



Title	四季のカガク 冬 雪に秘められた科学に迫る
Author(s)	古川, 義純
Citation	化学, 70(1), 42-45
Issue Date	2015
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/66232
Type	article
File Information	kagaku2015-1.pdf



[Instructions for use](#)

雪に秘められた 科学に迫る

古川義純

誰もが思い浮かべる冬の風物詩の代表「雪」。一口に「雪」といっても、実際には空からひらひらと舞い落ちる雪の結晶、それが降り積もった積雪、そして積雪が積み重なってできた氷河や南極の水床など、そのイメージは人によってまちまちである。しかし、そのようにさまざまな形態をもつ「雪」も、そのはじまりは空高くにある雲のなかでつくられる「雪の結晶」である。ここでは、その「はじまりの雪」にスポットを当て、その特性や最新の研究成果を“冬のカガク”としてご披露することにしよう。

雪の結晶を創りだす駆動力

雪の結晶は、上空の雲のなかで水蒸気からの気相成長によって生成される。その外形は厳密な対称性を保ち、温度や過飽和度などの成長条件によってさまざまなパターンが生みだされる。典型的な天然の結晶の写真を図1に示す。図1(c)のようなよく発達した樹枝状結晶を見ても、枝の1本1本がその内部構造まで含めて驚くほどの対称性を保っている。

雪の融点は、いうまでもなく0°Cである。実際、雪の結晶が成長する雲の温度は、どんなに低くとも-40°C程度なので、

雪の結晶は融点にきわめて近い温度で成長していることになる。このような温度環境で成長する結晶は、半導体や金属結晶の融液成長の場合では実現されているが、気相から成長する場合はほかにはあまり例がない。すなわち、雪は今にも溶けださんばかりの灼熱の環境におかれている物質なのである。そして、このことが雪の結晶成長の駆動力や千差万別な形態変化の源泉になっている。

では、最初に雪の結晶成長の駆動力を見てみよう。これは、雪の結晶が上空の過冷却雲（直径10 μ m程度の過冷却水滴で構成された雲）のなかで生成されることに深く関連する。図2はH₂Oの三重点近傍での相図であるが、三重点から低温側では氷I_hと水蒸気のあいだの平衡曲線が2本描かれていることに注目しよう。実線は0°C以下での氷と水蒸気の平衡蒸気圧曲線、破線はこの温度での準安定相である過冷却水と水蒸気との平衡蒸気圧曲線を示す¹⁾。過冷却雲中には過冷却水滴が膨大に存在するため、そのなかの大气は破線で示される飽和状態にある。ここに雪の結晶が存在すると、実線で示す氷の平衡蒸気圧は破線より低いので、結晶は過飽和状態に晒されていることになる。すなわち、過冷却雲のなかでは水蒸気からまず過冷却水滴が発生し、それをもとに雪の結晶が成長する。この段階的なプロセスにより、雪の結晶は常に高い過飽和度に置かれるので、その急激な成長が実現される。このような過程が存在せず、直接水蒸気から雪の結晶が生成する場合、まわりの大气はその成長に求められる十分な過飽和度を達成することが難しくなる。その結果、雪の結晶の成長速度は極端に遅くなってしまい、われわれが経験するような大量の降雪や積雪も期待できないであろう。

このような過程は、「不安定相から安定相への相転移は、直接安定相が出現するよりも準安定相を経由したほうが有利

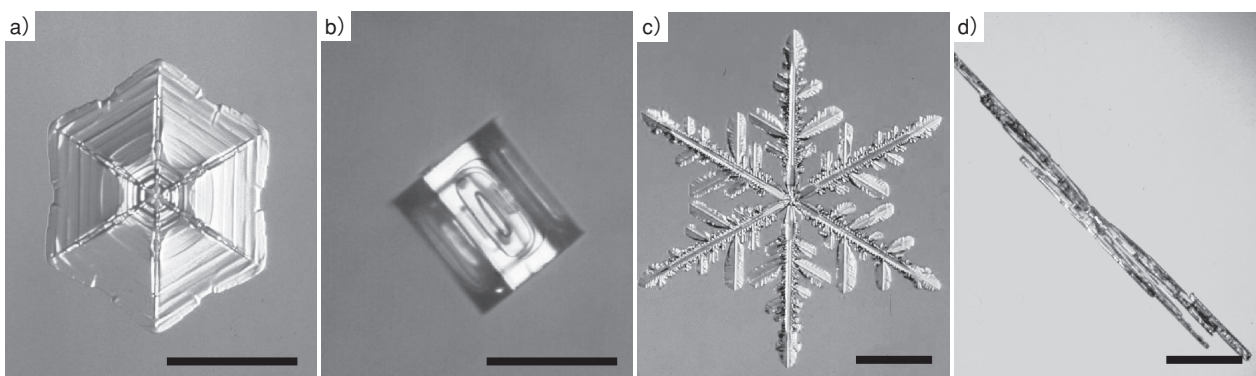


図1 天然の雪の結晶の写真

a) 六角板, b) 六角柱, c) 樹枝状結晶, d) 針状結晶. スケールバーの長さはそれぞれ0.5 mm.

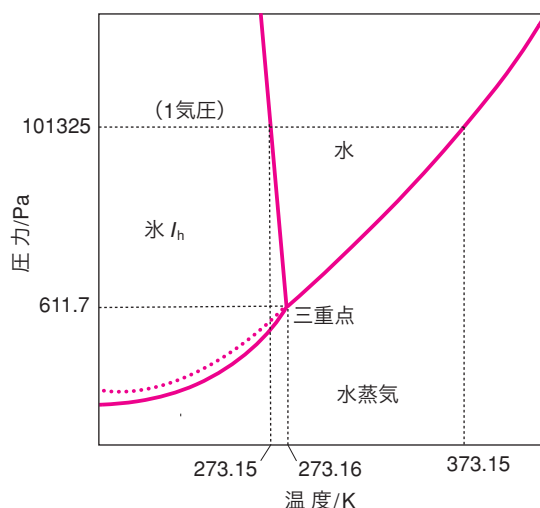


図2 水 (H₂O) の三重点近傍での相図

結晶と気相のあいだの平衡曲線は、氷に対する飽和蒸気圧 (実線) と過冷却水に対する飽和蒸気圧 (破線) を示す。

である」という非平衡熱力学の普遍的な原理として知られており、「オストワルドの段階則」と呼ばれる。雪の結晶の生成にも、このような物理の原理が重要な役割を果たしているのである²⁾。

“雪の結晶形は千差万別”が意味するもの

「雪の結晶形は千差万別」——これは雪の結晶を語るときにしばしば使われるフレーズである。しかし、これは雪の結晶形が完全に自由にランダムに決まるということの意味するのではない。世界ではじめて人工雪の作製に成功した物理学者の中谷宇吉郎 (1900-1962) は、雪の結晶形が温度と水蒸気量によってどのように変化するかを示す有名な「中谷ダイアグラム」を提案した³⁾。このダイアグラムは、成長条件が決めればその結晶形も特定できることを明確に示している。逆に、地上で雪の結晶を観察すると、その形から上空の雲のなかの気象条件が推定できることを意味しており、このことは中谷の遺した「雪は天から送られた手紙である」という有名な言葉に反映されている。

では、雪の結晶形はなぜ千差万別といわれるのか？ それは、雪の結晶が上空から地上まで落下するあいだにさまざまな気象条件、すなわち成長条件の変化に晒されることに起因する。一つひとつの結晶でその成長条件は異なるのである。このため、雪の結晶がもたらす「手紙」を正確に読み取るには、結晶形が変化するしくみを正しく理解しなければならない。結晶の成長は、先に述べた温度や過飽和度だけではなく、結

晶周囲の空気の流れや不純物の効果、さらには結晶のもつ特性にも依存し、きわめて複雑である。雪の結晶形を理解するには、これらの個々の条件が雪結晶の成長機構や形にいかに関連するのを読み解いていく必要があるのだ。

雪の結晶形の決まるしくみは複雑だが、中谷ダイアグラムの示す温度と過飽和度の条件による形の変化を見てみよう。図3は、中谷ダイアグラムから結晶形の変化の特徴を抜きだしたもので、二つの特徴的な変化があることを示している。まず一つ目の特徴は、温度の低下とともに結晶形が六角板、六角柱、六角板、そして再び六角柱の順に変化するといふもので、形の癖の変化という意味で“晶癖変化”と呼ばれる (図3上の横矢印)。二つ目は、過飽和度の増加に伴って六角板や六角柱などの多面体結晶から次第に複雑な樹枝状結晶や針状結晶へと変化するといふ特徴である。すなわち、結晶形が相似形を保って成長する安定成長から、時間とともに発展する不安定成長への変化という意味で“形態不安定化”と呼ばれる (図3右の縦矢印)。この二つの特徴的な形の変化のしくみを理解することが、雪の結晶形を理解することにほかならない。

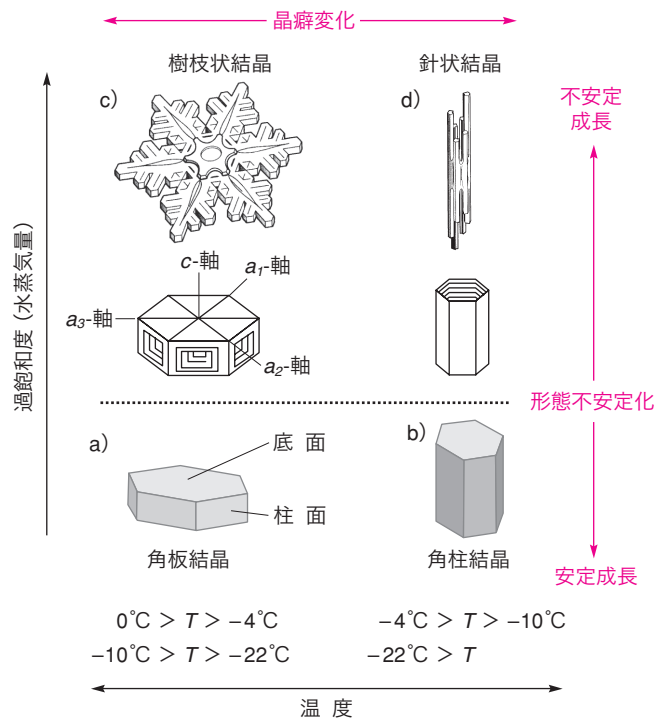
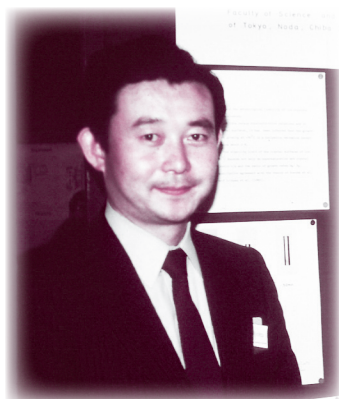


図3 雪結晶の形の変化の特徴をまとめたダイアグラム
図中の (a)~(d) は、それぞれ図1の写真に示した結晶に対応する。

晶癖変化と氷の表面融解

雪結晶は灼熱状態にあることにもどろう。この条件は、結晶の表面状態にも大きな影響を及ぼしている。氷結晶内部では多数の水分子が水素結合をつかって規則正しく空間に配列しているが、結晶表面ではこの結合が断ち切られている。このため、結晶表面にある水分子は、結晶内部にあるものよりも束縛が弱く、熱振動も激しい。結晶の融解とは、分子が格子の束縛を離れて自由に動き回れるようになることだが、結晶表面にある分子は融点より低い温度でこのような状況に陥ると考えられる。すなわち結晶表面には、融点以下であっても薄い液状の層が存在しうる。この現象を最初に指摘したのはかのマイケル・ファラデー（1791-1867）である。彼は1850年のイギリス王立協会における金曜講演で、氷の塊どうしを接触させておくと互いに固着するのはなぜかという問題に対し、「氷の表面は融点以下でも濡れているはず」と考えた⁴⁾。この現象は表面融解と呼ばれ、水はその最も典型的な結晶として知られているが、実際にはどのような結晶でも普遍的に起こりうる現象である。この液体層は結晶表面のみに局在するため、通常の融液とは異なる物理特性をもつと考えられることから、しばしば擬似液体層とも呼ばれる。

実は、雪の晶癖変化はこの表面融解と密接に関連する。最初にこのことを理論的に提唱したのが北海道大学の黒田登志雄（1944-1991）で、ファラデーの指摘から130年後の1980年代初頭のことであった^{5,6)}。彼は、擬似液体層で覆われた結晶表面での自由エネルギーの優位性から、擬似液体層の厚みの温度依存性を推定した。さらに、面方位によってもその厚みが異なり、これに伴って結晶の成長速度も面方位に依存して大きく異なることを指摘し、晶癖変化にエレガントな説明を与えた。



黒田登志雄 (1944-1991)

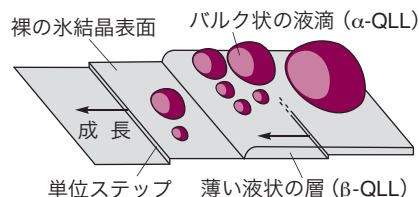
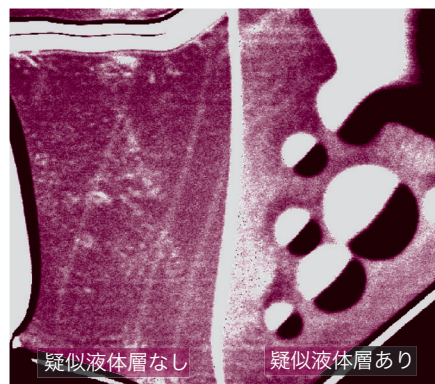


図4 微分干渉と共焦点を組み合わせた特別な光学顕微鏡で観察した氷結晶表面とその模式図¹⁰⁾
左半分は擬似液体層のない裸の表面、右半分は二つのタイプの擬似液体層で覆われた表面。

雪の結晶表面に実際に擬似液体層が存在することは、その後さまざまな手法によって確認されており、疑いの余地はない⁷⁾。一方で、融点近傍で結晶の表面を観察することは一般にはきわめて困難である。このため、擬似液体層の微視的な構造や動的特性などは最近までほとんど明らかにされず、黒田のモデルの検証も十分とはいえない状況であった。しかし最近になり、氷結晶表面での擬似液体層の動的挙動を分子分解能でその場観察することが可能になってきた^{8,9)}。新たに開発された顕微鏡により捉えられた氷表面のスナップショットとその模式図を図4に示す¹⁰⁾。写真の左半分は擬似液体層が存在しない裸の表面で、水分子1個分の高さ(0.37 nm)をもつ段差(単位ステップと呼ぶ)までが明瞭に観察されている⁸⁾。一方、右半分は液体で覆われているように見えるが、これこそが世界ではじめて可視化された擬似液体層である。この観察結果は、擬似液体層は決して一様な厚さで表面を覆っているのではなく、二つの異なる特徴をもつ層で構成されることを明らかにした。すなわち、表面に薄い膜状に広がる層(β-QLL)と、液滴を置いたような丸い形状をした層(α-QLL)が存在し、両者は混じり合わない。一様な厚みをもつという擬似液体層に対する従来のイメージが根底から覆われたのである。今、氷表面の擬似液体層のダイナミックな挙動や物理特性が徐々に明らかになりつつある。黒田が提案し

た雪の晶癖変化のしくみも、今後大幅に書き換えられる可能性もでてきた。われわれを魅了する雪の晶癖の謎も解き明かされる日が近いかもしれない。

雪の結晶の対称性はなぜ保たれるのか

もう一つの変化軸である形態不安定化についても言及しよう。これは、大気中で成長する雪結晶が水蒸気の吸い込み口であるため、その周囲には水蒸気の拡散場が生じることに関連している。拡散場の濃度分布は、三次元同心状のようになるため、そのなかに雪の結晶といった六角板や六角柱の多面体結晶が存在すると、角や稜の部分は濃度の高い領域に突き出す。つまり、結晶の角や稜は水蒸気が流れ込みやすくなり、面の中心部よりも速く成長して前方に突出しやすくなる。したがって、ある臨界の過飽和度を超えると結晶の外形は不安定化し、成長とともにより複雑な形状へと発展を遂げるのである。

ところで、もう一度冒頭に示した雪結晶の写真を見てみよう。見事に発達した樹枝状結晶から任意に2本の枝を切りだして並べてみても、ほとんど区別がつかない。一方、中谷による人工雪の写真(図5)を見ると、天然の結晶に較べて枝の長さはまちまちで対称性もそれほどよくない³⁾。なぜこのような違いが生じるのだろうか。人工雪は結晶が細い糸などに固定されているため、結晶周囲の空気の流れに偏りが生じ、水蒸気の供給にも偏りがでるためと説明される。だが、天然の結晶であっても、雲のなかを落下しているのだから結晶のまわりには必ず空気の流れが存在する。最後に、この興味深い矛盾について、謎解きをしておこう。

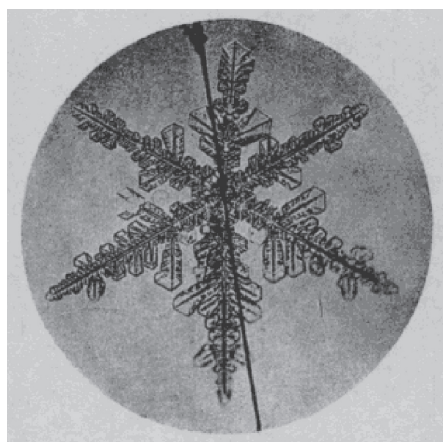


図5 中谷宇吉郎による人工雪結晶³⁾
ウサギの毛の上に成長している。

↑
空気の
流れ

結晶の枝分かれは、結晶の成長とともに枝の先端で起こる。天然の結晶に見られる対称性は、先端での枝分かれがすべての枝で一斉に起きなければならないことを示唆している。結晶周囲の空気の流れは、拡散場を変形させ、結晶形に重大な影響を与えることは確かである。しかし、人工雪と決定的に異なるのは、天然雪は最大抵抗面を落下方向に向けて水平面内で回転しながら、桜の花びらのようにひらひらと舞い落ちることである。このような運動によって、雪の結晶の6本の枝の先端では、局所的な空気の流れも含めてきわめて均等な成長条件が実現されており、これが枝分かれを同期させている。すなわち、雪の結晶形は、成長条件に対して決定論的に決まるものであり、フラクタルパターンのような確率論的なゆらぎは存在しない。落下運動もまた、結晶の形を決める重要な条件になっているのだ。



雪はあまりに身近すぎて、すべての問題が解決されていると思われることも少なくない。しかし、実際にはまだ多くの謎が残されているのが現状であり、物理や化学の分野への普遍的な問題提起の役割も果たしている。雪の研究は、近年環境問題への関連とその果たす役割があらためてクローズアップされている。中谷宇吉郎に始まる雪の研究は、日本で生まれた独自の研究領域であるが、70年を経ていま新たな転換期を迎えている。

参考文献

- 1) Y. Furukawa, G. Sasaki, H. Nada, in "Surface and Interface Science," K. Wandelt Ed., Wiley (2013), p.305; Y. Furukawa, in "Handbook of Crystal Growth, 2nd Edition," T. Nishinaga Ed., Elsevier, Amsterdam (2014), 2014年12月発行予定。
- 2) 黒田登志雄, 『結晶は生きている』, サイエンス社 (1984)。
- 3) U. Nakaya, "Snow Crystals, Natural and Artificial," Harvard University Press, Cambridge (1954)。
- 4) M. Faraday, Lecture Given at Royal Institution, London (1850)。
- 5) T. Kobayashi, T. Kuroda, in "Morphology of Crystals, Part B," I. Sunagawa, Ed., Terra Scientific Pub. Co., Tokyo and D. Reidel Pub. Co., Dordrecht (1987), p.645。
- 6) T. Kuroda, R. Lacmann, *J. Cryst. Growth*, **56**, 189 (1982)。
- 7) 古川義純, 日本機械学会誌, **112**, 402 (2009)。
- 8) G. Sasaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama, Y. Furukawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 19702 (2010)。
- 9) G. Sasaki, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 1761 (2013)。
- 10) G. Sasaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, M. Yokomine, Y. Furukawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 1052 (2012); 佐崎元, 化学, **67** (3), 74 (2012)。

ふるかわ・よしのり ● 北海道大学低温科学研究所特任教授。
1951年滋賀県生まれ。1978年北海道大学大学院理学研究科博士課程
単位取得退学、理博(1981年)。<研究テーマ>氷物理学、結晶成長学、
生物物理学。<趣味>旅行と釣り。だが、なかなか行けない。