcanic ashes are industrially used as resource materials of concrete aggregates, applied for cement-solidification technique. As a concept, advantage of utilization of these materials is based on their relatively higher solubility than crystalline materials. Until recently, there are numerous studies to optimize the solidification condition with cementitious materials involving alkalis and water. Currently, a number of concretion methods was proposed and still developed for construction. More recently, classical cement-based method is evolving to geopolymer technique, but the early reaction of concretion is essentially common because the dissolution is always prior to precipitation. In order to precise and optimize the concretion condition, we carried out direct observation of concretion using TEM equipped with newly developed cell (Protochips, Poseidon, e.g., Yamazaki et al., 2017) which is specialized for liquid-bearing samples. System comprised of silica fume, H<sub>2</sub>O and Ca(OH)<sub>2</sub> solution at room temperature was investigated in nanometer scale.

As the result, silica hydration can be detected semi-quantitatively from TEM images. Silica spheres in H<sub>2</sub>O are expanded and reduce their integrated contrasts, suggesting simultaneous hydration and dissolution. The expansion was monitored for observation periods over 4000 s to be in the velocity of 9.2E-3 and 3.7E-3 nm/s at zero and 1.0 ul/min flow, respectively. Their dissolution rates were measured to be 6.5E-5 and 2.0E-4 mol/m<sup>2</sup>/s, respectively. When we switched the solution from H<sub>2</sub>O to Ca(OH)<sub>2</sub> (equilibrated at 25 degC), the silica spheres start fast expansion again in the velocity of 2.6E-2 nm/s, but dissolution rates were extensively reduced over the measurement period of 2400 s. During these expansion processes in Ca(OH)<sub>2</sub> solution, silica spheres were not only expanded but also accompanied with precipitation of film to veil-shaped CSH (calcium silicate hydrate) phase which is surrounding the spheres. During propagation of this CSH phase in the velocity of 5.3 nm/s, the spheres were getting porous and losing its original density explained such by so-called “shrinking core” model. This should be interpreted as the true process of so-called “pozzolanic” reaction. Parallel to the in-situ observation, we reproduced the observation with ex-situ method on a batch reaction system held for 3000 min. It clearly exhibited that spheres after 60 min started 2-D nucleation of unknown phase, then filmy to veil-shaped phase successively developed and enclosed the original spheres together. Elemental analyses with FESEM-EDS represented that the Ca/Si ratios of these secondary phases increased from 0.1 to 0.2 with curing periods (20 to 72 h), probably due to the systematic dissolution/precipitation balance. This can be interpreted as the essential process of cement solidification. Thus, colloidal glassy material can be aggregated and evolved to be self-consolidation state in alkaline solution. Classical knowledge of pozzolanic reaction can provide us an important information about controlling and evolving the colloids to hard materials.

キーワード：直接TEM観察、ポゾラン反応、シリカヒューム

Keywords: direct TEM observation, pozzolanic reaction, silica fume

# 黒鉛結晶における表面自由エネルギー密度の評価

## Specific surface free energy of graphite crystals

\*吉村 匠<sup>1</sup>、齊藤 航平<sup>1</sup>、鈴木 孝臣<sup>1</sup>

\*Yoshimura Takumi<sup>1</sup>, Kohei Saito<sup>1</sup>, Takaomi Suzuki<sup>1</sup>

1. 信州大学工学部

1. Shinshu university

### 緒言

結晶成長を論じるために結晶の表面自由エネルギーについては多くの理論的研究が行われてきた。しかし実験的に固体の表面自由エネルギーを測定するのは不可能と言われ、結晶の表面自由エネルギーを実測した例は非常に少ない。我々はこれまで液体の接触角からさまざまな結晶の表面自由エネルギーを算出し、結晶成長との関係を論じてきた。今回は単一の元素からなるグラファイトに注目し表面自由エネルギー密度と結晶子の配向との関係を議論する。

### 実験

HOPG, Grafoil. 天然のグラファイトの3種類をグラファイト試料として用いた。

HOPGにおいては、結晶子のplane部とedge部に分けて測定した。

接触角は2液法により測定した。水とホルムアミドの2種類の液滴を使用し、それぞれ0.1  $\mu\text{l}$  ずつマイクロピペットでサンプル上に滴下した。滴下した液滴をデジタルカメラにより撮影し、パソコン上で接触角の測定を行った。

### 結果

各サンプルの接触角を測定し、平均接触角を算出した。HOPGではplane部で水79.7°ホルムアミド68.1°、edge部で水52.5°ホルムアミド59.2°となった。Grafoilでは水68.1°ホルムアミド53.4°となった。天然のグラファイトではホルムアミドは53.4°となった。しかし、水では、76°と102°という2つの接触角が測定されたため、それぞれ小さいほうをwater1、大きいほうをwater2とした。

### 考察

測定された接触角を用い、Wuの調和平均式及びFowkes近似式より各サンプルの表面自由エネルギー密度を算出した。HOPGでは、plane部が27.4mN/m, edge部が44.9mN/mとなった。また、Grafoilは、39.1mN/mとなった。一方、天然のグラファイトは2つの接触角より40.6mN/mと79.5mN/mの2種類の表面自由エネルギーが算出された。それぞれplane部とedge部に相当すると考えられるため、それぞれgraphite(plane), graphite(edge)とした。HOPGのplane部とedge部を比べるとedge部のほうが

SSFEの値が大きくなっていることがわかる。それはplane部よりedge部のほうが化学的に不安定なためと考えられる。またHOPG(plane), Grafoil, Graphite(plane)の順にSSFEの値が大きくなっているのはHOPGではステップの少ないのに対して、grafoilではステップの多い面が、graphite(plane)ではステップやキンクが多い面がそれぞれ出ているためと考えられる。

キーワード：黒鉛、表面自由エネルギー密度、配向性

Keywords: Graphite, Specific surface free energy, Orientation