



氷の表面はなぜ濡れる？ 氷にまつわる長年の謎を解明

研究成果のポイント

- ・ 研究グループ独自の光学顕微鏡を駆使し、長年の謎であった氷の表面融解のメカニズムを解明。
- ・ これまで見逃されてきた擬似液体層^{※1}の新たな生成ルートが明らかに。

研究成果の概要

氷の表面は氷点下にあっても擬似液体層と呼ばれる非常に薄い水膜で濡れています。この現象は氷の表面融解として150年以上前から知られていますが、そのメカニズムは今なお謎に包まれています。本研究では独自の光学顕微鏡を駆使し、擬似液体層が様々な温度、水蒸気圧下でどのように生成・消失し、氷表面を濡らしているのかについて詳細な観察を行いました。その結果、従来の定説に反し、水はそれ自身の固体である氷を完全に濡らすことができないこと、それゆえ、擬似液体層は平衡状態^{※2}では安定に存在できず、蒸発してしまうことが分かりました。一方で、氷表面がある一定の氷の成長条件もしくは昇華条件を満たしたときのみ、擬似液体層が生成されることも突き止めました。この結果は、擬似液体層が水蒸気から氷へと相変化する過程（もしくはその逆）で過渡的に生み出される中間状態であることを強く示唆します。本研究結果は、長年の謎であった氷の表面融解を引き起こすメカニズムを新たに解き明かすと同時に、他の結晶表面における表面融解を理解するための普遍的枠組みを与えるものと言えます。

論文発表の概要

研究論文名：Thermodynamic origin of surface melting on ice crystals（氷結晶における表面融解の熱力学的起源）

著者：村田 憲一郎（北海道大学）、麻川 明俊（北海道大学、現：山口大学）、長嶋 剣（北海道大学）、古川 義純（北海道大学）、佐崎 元（北海道大学）

公表雑誌：米国科学アカデミー紀要

公表日：米国東部時間 2016年10月17日（月）午後3時（オンライン公開）

研究成果の概要

(背景)

「氷の表面は 0°C以下であっても薄い水膜で覆われている」という、現在、表面融解として知られるこの現象の研究の端緒は古く、電磁気学の祖であるマイケル=ファラデーにまで遡ります。それ以来多くの研究者がこの現象の解明に力を注いできましたが、150年以上経た今もなお、「氷上で凍らない」水膜が発生するメカニズムは分かっていません。最近の佐崎教授らの研究により、擬似液体層は2種類存在し、両者共に過飽和水蒸気が氷表面に析出して生成することが明らかになりましたが、これらの結果はこれまで考えられてきた「氷表面が自発的に融解してその上を均一に濡らす」という表面融解の古典的描像とは全く異なるものであり、従来の理論モデルの再構築が望まれていました。

(研究手法)

オリンパス株式会社と共同開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡^{※3}と呼ばれる独自の光学顕微鏡を用いて実験を行いました。この顕微鏡の高さ方向の分解能は1原子・分子レベルに達しており、氷結晶上の擬似液体層そのものを、さらにはその表面の揺らぎ(さざ波)さえも可視化することができます。本研究では、融点直下の様々な温度、水蒸気圧下において氷表面の直接観察を行い、その観察結果に基づいた表面融解の新しい理論モデルを構築しました。

(研究成果)

これまで村田助教らの研究グループは、擬似液体層には水と油のように互いに混じり合わない2種類の液体状態が存在すると考えてきました。しかし今回の研究により、擬似液体層は、ただ一つしか存在せず、温度、水蒸気圧に応じてその濡れ状態^{※4}を変化させることが分かりました(図1, 図2)。さらに、温度と水蒸気圧を調節し氷表面を平衡状態に近づけると、擬似液体層が自発的に撥水^{※5}することを発見しました(図3)。このことは、平衡状態及びその近傍では氷の親水性が大きく低下し、擬似液体層は薄膜として氷を完全には濡らすことができず、結露のごとく液滴状になってしまうことを意味します。

一般に自然は表面を好みません。なぜなら表面はその物質の原子、分子が結合する相手を失った高エネルギー状態であるからです。例えば、空気中のシャボン玉はその表面積を最小にしようと自ずと丸くなります。擬似液体層が液滴状に濡れた場合、氷表面上には氷-空気、擬似液体層-空気、氷-擬似液体層という3種類の表面(界面)が露出します。それゆえ、この不安定な高エネルギー状態を解消すべく擬似液体層は蒸発してしまい、最終的に乾いた裸の氷表面が現れることとなります(図2)。この「擬似液体層は平衡状態では存在できない」という結果は、従来の表面融解の解釈と相反するものですが、擬似液体層で濡れた氷表面と乾いた氷表面のエネルギー状態の比較から自然に導かれます。しかし、「水と氷は同一物質の液体と固体であり、またそれらの構造的類似性から、水は氷表面を完全に濡らすであろう」という仮説のもと、これまで見逃されてきました。

一方で研究グループは、平衡状態ではなく氷表面がある一定の氷の成長条件(過飽和水蒸気圧下)もしくは昇華条件(未飽和水蒸気圧下)におかれたときに擬似液体層が生成することを突き止めました。この結果は、擬似液体層が水蒸気から氷へと相変化する過程(もしくはその逆)で過渡的に生成する中間相であることを強く示唆します。この非平衡領域(氷の成長・昇華領域)における新しい擬似液体層の生成ルート(図4)の発見は、他の結晶表面における擬似液体層の探索・理解に大いに役に立つと考えられます。

(今後への期待)

氷は水と共に地球上にあまねく存在しており、氷が主役となる自然現象は枚挙に暇がありません。特に氷の表面融解は、雪玉作りから氷上の潤滑、凍上現象、雪の形態変化、オゾンホール生成プロセス、雷雲での電気の発生機構など、私たちにとって身近な様々な自然現象に深く関与しています。今回の研究により表面融解のメカニズムが明らかになったことで、これらの現象の基礎的理解がより深まるものと予想されます。また、表面融解自体は氷だけではなく金属、半導体を含む他の様々な物質の結晶表面でも起こる普遍的な現象と言われています。したがって、今回の研究成果は物性物理学にとどまらず、材料科学、地球環境科学をはじめとする幅広い研究分野に大きなインパクトを与えることが期待されます。

お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学低温科学研究所 助教 村田 憲一郎（むらた けんいちろう）
TEL：011-706-5466 E-mail：murata@lowtem.hokudai.ac.jp
ホームページ：http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/

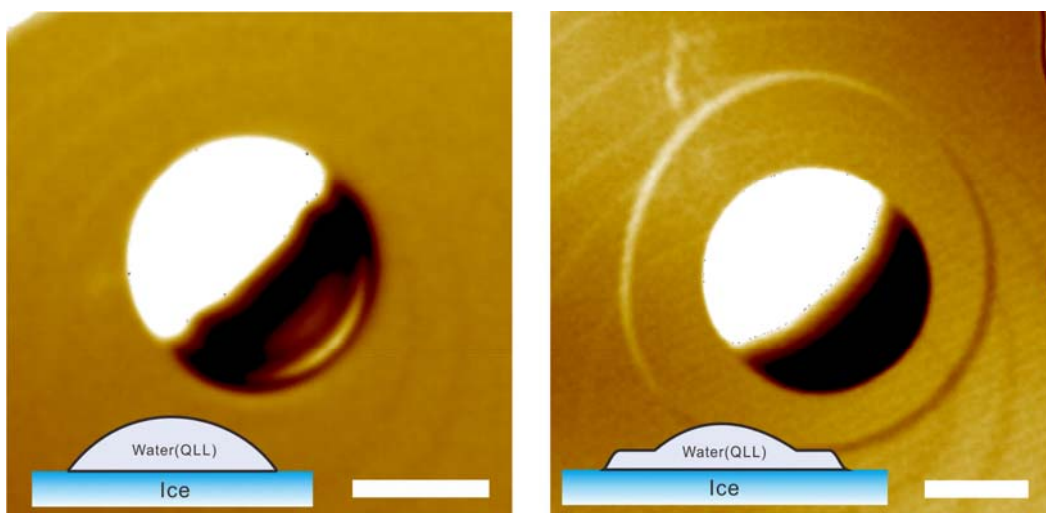


図1：レーザー共焦点微分干渉顕微鏡で可視化された擬似液体層の2種類の濡れ形態
(左) 部分濡れ，(右) 準部分濡れ（単位は秒，スケールバーは20 μm）

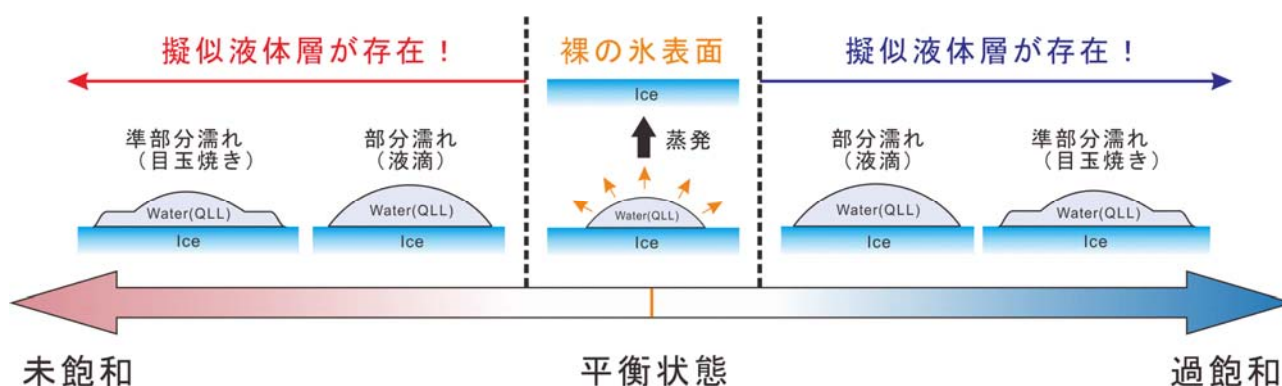


図2：本研究で明らかにした氷表面上での擬似液体層の濡れ形態と生成・消失条件の概略図

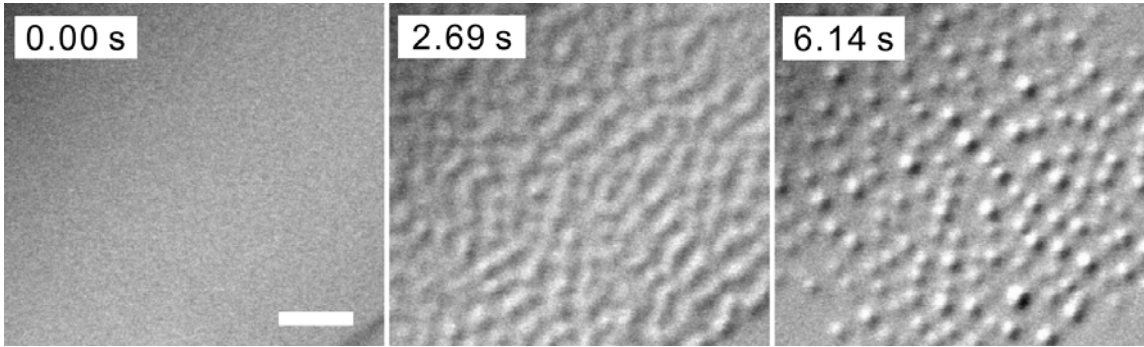


図 3：氷上で薄膜化した擬似液体層の撥水過程。スタート時（0 秒）の氷表面は擬似液体層で完全に覆われているが、撥水によりおよそ 6 秒後には液滴状に変化している。（単位は秒，スケールバーは $10\ \mu\text{m}$ ）

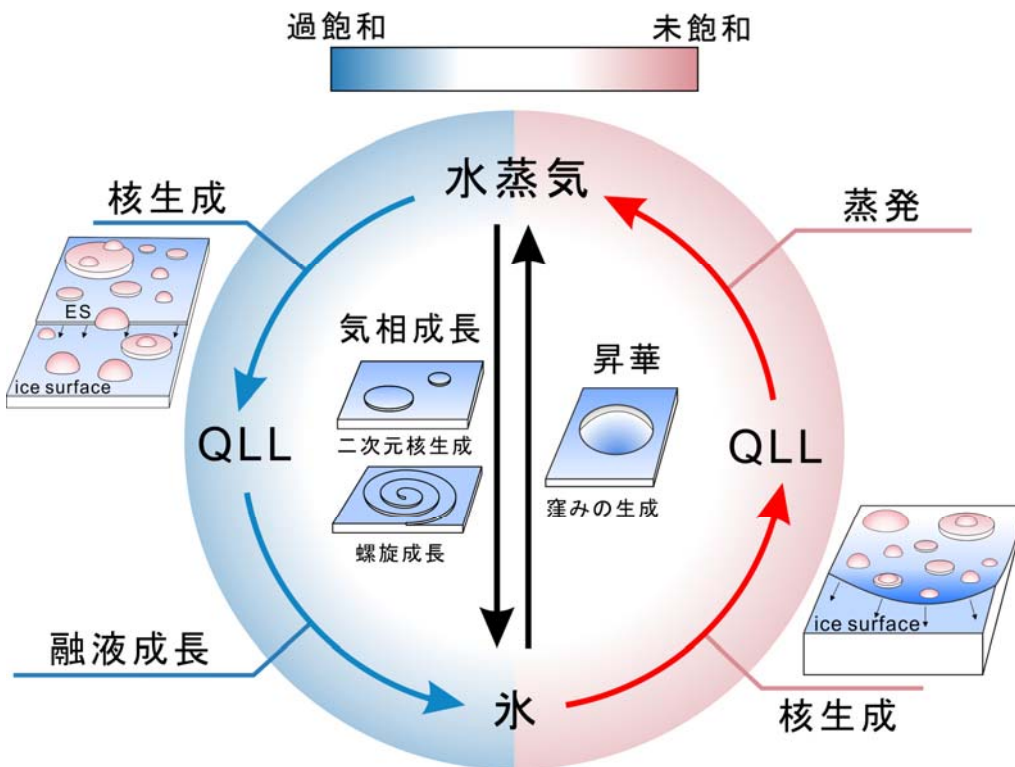


図 4：本研究で提案した擬似液体層の生成過程における新しい熱力学的ルートの模式図。QLL は擬似液体層 (quasi-liquid layer) を指す。

【用語解説】

※1 擬似液体層：表面融解により生じた氷表面を覆う極薄の水膜を指す。近年の村田助教らの研究から、その厚みは $10\ \text{nm}$ 程度であることが分かっている。この水膜はより氷に近い構造を持つ水であると予想されているため、通常の水と区別するために「擬似液体層」と呼ばれている。

※2 平衡状態：ここでは氷表面がある一定温度，かつその温度での氷の平衡蒸気圧に保たれている状態を指す。この状態では氷は成長も昇華もしない。

※3 レーザー共焦点微分干渉顕微鏡：微分干渉顕微鏡は試料表面の高さ変化を光の干渉を利用して明暗のコントラストに変換する。レーザー共焦点顕微鏡はピンホールと共に光源としてレーザーを用いることでノイズ光を大幅に除去し，観察像を鮮明にする。レーザー共焦点微分干渉顕微鏡は，この2つの顕微法を組み合わせ，さらに様々な改良を加えた独自の光学顕微鏡で，1分子レベルの段差を可視化する非常に高い分解能を実現する。

※4 濡れ状態：本研究では，結露のように氷表面上に液滴を形成する「部分濡れ」と，薄膜化して完全に濡れた液体層の上に液滴を形成する（目玉焼き様），いわば自分自身の液膜を濡らさない「準部分濡れ」の2種類を指す。

※5 撥水：薄膜化し完全に濡れた状態から部分濡れへの状態変化。ここでは特に，氷が擬似液体層を弾く過程を意味する。この過程では薄膜状態が界面の熱揺らぎにより不安定になり，破れる様子が確認できる。