

Press Release

令和2年8月7日

東北大学金属材料研究所
北海道大学低温科学研究所
産業技術総合研究所
東京大学大学院総合文化研究科

水/高圧氷の界面に“新しい水”を発見！ 水の奇妙な物性の謎に迫る画期的な成果

【発表のポイント】

- 高圧下で水が凍ってできる氷の表面にこれまで知られていなかった水を発見。
- 新しい水は通常の水とは混ざり合わず、異なる構造を持ち高密度であることを確認。
- 水の異常物性を説明する“二種類の水”仮説を検証する新たな道を示すだけでなく、機能性材料の生成過程や太陽系天体内部の氷形成過程の解明に貢献する画期的な成果。

【概要】

水は、ありふれた存在ですが、特異な物性を示す奇妙な液体であり、多くの自然現象を支配しています。東北大学金属材料研究所の新家寛正助教、宇田聡教授と北海道大学低温科学研究所、木村勇氣准教授、産業技術総合研究所環境創生研究部門の灘浩樹主任研究員と東京大学大学院総合文化研究科先進科学研究機構の羽馬哲也准教授を中心とする研究グループは、室温 -20°C に保たれた低温室内で水に高圧を加えることで結晶化する氷 III を観察し、成長・融解する氷と水の界面に通常の水とは異なる未発見の新しい水の層が形成されることを見出しました。さらに、氷表面を濡らす新しい水の濡れ性と表面パターンから、新しい水の密度は通常の水よりも大きい上に、通常の水とは混ざり合わず、構造が異なることが示唆されました。この成果は、長年に渡る大きな謎である水の特異な物性を説明する“構造の異なる二種類の水の存在”仮説の検証に道を拓くものです。

本成果は、アメリカ化学会が発行する *The Journal of Physical Chemistry Letters* に7月24日（金）付でオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

○研究背景

水は私たちの生活する地球に普遍的に存在する物質であり、その性質が多くの自然現象を支配します。そのため、水の性質を理解することは極めて重要です。水の結晶としての形態である氷の表面は私たちの想像を超える奇妙な現象が起こる舞台として知られています。例えば、水が凍る0°C(凝固点)以下の温度でも氷表面はわずかに融けて液体層を形成します。雪だるまを作ったり、雪合戦をしたりできるのは、この表面の液体層のおかげです。さらに、地球の気候を大きく左右する化学反応の場にもなっていると考えられています。このように、氷表面は多くの身近な現象に関わっているため、これまでに多くの水蒸気/氷界面の研究が行われており、その重要性が一般にも認識されるようになってきました。その一方で、水と氷の界面に関する研究は、水蒸気/氷界面と同じように重要であるにも関わらず、ほとんど進んでいませんでした。そこで、本研究グループは、アンビル型高压発生装置^{*1}を用いて水に圧力をかけることで、水中で高压氷を生成し、その表面を光学顕微鏡によりその場観察することで水/高压氷界面で起こる動的現象の調査を試みました。

○成果の内容

研究グループは、-20°C、248MPaという低温高压環境下で生成する、氷 III^{*2}と呼ばれる高压氷を研究対象としました。北海道大学低温科学研究所にある低温室内(-20°C)にアンビル型高压発生装置^{*1}と観察用の偏光顕微鏡^{*3}を設置し、水の加圧・減圧によって誘起される氷 III の成長・融解の過程を顕微鏡でその場観察しました(図 1)。加圧により成長する氷 III と水の界面には周囲の水とは異なる流動性を持つ液体の膜が形成し、また、減圧により融解する氷の界面には、やはり周囲の水とは異なる微小な液滴が形成することが分かりました。これは、水/氷 III 界面にこれまで知られていなかった新しい水が存在する可能性を示しています。

膜状の新しい水は所々に穴が開いており、氷の成長と共に揺らぐ様子が観察されました。一方、融ける時に現れる新しい水の液滴は、出現後活発に氷表面を動き回り、明確な流動性を示しました。氷表面上の液滴の濡れ角から、新しい水は周囲の水と比較して高密度であることが示唆されました。また、その水は氷 III に近い構造をとることが産業技術総合研究所で実施した分子動力学法による計算機シミュレーションにより示唆されました。

さらに、新しい水は、加圧による氷の成長時に均質な液膜としても存在し、氷表面を均質に覆っていた液膜は加圧を止めると不均質化し、迷路のような形態を示すことが分かりました(図 2)。この迷路のような模様は、両連続的パターンと呼ばれ、本来互いに混ざり合わない異なる2つの流体が、なんらかの条件により混ざり合った状態から2つの流体に分かれる際に一般的にみられるパターンです。このことは、新しい水と通常の水は混ざり合わないことを示しており、これらの水は互いに構造が異なることを示唆しています。

従来、水と氷の界面では、水の構造がナノメートルオーダーの厚みで氷から水へと連続的に変化しているとする描像が通説でした。本研究ではその通説を覆し、氷表面には通常の水に対し明確な界面を形成する高密度の液体がマイクロメートルスケールの厚みで存在していると

する新しい水/氷界面の描像を明らかにしました。

また、研究グループは常温高圧条件(25°C、954MPa)で結晶化する氷 VI^{※4}と水の界面にも高密度な新しい水が生成することを、レーザー干渉計^{※5}を搭載した特殊な顕微鏡を駆使することで明らかにしました。これは、水/高圧氷界面での高密度水形成の普遍性を示唆しています。

私たちの知る水とは異なる構造を持つ水の存在は、水の特異物性を説明するために古くから議論されてきました。しかし、その決定的な証拠となる“水が互いに異なる構造の二種類の水に分かれる様子”、すなわち、水の液-液相分離の直接観察は成されていませんでした。これは、理論的に予測される水の液-液臨界点^{※6}が実験的に到達不可能な深い過冷却条件にあるためです。これに対し、本研究では水/高圧氷界面で、通常の水と構造の異なる新しい水とに分かれている様子を実験可能な条件下で直接観察することに成功し、“構造の異なる水”の実験的研究における閉塞した状況に新たな道を示しました。

○意義・課題・展望

水が、水蒸気・液体の水・氷間でみせる形態の変化は、私たちの住む地球の自然現象を大きく左右します。そのため、水の性質を明らかにすることは極めて重要です。本研究成果により、水の隠れた性質のひとつが新たに明らかとなりました。本研究における“新しい水”の発見は、私たちがこれまで理解できなかった水に関わる重要な自然現象の解明だけでなく、未だ謎に包まれた奇妙な液体である水の物性解明にも貢献することが期待されます。また、水からの氷の成長は、融液からの結晶成長であり、本研究の成果は、融液からの機能性材料形成の素過程解明に役立つことが期待されます。更には、太陽系天体内部に存在する氷は高圧状態で形成するため、今回の発見は天体の形成過程の解明にも役立つと期待されます。

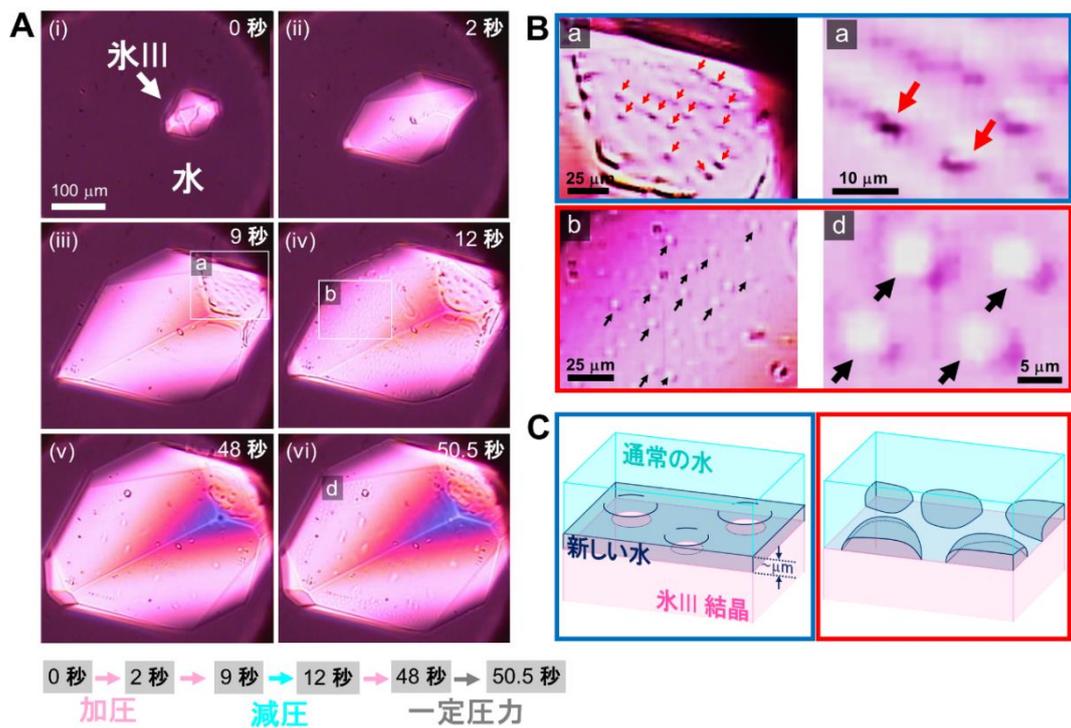


図1: 水/氷 III 界面に形成する新しい水の偏光顕微鏡その場観察像。A: 加圧・減圧により水中で成長・融解する氷 III 結晶。B: 氷 III 表面の拡大像。画像 a,b,d は図 A 中の四角 a,b,及び記号 d 近傍の拡大像。C: 観察された新しい液体の形状の模式図。図中の青及び赤の四角で示された模式図はそれぞれ、図 B 中青及び赤の四角で示された観察像の液体形状に対応している。

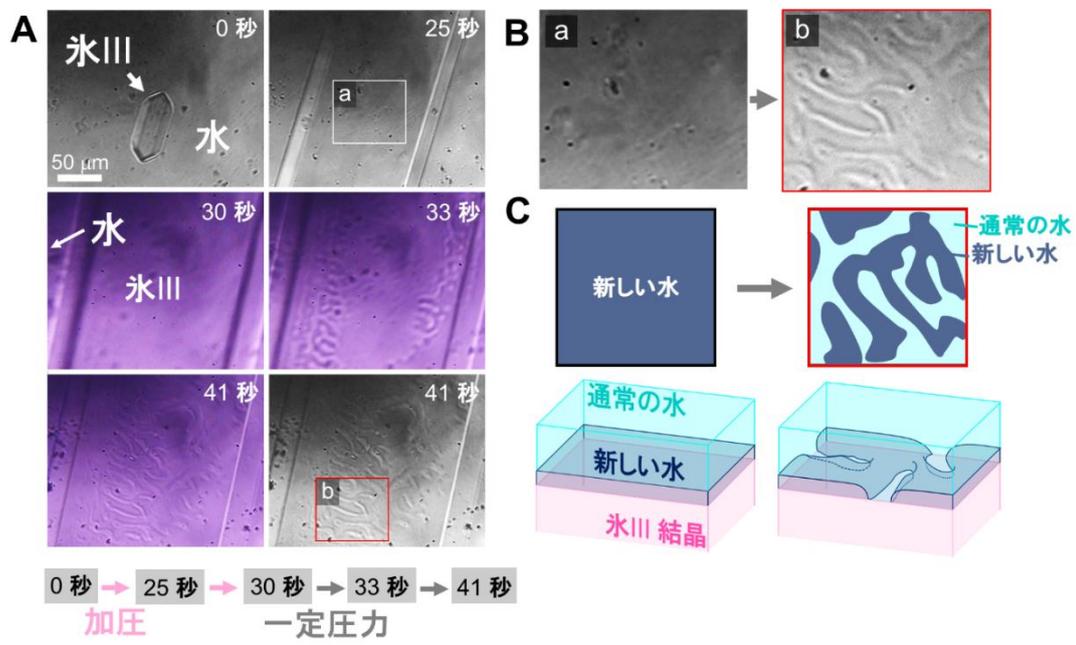


図2: 水/氷 III 界面に形成する新しい水の層の均質な形態から両連続的な形態への発展。A: 水中で成長する氷 III の顕微鏡像。B: 水/氷 III 界面の拡大像。画像 a,b は図 A 中の四角 a,b に対応している。C: 新しい水の形態の模式図。左右の図は、図 B 中の画像 a と b に対応している。

○発表論文

雑誌名: *The Journal of Physical Chemistry Letters*

英文タイトル: High-Density Liquid Water at a Water–Ice Interface

全著者: H. Niinomi, T. Yamazaki, H. Nada, T. Hama, A. Kouchi, J. T. Okada, J. Nozawa, S. Uda, and Y. Kimura

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01907>

○専門用語解説

※1 アンビル型高圧発生装置

2 つの尖頭状に成型された硬質な物質(アンビル)の尖頭部同士を押し当てプレスすることで先頭部に高圧を発生させる装置です。硬質な物質としてダイヤモンドやサファイアなどが用いられます。実際には、ガスケットと呼ばれる小さな穴の空いた金属板内部に試料を導入し、ガスケット穴にある試料を2対のアンビルで挟み込みプレスすることで高圧状態を創り出します。本研究では、アンビル、ガスケット、試料にそれぞれサファイア、銅、水を使用しました。

※2 氷 III

氷の多形の一種です。ダイヤモンドと黒鉛の関係のように、同じ化学組成を持ちながらも異なる結晶構造をもつものを多形と言います。私たちが普段目にする氷は氷 I_hと呼ばれ、六角柱状の格子を基本構造としています。一方で、今回観察を行った低温高圧環境下(−20°C、248MPa)で生成する氷は、立方体を基本構造としており、結晶構造の異なる他の多形と区別するために、氷 III と呼ばれています。

※3 偏光顕微鏡

通常の光ではなく直線偏光を照明に使用することで、通常の顕微鏡では観察できない、観察試料の偏光及び複屈折特性を可視化できる顕微鏡です。

※4 氷 VI

今回観察を行った常温高圧環境下(25°C、954MPa)で生成する、底面が正方形の立方体を基本構造とする氷の多形の一種です。

※5 レーザー干渉計

異なる二つの光路を経たレーザー光を互いに干渉させ発生する干渉縞の変化により二つの光路中の媒質の光学的な違いを調べる計測器です。二つの光の内、一方には測定試料を配置し、もう片方をブランクとすることで、測定試料の光学的性質を反映した干渉縞を得ることができます。通常の光学顕微鏡では検知することのできない小さな屈折率差も鋭敏に検知することができます。

※6 液-液臨界面

一成分系液体における二種類の液体間の液体-液体相転移線が途切れる温度・圧力状態図上での点です。液-液相分離を示す二種類の液体は、液-液臨界点以下ではそれぞれ均質な相として明確に区別されます。その一方で、液-液臨界点を超えると二種類の液体を相として明確に区別することができなくなり、両者の構造が空間・時間ともに揺らぐ状態をとります。水の物性異常は、低温高圧環境下で水が高密度液体と低密度液体へ液-液相分離する液-液臨界点を仮定することで説明されています。

○共同研究機関および助成

本成果は、東北大学金属材料研究所の新家寛正助教、宇田聡教授、岡田純平准教授、野澤純助教、北海道大学低温科学研究所の木村勇氣准教授、山崎智也日本学術振興会特別研究員、香内晃教授、産業技術総合研究所環境創生研究部門の灘浩樹主任研究員と東京大学大学院総合文化研究科先進科学研究機構/同研究科広域科学専攻の羽馬哲也准教授との共同研究によるものです。また本研究は、北海道大学低温科学研究所共同利用・共同研究課題番号 18K001 の支援を受けて実際されました。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所
結晶材料化学研究部門 助教
新家寛正

TEL:022-215-2103

Email: h.niinomi@imr.tohoku.ac.jp

北海道大学低温科学研究所

宇宙物質科学・宇宙雪氷学グループ 准教授
木村勇氣

TEL: 011-706-7666

Email: ykimura@lowtem.hokudai.ac.jp

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
環境創生研究部門 界面化学応用研究グループ
主任研究員 灘浩樹

TEL: 029-861-8231

Email: hiroki.nada@aist.go.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email: pro-adm@imr.tohoku.ac.jp

北海道大学 総務企画部広報課 広報・渉外担当

TEL: 011-706-2162 FAX:011-706-2092

E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
広報部 報道室

TEL:029-862-6216

E-mail: hodo-ml@aist.go.jp