



Title	擬似液体層の理論と雪結晶
Author(s)	佐藤, 加奈子; Sato, Kanako
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, 95-102
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/8321">https://hdl.handle.net/2115/8321</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION095-102.pdf





# 擬似液体層の理論と雪結晶



佐藤加奈子 立教大学

冬になると目にする雪結晶の様々な形の生成メカニズムは、まだ完全には理解されていない。そこには、氷の表面構造が深く関与していると考えられている。この数十年間で氷の表面には擬似液体層があることが実験的に明らかになってきた。ここでは、1972年に Lacmann と Stranski が考案した擬似液体層のモデルを軸に、擬似液体層の性質を解析し、雪の相図を説明する。

## 1. はじめに

雪の結晶の美しさは、古くから人間の心をとらえてきた。その形がどのようにして作られるのかについては現在も謎の部分が多い。中谷宇吉郎が雪結晶の形の変化が温度と水蒸気の過飽和度に依存していることを実験で証明してから<sup>1)</sup>、これに対する様々な理論的解釈が提出されてきたが、どれが本質的なのか、今だに決定的な証拠がない。

こうした議論の決着には蒸気相からの水分子の結晶への取り込みを支配する氷表面の微視的な構造を理解することが非常に重要となってくる。この数十年で、融点近くの氷の表面には数十から数百分子の厚みで擬似液体層が存在することがわかってきた。実験や分子動力学法を用いたコンピュータシミュレーションなどから、その微視的構造や振る舞い明らかになりつつある<sup>2,16)</sup>。それらが示すのは、擬似液体層の厚さは融点から温度が下がるに従って減少して、やがては表面から消えていくという性質である。この擬似液体層の存在が、雪結晶の形成に深く関わっていることは間違いない。

氷の表面に擬似液体層があることを最初に指摘したのは、今から140年以上前の Faraday (1859) だった<sup>3)</sup>。当時の Thomson 兄弟が圧力融解の説でこれに反論し、論争が巻き起り、いったんは Thomson の説が教科書にも採用され主流となった。その後100年たって、イオン結晶の表面電気二重層からの類推で、Weyl が擬似液体層の存在を定性的に指摘した<sup>4)</sup>。これが刺激となり、20世紀に入って飛躍的に進歩した様々な物性の測定技術によって、多くの実験が行われ、擬似液体の存在が証明されることとなった<sup>9,12,14)</sup>。こういった歴史をふりかえるとやはり、雪の結晶の形の解明にも、様々な科学の分野の進歩が密接にからみあい、大きな役割を果たしていくのだろう。融点近くで、固体表面に融解層ができることは他の物質(Pb, Ar, Ne)などでも確認されており、現在では、擬似液体層は固体に一般的に見られ、バルクな融解の前

に表面から起る融解としても広く認識されるようになってきている<sup>9)</sup>。

私たちが生活する地球上で、水は固体、液体、蒸気の状態に変化し、地球規模で循環し、すべての生命を潤す一方で、皮肉なことには私たちが人工的に作りだした有害な化学物質もこの循環によって運ばれている。その中で、上空の雲の中の氷粒や雪結晶も、その表面の擬似液体層が化学物質を溶かしこみ、反応拡散に役かかるともいえる。擬似液体層の性質を理解することは、これからの地球環境を考えていく上でも重要になってくるだろう。今のところ、微視的にわかっている情報をすべてとりこんで、私たちの目にできるようなマクロなサイズの現象を再現することは不可能である。しかし、微視的な情報の本質を取り入れたマクロな描像を描くことは可能である。ここでは1972年に Lacmann と Stranski が考案した擬似液体層のモデル<sup>5)</sup>を軸に、それが導く

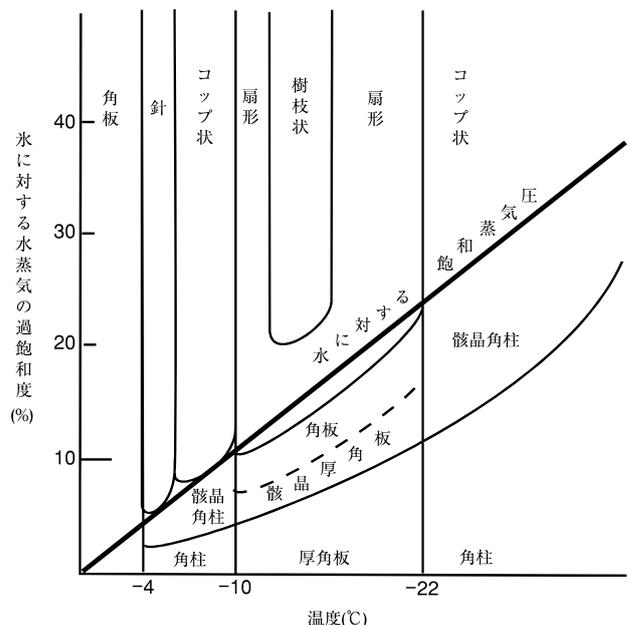


図1：雪結晶の形の温度、過飽和度依存。文献2)をもとに作図。

様々な擬似液体層の性質，またそれが雪の結晶の解釈とどう結びつけられているかを紹介していこうと思う。

## 2. 擬似液体層のモデル

蒸気と接し，平衡状態にある一様平坦な固体を考えてみる。もしも固体表面のエネルギー  $\sigma_{vs}$  が，固体と液体の界面エネルギー  $\sigma_{sl}$  と蒸気中の液体の界面エネルギー  $\sigma_{lv}$  の和よりも高くなると ( $\sigma_{vs} > \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$ )，固体の表面は溶け擬似液体層を生成したほうが，エネルギー的に有利である。この擬似液体層の生成しやすさを表すパラメーターを，Lacmann と Stranski は次のようなパラメーター  $\Delta\sigma$  で表した<sup>5)</sup>。

$$\Delta\sigma = \sigma_{vs} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv}, \quad (1)$$

ここで  $\sigma_{ij}$  は相  $i$  と相  $j$  の単位面積あたりの界面エネルギーを表している。また， $v, l, s$  は各々蒸気，液体，固体を表す添字である。後で詳しく説明するが氷と水におけるこのパラメーター  $\Delta\sigma$  の値は正である。ある平坦な厚さ  $\eta$  の擬似液体層に覆われた固体表面が，蒸気と接し平衡状態にあるとすると，その表面エネルギーは次のように書き表される。

$$\Delta G_{\text{plane}}(\eta) = \sigma_{lv} + \sigma_{sl} + \Delta\sigma W(\eta) + \frac{\eta}{V_q}(\mu_l - \mu_s), \quad (2)$$

ここで  $V_q$  は擬似液体層中の分子1個の占める体積で  $\mu_l$  と  $\mu_s$  は各々バルクな液体と固体に対する化学ポテンシャルである。擬似液体層がない時には裸の固体表面  $\Delta G_{\text{plane}}(0) = \sigma_{vs}$  となり，擬似液体層が  $\infty$  の時にはバルクな液体が固体と接するのに等しく  $\Delta G_{\text{plane}}(\infty) = \sigma_{lv} + \sigma_{sl} + \eta(\mu_l - \mu_s)/V_q|_{\eta=\infty}$  となる。従って関数  $W(\eta)$  は， $W(0) = 1$ ， $W(\infty) = 0$  を満たすようにとらなければならない。これまで  $W(\eta)$  としては典型的な2つのタイプが用いられてきた<sup>9)</sup>。その1つは short range の効果を持つ

$$W_s(\eta) = \exp(-\eta/A), \quad (3)$$

もう1つは long range の効果を持つ，

$$W_L(\eta) = (1 + \eta/A)^{-n}, \quad (4)$$

である。ここで  $n$  は正の整数で (分子間に Van der Waals force のみを考慮すると  $n = 2^7$ )， $A$  は擬似液体層中の分子間にはたらく特徴的な相互作用の長さを表すパラメーターである。この  $W(\eta)$  の中に，擬似液体層の微視的な情報のエッセンスが含まれる。今考えている固体が分子間でどのような相互作用を行っているのかなどの

特徴を，この関数の形やパラメーターが表すことになる。自由エネルギーの最小値を求める条件  $\partial\Delta G_{\text{plane}}/\partial\eta = 0$  から，擬似液体層の厚さの平衡値  $\eta_{\text{eq}}$  が求まる。 $W(\eta) = W_s(\eta)$  に対しては，

$$\eta_{\text{eq}}^s = -A \ln \left[ \frac{A Q_m (T_m - T)}{\Delta\sigma V_q T_m} \right], \quad (5)$$

となり  $W(\eta) = W_L(\eta)$  に対しては，

$$\eta_{\text{eq}}^L = -A + \left[ n A^n \Delta\sigma V_q \frac{T_m}{Q_m (T_m - T)} \right]^{\frac{1}{n+1}}, \quad (6)$$

となる。ここで  $Q_m$  は分子1個あたりの融解エネルギーであり， $T$  は絶対温度，そして  $T_m$  は融解温度である。ここで関係式  $\mu_l - \mu_s = Q_m(T_m - T)/T_m$  を用いたが，これは圧力一定下で  $T_m - T \approx 0$  の時に Gibbs-Duhem 関係式から導かれる。式(5)と(6)に見られるように，融点で擬似液体層の厚さは発散，そして温度の下降とともに減少し，ついには1，2分子の厚さにまでなる。更に低温では，もはや層を作ることができず，表面から擬似液体層は消えると考えられる。

さてパラメーター  $\Delta\sigma$  であるが，これは固体の単位面積あたりの結合していないポンド数  $\rho$  によって近似することができる。

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2} \rho \left( \frac{Q_s}{N_b} - \frac{Q_m}{N_b} \right) - \sigma_{lv}. \quad (7)$$

ここで  $Q_s$  は1分子あたりの昇華エネルギー， $N_b$  は固体中にある分子1個の結合の数であり，因子  $\frac{1}{2}$  は固体を切って表面を作る際に互いの表面でエネルギーを分け合う為についている。この式に氷と水の実験値<sup>12)</sup>  $Q_s (\sim 8.48 \times 10^{-13} \text{erg/cm}^2)$ ， $Q_m (\sim 1.0 \times 10^{-13} \text{erg/cm}^2)$ ，および  $\sigma_{lv} (\sim 78 \text{erg/cm}^2)$  を用い， $\rho$  としては水素結合のみを考慮する。すると，すべての氷の結晶面方位で  $\Delta\sigma$  が正であることがわかる。余談であるが Pb の (111) 面では擬似液体層が融点近傍でも観測されない<sup>9)</sup>。これは (111) 面の表面エネルギーが非常に低く， $\Delta\sigma$  が負の値になっている為である。このように， $\rho$  を通して固体の表面の異方性の情報が，モデルの中に含まれることとなる。 $\Delta\sigma$  の値が大きいく程，その表面の持つ擬似液体層の厚さは厚く，より低い温度まで擬似液体層は存在する。このような擬似液体層の温度依存性と異方性が，雪結晶の形と関係していると Kuroda と Lacmann は指摘した<sup>6)</sup>。それについては5章で詳しく述べる。

### 3. 厚さが自由に变化する擬似液体層の持つ性質

先の章では、最も簡単に固体表面も擬似液体層も平坦一様であると仮定していた。ここでは少し拡張して平坦な固体表面上で擬似液体層が任意の形をとれる場合について考えてみる。固体と擬似液体の界面を  $x$  軸にとり、点  $x$  での擬似液体層の厚さを  $\eta(x)$  とする。するとこの表面の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta G[\eta(x)] &= \int \left\{ \sigma_{ev} \sqrt{1 + \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2} + \sigma_{s\ell} + \Delta\sigma W(\eta) - \frac{\mu_v - \mu_\ell}{V_q} \eta \right\} dx, \end{aligned} \quad (8)$$

と書ける。ここで新しく登場した  $\mu_v$  はバルクな蒸気の子分子 1 個あたりの化学ポテンシャルである。ちなみに、式(8)で  $d\eta/dx = 0$  および  $\mu_v = \mu_s$  としたものが式(2)に等しい。自由エネルギー  $\Delta G[\eta(x)]$  の  $\eta(x)$  に対する極小値は、変分  $\delta\Delta G[\eta(x)]/\delta\eta(x) = 0$  により求まる。これから、次の関係式が導かれる。

$$\frac{\delta\Delta G[\eta(x)]}{\delta\eta(x)} = \frac{\sigma_{ev}}{R(x)} + \Delta\sigma \frac{dW(\eta)}{d\eta} - \frac{\mu_v - \mu_\ell}{V_q} = 0. \quad (9)$$

ここで  $R(x)$  は、 $\eta(x)$  上の点  $x$  で、擬似液体層の中へ向く方向を法線ベクトルととった時の曲率

$$k(x) = \frac{-\frac{d^2\eta}{dx^2}}{\left\{ 1 + \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2 \right\}^{\frac{3}{2}}}, \quad (10)$$

から求められる曲率半径  $R(x) = 1/k(x)$  である。さて、この(9)式の意味を少し考えてみよう。2章で扱った厚さ  $\eta$  の平坦な擬似液体層中に存在する分子 1 個あたりの化学ポテンシャルを  $\mu(\eta)$  と書くことにする。これは

$$\frac{\delta\Delta G_{\text{plane}}(\eta)}{\delta\eta} = -\frac{\mu_v - \mu(\eta)}{V_q}, \quad (11)$$

で定義されるので

$$\mu(\eta) = \Delta\sigma \frac{dW}{d\eta} + \mu_\ell, \quad (12)$$

が成り立つ。この式(12)の第一項は、 $\Delta\sigma > 0$  かつ  $dW/d\eta < 0$  なので負の値をとる。従って厚さ  $\eta$  の擬似液体層中の分子 1 個の化学ポテンシャル  $\mu(\eta)$  は、バルクな液体中の分子 1 個の化学ポテンシャル  $\mu_\ell$  よりも小さくなることがわかる。 $\mu(\eta)$  を用いると、式(9)は

$$\frac{\sigma_{ev}}{R(x)} = \frac{\mu_v - \mu(\eta)}{V_q}, \quad (13)$$

と書くことができ、これは下地の固体の影響を受けた擬似液体層に対する Gibbs-Thomson の式である。

蒸気-擬似液体層-固体が平衡状態にあるとき、各々の化学ポテンシャルは  $\mu_v = \mu(\eta_{eq}) = \mu_s$  という関係にある。ここで  $\eta_{eq}$  は式(5)や式(6)で与えられる擬似液体層が平坦な場合の平衡の厚さである。もしある点  $x$  で  $\eta(x)$  が  $\eta_{eq}$  に対し  $\eta(x) < \eta_{eq}$ , ( $\eta(x) > \eta_{eq}$ ) という関係にあるならば、式(12)からすぐに、 $\mu(\eta(x)) < \mu_v$ , ( $\mu(\eta(x)) > \mu_v$ ) となることがわかる。従って式(13)からこの点  $x$  で擬似液体層がそのまま平衡を保つ為には、 $\eta(x)$  が正 (負) の曲率を持たなければならないことが示される。[このモデルを使って、Lacmann と Stranski は雪結晶の樹状構造の説明を試みた<sup>5)</sup>。それについては5章で述べる。]

具体的な問題を考える場合には、式(9)から導かれる  $x$  に依存しないある種の保存量  $H$  ( $dH/dx = 0$ )

$$H = \frac{\sigma_{ev}}{\sqrt{1 + \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2}} + \Delta\sigma W(\eta) - \frac{\mu_v - \mu_\ell}{V_q} \eta, \quad (14)$$

を考えるのが便利である。この保存量  $H$  と、考えている系の境界条件を使うと、 $\eta(x)$  を容易に求めることができる。ここで練習に次のような問題を考えてみよう。まず  $x$  軸を固体と擬似液体の界面にとる。 $x$  軸の原点を境にして2つの固体が接し、 $x > 0$  では  $\sigma_{vs+}$  と、 $\sigma_{s\ell+}$ ,  $x < 0$  では  $\sigma_{vs-}$  と  $\sigma_{s\ell-}$  という値をとると仮定する。またこの2つの固体表面ではどちらとも  $\Delta\sigma$  は正の値をとり、互いは  $\sigma_{vs+} > \sigma_{vs-}$  かつ  $\sigma_{s\ell+} > \sigma_{s\ell-}$  という大小関係にあるとする。 $x \rightarrow \pm\infty$  で  $d\eta/dx = 0$  という境界条件の下、 $H$  が保存するような  $\eta(x)$  を数値的に求めたのが図2である。

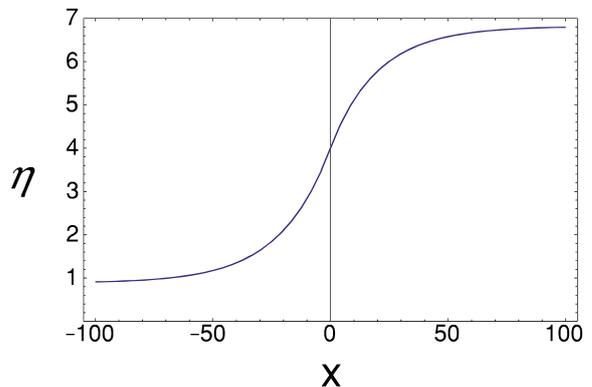


図2：2つの個体表面が原点で接した場合の擬似液体層の形。

この図からは、 $\eta(x)$ が原点で傾きを持つことがわかる。このように2つ別々に成長した結晶が接触し、結晶面方位が突然変るような場合には、その変わり目の擬似液体層には接触角度のようなものが見られる。

#### 4. 曲がった固体表面の擬似液体層

これまで、固体-擬似液体の界面は平坦である場合を見てきたが、ここでは曲がっている場合について考えてみることにする。最も簡単に、蒸気の中に半径  $h$  の球や円（あるいは無限に長い円柱）があり、その上を更に厚さ  $\eta$  の擬似液体層が覆っている系を考える。この系の自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{particle}}(h, \eta) = & 2^{D-1} \pi \left[ h^{D-1} (\sigma_{se} + \Delta \sigma W(\eta)) \right. \\ & \left. + (h + \eta)^{D-1} \sigma_{ev} - \frac{1}{D} \{(h + \eta)^D - h^D\} \right. \\ & \left. - \frac{\mu_v - \mu_\ell}{V_q} h^D - \frac{1}{D} h^D \frac{\mu_v - \mu_s}{V_s} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

で与えられる<sup>11)</sup>。ここで  $D$  は球の場合には  $D = 3$  を、円の場合には  $D = 2$  をとる。新しく登場した  $V_s$  は固体の中で分子1個が占める体積である。(15)式の右辺の最初の2項は表面エネルギーを、最後の2項はバルクからの寄与を表している。表面エネルギーは  $\eta = 0$  で裸の固体の表面エネルギー  $2^{D-1} \pi h^{D-1} \sigma_{vs}$  となり、また  $\eta \rightarrow \infty$  ではバルクな液体球（または円）の中の固体球（または円）の表面エネルギー  $2^{D-1} \pi h^{D-1} \sigma_{se} + 2^{D-1} \pi (h + \eta)^{D-1} \sigma_{ev}$  となる。従って2章と同様に  $W(\eta)$  は、 $W(0) = 1$  と  $W(\infty) = 0$  を満たさなければならない。よってここでも2つのタイプの  $W(\eta)$ 、 $W_s(\eta) = \exp(-\eta/A)$  と  $W_L(\eta) = (1 + \eta/A)^{-2}$  を採用する。条件  $\mu_v = \mu_s$  で  $h \rightarrow \infty$  の時  $\Delta G_{\text{particle}}(h, \eta) / (2^{D-1} \pi h^{D-1})$  は式(2)に一致する。

この系に対する平衡条件は、

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{particle}}}{\partial \eta} = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{particle}}}{\partial h} = 0, \quad (17)$$

で与えられる。式(16)からは、

$$\begin{aligned} (D-1)(h + \eta)^{D-2} \sigma_{ev} - (h + \eta)^{D-1} \frac{\mu_v - \mu_\ell}{V_q} \\ = -h^{D-1} \Delta \sigma \frac{dW(\eta)}{d\eta}, \end{aligned} \quad (18)$$

が得られ、これによって式(17)は

$$\begin{aligned} (D-1)W(\eta) - h \frac{dW(\eta)}{d\eta} \\ = \frac{h}{\Delta \sigma} \left( \frac{\mu_v - \mu_s}{V_s} - \frac{\mu_v - \mu_\ell}{V_q} - \frac{(D-1)\sigma_{se}}{h} \right), \end{aligned} \quad (19)$$

という形に変形される。この式を使うと  $\eta$  は  $h$  の関数として次のように表すことができるようになる。

式(19)に  $W(\eta) = W_s(\eta)$  を代入すると、

$$\eta^s(h) = -A \ln \left[ \frac{h}{(D-1)A + h} \right] - A \ln \left[ \frac{A\lambda(h)}{\Delta \sigma} \right], \quad (20)$$

が得られ、 $W(\eta) = W_L(\eta)$  を代入すると、

$$\eta^l(h) = -A + A \left( \chi(h, \lambda(h)) + \frac{(D-1)\Delta \sigma}{3h\lambda(h)} \frac{1}{\chi(h, \lambda(h))} \right), \quad (21)$$

が得られる。ここで、 $\lambda(h)$  と  $\chi(h, \lambda)$  は

$$\lambda(h) = \frac{\mu_\ell - \mu_s}{V_q} + \left( \frac{1}{V_s} - \frac{1}{V_q} \right) (\mu_v - \mu_s) - \frac{(D-1)\sigma_{se}}{h}, \quad (22)$$

と

$$\chi(h, \lambda) = \left\{ \frac{\Delta \sigma}{A\lambda} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{(D-1)^3 A^2 \Delta \sigma}{27 h^3 \lambda}} \right) \right\}^{\frac{1}{3}}, \quad (23)$$

で定義される関数である。 $h_c$  を  $\lambda(h_c) = 0$  とする

$$h_c \equiv (D-1)\sigma_{se} / \left\{ (\mu_v - \mu_s) / V_s - (\mu_v - \mu_\ell) / V_q \right\}, \quad (24)$$

で定義すると、 $\eta^s(h)$  と  $\eta^l(h)$  は、 $0 < h < h_c$  で実数でなく、 $h = h_c$  で正に発散する。そしてどちらも  $h > h_c$  で  $h$  の増加に従って単調減少しながら  $h \rightarrow \infty$  の極限で、各々  $\eta^s(\infty)$  と  $\eta^l(\infty)$  へ漸近的に近づいていくのがわかる。ここで  $\eta^s(\infty)$  と  $\eta^l(\infty)$  は

$$\eta^s(\infty) = -A \ln \left[ \frac{A\lambda(\infty)}{\Delta \sigma} \right], \quad (25)$$

$$\eta^l(\infty) = -A + \left( \frac{2A^2 \Delta \sigma}{\lambda(\infty)} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (26)$$

で与えられる。

よく知られているようにバルクな水の中で水分子1個が占める体積は、氷の中で水分子1個が占める体積よりも小さい。これから、擬似液体層の中で水分子1個が占める体積も、氷の中で水分子1個が占める体積よりも小さいと仮定する ( $V_s > V_q$ )。すると以下のような不等式

が成り立つのがわかる。

$$h_c > (D-1)V_s\sigma_{sl}/(\mu_l - \mu_s), \quad \eta^s(\infty) > \eta_{eq}^s, \\ \eta^l(\infty) > \eta_{eq}^l. \quad (27)$$

ここで  $\eta_{eq}^s$  と  $\eta_{eq}^l$  は、各々式(5)と式(6)で与えられる平坦な固体表面で平衡状態にある擬似液体層の厚さである。式(27)の一番左の不等式からは、 $\eta^s(h)$  も  $\eta^l(h)$  も  $h > (D-1)V_s\sigma_{sl}/(\mu_l - \mu_s)$  の場合にのみ実数となることがわかる。これは平衡状態での固体球の半径  $h$  が、バルクな過冷却液体中で生成される固体の臨界核半径  $(D-1)V_s\sigma_{sl}/(\mu_l - \mu_s)$  よりも大きいことを意味している。また式(27)の右の2つの不等式から、 $\eta^s(h)$  と  $\eta^l(h)$  は両方とも各々  $\eta_{eq}^s$  と  $\eta_{eq}^l$  より常に大きいことが保証される。つまり、固体球の表面にある擬似液体層の平衡状態は、平坦な固体の上にある時に比べて厚いことがわかる。

これと同様のことは、昇華しない別の物質の固体球の表面に吸着した擬似液体層の解析でも見られる<sup>8)</sup>。この解析は式(15)で  $W(\eta)$  として  $\eta = 0$  の時に表面エネルギーが正に発散するものを使い、 $\mu_v = \mu_s$ ,  $h \gg \eta$  の近似をとった場合に対応する。その結果、球を覆う擬似液体層は平面の上にある時よりも厚くなり、球が小さい程その厚さが大きくなるが示されている。

一方で水の蒸気相からの成長の場合には、 $\mu_v > \mu_s$  と  $\mu_l > \mu_s$  が成り立つ。式(16)と(17)を数値的に解き、横軸を氷に対する水蒸気過飽和度  $(P_v - P_s)/P_s$  にとり、縦軸に平衡解  $\eta/(h + \eta)$  をプロットしたものが図3である<sup>11)</sup>。ここ

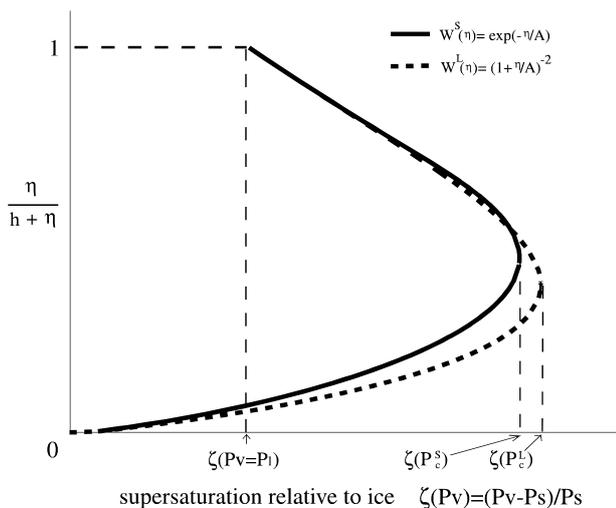


図3：蒸気中に存在する擬似液体層で覆われた氷球の平衡状態<sup>11)</sup>。横軸は氷に対する水蒸気の過飽和度にとり、縦軸は半径  $h$  の氷の球の表面を覆う擬似液体層の厚さ  $\eta$  の比をとった  $\eta/(h + \eta)$ 。  $T = -15^\circ\text{C}$  と設定し、 $\Delta\sigma = 36.2 \text{ erg/cm}^2$  とした。水中の水分子クラスターサイズを考慮して  $A = 10\text{\AA}$  ととり  $V_q = V_s = 30\text{\AA}^3$  とした。また  $-15^\circ\text{C}$  での実験値<sup>12)</sup> から  $\sigma_{sl} = 24.25 \text{ erg/cm}^2$  と  $\sigma_{lv} = 78.25 \text{ erg/cm}^2$  とした。

で  $P_v$  は蒸気圧で、 $P_l$  と  $P_s$  は各々バルクな液体と固体に対する平衡蒸気圧である。図3を作成するにあたっては、関係式

$$\mu_v(T, P_v) = \mu_v(T) + kT \ln P_v, \quad (28)$$

$$\mu_l(T, P_l) = \mu_v(T, P_l) = \mu_v(T) + kT \ln P_l, \quad (29)$$

$$\mu_s(T, P_s) = \mu_v(T, P_s) = \mu_v(T) + kT \ln P_s, \quad (30)$$

を用いた。ここで  $k$  はボルツマン定数であり、 $\mu_v(T)$  は  $P_v = 1$  での化学ポテンシャルである。図からわかるように  $P_l > P_v > P_s$  の時、平衡状態はただ1つ決まる。  $P_v \geq P_l$  になると、この状態に加えてもう1つの擬似液体層がより厚い平衡状態が出現する。図には描いていないが  $P_v \geq P_l$  では  $\eta/(h + \eta) = 1$  の液滴の解も出現する。こうした状態が  $P_l$  を境に新たに出てくるのは、液体に対する蒸気圧  $P_l$  より高い蒸気圧下では、固体だけでなく、液体の成長も可能になるためである。蒸気圧  $P_v$  が更に高くなると、これら2つの平衡状態は近づいて  $P_v = P_c$  で1つになる。  $P_c$  より高くでは平衡状態が存在しない。これらの平衡状態を定常状態とみなすと、図3の解は、パラメーターを  $(P_v - P_s)/P_s$  とした非線形時間発展方程式の定常解<sup>15)</sup> の振る舞いと似ていることに気がつく。つまりここで見た固体、擬似液体、蒸気が平衡に共存する系にはある種の非線形性が含まれているといえる。

## 5. 擬似液体層と雪結晶の解釈

ここまで、擬似液体層のモデルがあらわす基本的な性質をいくつか取り上げてきた。この章では、それらの性質と雪の相図(図1)の解釈との関係を紹介する。Kuroda と Lacmann は、図1の低飽和度領域(水の飽和蒸気圧より下の領域)でみられる雪の形の温度変化(晶癖変化)を、2章でみた擬似液体層の異方性と温度依存性によって巧みに解釈した<sup>6)</sup>。結晶は、過飽和度の低い蒸気中から成長する時、成長速度の遅い結晶面があると、その結晶面で囲まれた形を形成する。成長速度の遅い面というのは、蒸気中から結晶に飛んで来た分子が表面で結合する際、結合する相手のボンドの数が単位表面積あたりに少ない表面だと考えられる。氷の場合、表面で切れた水素結合の密度  $\rho$  が最も少ないのは(0001)面で、それに次いで少ないのは(10 $\bar{1}0$ )面である( $\rho_{(10\bar{1}0)} > \rho_{(0001)}$ )。従って雪結晶は基本的に6方対称な6つの(10 $\bar{1}0$ )面と、それに垂直な2つの(0001)面で囲まれた六角の柱となる。これが平べったい六角板となるか、細長い六角柱となるかは、(0001)と(10 $\bar{1}0$ )の成長速度の大小関係が決める。ここに擬似液体層がどう絡んでくるのかを見ていこう。

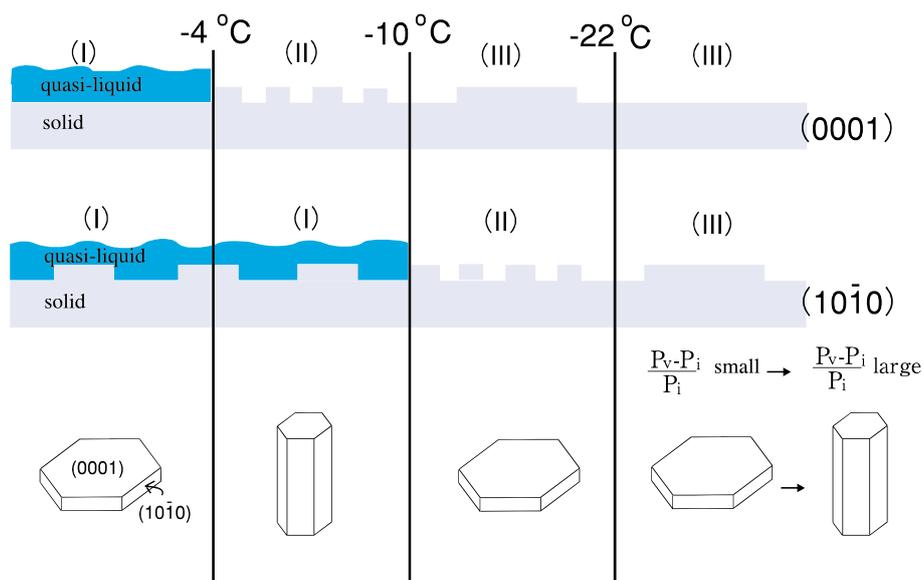


図4：表面構造の温度変化と晶癖変化<sup>6,13)</sup>。氷(0001)面と(10 $\bar{1}$ 0)面の表面が温度と共に変化する様子と、それに対応する雪結晶の形を概念的に描いた。(I), (II), (III)については本文参照。

擬似液体層は融点でバルクな液体であるが、温度の下降とともに減少し、ついには1, 2分子層になる。更に温度が下がると、擬似液体層はもはや層をなすことができず、表面は水分子があちこち吸着し、荒れた状態となる。そしてもっと更に温度が下がるとその吸着分子さえも減少し、滑らかな結晶面が現れると考えられる。こうしてみると、1つの結晶面が温度とともに、(I)擬似液体層で覆われた状態、(II)分子レベルで荒れた状態、(III)分子レベルで滑らかな状態、と移り変わっていくのがわかる。こうした状態の遷移は、結晶面の表面エネルギーの高い面(つまりは $\rho$ の多い面)程、より低温側にシフトして起こる。すると(0001)面と(10 $\bar{1}$ 0)面で図5に示されるような表面構造の温度依存性の違いが見えてくる。ここで(I), (II), (III)の成長速度の関係も見てみよう。(II)の状態の時には、蒸気中から表面に来る水分子は結合の相手が沢山ある為に、早い成長をすることが可能になる。これに対し分子的にわりと滑らかな(I)の擬似

液体-固体界面や(III)の蒸気-固体界面では、まず2次元の核が生成されてから成長が進み、この核生成にエネルギーが使われる為、成長速度は(II)よりも遅くなる。従って成長速度は状態(II)の時に最大のピークを持つことになる。更に $\rho$ の多い(10 $\bar{1}$ 0)面の方が2次元核生成に必要なエネルギーが低いので、同じ(I)や(III)の表面の状態であれば(10 $\bar{1}$ 0)面のほうが早く成長すると考えられる。従ってどちらも擬似液体に覆われた0°C~-4°Cでは(0001)面より(10 $\bar{1}$ 0)面の方が成長が早く角板になり、-4°C~-10°Cでは荒れた(0001)面の成長が非常に早くなって角柱になり、-10°C~-22°Cでは今度は(10 $\bar{1}$ 0)面の方が荒れて先に滑らかになった(0001)よりも成長が早くなり角板となると解釈できる。-22°Cより低温では、(10 $\bar{1}$ 0)の方が成長が早く角板となるが、結晶をとりまく蒸気の拡散効果を考慮に入れた解析から、蒸気圧が高くなるに従って角柱となっていくことも示された。

続いて、3章で見た2次元のモデルでLacmannとStranskiが雪結晶の樹状結晶を解釈したものを紹介する<sup>5)</sup>。x軸を擬似液体と(10 $\bar{1}$ 0)の界面に取り、 $\eta(x)$ を点xでの擬似液体層の厚さとする。仮に原点を六角結晶の角であるとして、原点で擬似液体層の厚さが0をとり、 $x \rightarrow \infty$ で $d\eta/dx = 0$ となるような境界条件の下で式(14)を解き、原点で $\eta(x)$ とx軸のなす角度 $\theta$ ( $\tan\theta = d\eta/dx$ )を評価する。六角形の角を考慮してこの $\theta$ が $\pi/6$ より大きければ、擬似液体は角の両側で引き合っって擬似液体に覆われ、 $\theta$ が $\pi/6$ より小さければ、角の先端は擬似液体に覆われていないと仮定できる。 $\theta$ の数値的な解析から融点近くでは $\theta$ の角度は $\pi/6$ よりも大きく、温度の下降

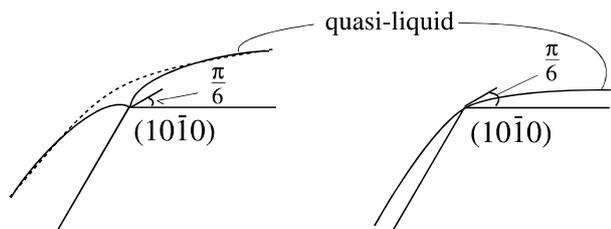


図5：尖った結晶の角の擬似液体層の様子。左の融点近傍の角では、擬似液体と結晶面のなす角度が $\frac{\pi}{6}$ を越えるので、実際には点線のように角の両側の擬似液体が引き合っって角を覆う。右の低温の角では、擬似液体と結晶面のなす角度は $\frac{\pi}{6}$ よりも小さく角は擬似液体に覆われない。文献5)参照。

とともに角度は小さくなって、やがて  $\pi/6$  を下回ることを示された。これによって温度が十分低い場合には、角の先端部分が擬似液体層に覆われなくなる。この時角に現れた氷では、両側の擬似液体層からも蒸気分子が捕らえられ、2次元核の生成の必要がなく成長する。この為には2次元核の生成に必要な両側の面よりも角は早く成長し、これが  $-15^\circ\text{C}$  近傍での雪結晶の樹状の形となって現れると Lacmann と Stranski は考えた。従って、この説では角が低温で擬似液体に覆われなくなることが樹状結晶の要因となる。

最後に、これとは反対に雪結晶の角は丸みを帯び、その角に擬似液体層があることが樹状構造を生む要因だとした我々の研究を紹介する<sup>11)</sup>。融点近傍では、結晶面よりも更に結合の弱い角は、表面が荒れ丸みを帯びてくると考えられる。この角の丸みを帯びた表面は非常に表面エネルギーが高く、また4章で見たように、曲率の効果によっても擬似液体層が厚くなる為には、 $(10\bar{1}0)$  面よりも更に低い温度まで擬似液体層が残ると考えられる。従って  $-10^\circ\text{C}$  ~  $-22^\circ\text{C}$  では、 $(10\bar{1}0)$  ではさまれた角にはまだ擬似液体層が残っていると予想される。これを単純化した図6のような2次元結晶の自由エネルギーの平衡状態を解析したものが、図7である。横軸は水に対する蒸気圧の過飽和度で、縦軸が角の曲率半径  $h+\eta$  と擬似液体層の厚さ  $\eta$  の比である。過飽和度の低いうちには、角に擬似液体を持った安定な平衡状態が存在する。しかし水に対する飽和蒸気圧よりも高いある臨界蒸気圧を越えると安定状態はなくなり、角の擬似液体が不安定化する。これは水飽和を越えたところで角の擬似液体層の成長がはじまることを意味する。角では固体-擬似液体層界面も荒れており、擬似液体が成長をはじめれば、2次元核生成を必要としない早い成長が可能となる。これが角からの成長をうながし樹状構造を生成すると考えられる。これは、この章のはじめに紹介した Kuroda らの低過飽和度

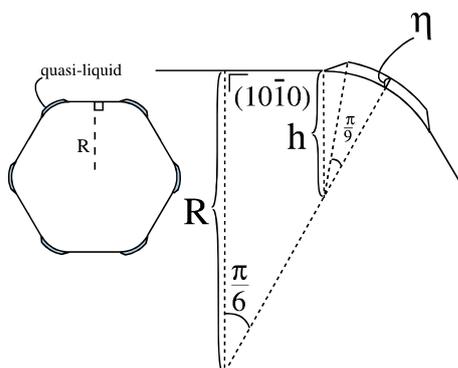


図6：丸みをおびた角に残る擬似液体層<sup>11)</sup>

領域での晶癖変化の解釈とも矛盾せず、また図1で樹状結晶が水に対する飽和蒸気圧よりも高いところで見つかることを自然に説明できる点で Lacmann と Stranski の説と異なっている。

## 6. おわりに

ここでは、マクロな擬似液体層の理論とそれに関わる雪の結晶の解釈を紹介した。解釈のポイントの1つとなる蒸気からの擬似液体層を介した固体の成長機構について本文中で詳しく述べるができなかったのが残念であるが、末尾の文献<sup>7,13)</sup>などを参照していただけたらと思う。また近年、霜柱の研究の中で薄い膜で覆った氷に温度勾配を与えると、擬似液体層が高温側から低温側へ流れ込み膜を押し上げるという効果が観測されている<sup>10)</sup>。このように雪結晶や霜といったマクロな形態形成を理論的に研究していくには、ここで触れなかった非平衡な蒸気や温度の場を扱うことが欠かせない。しかしその複雑な領域へ発展する礎が平衡系にあるので、これに焦点をあてる形で書かせていただいた。更にここで紹介した理論は、氷だけでなく物質一般に応用することができる。蒸気、液体、固体の3つの状態が安定に共存する故に本質的に非線形な要素が含まれるこの理論は、理論それ自体としても興味深い構造を持っており、物質の普遍的な性質を探る上でも今後役に立つと思われる。最後

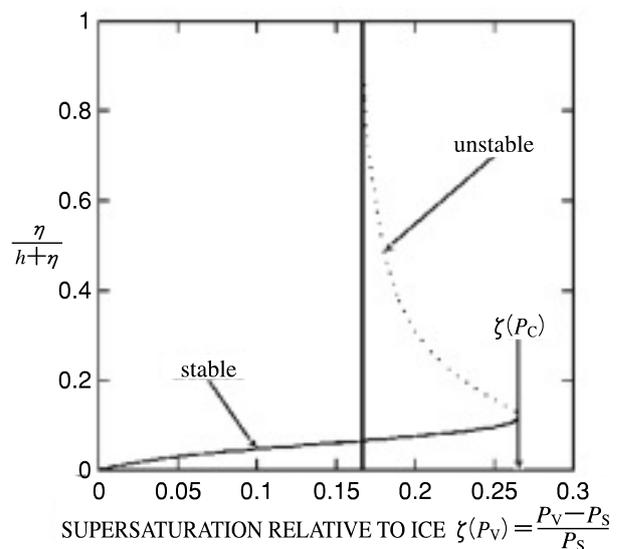


図7：結晶の丸い角に低温に残った擬似液体層の安定解<sup>11)</sup>。温度を  $T = -15^\circ\text{C}$  ( $258.15\text{ K}$ ) とし、過飽和度  $0.167$  で示した垂線は、この温度の過冷却水に対する飽和蒸気圧を指す。 $(10\bar{1}0)$  面の表面エネルギーを  $\sigma_{vs(10\bar{1}0)} = 129.82\text{ erg/cm}^2$  とし、 $(10\bar{1}0)$  以外の方向では  $\Delta\sigma_{(edge)} = 36.2\text{ erg/cm}^2$  と実験値<sup>12)</sup>  $\sigma_{s(ell(edge))} = 24.25\text{ erg/cm}^2$  と  $\sigma_{fv} = 78.25\text{ erg/cm}^2$  (つまり  $\sigma_{vs(edge)} = 138.7\text{ erg/cm}^2$ ) を用いた。

に紹介した3つの雪結晶の解釈は今のところそれが正しいかどうか、決定的な証拠はない。今後の精密な実験や更に進んだ理論の研究が必要である。

## 参考文献

- 1) U. Nakaya, *Compendium of Meteorology*, ed. T. F. Malone, American Meteorological Society, Boston, 1951, p.207.
- 2) T. Kobayashi, *Phil. Mag.* **6**, (1961) p.1363.
- 3) M. Faraday, *Phil. Mag.* **17**, (1859) p.162.
- 4) W. A. Weyl, *J. Coll. Sci.* **6**, (1951) p.389.
- 5) R. Lacmann and I. N. Stranski, *J. Cryst. Growth* **13/14**, (1972) p.236.
- 6) T. Kuroda and R. Lacmann, *J. Cryst. Growth* **56**, (1982) p.189.
- 7) T. Kuroda, *J. Cryst. Growth* **99**, (1990) p.83.
- 8) M. B. Baker and J. G. Dash, *J. Cryst. Growth* **97**, (1989) p.770.
- 9) J. G. Dash, Haiying Fu and J. S. Wettlaufer, *Rep. Prog. Phys.* **58**, (1995) p.115.
- 10) L. A. Willen and J. G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) p.5076.
- 11) 佐藤加奈子, 「雪結晶の不安定成長における擬似液体層の効果」, 奈良女子大学大学院人間文化研究科, 博士論文, 2000.
- 12) H. R. Pruppacher and J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Academic Publishers, 1997.
- 13) 黒田登志雄, 「結晶は生きている」, サイエンス社, 1984.
- 14) 前野紀一, 「氷の科学」, 北海道大学図書館刊行会, 1981.
- 15) G. Nicolis and I. Prigogine, 「複雑性の探求」, みすず書房, 1993.
- 16) H. Nada and Y. Furukawa, *Appl. Surf. Sci.* **121**, (1997) p.445.

(2006年1月4日 改訂受付)

## Quasi-liquid layers and snow crystals

Kanako Sato  
Rikkyo University

abstract:

Growth forms of snow crystals are closely related to the surface structures of ice. Over several decades, various experiments have revealed the existence of quasi-liquid layers on ice surfaces. In this paper we introduce a macroscopic model of the quasi-liquid layers proposed by Lacmann and Stranski in 1972. Based on this model, we analyze the properties of these quasi-liquid layers and explain the phase diagram of snow crystals.

## 佐藤加奈子

〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1  
立教大学  
e-mail: jim-botan@jcom.home.ne.jp