



Title	氷の表面は融けている！ : 滑りやすさのメカニズム
Author(s)	古川, 義純; Furukawa, Yoshinori
Citation	日本機械学会誌, 112(1086), 402-405
Issue Date	2009-05-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/43024
Rights	© 2009 日本機械学会
Type	journal article
File Information	054-057.pdf



氷の表面は融けている！ — 滑りやすさのメカニズム —

Ice Surface is Melting! —Why is it So Slippery?—

執筆者プロフィール



古川 義純
Yoshinori FURUKAWA

- ◎1978年北海道大学大学院理学研究科博士課程単位取得退学，同年，北海道大学低温科学研究所助手，助教授を経て現職，理学博士
- ◎研究・専門テーマは，氷物理学，結晶成長学，生物物理学，宇宙環境利用学
- ◎北海道大学教授 低温科学研究所 雪氷新領域部門相転移ダイナミクス分野
(〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目)
／ E-mail : frkw@lowtem.hokudai.ac.jp

1. はじめに

氷は、数ある物質の中でも群を抜いて滑りやすい。スケートやスキーだけではなく、冷蔵庫の氷を手でつかむときや凍りついた道路を歩くときなどの日常生活の中でも実感する特徴である。この極端なまでの滑りやすさの原因は、どこにあるのだろうか？ そのしくみについては、古くから多くの考察がなされている。しかし、どれも一長一短があり、そのしくみが一応の理解に到達したのは氷の表面の研究が進みだした近年になってからである⁽¹⁾。

一般に滑りやすいという性質は、滑りあう表面の間に潤滑剤になるものが存在する場合である。台所の床に水をこぼすと、水膜が潤滑材の役割をして、氷の表面のように滑りやすくなることは日常経験することで、氷の滑りやすさのしくみを考えるときの大きなヒントになる。すなわち、とくに潤滑剤を用いなくとも氷は極めて滑りやすいことから、融点以下の温度条件であっても氷の表面には薄い水膜が存在するはずである。問題は、融点以下にある氷結晶の表面にどのようなしくみで水膜が存在しうるのかということで、いくつかのモデルが提唱されている。本解説では、まずその古典的とも言えるモデルを紹介し、次に「表面融解 (Surface melting)」と呼ばれる融点近傍の温度領域で普

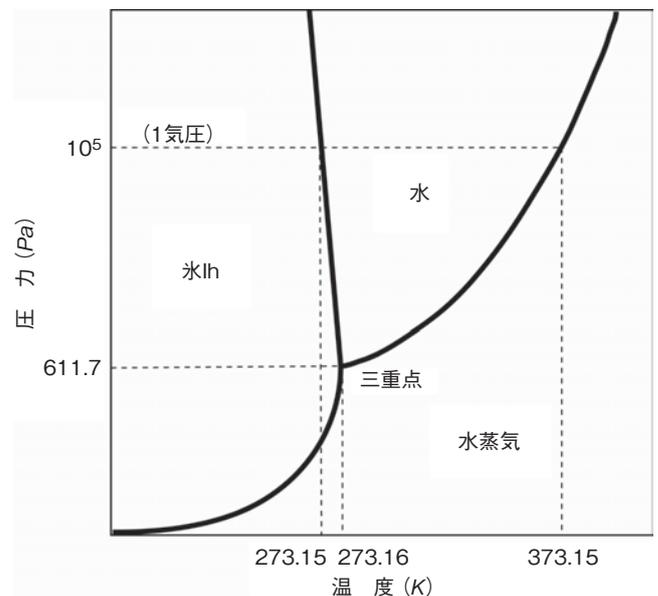


図1 三重点近傍でのH₂Oの相図(概念図)

氷Ihと水の相境界線が通常とは異なり、左傾斜を持っている。

遍的に観察される一次の表面構造相転移が氷の滑りやすさと密接に関連することを示す。

2. 氷表面に液体層は存在できるのか

氷表面の滑りやすさを示す最も典型的なものは、スケートである。このスケートに注目して、まずは滑りやすさを説明する古典モデルを紹介しよう。

まず、最初のモデルは圧力融解説である⁽¹⁾。これは、三重点近傍における水の相図(図1)で、固体(氷Ih)と液体(水)の相境界線が通常とは逆の負の傾きを示すことを反映している。すなわち、スケートの刃で氷に圧力を加えると融点が低下するために氷が解け、氷表面には水膜が生じることになる。このモデルは、ジェームス・トムソン (James Thomson) が1850年代に初めて提唱したもので、不思議なことに定量的な考察なしに、それ以来100年以上もスケートの滑りを説明する唯一のモデルとして信じられてきた。

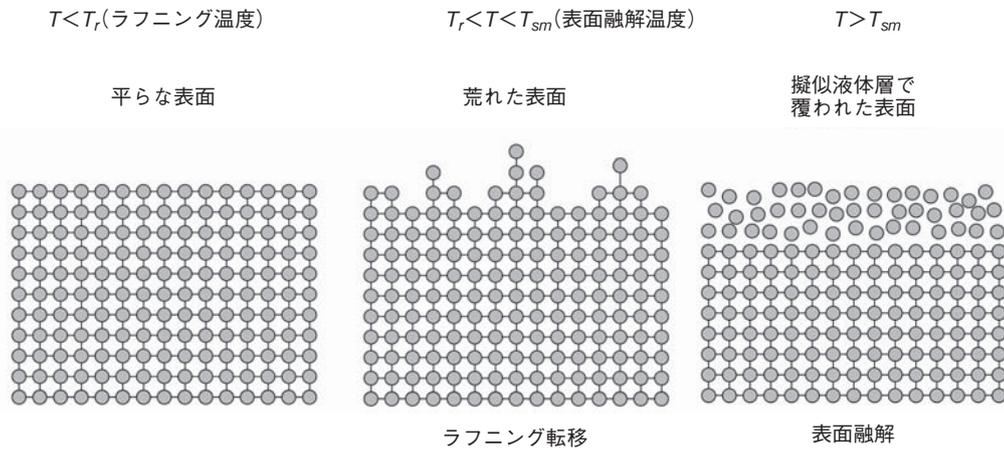


図2 氷の表面構造の温度依存性を示す模式図

結晶温度の上昇とともに、表面最外層の分子は格子点を移動し幾何学的に荒れた表面を作り、これをラフニング転移と呼ぶ。さらに融点に近くなると、分子は格子点を離れて併進運動を開始し、擬似液体層を生じる。

圧力によって氷結晶の融点がどれだけ低下するかは、相境界線の傾きを与えるクラウジウス-クラペイロンの式 (Equation of Clausius-Clapeyron) で計算される。たとえば、体重 60kg の人が長さ 30cm 幅 1mm のスケートの刃にまっすぐに立っているとすると約 20kg/cm² の圧力が氷にかかるが、これによる融点降下は 0.17℃ に過ぎない。実際にスケートをするときの氷の温度は 0℃ よりも大幅に低いので、仮にスケートのエッジに全体重がかかったにしても、氷が圧力融解を起こす可能性は小さい。すなわち、圧力融解によって氷の滑りやすさを説明できるのは、融点直下のきわめて狭い温度範囲に限定される。

いっぽう、1940 年ごろになると、スケートが滑ると摩擦が起こることに注目して圧力融解説に代わるものとして摩擦融解説が提案された⁽¹⁾。この説の有効性を確かめるために、スケートの刃に熱電対を取り付けて実際に摩擦熱が発生するかどうかを確かめる実験が行われた。その結果、スケートの滑る速度が速くなると刃の温度も上昇することが示され、摩擦熱により氷の表面が融けて水膜が生じると結論された。しかし、たとえば -35℃ の低温でもスケートは可能であるし、そもそもスケータが氷の上に静止して立っているだけで、氷は十分に滑りやすい。また、氷の融解の潜熱は非常に大きいので、摩擦効果によって氷が解けるには、非常に高速での摩擦が起こる必要がある。すなわち、これらの古典的モデルでは、きわめて限定された条件でしか氷の滑りやすさを説明することができない。

3. 表面融解説

氷はなぜ滑りやすいのかという素朴で身近な疑問に答えることは実は意外と難しく、“融点以下でも結晶表面は本質的に薄い液体膜で覆われている”という新しい結晶表面構造の概念を導入する必要がある。この概念が最初に導入されたのは、1850 年イギリス王立協会の金曜講話における物理学者のファラデー (Faraday) の講演で、圧力融解説や摩擦融解説よりも実際には古い。彼は、0℃ 以下で二

つの氷塊を接触させておくと、両者は互いに凍りついてしまうという興味深い現象について議論し、その原因は氷の表面は薄い水膜で覆われていて、氷塊を接触させると氷に挟まれた水膜は再凍結するためと説明した⁽²⁾。この着想はきわめて重要で、後に表面融解と呼ばれる融点近傍の固体表面で起こる一次の構造相転移現象を初めて指摘したものであった。しかしながら、この説明はあまりに先進的であったためにすぐに忘れ去られてしまい、その後も氷の滑りやすさのモデルとして圧力融解説が広く信じられ続けた。

氷の表面に本来存在する液体層が氷の滑りやすさに大きな役割を果たすことが再び注目されるようになるのは、ファラデーの提案から 1 世紀を経た 1950 年代になってからであった。このころになると、いくつかの研究グループが氷塊どうしを接触させたときの挙動を調べる実験を開始し、ようやく氷の表面が液体層で覆われているらしいことが議論されるようになった。たとえば、人工雪の研究で有名な中谷宇吉郎は、糸でつるした小さな二つの氷球を接触させた後、糸を引いて両者を引き離そうとすると氷球どうしが接触したままで回転することを見いだした⁽³⁾。これは、まさに氷球表面に液体層が存在することを明確に示唆する実験結果であり、ファラデーの先駆的なアイデアが、100 年の空白を経て復活を遂げたのである。

4. 擬似液体層の物理的特性

では、この表面融解とはどのような現象であろうか。図 2 は、結晶表面の構造相転移の模式図である。一般に結晶を構成する分子 (原子) は、絶対零度以上では結晶格子で静止しているわけではなく、格子点周囲で熱振動している。結晶の表面に存在する分子のほうが結晶内部にある分子に比べて周囲の分子による束縛が弱い。このため、表面にある分子の熱振動は、結晶内部の分子の振幅よりわずかに大きいはずである。結晶の温度が上昇すると分子振動は徐々に激しくなり、結晶表面最外層の分子は隣の格子点に移動できるようになり、結晶表面は分子レベルで凸凹の多い表

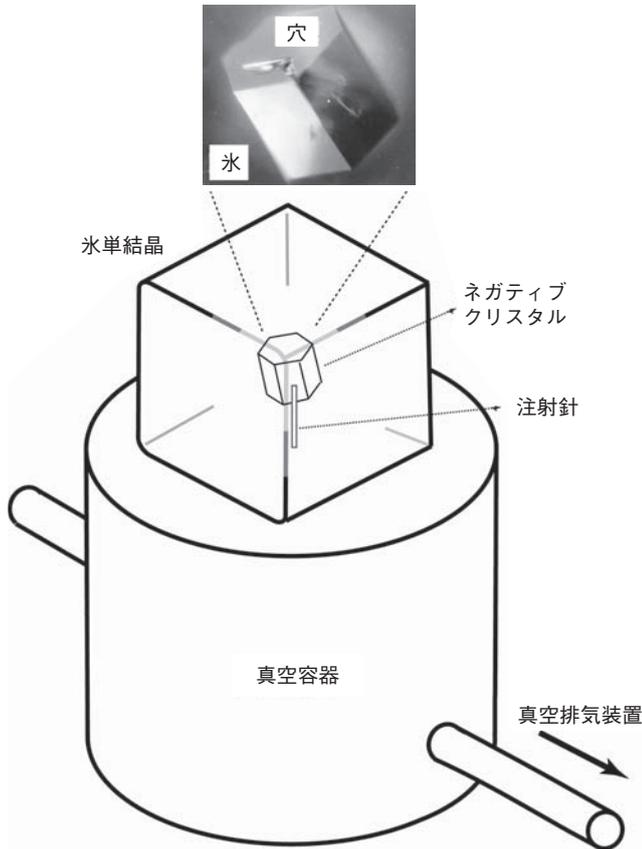


図3 ネガティブクリスタルの作成法とその写真

面が変わる。これは、結晶表面のラフニング転移 (Roughening transition) と呼ばれるものである。さらに結晶温度が上昇すると、表面の分子は格子点を離れて併進運動を開始する。このような分子は、結晶表面で融液と同様な振る舞いをする事になり、結晶表面に液体層が生じることになる。これが表面融解と呼ばれる構造相転移である。表面に生じた液体層は、下地である結晶構造の影響を受けるので、完全な液体とは異なる物理的性質を持つので、「擬似液体層」(Quasi-liquid layer) と呼ばれる。

氷結晶の滑りやすさのメカニズムを解明するには、氷結晶表面にて、表面融解が実際にどのように起きるのかを直接確かめることが必要である。氷表面での液体層の存在を示すさまざまな実験がなされてきた。これらは、表面での融解層の存在を示すポジティブな結果を与えたが、いずれの証拠も間接的な証明にとどまるもので、氷表面の液体層を直接検出することに成功するのは、1987年の氷結晶表面の「偏光解析測定 (Ellipsometry)」まで待たねばならなかった⁽⁴⁾。

偏光解析とは、レーザー光の反射による偏光状態の変化により、反射表面の構造と光学特性を測定する手法で、とくに基盤上の薄膜の厚さと光学定数を決めるために使われる。偏光のわずかな位相変化を検出できるため極めて高精度で、分子レベルでの測定が可能であることが特徴である。われわれは、この測定法を氷結晶表面に適用することで、液体層の厚みと屈折率の値を決めることに成功した。

この測定で最も鍵となるのは、いかに平らな氷の表面試

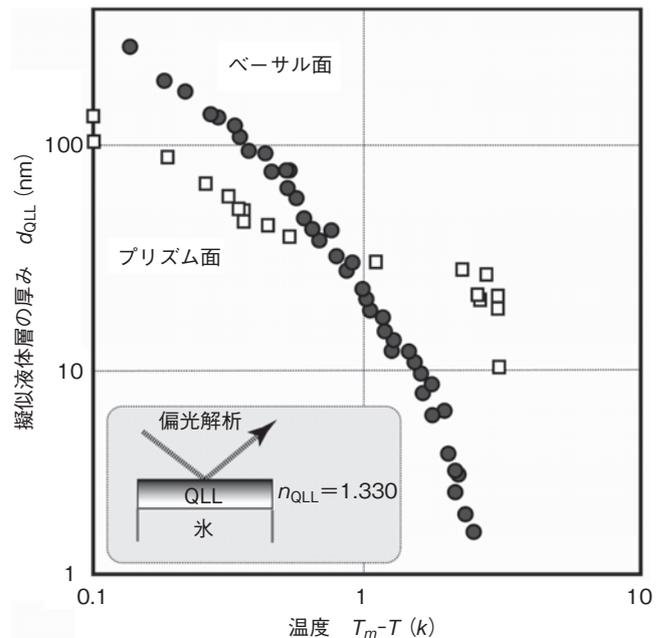


図4 偏光解析法により測定された氷のベーサル面とプリズム面表面の擬似液体層の厚みの温度依存性
厚みの温度依存性は、両面で大きく異なり異方性が強い。

料を準備できるかである。氷結晶は、研磨により完全に平らな表面を準備することは困難であるし、平衡蒸気圧が高いためすぐに蒸発して表面が荒れてしまう。この困難を避けるために、われわれはネガティブクリスタル法と呼ばれる特殊な試料表面の作成法を用いた (図3)。これは、真空容器から突き出した注射針を氷の単結晶に突き刺し、針を通して水蒸気をゆっくり排気する方法である。この装置では、結晶面に沿って氷結晶の分子層が1層ずつ蒸発するために、針の先端に平らな六角のベーサル面 (Basal plane) と四角のプリズム面 (Prismatic plane) で囲まれた六角柱状の穴が生成される。この穴は、周囲を結晶に取り囲まれた空間であるため「ネガティブクリスタル」と呼ばれる。数日かけて成長させると、数ミリサイズの完全な試料表面を得ることができる。この方法で得られた氷表面試料は、「分子レベルで平滑」、「完全な面方位」、さらに「清浄」という表面融解層の検出には最適の性質を持つ。

図4は、この偏光解析測定で得られた結果をまとめている。表面層は、ベーサル面では -2°C 以上、プリズム面では -4°C 以上で検出され、その厚みは温度上昇とともに数nmから数百nmへと増加した。厚みの温度依存性は、面方位によって大きく異なることも明らかである。さらに、検出された液体層の屈折率は、面方位によらず1.330の値 (密度に換算すると約 991kg/m^3) を持つことも明らかになった。この値は、バルクの水の値 (1.3328) と氷の値 (1.3079) の間にあるが、水の値に極めて近い。すなわち、検出された表面層の物理的特性は液体の水に極めて近いが、下地である氷の結晶構造の影響も強く受けていると考えられる。まさに、検出された表面層が、表面融解で生じた“擬似液体層”であることを示している。

氷結晶表面での擬似液体層の存在が直接証明されたこと

で、圧力や摩擦などを考えなくても、潤滑剤の役割を果たす液体層が氷表面に常に存在することが明らかになった。上記の偏光解析で測定されたベール面とプリズム面は、氷結晶表面の中で最も稠密な表面分子配列が実現している面であることに注意をしておこう。すなわちこれらの表面はもっとも表面融解の起こりにくい面に相当する。これらより次数の高い面方位の表面では、もっと低温で擬似液体層が生じて良い。実際、NMR (Nuclea Magnetic Resonance) で氷の微粒子を使って液体層の存在を測定した結果では、 -100°C でも擬似液体層が検出される。

このような先駆的な研究をきっかけに、氷結晶の表面融解に関する研究は、近年急速に進展している。X線、中性子線、NMR、SHG (Second Harmonic Generation) など、さまざまな測定法を駆使した多くの実験が実施され、氷の表面融解の特性が明らかになりつつある⁽⁵⁾。また、氷表面の理論的考察⁽⁶⁾や計算機シミュレーション⁽⁷⁾も急速に進展している。たとえば、氷結晶表面の分子動力学シミュレーションでは、表面融解の再現だけにとどまらず、擬似液体層内の水分子運動や、非平衡状態での結晶成長過程の解析なども可能になっている (図5)。

いっぽう、氷結晶で観察された表面融解は、決して氷に特有な性質ではなく、融点近傍の温度領域ではどのような結晶でも普遍的に起きる現象である (図2)。たとえば、物質の相転移の普遍的な特長として、融液は簡単に過冷却 (Supercooling) するのに対し、結晶の過熱 (Superheating) は観測されない。このようなヒステリシスの原因は、融液の結晶化には核生成のバリアが存在するが、結晶は融点以下でも擬似液体層で覆われているため、結晶の融解には核生成のバリアが不要であるためと説明される。実際に、氷以外の結晶表面でも、融点近傍の温度条件では表面に擬似液体層が存在することがよく知られている。たとえば、オランダのフレンケン (Frenken) ら⁽⁸⁾は、鉛結晶表面をプロトンチャネリング法により観察し、表面に原子配列の乱れた遷移層が存在し、その厚さが温度の上昇とともに急速に増加することを示した。この実験は、鉛結晶は融点が比較的low、融点近傍でも平衡蒸気圧が極端に低いため超高真空環境においても蒸発などは起こらず、安定な表面構造が保たれることを利用したもので、金属結晶の表面融解を始めて実証した実験として名高い。現在では、多くの物質の結晶表面において表面融解が起こることが実証され、この現象が融点近傍での結晶物性を理解するために、きわめて重要な役割を果たしていることが知られている。

5. おわりに

氷の滑りやすさは、表面融解により生じる擬似液体層が潤滑剤の役割を果たすためであることを示した。擬似液体層の存在は、表面だけではなく氷結晶の粒界や他の物質との吸着界面にも存在し、氷の滑りやすさだけに限らず、氷結晶に見られるさまざまな物理的特性と関連することを最後に紹介しよう。

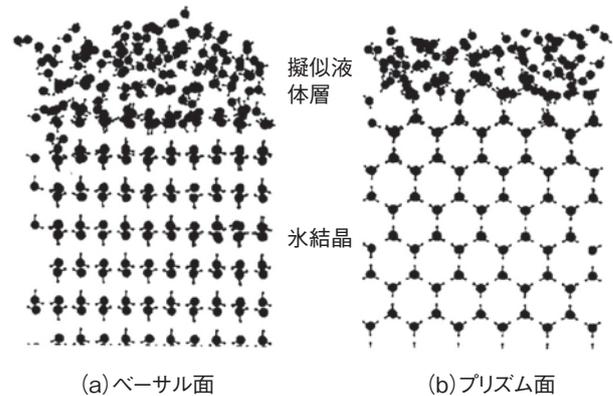


図5 氷結晶表面の分子動力学シミュレーション結果

ベール面とプリズム面で明らかに擬似液体層の特性が異なる。擬似液体層の厚みの絶対値は実験結果とは大きく異なるが、その物理特性は共通点が多い。

まず、雪の結晶の形は、結晶が成長するときの温度や過飽和度などの条件によってさまざまに変化することはよく知られている。雪の結晶の成長には、擬似液体層で覆われた氷結晶表面の気相成長カイネティクスが大きく関与していることが明らかになっている⁽⁹⁾。また、積雪内部の構造変化、霜柱の成長や凍上現象、雷の発生機構、氷河の流動、南極氷床氷内の物質拡散や構造変化なども、表面や界面での融解転移に密接に関連している⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。このように、表面や界面での融解相転移は、とくに融点に近い温度領域での氷物性や雪や氷が大量に存在する地球寒冷圏での自然現象のメカニズムを解明するための鍵となるもので、極めて重要である。

(原稿受付 2009年2月12日)

●文 献

- (1) ロバート・ローゼンバーク、氷が滑りやすいのは、なぜ、*パリテ*, **21-10** (2006), 24-32.
- (2) Faraday, M., *Experimental Researches in Chemistry and Physics*, (1859), 372, Taylor and Francis, London.
- (3) Nakaya, U. and Matsumoto, A., Simple Experiment Showing the Existence of "Liquid Water" Film on the Ice Surface, *J. Colloid Sci.*, **9** (1954), 11.
- (4) Furukawa, Y., Yamamoto, M. and Kuroda, T., Ellipsometric Study of the Transition Layer at the Surface of an Ice Crystal, *J. Crystal Growth*, **82** (1987), 665-677.
- (5) Petrenko, V. F. and Whitworth, R. W., *Physics of Ice*, (1999), 373, Oxford Univ. Press.
- (6) Wettlaufer, J. S. and Worster, M. G., Premelting Dynamics, *Annu. Rev. Fl. Mech.* **38** (2006), 427-452.
- (7) 灘 浩樹・Eerden, J. P. van der, 古川義純, 氷の結晶成長機構を探る: 新しい水分子モデルの開発と分子動力, *低温科学*, **64** (2005), 77-88.
- (8) Frenken, J. W. and Veen, J. F. van der, Observation of Surface Melting, *Phys. Rev. Letter*, **54** (1985), 1876-1879.
- (9) Furukawa, Y. and Wettlaufer, J.S., Snow and Ice Crystals, *Physics Today*, **60-12** (2007), 70-71.
- (10) J. S. ウェットラウファー・J. G. ダッシュュ, *日経サイエンス*, (2000), 52.
- (11) ジョン・ウェットラウファー, 地球温暖化の研究も, 新素材の開発も, 雪と氷が鍵, *科学雑誌ニュートン*, (2009年3月号), 48-51.