



Title	氷の結晶の表面構造 II
Author(s)	吉田, 順五; YOSIDA, Zyungo
Citation	低温科学. 物理篇, 25, 1-12
Issue Date	1967-12-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18056">https://hdl.handle.net/2115/18056</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	25_p1-12.pdf



## 氷の結晶の表面構造 II\*

### 論文 I の改訂

吉田 順五

(低温科学研究所 応用物理学部門)

(昭和 42 年 7 月受理)

### I. ま え が き

おなじ題名の論文 I<sup>1)</sup> で、氷の結晶底面、すなわち結晶主軸に垂直な結晶面(0001)の構造を理論的に論じた。その結果、結晶底面は、温度が  $T_c = \epsilon/k\alpha$  であたえられる臨界温度より低ければ分子的に平滑であるが、 $T_c$  以上の温度では凹凸のある粗い構造になることが知られた。 $k$  はボルツマンの常数、 $\epsilon$  は氷の結晶を構成する  $H_2O$  分子間をつなぐ水素結合を切断するのに必要なエネルギーである。 $\alpha$  は  $\ln(p-1) + 1/2 \ln 2$  をあらわす。 $p$  は結晶底面内の分子が作る平面格子に対する裏格子の配位数で、値は 6 にひとしい。

平滑な結晶表面をつくる分子面のうえに、ある広さの分子面が重なると、その部分は平らな台地のように高くなる。これをプラスの島となづける。平滑な結晶面をつくる分子面の一部がとり去られると、すぐ下の分子面を底とする平らなくぼ地ができる。これをマイナスの島とする。凹凸のある粗い表面構造は、平滑な面に、たくさんのプラスの島・マイナスの島が生じて乱雑に重なりあう結果できるものと、論文 I の理論では考えた。島の数や位置や形は広い範囲にわたって変りうるため、結晶表面のエントロピーは、平滑なときよりも粗い構造のときの方が大きい。一方、島ができると、島の周辺に、切断された水素結合が現われて結晶表面のエネルギーを増大させる。エネルギーの増大は粗い構造を不安定にするが、エントロピーの増大は、逆に、安定にする。結局、エネルギーの増大とエントロピーの増大とのかねあいで、ある温度において、表面に島の群が存在するかしないかが、すなわち、表面の粗滑がきまる。

エントロピーの計算に必要な、ひとつの島の取りうる形の数  $m$  のきめかたが、論文 I では、あまりに不完全であった。この論文 II で改訂するのはその点である。しかし、 $m$  の値を改訂しても、臨界温度  $T_c = \epsilon/k\alpha$  の値に変化はおこらないし、 $T_c$  以下の温度では結晶表面が平滑であり、 $T_c$  以上の温度では粗いということも変わらない。

氷の結晶底面(0001)についてえられる結果は、そのまま、結晶柱面(1 $\bar{1}$ 00)にもあてはまる。それは、底面(0001)と柱面(1 $\bar{1}$ 00)とでは、表面の分子配列が非常に似ているからである。

### II. 島の形の数

論文 I でのべたように、プラスの島であれマイナスの島であれ、島の周辺は裏格子にそっ

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第 827 号

てとるのが便利である。あいとなる裏格子点のあいだを「歩」とよぶことにする。論文 I では、第 IV 章で、周辺歩数が  $l$  なる島のとりうる形の数として

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

を求めた。論文 I の (3) 式であるが、論文 I の  $m$  は訂正さるべきものなので、ここでは  $m'$  とかく。 $p$  は、まえがきで述べたように裏格子の配位数をあらわし、いまのばあい、値は 6 である。第 1 図のうろこ形の網目が裏格子を表わす。第 1 図の a 図に着目することとし、白円印を出発点として裏格子を  $l$  歩たどって、出発点にかえる道筋を考える。図には、ひとつの道筋が太い線で示してある。この道筋は閉じている

ので、すなわち閉路をなすので、島の周辺となりうる。つまり、この閉路の形は、島がとりうるひとつの形である。しかし、歩数  $l$  は同じとしても、閉路の形は図に示したものに限らない。いろいろ違ったものがたくさんある。その違った閉路の数が近似的に (1) 式の  $m'$  で与えられることを論文 I で示したわけである。

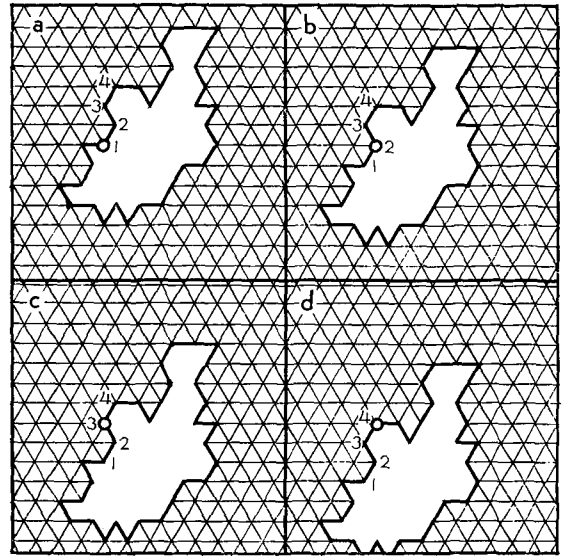
しかし、(1) 式の値は、つぎに述べることから明らかにされるように、ちがった閉路の数としては正しいが、島の形の数としては大きすぎる。論文 I は、ちがった閉路の数をそのまま島の形の数とした点で誤りであった。第 1 図の b 図には、a 図の形はおなじだが、斜め左下一歩だけずれた閉路がかいてある。c 図の閉路は更に斜め右下へ 1 歩、d 図のは更に斜め左下へ 1 歩ずつずれている。いずれも出発点の白円印からでてまた出発点にかえる同じ形の閉路である。このような道筋は、あきらかに全部で  $l$  箇ある。つまり、閉路には、形はおなじで位置だけが違うものが  $l$  箇ある。どんな形の閉路についても同じことがいえる。

(1) 式の  $m'$  は歩数  $l$  の閉路の全数である。形はおなじでも位置がちがえば、違った閉路として数えこんだ数である。それゆえ、うえのことにより、形のちがった閉路の数、すなわち、形のちがった島の数には、 $m'$  を  $l$  でわった

$$m'' = (p-1)^l / (4l^2) \quad (2)$$

をもってあてなければならない。

しかし、島の形の数としては、 $m''$  でもまだ大きすぎる。裏格子上の閉路のうちには途中で、自分自身と交叉するものがあるにちがいない。交叉した閉路は島の周辺になりえない。周辺となりうるのは無交叉閉路だけである。それで、仮定として



第 1 図 太い線が、形は同じだが位置の異なる閉路を表わす。うろこ模様は裏格子である

$$m = (p-1)^2/l^3 \quad (3)$$

を島の形の数とおく。つまり、島の形の数は  $m'$  の  $l$  分の 1 にひとしいと仮定する。分母に入るべき 4 は除去した。小さな数 4 は、エントロピーの計算にあたって、あってもなくても影響がないので、取り去った方が便利である。

### III. 無交叉閉路の数についての仮定

前章のおわりでのべた仮定は、つぎのような考えに立って設定した。

しばらく、出発点に帰る帰らないは問わず、裏格子上的の 1 点から出発する道筋を考える。ある定った方向にだけ伸びる道筋は、出発点から  $(\sqrt{3}/2)l$  歩の距離にまで達する。しかし、道筋は屈曲するのが普通である。その結果、平均としてみれば、出発点を中心とする半径  $\sqrt{l}$  歩の円内に道筋は限られる。つまり、道筋は、この円内を複雑な形をなしてうねっている。このうねった道筋を単純化して、円内を  $x$  方向にある回数往復し、それに直角な  $y$  方向にも同じ回数往復する道筋と考える。円の直径は  $2\sqrt{l}$  であるから、道筋は  $x$  方向  $y$  方向に、それぞれ、 $(l/2)/(2\sqrt{l}) = \sqrt{l}/4$  回往復する。よって  $(\sqrt{l}/4)^2 = l/16$  箇の交叉点ができる。かくして、1本の道筋が自分自身と交叉する回数の平均値は、だいたい、 $l$  にひとしいと考えられる。

閉じた道筋でも、閉じない道筋でも、交叉回数の平均値は同じであると仮定する。つまり (1) 式で与えられる  $m'$  箇の閉路についても、交叉点の平均値は  $l$  であるとする。さらに、 $m'$  箇の閉路のうち、自分自身と  $j$  回交叉するもの数は、 $j$  には無関係に同じと仮定する。すなわち、 $j$  回交叉する閉路の数は、交叉回数 0 の無交叉閉路と数においてひとしい。すると、 $j$  の最大値を  $J$  とすれば、無交叉閉路の数  $m'''$  は

$$m''' = m'/J$$

となる。また 1 本の閉路の交叉回数  $j$  の平均値は

$$\left( \sum_{j=0}^J j \right) / J = J/2$$

であるが、これは先にのべたように、 $l$  にひとしい。よって、 $J=2l$  の関係がえられ、

$$m''' = m'/l \quad (4)$$

と書くことができる。 $m''' = m'/(2l)$  とすべきではあるが、簡単のため、2 はとり去る。

無交叉閉路の数が全閉路の数の  $l$  分の 1 にひとしいという上の結果が正しければ、前章の終りで設けた仮定も正しい。しかし、上の結果は多くの仮定のもとに導かれたもので、確かなものとはいえない。ただ、次の章でわかるように、島の形の数  $m$  を (3) 式で与えると、臨界温度  $T_c$  以上における粗い表面構造に対して、物理的に穏当な程度の凹凸がえられる。これを、前章の終りの仮定の根拠とすることもできる。 $m$  の値として、論文 I でのように (1) 式を用いると、あるいは第 1 段の改訂をほどこした (2) 式を用いても、凹凸の程度はあまりに激しくなって、本来の結晶表面のもっていた底面としての性質が全く失われてしまう。

## IV. 表面自由エネルギー

論文 I における島の形の数  $(p-1)^L/4L$  を, この論文で求めた (3) 式の  $m = (p-1)^L/l^3$  で置きかえる。すると, 周辺歩数の総和が  $L$  にひとしい島の群のとりうる状態の数  $W$  は, 論文 I の (18) 式から

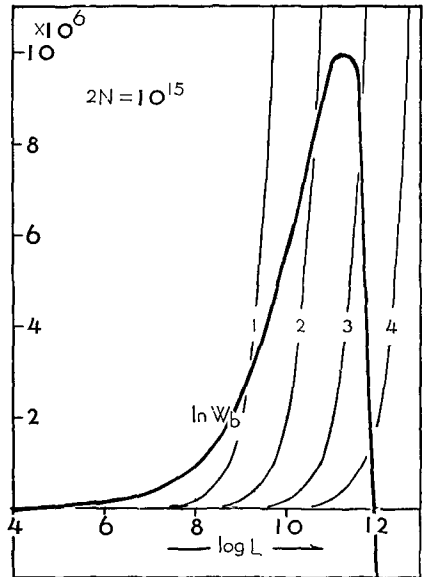
$$\left. \begin{aligned} W &= W_a W_b \\ W_a &= (p-1)^L \cdot 2^{(L/2)} \\ W_b &= N^\nu \left(\frac{\nu}{L}\right)^{3\nu+1} \frac{1}{L\sqrt{48}} \exp\left(\pi\sqrt{\frac{2L}{3}}\right) \\ \nu &= \frac{\sqrt{6L}}{\pi} \left(\ln \frac{\sqrt{6L}}{\pi} + C\right) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

に変更される。変更をうけるのは  $W_b$  だけである。上の式で,  $N$  は表面分子点の数の半分, すなわち, 元来の平滑な結晶面内にある表面分子の数の半分,  $p$  は裏配位数,  $C$  はオイラーの常数である。論文 I では,  $N$  を表面分子点の数それ自身にとった。しかし, 論文 I の第 2 図からわかるように, ひとつの島は, つねに, 白円であらわされる分子が黒三角で表わされる分子の上に重なるように位置しなければならない。したがって, 形のきまったひとつの島が表面上でとりうる位置は, 表面分子点の数の半分しかない。それで,  $N$  を表面分子点の半数と訂正する。

表面の自由エネルギーを  $X$  とすれば, 論文 I のと全く同じ形の

$$\left. \begin{aligned} \frac{X}{kT} &= \left(\frac{\varepsilon}{kT} - \alpha\right)L - \ln W_b \\ \alpha &= \ln(p-1) + \frac{1}{2} \ln 2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

の関係がえられる。式 (6) の最初の式も, 形は論文 I の (20) 式と全くおなじである。しかし,  $\ln W_b$  の値が論文 I のばあいのとちがう。論文 I の第 4 図に, 論文 I のばあいの  $\ln W_b$  と  $L$  との関係を示す。対数目盛をつかって,  $N$  の異なる 3 箇の値について示してある。 $\ln W_b$  は  $L$  の増大につれて増大するが,  $L$  のある値  $L_M$  で極大値に達し, そのあと急速に減少する。この  $\ln W_b$  を極大にする  $L_M$  は非常に大きく,  $N$  の  $10^{15}$  倍から  $10^{23}$  倍にも達する。ところが, この論文で訂正した  $\ln W_b$  では  $L_M$  が  $N$  にくらべて遙かに小さい。第 2 図の太い曲線は  $2N = 10^{15}$  のばあいの  $\ln W_b$  と  $L$  との関係を表わす。論文 I のばあいとちがって,  $\ln W_b$  を対数目盛でなく実目盛で示したの



第 2 図 曲線 1, 2, 3, 4 は  $a[-t/(1+t)]L$  の曲線で,  $t = -10^{-3}, -10^{-4}, -10^{-5}, -10^{-6}$  のときのもの。 $t = (T - T_c)/T_c$ 。これらの曲線と  $\ln W_b$  の曲線との関係から,  $L$  の函数としての  $X/kT$  が負の極小値をもつことがわかる

で、論文 I の第 4 図の曲線とは形がちがう。しかしそれは目盛のとりかたを変えたためにおこった見かけの差異にすぎない。 $\ln W_b$  と  $L$  の関係は、定性的には、論文 I のばあいと同じである。ただ、 $L$  が、 $N$  の値  $10^{15}$  の 1 万分の 1 にすぎない  $10^{11}$  になると、 $\ln W_b$  は極大に達してしまう。島の形の数  $m$  を訂正した結果おこる変化は、このように、 $L_M$  が  $N$  にくらべて非常に小さくなる点である。

表面の自由エネルギー  $X$  が、 $L$  のある値で極小値をとり、島の群の存在する粗い構造の表面が安定になるのは、 $\ln W_b$  が上のような極大値をもつことによる。そして、島の群の周辺歩数の総和  $L$  は、温度が上昇して臨界温度  $T_c$  に達すると急に増大して、だいたい、 $L_M$  に近い値になる。ところで、 $L$  は表面分子の数  $2N$  にくらべて、よほど小さい値に限られなければならない。 $L$  が  $2N$  に接近したり、あるいは  $2N$  をこえると、島の周辺は、表面上のすべての分子点を通過する。そうなると、結晶表面から平滑な部分は消失し、底面としての本来の性質が全く失われてしまう。それゆえ、 $L_M$  は  $N$  に比して小さくなければならない。この条件は、 $m$  として、(1) 式あるいは (2) 式ではなく、(3) 式を用いることにより始めて満される。

### V. 絶対温度 $T$ と表面構造との関係

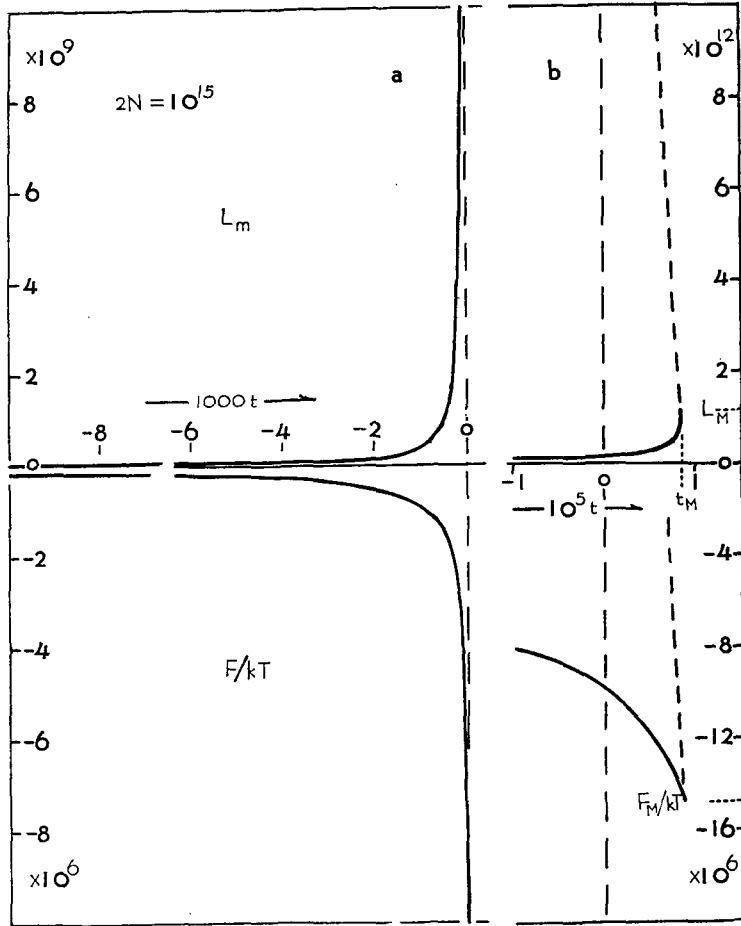
論文 I の第 5 図には、(1) 式で与えられる  $m'$  を島の形の数として使ったときの  $L_m$  と絶対温度  $T$  との関係が示してある。 $L_m$  は表面自由エネルギー  $X$  の極小値  $F$  に対応する島の群の全周辺歩数で、表面の凹凸の度合いを表わす目安である。絶対温度  $T$  が  $T_c$  より低いあいだ、 $L_m$  は小さく実際には 0 とみなしてよい。ところが、 $T$  が  $T_c$  に近づくと、 $L_m$  は全く急激に増大する。つまり、 $T_c$  以下の温度に対して表面は平滑であるが、温度が  $T_c$  に達すると急に粗い構造になる。この関係は、 $m$  に (3) 式の値を用いても変らない。第 3 図の上半分には、(3) 式の  $m$  を使ったばあいの  $T$  と  $L_m$  との関係を示した。縦軸に  $L_m$  が、横軸に、a 図では

$$t = (T - T_c) / T_c \quad (7)$$

の 1,000 倍が、b 図では  $10^5$  倍がとってある。 $t=0$  が臨界温度にあたる。a 図にみられるように、 $L_m$  は  $t$  が 0 に近づくと急激に増大し、臨界温度  $T_c$  で表面が急に粗い構造になることを示す。

第 3 図 b の上半分には、 $-10^{-5} \sim +10^{-5}$  という非常にせまい  $t$  の範囲での  $L_m$  の変化が示してある。この範囲は、絶対温度  $T$  で表わせば、 $T_c(1-10^{-5})$  から  $T_c(1+10^{-5})$  までにあたる。かりに  $T_c=200^\circ\text{K}$  とすれば、 $T_c$  を中心とする  $0.004^\circ$  の温度範囲にすぎない。このせまい温度範囲の高温側で、 $L_m$  は極端に急激な増大を示す。 $L_m$  の曲線は強く彎曲したあと、破線で示したように、少し低温側に傾いた直線となって上昇する。彎曲部の最右端に相当する状態を臨界状態とよぶことにする。臨界状態における  $t$  および  $L_m$  の値を、それぞれ、 $t_M$  および  $L_M$  で表わす。

臨界状態の意味は、第 3 図の下半分にあらわした  $F/kT$  と  $t$  との関係によって理解される。 $F$  は表面自由エネルギー  $X$  の極小値である。第 3 図で、 $t$  はせまい範囲に限られているから、 $T$  はほぼ一定とみなされる。よって、 $F/kT$  は  $F$  そのものに比例すると考えてよい。図 a にみ



第3図  $F$ : 表面自由エネルギー  $X$  の極小値。  $L_m$ :  $X$  を極小にする  $L$  の値。  $t = (T - T_c) / T_c$ 。 b 図の太い実線で表わした曲線の右の終端が臨界状態にあたる

られるように、 $F$  は温度が  $T_c$  に近づくと急速に減少する。すなわち、温度が  $T_c$  に近づくと、 $L_m$  が急速に増して表面が粗くなり、その粗い構造の安定度も急速に増大する。しかし、この  $F$  の減少は、 $t$  が 0 をこえて  $t_M$  に達する直前で停止し急激な増大にかわる。この減少から増大への変換点の  $F$  の値を  $F_M$  としよう。  $F$  は増大して  $t_M$  で 0 になるが、それから先は僅か左に傾いた直線にそって増大をつづける。  $F$  は表面自由エネルギー  $X$  の極小値であったが、 $t = t_M$  において、実は、 $X$  の極大値にかわる。その極大値としての  $F$  と  $t$  との関係が、少し左に傾いて上昇する直線で表わされるわけである。つまり、 $t_M$  より大きい  $t$  に対しては表面自由エネルギー  $X$  に極値がなく、 $t_M$  より少し小さい  $t$  に対しては極小値と極大値とが存在する。  $L_m$  の曲線のうちの破線部分は、 $X$  を極大にする  $L_m$  の値を表わす。このことから、表面に粗い構造を与える島の群が安定状態を保ちつつ発達しうるのは、 $t = t_M$  の直前までであるといえる。その意味で、 $t = t_M$  の状態を臨界状態とよんだ。正確には、 $F$  が  $F_M$  になる状態が臨界状

態である。しかし、臨界状態のおこるときの  $t$  の値は  $t_M$  とほとんど区別されない。それで、簡単のため、臨界状態は  $t_M$  でおこると考える。温度が  $T_c$  をこえると、結晶表面は、まず、この臨界状態に達するわけである。

臨界状態での  $L_m$  の値が  $L_M$  である。氷の結晶底面の  $1\text{ cm}^2$  には  $1.129 \times 10^{15}$  箇の分子がある。(論文 I では、この数を  $0.977 \times 10^{15}$  としたが誤りであった。ここに訂正する。) 第 3 図の曲線は  $2N=10^{15}$  のばあいについて書いてある。よって、第 3 図は面積  $1\text{ cm}^2$  の底面に関するものと考えてよい。計算によると、第 3 図のばあい、 $L_M=1.3 \times 10^{12}$  となる。うえにのべたように、 $L_M$  は島の群が、安定状態においてとりうる最大の全周辺歩数である。したがって、結晶表面に安定な島の群ができて粗い表面構造が生まれても、島の周辺にあたる表面分子点は全表面分子点の  $L_M/2N=1.3 \times 10^{-3}$  にすぎない。周辺にあたる分子点の数は、全分子点の 1000 分の 1 をこえることはない。したがって、表面が粗い構造になっても、元来の結晶面、すなわち結晶底面の性質は、なお十分に保存される。臨界状態における  $\nu$  の値を  $\nu_M$  とすれば、 $\nu_M$  は臨界状態における島の数を与える。 $\nu_M=1.2 \times 10^7$  と計算されるので、1 箇の島の周辺歩数は  $L_M/\nu_M=1.1 \times 10^5$  となる。

$t_M$  の値は  $1 \times 10^{-5}$  以下である。かりに、 $T_c=200^\circ\text{K}$  とすれば、臨界状態の温度は臨界温度  $T_c$  と  $0.002^\circ$  しか違わない。よって臨界状態は臨界温度  $T_c$  でおこると考えることができる。第 3 図 a でみると、 $t=-1 \times 10^{-3}$  で  $L_m$  は  $10^8$  の程度である。それが臨界温度では  $L_M=10^{12}$  に増大するわけである。 $T_c=200^\circ\text{K}$  とすれば、臨界温度における僅か  $0.2^\circ$  の温度範囲で、 $L_m$  は  $10^4$  倍に増大することになる。極端に急激な増大といわなければならない。

島の形の数  $m$  に、(1) 式や (2) 式をつかっても、やはり臨界状態が現われる。ただ、 $L_M$  の値が  $N$  の 10 の 10 乗倍以上にもなる。島の群の全周辺歩数に、このように大きな  $L_M$  の値は許されない。 $m$  を表わす式として (3) 式を仮定すると、うえにみられた通り、 $L_M$  は穏当な値をとる。

## VI. 臨界温度以上での表面構造

前章でのべたように、臨界温度  $T_c$  (正確には  $T_c(1+t_M)$ ) より高い温度では、島の群のある表面、すなわち、粗い構造の表面の自由エネルギー  $X$  に極小値が存在しなくなる。 $T_c$  より高い温度に対しては、島の群の全周辺歩数  $L$  の函数としての  $X$  に極小値があらわれない。しかし、 $X$  は、なお、負の値をとりうるので、平滑な面よりも粗い構造の方が、臨界温度以上でも安定である。

式 (6) の第 1 式は、(7) 式の  $t$  をつかうと

$$\frac{X}{kT} = -\frac{\alpha t}{1+t} L - \ln W_b \quad (8)$$

と書かれる。臨界温度  $T_c$  より高い温度では  $t$  は正であるから、上式右辺の第 1 項は負である。第 2 図に示されているように、 $\ln W_b$  は  $L$  が  $10^{12}$  より小さければ 0 より大きい。よって、 $X/kT$  は負となり、全周辺歩数  $L$  が  $10^{12}$  より小さい島の群ならば、それが存在した方が、結晶表面は

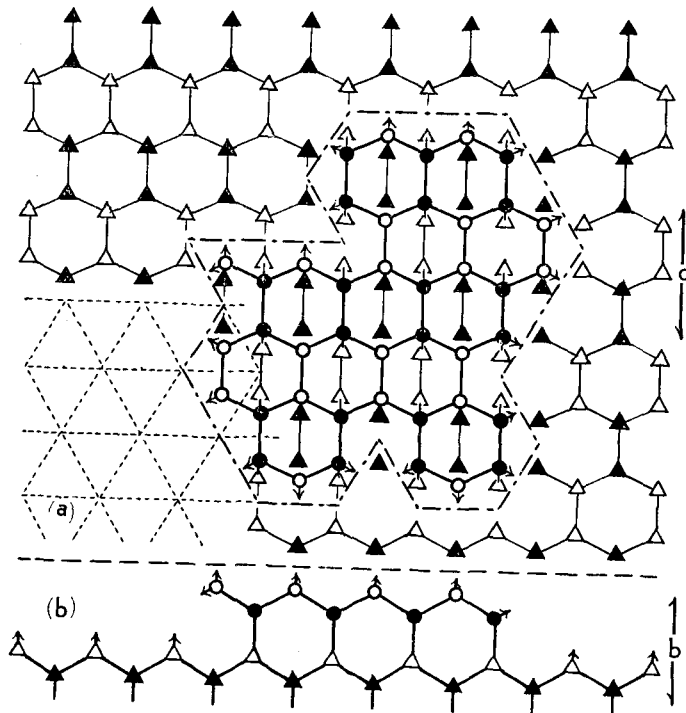
平滑なときより安定という結果が導かれる。 $L$ が $10^{12}$ をこえると $\ln W_b$ の値は負にかわり、(8)式の右辺第2項は正となって $L$ の増大とともに急速に増すようになる。しかし、 $-\ln W_b$ の増大の速度は、(8)式の右辺第1項が $L$ とともに減少する速度よりは小さい。よって、 $10^{12}$ より大きい $L$ に対しても、 $X/kT$ は負の値をとる。

うえのことで、 $T_c$ 以上の温度でも、結晶表面は粗い構造であるということができる。しかし $L$ の値、すなわち粗さの程度がきめられない。ただ、 $L$ は $2N$ よりも、つねに、小さいことが必要である。それゆえ、おそらく、臨界状態での粗い構造に近いものが、臨界温度以上でも、存続するのであろう。

### VII. 氷の結晶柱面 ( $1\bar{1}00$ )

氷の結晶のばあい、結晶主軸に平行な柱面として、主要なものがふたつある。ひとつは( $1\bar{1}00$ )であり、他は( $11\bar{2}0$ )である。このうち( $1\bar{1}00$ )は、いままで取扱ってきた結晶底面(0001)と分子配列が、この理論に関係する点に限れば、全く同一である。よって、上にえた結果は、そのままこの柱面についてもなりたつ。柱面( $11\bar{2}0$ )の分子配列は、性質が著しくちがう。それで柱面( $11\bar{2}0$ )の表面構造は次の論文で別にとりあつかう。

底面(0001)内では、分子はほぼ一平面内に配列し、1枚の分子網面を作る。氷の結晶はこ



第4図 氷の結晶柱面 ( $1\bar{1}00$ ) 上の分子配列。(a) は平面図、(b) は側面図。右の縁の矢印  $b$  と  $c$  とは、結晶副軸  $b$  と結晶主軸  $c$  との方向を示す。三角印の分子が基準面をなし、円印の分子はプラスの島を作っている

のような分子網面が結晶主軸の方向に一定間隔で積み重ねられたものと見なされる。そのためこそ、結晶表面となった底面にプラスおよびマイナスの島をおくことができたのである。第4図に柱面(1100)に関する分子配列を示す。(a)は平面図、(b)は側面図である。側面図からわかるように、白黒の円印で表わされた分子、また白黒の三角印で表わされた分子は、それぞれ、1枚ずつの分子網面をつくっている。氷の結晶は副軸bの方向に、このような分子網面を重ねたものとみなされる。その点で、底面とこの柱面とのあいだに差異はない。

三角印の分子網面を基準面とすると、円印の分子網面はプラスの島である。円印の分子と三角印の分子との相互位置が、底面のばあい(論文Iの第2図)とちがう。しかし、裏格子を第4図(a)の左下隅の点線の網目のようにとれば、底面のばあいと全く同じ道筋で理論が組立てられる。裏格子の配位数 $p$ も、やはり6なので、臨界温度 $T_c$ の値も底面のばあいと変わらない。 $T_c$ 以下の温度では平滑であり、 $T_c$ 以上の温度では粗い構造になることも同じである。臨界状態に関する $t_M$ ,  $L_M$ ,  $F_M$ などの値も、 $2N$ がおなじであるかぎり、底面のばあいと変わらない。

面積 $1\text{ cm}^2$ 内にある表面分子の数は、底面の $1.129 \times 10^{15}$ に対し、柱面(1100)では $1.197 \times 10^{15}$ である。この差異もまた、大きなものではない。

### VIII. 表面積と臨界状態

注目する結晶表面内の分子の数を $2N$ で表わした。いうまでもなく、 $2N$ は注目する結晶表面の面積に比例する。臨界温度 $T_c$ は $2N$ の値の大小に関りなく、おなじ $\epsilon/k\alpha$ で与えられる。しかし、臨界状態に関する $t_M$ は $2N$ に無関係ではないし、 $L_M$ と $F_M$ とは $2N$ に比例しない。第1表に、 $2N$ の三つの値 $10^7$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{15}$ に対する臨界状態に関する量の値をあげた。 $2N$ のこれらの値は、結晶底面についても結晶柱面(1100)についても、ほぼ、 $10\ \mu^2$ ,  $0.01\ \text{mm}^2$ ,  $1\ \text{cm}^2$ の面積にあたる。表が示すとおり、面積が小さくなるにつれ $t_M$ は大きくなる。しかし、最小の面積 $10\ \mu^2$ に対しても、まだ、その値は非常に小さい。よって、事実上、臨界状態の温度は、常に臨界温度 $T_c$ にひとしいと考えてよい。

第1表 臨界状態に関する値

$2N$	$10^7$	$10^{11}$	$10^{15}$
面積	$10\ \mu^2$	$0.01\ \text{mm}^2$	$1\ \text{cm}^2$
$t_M$	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-6}$
$L_M$	$2.5 \times 10^6$	$1.8 \times 10^9$	$1.3 \times 10^{12}$
$\nu_M$	$9.3 \times 10^3$	$3.6 \times 10^5$	$1.2 \times 10^7$
$l_M$	$2.7 \times 10^2$	$5.0 \times 10^3$	$1.1 \times 10^5$
$F_M/kT_c$	$-9 \times 10^3$	$-4 \times 10^5$	$-1.5 \times 10^7$
$f_M/kT_c$	$-9 \times 10^{-4}$	$-4 \times 10^{-6}$	$-1.5 \times 10^{-8}$

$t_M = (T_M - T_c)/T_c$  ( $T_M$ : 臨界状態の温度),  $L_M$ : 島の群の総周辺歩数,  $\nu_M$ : 島の数,  $l_M$ : ひとつの島の周辺歩数,  $F_M$ : 表面自由エネルギーの極小値,  $f_M = F_M/2N$

$L_M$ も $F_M$ も、結晶表面が広くなれば増大する。しかし、単位面積あたりの値は減少する。 $2N=10^7$ のばあい、 $L_M$ は $2.5 \times 10^6$ である。すなわち、表面分子点の総数の4分の1は島の周辺上にあり、表面の凹凸は非常に細かい。 $2N$ が大きくなるにつれ、凹凸の目はあらかなり、 $2N=10^{15}$ では1000にひとつの分子点しか島の周辺とならない。この関係は、ひとつの島の周辺歩数 $l_M = L_M/\nu_M$ の変化によく現われている。 $2N$ の増大につれ $l_M$ は増し、ひとつひとつの島が大きくなることを示

している。第1表の  $f_M$  は  $F_M$  を  $2N$  で割ったもの、すなわち、表面分子1箇あたりの自由エネルギーである。 $f_M$  は面積の増大とともに減少する。

結晶表面に凹凸ができて粗い構造になると、結晶表面は平面とならず、彎曲することを論文 I で述べた。Wulff の定理をつかうと、このことがはっきり証明される。ただ、Wulff の定理は、結晶表面の自由エネルギーが面積に比例することを前提とする。いまのばあい、この前提がなりたたないので、Wulff の定理を、そのまま、使うわけにはゆかない。しかし、粗い構造は、今のばあいにもやはり、結晶表面を彎曲させると考える。

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助教授および同大学理学部大野鑑子助教授から有益な教をうけた。ここに記して感謝の意を表わす。

## 文 献

- 1) 吉田順五 1966 氷の結晶の表面構造 I. 低温科学, 物理篇, **24**, 1-18

## Summary

**I.** In the previous paper I under the same title, the basal surface (0001) of ice crystal was theoretically shown to become rough in structure at the critical temperature  $T_c$  owing to the appearance of numerous positive and negative islands upon the surface. For evaluation of entropy of the surface, it was necessary to know how many different forms the margin of an island can take, and the number of the different forms was set equal to that of the different ways in which a closed path can be drawn on the dual lattice of the surface. In the previous paper it was shown that a closed path can be drawn in

$$m' = (p-1)^2 / (4l) \quad (1)$$

different ways, where  $p$  is the coordination number of the dual lattice and  $l$  means the number of paces which are to be made on the dual lattice for drawing the path. But the number  $m$  of different forms of an island is not the same as the number  $m'$  of different ways of drawing a closed path:  $m$  should be much smaller than  $m'$ . The correction for  $m$  is made in the present paper. But this correction brings no change in the value of critical temperature  $T_c$ .

**II. III.** In Fig. 1 of the text, the triangular lattice represents the dual lattice of the surface (0001), and the thick lines show closed paths drawn upon it. The four closed paths are the same in form but different in position. They were counted as different paths in the previous paper because of the difference in position. It is obvious that there are  $l$  different paths of the same form for every form that a closed path of  $l$  paces can take. So the number  $m''$  of different forms allowed for the closed path is obtained by dividing  $m'$  by  $l$ , namely

$$m'' = m' / l = (p-1)^2 / (4l^2). \quad (2)$$

Most of the closed paths will intersect at many points, but the intersecting paths

cannot represent the margin of island. It is assumed that the number  $m$  of not intersecting closed paths, that is, the number of the different forms which the island can take is given by a  $l$ -th part of  $m''$ :

$$m = m''/l = (p-1)^l/l^3. \quad (3)$$

Numeral 4 which is to come in the denominator of (3) is omitted, for a small number such as 4 adds nothing to the entropy.

**IV.** Free energy  $X$  of the surface (0001) can be written in the form

$$\frac{X}{kT} = \left( \frac{\varepsilon}{kT} - \alpha \right) L - \ln W_b \quad (4)$$

with

$$\alpha = \ln(p-1) + \frac{1}{2} \ln 2.$$

Here  $\varepsilon$  is the energy needed for cutting a hydrogen bond and the critical temperature is given by  $T_c = \varepsilon/k\alpha$ . Number  $L$  is the total sum of margin lengths (counted in paces on the dual lattice) of islands present on the surface. Number  $m$  of the different forms of an island is contained in  $W_b$  which gives the total number of different states of the islands divided by  $(p-1)^l$ . Free energy  $X$  is a function of  $L$  and  $T$  (absolute temperature) and, for  $T < T_c$ ,  $X$  has a minimum of negative value. Let the minimum value of  $X$  and the value of  $L$  at which the minimum occurs be denoted by  $F$  and  $L_m$  respectively.

As  $F < 0$ , the surface is rough in structure for all temperatures less than  $T_c$  with islands of the total margin length  $L_m$ . But  $L_m$  is very small unless  $T$  is very near  $T_c$ . In Fig. 3,  $L_m$  and  $F/kT$  are plotted against

$$t = (T - T_c)/T_c \quad (5)$$

for the surface (0001) of  $1 \text{ cm}^2$  in area. Figure 3 a shows that  $L_m$  rises very steeply in a narrow interval of  $t = -0.001 \sim 0$ , that is,  $T = 0.999T_c \sim T_c$ . As  $L_m$  can be used as a measure for roughness of the surface, it can be said that the surface is practically smooth at temperatures lower than  $T_c$  and becomes suddenly rough when temperature reaches  $T_c$ . A similar change occurs in  $F$ :  $F$  drops suddenly at  $T_c$ .

In Fig. 3 b, changes in  $L_m$  and  $F/kT$  are shown for a very narrow interval of  $t$  near  $t=0$ . Immediately to the right of  $t=0$ , the curve for  $L_m$  turns steeply upwards and is connected to a broken straight line which is slightly inclined to the left. Let the state of the surface represented by the right extreme of curve  $L_m$  be called *critical state*, and let the values of  $t$ ,  $L_m$  and  $F$  in the critical state be denoted by  $t_M$ ,  $L_M$  and  $F_M$  respectively. As  $t_M$  is so small as to be less than  $10^{-5}$ , the critical state may be considered to be realised at the critical temperature  $T_c$ . The above mentioned shape of curve  $L_m$  indicates that free energy  $X$  has no minimum for  $t > t_M$ , and that  $X$  has a minimum and a maximum for  $t$  less than and very near  $t_M$ . The broken line part of curve  $L_m$  gives the values of  $L_m$  at which the maximum of  $X$  occurs. As shown in the figure, the curve for  $F/kT$  is composed of two parts: the continuous curve giving the minimum of  $X$  and the broken straight line giving the maximum of  $X$ .

**V.** The value which  $L_m$  attains at  $T_c$  is thus found to be  $L_M$ , and numerical calculation gives  $1.3 \times 10^{12}$  for  $L_M$  when the surface (0001) is  $1 \text{ cm}^2$  in area, that is when it

consists of  $10^{15}$  molecules. This shows that one thousandth part of the molecules composing the surface is located on the margins of islands, because the total length  $L_M$  of the margins is nothing but the number of molecules on them. The fact that the margins of islands consist of a small part of the molecules on the surface is in accord with the assumption initially made, i.e. the rough structure of the surface is caused by the appearance of flat islands upon it. If, instead of  $m$  in (3),  $m'$  in (1) or  $m''$  in (2) are used for the number of different forms of island,  $L_M$  turns out to be very much greater than the number of molecules on the surface. Such a large  $L_M$  will make the surface so much rougher that the feature of flat islands is completely lost.

**VI.** Equation (4) can be rewritten as

$$\frac{X}{kT} = -\frac{\alpha t}{1+t} L - \ln W_b. \quad (6)$$

For  $t > 0$ , that is, for  $T > T_c$ , the first term on the right side of (6) is negative for any value of  $L$ . The second term  $-\ln W_b$  is also negative unless  $L$  exceeds  $10^{12}$  as seen from Fig. 2. So, even at temperatures higher than  $T_c$ , the free energy  $X$  of the surface can still be maintained at a negative value and the surface can be more stable with islands than without. As  $X$  has no minimum for  $T > T_c$  the total length  $L$  of the margins of islands cannot be determined in value. But its value will remain near  $L_M$  which it attains at  $T_c$ .

**VII.** Figure 4 shows the arrangement of molecules on the prismatic surface  $(1\bar{1}00)$  of ice crystal. Although the arrangement is not quite the same as that on  $(0001)$ , there is no essential difference between the two. Therefore the results obtained on  $(0001)$  applies to the case of  $(1\bar{1}00)$ .

$2N$	$10^7$	$10^{11}$	$10^{15}$
area	$10 \mu^2$	$0.01 \text{ mm}^2$	$1 \text{ cm}^2$
$t_M$	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-6}$
$L_M$	$2.5 \times 10^6$	$1.8 \times 10^9$	$1.3 \times 10^{12}$
$F_M/kT_c$	$-9 \times 10^3$	$-4 \times 10^5$	$-1.5 \times 10^7$

**VIII.** Let the number of molecules on the surface  $(0001)$  or  $(1\bar{1}00)$  be denoted by  $2N$  which of course is proportional to the area of the surface. As shown in the above table,  $t_M$  is not independent of  $2N$  and  $L_M$ ,  $F_M$  are not proportional to  $2N$ .