



Title	水の薄膜の過冷却と蒸発 I
Author(s)	堀, 健夫; HORI, Takeo
Citation	低温科学. 物理篇, 15, 33-42
Issue Date	1956-11-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17909
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_p33-42.pdf



水の薄膜の過冷却と蒸発 I*

堀 健 夫

(低温科学研究所 純正物理学部門)

(昭和31年7月受理)

水の過冷却現象に関する実験は、古今東西にわたって数多く行われ、また行われつつあるが、その結果並びに解釈は、いまだに確定的な結論が得られる段階に達していない。ただ、大まかに言つて、比較的確かだと思われる実験結果として、次の二つを挙げることができる。

(1) Free water droplets においては、直径が小さくなるほど凍りにくくなるが、いかなる場合にも、 -40°C 附近では homogeneous nucleation のために凍ってしまう (完全に freezing-nucleus free の場合は、drop の大小にかかわらず、 -40°C 附近で凍結すると考えてよい)。—Rau の、 -70°C 附近まで過冷却することができるという主張はまだ疑問視されているが、凍結核の老化現象はほぼ確からしい。

(2) 管壁に囲まれた水の過冷却度も、dimension (capillary の直径) が小さくなるほど、大きくなるが、体積には無関係のようである。従つて、probability effect (volume effect) としては説明がつかない。この種の実験を行つている Hosler-Hosler は、Weyl の理論的考察を基にして、境界面における分子配列の bulk water の内部におけるそれとの差異が、表面から相当深く内部まで及んでいる (transition layer の厚さが相当に大きい) と考へている。その当否は別として、free surface のときとはちがつた何らかの影響が存在することは疑いがなからう。

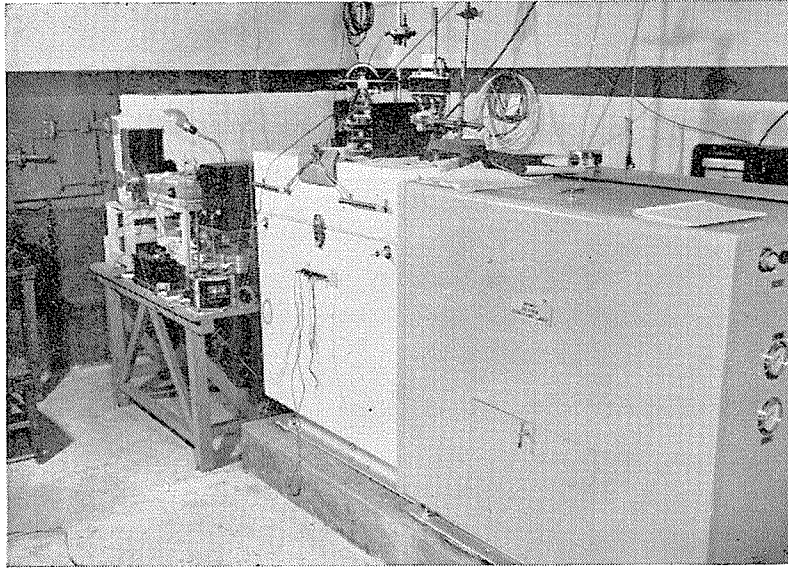
筆者は、2枚のガラス板或は水晶板の間に挟んだ水の薄膜について、凍結の実験を、さらにこれと並行して、蒸発の実験 (蒸気圧測定) を行つた。

凍結の実験

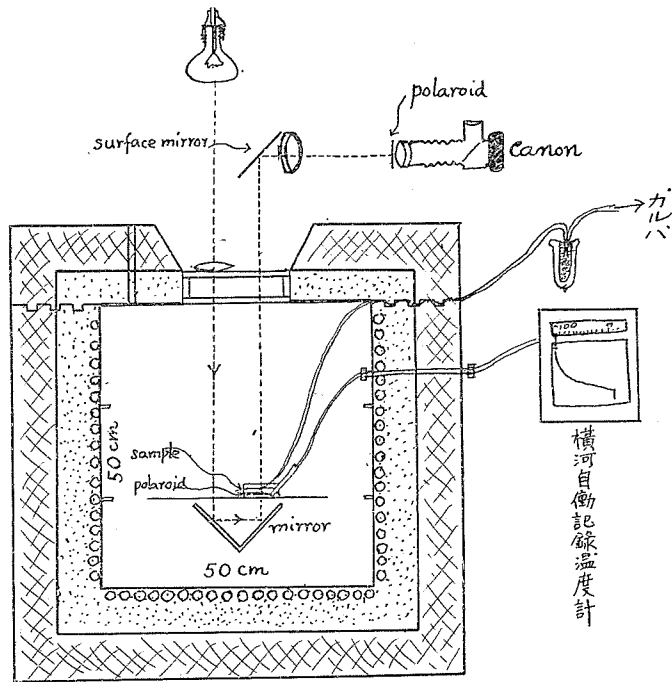
東洋製作所製 ultra-chilling unit (冷媒としてフロン 22 と 13 とを用いた 2 段圧縮式冷凍機で、内容積 $30 \times 50 \times 50 \text{ cm}^3$ の低温箱の温度を -100°C まで下げることができる) を利用した。

第1図 (a) はその全貌を、第1図 (b) は実験装置の概略を示す。引伸し用電球からの光 (ス

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 332 号



(a)



Freezing Experiment of Thin Film of Water

(b)

第1図 低温箱

ライダックで光度調節) が 2 重ガラス窓を通して低温箱内に導かれ、2 枚の反射鏡によつて再び箱外に取出される。光路の途中に polaroid と、しらべようとするサンプル(水の薄膜)がおかれ、薄膜の像が箱外で polaroid を具えたカメラ('Focabell' と 'Mirax' をとりつけた Canon で、映像を観測しながら同時撮影ができるようになっていた)により、ほぼ 1/2 大に写真にとられるように装置されている。

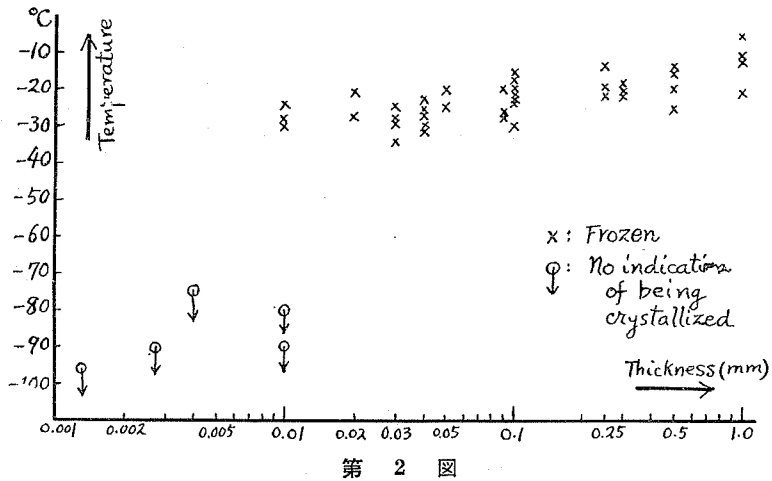
水の薄膜は、厚さ 1 cm、径 4.5~5.5 cm の平行平面(optical flat)のガラス板或は水晶板に普通の蒸溜水をはさんだもので、その厚さは、1 mm から 1/100 mm までは、既知の厚さの金属薄板あるいは箔を separator に使つて、いろいろに変化し、1/100 mm 以下では、目盛 1/100 cc のピペットを用いて水の体積を測り、これが板にはさまれたときの面積を写真測量の方法で求めることによつて推定した。—後で詳しく述べるような曲率半径 35 m のガラス面と平面のガラス面との間にはさまれた水の薄膜についても凍結実験を行つたが、この場合は、膜の厚さ並びにその gradient を、Newton's ring の方法で精密に測ることができる。

水の膜自身の温度の周囲の温度からのずれ(おくれ)を避けるために、良質の顕微鏡用カバー・ガラスに水をはさんだものも実験に供した。厚い板に水をはさんだ場合は、温度のおくれが相当大きく、冷却速度が 2°C/min (0°~−50°C) ないし 0.7°C/min (−70°C 附近) のとき、10°C から 15°C 程度のおくれを生ずる。このようなおくれは、あらかじめ、細い Cu-constantan thermocouple の junction を水の膜(厚さが 1/10 mm 以上の)の中にひたしてガルバのふれを記録し、これを、同時に記録させた'横河'の recording resistance thermometer の読み(ambient temperature)と比較することによつて、calibrate しておく必要がある、個々の実験では、resistance thermometer の読みからこのおくれを差引いたものを、水の膜の温度とみなすのである。

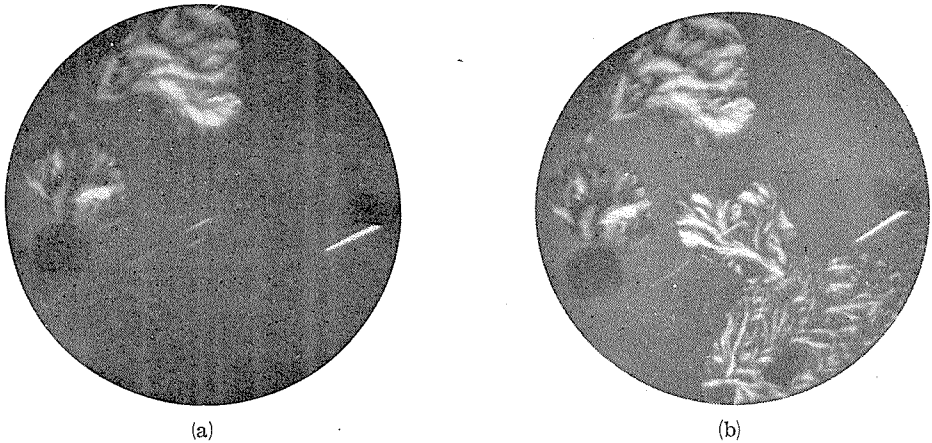
サンプルの下においた polaroid とカメラの前の polaroid とは互に cross しておく。従つて、水が凍らない間は field は暗い。しかし、水が凍ると、膜が μ 程度の厚さの場合でも、明らかにこれを認めることができるから、凍つた瞬間の温度を読みとつた後、カメラのシャッターをきるという方法で data をとつた。

このような実験を同一のサンプルについて、また異なつたサンプル(水を変え、また厚さも変えて)について、繰返し行つて得られた結果を次に示す。

(i) 薄膜の厚さが 1 mm~1/100 mm の範囲内で、過冷却度は -10°C あたりから -30°C あたりまで漸増の傾向を示す(第 2 図)。体積には関係しないように見える。もつとも、これらのことは、もつと多くの実験を繰返して統計的に処理した上でなければ、最終的な断定を下すわけにはいかない(第 3 図の写真参照)。



第 2 図



第 3 図 3 箇所にはさまれた水の薄膜 (厚さ 1/10 mm) の中, まず 2 個が -25°C で凍結し (a), 次に残りの 1 個が -30°C で凍結した (b)。

(ii) ところが, 1/100 mm 以下の厚さになると, -90°C 以下になつても凍つた形跡を示さない場合がしばしば観測された。 このことを確認するための別個の手段として次のような方法がとられた。厚さ 6 mm, 径 4 cm のガラス板 2 枚——相対する面の一方は平面, 他は曲率半径 35 m の凸面——の間に水をはさみ, 接触点 (Newton's ring の零次) を中心として円形の水の薄層を作つてその周辺の厚さがほぼ 1.3μ になるように調節する (水の薄層内にてできる Newton's rings のほぼ 6 次の ring のところに周辺がくるようにすればよく, 水をはさんでから適当時間放置して自然蒸発させれば, おのずから得られる)。このサンプルを低温箱に入れ -96°C まで温度を下げて, そのまま 1~2 時間放置, さらに冷凍機の運転を止めてから 14 時間放置して温度が -20°C になつたとき, 同じ低温箱に入れておいた Dewar vessel にこれを移してから普通の低温室 (-20°C) に運び入れる。そこで Dewar vessel からサンプルをとり出し, 皮手袋を

した指先で、ガラス板を押したり、ずらしたりして水がはたして凍らずにいたかを確かめたのである。実際、このような機械的作用の下で、水の膜は移動したり、ひきちぎられたりして、完全に液状のままであったことがはつきり見極められたのであつた。同様の実験は、micaの板に cleavage を作り、その間に水を挟んだものでもやつて見たが、結果は同じで、ピンセットで両側からはさんで押してやると、明らかに水の入っている部分の移動が観測された。

水の周辺の厚さが 100μ 程度になると、常温でもガラス板はこのために固くくつき合つてしまい、容易にはこれをはがし取ることができなくなる。無理に暴力をふるつてこれをはがすと、その接触面は破壊されてしまう。後にこのことを第7図で示す。

上記の -90°C 以下でも凍らない水の薄膜が、にたして何度で凍るのか、凍るとしても普通の意味の凍結 (液体から固体への abrupt な phase transition) をやるのかどうか、vitrification と同じような現象を示すのではないか、これらの疑問に対する解答は、今までのところ、まだ得られていない。筆者は、液体窒素を用いて同種の実験を行いくわしい吟味をした上で、あらためて報告したいと考えている。

(iii) 周辺が $2, 3 \mu$ 程度の水の薄膜が、過冷却が破れて凍結する場合、凍結は周辺の方から始まり、しかもその結晶の成長速度は比較的遅く、決して瞬間的に起らない。ゆつくり肉眼で成長の様子が追跡できる程度である。その上、厚さが 1μ 程度のところまで進行したあとは、光学的に観測する限り、成長が止つてしまうように見える。はたして、周辺では結晶しても内部では結晶しないのでいいのか、つまり、水と氷とが共存状態にあるのか、或は crystallized state と vitrified state とが共存しているのか、ここにも、いまだ解答が得られないまま、疑問が残されている。このような見掛け上の状態は液体窒素で冷した場合も変りがなかつた。

蒸気圧の測定

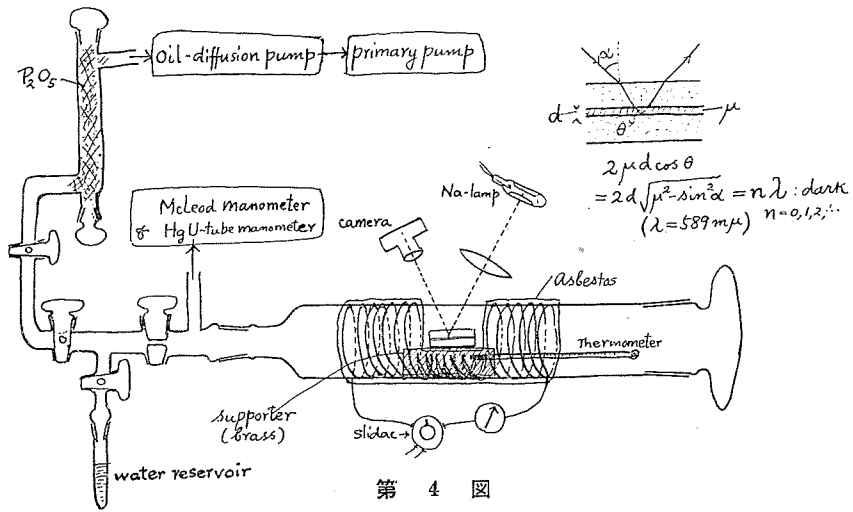
水の薄膜の蒸気圧の測定は Newton-ring 板を利用する方法で行つた。即ち、上に述べたような水のはさまつた Newton-ring 板を真空装置の中に入れて、Na-lamp からの光で照しながら、いろいろの水蒸気圧並びに温度の下に、水の周辺が何次の fringe (ring) のところで equilibrium を保つかを (写真にうつして) しらべるのである (第4図参照)。水の周辺が n 次 (整数とは限らない) の ring のところで equilibrium にあつたとすると、周辺のところの厚さ d は

$$2\mu d \cos \theta = n\lambda$$

或は

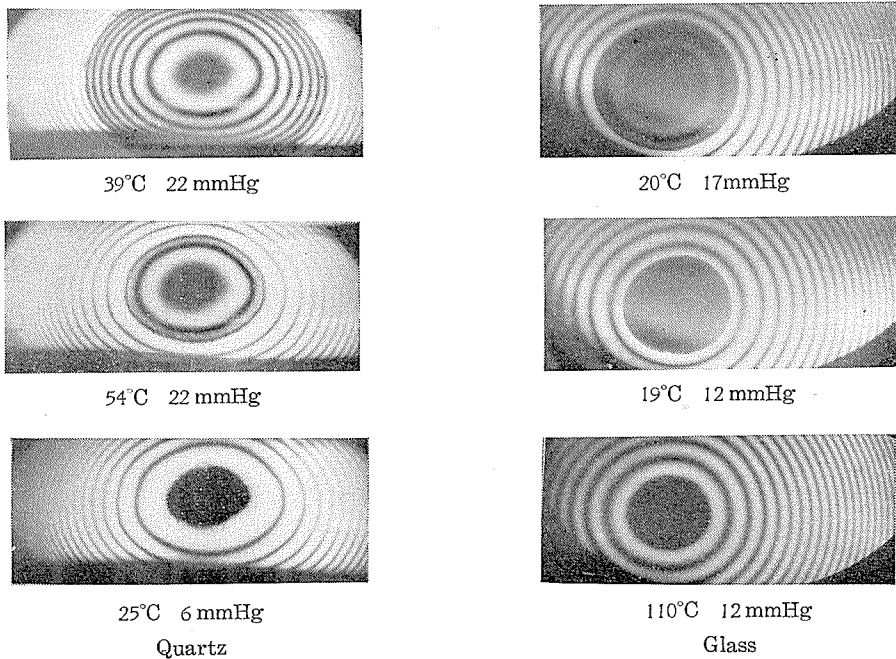
$$2d\sqrt{\mu^2 - \sin^2 a} = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

で与えられる。ここで μ は薄層の屈折率、 a は入射角、 n は ring の次数、 λ は波長 ($=589 \text{ m}\mu$) である。 d をきめるには、水の薄膜中にできている ring の次数からきめてもよく ($\mu=1.334$)、空気層の中にできている ring の次数からきめてもよい ($\mu=1$) が、水が板に挟まれていることのために屈折率が変化していないとは言えないから、原理的には後者の方法の方がよい。しか



し、今の方法では何れの方法でも、実験誤差の範囲内で、同一の結果に到達した。

注意しなければならないのは、間隙を通して水が蒸発する（即ち、水の占める面積が減少する）速度は、逆に水が凝縮する（即ち、水の占める面積が増大する）速度よりも早いから、一定温度の下における各一連の実験は、飽和蒸気圧の状態（water reservoir とサンプルのおかれている管とを連結したまま長時間——約 24 h——放置しておけば得られる）から出発して、逐次蒸気圧を減らしてゆくという順序で行う方がよい、ということである。蒸気圧を減らして



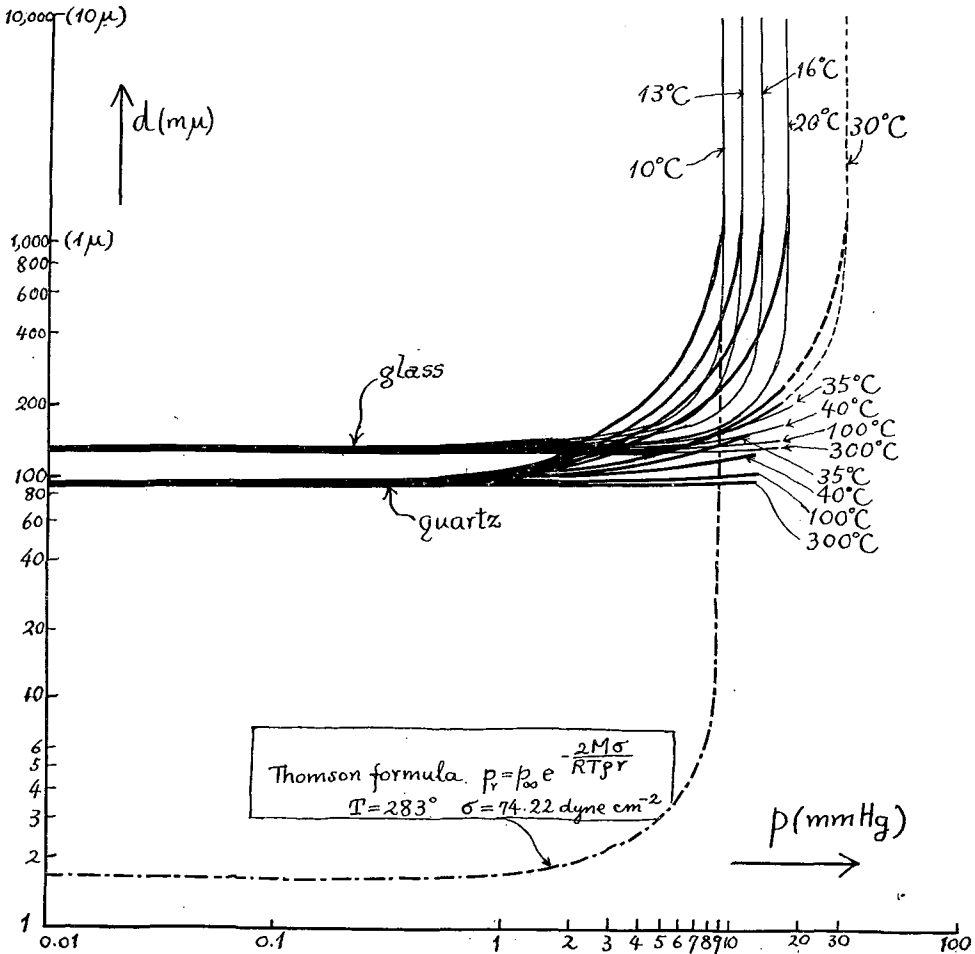
第 5 図

から水の周辺が平衡に達するまでの時間は約2~3時間である。もし、逆に蒸気圧0の状態から順次蒸気圧を増してゆくという順序で実験を行うと、非常に時間がかかる。第5図は実際に蒸気圧や温度を変えるに従つて水の面積が変る2,3の例を示したものである。

得られた実験結果は次の通りである。

(i) 第6図は、水蒸気圧 (p mmHg) と水と周辺の厚さ d ($m\mu$) との関係を、温度を parameter として、表わしたものである。

水晶の場合：厚さが 1μ を超すと、水蒸気圧はほとんど free bulk water のそれと同じ値になるが、 1μ よりも小さくなると、どんどん減つてきて、最後は、どの温度でも、 $d=90$ (± 20) $m\mu$ のあたりで蒸気圧が0になつてしまう；つまり、真空中でも全然蒸発しない。同じ結果は optical flat を用い parallel fringes を作つて、closed vessel 内の空気中でもやつてみ



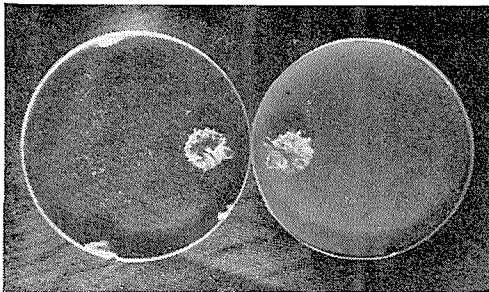
第 6 図

たが、結果は同じであつた（水蒸気圧は vessel に入れた硫酸の濃度をいろいろ変える事によつて変化した）。このような蒸気圧の急激な低下は Thomson formula による negative curvature (第6図の鎖線で示したのがそれである) とは桁ちがいに大きなもので、Thomson effect はこの場合問題にならない。

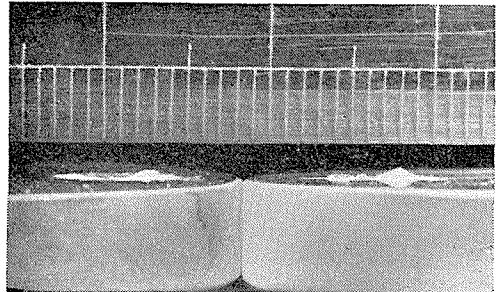
ガラスの場合： この場合は、少なくとも常温の範囲内では、水晶の場合にくらべて多少量的にちがひがあり、400 m μ 位まではほとんど普通の水蒸気圧と変わらず、それ以下で急激に降下して、どの温度でも大体 140 (± 20) m μ のあたりに tend してしまうような曲線を示す（このあたりで蒸気圧=0）。異つた温度で比較すると、 p の d の減少に伴つて降下する趨勢がガラスの場合と水晶の場合と互に近似してくるのではないかと想像されるが、実験に用いた真空装置では装置全体を一定温度に保つことができないから、普通の飽和水蒸気圧を室温に該当するもの以外に拡張することができず、従つて、まだそのような近似性に関するデータが得られていない。

水の膜の厚さが充分小さくなると水蒸気圧が急に低下する現象は、霧核（一般に condensation nuclei）の問題と深い関係をもっているものと考えられる。ガラスや水晶のような決して hygroscopic とはいえない物質でも、非常にせまい間隙を多数もつた構造のものならば、飽和蒸気圧に達しなくても水がその隙間に condense してこれを wet にしてしまうであろう（拡張した意味での capillary condensation）；従つて、active な condensation nuclei としてはたらき得るであろう。

(ii) 真空中でも蒸発しない状態ではさまれた水の薄膜が極めて大きな力でガラスの面をひきつけていることは既に述べた*。水蒸気圧測定の実験中、偶然の accident で、このような状態にあつた Newton-ring 板が無理やりにはがされたことがあつたが、その結果、水の所在していた部分のガラス面が破壊されて、第7図に示したような傷跡をのこした。側面から見た写



上から見た写真



側面から見た写真

第 7 図

* 水の周辺の厚さが 1.3 μ のとき 2 枚のガラス板を互に比較的容易に動かすことができたという事実は、凍結の実験 (ii) のところで述べた。この場合でも 100 m μ 以下の部分が Newton's ring の中心附近で存在しているにもかかわらず、ガラス面がそれほど強い力でひきつけられないのはどうした理由によるのか、この点はまだ明らかでない。

真で分るように、一方のガラスが他方のガラスの方にもぎとられて山型になつてゐることから見て、水を媒介とするガラスの凝集力がいかに強いものであるかがうかがわれよう。(このように固くくつついたガラス板は、これを水につけて除々に熱し相当の時間沸騰させておくと、自然に離れてくる。)

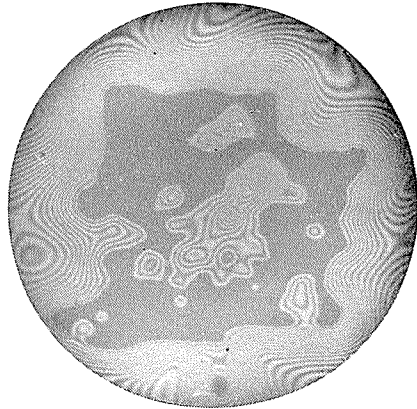
さの事実と、先に述べた水の薄膜が -90°C 以下になつても凍結しなかつたという事実とを併せ考えると、低温では水の薄膜が vitrify されるのではないかという臆測の上に、もう一つ、膜の厚さが充分薄ければ常温でも vitrified state* になつてゐるのであろう、という臆測が非常に plausible になつてくる。

雲母の cleavage に薄くはさまれた水の膜が真空中でも蒸発しないで残つてゐるという事実も、前記の実験装置で確認した。第8図はそのような状態にある雲母を Na-ランプの光で写真にとつたものである**。

ガラスにしる雲母にしる、薄くはさまれた水が固体と同じような性質を示すという事実は理論的にも非常に興味のある問題を呈供するであろう。これが前にちよつと触れた Weyl の理論とどの程度の関係があるかはまだ不明である。それはそうとして、

Weyl の理論をそのまま適用すれば、distortion の transition layer が常温ではぼ 500 \AA 、低温になると数千 \AA の厚さにも及ぶという結果になる。Weyl の理論そのものに対する一つの check の意味で、今後、ガラスや水晶以外の物質で水をはさんだ場合、異つた物質で両面から水をはさんだ場合、などについて凍結並びに蒸発の実験を行う予定である。

最後に、この実験を行うに当つて黒岩大助博士、大野武敏氏からうけたいろいろの suggestion、並びに山地健次氏の数々の援助に対し深甚の謝意を表す。なお、Newton-ring 板の製作に関し、東大教授小穴純博士から多大の御好誼をたまわつた。併せて、その御好誼に対し深く感謝する。



第 8 図

* ここで vitrified state といつたのは、結晶化しないでガラスのような固体状態にあることを表現したもので、vitrification を過冷却現象の一種であるとみなす従来の理論的な考え方にはこだわらずに用いたのである。

** 絶縁体として雲母を封入したラジオ関係の真空管で、雲母内にはさまれた水がたまたま残つたまま使用され、何らかのひょうしでこれが破れて水が liberate されると真空管が一挙に台なしになることがあるという話を聞いたが、これは正に上記の現象に該当する。

Résumé

Studies on supercooling and evaporation of thin water films sandwiched between two glass or quartz plates have been conducted by the use of the apparatuses schematically represented in Figs. 1 (b) and 4. The main results so far obtained are as in the following.

(1) The degree of supercooling seems to have a general tendency to increase with decrease in thickness of the film and to be independent of the volume or the interface area. For arriving at a definite conclusion, however, statistical treatment based on a greater number of experiments would be required.

(2) It has been frequently observed that the water film less than 1/100 mm thick showed no indication of being frozen even at the temperatures lower than -90°C . Another evidence in support of this is the fact that the water film, which was jammed in between a convex surface with 35 m radius of curvature and a plane surface and whose thickness was 1.3μ at its periphery, was proved to be mobile at -20°C under the action of mechanical force, even after it had been exposed to the temperature -96°C for a few hours. The same phenomenon was observed for the water film intervening between mica cleavage surfaces.

(3) The dependency of the vapor pressure on the thickness of the water film at various temperatures, as determined by the Newton-ring method (Fig. 5), revealed a remarkable feature that, while the vapor pressure in equilibrium with the film thicker than a certain amount (about 1μ in the case of quartz and about $400\text{m}\mu$ in the case of glass) is approximately equal to the saturation vapor pressure of bulk water (as a function of temperature), it falls more or less rapidly with decreasing thickness finally to tend to zero pressure at a definite limiting thickness (about $90\text{m}\mu$ and $140\text{m}\mu$ for quartz and glass, respectively) which is practically independent of temperature; that is, the water film with this limiting thickness is incapable of evaporating even in vacuum and at high temperatures. Similar behavior was found to be the case with the water film caught in between mica cleavage surfaces. The lowering of vapor pressure due to the negative curvature at the peripheral surface of the film (W. Thomson) proves to be so small that it can be disregarded.

(4) The water film whose thickness is equal to or less than the above-mentioned limiting value attracts the solid surfaces so tightly that it is impossible to disconnect them from each other without impairing the contact area. The injury brought about by forcible separation of surfaces, which had been linked together through thin water film located at the central dark spot of Newton's rings, is illustrated in Fig. 7.

The experimental results seem thus to indicate that sufficiently thin film of water held between solid surfaces acquires a high rigidity without crystallization (something like 'vitrification'), exhibiting a firm resistance both to freezing and evaporation. Aside from the question whether or not the phenomenon can be interpreted by Weyl's theory (1951) as to the distorting influence emanating from the surface, it may well be expected that it has some important bearing on the question of non-hygroscopic condensation nuclei involving fine capillaries or cleavages.