



Title	氷表面のダイナミクス
Author(s)	深澤, 倫子; Ikeda-Fukazawa, Tomoko
Description	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 89-94
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8320
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION089-94.pdf





氷表面のダイナミクス



深澤 倫子 明治大学理工学部

水や雪のもつ“滑りやすさ”は、スキーやスケート等のウィンタースポーツには欠かせない性質である。この“滑りやすさ”の原因は、氷表面に存在する液体状の層（擬似液体層）にあると考えられている。氷結晶は、その表面に擬似液体層を持つことにより、成層圏におけるオゾン破壊や雷雲の帯電等、様々な自然現象を引き起こす。本稿では、最近の分子動力学計算による研究を中心に、氷表面の構造とダイナミクスについて解説する。

1. はじめに

氷結晶表面には、構造が無秩序な層が存在することが知られている(図1)。この層は、融点以下の低温においても存在し、その構造や物性が液体の水に似ていることから、擬似液体層と呼ばれている。擬似液体層は、1859年に Faraday¹⁾ によってその存在が提唱されて以来、一世紀以上にわたり X線回折²⁻⁴⁾ や偏光解析法⁵⁻⁷⁾、走査型トンネル顕微鏡⁸⁾、原子間力顕微鏡⁹⁾、低速電子回折¹⁰⁾、分子動力学計算¹¹⁻¹⁸⁾ 等、様々な手法を用いて研究されてきた。氷結晶は、その表面に擬似液体層を持つことによっ

て、低摩擦化や触媒効果等、様々な興味深い現象を発現する¹⁹⁻²²⁾。

2. 表面融解と擬似液体層

“滑りやすさ”は、定量的には2つの物体の接触面に働く摩擦力 F と垂直抗力の大きさ W の比 (F/W) によって表す摩擦係数として定義される。氷の摩擦係数は、1939年に Bowden と Hughes²³⁾ によって初めて測定されて以来、様々な手法を用いて測定されており、ガラスやダイヤモンドに比べると一桁以上も小さいということが分かっている²⁴⁻²⁶⁾。氷の摩擦係数が極端に小さい理由のひとつに、摩擦熱によって起こる表面融解がある。摩擦熱による氷の融解現象は、1872年に Bottmley²⁷⁾ によって最初に報告されている。Bottmley は、氷の塊に吊した重り付のワイヤーが氷を通り抜ける現象を発見し、摩擦による氷の融解と再凍結の過程を示した。一方、Reynolds²⁸⁾ は、氷の表面融解は、加圧に伴う融点降下に起因すると主張した。しかし、摩擦を計測する際にかかる圧力の大きさでは融点近傍で起こる表面融解のみしか説明できないことから、低温で摩擦係数を低下させる要因としての圧力の効果は小さいと結論された²⁹⁻³¹⁾。

表面融解は、摩擦を加えた場合のみではなく、融点近傍では自発的に起こる現象である。融点近傍になると、液体で覆われた状態の方が表面の自由エネルギーが低くなるためである。固体の表面融解現象は、1859年に Faraday¹⁾ によって氷結晶に存在することが提唱されて以来、金属、半導体、分子性結晶等、様々な物質でもその存在が確認されてきた³²⁾。固体の表面融解は、表面層に存在する原子の熱振動の振幅が臨界値を越えた場合に起こると考えられている。

氷表面に存在する擬似液体層中の水分子は、液相の水に似た無秩序の配置をとる。香内ら³⁾ は、氷表面からのブラッグ反射が融点近傍で消失することから、擬似液体層

Free Surface

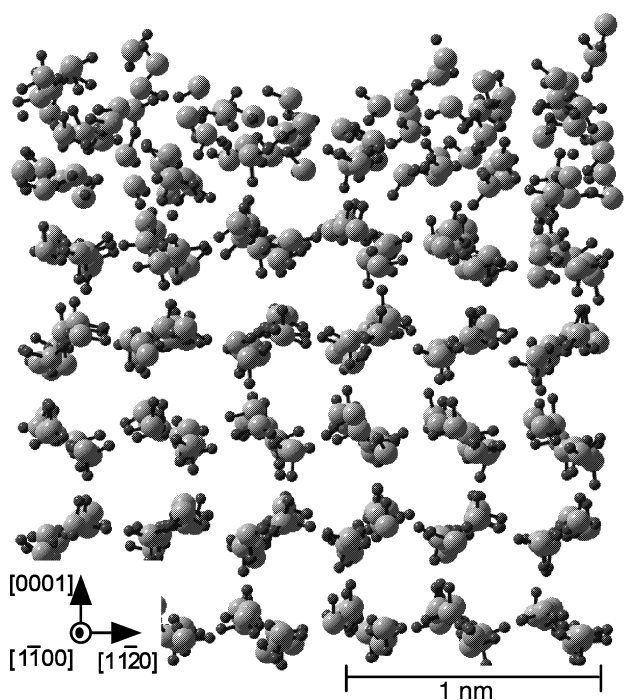


図1 氷表面に存在する擬似液体層¹⁸⁾。グレーと黒の丸は酸素原子と水素原子を示す。表面近傍で水分子の配置が無秩序になっている。

が長距離秩序をもたない構造であることを示した。この構造無秩序な層の物性は、X線回折²⁻⁴⁾や偏光解析法⁵⁻⁷⁾、原子間力顕微鏡⁹⁾等、様々な手法を用いて調べられてきたが、層の厚さや臨界点(表面融解が起こる温度)は、測定手法や試料によって大きく異なることが分かっている^{4-6,9,33)}。この原因は、擬似液体層のダイナミクスが、表面と接する気層の状態(圧力や気体の組成等)や⁷⁾、不純物の存在^{34,35)}、試料の生成方法^{36,37)}等に非常に敏感なことにある。

実験では実現の難しい不純物や欠陥が皆無の状態も、計算機シミュレーションでは容易に実現できる。分子動力学計算による氷表面の研究は、Weber と Stillinger¹¹⁾によって最初に報告されている。彼らは、ST 2 ポテンシャルを用いて、250 個の水分子から成る氷クラスター表面の融解過程を調べた。この結果、融点以下で表面が融解する現象を捉えることに成功している。しかし、たった 250 個の水分子から成る非常に小さな球形のクラスターでは、表面の構造が理想的な氷格子とは極端に異なっていたため、融解のメカニズムを解明するには至らなかった。後に、TIP 4 P ポテンシャルや KAWAMURA ポテンシャル等を用いた氷表面の分子動力学計算が行われ、表面の融解過程や、融解の臨界温度等、ミクロな視点からの氷の表面融解に関する理解が進んだ^{10,15-18)}。

3. 氷表面の構造

成長する結晶の表面は、分子が密に充填された格子面であることが多い。氷結晶の場合は、分子密度の高い面は、底面 ($\{0001\}$ 面) とプリズム面 ($\{10\bar{1}0\}$ 面) であ

る。どちらの面を表面とするか、つまり成長する過程の氷結晶の外形は、成長条件(温度、圧力等)に依存するが³⁸⁾、100 K 付近の低温で金属基盤上にゆっくりと気相成長した氷結晶の場合は、 $\{0001\}$ 面を表面とすることが分かっている⁸⁾。

氷結晶の $\{0001\}$ 面は、凹凸のある六員環で構成される。六員環は、 $[0001]$ 軸方向に僅かにずれた 2 つの面(バイレイヤー)に属する 3 個ずつの水分子から成る。従って、 $\{0001\}$ 面を表面とする氷の構造には 2 種類の可能性がある。図 2 に示すフルバイレイヤーターミネション構造とハーフバイレイヤーターミネション構造である。フルバイレイヤーターミネション構造の場合は、バイレイヤーの上側の層を表面第一層とし、第一層の水分子は 3 本の水素結合を持つ。一方、ハーフバイレイヤーターミネション構造の場合は、バイレイヤーの下側の層を表面第一層とし、第一層の水分子が形成する水素結合は 1 本である。Materer ら¹⁰⁾は、低速電子回折と分子動力学計算の結果を基に、 $\{0001\}$ 氷表面は、フルバイレイヤーターミネション構造であることを示した。

4. 氷表面のダイナミクス

固体の表面融解は、表面層に存在する原子の熱振動の増幅に伴って起こる。氷結晶の場合は、温度が約 100 K 以上になると、表面第一層の原子の振動の振幅は、結晶内部の原子に比べて著しく大きくなる(図 3)。表面層の原子は、内部と比べて周囲からの束縛が少なく、動きやすいためである。特に、表面に垂直な方向には束縛が少ないため、温度の上昇に伴って熱振動の振幅には異方性

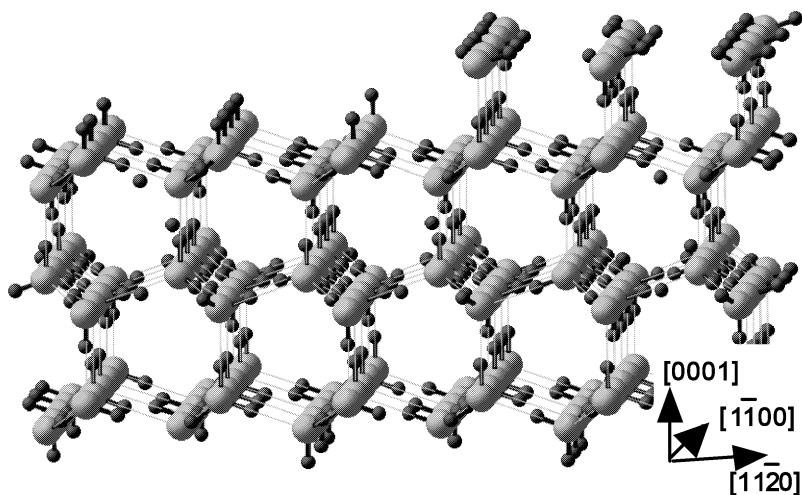


図 2 $\{0001\}$ 面を表面とする氷の構造モデル¹⁰⁾。左半分の構造がフルバイレイヤーターミネションモデル、右半分の構造がハーフバイレイヤーターミネションモデルと呼ばれる。

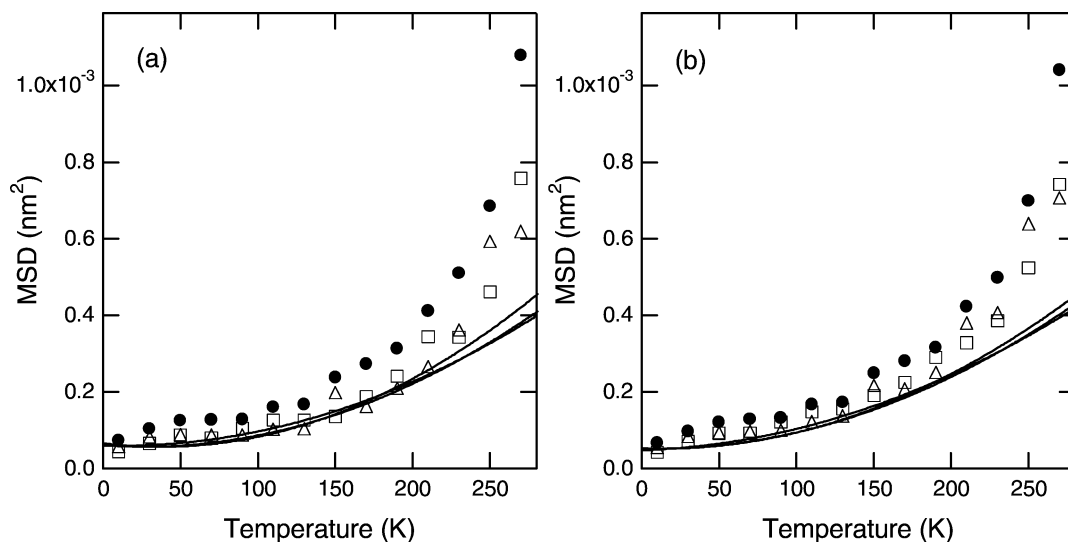


図3 氷結晶の表面第一層の(a)酸素原子と(b)水素原子の平均二乗変位(MSD)の温度依存性¹⁸⁾. □と△は表面と平行な方向([112̄0]方向と[1100]方向)の値を, ●は表面と垂直な方向([0001]方向)の値を示す. 実線([0001]方向), 点線([1100]方向), 破線[112̄0]方向)は, 結晶内部の値を示す.

が生じる(図3). 水分子の熱振動は, 氷格子内部では, ほぼ等方的である. 従って, 高温域で見られる熱振動の異方性は, 表面第一層が下層と形成する水素結合強度の減少が, 熱膨張による結合強度の変化を卓越したことを示す.

表面層の原子・分子のダイナミクスの変化は, 振動スペクトルからも捉えることができる. 図4に, 分子動力学計算によって求めた氷結晶内部と表面層の振動スペクトルを示す. 氷表面の振動スペクトルは, 510 cm^{-1} と 3698 cm^{-1} に存在する2つの鋭いピークを除くと, 氷内部のスペクトルの形状とあまり変わらない. 表面と内部に共通する主な振動モードは, 66 cm^{-1} と 309 cm^{-1} に見られる束縛並進振動モード, 650 cm^{-1} 付近のエネルギー領域に広がる束縛回転振動モード, 1706 cm^{-1} の変角振動モード, 3221 cm^{-1} のO-H伸縮振動モードである.

表面のスペクトルのみに見られる 3698 cm^{-1} のピークについては, 和周波発生分光法でも観測されており, 表面に存在する水素結合に寄与しないO-Hボンド(ダングリングボンドと呼ぶ)の伸縮モードに帰属されている³⁹⁾. 振動エネルギーが水蒸気のO-H伸縮モードに近いことから, このO-Hボンドが気体に近い状態で運動していることが分かる. 510 cm^{-1} のピークに関しては, 実験的に観測された例は未だ報告されていないが, 分子動力学計算の結果から表面層の水分子の束縛回転振動に帰属されている¹⁸⁾. この振動モードは, 結晶内部に比べると低エネルギーに位置する. この低エネルギーシフトは, 表面層の水分子が結晶内部よりも回転しやすい状態にあ

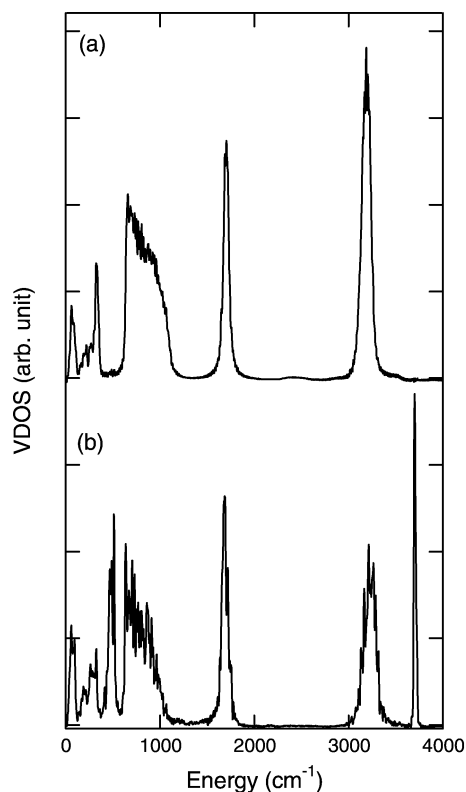


図4 (a)氷結晶内部と(b)表面層の振動スペクトル¹⁸⁾.

ることを示す.

表面第一層の水分子の回転ダイナミクスの変化は, ダングリングボンドの運動に反映される. 図5にダングリングボンドが表面と成す角度 θ の温度変化を示す¹⁸⁾. θ の分布は, 低温では, 結晶の内部とほとんど変わらない

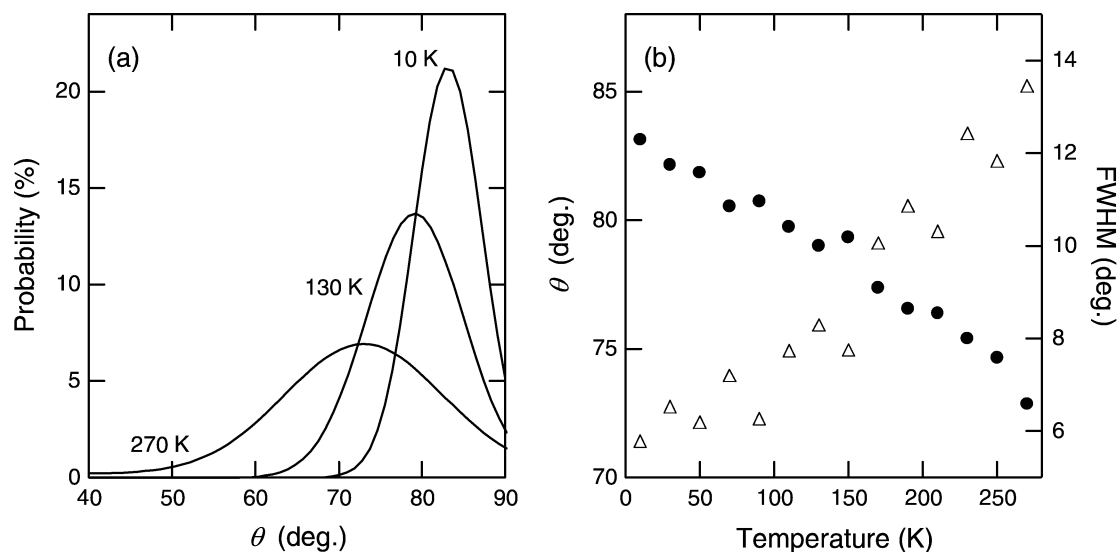


図5 (a)ダングリングボンドが表面と成す角度 θ の分布と、(b) θ の分布の温度依存性¹⁸⁾. ●はピークの角度を、△は半値幅を示す.

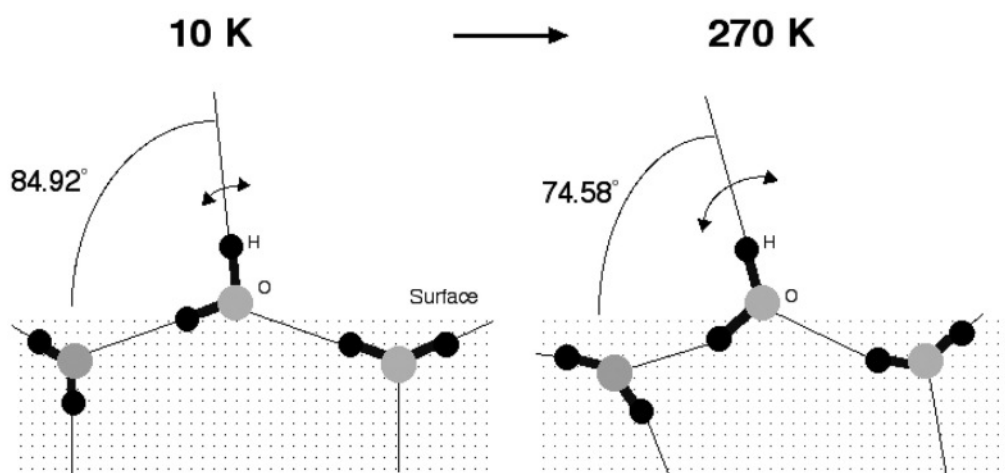


図6 温度の上昇に伴う氷表面の構造の変化.

が、温度の上昇と共に低角度側にシフトし、分布の幅が広がってくる。つまり、ダングリングボンドは、温度の上昇と共に結晶内部の側に傾いてくる。表面第一層の水分子を束縛している3本の水素結合の強度が温度の上昇と共に弱くなるため、第一層の水分子は次第に自由に回転できるようになる。この結果として、ダングリングボンドは、よりエンタルピーの高い傾いた状態に移行するのである。

融点近傍で起こる氷の表面融解は、ダングリングボンドの傾きの温度変化によって理解することができる。図6に示すように、ダングリングボンドの傾きが変化すると、表面第一層の水分子と水素結合を形成する隣接した層の水分子の配置にも変化が起こる。つまり、水素結合を介して、水分子の配置の変化は結晶の内部まで伝播していくのである。この結果として起こるのが、擬似液体

層と呼ばれるある程度の厚さをもつ構造無秩序な層の形成である。擬似液体層の厚さは温度と共に増加する²⁻⁴⁾。この厚さの変化は、 θ の分布の温度変化と、水素結合強度の温度変化の両方に因ると考えられる。ダングリングボンドの傾きが増加するにつれて隣接した層の格子歪みが大きくなるという効果と、内部の水素結合が弱くなるにつれてより深い層まで無秩序化が伝播するという効果である。

固体の表面融解は、一種の相転移現象として理解されることが多い。しかし、マイクロな視点からその現象を観察すると、ある臨界点より高温で起こる相転移現象というよりもむしろ、表面の原子・分子のダイナミクスの温度変化を反映したものであると捉える方が妥当かもしれない。氷のダングリングボンドの分布の温度変化(図5(b))に臨界点が見られないことから、零点近傍から起

こる連続的な現象であることが分かる。実験的に測定した氷の擬似液体層の厚さの温度変化²⁻⁴⁾からは、臨界点が存在するように見えるが、バイレイヤーの厚さが0.1ナノメートル以下、バイレイヤー間の間隔が0.4ナノメートル以下であることを考えると、実験結果を基に1ナノメートル以下の厚さについて議論することは難しいだろう。固体の表面融解のメカニズムを理解するためには、原子1層のレベルから表面のダイナミクスを解き明かすことが不可欠である。高温では、原子配置の秩序性が低いことに加えて、原子の熱振動が激しいため、実験的に捉えることが困難であるが、ダングリングボンドのダイナミクスが、固体の表面融解のメカニズムを解き明かす鍵となるかもしれない。

5. おわりに

氷結晶表面に存在する擬似液体層は、成層圏に存在する氷粒におけるオゾン破壊促進や、南極氷床における空気分子の拡散促進等の要因となることから幅広い分野で注目されているが、その物性には未解明な点も多い。その原因のひとつとして、擬似液体層の構造やダイナミクスが、不純物の存在に非常に敏感なことがある。本稿では、実験では実現の難しい不純物が皆無の理想状態にある氷表面のダイナミクスに焦点を絞って解説してきた。しかし、当然、自然界に存在する天然の氷結晶表面には、不純物も存在するし、欠陥も存在する。さらに最近になって、氷の表面融解が陰イオンの吸着によって促進されることも明らかになっている⁴⁰⁾。本稿で紹介したように、不純物を含まない氷表面のダイナミクスは次第に解明されてきた。次のステップとして、不純物の効果を解き明かすことにより、氷表面が引き起こす様々な自然現象の真相に迫ることが出来ると期待している。

参考文献

- 1) M. Faraday, *Philos. Mag.* **17** (1859) p.162.
- 2) A. Kouchi, Y. Furukawa and T. Kuroda, *J. Physique. Colloq.* **48** (1987) p.675.
- 3) A. Lied, H. Dosch and J. H. Bilgram, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) p.3554.
- 4) H. Dosch, A. Lied and J. H. Bilgram, *Surf. Sci.* **366** (1996) p.43.
- 5) D. Beaglehole and D. Nason, *Surf. Sci.* **96** (1980) p.357.
- 6) Y. Furukawa, M. Yamamoto, and T. Kuroda, *J. Cryst. Growth.* **82** (1987) p.665.
- 7) M. Elbaum, S. G. Lipson, and J. G. Dash, *J. Cryst. Growth.* **129** (1993) p.491.
- 8) M. Morgenstern, J. Muller and T. Michely, *Z. Phys. Chem.* **198** (1997) p.43.
- 9) A. Doppenschmidt, M. Kappl, and H. Butt, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) p.7813.
- 10) N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, G. J. Kroes and C. Minot, *Surf. Sci.* **381** (1997) p.190.
- 11) T. A. Weber, and F. H. Stillinger, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) p.4277.
- 12) O. A. Karim and A. D. J. Haymet, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) p.531.
- 13) O. A. Karim and A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) p.6889.
- 14) M. Matsumoto and Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) p.3233.
- 15) G. J. Kroes, *Surf. Sci.* **275** (1992) p.365.
- 16) H. Nada and Y. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) p.583.
- 17) H. Nada and Y. Furukawa, *Appl. Surf. Sci.* **121** (1997) p.445.
- 18) T. Ikeda-Fukazawa and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) p.1395.
- 19) M. J. Molina, T. L. Tso, L. T. Molina and F. C. J. Wang, *Science* **238** (1987) p.1523.
- 20) D. C. Clary, *Science* **271** (1996) p.1509.
- 21) B. J. Gertner and J. T. Hynes, *Science* **271** (1996) p.1563.
- 22) J. S. Wettlaufer and J. G. Dash, *Scientific American* **282** (2000) p.56.
- 23) F. P. Bowden and T. P. Huges, *Proc. R. Soc. London A* **172** (1939) p.280.
- 24) D. C. B. Evans, J. F. Nye, and K. J. Cheeseman, *Proc. R. Soc. London A* **347** (1976) p.493.
- 25) P. Oksanen and J. Keinonen, *Wear* **78** (1982) p.315.
- 26) D. Slotfeld-Ellingen, L. Torgerson, *J. Phys. D* **16** (1983) p.1715.
- 27) J. T. Bottomley, *Nature* **5** (1872) p.185.
- 28) O. Reynolds, *Papers on Mechanical Physical Subjects*, Cambridge University Press, Cambridge, U. K., 1901, Vol. 2, p.734.
- 29) W. Wagner, A. Saul and A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23** (1994) p.515.

- 30) S. C. Colbeck, *Am. J. Phys.* **63** (1995) p.888.
- 31) S. C. Colbeck, L. Najarian and H. B. Smith, *Am. J. Phys.* **65** (1997) p.488.
- 32) G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994, p.605.
- 33) I. Golecki and C. Jaccard, *J. Phys. C* **11** (1978) p.4229.
- 34) C. R. Slaughterbeck, E. W. Kukes, B. Pittenger, D. C. Cook, V. L. Eden, P. C. Williams and S. C. Fain, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) p.1213.
- 35) J. S. Wettlaufer, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) p.2516.
- 36) J. P. Devlin and V. Buch, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) p.16534.
- 37) V. Buch, L. Delzeit, C. Blackledge and J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) p.3732.
- 38) 黒田登志雄, 「結晶は生きている」, サイエンス社, 1984.
- 39) X. Su, L. Lianos, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) p.1533.
- 40) T. Ikeda-Fukazawa and K. Kawamura, *Chem. Phys. Lett.* **417** (2006) p.561.
(2006年2月13日 改訂受付)

Dynamics of ice surface

Tomoko Ikeda-Fukazawa
Meiji University

abstract:

The surface of ice and snow is slippery. This slipperiness property of ice surface has usually been explained by a lubricating layer of water film, which exists on the surface. Ice crystals have a melting layer on the surface even at low temperatures below the bulk melting point. The surface melting of ice plays a fundamental role in many phenomenon found in our everyday life as in charge transfers in thunderstorms, frost heave, and in winter sports such as skiing and skating. Further, chemical reactions in the melting layer of ice accelerate the destruction of the ozone layer in the stratosphere. I review the dynamics of the ice surface and the effects of the dynamics on the formation process of the melting layer on ice surface.

深澤倫子

〒 214-8571 川崎市多摩区東三田 1 - 1 - 1
明治大学 理工学部 応用化学科

e-mail: fukazawa@isc.meiji.ac.jp

URL: <http://www.isc.meiji.ac.jp/~chem/fukazawa/fukazawa.html>