



Title	氷の結晶の表面構造 : 結晶底面構造、氷の結晶平衡形
Author(s)	吉田, 順五
Citation	低温科学. 物理篇, 24, 1-18
Issue Date	1966-03-22
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/18032">http://hdl.handle.net/2115/18032</a>
Type	bulletin (article)
File Information	24_p1-18.pdf



Instructions for use

## 氷の結晶の表面構造 I\*

結晶底面の構造, 氷の結晶の平衡形

吉田 順五

(低温科学研究所 応用物理学部門)

(昭和40年9月受理)

### I. ま え が き

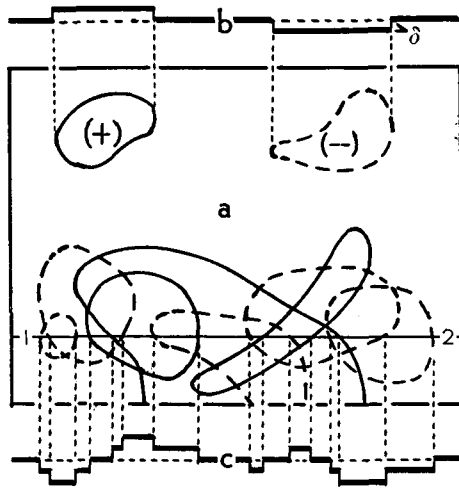
結晶軸に垂直な結晶面, またミラー指数の小さい結晶面のうちのあるものは, それに平行な多くの結晶内分子網面の一枚が表面にあらわれたものである。したがって, この種の表面は分子的にも平らである。すなわち, 熱運動による小さな変位を無視すれば, 表面の分子は, 一平面内に配列している。しかし温度が高くなると, この状態がみだされて, 表面が粗くなる。ことが Burton, Cabrera, Frank によって理論的に指摘された<sup>1,2)</sup>。強磁性や合金の原子の秩序無秩序状態に関する協力現象は, 二次元問題としてなら, かなり正確にとける。Burton たちは, この二次元協力現象理論に多少の変更を加えて, 結晶表面に応用したわけである。その結果, 温度の低いときには分子的に平らであった表面も, 温度が $\lambda$ 点あるいはキューリー点などよばれるある臨界温度  $T_c$  に近づくとき急に, 分子間隔程度の高低をもつ凹凸をあらわすことが知られた。この凹凸状態は温度が  $T_c$  以上になっても, そのまま持続する。しかし, 上にのべた二次元協力現象理論は複雑で理解がなかなかむづかしい。それで筆者は, 以下のような, この現象の比較的簡単な解釈を試みた。

多くの結晶の平衡形は分子的に平らな少数の結晶面でかこまれた多面体である。しかし, 第 VIII 節でのべるように, 元来は分子的に平らな結晶面に上記の凹凸があらわれると, 結晶の平衡形が, 巨視的には平滑に湾曲した表面でかこまれた球状体になる。多面体をなした氷の結晶をみることは非常にまれな一方, 氷の平衡形が球状体ではないかと考えさせる現象はいろいろある。この論文は, 結晶主軸に垂直な氷の結晶面の臨界温度  $T_c$  が  $0^\circ\text{C}$  以下にある可能性を示すのが目的である。その証明が正しければ, 温度が非常に低い時は別として, 氷の結晶の平衡形が球状体であると考えの根拠の一部が与えられることになる。

### II. 結晶面の粗さの性質

先にのべた分子的に平らな結晶面を「元来の結晶面」ということにする。このような結晶面が粗くなるとしたら, それはつぎのような性質の凹凸ができるからであろう。

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第 748 号



第1図 結晶面の凹凸。実線でかこんだ部分がプラスの島，点線でかこんだ部分がマイナスの島

第1図の矩形 **a** は結晶面の一部をあらわす。矩形 **a** の左上方にある (+) と印した部分では、元来の結晶面に分子網面が一枚かさなって、結晶面に平行にみると、**b** 図のようようにその部分だけ台地のように高くなっている。台地の高さは網面間隔  $\delta$  にひとしい。この台地をプラスの島となす。矩形 **a** の右上方の (-) と印した部分では、元来の結晶面を形成する網面がうしなわれて、底の平らなくぼ地ができている。深さは  $\delta$  にひとしい。このくぼ地をマイナスの島とよぶことにする。

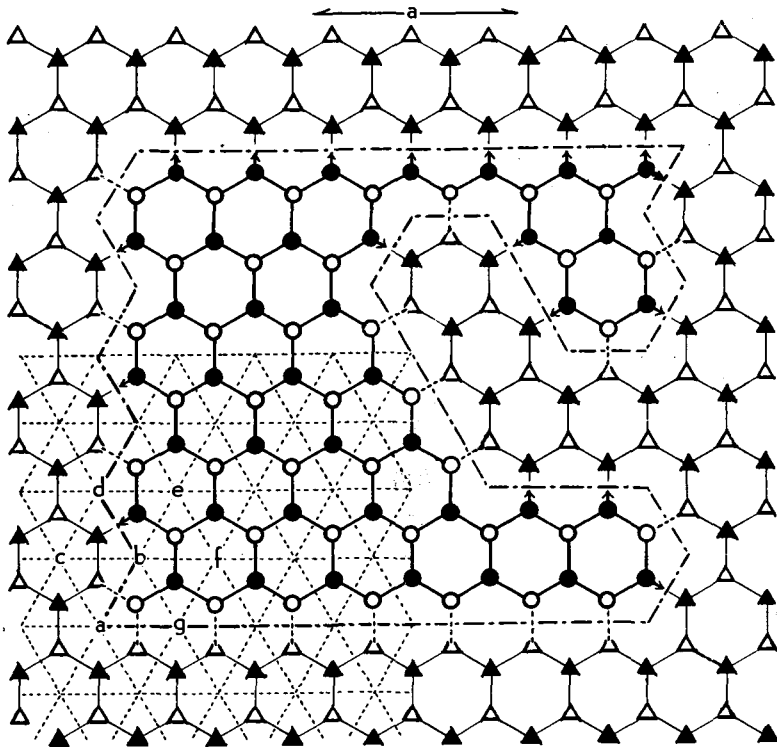
矩形 **a** の下の方では、多くの島が重なりあっている。実線でかこまれた部分がプラスの島，破線でかこまれた部分がマイナスの島である。プラスの島がふたつ重なった所には網面間

隔の2倍の高さ、すなわち  $2\delta$  の高さの台地ができる。プラスの島ひとつとマイナスの島ひとつが重なった所は、元来の結晶面である。一般に、 $m$  箇のプラスの島と  $n$  箇のマイナスの島とが重なった所は  $(m-n)\delta$  の高さになる。この島の群の、直線 12 にそう切断面が第1図 **c** にあらわしてある。多くの島が重なった結果できるこのような凹凸が、結晶面に現われうべき凹凸であると考えられる。

プラスの島であれマイナスの島であれ、島の周辺は同じ性質の高さ  $\delta$  の段である。段に面した方向には、元来の結晶面でなら存在する分子間結合が欠けている。それゆえ、島の周辺にある分子は、島の内外部の平らな所にある分子にくらべてエネルギーが高い。したがって、元来の結晶面に島ができれば結晶面のエネルギー  $E$  は増大する。しかし、ひとつひとつの島はいろいろな形をとりうるし、結晶面上任意の位置にありうるので、島の群の存在は結晶面のエントロピー  $S$  をも大きくする。それで、結晶面の自由エネルギー  $F=E-TS$  は、島が存在した方が存在しないときよりも小さくなることもありうる。もし、小さくなれば、島が存在した方が結晶面の状態は安定であり、凹凸があらわれて結晶面は粗くなる。

### III. 島の周辺

第2図は氷の結晶の主軸に垂直な表面内の、すなわち、結晶底面内の分子配列である。三角印は元来の結晶表面内にある分子を、円印はプラスの島を作っている分子をあらわす。三角印にも円印にも白黒の別がある。白い印の分子の作る平面と黒い印の分子の作る平面とは、実際には、紙面に垂直な方向にすこしずれている。しかし、このことは、こんごの議論に関係がない。それで、簡単のため、白黒の別なく、円印は円印だけで、三角印は三角印だけで、それぞれ、一平面内に配列していると考えられる。



第2図 氷の結晶の底面，すなわち結晶主軸に垂直な面が結晶面となったときの結晶面内分子配置。三角印は元来の結晶面を，円印はプラスの島を形成する分子をあらわす

氷の分子  $H_2O$  はすべて水素結合でむすばれている。第2図で白黒の分子間をつなぐ直線が水素結合を表わす。白円と白三角とをつなぐ点線と，黒円から黒三角にむかう矢印とは，島の周辺にある切断された水素結合，すなわち，前節でのべた「欠けた分子結合」である。この欠けた分子結合を自由結合手とよぶことにする。自由結合手は結ばれた結合手よりもエネルギーが高い。そのエネルギーの差を  $\epsilon$  で表わそう。

実は，第2図の白円，白三角の分子にも，紙面に垂直な自由結合手がある。氷の結晶の底面が結晶表面になるためには，この種の自由結合手が現れざるをえない。しかし，その数は，表面に島があるないにかかわらず一定である。それで，この種の自由結合手は考慮の外におくことができる。

第2図からみられるように，氷の結晶の底面内では，最近接関係にある六箇の分子が正六角形をつくっている。この正六角形を分子六角形と名づけると，分子六角形の中心をつらねる直線は，第2図の左下四半分点線で示した格子をつくる。分子自体がつくる格子に対して，この格子を裏格子という。ひとつの分子をとりまく最近接分子の数，すなわち，分子配位数を  $P$  で表わすと， $P$  は3である。これに対し，ひとつの裏格子点，すなわち，分子六角形の中心点，をとりまく最近接裏格子点の数  $p$  は6である。 $p$  を「裏配位数」と呼ぶことにしよう。

第2図で島の周辺は鎖線で表わしてあるが、この鎖線は分子六角形の中心を通過する線分の連結である。すなわち、周辺は裏格子のうえをたどっている。ひとつの裏格子点からとなりの裏格子点に進むことを一步を進めると云うことにし、一步の長さ、すなわち、あいとなる裏格子点の間隔を  $a$  としよう。すると、島の周辺を進むのに  $l$  歩を要するとすれば、周辺の長さは  $la$  である。また、図から直ちにわかるように、1歩ごとに1本の自由結合手がある。それゆえ、周辺の歩数が  $l$  の島がひとつできると、結晶表面のエネルギーは  $le$  だけ増す。

周辺の歩数がおなじ  $l$  であるとしても、島の形は同じではない。ちがった形がいろいろある。そのちがう形の数  $m$  が多いほど結晶表面のエントロピーは大きい。結晶表面のエントロピーを求めるための準備として、次の節ではこの  $m$  の値を定める。

#### IV. 島の形の数

島の周辺は裏格子のうえにある。まず裏格子をたどりつつ  $l$  歩進むときにできる違った形の道筋の数  $M$  を求めよう。この道筋のうちには出発点に戻って閉じるものもあるに違いない。閉じた道筋は、明らかに、島の周辺となりうる。それゆえ、 $M$  箇の道筋のうちから閉じた道筋を選びだせば、その数が島の形の数  $m$  になる

第2図で  $a$  点から  $b$  点へ1歩すすんだあと、つぎの1歩を進めるにあたっては、 $cdefg$  の5箇の点への方向がある。すなわち、 $(p-1)$  箇の点へむかうことができる。そして、どの点へむかうかによって道筋の形はいちいち違う。このことから裏格子をたどるとき、1歩を進めるときに  $(p-1)$  箇のちがった道筋が生みだされることがわかる。したがって、 $l$  歩すすめば  $(p-1)^l$  箇のちがった形の道筋が現われる。よって

$$M = (p-1)^l \quad (1)$$

である。

上のたどりかたでは、1歩すすんだあとの次の1歩に引返しを許さなかった。第1図でいえば、 $a$  点から  $b$  点に進んだあと  $a$  点に戻ることを除外した。引返しは島の周辺の形成を無効にするからである。ところで、引返しも許すたどりかたは、いわゆる「ちどり足 (random walk)」で、これについては多くの研究がある。そして、今のばあいのような2次元の問題では、ちどり足で  $l$  歩進んだ道筋が、出発点から  $r$  の距離で終る確率として

$$w(r) = \exp(-r^2/la^2)/\pi la^2 \quad (2)$$

が与えられている。道筋の終点が出発点から  $r$  だけ距った所にある微小面積  $df$  内に来る確率が、 $w(r)df$  になるということである。それで、ちどり足の道筋が閉じる確率は  $w(0)(\pi a^2/4) = 1/(4l)$  で与えられることになる。これは出発点を中心とする直径  $a$  の円内に終点に来る確率である。あいとなる裏格子点の間隔が  $a$  であるから、道筋が出発点から  $a/2$  以内の距離でおわれば出発点と終点とは一致して道筋はとじる。

はじめに考えた、引返しを許さないたどりかたと、ちどり足とは同じでない。しかし、かなり似たものである。裏配位数  $p$  が大きくなれば差異はせばまる。それで、はじめに考えた道

筋の閉じる確率が、ちどり足の道筋の閉じる確率にひとしいとしても、ひどい間違いにはなるまい。かくして、周辺の歩数が  $l$  の島が取りうる形の数  $m$  は、(1) 式の  $M$  に確率  $1/(4l)$  を乗じた

$$m = M/(4l) = (p-1)^l/(4l) \quad (3)$$

で与えられることになる。

なお、上のようにして裏格子をたどると、道筋は交叉するのが普通である。それで道筋は小さい島をいくつか作るが、それらをまとめて1箇の島と考えることにする。たとえば道筋が8の字形になったとしたら、8の字の上半分と下半分とを合わせたものを、ひとつの島と考える。第1図で、島を交叉しない曲線で表わしたのは、ただ、図を複雑にしないための便宜にすぎなかった。

## V. 島の群のエネルギーと状態の数

注目する結晶面にある表面分子の総数を  $N$  とする。この結晶面に、個々の島の周辺の歩数の総和が  $L$  であるような島の群が生じたとしよう。すると、 $L$  箇の自由結合手が新たに生まれるので、結晶面のエネルギーは

$$E = \epsilon L \quad (4)$$

だけ増大する。

周辺歩数の総和  $L$  が定まっているとしても、島の群はいろいろな状態にありうる。その状態の数を  $W$  とすれば、島の存在のために結晶のエントロピーは  $S = k \ln W$  だけ増す。 $k$  はボルツマン常数である。よって、元来の結晶面の自由エネルギーを  $0$  にとれば、

$$X = \epsilon L - kT \ln W \quad (5)$$

が、周辺歩数の総和が  $L$  なる島を持つ結晶面の自由エネルギーとなる。つぎにのべるようにして、 $\ln W$  は  $L$  の函数として知られる。したがって、 $L$  と絶対温度  $T$  との函数である  $X$  が、 $L$  のある値  $L_m$  で負の極小値  $X_m$  をもてば、 $X_m$  が温度  $T$  において安定な結晶面の自由エネルギー  $F$  となる。そして分子的に平らな状態は不安定で、結晶面には周辺の歩数の総和が  $L_m$  なる島の群によって作られる凹凸が現われる。

### 1. 島の位置と形と数とによる状態の数

$L$  があたえられても島の数  $n$  は一定でない。 $n$  はいろいろな値をとりうる。さらに、ある定まった値の  $n$  を考えたとしても、 $n$  箇の島のひとつひとつの周辺歩数  $l_i$  はさまらず、

$$L = \sum_{i=1}^n l_i \quad (6)$$

の関係をみだす  $l_i$  の組  $(l_1, l_2, \dots, l_n)$  がたくさん存在する。その組の数を  $q_n(L)$  としよう\*。

\*  $q_n(L)$  は自然数  $L$  を  $n$  箇の自然数の和として表わす方法の数にはかならない。つまり  $L$  の  $n$  分割数である。たとえば  $6$  を  $3$  箇の自然数の和として表わすと  $1+1+4$ ,  $1+2+3$ ,  $2+2+2$  と  $3$  通りの形がえられる。つまり  $(l_1, l_2, l_3)$  としては  $(1, 1, 4)$ ,  $(1, 2, 3)$ ,  $(2, 2, 2)$  の  $3$  組がある。したがって  $q_3(6) = 3$  である。

ひとつの島の位置は、島のなかに任意に選んだ特定の分子の位置が定まれば定まる。そして、この特定分子は注目する結晶面内の  $N$  個の表面分子のどれとでも重なることができる。それゆえ、島の数が  $n$  個と限定されたとき、島の群が位置に関してとりうる状態の数は

$$q_n(L)N^n \quad (7)$$

で与えられる。

$n$  個の島の周辺歩数  $l_i$  は島ごとにちがう。しかし、すべての島の周辺歩数が  $l_i$  の平均値  $L/n$  にひとしいとしても、大した誤差にはならないであろう。すると、第 IV 節の (3) 式によって、島の形の変化による島の群の状態の数として

$$\left[ \frac{(p-1)^{L/n}}{4L/n} \right]^n = (p-1)^L \left( \frac{n}{4L} \right)^n \quad (8)$$

がえられる。よって、(7) 式に (8) 式を乗ずれば、島の位置と形とに関する島の群の状態の数となる。したがって、島の位置と形と数とに関する島の群の状態の数  $W_1$  は

$$W_1 = (p-1)^L \sum_n q_n(L) \left( \frac{nN}{4L} \right)^n \quad (9)$$

で与えられる。

氷の結晶の底面のばあい、最小の島は分子 1 箇からなる島で、周辺歩数は 3 である。それゆえ、形式的には、 $n$  の値は 1 から  $L/3$  の範囲にわたる。 $n=L/3$  ならば、島の群は 1 箇の分子の島だけの集合である。しかし、この理論ではそのように小さな島は除外される。ひとつの島の周辺歩数は、少なくとも、第 IV 節で考えた島の形に関する統計が成立する程度に大きい必要がある。それで、 $n$  の上限としては、 $L/3$  に比べれば遙かに小さい  $n$  の平均値

$$\nu = \frac{\sum_{n=1}^L n q_n(L)}{\sum_{n=1}^L q_n(L)} \quad (10)$$

をとるのが適当であろう。

式 (9) の  $W_1$  の値の正確な計算はできない。それで、(9) 式の右辺の因子  $(nN/4L)^n$  にある  $n$  を (10) 式の  $n$  の平均値  $\nu$  でおきかえる。すると

$$W_1 = (p-1)^L \left( \frac{\nu N}{4L} \right)^\nu \sum_{n=1}^{\nu} q_n(L)$$

となるが、 $\sum_{n=1}^{\nu} q_n(L)$  は、粗い近似値として

$$\frac{\nu}{L} q(L) \quad (11)$$

とおける。ここに

$$q(L) = \sum_{n=1}^L q_n(L) \quad (12)$$

である。かくして  $W_1$  は

$$W_1 = (p-1)^L \left( \frac{\nu N}{4L} \right)^\nu \frac{\nu}{L} q(L) \quad (13)$$

の形に書きあらわされる。

$n$  の平均値  $\nu$  に関しては、伏見康治が

$$\nu = \frac{\sqrt{6L}}{\pi} \left( \ln \frac{\sqrt{6L}}{\pi} + C \right) \tag{14}$$

の式を導いた<sup>9)</sup>。  $C=0.577216$  はオイラーの常数である。第3図に  $\nu$ ,  $L/\nu$  と  $L$  との関係を示した。うえに、ひとつの島の周辺歩数は、少なくとも、  $L/\nu$  の程度には大きくなければならないとしたが、実際、この図からみられるように、  $L/\nu$  は充分に大きい。

式(12)の  $q(L)$  は  $L$  の分割数で、項の数に制限をおかずに、自然数  $L$  を自然数の和として表わす方法の数である。

$$q(L) = \frac{1}{L\sqrt{48}} \exp\left(\pi\sqrt{\frac{2L}{3}}\right) \tag{15}$$

が Hardy-Ramanujan の公式として知られている\*。

式(14), (15)によって(13)式の  $W_1$  は計算しうる形にかきかえられる。

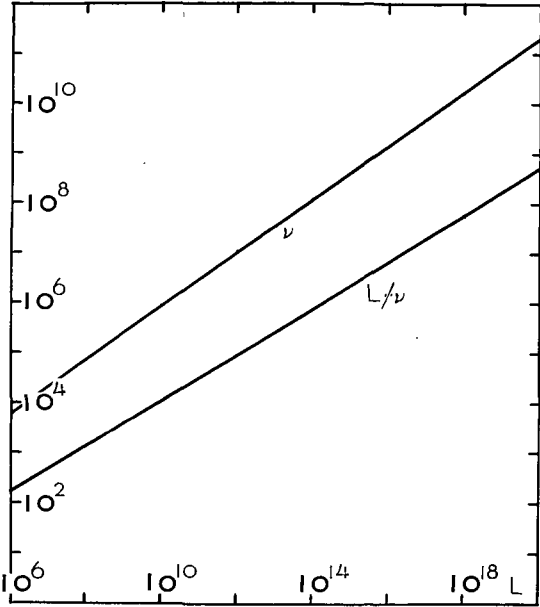
### 2. 島の正負による状態の数

前項1で、島の数  $n$  をその平均値  $\nu$  によっておきかえた。  $\nu$  個の島のうち半数はプラス半数はマイナスである。島の群の発生によって、結晶の体積が変化しないためにも、これは必要な条件である。この島の正負に関連して

$$W_2 = \frac{\nu!}{\left(\frac{\nu}{2}\right)! \left(\frac{\nu}{2}\right)!} \tag{16}$$

だけの状態の数が生ずる。

しかし、島のうちのある半数の総面積と残りの半数の総面積とは必ずしも一致しない。よって、うえの考えかたでは、結晶の体積の不変を、完全には保証できない。ところで、IV節で島の形の数として(3)式をえたが、これには同じ形の島が、実は、ふたつづつ考えられていた。裏格子をたどって島の周辺を作るにあたって、たどりかたに右まわりと左まわりとのふたつがあったからである。この左まわりと右まわりとでできる島の周辺を、形はおなじなのに、別の



第3図 島の群の周辺歩数の総和  $L$  と、  $L$  の平均分割数  $\nu$  および  $L/\nu$  との関係。  $L/\nu$  は1個の島の平均周辺歩数である

\* たとえば、伏見康治 確率論及統計論 (昭和23年, 河出書房) p. 39, 池原止才夫 初等解析的整数論 (昭和24年, 河出書房) pp. 89-103 参照。6は1+5, 2+4, 3+3, 1+1+4, 1+2+3, 2+2+2, 1+1+1+3, 1+1+2+2, 1+1+1+1+2, 1+1+1+1+1+1 と10通りの形でかける。よって  $q(6)=10$  である。



ものとして勘定したからである。それで、この同じ形のふたつの島の一方をプラスの島、他方をマイナスの島としよう。すると、島の群の出現によって結晶の体積は全然かわらないし、島の正負による状態の数も、前項の  $W_1$  のなかに、すでにとりいれられていたことになる。したがって、(16) 式の  $W'_2$  は考慮する必要がない。

### 3. 周辺分子の自由結合手の正負による状態の数

先にものべたように、島の周辺では段に面する方向の分子間結合が切れるため、そこに自由結合手が新たに現われる。氷の結晶のばあいには、自由結合手は水素結合の切れたものなので、自由結合手の先端には水素原子がある時とない時とがある。つまり、各結合手は正か負かのどちらかで、平均としては半数が正、半数が負であろう。それで、自由結合手の正負によって作られる状態の数としては、まず

$$W'_3 = \frac{L!}{\left(\frac{L}{2}\right)! \left(\frac{L}{2}\right)!}$$

が考えられる。しかし、氷の結晶は  $H_2O$  分子からなる分子結晶で、1 箇の酸素原子には必ず 2 箇の水素原子が属している。この条件を、仮りに、分子条件と名づけよう。うえの  $W'_3$  は、分子条件を無視して、氷の分子が  $H_2O$  のみならず  $H_4O$ ,  $H_3O$ ,  $HO$ ,  $O$  にもなりうるとしたときの状態の数にはかならない。鈴木義男は、分子条件を考慮にいれたときの状態の数を  $W_3$  とすると

$$\ln W_3 = (L/2) \ln 2 \quad (17)$$

の関係があることを証明した<sup>9)</sup>。  $W_3$  を  $W'_3$  の平方根にとっても、あるいは  $W_3 = 2^{(L/2)}$  としても (17) 式がえられる。

## VI. 表面自由エネルギー

周辺歩数の総和が  $L$  にひとしい島の群の状態の数  $W$  は、前節で求めた 2 箇の状態の数  $W_1$  と  $W_3$  との積で与えられる。すなわち

$$\left. \begin{aligned} W &= W_1 W_3 = W_a W_b, \\ W_a &= (p-1)^L \cdot W_3, \\ W_b &= \left(\frac{\nu N}{4L}\right)^\nu \left(\frac{\nu}{L}\right) \frac{1}{L\sqrt{48}} \exp\left(\pi\sqrt{\frac{2L}{3}}\right) \\ \nu &= \frac{\sqrt{6L}}{\pi} \left(\ln \frac{\sqrt{6L}}{\pi} + C\right) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

である。(  $N$  は注目する元来の結晶面内にある表面分子数,  $p$  は裏格子配位数,  $C$  はオイラーの常数である。) したがって (5) 式により、結晶表面の自由エネルギー  $X$  は

$$X = \epsilon L - kT (\ln W_a + \ln W_b)^*$$

となるが、

$$\left. \begin{aligned} \ln W_a &= \alpha L \\ \alpha &= \ln(p-1) + \frac{1}{2} \ln 2 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

である。よって  $X$  の式は

$$\frac{X}{kT} = \left( \frac{\epsilon}{kT} - \alpha \right) L - \ln W_b \quad (20)$$

と書き表わされる。

$\log(\ln W_b)$  と  $\log L$  との関係をグラフにしたのが第4図である。 $N$  の値としては、面積  $1 \mu^2$ ,  $(0.1 \text{ mm})^2$ ,  $1 \text{ cm}^2$  の氷の底面にある分子の数  $3 \times 10^{12}$ ,  $3 \times 10^{16}$ ,  $3 \times 10^{20}$  を選んだので 1, 2, 3 の3箇の曲線がある。各曲線ごとに、その  $N$  の位置を点線で示した。どの曲線も、 $N$  より遙かに大きい  $L$  のある値で急に下降するが、それまでは右あがりの直線に近い形である。ところで  $L$  は、もともと、大きくても  $N$  の程度にしかなりえない。 $L$  が  $N$  をこえるようになると結晶表面の凹凸があまりに細かくなって、第1図に示したような凹凸の性質を失うからである。それで、 $L$  としては  $N$  より小さい値を考えればよいが、第4図でみるとおり、 $L < N$  の範囲では3本の曲線が、いずれも、同じ傾斜の直線となっている。それに、相互間の位置のずれも小さい。よって、 $\ln W_b$  は、 $b$  を  $N$  には無関係な常数として、近似的に

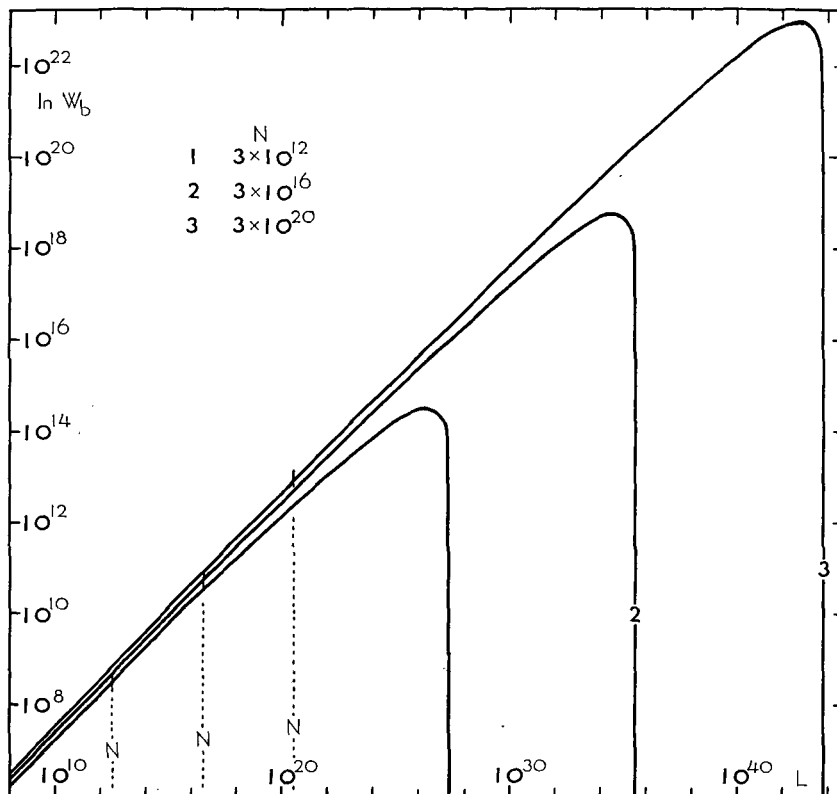
$$\ln W_b = BL^b, \quad b < 1 \quad (21)$$

で表わされる。 $b$  の値は 0.525 にひとしい。 $B$  は  $N$  によって多少変る常数で、 $N = 3 \times 10^{16}$  のときは 100 である。

式(18)の  $W_b$  と  $\nu$  との表式から、 $\ln W_b$  がだいたい  $\sqrt{L} \ln L$  に比例することがわかる。 $\ln W_b$  が、近似的に(21)式で表わされるのはこのことによる。なお、第4図の曲線が急に下降しはじめるのは  $\nu$  および  $L/\nu$  が、ともに、ほぼ  $N$  にひとしくなるときである。すなわち、島の群を構成するとひとつひとつの島の数と周辺歩数とが、 $N$  と同程度の大きさになるときである。

\* 島の周辺分子と分子的に平らな結晶面内にある分子とには、エネルギーの差  $\epsilon$  ばかりでなく、分子熱運動に関するエントロピーの差  $s$  もある。したがって、正確には、 $X = (\epsilon - Ts) L - kT (\ln W_a + \ln W_b)$  と書くべきである。 $(\epsilon - Ts)$  を自由結合手の自由エネルギーと呼ぶことにする。ところで  $Ts$  のだいたいの値は次のようにして推定される。水の表面分子にも1本の自由結合手があると考えられるが、水の表面分子と水の内部の分子との間のエントロピーの差は  $s' = (-d\gamma/dT)/n_0$  にひとしい。 $\gamma$  は水の表面張力、 $n_0$  は水の単位表面積にある分子の数である。このことから、氷のばあいにも、1本の自由結合手には、ほぼ  $s'$  にひとしい熱運動エントロピーがつけ加わると考えてよいであろう。すなわち  $s = s'$  である。上の式によって  $0^\circ\text{C}$  附近の  $Ts'$  を計算すると  $2 \text{ cal/mol}$  となる。これに対し、第VIII節でのべるように、 $\epsilon$  の値は  $5000 \text{ cal/mol}$  もある。自由結合手に空気分子が吸着して値が低下したとしても数  $100 \text{ cal/mol}$  にはなるであろう。したがって、 $\epsilon$  に対して  $Ts$  は省略し得、自由結合手のエネルギーと自由エネルギーとは、性質はちがうけれども、値の上で差がない。それで、簡単のために、両者を区別せず、単に自由結合手のエネルギーと呼ぶと同時に、 $Ts$  は抹殺することにする。

式(20)のつぎ、2行目から3行目にわたる「面積  $1 \mu^2$ , ……にある分子数」を削除する。氷の結晶底面の  $1 \text{ cm}^2$  にある分子の数は  $0.977 \times 10^{15}$  である。



第4図  $\ln W_b$  と  $L$  との関係曲線。3箇の曲線は、図に示した  $N$  の異なる3箇の値に、それぞれ、対応する

式(21)を用いると(20)式は簡単な

$$\frac{X}{kT} = \left( \frac{\varepsilon}{kT} - \alpha \right) L - BL^b \quad (22)$$

の形になる。常数  $b$  は  $1/2$  に近い値で  $1$  より小さいから、自由エネルギー  $X$  には、たしかに、 $L$  のある正の値  $L_m$  で負の極小値  $X_m$  がある。そして  $L_m, X_m$  は

$$L_m = 1 / \left[ \frac{1}{bB} \left( \frac{\varepsilon}{kT} - \alpha \right) \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (23)$$

$$X_m = F = -kT \frac{1-b}{b} / \left[ \frac{1}{bB} \left( \frac{\varepsilon}{kT} - \alpha \right)^b \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (24)$$

で表わされる。かくして第II節のおわり、および第V節のはじめでのべたことにより、結晶面は、第1図に示した凹凸を常にもつことによって安定な状態にあることが知られる。

## VII. 臨界温度 $T_c$

島の周辺歩数の総和  $L_m$  が大きいほど、島の数  $\nu$  もふえて、結晶面の凹凸は激しくなる。式(23)によると、 $L_m$  は  $(\varepsilon/kT) - \alpha$  が減少するほど増大する。温度  $T$  と  $L_m$  との関係をみる便

宜のために、 $(\epsilon/kT) - \alpha = 0$  を満す温度  $T$  を  $T_c$  としよう。すなわち

$$T_c = \frac{\epsilon}{k\alpha} = \frac{\epsilon}{k \left[ \ln(p-1) + \frac{1}{2} \ln 2 \right]} \quad (25)$$

である。

第5図は、 $L_m$  と  $T$  との関係をはっきり見るために、 $N=3 \times 10^{16}$  のばあいについて書いた、(23)式を表わす曲線である。 $N=3 \times 10^{16}$  なので、先にのべたとおり  $b=0.525$ ,  $B=100$  である。裏格子配位数  $p$  は、第2図のばあいをとって、6とした。自由結合手のエネルギー  $\epsilon$  には、仮りに、 $T_c=273.16^\circ\text{K}(=0^\circ\text{C})$  になるような値を(25)式によって選んだ。その値を  $\epsilon_0$  とすると

$$\epsilon_0 = 7.38 \times 10^{-14} \text{ erg} = 4.61 \text{ eV}$$

である。 $6.0236 \times 10^{23}$  (ロシュミット数) 本分の自由結合手のエネルギーとして表わせば

$$\epsilon_0 = 1060 \text{ cal/mol}$$

となる。

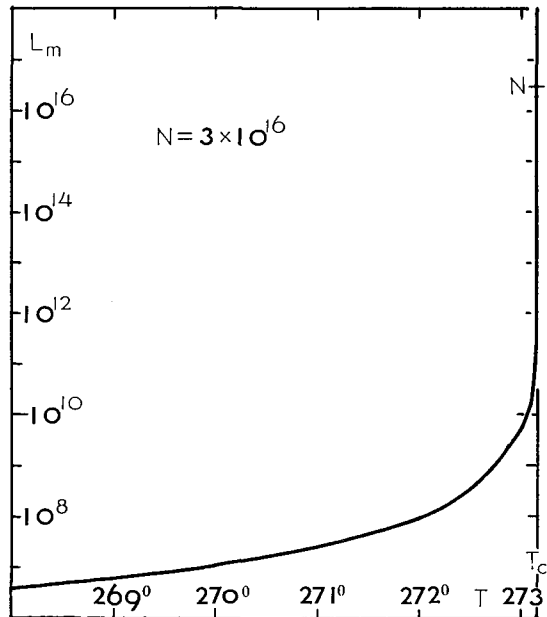
第5図の曲線が示すように、 $L_m$  は温度が下から  $T_c=273.16^\circ\text{K}$  に近づくると急に増大する。その増大は極端である。 $L_m=10^{11}$  のときの温度は、すでに、 $T_c$  とほとんど見別けられない。 $L_m=N=3 \times 10^{16}$  のときの温度ともなれば、 $T_c$  より  $1.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$  低いだけである。それゆえ、

實際上、 $T < T_c$  では  $L_m \rightarrow 0$ ,  $T = T_c$  のとき  $L_m$  は極端に大、と考えて差つかえない。すなわち、結晶面の凹凸は、 $T_c$  以下の温度では存在せず、温度が  $T_c$  に達すると突然現われると考えてよい。いうまでもなく、第5図は一例にすぎない。 $N$  の値が別のものでも、 $T_c$  が  $273.16^\circ\text{K}$  でなくても、 $L_m$  は  $T = T_c$  で極端な速さをもって増大する。したがって、(25)式で定められる  $T_c$  は第1節「はしがき」で述べた臨界温度である。

つねに  $\ln W_0 > 0$  である。そして温度  $T$  が  $T_c$  をこえると  $(\epsilon/kT) - \alpha < 0$  となる。よって、(20)式により、 $T > T_c$  ならば自由エネルギー  $X$  は常に負である。つまり結晶表面の凹凸は、臨界温度においてのみならず、臨界温度以上においても存在する。

「まえがき」でのべた Burton たちの理論では、臨界温度  $T_c'$  が

$$\tan(\pi/2P) = \tanh(\epsilon/2kT_c') \quad (26)$$



第5図 臨界温度  $T_c$  が  $273.16^\circ\text{K}=0^\circ\text{C}$  になるように  $\epsilon$  を採んだばあいの、絶対温度  $T$  と  $L_m$  との関係。ただし  $p=6$  である。 $N$  は注目する結晶面にある表面分子の総数

で与えられる。 $P$ は裏配位数ではなく、分子配位数なので、氷の結晶底面については3である。それで、 $P=3$ とし、 $\epsilon$ にはさきほど使った値、 $\epsilon_0=1060$  cal/mol を用いると、(26)式から  $T'_e=406^\circ\text{K}$  がえられる。しかし、Burton たちの理論では第 V 節第 3 項でのべた自由結合手の正負が考慮されていない。それゆえ、 $T'_e$  とこの論文の臨界温度  $T_e$  とを比較するには、(25)式の  $\alpha=\ln(p-1)+(1/2)\ln 2$  を  $\alpha=\ln(p-1)$  としなければならない。(1/2)ln 2 が自由結合手の正負のために現われる項だからである。すると、 $T_e$  は  $332^\circ\text{K}$  となる。つまり、この論文の理論は Burton たちの臨界温度より低い臨界温度を与える。しかし、これは一般的なことがらではない。格子がちがえば  $T_e$  と  $T'_e$  との大小関係は逆にもなる。

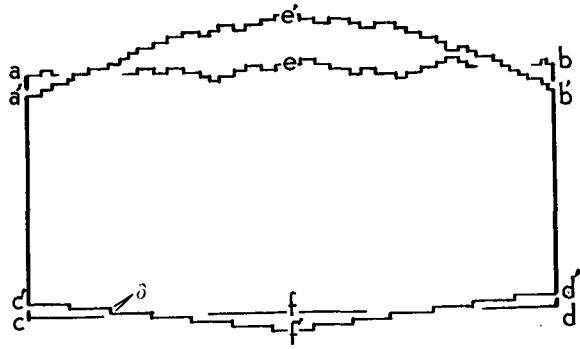
結晶表面となった氷の底面が凹凸のため粗くなるには、 $T_e$  が  $0^\circ\text{C}$  より低いことが必要である。それによって始めて、結晶表面は  $T_e$  と  $0^\circ\text{C}$  との間で粗い状態をとりうる。式 (25) によると  $T_e$  は  $\epsilon$  に比例する。よって、 $T_e < 0^\circ\text{C}$  であるためには  $\epsilon < \epsilon_0$  でなければならない。ところが氷の水素結合を切断するに要するエネルギー、すなわち  $\epsilon$  は、Pauling<sup>5)</sup> (p. 304) によつては  $4500$  cal/mol と、永宮<sup>6)</sup> によつては  $5700$  cal/mol と与えられている。だいたい  $5000$  cal/mol とみてよいであろう。つまり  $\epsilon_0$  の 5 倍である。よって、 $\epsilon$  をこの値にとれば、 $T_e$  は  $273 \times 5 = 1365^\circ\text{K}$  となってしまう。しかし、氷の表面には空気分子が吸着されている。筆者は、以前、雪の結晶表面に吸着されている空気分子の量を測定したことがある。未発表のままであるが、雪の結晶表面は、ほとんど隙間なく、空気の単分子層でおおわれているという結果をえた。このことは氷の表面の自由水素結合手への空気の吸着が、結合手のエネルギーを著しく低下させることを示している。5分の1どころか、もっと低くするであろう。そうなれば、 $\epsilon$  は  $\epsilon_0$  より小さくなり、 $T_e$  は  $0^\circ\text{C}$  より低いところに現われる。かくして、結晶表面となった氷の底面が  $0^\circ\text{C}$  以下のある温度範囲で粗い状態にあると考える根拠がえられたが、次節でのべることも、それに対する裏付けとなる。

### VIII. 氷の結晶の平衡形

一般に、結晶の平衡形は、少数の分子的に平らな面でかこまれた多面体である。しかし、結晶質ではあつても氷では、温度があまり低くないかぎり、平衡形が表面の平滑な球状体であるという疑いが濃い。これを確かめるために特に行なわれた実験を筆者は知らないが、つぎのことがその根拠のひとつとしてあげられよう。降ってきたばかりの雪の結晶は、骸晶であるが結晶面がよく発達している。しかし雪の結晶が集積して積雪になれば、融解現象の介入が全くなくても数日のうちに、はじめの雪の結晶は球状体にかわってしまう。積雪の内部には温度勾配がありうる。しかし、強くても  $1\text{m}$  につき数度の程度の勾配にすぎない。また温度の時間的変化も緩慢である。それゆえ、積雪内の氷の結晶は、ほぼ恒常な熱的狀態におかれていると考えられる。したがって、降ってきた雪の結晶は成長形として骸晶性多面体を示したが、恒常状態におかれた結果、平衡形としての球状体に移行したと想像されるわけである。

氷の結晶底面が前節でのべたように粗ければ、結晶底面は氷の平衡形の表面として発達しない。第 6 図 **abcd** を氷の結晶とする。面 **aeb** は粗い底面、面 **efd** は分子的に平らな底

面である。いま面  $cf d$  が分子的に平らな性質を失わずに、また、結晶に体積変化をおこさせないようにして、錐面  $c'f'd'$  に変るとしてみる。それには、図のように、一定間隔の階段をつくるほかはない。ところで、この階段の段は、今までに考えてきた島の周辺と性質がおなじである。よって段の所にある分子の自由エネルギーは、平らな部分にある分子の自由エネルギーより  $\epsilon$  だけ大きい。(ここでは  $\epsilon$  を分子の自由



第6図  $abcd$  は氷の結晶を表わす。面  $aeb$  は凹凸のある粗い結晶底面。面  $cf d$  は分子的に平らな結晶底面

エネルギーと考える。p. 9 の脚註参照)。この階段の出現は結晶の自由エネルギーを増大させるが、他方、高さ  $cc' = dd'$  の側面の消失にもなって、そこにあった自由結合手の自由エネルギーが結晶から失われる。この自由エネルギーの増減の差引  $\Delta F$  を計算すると、 $\Delta F$  が  $\epsilon(n/2) \times [(n/3)+1]$  に比例することが知られる。 $n$  は階段の段の数である。このように  $\Delta F$  は正であるから、錐面  $c'f'd'$  は不安定で平面  $cf d$  が安定である。したがって、分子的に平らなばあいには、結晶底面が氷の結晶の平衡形に平面として現われうる。しかし、結晶底面が面  $aeb$  のように粗いときは、面  $a'e'b'$  のようにふくれあがっても、面の自由エネルギーに変化がおこらない。分子的に平らな面  $cf d$  を面  $c'f'd'$  に変化させる原因となった階段が、このばあいには、 $e'$  点を中心とする大きな島の周辺になるにすぎないからである。つまり、島の群のなかには階段を作りだすこの種の大きな島がありうるからである。他方、前の場合と同様、高さ  $aa' = bb'$  の側面は消えて結晶の自由エネルギーを減少させる。よって結晶面が粗いときには、平面であるよりも、ふくれあがった方が結晶は安定である。すなわち結晶底面は氷の平衡形に平面として現われない。

しかし、上のことは、粗い結晶面が、巨視的には滑かな曲面になることの説明として充分でない。曲面になってもよいが、面  $c'f'd'$  のような錐面になっても構わないことになるからである。しかし Wulff の定理をつかえば、錐面でなく曲面になることが証明される<sup>7,8)</sup>。

以上、氷の結晶の粗い構造について考察したが、氷の結晶の柱面や錐面も、同様に、粗い構造であろうと推定される。この推定が正しければ、氷の結晶の平衡形には底面も柱面も錐面も平面として現われず、平衡形は全体として球状体になる。

前節でのべたように、氷の結晶面が粗くなるには、空気分子の吸着によって自由水素結合手のエネルギー  $\epsilon$  が低下する必要がある。これに関して次の事実があげられる。いままでの経験によると、 $-30^\circ\text{C}$  でも積雪を構成する球状の氷の粒子に多面体に移行しようとする傾向は認められない。ところが、 $-30^\circ\text{C}$  の真空中に直径 1 cm ほどの氷の球をいれておいたら、表面の一部がそぎとられたようになって、そこに鏡のように光を反射する平らな平面があらわれた<sup>9)</sup>。これは、真空中のため空気分子の吸着がおこらず、臨界温度  $T_c$  が  $0^\circ\text{C}$  以上にのぼった結果、

分子的に平らな結晶面が安定になった。それで氷の球が多面体の平衡形をとろうとした為であるとして説明されるであろう。

この仕事にあたっては北海道大学低温科学研究所鈴木義男講師および同大学理学部大野鑑子助教授から、かずかずの有益な教えをうけた。ここに記して感謝の意を表わす。

## 文 献

- 1) Burton, W. K. and Cabrera, N. 1949 Crystal growth and surface structure. *Crystal Growth, Discussions of the Faraday Society*, No. 5, 33-39, 40-48.
- 2) Burton, W. K., Cabrera, N. and Frank, F. C. 1951 The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **243**, 199-358.
- 3) Husimi, Kōdi 1938 *Partitio Numerorum* as occurring in a problem of nuclear physics. *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* (3), **20**, 912-925.
- 4) 鈴木義男 1966 有限の氷の Pauling エントロピー 低温科学, 物理篇, **24**, 19-39.
- 5) Pauling, Linus 1940 *The Nature of Chemical Bond*. Cornell University Press, 450 pp.
- 6) 永宮健夫 1954 固体構造と固体電子論. 岩波講座, 現代物理学 II. F. 30.
- 7) Herring, Conyers 1953 The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems. *In Structure and Properties of Solid Surfaces* (R. Gomer and C. S. Smith, ed.) University of Chicago Press, 24-30.
- 8) Cabrera, N. and Coleman, R. V. 1963 Theory of crystal growth from the vapor. *In The Art and Science of Growing Crystals* (J. J. Gilman, ed.) John Wiley and Sons, London, 1-8.
- 9) 吉田順五 1954 氷の球に自然に生じた結晶面. 低温科学, 物理篇, **12**, 143-144.

## Summary

**I.** Burton, Cabrera and Frank<sup>1,2)</sup> showed theoretically that low index surfaces of crystal become rough in structure when temperature rises above a certain critical temperature  $T_c$ . Problems of cooperative phenomenon had been solved fairly exactly for two-dimensional cases and the above authors developed their theory using the solutions of the problems. As the present author was of the opinion that the equilibrium form of ice crystal would not be polyhedral as it is generally the case but round, and was hoping that it could be explained by rough structure of ice crystal surface, he built a simple theory and applied it to the basal surface of ice crystal for the purpose of getting a support to his opinion.

**II.** In Fig. 1, rectangle **a** represents a part of crystal surface. The portion (+) enclosed by a solid curve is a flat elevation of which the profile is shown in the top figure **b**. The elevation is higher than the original crystal surface by  $\delta$ , distance between adjacent net planes within the crystal. The portion (-) enclosed by a broken curve is a flat depression of depth  $\delta$ . Let the elevation and depression be called *plus* and *minus* islands respectively. In the lower half of Fig. 1 **a** there is a group of islands lying one upon another. Spots covered by  $m$  plus islands and  $n$  minus islands are  $(m-n)\delta$  high and they give the original surface a rough structure of the profile as shown in the bottom figure **c**.

A molecule located at the margin of an island has an excess energy  $\epsilon$ , because one

of the bonds joining the molecule to its neighbours is cut by elevation or depression of the island. Appearance of a group of islands brings an increase  $E = \varepsilon L$  to surface energy of the crystal, where  $L$  is the total length, defined in the next section, of margins of all the islands belonging to the group. On the other hand the group of islands can take an enormous number  $W$  of states, which gives the surface an excess entropy  $S = k \ln W$ . If  $X = E - TS$  ( $T$ : absolute temperature), excess free energy of the crystal surface, has a minimum of negative value at  $L = L_m$ , the surface is more stable when it is made rough by the group of islands of total margin length  $L_m$  than when it is smooth without islands.

The following sections **III** to **V** are for finding the value of  $W$ .

**III.** Figure 2 of the text shows two-dimensional lattice of molecules on the basal surface of ice crystal. Triangles are molecules on the original surface, while circles represent the molecules composing a plus island. Margin of the island indicated by chain lines lies on the dual lattice of which a portion is shown by dotted lines in the lower left quarter of the figure. If the distance  $a$  between two adjacent lattice points of the dual lattice is called a "pace", and if it takes  $l_i$  paces to trace around the margin of an island, the length of the margin is equal to  $al_i$ . But, for the sake of brevity, the number  $l_i$  of paces shall be called "length" of the margin. Total margin length  $L$  referred to above is equal to  $\sum l_i$ , the summation being taken all over the islands on the crystal surface.

The cut bonds at the margin are indicated by dotted lines and arrows in the figure. Since one cut bond is attributed to every pace of the margin, an island of margin length  $l_i$  has an energy  $\varepsilon l_i$  in excess.

As seen from Fig. 2, coordination number  $P$  of the molecular lattice is 3, while coordination number  $p$  of the dual lattice is 6.

**IV.** Let number of states of an island, that is, number of the different shapes that an island of margin length  $l_i$  can take, be denoted by  $m_i$ , and let  $M_i$  be number of the different paths which we can trace by advancing  $l_i$  paces on the dual lattice. Number  $M_i$  is given by  $(p-1)^{l_i}$ . Of  $M_i$  paths some will come back to the starting point and those closed paths make margins of the island.

In case of the so-called "random walk", the probability for a path of  $l_i$  paces to close is known to be  $1/(4l_i)$  for large  $l_i$ . The paths mentioned in the above paragraph and those of random walk are not very different. So that the probability  $1/(4l_i)$  will approximately be true for the paths in the above paragraph and  $m_i$  will be written as

$$m_i = M_i / (4l_i) = (p-1)^{l_i} / (4l_i). \quad (1)$$

**V.** Let number of molecules on the basal surface of ice crystal be  $N$ , and let there be on the surface a group of islands of total margin length  $L$ .

1. If the group consists of  $n$  islands, margin length  $l_i$  of each island must satisfy

$$L = \sum_{i=1}^n l_i. \quad (2)$$

Let number of ways in which  $L$  is divided into  $l_i$ ,  $n$  in number, be denoted by  $q_n(L)$ . Since each of the islands can take  $N$  positions on the surface, the number of states which the group of islands can take *with respect to position* is given by



$$q_n(L) N^n. \quad (3)$$

Different shapes of the islands give rise to number of states  $\prod_{i=1}^n m_i$  which is, by (1) and (2), expressed as

$$\prod_{i=1}^n m_i = (p-1)^L \prod_{i=1}^n (1/4l_i).$$

If  $l_i$  is replaced by  $L/n$ , mean value of  $l_i$ , this formula turns into

$$(p-1)^L (n/4L)^n. \quad (4)$$

Number of states *with respect to position and shape* of the group of islands is the product of (3) and (4). Therefore number of states  $W_1$  *with respect to position, shape and number* of the group of islands is given by

$$W_1 = (p-1)^L \sum_{n=1}^{\nu} q_n(L) (nN/4L)^n. \quad (5)$$

The upper limit  $\nu$  of the summation in (5) is the mean value of  $n$ , namely

$$\nu = \frac{\sum_{n=1}^L n q_n(L)}{\sum_{n=1}^L q_n(L)}. \quad (6)$$

For the statistics mentioned in section **IV** to be applicable, the margin of each island must be sufficiently long: the value of  $n$  must be kept much less than  $L$ . That is the reason why  $\nu$  is chosen as the upper limit of the summation. By substituting  $\nu$  for  $n$  in  $(nN/4L)^n$  of (5),  $W_1$  is transformed into

$$W_1 = (p-1)^L (\nu N/4L)^\nu \sum_{n=1}^{\nu} q_n(L).$$

The sum  $\sum_{n=1}^{\nu} q_n(L)$  is roughly equal to  $(\nu/L) q(L)$ , where

$$q(L) = \sum_{n=1}^L q_n(L). \quad (7)$$

The final expression for  $W_1$  is thus given by

$$W_1 = (p-1)^L (\nu N/4L)^\nu (\nu/L) q(L). \quad (8)$$

Husimi<sup>3)</sup> derived an approximate formula for  $\nu$ :

$$\nu = (\sqrt{6L}/\pi) \left[ \ln(\sqrt{6L}/\pi) + C \right], \quad (9)$$

where  $C$  is Euler's constant. For  $q(L)$ ,

$$q(L) = (1/L\sqrt{48}) \exp(\pi\sqrt{2L/3}) \quad (10)$$

is known as Hardy-Ramanujan's formula.

2. Since volume of the crystal must not be changed by the appearance of islands, one half of the islands must be plus and the other half minus. On account of it another number of states

$$W_2 = \nu! / (\nu/2)! (\nu/2)!. \quad (11)$$

might arise. But this number need not be considered. In getting number  $m_i$  of different shapes of an island in section **IV**, we counted each island of the same shape twice by

tracing its margin clockwise and counterclockwise. If the one traced clockwise is taken as plus and the other minus, the group of islands does not give rise to any change in the volume of crystal.

3. Molecules of ice crystal are connected to one another exclusively by hydrogen bonds. Therefore each of the cut bonds on the margin of islands does or does not have one hydrogen atom, that is, the cut bonds are positive or negative. But the choice of positive or negative cannot be done quite freely, because every oxygen atom in ice crystal must have two and only two hydrogen atoms attached to it. Suzuki<sup>4)</sup> showed that each of the molecules on margin contributes an amount a little less than

$$(1/2) \ln 2 \quad (12)$$

to the entropy of the group of islands. Therefore number of states due to positive and negative of the cut bonds is nearly equal to

$$W_3 = 2^{(L/2)}.$$

VI. The group of islands of total margin length  $L$  can take different states which are  $W = W_1 W_3$  in total number. For the sake of convenience,  $W$  shall be divided into two factors  $W_a$  and  $W_b$ :

$$\begin{aligned} W &= W_a W_b, \\ W_a &= (p-1)^L W_3, \\ W_b &= (\nu N/4L)^\nu (\nu/L) (1/L\sqrt{48}) \exp(\pi\sqrt{2L/3}). \end{aligned} \quad (13)$$

Since energy  $E$  of the group of islands is equal to  $L\varepsilon$ , free energy  $X$  of the group is given by

$$X = \varepsilon L - kT (\ln W_a + \ln W_b),$$

and this can be transformed into

$$X/kT = [(\varepsilon/kT) - \alpha] L - \ln W_b \quad (14)$$

with

$$\alpha = \ln(p-1) + (1/2) \ln 2, \quad (15)$$

because  $\ln W_a = \alpha L$ .

In Fig. 4 of the text,  $\ln W_b$  is plotted against  $L$  in logarithmic scales for three different values of  $N$  indicated in the figure. One  $\text{cm}^2$  of basal surface of ice crystal contains  $10^{15}$  molecules. Each of the three curves rises almost straight towards the upper right corner of the figure and suddenly falls at  $L \sim N^2$ , that is, when  $\nu$  and  $L/\nu$  both become close to  $N$ . In view of the physical meaning of the islands, such large values of  $\nu$  and  $L/\nu$  are not permissible. At largest  $L$  will be equal to or a little larger than  $N$ . For such values of  $L$  the curves in Fig. 4 are straight, parallel and positioned close to one another, which means that they can be represented by

$$\ln W_b = BL^b, \quad (16)$$

with  $b = \text{const} = 0.525$  for all of them. The value of  $B$  changes slightly with  $N$ ;  $B = 100$  for  $N = 3 \times 10^{16}$ .

By the use of (16), (14) can be written as

$$X/kT = [(\varepsilon/kT) - \alpha]L - BL^b. \quad (17)$$

Since  $b$  is less than one,  $X$  has a minimum  $X_m$  of negative value at

$$L = L_m = \left[ \frac{\{(\varepsilon/kT) - \alpha\}}{bB} \right]^{-\frac{1}{1-b}}.$$

**VII.** Let such a temperature as satisfying  $(\varepsilon/kT) - \alpha = 0$  be denoted by  $T_c$ , namely

$$T_c = \varepsilon/(k\alpha) = \varepsilon / \left[ k \left\{ \ln(p-1) + (1/2) \ln 2 \right\} \right]. \quad (18)$$

In Fig. 5,  $L_m$  is plotted against  $T$  for

$$p = 6 \quad \text{and} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 = 1060 \text{ cal/mol}, \quad (19)$$

$\varepsilon_0$  being the value of  $\varepsilon$  which makes  $T_c$  equal to  $273.16^\circ\text{K} = 0^\circ\text{C}$ . As shown in the figure,  $L_m$  rises so quickly at  $T_c = 273.16^\circ\text{K}$  that it may be said that  $L_m$  is practically zero for  $T < T_c$  and attains an extremely large value at  $T = T_c$ ; the crystal surface becomes suddenly rough at  $T = T_c$ . For  $T > T_c$ ,  $X$  is negative because  $(\varepsilon/kT) - \alpha < 0$  and  $\ln W_0 > 0$ , that is, the crystal surface is stable when it is in rough state. Therefore  $T_c$  defined by (18) is the critical temperature mentioned in section I.

For ice crystal,  $\varepsilon$  is known to be about  $5000 \text{ cal/mol}^{[5,6]}$ , a value five times as large as  $\varepsilon_0$ . If that value were taken,  $T_c$  would be  $273 \times 5 = 1365^\circ\text{K}$ , a temperature far above the melting point of ice. The present author measured once before the amount of air molecules adsorbed on snow crystals and found that they were covered by monomolecular layer of air. This fact shows that air molecules much reduced the excess energy  $\varepsilon$  of the cut bonds on ice crystal surface by being adsorbed on them. Although its exact rate cannot be known, the reduction will be great enough to make  $\varepsilon$  much less than  $\varepsilon_0$ . The critical temperature  $T_c$  will be below  $0^\circ\text{C}$  and the basal surface of ice crystal will be rough between the two temperatures.

**VIII.** Surface free energy of a vicinal surface, a surface inclined at a small angle  $\theta$  to the basal surface, changes smoothly with  $\theta$  if the basal surface is rough. According to Wulff's theorem<sup>7,9)</sup> the basal surface does not develop in such a case in the equilibrium form of ice crystal and it has round ends in the direction of its  $c$ -axis. If the other surfaces of low index also have their critical temperature below  $0^\circ\text{C}$  as the basal surface does, the equilibrium form of ice crystal will as a whole be round instead of polyhedral.

The small ice crystals composing snow cover are round in shape even at temperatures as low as  $-30^\circ\text{C}$ , which may be taken as an evidence for the round equilibrium form of ice crystal. The present author placed at  $-30^\circ\text{C}$  an ice ball (1 cm in diameter) in vacuum, and found that planes shining like mirror came to appearance on the ball in a week or so<sup>9)</sup>. In vacuum no air could be adsorbed on ice surface, with the result that the critical temperature of its low index surfaces rose above  $0^\circ\text{C}$ . They were smooth in their equilibrium state and tended to develop by changing the ice ball into a polyhedron.