

シンポジウム報告

氷の物理化学に関する国際会議 (PCI 2010) 参加報告

雪氷物性分科会

氷の物理化学に関する国際会議
(International Symposium on Physics and
Chemistry of Ice : PCI 2010)

平成 22 年 9 月 5 日 (日)~9 月 10 日 (金)

北海道大学学術交流会館 (札幌)

1) 概要

(北大・内田 努, 佐崎 元, 古川義純)

氷の物理化学に関する国際会議は, 特定の学会や組織とは独立した国際会議であり, 氷をキーワードにしてさまざまな分野の研究者が一堂に会するユニークな国際会議である. この国際会議は 4~5 年に 1 回開催され, 今回の会議まで 50 年近く続いている (前回は 2006 年にドイツ・ブレンマーハーヴェンで開催された). 日本での開催は 1966 年, 1991 年の札幌大会に続き 3 回目で, 北大低温研の古川教授を chair person として実施された. 今回の会議には 23 カ国から約 200 余名の研究者が参加し, 約 180 件の研究発表がなされた (Plenary lecture : 4 件, 口頭発表 : 94 件, ポス

ター発表 : 83 件). 参加者は日本から約半数, ヨーロッパ諸国, アメリカ, カナダ, アジア諸国などから約半数の参加者があり, 所属も大学, 国立研究所, 企業など産学官の各方面からの参加があった (図 1).

今回の会議では, 以下に示すような 12 のセッションが, 毎日 2 会場でパラレルに行われた (図 2). また 2 日目と 4 日目の午後にはポスターセッションが行われ, 活発な議論が行われた (図 3). 各セッションで発表された最新情報, 気になる発表等については, 以下に参加者による報告を取りまとめた. なお今回の会議で発表された研究のプロシーディングスは, 北大出版会から近々出版される予定である.

Social program は, 初日の Registration の後, Ice Breaker が行われた. また第 2 日目の発表が終わってから, 北大ファカルティハウスにて, 北大副学長で前 Scientific Committee member の本堂先生主催による Reception が行われた. Excursion は大会 4 日目に行われ, 小樽市内散策コー



図 1 集合写真 (北大中央ローンにて)



図 2 会場概観 (北大学術交流会館)



図 3 ポスター会場 (北大学術交流会館)

ス、ピリカコタン温泉コース、開拓の村コースの 3 コースに分かれ、好天の中楽しい半日を過ごした。各コースとも夕方方にサッポロファクトリーに戻り、参加者全員でジンギスカンに舌鼓を打った。Banquet は 5 日目の夜に京王プラザホテルで行われ、Scientific Committee member や Plenary lecturer による鏡開き (図 4) や Speech などを織り交ぜながら、参加者の親交を深めた。また次回の大会が、2014 年の夏頃に米国ハノーバーで開催予定 (chair person はダートマス大学の Ian Baker 教授) であることがアナウンスされた。最終日は午前中でセッションが終了し、午後は北大博物館と北大低温科学研究所の見学ツアーが行われた。

2) Applied Physics of Ice and Snow

(北大・内田 努)

このセッションでは、雪や氷に関する様々な話題が提供された。氷のレオロジーをシンクロトン放射光で計測する研究、アンモニウム塩水溶液の凍結速度依存性に関する研究、雪の変態過程を計測する研究など、氷の物理化学の分野でも境界領域に属する興味深い報告がなされた。報告者は、近年注目されてきたナノバブルに関する研究に注目した。クラスレート生成ガスである SF_6 ナ



図 4 懇親会での鏡開き (京王プラザホテル札幌)

ノバブルを形成したところ、他のガスより有意に長期間存在し続けたことが報告された。走査型電子顕微鏡によるレプリカ観察の結果、直径 100 nm と 60 nm の 2 種類の大きさのナノバブルが観測された。赤外線分光による計測結果と合わせ、この長期安定化機構を検討した結果、気泡表面の水が構造化してガスの溶解を抑制しているものと考えられた。この研究はコンピュータ・シミュレーションの結果などとも直接比較でき、また疎水性水和のモデルとしてのクラスレート生成機構などの関連研究への広がりが期待される。

3) Bulk Properties of Ice

(北大・内田 努)

氷の塑性変形メカニズム等に関する研究が報告された。Invited speech の長岡技科大・東教授による報告は、氷の粒径増加速度に関する気泡の影響によるものであった。この種の研究は非常に難しい実験を伴うが、緻密な実験の積み重ねにより明瞭な差異が現れ、これまでの“常識”を覆す結果となった。またドイツゲッティンゲン大学の Faria, S.H. は、南極氷コアを用い塑性変形に対する氷の微細構造の影響を報告した。氷の微細構造については化学解析などから新しい情報が集積してきており、こうした情報を総合的に検討しながら実験結果を検討する必要があることが示された。

4) Chemical & Physical Processes on Ice

(産総研・田崎友衣子)

このセッションでは、水中または水表面で起こる現象に関する報告がなされた。なかでも、水を

反応場とする光反応に関する発表が多かった。Yabushita, A. (京成大) らと Hama, T. (北大) らは H_2O の光解離, Ayotte, P. (シャープブルック大, カナダ) らは HNO_3 の光分解を検討した。これらは、近年注目されている大気中での光化学を背景としており、今後も更なる研究成果が期待される。いくつかの報告では、氷と共存する不凍領域での分子過程に着目した研究結果が示された。Choi, W. (POSTECH, 韓国) らは不凍領域にトラップされた酸化鉄の光反応を考察した。Takenaka, N. (大阪府立大) らは不凍領域の pH 変化と脱窒素反応についての測定結果を報告した。いずれの場合も不凍領域における反応促進が示された。Okada, T. (東工大) らは、分析化学的な観点からのアプローチで、不凍相が共存する氷の計測化学への応用例を紹介した。Uyeda, C. (大阪大) による研究は、宇宙空間における氷の挙動の解明という立場であり、発表では、磁場の作用を受けて移動する氷の様子が示され、氷の反磁性異方性について議論した。このセッションのタイトルである“氷の化学的・物理的過程”に関する見解は、氷科学における各分野に繋がるものであり、関連する研究の今後の発展が期待されると感じた。

5) Clathrate Hydrate

(大阪大・谷 篤史)

今回の PCI2010 では、clathrate hydrate に関連するセッション数は 7 つとなり、発表数も前回に比べ大幅に増加、clathrate hydrate への関心が高まっていると感じた。会議初日に行われた Lee, H. (KAIST, 韓国) による plenary lecture では、メタンハイドレートのメタンを CO_2 で置換する「swapping process」や磁性を持つ酸素ハイドレート、イオン性分子を包接したハイドレートを利用した水素センサーなどがレビュー的に紹介され、多方面の分野において clathrate hydrate が魅力的な物質となりうることを改めて知ることができた。

分子動力学を代表とするシミュレーションによる研究発表も多く、clathrate hydrate の性質を知る上で、「計算」がますます重要になっていると感じた。例えば、Tse, J.S. (Saskatchewan 大, カナダ) らは、低温でのメタンハイドレートの熱伝

導係数の特異性は、ゲスト分子の運動が低温で抑制され、ホストとの相互作用が減少することに起因するとの報告があった。他にも、clathrate hydrate の核生成や成長、安定性などダイナミクスに関するシミュレーション (例えば、Wu, D.T. (Colorado 鉱山大, アメリカ), Nada, H. (産総研), Ikeda-Fukazawa, T. (明治大)) や振動モードなどのシミュレーション (例えば、Hiratsuka, M. (慶応大)) の報告があった。実験だけでは知り得ないミクロな動きを計算で再現することは、clathrate hydrate の性質を真に理解するための重要なツールになると思われる。

また、注目を集める水素ハイドレートに関するセッションでは、水素 THF ハイドレートにおける水素の包接量を従来の約 1 wt% から 3.4 wt% にまで高めることができるとの報告が Sugahara, T. (大阪大) らにより行われた。clathrate hydrate の水素貯蔵材としての可能性を示す重要な結果だと感じた。

より高圧で安定となる filled ice 水素ハイドレートの相転移や安定性、ホストの水分子の水素位置の対象化などに関する研究も Zhang, J. (Nanyang Technological 大, シンガポール) や Machida, S. (愛媛大) から紹介された。現在 J-PARC (大強度陽子加速器施設) で進められている高圧中性子散乱実験の結果も Okuchi, T. (岡山大) から紹介された。こうした研究は地球外にあるかもしれない clathrate hydrate や filled ice の姿を知る上で、今後注目を集めるものと思われる。

6) Computer Simulations of Ice

(産総研・灘 浩樹)

このセッションでは、氷の結晶成長、核形成、表面構造に関する古典分子動力学シミュレーション、および氷の水素結合構造、氷表面吸着分子、高圧氷物性に関する量子化学シミュレーションの発表がなされた。シミュレーションの精度、規模ともに従来と比較すると格段に上がっており、それにより氷の物理化学研究への貢献度も高まっていることが十分にうかがえる発表内容であった。氷や水は他の物質には見られない特異的な性質を数多く示すが、それらの解明に今後もコンピュータ・シミュレーションが多大な貢献をして

いくことは間違いないであろう。

7) Ice & Biology

(産総研・坂下真実)

「氷と生物学」のセッションでは、不凍タンパク質 (AFP) や不凍糖タンパク質 (AFGP) と氷との相互作用、及びそれらの応用技術の開発に関して、4 件の口頭発表が行われた。はじめに Tsuda, S. (産総研・北大) から、AFP の機能とその広範囲の応用例についての講演 (招待) があった。AFP は 0°C 以下で氷結晶表面に結合して氷の成長を阻害する機能をもつため、凍結解凍過程における食品組織の破壊を防ぐことができる。冷凍が難しいといわれる寒天ゲルにおいて、AFP の添加により解凍後の形状保持が確認された。一方で、AFP は 0°C 以上で細胞を保護する機能をもつため、受精卵の非凍結保存に有力であると考えられている。4°C における HepG2 細胞の保護に関して、単独の AFP アイソフォームよりもアイソフォーム混合物の方が有効に働くことが示された。また、企業と産総研との共同研究により、国産の魚類から安価な AFP を大量に精製する技術が確立されていることが紹介され、クラスレートハイドレートの生成防止、多孔質セラミックスフィルターの品質向上などへの応用の可能性が示された。一般講演では、Bayer-Giraldi, M. ら (ドイツ・Alfred-Wegener 研究所) が、極地の海水に生息する藻類由来の AFP について 1M の NaCl 水溶液中で活性がより高くなることを報告した。また、Budke, C. ら (ドイツ・Bielefeld 大) は、数種類の AFGP 類縁体を合成し、氷の再結晶成長抑制機能について LSW (Lifshitz, Slyozov, and Wagner) の速度式に基づいて解析した。Sakashita, M. ら (産総研) は、高圧下の顕微鏡観察と X 線回折測定により魚類由来 AFP が高圧氷の結晶成長に影響を与えることを示した。

「氷と生物学」に関連するポスター発表は、主に 9 日に行われた。数件を以下に紹介する。Nada, H. ら (産総研) は、分子動力学 (MD) シミュレーションにより AFP の疎水性残基が氷の pyramidal 面に吸着する場合がエネルギー的に最も有利であることを示した。Zepeda, S. ら (北大低温研) は、蛍光標識体を用いた蛍光観察により AFP や

AFGP が氷の結晶成長界面のどの部分に分布するかを調べた。Kondo, H. ら (産総研) は、*T. ishikariensis* 由来 AFP の結晶構造を決定し、変異体実験によって氷結晶結合面と思われる箇所について報告した。Nishimiya, Y. ら (産総研) は、III 型 AFP において活性の強い QAE アイソフォームと活性の弱い SP アイソフォームを詳細に調べ、SP アイソフォームの 1 残基を置換することで氷結晶成長の抑制機能が向上することを示した。AFP や AFGP 以外の発表として、氷核生成タンパク質 (INP) が氷の非等方的な成長に及ぼす影響を MD シミュレーションにより調べた報告 (Nada, H. ら : 産総研)、氷に含まれる Antibiotic resistant bacteria (ARB) や金属成分と極地に生息する生物との関係を DNA 解析により調べた報告 (Noda, J. ら : 酪農学園大) などがあった。

8) Ice Core & Microstructure of Snow

(北大低温研・櫻井俊光)

氷コアに関連する発表は、6 件の口頭発表、11 件ほどのポスター発表があった。その中で、Ice core セッションの参加報告では、興味深い発表 1 件を紹介する。北大低温研では、顕微ラマン分光法などを用いて氷床コアに存在する数ミクロンほどの微粒子の化学組成解析を進めているが、ドイツの研究グループにおいても、AWI (Alfred Wegener 研究所) や Göttingen 大学が中心となって、南極 EDML (東 Dronning Maud Land) 氷コアに含まれる微粒子の解析を進めている (Weikusat, C. 等)。目的は、氷コアに含まれる微粒子の化学組成および空間分布、ならびに固溶したイオンの分布について解析し、特に氷期の氷コアにみられる Cloudy bands (火山起源でない層) の成因を明らかにするものである。測定方法は、顕微ラマン分光法と、放射光 (ESRF/Grenoble) を利用した X 線回折である。顕微ラマン分光法による微粒子の化学組成解析の結果は、Cloudy bands の成因解明までは至っていないが、微粒子からのラマン散乱強度が非常に高く、Cloudy bands と Clear ice との違いは明瞭であり、Cloudy bands に硫酸カルシウム水和物塩が豊富に含まれる傾向にあることが解った。

9) Ice in Space & the Atmosphere

(原子力機構・保井みなみ)

このセッションでは、地球大気中における氷の核生成・成長に関する研究と惑星科学分野における分子雲から氷衛星までの惑星形成過程での氷の役割に関する研究が発表された。

まず、大気の水に関しては、降雨や降雪につながる雲中の氷核生成に関する研究がいくつか紹介された。Cartwright, J.H.E. ら (スペイン, グラナダ大) から、環境制御型電子顕微鏡を用いて雷雨を模擬した水蒸気から氷への成長過程のその場観察実験に関して講演があり、氷粒子同士の衝突によって生じる電荷がその後の氷核成長を促進するという結果が報告された。また、Ishizuka, S. ら (北大低温研) のレーザートラッピング法による過冷却水滴の凍結過程のその場観測実験に関する講演では、過冷却水滴の液体から固体への変化、さらに氷結晶構造の変化をレーザートラッピング法によって初めて観測に成功したという報告があった。

次に、宇宙の水に関しては、まず Arakawa, M. ら (東大理) から中性子回折実験による強誘電氷 (氷 XI) のメモリー効果が確認されたことで約 150 K 以下において氷 XI が存在可能なことが提案され、宇宙において氷 XI の存在が確認されればそれが惑星形成過程において重要な役割を果たすと報告された。また、北大・低温研の宇宙雪氷学グループから、星間分子雲中の水素原子の表面反応に関する研究報告が口頭およびポスター発表にて行われた。特に Oba, Y. らによって、水素原子と酸素分子のトンネル反応による H_2O 分子の形成と、特にその反応過程における H_2O 氷の構造を調べた結果が報告された。さらに、名古屋大学のグループや Gagnon, R.E. (NRC, カナダ) によって氷天体の形成・熱進化・表面地形のテクニクスを調べるための氷の変形実験および破壊実験の研究報告がなされた。Yasui, M. ら (原子力機構) や Shimaki, Y. (名古屋大) は、氷衛星の進化過程条件を決めるのに重要な変形強度および衝突破壊強度を明らかにするために、空隙をもった氷、そして氷・シリカ混合物の変形実験及び衝突破壊実験を行い、物理条件を決める新たな経験則を確立したと報告があった。また Gagnon からは

エンケラドスのプリューム発生メカニズムを調べるための氷の粉碎実験と、高速度ビデオカメラによるその場観察の結果が報告された。

10) Phase Transition of Ice

(原子力機構・深澤 裕)

このセッションでは、氷の相転移に関する成果が報告された。氷の相転移研究における現時点の論点が明らかになる貴重な機会となった。

招待講演は 2 件で、はじめにオハイオ大学等のグループによる Ice Binding Protein solution の研究について、Braslavsky, I. (オハイオ大, 米国) が今年 Proc. Nat. Acad. Sci. で発表した 0.5°C の superheating の話を中心に関連研究を詳述した。続いて大阪電通大から不凍タンパクと氷の結晶成長に関するモンテカルロ計算の研究が報告された。

次に、Furukawa, Y. ら (北大低温研) から「きぼう」で実施された氷結晶のパターン形成研究が報告された。省スペース、低電力という厳しい環境下で行われた干渉実験のあらましが紹介されたが、匠の技ともいえる高度なもので、非常に高い関心を集めていた。続いて防衛大の Yoshimura, Y. が塩をドーピングした高圧氷での新しい構造相転移の可能性について報告した。これは全く新しい現象で、今後、中性子構造解析で明らかになることが議論された。

2 件目の招待講演は、ドイツ・ゲッチンゲン大、ラウエランジェバン研究所 (ILL) の Sippel, C. による氷 Ic に関する中性子回折の研究報告で、続く Falenty, A. も関連する研究を紹介した。いずれも、240 K 以下で形成された氷に Ic が含まれるという Kuhs, W.F. ら (ゲッチンゲン大) が提唱する描像に関する報告で、中性子回折の時間分割測定でこれを実証した。大強度中性子の凄みを見せつける好例と感じた。次に、オハイオ州立大 Singer, S.J. のグループの Beck, C.A. が氷の相転移に関する計算研究を報告した。このグループは、水素結合と氷の相転移の理論研究で現在世界を牽引しており、講演でも氷の相転移の全容を詳述したが、高圧相の水素秩序相氷 XV (もしくは XVI) については複数の候補の中から結論を出しかねていた。続く筆者らの報告では、この 15 番目

の氷の中性子回折研究について報告したが、これは期せずして Singer グループによる構造候補の中の一つと一致し、前の講演の結論に見通しをつける形となった。こういった偶然は学会の醍醐味と感じた。他にもポスター発表で氷の相転移の重要な研究は多数報告されたが紙面の関係で割愛させていただきたい。

11) Surface Properties of Ice

(北大・佐崎 元)

このセッションではまず Sasaki, G. ら (北大低温研) が、最新の光学顕微法を用いると空気-氷界面において氷結晶の単位ステップを直接観察できること、および融点直下ではバルク液滴状と薄液層状の形状を有する二種類の疑似液体層が存在することを紹介した。続いて Schöder, S. ら (マックスプランク研究所, ドイツ) が、高エネルギー X 線の反射率を計測することで、疑似液体層に覆われた界面の電子密度分布を分子スケール解像度で決定できることを示した。Thomson, E.S. ら (エール大, 米国) は、反射光の強度により多結晶氷の結晶粒界中の液体量を定量するとともに、結晶方位を計測する方法を提案した。韓国ソウル国立大の Kang, H. は、反応性イオン散乱を用いて、ヒドロニウムイオンや水酸化物イオンが氷結晶の内部ではなく表面に局在することを明らかにした。Shultz, M.J. ら (タフツ大, 米国) は、polarization angle null タイプの和周波合成分光法により、氷表面の水素結合領域の共鳴ピークを同定できることを示した。Darvas, M. と Picaud, S. (Franche-Comte 大, フランス) は分子動力学計算によって、シュウ酸が氷上に吸着するとシュウ酸よりも水が脱離しやすくなることを確かめた。Marcotte, G. ら (Sherbrooke 大, カナダ) は、フッ酸が氷上に吸着・脱離する際に観察される赤外吸収スペクトルの変化を、第一原理分子動力学計算により明らかにした。

氷表面で進行する様々な過程を明らかにするに

は、氷表面を物理的/化学的に直接観察するための新たな手法の開発が重要となる。本セッションで紹介された光学顕微法や和周波分光法などは、ごく近年利用が可能となった新技術であり、今後のブレークスルーを期待したい。また、観察結果を検証するための計算技術の発展も、両輪として不可欠であり、今後いっそうの発展に期待したい。

12) Stable & Metastable Phases of Ice

(産総研・竹谷 敏)

このセッションに関連するテーマで、Mishima, O. (物材機構) による基調講演があった。講演では、水蒸気の蒸着や、水の超急冷で生成される低密度アモルファス氷 (LDA) とは異なる高密度アモルファス氷 (HDA) に関して、発見者自らが、最初の発見から現在に至るまでの研究の過程を、その時々アイデアを含めて紹介した。一連の研究を理解するだけでなく、研究を行っていく指針を示すもので、非常に参考になる内容であった。研究発表では、Winkel, K. (Innsbruck 大) らにより、HDA の示差走査熱量計を用いた研究結果、Belosludov, R. (東北大) らにより、これらアモルファス氷に関する理論計算の結果が報告された。

招待講演では、Loveday, J.S. (Edinburgh 大) らにより、2 GPa 以上の室温で生じる氷 VII、およびその低温相で水素が秩序化した氷 VIII に関するレビューと、最近の中性子線回折を用いた 25 GPa までの圧力での結晶の変化が紹介された。また、Iitaka, T. (理研) により、低温で氷 Ih の水素が秩序化した強誘電性氷水の安定性に関する第一原理計算による検証結果について報告された。

これら、水分子や水分子中の水素原子の秩序化に関するメカニズムは、水の固体相の物性や相転移のより深い理解に必要であるが、まだまだ不明な点が多く、今後の更なる研究の必要性を感じた。

(2010 年 10 月 19 日受付)