

平成 29 年度(第 20 回)  
公益信託エスベック地球環境研究・技術基金

研究報告書

「オゾン層破壊に関わる氷表面での  
塩化水素ガス取り込み機構のその場観察」

長嶋 剣

北海道大学低温科学研究所 助教

nagasima@lowtem.hokudai.ac.jp

本報告書の内容の多くは、以下の論文として公表済みである。

K. Nagashima, G. Sasaki, T. Hama, K. Murata, Y. Furukawa, Uptake Mechanism of Atmospheric Hydrogen Chloride Gas in Ice Crystals via Hydrochloric Acid Droplets. *Cryst. Growth Des.* **18**, 4117–4122 (2018).

## 1. 研究背景

大気汚染問題において大気組成が変化する原因を突き止める事は最重要課題である。大気組成はガス同士の化学反応や光反応によって変化するが、加えて問題を複雑にしているのが雲や極域で多量に存在する氷結晶である。大気中でのガス分子同士の化学反応で氷が存在すると、氷表面へのガス分子の吸着や氷内部への拡散によって大気中とは異なる反応が起こりえる(図1-1)。

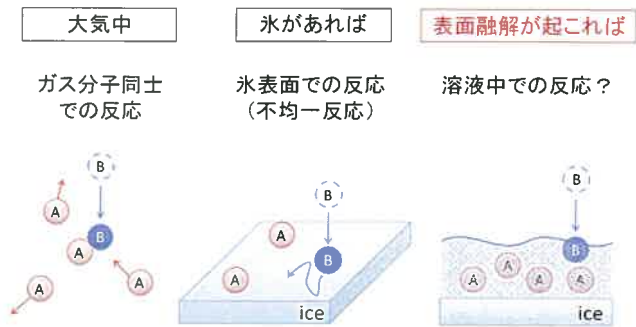


図1-1. 化学反応の起こる場所。

大気化学分野における氷表面での化学反応で最も深く理解されているのがオゾン層破壊メカニズムである。通常成層圏には雲(氷粒)ができないが、冬季の南極上空は非常に寒冷のため極成層圏雲という特殊な雲が形成する。オゾン層はフロンガス等の塩化物が成層圏へ多量に供給され、その南極上空の極成層圏雲表面で光化学反応を起こすことで破壊されてしまう(図1-2)。オゾンホールが特に南極上空に発達してしまうのはそのためである。

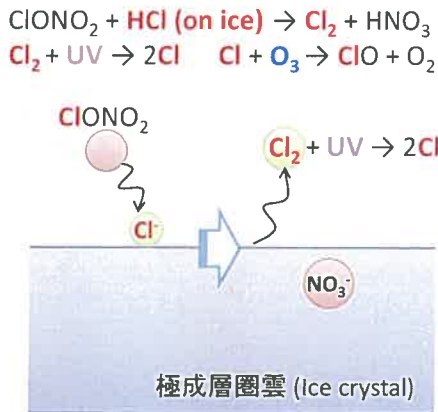


図1-2. 極成層圏雲の氷粒上で起こる化学反応。

相転移現象の1つである表面融解が起こると、融点以下の温度でありながら固体表面に疑似液体層と呼ばれる薄い液体が出現する。氷結晶の表面融解現象は古くから広く知られており、その指摘は1850年代のマイケル・ファラデーの時代までさかのぼる(Faraday 1859)。固体の氷表面が液体で濡れれば、摩擦、電気的性質、分子吸着などを大きく変化させるため、大気化学分野にとっても重要である(図1-1)。氷は地球上に存在する結晶の中で最も多い物質の1つであるため、多くの研究者が疑似液体層の出現温度条件や層厚を調べてきたが、その結果は研究者・手法ごとにバラツキが多く再現性に乏しかった(Elbaum et al. 1993)(図1-3)。

近年、佐崎らとオリンパス(株)によって開発されたレーザー共焦点微分干渉顕微鏡(LCM-DIM)は高分解能に特化しており、高さ0.4nmの氷分子の階段である氷の単位ステップ(Sazaki et al.

2010) や擬似液体層の可視化 (Sazaki et al. 2012) など氷表面のマイクロ観察に成功してきた。この顕微鏡を用いた擬似液体層の直接観察によると、従来の薄膜液層が氷全体を覆う描像ではなく2種類の形態を持った擬似液体層が部分的に氷表面を覆う様子であることがわかった(図1-4)。すなわち、擬似液体層の測定にはZ分解能だけでなく、十分なXY分解能と時間分解能が必要であり、これらが担保されないこれまでの測定では不十分な結果を得てきた可能性がある。

そのため、これまで LCM-DIM を用いた氷の擬似液体層研究が精力的に行われてきた (Asakawa et al. 2015; Murata et al. 2015; Asakawa et al. 2016; Murata et al. 2016)。その1つとして私は LCM-DIM を用いて大気化学における擬似液体層の役割について調査し、塩化水素ガスが擬似液体層の出現を促進することを突き止めた (Nagashima et al. 2016)。

このような研究背景の中、私は2017年8月から1年間、公益信託エスベック地球環境研究・技術基金の資金援助を受け、「オゾン層破壊に関わる氷表面での塩化水素ガス取り込み機構のその場観察」というテーマで研究に取り組んできた。本研究で対象としたのは、塩化水素によって出現が促進された擬似液体層が、塩化水素分子の取り込みにどの程度の役割を果たしているかということについてである。本報告書ではその成果について述べる。なお、より詳細については採択済みの論文に記してある (Nagashima et al. 2018)。

・従来のイメージ

1種類、均一の厚みで一様に分布



・Sazaki et al. (2012) [1]

2種類、不均一に分布

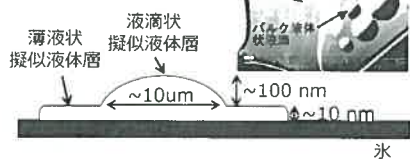


図1-4. 高分解能光学顕微鏡が明らかにした擬似液体層の描像。

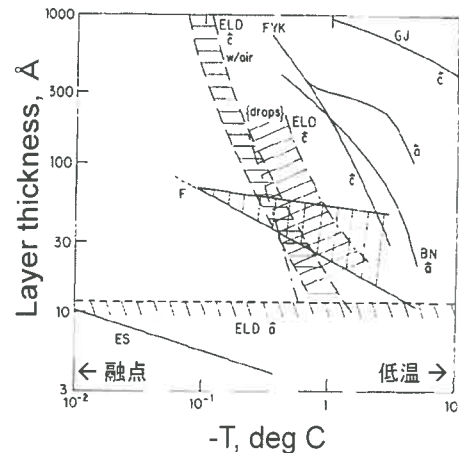


図1-3. 擬似液体層研究のまとめ (Elbaum et al., 1993)。温度・膜厚だけで議論され、雰囲気ガス・水蒸気量は考慮されていない。層厚の結果も桁でばらつく。

## 2. 実験方法

氷の観察セルは自作のものを使用している (Sazaki et al. 2010) (図2-1)。この観察セルの特徴として、密閉された観察セル内部に、観察用の単結晶氷、水蒸気供給用の氷とを用意し、各々の温度を変えることで様々な温度・水蒸気量での氷表面の観察を可能としていることがあげられる。さらに、共焦点微分干涉顕微鏡 (Sazaki et al. 2010) では氷の分子ステップ観察が可能のため、ステップ速度が0となる水蒸気量が平衡蒸気圧であるという性質を用いて水蒸気量を正確に校正することが可能である (Asakawa et al. 2014; Inomata et al. 2018)。

実験プロセスとして、まずは水蒸気供給用の氷を作成した後、塩化水素ガスを0.1%混合した窒素ガスを観察セル内に導入し、水蒸気供給用の氷を蒸発させながら観察用単結晶氷を育成した。この時の雰囲気ガス組成は水蒸気量の条件によって多少変化するが、ほぼ  $N_2$  99%、 $H_2O$  < 1%、 $HCl$  < 0.1%という量比の混合ガスで全圧は1気圧である。このようにして育成した単結晶氷表面を共焦点微分干涉顕微鏡で観察した。

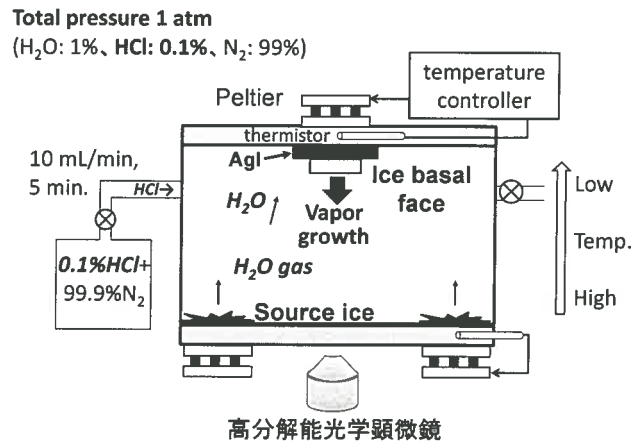


図2-1. 気相成長する氷を観察するための観察セル。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 塩化水素ガスによる液体層の出現

窒素 100% 雰囲気下で育成した氷結晶に 5% と高濃度の塩化水素ガスを注入した時の様子を図 3-1 に示す。-15°C で氷ペーサル面を観察すると等間隔に並んだ黒い線が見えた。これが氷の分子ステップである (図の 0 秒)。水蒸気量は氷に対して過飽和な状態 (湿度 100% 以上) であるため氷は成長し、この図で言うと分子ステップは左上から右下方向へと移動している。ここに

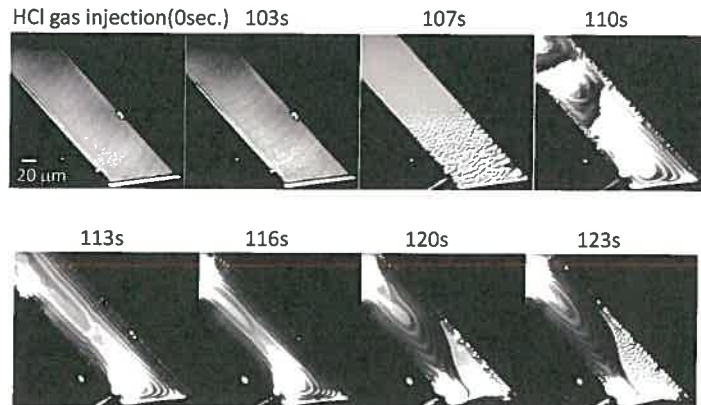


図3-1. 窒素ガス中で育成した氷単結晶に塩化水素ガス 5% + 窒素ガス 95% の混合ガスを注入した様子。氷の温度は-15°C で観察しているのは氷ペーサル面。

塩化水素ガス 5%、窒素ガス 95% の混合ガスを注入すると、およそ 100 秒後から氷の表面が変化しはじめ、表面が液体で覆われる様子が見て取れる。塩化水素ガスが無い状態では-15°C といった

低温で液体層の出現は確認できないため、塩化水素ガスが液体層の出現を促進していることがわかる。

なお、さらに薄い濃度 (0.1%) の塩化水素ガスでも液体層の出現が促進されたことから、これ以降の実験では 0.1% 塩化水素ガス + 99.9% 窒素ガスの混合雰囲気内で行った。また、塩化水素ガスが無い時の疑似液体層は-4°C ~ -2°C 程度で消失してしまうのに対し、-20°C といったかなり低温までこの液体層は安定であることが確認された。よって、塩化水素ガスは液体層の安定性にも大きな影響を及ぼしていることがわかった。

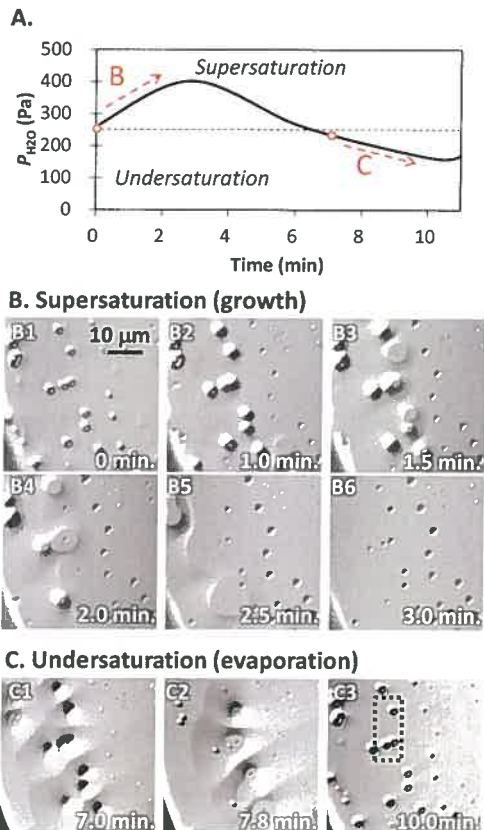


図3-2. 水蒸気量を変化させたときの氷ペーサル面。氷の温度は-10°C で観察しているのは氷ペーサル面。Nagashima et al. 2018 の Figure 1 を一部修正。

#### 3-2. 氷内部に閉じ込められる液体層

塩化水素ガスによって出現が促進された液体層 (以降塩酸液滴と呼ぶ) を過飽和環境下で観察をすると、塩酸液滴から氷の成長が始まり、最終的には塩酸液滴が氷の中に埋め込まれてしまうことがわかった (詳細については文献を参照 (Nagashima et al. 2018))。その実験結果を図 3-2 に示す。氷の温度を-10°C と固定し、図 3-2A に示すように水蒸気

量を平衡→過飽和→未飽和と変化させた。その様子を示したのが図3-2 B(過飽和)、図3-2C(未飽和)である。過飽和状態になると氷は成長を始めるが、優先的に塩酸液滴の周囲から氷が成長するため、台形状のパターンになって広がっていった。その結果、塩酸液滴は氷内部に速やかに取り込まれてしまった。その証拠として、その後不飽和状態にすると氷は塩酸液滴の埋め込まれた場所から優先的に蒸発し、氷内部から塩酸液滴が出現する様子が観察された。

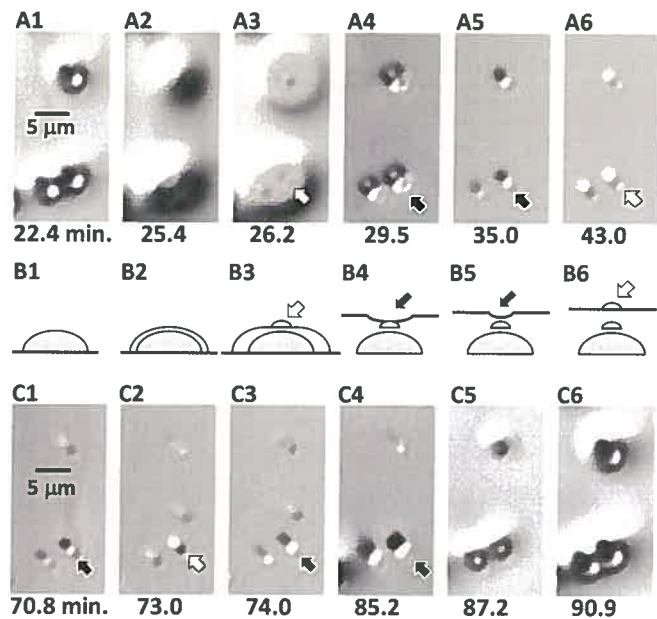


図3-3. 長時間氷内に埋め込まれた塩酸液滴。図3-2のC3の点線長方形部分を拡大。Nagashima et al. 2018 の Figure 2 より。

### 3-3. 塩酸液滴となっている液体層

さらに長時間(1時間以上)にわたっ

て塩酸液滴を氷内へ埋め込んだ様子を図3-3に記す。図3-3の画像の場所は図3-2のC3の点線長方形部分であり、時間的には図3-2の直後である。塩酸液滴の周囲から氷が成長していき埋没していく様子が見て取れる(A1-3、B1-3)。氷の成長を1時間ほど継続させた後に不飽和にして観察を行った(C1-6)。表面に穴や突起が見られるが、これらについては後述する。これらの観察をみると、1時間に渡って氷内にいても塩酸液滴は安定に存在していることがわかる。そ

の理由として、この液体層には塩化水素ガスが溶解込むことで塩酸となっていると考えられる。

例えば-10°Cの氷に水滴が接していた場合、水の融点は0°Cであるから水は凍ってしまうか過冷却水滴として存在する。一方、0.1%の塩化水素ガスに対する溶解度はおよそ30wt%弱であるため(温度依存性があるため幅を持つ)塩酸液滴は塩酸となっていることが予測される。塩酸は濃度が増すにつれ融点が大幅に下がる(図3-4)。-10°Cの氷に塩酸液滴が接していた場合、その塩酸濃度が8 wt%なら融点が-10°Cとなるため固液は平衡となる(図3-4B)。

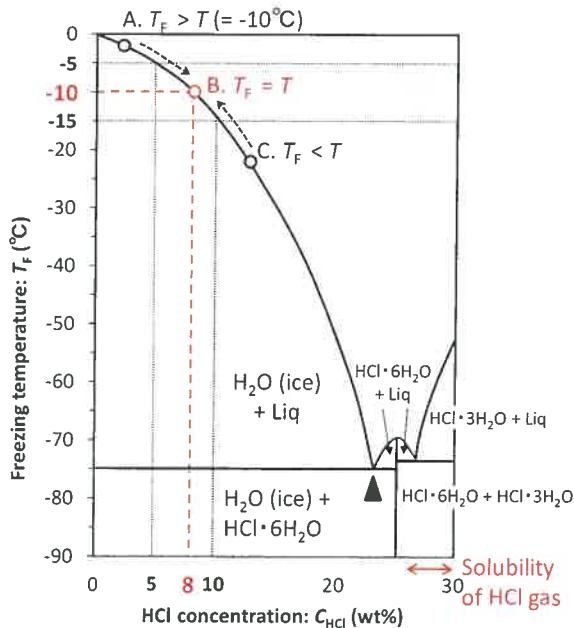


図3-4. 塩酸の凝固点の濃度依存性。Nagashima et al. 2018 の Figure S2 より。

塩酸液滴の濃度が低い場合は融点が高くなるため(図3-4A)、液滴の一部が凍って濃度があがり、塩酸液滴の濃度が8 wt%、融点が-10°Cになったところで平衡となる(図3-4B)。逆に塩酸液滴の濃度が濃い場合は(図3-4C)液滴に接した氷を溶かし平衡濃度となる(図3-4B)。もちろん、氷と塩酸液滴が平衡であれば氷内部に埋め込まれても凍ることはない。その他の観察からも、塩酸液滴濃度はこのようなバランスで調整され、氷表面あるいは内部で安定に存在し続けることがわかった。

図3-3. では穴(黒矢印)と小さい突起(白矢印)が見られた。液体層が塩酸であることを考慮すると、その成因については以下のように説明できる。まずは、塩酸液滴を下地とする氷は結晶としての完全性が低いと考えられる。その完全性の低い氷には、(1)小さな塩酸液滴が核形成しやすい、(2)成長速度が遅いという2つの特徴がある。(1)については、図3-3B3、B6に見られるように塩酸液滴が埋没した直上に液滴が核形成している。(2)については、図3-3のA4-5に示したように当初は成長速度の低減により塩酸液滴直上に大きな穴があくが、塩酸液滴からの厚みが増すにつれ成長速度が回復して穴が小さくなり、最終的には穴がなくなる。このような表面の変化は不飽和環境によって氷が蒸発する時も同じようなことが起こり(図3-3のC1-4)、最終的には大きな塩酸液滴が氷内より出現する(図3-3のC6)。

#### 3-4. 氷の高指数面における塩酸液滴の核形成

3-3章で示したように、氷ベール面に出現した塩酸液滴が埋没すると、その直上では優先的に小さな塩酸液滴の核形成が見られる。一方、氷の高指数面ではより頻繁に塩酸液滴の核形成が起こっていることがわかった。図3-5Aは温度-15°C、高過飽和条件で育成した氷単結晶である。上半分は氷ベール面だが、下半分は骸晶化しておりなだらかな曲面となっている。横から見た模式図も図3-5Bに示した。図3-5Aの格子点線の部分を拡大し、時間変化を示したのが図3-5のC-Eである。ちょうどベール面と高指数面の境界を含むような位置を切り出している。高指数面の表面には多数の塩酸液滴が突起として見られるが、これらは氷ベール面の場合と同じく氷の成長に伴い埋没していくことがわかった。ところが、高指数面では埋没した塩酸液滴の直上に限らず、様々な場所で次々と塩酸液滴の核形成が起こることがわかった。図3-5のC-Eを見ると、時間ごとに塩酸液滴の突起の場所が異なることがわかる。つまり、氷ベール面では特定の場所で起こっていた塩酸液滴の核形成が、氷高指数面では頻繁に起こっては埋没していく描像であることがわかった(図3-5B)。

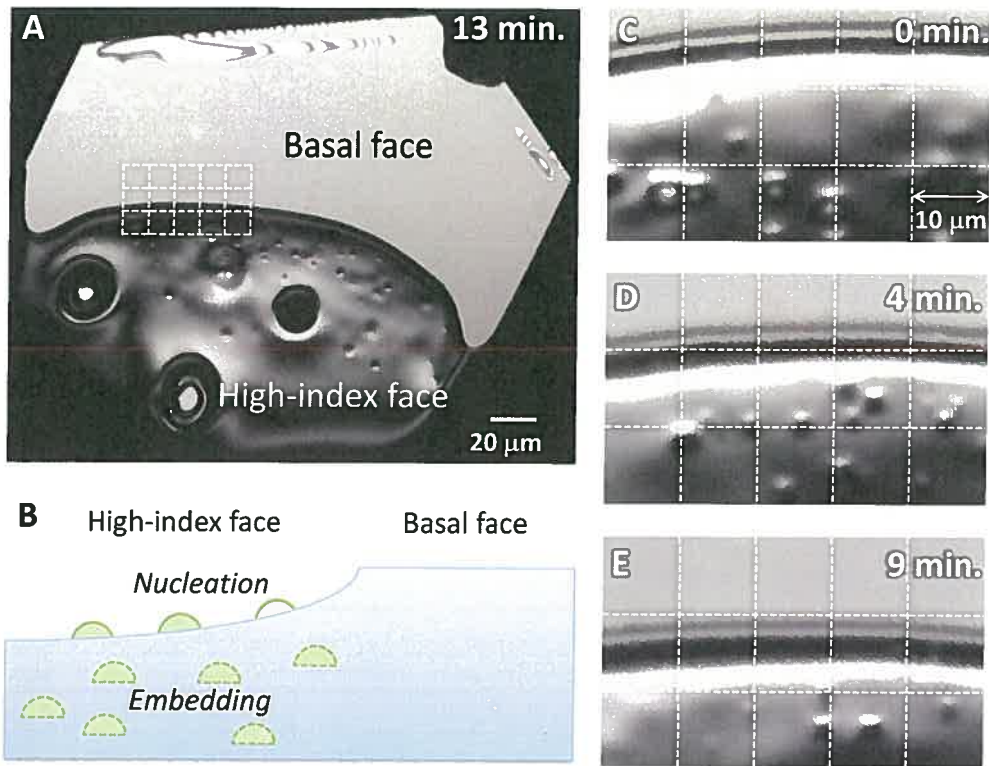


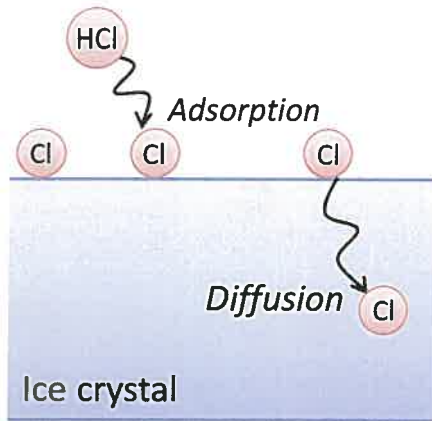
図3-5. 氷高指数面で見られる塩酸液滴の核形成。Nagashima et al. 2018 の Figure 3 より。

### 3-5. 氷内部に含まれる塩化物イオンの濃度

氷高指数面では定常的に塩酸液滴の核形成と埋没が起こっていることがわかったので、氷内部にどのぐらいの塩酸液滴が埋没しているかを調べた。まずは、氷の垂直方向の成長速度、塩酸液滴の核形成頻度から氷内に含まれる塩酸液滴の数密度が計算できる。さらに、塩酸液滴の典型的なサイズから体積が計算でき、氷の温度から塩酸濃度が求められる(3-3章参照)。このようにして計算した、塩酸液滴の埋没によって氷内に含まれる塩化物イオンの濃度は 0.19 atom%であることがわかった(図3-6B)。一方、大気中の塩化水素ガスから氷内に溶解する塩化物イオン濃度も求められており、同温度・塩化水素ガス分圧条件で外挿すると 0.017 atom%となり (Thibert & Domine 1997)(図3-6A)、塩酸液滴の埋没の方が 10 倍多く氷内に取り込まれることになる。また、塩酸液滴の埋没による塩化物イオンの取り込みは氷の成長に伴い行われるため速やかに進行するが、大気中の塩化水素ガスが氷内に溶解する場合は氷内部への固体内拡散が律速するため非常に時間がかかる。よって、不純物を取り込みにくい氷が流体包有物として多量に不純物成分を取り込むことは、雲や極域での化学反応等に影響を与えている可能性がある。

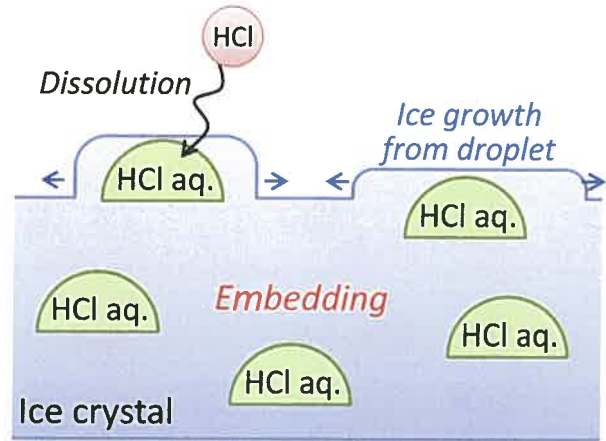


A. Conventional explanation



$$X_{\text{HCl}}(\text{in ice}) \leq 0.017\%$$

B. Novel picture in this study



$$X_{\text{HCl}}(\text{in ice}) = 0.19\%$$

図3-6. 塩化水素ガスが氷に取り込まれるメカニズム。(A)従来のイメージ。(B)本研究で観察された塩酸液滴の埋没。Nagashima et al. 2018 の Figure 6 より。

#### 4. 結論

本研究では塩化水素ガスが氷の表面に与える影響について調べた。約 1%の水蒸気、0.1%の塩化水素ガス、99%の窒素ガスの混合雰囲気の中で氷を気相成長させ、氷表面をオングストロームレベルの高さ分解能を持つレーザー共焦点微分干渉顕微鏡で観察したところ以下のことがわかった。

1. 塩化水素ガスの存在は氷点下の氷表面に液体層の出現を促進する。氷ベール面に比べ、高指数面では液体層の核形成頻度が高い。
2. 塩化水素ガスによって誘発される液体層は水ではなく、塩化水素ガスの溶解によって塩酸液滴となっている。塩酸液滴は融点が氷温度になるまで塩酸濃度が上昇して氷と塩酸液滴は平衡となるため、塩酸液滴は実験セルの最低温度である $-20^{\circ}\text{C}$ でも安定に存在した。
3. 過飽和水蒸気中では塩酸液滴から氷が優先的に成長するため、塩酸液滴が氷内部に埋め込まれてしまうことがわかった。2.で述べたように氷と塩酸液滴は平衡であるため氷内部でも長時間（少なくとも1時間以上）安定に存在し、氷を蒸発させると塩酸液滴は氷内部から再出現した。
4. 塩酸液滴の核形成頻度が高い氷高指数面における塩酸液滴の取り込み量を計算したところ、塩化物イオン濃度は0.19 atom%に達することがわかった。この値は氷に対する塩化物イオンの溶解度である0.017 atom%の10倍である。

## 5. 今後の展開

本報告書に記した研究により、氷に対して塩化水素ガスが顕著な影響を与えることが明らかになった。また、その影響として氷表面における液体層の核形成を促進しその液体層に塩化水素ガスが溶け込むこと、その塩酸液滴が氷内部に埋没することなどは、いずれも氷に取り込まれる塩化物イオンを増やすという影響である。これらの結果は酸性ガスが自然界における氷へ与える影響として今後吟味していく必要がある。ただし、問題点としてあげられるのが、例えばオゾンホールが形成する環境（ $-80 \sim -70^{\circ}\text{C}$ 、塩化水素ガス分圧： $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ ）に比べると、実験環境（ $-20^{\circ}\text{C}$ 、塩化水素ガス分圧： $10^2 \text{ Pa}$ ）はいまだ大きな隔りがあることである。

実験温度に対しては、冷却方法が制約となっている。現在の観察セルはペルチェ素子を用いて冷却しており、本報告書に記した実験後に様々な工夫によって $-20^{\circ}\text{C}$ であった観察温度を $-30^{\circ}\text{C}$ まで下げることができた。しかし、さらに低温となると根本的な改良が必要であるため、液体窒素とヒーターを組み合わせた冷却方式による観察セルを現在設計中である。

塩化水素ガス分圧に対しては、これまで塩化水素と窒素との混合ガスを購入していたため自由な濃度で行うことが難しかった。本報告書に記した実験後に、氷に対する硝酸ガスの影響を調べる実験を行っており、硝酸水溶液へ窒素ガスをバブリングして窒素ガス中に硝酸ガスを混合して観察セルに導入するという手法を初めて取り入れた（図5-1）。この手法では硝酸水溶液の濃度さえ変えれば硝酸ガスの分圧を容易にコントロールで

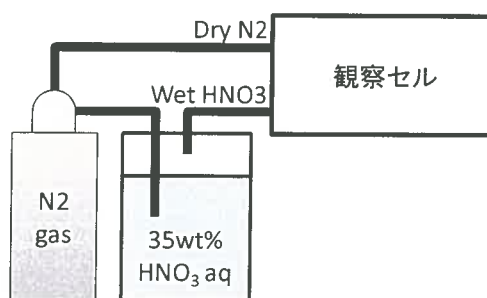


図5-1. 硝酸溶液へのバブリングによる観察セルへの硝酸ガスの導入。

きるメリットがある。この手法がうまくいっているようなので、同様に塩酸水溶液へバブリングして低濃度の塩化水素ガスの実験を試してみるつもりである。

加えて塩化水素以外のガス成分でも同様の氷に蓄積されるメカニズムが働くのであれば、氷上での化学反応を大きく変える可能性があるため再検討が急務である。例を挙げると、極域の氷で硝

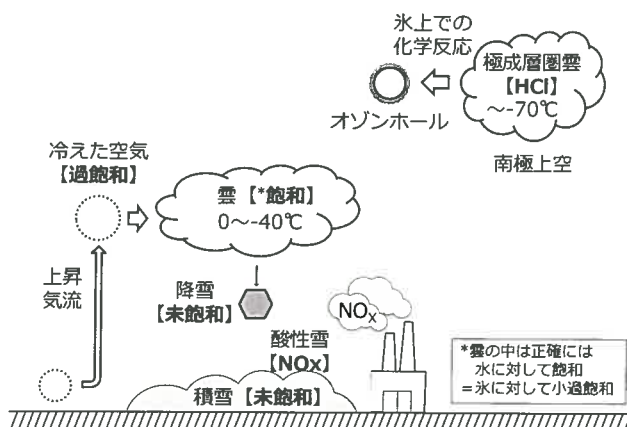


図5-2. 自然界における氷周辺環境の水蒸気量と微量成分。

酸ガスが光反応し対流圏オゾンや窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を生成する過程や、地球外に目を向ければ惑星の氷や氷衛星と大気との反応等、適用範囲は広い（図5-2）。

現在、硝酸ガスと二酸化炭素ガスを重点的に予備実験を行っており、今度とも氷表面観察から大気化学へ応用するという分野の構築に力を注ぎたいと考えている。

## 参考文献

- Asakawa, H. et al., 2015. Prism and Other High-Index Faces of Ice Crystals Exhibit Two Types of Quasi-Liquid Layers. *Crystal Growth & Design*, 15, pp.3339–3344.
- Asakawa, H. et al., 2014. Roles of Surface/Volume Diffusion in the Growth Kinetics of Elementary Spiral Steps on Ice Basal Faces Grown from Water Vapor. *Crystal Growth & Design*, 14(7), pp.3210–3220.
- Asakawa, H. et al., 2016. Two types of quasi-liquid layers on ice crystals are formed kinetically. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(7), pp.1749–1753.
- Elbaum, M., Lipson, S.G. & Dash, J.G., 1993. Optical study of surface melting on ice. *Journal of Crystal Growth*, 129(3–4), pp.491–505.
- Faraday, M., 1859. *Experimental researches in chemistry and physics*, London: Taylor & Francis.
- Huthwelker, T., Ammann, M. & Peter, T., 2006. The uptake of acidic gases on ice. *Chemical reviews*, 106(4), pp.1375–1444..
- Inomata, M. et al., 2018. Temperature Dependence of the Growth Kinetics of Elementary Spiral Steps on Ice Basal Faces Grown from Water Vapor. *Crystal Growth & Design*, 18(2), pp.786–793.
- Murata, K. et al., 2015. In situ Determination of Surface Tension-to-Shear Viscosity Ratio for Quasiliquid Layers on Ice Crystal Surfaces. *Physical Review Letters*, 115(December), p.256103.
- Murata, K. et al., 2016. Thermodynamic origin of surface melting on ice crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(44), pp.E6741–E6748.
- Nagashima, K. et al., 2016. Direct Visualization of Quasi-Liquid Layers on Ice Crystal Surfaces Induced by Hydrogen Chloride Gas. *Crystal Growth & Design*, 16(4), pp.2225–2230.
- Nagashima, K. et al., 2018. Uptake Mechanism of Atmospheric Hydrogen Chloride Gas in Ice Crystals via Hydrochloric Acid Droplets. *Crystal Growth & Design*, 18(7), pp.4117–4122.
- Sazaki, G. et al., 2010. Elementary steps at the surface of ice crystals visualized by advanced optical microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(46), pp.19702–19707.
- Sazaki, G. et al., 2012. Quasi-liquid layers on ice crystal surfaces are made up of two different phases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(4), pp.1052–5.
- Thibert, E. & Domine, F., 1997. Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(96), pp.3554–3565.