



Title	氷の結晶の表面構造 III
Author(s)	吉田, 順五; YOSIDA, Zyungo
Citation	低温科学. 物理篇, 25, 13-30
Issue Date	1967-12-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18057">https://hdl.handle.net/2115/18057</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	25_p13-30.pdf



## 氷の結晶の表面構造 III\*

### 柱面 (11 $\bar{2}$ 0) の構造

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

氷の結晶の底面 (0001) と柱面 (1 $\bar{1}$ 00) とには、高さが分子間隔程度の不規則な凹凸が出現しうることを、同じ題名の論文 I<sup>1)</sup> および II<sup>2)</sup> でのべた。この凹凸は低温度では存在せず、絶対温度  $T$  がある臨界値  $T_c$  に達すると不連続的に突然あらわれた。いまの論文は、氷の結晶の柱面 (11 $\bar{2}$ 0) について同様な問題を論ずるものである。この柱面にもやはり、分子間隔程度の高さの不規則な凹凸が、温度上昇にともなって現われる。しかし、底面や柱面 (1 $\bar{1}$ 00) のばあいとちがって臨界温度  $T_c$  が無い。凹凸の度合いは、かなり急激にはあるが連続的に増大し、 $T$  が十分に大きくなると漸近的にある値にちかづく。

氷の結晶の底面と柱面 (1 $\bar{1}$ 00) とは蜂の巣状に配置された H<sub>2</sub>O 分子からなる2次元の網である。これに反し、氷の結晶の柱面 (11 $\bar{2}$ 0) では、第1図にみられるように、H<sub>2</sub>O 分子が結晶主軸に平行な畝をなして並んでいる。したがって不規則な凹凸も、結晶底面では2次元欠陥として現われたが、結晶柱面では1次元欠陥の形をとる。結晶表面の不規則な凹凸は協力現象のひとつである。協力現象には、次元が2以上なら臨界温度  $T_c$  があり、1ならば無いのが普通である。うえにのべたように、氷の結晶の底面と柱面 (1 $\bar{1}$ 00) との凹凸には臨界温度があり、柱面 (11 $\bar{2}$ 0) の凹凸には存在しないのは、協力現象に関するこの一般的なことがらの反映と考えられる。

柱面に不規則な凹凸が発生すると、余分な自由結合手が新たに現われ、柱面のエネルギーが増す。その増大を  $E$  としよう。一方、エネルギーを  $E$  だけ増大させる凹凸の分布状態はひとつ通りではない。分布状態はたくさんあるので、その数を  $W_I$  とする。また、新たに現われる自由結合手には正負ふたつの状態がある。このことのためにも、結晶表面には多くの異なる状態が実現しうる。その異なる状態の数を  $W_{II}$  としよう。すると、凹凸の出現によって、柱面の自由エネルギー  $X$  は、 $k$  をボルツマン常数として

$$X = E - kT \ln W_I - kT \ln W_{II} \quad (1)$$

だけ大きくなる。あとで知られるように、 $X$  は、凹凸の度をあらわすある数  $\nu$  と絶対温度  $T$  との函数として与えられる。そして、 $T$  をある値に固定すると、 $X$  が  $\nu$  のある値  $\omega$  で負の極

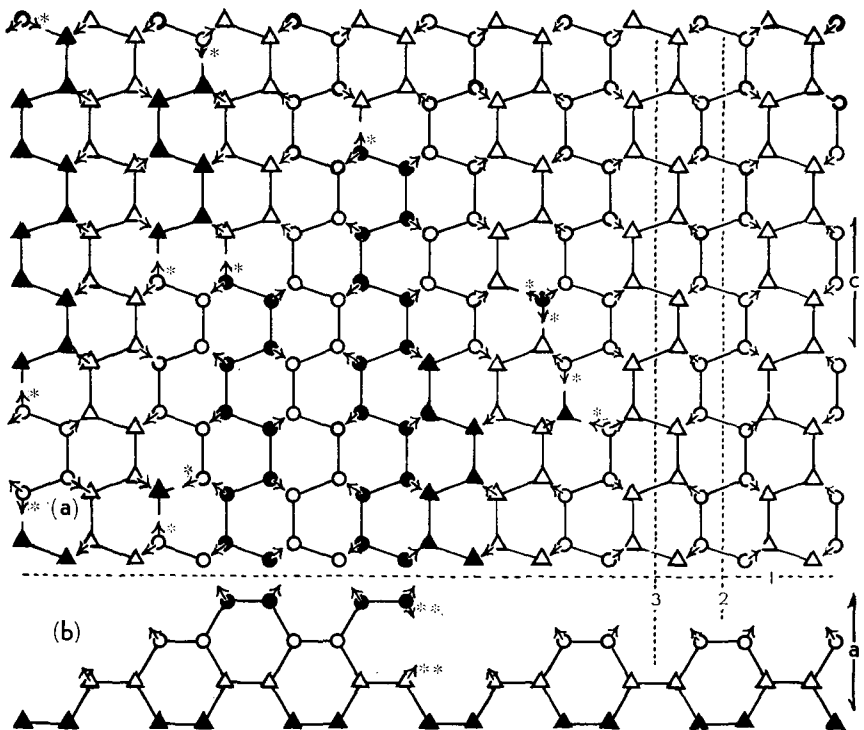
\* 北海道大学低温科学研究所業績 第828号

小値  $X_m$  をとることが証明される。よって柱面は、 $\omega$  で表わされる凹凸状態にある方が、凹凸をもたないときより、自由エネルギーが低く安定となる。 $\omega$  も  $T$  の函数である。結晶底面と柱面 ( $1\bar{1}00$ ) とのばあいには、この  $\omega$  に相当するものが臨界温度  $T_c$  で不連続にかわった。それに反し、柱面では  $\omega$  が温度上昇とともに連続的に増大するわけである。

## II. 柱面の不規則な凹凸

第1図に氷の結晶の柱面 ( $11\bar{2}0$ ) 上の分子配列を示す。点線1から上は平面図、点線1から下は結晶主軸方向、すなわち  $c$  軸方向にみた側面図である。円印、三角印が  $H_2O$  分子をあらわす。分子間をつなぐ直線は  $H_2O$  分子を結びつけている水素結合である。平面図の右端四半分には白円と白三角としかなく、この部分が不規則な凹凸の起っていない元来の結晶面をあらわす。下の側面図からわかるように、元来の柱面の分子は規則正しい凹凸をくりかえして畝をつくっている。細かく規則的に屈曲しながらも全体としては直線的に、白円分子が点線2にそって畝の峯をはしり、白三角分子が点線3にそって畝の谷につらなる。白円分子をふくむ平面を第2分子面、白三角分子をふくむ平面を第3分子面となづけよう。

平面図の中央から左よりにある黒円の列は、不規則凹凸の凸部を形成する分子列である。第2分子面の上の第1分子面内において、元来の結晶面の畝の谷のまうえに、 $c$  軸方向になら



第1図 氷の結晶の柱面 ( $11\bar{2}0$ ) 内の分子配列。点線1から上は平面図、下は側面図。点線2と3とは、それぞれ、元来の結晶面の畝の峯と谷。右端の矢印は結晶軸  $a$  と  $c$  との方向を示す

んでいる。黒三角の列は、元来の結晶面の畝の峯をつくる白円分子の列がとりさられた結果見えるようになった、第3分子面の下の第4分子面を形成する分子の列である。この黒三角の分子の列が、不規則凹凸の凹部となる。第1分子面の上に更に凸部が現われること、また第4分子面が欠けて更に深い凹部の現われることもありうる。しかしこの論文では、畝にそって走る第1および第4分子面までに限られた凸部凹部だけが、結晶面の不規則凹凸を形成するものとする。そして、論文Iの用語にしたがい、不規則凸部をプラスの島、不規則凹部をマイナスの島と呼ぶ。

第1図で、分子につけた矢印は、切断された水素結合である。これを自由結合手とよぶ。自由結合手は、結合された水素結合よりもエネルギーが高い。そのエネルギーの差を $\epsilon$ とする。

第1図平面図の右端附近の元来の結晶面では、どの白円分子にも、ひとつずつ、自由結合手がある。これは第2分子面が表面となるための必然の結果として現われた自由結合手である。この種の結合手を表面自由結合手と名づけよう。プラスの島を形成する黒円分子にも表面自由結合手がある。しかし各黒円分子に最も接近した白円分子の表面自由結合手は消えている。したがって、プラスの島が現われても平面自由結合手の数に増減はおこらない。マイナスの島を表わす黒三角分子は、白円分子がとりさられたために表面にでてきたものである。したがって、平面図における黒三角の存在は表面自由結合手の消失を意味する。しかし、黒三角にもっとも接近した白三角に表面自由結合手が現われている。よって、マイナスの島の出現も、表面自由結合手の数に変更をもたらさない。しかし、プラスの島であれマイナスの島であれ、島の端では事情がちがう。島の端には、\*印をひとつつけた余分な自由結合手が1箇所ずつ、両端で2箇所ある。よって、ひとつの島ができるごとに、結晶表面のエネルギーは $2\epsilon$ だけです。

しかし、以上のことがいえるのは、プラスの島とマイナスの島とが隣りあわせに存在しないときだけに限られる。第1図平面図中央下部にあるように、プラスの島とマイナスの島とが隣接すると、下の側面図に示したように、\*印を2箇所つけた自由結合手が余分にあらわれる。この種の自由結合手の数は島と島との隣接部の長さに比例するので、隣接部があれば一般に、島のエネルギーは非常に増大する。よって島の隣接のおこる確率は極めて小さいに違いない。それで、簡単のため、島は決して隣接しないと仮定する。これを便宜上、「隣接禁止の条件」となづける。

### III. 島の構成単位

水の結晶面は、それに接する水蒸気と分子を常に交換している。したがって結晶面には吸着状態の水蒸気分子が存在するはずである。第1図の平面図には、単独な黒円、黒三角が印してある。これらは正吸着、負吸着の分子と考へべきであろう。すると島は、あいつらなる少なくとも2箇所以上の分子から形成されなければならない。実際2箇所以上の分子が列を作ったものでなければ結晶に属するとはいい難い。

それで、島は、第1図平面図で斜めな水素結合でむすばれた2箇所の黒円分子あるいは黒三角分子を単位として形成されると仮定する。この構成単位が縦方向の水素結合によって、いく

つか連結されたものが島である。したがって、第1図平面図の左端上方のマイナスの島、また、同図中央下部プラスの島に隣接するマイナスの島は除外される。この種の島は存在しえないと考えるわけである。島の上端の分子が構成単位を形成していないからである。縦の水素結合で結ばれた2筒の分子を構成単位にとらないのも、また、2筒の分子の組合せを単位にとって、奇数筒の分子からなる島を排除するのも隣接禁止の条件が複雑になるのを避けるためである。

島の長さは島に含まれる構成単位の数に比例する。それで、簡単のため、その数自体を島の長さと呼ぶことにしよう。また、元来の結晶面の畝についても、同様な構成単位をつかって、その長さを表わす。

これからあとの主な仕事は、一定のエネルギー  $E$  をもつ島の分布状態の数  $W_1$  の算出である。その算出にあたって

長さ  $L$  の畝の峯あるいは谷があって、 $L$  のうちの長さ  $l$  は  $n (< l)$  筒の島で占められている。このとき、畝の峯あるいは谷の上での島の分布状態の数  $G(L, l, n)$  はいくつか

という問題がしばしばあらわれる。それで、 $G(L, l, n)$  の値を、ここにあらかじめ、求めておく。なお  $L, l, n$  は非常に大きな整数であるとする。 $L, l$  は畝や島を形成する構成単位の数であるから当然大きいし、島もその数が非常に多いばあいだけを考えるからである。

$l$  筒と  $(L-l)$  筒との構成単位からなる切目のない列、すなわち長さが  $l$  と  $L-l$  との切目のない列を考え、それぞれを  $A$  列、 $B$  列となづけよう。両方の列に  $(n-1)$  筒の切目をいれる。 $A$  列の切目に、切目で分割された  $B$  列の切片を順にはめこんでゆけば、全長  $l$  の島を長さ  $L$  の畝の上で  $n$  筒に分割したのとおなじことになる。それ故、 $G(L, l, n)$  は、長さ  $l$  に切目をいれる方法の数  $g(l, n)$  と長さ  $(L-l)$  に切目いれる方法の数  $g(L-l, n)$  との積  $g(l, n)g(L-l, n)$  にひとしい。 $g(l, n)$  は  $(l-1)$  筒のものから  $(n-1)$  筒のものの組合せを択び出す方法の数にひとしい。よって、 $g(l, n) = {}_{l-1}C_{n-1}$  である。同様にして、 $g(L-l, n) = {}_{L-l-1}C_{n-1}$  である。ところで、あとでわかるように、 $G(L, l, n)$  はそのままでは使われない。いつもその対数  $\ln G(L, l, n)$  が用いられる。したがって、取扱いの便宜のため、うへの  ${}_{l-1}C_{n-1}$  と  ${}_{L-l-1}C_{n-1}$  との  $l-1, L-l-1, n-1$  を  $l, L-l, n$  でおきかえても、最終結果には実質的な影響はでない。 $l, L, n$  が大きな数だからである。それで求める数は

$$G(L, l, n) = {}_l C_n \cdot {}_{L-l} C_n \quad (2)$$

としてよいことになる。

こまかく考えると  $G(L, l, n)$  の値は  $A = {}_{l-1}C_{n-1} \cdot {}_{L-l-1}C_{n-1}$  に、 $l/n$  あるいは  $(L-l)/n$  の程度の大きさの乗数  $B$  をかけたものになる。しかし  $\ln B \ll \ln A$  である。よって乗数  $B$  は考慮の外においてよい。つまり(2)式は、そのままでもかまわない。

#### IV. 島の分布の数 $W_1$ を求める準備

第2図は、縦方向にはしる長さ  $L$  の畝の峯と谷とがあわせて  $M$  本、左右にならんだ氷の結晶の柱面  $(11\bar{2}0)$  をあらわす。白円は島の構成単位である。単独の白円は構成単位1筒の島、

太い線でつながれたいくつかの白円は、白円の数だけの構成単位からなる1箇の島である。縦の線は、左右方向に、ひとつおきに畝の峯または谷である。それゆえ同じ白円でも、となりあわせた縦線上の白円は、一方の線上のものはプラスの島、他方の線上のものはマイナスの島をあらわす。島に関する隣接禁止の条件によって、左右に走る水平線上にある白円と白円の間には、必ず、元来の結晶面に属する畝の構成単位をあらわす黒点が1箇あるいは2箇以上はさまれている。

畝の峯を表わす箇々の縦線上にあるプラスの島の構成単位の総数、すなわち島の長さの総和を  $l$  としよう。すると、畝の谷をあらわす縦線上のマイナスの島の長さの総和も、谷ごとに、やはり  $l$  でなければならない。島の出現によって、結晶体を構成する分子の総数に変化がないばあいを考えるからである。第I章で、(1)式であらわされる  $X$  が負の最小値をとったとき、結晶表面は安定になるといったが、それには、結晶体の構成分子の数に変化がないことが必要である。なお  $l$  は

$$l < L/2 \quad (3)$$

の条件をみたさなければならない。さもないと、島の隣接禁止条件がなりたちえない。

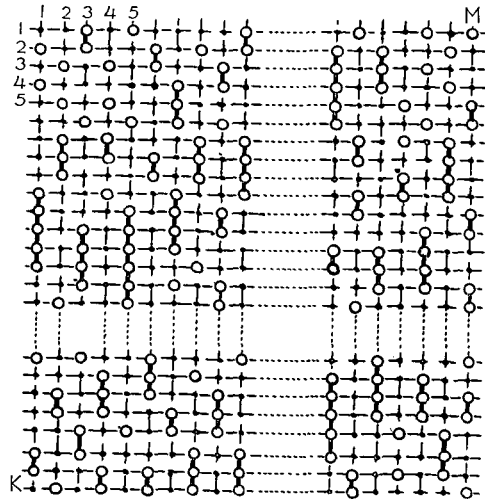
以後まぎれる心配のないときには、畝の峯あるいは谷を、単に畝ということにする。そして、箇々の畝にある島の数が、すべての畝について、同じ  $n$  であるとしよう。すると注目する結晶柱面には  $nM$  箇の島が存在することになる。よって、先にのべたことにより、柱面の表面エネルギーは

$$E = 2nM\varepsilon \quad (4)$$

だけ増大する。これから先の仕事は、 $E$  の値が定められたときの島の分布状態の数  $W_1$  を求めることである。すなわち、ある定められた  $n$  に対する  $W_1$  の決定である。しかし、手続き上、はじめのうちは、 $n$  は任意の値をとりうるとして考えをすすめる。

### 1. $n$ を任意とし、 $l$ を指定したばあいの隣接禁止条件をみたす島の分布の数 $W_A$

第2図の縦線の長さは  $L$  で、そのうえに島の構成単位を表わす白円が  $l$  箇ある。したがって同図の、 $M$  箇の点からなる各水平線上には、平均として  $Q = Ml/L$  箇の白円が存在する。各水平線上で白円が隣接しなければ、島は隣接しない。その逆も真である。ところで、 $M$  箇の点からなる1本の水平線上に  $Q$  箇の白円を隣接しないように配置する方法の数  $w_M$  は、(2)式の



第2図 隣接禁止条件をみたす、島の構成単位の配列。白円は島の構成単位、黒点は元来の表面の畝の構成単位。畝の長さは  $L$ 。縦の線は、交互に、畝の峯と谷とをあらわす。 $M$  は畝の峯と谷とをあわせた数

$G(L, l, n)$  の  $L$  を  $M$  で、 $l$  と  $n$  とを  $Q$  でおきかえたものにほかならない。すなわち

$$\left. \begin{aligned} w_M &= G(M, Q, Q) = {}_{M-Q}C_Q \\ Q &= Ml/L \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

である。

$M$  箇の点からなる水平線は  $L$  本ある。よって隣接禁止条件をみたま島の配置の数  $W_A$  は

$$W_A = (w_M)^L \quad (6)$$

であたえられる。ただし、1本の畝にある島の数  $n$  は指定されない。 $W_A$  箇ある個々の配置で  $n$  はいろいろに違っている。

## 2. $n$ を任意とし、 $l$ を指定したばあいの、隣接禁止条件をみたま島の分布の数 $W_B$

長さ  $L$  の1本の畝のうえに全長  $l$  の島を任意の数  $n (\leq l)$  に分割して配置する方法の数を  $w_L$  としよう。明かに  $w_L$  は、(2)式を  $n$  について加えあわせた

$$w_L = \sum_{n=0}^l G(L, l, n) = \sum_{n=0}^l {}_l C_n \cdot {}_{L-l} C_n = {}_L C_l \quad (7)$$

にひとしい。この加算記号の下限は、正確には、 $n=0$  でなく  $n=1$  とおくべきである。しかし、どちらにしても、 $w_L$  自身が大きな数なので影響がない。それで式を簡単にたもつため、上のようにする。

畝は全体で  $M$  本あるので、注目する結晶面上の島の分布の数  $W_B$  は

$$W_B = (w_L)^M \quad (8)$$

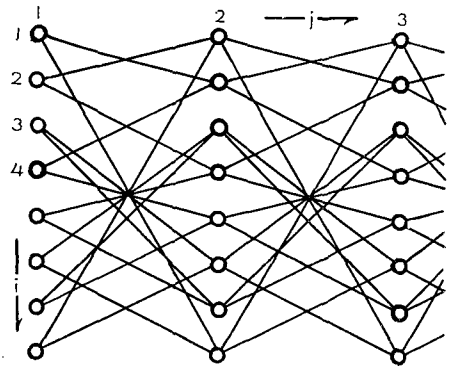
となる。ただし、この  $W_B$  箇の分布のうちには、島が、全然隣接しないもの、一部が隣接するもの、全長にわたって隣接するものが数えられている。

## 3. 島の分布代表点。代表点図

第3図の円印は、隣接禁止条件を無視したばあい起りうる、1本の畝のうえでの島の分布のひとつを代表する。いちばん左の縦列をつくる円印は第1番の畝におこりうる島の分布の代表点、つぎの縦列の円印は第2番の畝におこりうる島の分布の代表点、等々、である。畝の長さが  $L$ 、島の全長が  $l$  なら、1本の畝には(7)式で与えられる  $w_L = {}_L C_l$  箇の代表点がある。第3図は  $w_L = 8$  とした図である。この図を「代表点図」と名づける。

1本の畝にある代表点上から番号をつ

け、その番号を  $i$  であらわそう。畝は左から右へ数え  $j$  で番号を示す。畝の谷とプラスの島との関係は、畝の峯とマイナスの島との関係とおなじである。その意味で個々の畝はたがいに同



第3図 島の分布代表点図。白円は1本の畝(以後、畝の峯または谷を単に畝という)のうえでの島の分布のひとつを代表する。直線は、その両端の相となる畝のうえの代表点、隣接禁止条件に抵触することなく、同時に存在しうることを示す

等なので、各畝の代表点の配置はおなじ構成であるとする。すなわち、おなじ番号  $i$  の代表点  
は、つまり第3図でいえば同一水平線上の円印は、畝がちがってもすべて、島の同一分布を表  
わす。

第3図で隣りあわせた畝に属する代表点をつなぐ直線は、連結されたふたつの代表点が、  
隣接禁止条件に抵触せずに、同時に存在しうることを示す。 $j$  番目の畝が  $j+1$  番目の畝に対す  
る関係は、 $j+1$  番目の畝が  $j$  番目の畝に対する関係とおなじである。よって、これらの連結線  
の配置は  $j$  番目、 $j+1$  番目の畝のあいだの中央線に関しては対称である。畝はたがいに同等な  
ので、第3図に示したように、すべての畝のあいだで、連結線の配置はかわらない。

最初の畝の任意の代表点から、連結線をたどりつつ、最後の畝にいたる屈曲した道筋を  $Y$   
となづけよう。 $Y$  の上にある  $M$  個の代表点は、みな、同時に存在しうる。したがって、これ  
らの代表点の組で表わされる分布は、結晶面に現われうる島の分布のひとつである。 $Y$  にはち  
がったものがたくさんある。その異なる  $Y$  の総数が、結晶面上で島がとりうる分布の総数にひ  
としい。

#### 4. $W_A$ と $W_B$ との関係

第(1)項、第(2)項でもとめた  $W_A$  と  $W_B$  とのあいだには  $W_A < W_B$  の関係があるにちが  
ない。

隣接禁止条件がなければ、隣り同志の畝の代表点は、互にどれとでも同時に存在しうる。  
よって、ひとつの代表点からは  $w_L$  本の連結線が出発する。隣接禁止条件が作用すれば、代表  
点からでる連結線の数は  $w_L$  より少なくなるはずである。代表点の番号によって、この連結線  
の数はちがうであろう。しかし、ここでは、その平均値を  $v (< w_L)$  とし、代表点からは、 $i$  の  
如何にかかわらず、おなじ  $v$  本の連結線が出発すると仮定する。第3図では  $v=2$  としてある。  
この仮定をおくと、つぎに述べるように、 $l$  が指定され  $n$  が任意なばあいの隣接禁止条件をみ  
たす島の分布の数、すなわち第(1)項の  $W_A$  が

$$W_A = w_L v^{M-1} \quad (9)$$

で与えられることがわかる。式(5)、(6)と(9)式とを組み合わせれば、 $v$  が  $l, L, M$  の函数として表  
わされる。隣接禁止条件にしばられないばあいには  $v=w_L$  である。よって、そのばあいの島  
の分布の数  $W_B$  は(8)式の形になる。

「代表点図」のうち  $j (< M)$  番目までの畝をとり、次の記号をつかう。

$P(j, i)$   $j$  番目の畝の  $i$  番目の代表点

$Y(j, i)$   $P(j, i)$  から左へむかって連結線をたどりながら進んで1番目の畝に達する道筋

$y(j, i)$   $Y(j, i)$  の数。 $Y(j, i)$  は1本ではなくたくさんある。

$Y(j, *)$   $i$  を指定しないばあいの  $Y(j, i)$ 。すなわち  $j$  番目の畝の任意の点から連結線を  
たどって1番目の畝に達する道筋

$z(j)$   $j$  本の畝からなる結晶面上の、隣接禁止条件をみたす島の分布の総数。

1本の  $Y(j, i)$  のうえにある  $j$  箇の代表点の組は、隣接禁止条件をみたす島の分布のひとつを表

わす。したがって  $y(j, i)$  は  $P(j, i)$  を含み、隣接禁止条件をみたす島の分布の総数にほかならない。よって

$$z(j) = \sum_{i=1}^{w_L} y(j, i)$$

の関係がある。つぎに敵を1本つけたして、代表点図のうち、 $j+1$ 本の敵からなる部分を考える。 $P(j, i)$ からは、 $j+1$ 番目の敵にむかって $v$ 本の連結線が出発する。それゆえ、1本の $Y(j, i)$ にこの $v$ 本の連結線をつなぐと、あいことなる $Y(j+1, *)$ が $v$ 本できる。よって $P(j, i)$ を通過する相異なる $Y(j+1, *)$ の数は $v \cdot y(j, i)$ である。したがって、相異なる $Y(j+1, *)$ の総数は $v \cdot y(j, i)$ を $i$ について加えあわせたものに等しい。ところで、この総数は $z(j+1)$ にほかならない。よって

$$z(j+1) = \sum_{i=1}^{w_L} v \cdot y(j, i) = v \sum_{i=1}^{w_L} y(j, i) = v \cdot z(j)$$

なる関係がえられる。すなわち、敵の数が1本ふえるごとに、結晶面上の隣接禁止条件をみたす島の分布の数は $v$ 倍になる。

敵が2本しかないばあいの隣接禁止条件をみたす分布の数 $z(2)$ は、明かに $w_L v$ である。よって敵の数が $M$ のばあいの分布の数 $z(M)$ は

$$z(M) = w_L v^{M-1}$$

で与えられる。 $z(M)$ は第(1)項の $W_A$ にほかならない。つまり先の(9)式の関係がなりたつ。

$W_B = (w_L)^M$ で、 $v < w_L$ である。よって $W_A$ は、たしかに $W_B$ より小さい。

##### 5. $n$ も $l$ も指定したばあいの隣接禁止条件をみたす島の分布の数 $W_n(l)$

以上、敵の上の島の数 $n$ を指定しないで考えてきたが、この第5項では、 $n$ が指定されたばあいの隣接禁止条件をみたす分布の数 $W_n(l)$ を求める。1本の敵のうえに $n$ 個の島が分布する方法の数は、第III章(2)式の $G(L, l, n)$ である。つまり、1本の敵に属する $w_L$ 箇の代表点のうち $G(L, l, n)$ 箇は $n$ 箇の島からなる分布をあらわす。それで、ひとつの代表点から発する $v$ 本の連結線のうち

$$v_n = v \cdot [G(L, l, n) / w_L] \quad (10)$$

本が、となりの敵にあって $n$ 箇の島からなる分布を表わす代表点につながると仮定する。

各敵から、 $n$ 箇の島の分布を表わす代表点を抜きだし、それだけで代表点図をつくる。1本の敵には代表点が $G(L, l, n)$ 箇あり、各代表点からは $v_n$ 本の連結線が発する。よって、第4項でのべたのと同じ理由により

$$W_n(l) = G(L, l, n) \cdot v_n^{M-1} \quad (11)$$

となる。

式(2)および、(8)をのぞいた(5)から(11)までの式をつかうと、 $W_n(l)$ は

$$\left. \begin{aligned} W_n(l) &= [{}_{M-Q}C_Q]^L \cdot [{}_l C_n \cdot {}_{L-l} C_{n-l} / {}_l C_l]^M \\ Q &= Ml/L \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

と書きなおされる。

### V. 隣接禁止条件をみだす島の分布の総数 $W_I$

氷の結晶柱面 (11 $\bar{2}$ 0) にあらわれる不規則な凹凸による表面エネルギーの増加は、第 III 章の (4) 式

$$E = 2nM\varepsilon \quad (13)$$

であたえられる。 $E$  は 1 本の畝にある島の数  $n$  だけによって定まり、畝の上で島が占める長さ  $l$  には関係しない。前節のおわりで求めた  $W_n(l)$  は、 $l$  が指定されているので、エネルギーの増加が  $E$  にひとしいときの島の分布の総数  $W_I$  の一部分にすぎない。 $W_I$  は  $W_n(l)$  を  $l$  について加えあわせた

$$W_I = \sum_{l=n}^{L/2} W_n(l) \quad (14)$$

であたえられる。式 (3) により  $l \leq L/2$  であり、また  $l \geq n$  でなければならない。よって (14) 式の加算は  $n \sim (L/2)$  の範囲にわたっておこなわれる。

式 (14) の  $W_n(l)$  に (12) 式の右辺を用いれば  $W_I$  が計算されるとしても、正確な計算はすこぶる難かしい。しかし、統計力学で慣用の鞍部点法をつかえば、つぎのようにして、その近似値が簡単にえられる。

スターリングの公式をつかうと  $\ln W_n(l)$  は

$$\lambda = l/L < 0.5, \quad \nu = n/L \leq \lambda \quad (15)$$

として

$$\left. \begin{aligned} \ln W_n(l) &= LMf(\lambda, \nu) \\ f(\lambda, \nu) &= \lambda \ln \lambda + 3(1-\lambda) \ln(1-\lambda) - (1-2\lambda) \ln(1-2\lambda) \\ &\quad - (\lambda-\nu) \ln(\lambda-\nu) - (1-\lambda-\nu) \ln(1-\lambda-\nu) - 2\nu \ln \nu \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

と書きあらわされる。よって

$$W_I = \sum_{l=n}^{L/2} W_n(l) = L \int_{\nu}^{1/2} [\exp f(\lambda, \nu)]^{LM} d\lambda \quad (17)$$

である。 $\lambda$  は畝の単位長さあたりの島の長さ、 $\nu$  は畝の単位長さあたりの島の数にほかならない。

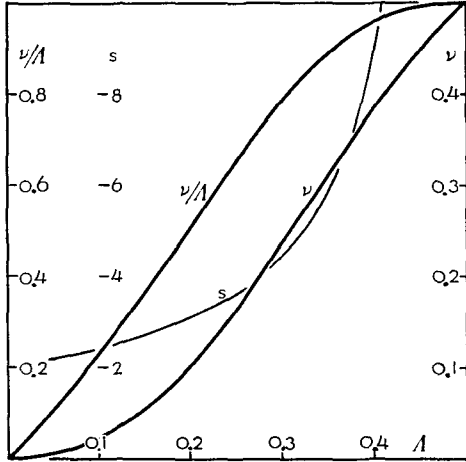
函数  $f(\lambda, \nu)$  は  $\lambda$  が

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \lambda} &= 0 \\ \nu &= A \frac{(1-A)^3 - (1-A)(1-2A)^2}{(1-A)^3 - A(1-2A)^2} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

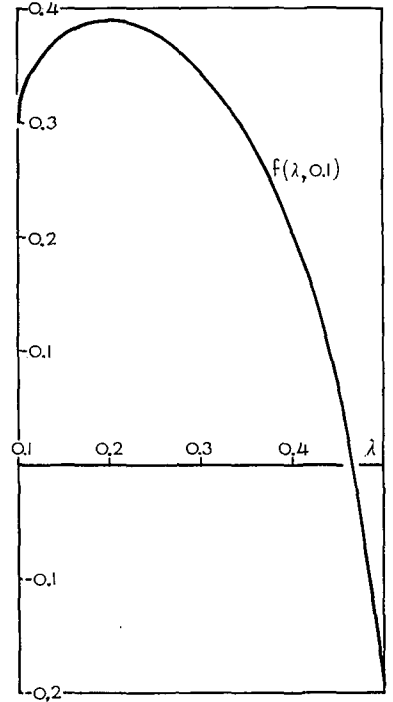
すなわち

をみだす  $A$  の値にひとしいとき正の極大値をもつ。第 4 図は  $\nu$  と  $A$  との関係を示す図、第 5 図は  $\nu=0.1$  のときの  $f(\lambda, \nu)$  の曲線である。函数  $[\exp f(\lambda, \nu)]^{LM}$  もまた  $\lambda=A$  で極大を示すが、 $LM$

は非常に大きい。それで  $f(\lambda, \nu)$  の曲線の極大は第5図の程度の盛あがりだとしても、 $[\exp f(\lambda, \nu)]^{LM}$  の曲線の極大は非常に急峻になる。 $\lambda = A$  における極大値にくらべれば、 $\lambda \neq A$  での値は無視できるほど小さいにちがいない。それで(17)式の積分の値は、



第4図  $A$  と  $\nu$ ,  $\nu/A$ ,  $s$  との関係。  $s^2 = -\frac{\partial^2 f}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=A}$



第5図  $\nu = 0.1$  のときの  $f(\lambda, \nu)$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=A} = \frac{1}{A} + \frac{3}{1-A} - \frac{4}{1-2A} - \frac{1}{A-\nu} - \frac{1}{1-A-\nu} = -s^2 \quad (19)$$

とおくと

$$\begin{aligned} W_1 &= L \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \exp \left\{ f(A, \nu) - \frac{1}{2} s^2 (\lambda - A)^2 \right\} \right]^{LM} d\lambda \\ &= L [\exp f(A, \nu)]^{LM} \int_{-\infty}^{\infty} \exp [-(s\lambda\sqrt{LM/2})^2] d\lambda \\ &= [\exp f(A, \nu)]^{LM} \cdot \sqrt{2\pi L/M} / s \end{aligned}$$

と書くことができる。よって

$$\ln W_1 = LM f(A, \nu) + \ln \sqrt{2\pi L/M} - \ln s \quad (20)$$

がえられる。第4図の曲線  $s$  は(19)式によって計算した  $s$  の値である。 $s$  は  $A=0$  では2にひとしく、 $A$  とともに増大し、 $A=0.3$  では4.5、 $A=0.5$  では無限大となる。しかし次の節で明かにされるように、 $A$  は温度  $T$  とともに大きくなるが、 $T = \infty$  でも0.304に達するにすぎない。よって  $s$  の値は2と4.5との間にかぎられ、(20)式の右辺第3項は第1項に対して無視できる。また極端に細長い結晶面でないかぎり、 $L/M$  の値は1にちかい。よって第2項も第1項に対して無視できる。かくして

$$\ln W_1 = LM f(A, \nu) \quad (21)$$

なる結果がえられる。 $A$ は(18)式によって $\nu$ と関係している。したがって $\ln W_I$ は $\nu$ の函数、つまり1本の畝にある島の数 $n$ の函数である。

VI. 結晶表面自由エネルギー  $X$

氷の結晶の分子は水素結合でむすばれているので、第II章でのべた表面自由結合手には水素原子があるときと無いときがある。すなわち正負ふたつの状態がある。第I章でのべた $W_{II}$ は、島の存在のために余分に生じた表面自由結合手の正負によって、結晶表面に生ずる異なる状態の数であった。 $W_{II}$ はエントロピー $k \ln W_{II}$ を結晶表面にあてる。ところで、表面自由結合手の正負は、表面自由結合手ひとつあたりに、エントロピー $(k/2) \ln 2$ を生ぜしめることを鈴木が証明した<sup>3)</sup>。注目する氷の結晶面には $nM$ 箇の島があるので、余分に生じた表面自由結合手の数は $2nM$ である。よって、余分な表面自由結合手全体にはエントロピー $knM \ln 2$ がある。これが $k \ln W_{II}$ にはかならない。したがって

$$\ln W_{II} = nM \ln 2 \tag{22}$$

である。

式(13), (21), (22)によって、第I章(1)式の表面自由エネルギー  $X$ は

$$X = 2nM\varepsilon - kTMLf(A, \nu) - kTnM \ln 2 \tag{23}$$

として表わされる。とりあつかいの便宜上

$$a = \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{1}{2} \ln 2, \quad x = \frac{X}{kTML} \tag{24}$$

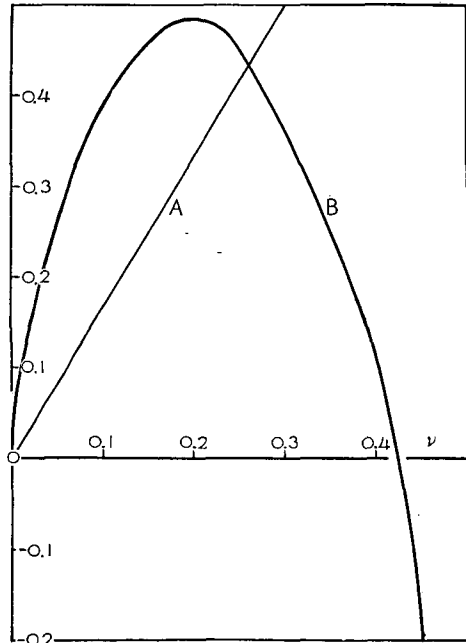
とおく。すると(23)式は

$$x = 2\nu a - f(A, \nu) \tag{25}$$

となる。 $\nu$ は $n/L$ である。

$x$ は $\nu$ と絶対温度 $T$ との函数である。 $T$ を、すなわち $a$ を固定したばあい、 $x$ が $\nu$ のある値 $\omega$ で負の極小値 $x_m$ をもてば、結晶面は、温度 $T$ で、畝ごとに $\omega L$ 箇の島をもつ方が島をもたないときより安定である。つまり、結晶表面には不規則な凹凸があらわれる。

第6図の曲線AとBとは、それぞれ、 $2\nu a$ と $f(A, \nu)$ との $\nu$ に対する関係をあらわす。この図から $x$ が、 $a$ の値の大小にかかわらず、すなわち、あらゆる値の温度 $T$ で、負の極小値 $x_m$ をもつことがわかる。 $x$ を極小にする $\nu$ の値 $\omega$ は方程式 $dX/d\nu = (\partial X/\partial A)(dA/d\nu) + \partial X/\partial \nu = 0$ をみたす $\nu$ であるが、(18)式によって $\partial X/\partial A = 0$ である。したがって



第6図 直線Aは $\nu a$ 、曲線Bは $f(A, \nu)$

をみたす $\nu$ であるが、(18)式によって $\partial X/\partial A = 0$ である。したがって

$$\left. \begin{aligned} & dX/d\nu = \partial X/\partial\nu = 0 \\ & \frac{(A_m - \omega)(1 - A_m - \omega)}{\omega^2} = \exp(2a) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

すなわち

が  $\omega$  を定める式となる。 $A_m$  は、 $\nu = \omega$  とした (18) 式を満足する  $A$  である。

かくして、不規則な凹凸のない状態を基準としたときの、氷の柱面 (11 $\bar{2}$ 0) の表面自由エネルギー  $F(T)$  として

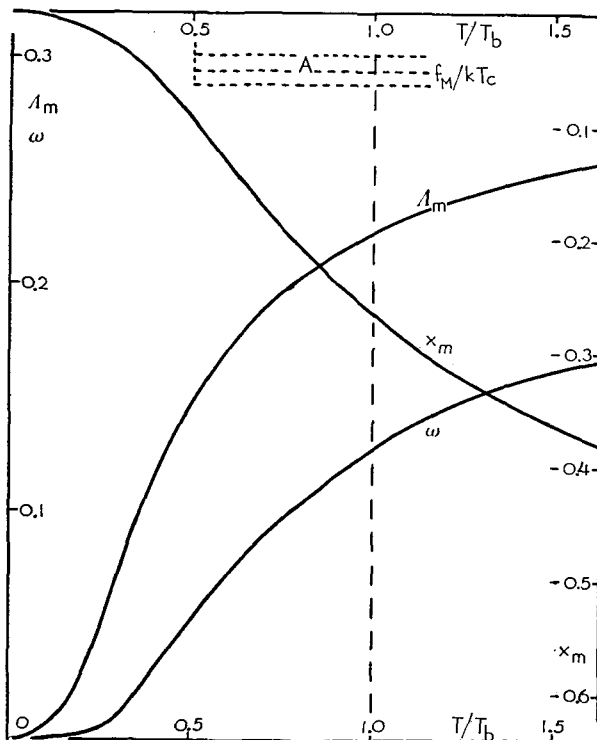
$$\left. \begin{aligned} F(T) &= X_m(T) = kTLMx_m \\ &= LM \left[ \left( \varepsilon - \frac{kT}{2} \ln 2 \right) - kTf(A_m, \omega) \right] \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

がえられる。結晶表面の面積は畝の長さ  $L$  と畝の数  $M$  との積  $LM$  に比例する。よって  $F(T)$  は結晶表面積に比例する。

第7図に  $x_m$ ,  $A_m$ ,  $\omega$  と  $T/T_b$  との関係を示した。ここに

$$T_b = \varepsilon/k \quad (28)$$

である。不規則凹凸の程度は  $\omega$  の大小で判断できるが、図のように  $\omega$  は温度上昇につれて連



第7図  $A_m$ ,  $\omega$ ,  $x_m = F(T)/kTLM$  と  $T/T_b$  との関係。  $T_b = \varepsilon/k$ 。  $T/T_b = \infty$  では  $x_m = -0.640$ ,  $A_m = 0.304$ ,  $\omega = 0.240$ 。上部にある曲線 A は、底面 (0001) および柱面 (11 $\bar{2}$ 0) の分子 1 箇あたりの自由エネルギーと  $kT_c$  との比を誇張して表わしたもの

続的に増大する。それとともに  $x_m$ , したがって表面自由エネルギー  $F(T)$  が連続的に減少する。すなわち、氷の柱面 (11 $\bar{2}$ 0) は、温度が昇るとともに不規則凹凸を著しくしながら安定度を増す。まえがきでのべたように、臨界温度  $T_c$  は存在せず、この変化は連続的である。

なお  $T = \infty$  では  $x_m = -0.640$ ,  $A_m = 0.304$ ,  $\omega = 0.240$  である。前の節で、 $A$  が、 $s$  を無限大にするような 0.5 に接近することはなく、つねに 0.304 より小さいとした。それはこのことによる。

### VII. 三主要結晶面の自由エネルギー

論文 I および II でのべたように、氷の結晶の底面 (0001) と柱面 (1 $\bar{1}$ 00) との表面構造は、臨界温度  $T_c = \epsilon/k\alpha$  以下では滑かで、以上では粗い。表面分子 1 箇あたりの自由エネルギー  $f_m$  は、温度が低温から上昇して  $T_c$  に達すると急に減少し、臨界状態における値  $f_M$  にくだる。さらに高い温度での  $f_m$  の値は確定できないが、論文 II の第 VI 章でのべたように、 $f_M$  かそれに近い値にとどまるものと考えられる。第 7 図の上部の点線 A は、 $T_c$  以上では  $f_m = f_M$  であるとしたばあいの  $f_m/kT_c$  と  $T/T_b$  との関係を表わす。 $T_c = 0.5T_b$  なので、 $f_m$  の降下は  $T/T_b = 0.5$  の点でおこっている。しかし、この図では、その降下量  $f_M/kT_c$  を非常に誇張してある。第 1 表にあるとおり、 $f_M/kT_c$  は  $T = T_c$  における  $x_m$  の値、すなわち、 $T = T_c$  における柱面 (11 $\bar{2}$ 0) の分子 1 箇あたりの自由エネルギーを  $kT_c$  で割ったものの百分の 1 から百万分の 1 にすぎない。柱面 (11 $\bar{2}$ 0) の自由エネルギーの減少量が、底面および柱面 (1 $\bar{1}$ 00) のばあいに比べてこのように大きいのは、表面に現われる島のもつ自由結合手の数が少なくて、2 箇に制限されるからである。つまり、島が現われても表面の内部エネルギーがあまり増大しないためである。

第 1 表 表面分子 1 箇あたりの自由エネルギーと  $kT_c$  との比

結 晶 面	1 cm <sup>2</sup> の分子数	表 面 積		
		10 $\mu^2$	0.01 mm <sup>2</sup>	1 cm <sup>2</sup>
(0001)	1.129 × 10 <sup>15</sup>	-9 × 10 <sup>-4*</sup>	-4 × 10 <sup>-6*</sup>	-1.5 × 10 <sup>-8*</sup>
(1 $\bar{1}$ 00)	1.197 × 10 <sup>15</sup>			
(11 $\bar{2}$ 0)	1.382 × 10 <sup>15</sup>	-9.5 × 10 <sup>-2**</sup>		

\*  $f_M/kT_c$     \*\*  $T = T_c$  における  $x_m$

柱面 (11 $\bar{2}$ 0) の分子 1 箇あたりの自由エネルギーは柱面の面積の大小によらず一定である。しかし、底面 (0001) および柱面 (1 $\bar{1}$ 00) の分子 1 箇あたりの自由エネルギー  $f_m$  は面積の大小によってかわる。それで第 1 表には、3 箇の異なる面積についての値があげてある。第 7 図の水平な点線 A を 3 本かいたのも、 $f_m$  が面積によって変ることを示すためである。

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ならびに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) 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.
- 2) 吉田順五 1967 氷の結晶の表面構造 II. 低温科学, 物理篇, **25**, 1-12.
- 3) 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.

## Summary

**I.** In the previous papers I and II the author showed that the basal surface (0001) and the prismatic surface ( $1\bar{1}00$ ) of ice crystal are rough in structure above a certain critical temperature  $T_c$  due to the presence of disorderly distributed islands which are molecular dimensions high, whereas the surfaces have no islands and are flat below that temperature. As will be seen in the present paper, another prismatic surface ( $11\bar{2}0$ ) of ice crystal has also disorderly distributed islands, but there is no critical temperature in this case, the roughness, namely the number of islands, increasing gradually from zero at the lowest temperature to a finite value at high temperatures. The arrangement of molecules is very different on this surface and on the first two surfaces, which causes the above difference in the relationships between roughness and temperature.

**II.** In Fig. 1 of the text is shown the arrangement of molecules on ( $11\bar{2}0$ ) of ice crystal; circles and triangles, both light and dark, represent  $H_2O$ -molecules, and segments connecting them are hydrogen bonds. The figure above the dotted line 1 is plan and the figure below the line shows the side view of the surface. The original surface, that is, the surface without islands, is composed of light circles and light triangles as seen near the right end of Fig. 1. On the original surface the light circles are arranged so as to make ridges running parallel to the crystallographic c-axis and the light triangles lie in the grooves between the ridges. In contrast with such a striped structure of ( $11\bar{2}0$ ), (0001) and ( $1\bar{1}00$ ) in their original form are composed of molecules located at the knots of a flat hexagonal network.

Within an ice crystal each molecule is connected to its neighbours with four hydrogen bonds. The surface of the crystal has no molecules above it and one of the four bonds of the molecules located on it is left free. Such free bonds are shown by short arrows in Fig. 1. A free bond has more energy than a connected bond. Let this excess in energy of the free bond be denoted by  $\epsilon$ .

There are trains of dark circles and of dark triangles in the plan figure of Fig. 1. Those of the dark circles are positioned higher than the light circles and make a long island on the surface. Let such trains of molecules be called positive islands. Dark triangles are on a plane lying below that of light triangles and are located right under the light circles. Elimination of trains of light circles from the original surface brings into view those of the dark triangles. Therefore there must be depressions of the stretched form where trains of dark triangles are seen. Let those depressions be called negative islands. Islands on (0001) and ( $1\bar{1}00$ ) are flat ones extending in two dimensions unlike one-dimensional islands in the present case of ( $11\bar{2}0$ ).

III. As seen from Fig. 1, the formation of an island, whether it may be positive or negative, brings newly into being two free bonds which are indicated by single star mark at both ends of the island. Therefore the energy of the crystal surface is increased by an amount  $2\varepsilon$  if an island is formed upon it. But such is only true when islands of opposite signs do not lie side by side on a ridge and a groove, situated next to each other. If two islands are formed contiguously as shown in the middle part of Fig. 1, extra free bonds such as indicated by double star marks are created in addition to those at the ends of the islands, and each of them acquires much more energy than  $2\varepsilon$ . This means that contiguity of islands is very unlikely to occur. On account of this fact, let it be assumed that islands are never formed contiguously and let this assumption be called "prohibition of contiguity".

The free energy of (11 $\bar{2}$ 0) at the absolute temperature  $T$  is increased by the amount

$$X = E - kT(\ln W_I + \ln W_{II}) \quad (1)$$

with  $E = 2H\varepsilon$ ,

if  $H$  islands, positive and negative together, are formed on the surface.  $W_I$  is the number of ways in which the  $H$  islands can be placed on the surface under restriction of "prohibition of contiguity". Since each of the free bonds on the surface is one half of a hydrogen bond which was cut into two, each free bond does or does not have a hydrogen atom. In virtue of this situation each of the free bonds is given an entropy which is equal to  $(k/2)\ln 2$  in amount ( $k$ : Boltzman's constant). The term  $k \ln W_{II}$  in eq. (1) is the entropy which the free bonds at the ends of islands have and is given by

$$k \ln W_{II} = Hk \ln 2. \quad (2)$$

The free energy  $X$  is a function of  $H$  and  $T$ . If  $X$  has a minimum of negative value at  $H = \Omega$ , the crystal surface will at temperature  $T$  be more stable with  $\Omega$  islands than with no island, and the surface will be rough in structure.

IV. In this section and the next,  $W_I$  will be evaluated. Figure 2 is also a figure representing the prismatic surface (11 $\bar{2}$ 0) so drawn as to show the islands clearly. Dots are molecules on the original surface and groups of light circles connected by thick segments make islands. Hereinafter, they will not be distinguished by their positive or negative signs, because there is no need for the distinction. There are  $M$  vertical columns which are alternately a ridge and a groove. The number of molecules on each column is  $L$ ; there are  $L$  horizontal rows made of  $M$  molecules.

Let  $l$  and  $n$  respectively be the number of light circles and that of islands on each of the columns. The total number  $H$  of islands in eqs. (1) and (2) is equal to  $nM$ .

1.  $W_A$ : **The number of the ways in which islands can be formed on the surface for fixed  $l$  and arbitrary  $n$ .** Since there are  $l$  light circles on each column in Fig. 2, there are  $Q = l(M/L)$  light circles on each of the rows. It is required by "prohibition of contiguity" that on each of the rows any light circle must be separated from the next by one or more dots. The number of ways to place  $Q$  light circles on a row as required by the prohibition is given by

$$w_M = {}_{M-Q}C_Q, \quad (3)$$

and value of  $W_A$  is obtained as

$$W_A = (\tau w_M)^L. \quad (4)$$

**2.  $w_L$ : the number of the ways in which  $l$  light circles can form islands on a column of Fig. 2.** If  $n$  islands should form on a column, it can be carried out in

$$G(L, l, n) = {}_l C_n \cdot {}_l C_n \quad (5)$$

different ways, and  $w_L$  is given by

$$w_L = \sum_{n=0}^l G(L, l, n) = \sum_{n=0}^l {}_l C_n \cdot {}_l C_n = {}_l C_l. \quad (6)$$

**3. Another expression for  $W_A$ .** Let each of the  $w_L$  different distributions of islands be called "substate" of islands. Figure 3 differs from Fig. 2 in that circles here do not represent molecules but substates of islands on ridges and grooves. The number  $j$  of columns, namely, of ridges and grooves, runs up to  $M$  while the number  $i$  of substates runs up to  $w_L$ . Since columns are equivalent to one another in character, all circles of the same  $i$  on different columns correspond to the same substate of islands.

The straight lines crossing the space between two adjacent columns mean that the two circles at their ends do not conflict with the "prohibition of contiguity". Therefore any group of  $M$  circles which are each located on  $M$  columns and are connected by the straight lines to one another represents a distribution of islands realisable on the whole surface of the crystal. If  $v$  straight lines start, on an average, from a circle on one column toward the next column, there are  $w_L \cdot v^{M-1}$  such groups. And this number must be equal to  $W_A$ , that is,

$$W_A = w_L v^{M-1}. \quad (7)$$

Combination of eqs. (4) and (7) gives the value of  $v$  in terms of  $L$ ,  $M$ , and  $l$ .

**4.  $W_n(l)$ : the number of the ways in which islands can be formed for fixed values of  $l$  and  $n$ .** Of  $w_L$  circles on each column of Fig. 3,  $G(L, l, n)$  are circles of  $n$  islands, that is, the circles that represent the substates realised by  $n$  islands. On the basis of this fact, let it be assumed that any circle on a column is connected by

$$v_n = v \cdot G(L, l, n) / w_L \quad (8)$$

straight lines to the circles of  $n$  islands on the next column. If all circles of  $n$  islands are picked out from Fig. 3, they will form a diagram such as seen in Fig. 3 in which each column is made of  $G(L, l, n)$  circles. From each circle start  $v_n$  straight lines. Obviously groups of  $M$  circles connected by the straight lines give possible distributions of islands on the crystal surface with  $n$  islands on each column, that is, on each ridge and groove. There are  $v_n^{M-1} G(L, l, n)$  such groups. Therefore

$$\left. \begin{aligned} W_n(l) &= v_n^{M-1} G(L, l, n) = [{}_M Q C_Q]^L [{}_l C_n \cdot {}_l C_n / {}_l C_l]^M \\ &\text{with } Q = Ml/L. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

**V.** Since the increase  $2H\varepsilon = 2nM\varepsilon$  in energy of the crystal surface caused by a formation of islands does not depend on  $l$ ,  $W_I$  is given by the sum of  $W_n(l)$  made for all possible values of  $l$ . If  $l$  exceeds  $L/2$  "prohibition of contiguity" is violated, and  $l$  cannot be less than  $n$  on the other hand. Therefore  $W_I$  turns to be

$$W_1 = \sum_{n=1}^{L/2} W_n(l). \quad (10)$$

By the use of Stirling's formula and by introducing new variables

$$\lambda = l/L < 1/2, \quad \nu = n/L < \lambda, \quad (11)$$

In  $W_n(l)$  can be written as

$$\left. \begin{aligned} \ln W_n(l) &= LMf(\lambda, \nu) \\ f(\lambda, \nu) &= \lambda \ln \lambda + 3(1-\lambda) \ln(1-\lambda) - (1-2\lambda) \ln(1-2\lambda) \\ &\quad - (\lambda-\nu) \ln(\lambda-\nu) - (1-\lambda-\nu) \ln(1-\lambda-\nu) - 2\nu \ln \nu, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

and (10) transforms into

$$W_1 = \sum_{n=1}^{L/2} W_n(l) = L \int_{\nu}^{1/2} [\exp f(\lambda, \nu)]^{LM} d\lambda. \quad (13)$$

As  $f(\lambda, \nu)$  attains a maximum at  $\lambda=A$  which value is connected with  $\nu$  by the equation

$$\partial f(\lambda, \nu) / \partial \lambda = 0$$

or

$$\nu = A \frac{(1-A)^3 - (1-A)(1-2A)^2}{(1-A)^3 - A(1-2A)^2}, \quad (14)$$

the final expression for  $\ln W_1$  is, by the method of saddlepoint currently used in statistical mechanics, obtained in the following form

$$\ln W_1 = LMf(A, \nu). \quad (15)$$

**VI.** Now that the formula for  $\ln W_1$  is obtained, the free energy  $X$  of the crystal surface is expressed as

$$X = LMkT \left[ \left( \frac{2\varepsilon}{kT} - \ln 2 \right) \nu - f(A, \nu) \right], \quad (16)$$

which is a function of  $T$  and  $n$ . In Fig. 6, A is the straight line for  $\nu[(2\varepsilon/kT) - \ln 2]$ , while curve B is for  $f(A, \nu)$ . From this figure one sees that  $X$  has a minimum of negative value. If roots of the simultaneous equations

$$\frac{(A-\nu)(1-A-\nu)}{\nu^2} = \exp \left( \frac{2\varepsilon}{kT} - \ln 2 \right) \quad (17)$$

$$\nu = A \frac{(1-A)^3 - (1-A)(1-2A)^2}{(1-A)^3 - A(1-2A)^2} \quad (14)$$

are

$$\nu = \omega \quad \text{and} \quad A = A_m, \quad (18)$$

the minimum of  $X$  occurs at  $\nu = \omega$ . Since the absolute temperature  $T$  is on the right side of eq. (1),  $\omega$  and  $A_m$  are functions of  $T$  and the minimum value of  $X$  is given by

$$F(T) = LM \left[ \left( \varepsilon - \frac{kT}{2} \ln 2 \right) - kT f(A_m, \omega) \right]. \quad (19)$$

In Fig. 7,  $\omega$ ,  $A_m$  and  $x_m = F(T)/LMkT$  are plotted against  $T/T_b$ , where

$$T_b = \varepsilon/k. \quad (20)$$

The value of  $x_m$  is less than zero for all values of  $T$ , which means that there are islands

on the prismatic surface  $(11\bar{2}0)$  of ice crystal and the surface is rough at any temperature. Variable  $\omega$  can be regarded as a measure of roughness, because  $\omega$  is the average number of islands on a unit length of a ridge or a groove of the surface. As seen from the curve in Fig. 7,  $\omega$  increases gradually from zero at  $T=0$  to approach a finite value at high temperatures.

**VII.** As mentioned in the previous paper II, on  $(0001)$  and  $(1\bar{1}00)$  the free energy  $f_m$  per molecule drops by the amount  $f_M$  suddenly at the critical temperature  $T_c = \varepsilon/k\alpha$ . As  $\alpha$  is equal to 1.9560, the value of  $T_c$  is half of that of  $T_b$  and, in Fig. 7,  $T_c$  is given by point 0.5 on the abscissa. Curve A at the top of that figure shows in exaggeration how  $f_m/kT_c$  changes with  $T/T_b$ . Actually the drop at point 0.5 should be very much smaller than that shown there. This can be seen from the table below where the values of  $f_M/kT_c$  is listed together with that of  $x_m$  at  $T_c$ . Three values of  $f_M/kT_c$  are given in the table for different values of area of the crystal surfaces, because the value of  $f_M/kT_c$  depends upon the area. The free bonds attached to an island are only two in number on  $(11\bar{2}0)$ , while there are many of them all along the margin of island on  $(0001)$  and  $(1\bar{1}00)$ . In case of  $(11\bar{2}0)$  the appearance of islands on the crystal surface adds to it an amount of energy much smaller than in cases of  $(0001)$  and  $(1\bar{1}00)$ , which constitutes the main cause for the great differences in the values of  $f_M/kT_c$  and  $x_m$ .

area	$10 \mu^2$	$0.01 \text{ mm}^2$	$1 \text{ cm}^2$
$(0001)$ and $(1\bar{1}00)$	$-9 \times 10^{-4}$	$-4 \times 10^{-6}$	$-1.5 \times 10^{-8}$
$(11\bar{2}0)$		$-9.5 \times 10^{-2}$	