解説

偏光解析法による氷結晶表面の擬似液体層の研究¹⁾

古川 義 純²⁾³⁾

要 旨

氷結晶表面に存在する擬似液体層の検出、およびその物理的特性を偏光解析法により研究した結果についてまとめる。擬似液体層は $\{0001\}$ 面 (ベール面) では -2°C 以上で、 $\{10\bar{1}0\}$ 面 (プリズム面) では -4°C 以上で検出され、温度が融点に近づくにつれて厚みが急激に増加した。また、その密度は 991kg/m^3 と推定され、バルクの水よりわずかに小さい。これは、擬似液体層は、下地である氷結晶の影響を強く受けた物理的性質を持つことを示唆する。その他、氷表面に関する最近の研究を紹介する。

1. はじめに

氷結晶の表面は、 0°C 直下の温度になるとある厚みをもった擬似液体層 (quasi-liquid layer, または liquid-like layer) でおおわれる。雪の結晶の成長、復氷、凍上、再結晶、焼結、などの現象をはじめとして、多くの雪氷現象がこのような氷表面の性質と密接な関連を持つと考えられている。この擬似液体層の概念は、1842年に Faraday (Faraday's Diary, 1933) により氷の焼結を説明するために以下のような記述ですでに導入されている。「When wet snow is squeezed together, it freezes into a lump (with water between) and does not fall asunder as so much wetted sand or other kind of matter would do.」

また Faraday (1860) および Tyndall (1858) は、復氷現象や氷のすべり特性を説明するために、この概念が有効であることを指摘した。

しかし、この考え方はその後長く忘れられていたが 1951年に Wyle (1951) が再びこれに注目した。また、Fletcher (1962, 1968, 1973) が水分子の双極子間の相互作用を考慮すると、氷の表面が擬似液体層でおおわれた方がエネルギー的に有利であることを示すことによって、この考え方は広く受け入れられるようになった。

1970年代になると、氷表面での擬似液体層の検出を目的

1) Ellipsometric study of the Quasi-Liquid Layer on ice surface

2) 北海道大学低温科学研究所

〒060 札幌市北区北19条西8丁目

(Yoshinori FURUKAWA, Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan)

3) 1991年度日本雪氷学会賞学術賞受賞者

とした実験が盛んに行われた。これには、NMR (Kvlividze et al., 1974)、表面電気伝導度の測定 (Jaccard, 1967)、プロトンチャネリング (Golleski and Jaccard, 1977) などをはじめいろいろな手法による試みがなされ、いずれも間接的ながら擬似液体層の存在を示唆する結果が得られている。また、Beaglehole and Nason (1980) は、氷結晶表面に初めて偏光解析法を適用して、擬似液体層と考えられる遷移層を検出したが、試料表面の作成法や、擬似液体層の屈折率をバルクの水の屈折率に等しいと仮定するなど不十分な点が多い。

一方、Lacmann and Stranski (1972) は、氷結晶表面で擬似液体層が熱力学的に安定に存在でき、それが雪の結晶の成長機構と密接に関連していることを示した。これを発展させ、Kuroda and Lacmann (1982) は、氷結晶表面の擬似液体層の厚みの温度変化およびその面方位依存性を考慮することで、雪の結晶の晶癖変化が合理的に説明できることを理論的に示した。

しかしながら、擬似液体層が本当に氷結晶表面に存在するのか、もし存在するならばその厚みや物性はどのようなものか、また面方位による違いはあるのかなど、この概念の最も根幹をなす部分は未解決のままで残されていた。

一方、結晶表面が融点近傍で擬似液体層におおわれる現象は、結晶の表面構造の一次相転移の一種で、通常表面融解 (surface melting) と呼ばれている。表面融解の一般的な概念は、次のようなものである。結晶の表面にある原子 (分子) は、結晶内部にある原子に較べて束縛が少ないため、より激しく熱振動しているが、低温では

格子点から離れることはない。しかし、温度が結晶の融点に近くなると、表面にある原子は格子点から離れて、表面上で並進運動を開始する場合がある。このような状況では、結晶の表面に原子配列の長距離秩序を消失したある厚みの遷移層が形成される。これは、液体に近い状態が表面にできることに対応するが、その厚みが薄いときは下地の結晶の影響を強く受けた物性を示すと考えられる。このような表面融解により生じる遷移層が、擬似液体層に対応する。

表面融解は、融液を冷却すると簡単に過冷却するのに対し、結晶の過熱は特別な場合をのぞいてほとんど観察されないことを説明する理由として古くから指摘されている。これは、結晶の表面に擬似液体層が存在すれば、結晶が融点に達したとき擬似液体層の厚みが連続的に増加することで融解が開始できるため、融解過程には核生成の不利が存在しないことに起因している (Ubbelohde, 1965)。

雪氷のさまざまな現象を通じて、表面融解は雪氷研究者には古くからなじみのあるものであったが、この現象が物理学の研究対象として本格的に取り上げられるようになったのは、1980年代に入ってからである。また、氷だけに限らず他の結晶にも表面融解が普遍的に起こるとの認識が高まった (Cahn, 1986; Maddox 1987) のもごく最近で、決して、良く知られた現象ではなかった。最近10年程の間に、結晶の表面構造や表面相転移の研究の進展にともない、表面融解に関する関心も高まり、理論的考察や実験的研究が数多く発表されるようになった。これらについては、ここでは言及しないが他の文献 (古川, 1992; 黒田, 1988; Dietrich, 1988) に詳しいので参照していただきたい。

このような状況のなかで、筆者らは、氷結晶表面の表面融解の検出と擬似液体層の物性を明らかにする目的で研究を行なっている (Furukawa et al, 1987; 古川, 1992)。本解説では、その研究の一端を紹介し、現在氷表面の擬似液体層に関する理解がどこまで進んだかについてまとめる。さらに、表面だけではなく、氷と他の物質との界面や氷結晶の粒界における融解転移現象も含めた研究の将来展望についても述べる。

2. 表面融解はなぜ起こるのか (古川, 1992)

表面融解が起こるためには、結晶表面で擬似液体層が熱力学的に安定に存在できることが条件になる。図1に示すように、結晶の表面に厚み d の擬似液体層の存在する系を考えると、この表面の単位面積当たりの自由エネルギー σ は

図1 裸の結晶表面と表面融解を起こした表面の構造を示す模式図。(a) $T < T_m$, 表面融解は起こらない。 σ_{sv} は結晶と気相との界面の自由エネルギー; (b) $T > T_m$, この領域では厚み d の擬似液体層で覆われた方が熱力学的に安定になる。 σ_{qv} , σ_{sq} は、擬似液体層と気相、擬似液体層と結晶との界面の自由エネルギー; (c) 表面融解を起こさない表面に液滴がのった場合には、接触角 θ が定義される

$$\sigma = \sigma_{sq} + \sigma_{qv} + LN \frac{\Delta T}{T_m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。ここで σ_{sq} , σ_{qv} は結晶 (s) — 擬似液体層 (q), 擬似液体層 — 気体 (v) の界面での自由エネルギー, L は分子1個当たりの融解の潜熱, N は厚み d の擬似液体層に含まれる単位面積当たりの分子の数, $\Delta T = T_m - T$ (T_m : 結晶の融点, T : 結晶の温度) である。

擬似液体層は結晶とバルクの液体との中間的な物性を示し、厚みが小さいほどより強く下地の結晶の影響を受

けると考えられる。したがって、 σ_{qv} と σ_{sq} は、擬似液体層の性質を示すオーダーパラメーター M を使って、それぞれ

$$\sigma_{qv} = \sigma_{lv} + M (\sigma_{sv} - \sigma_{lv}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\sigma_{sq} = (1 - M) \sigma_{sl} \quad \dots\dots\dots (3)$$

と書ける。 M は完全な結晶相で1、バルクの液体相で0に規格化されている。 σ_{sv} 、 σ_{lv} 、 σ_{sl} は、それぞれ結晶—気体、バルクの液体(l)—気体、結晶—バルクの液体の間の界面自由エネルギーである。 M は擬似液体層の厚み d の関数となるが、分子間にどのような相互作用を考えるかでその関数形が変化する。例えば、長距離相互作用を考えると $M = (N_0 / (N_0 + N))^p$ 、短距離相互作用を考えると $M = \exp(-N/N_0)$ と記述できる。ここで N_0 は結晶表面での単位面積当たりの原子数で、 $d = aN/N_0$ である (a : 格子定数)。

したがって、 d の変化に対し(1)式が極小値をとるとき平衡状態での擬似液体層の厚み d_{eq} が決まる。すなわち、長距離相互作用に対しては、

$$d_{eq}(T) = a \left\{ \left(\frac{T_m \Delta \alpha_\infty p N_0^{(p-1)}}{\Delta T L} \right)^{1/(p+1)} - 1 \right\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

短距離相互作用に対しては、

$$d_{eq}(T) = a \ln \left(\frac{T_m \Delta \alpha_\infty}{\Delta T L N_0} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで $\Delta \alpha_\infty = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv}$ はぬれやすさのパラメーターと呼ばれるもので、 d_{eq} が正の値をとるためには $\Delta \alpha_\infty > 0$ 、すなわち $\sigma_{sv} > \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$ でなければならない。したがって、 $\Delta \alpha_\infty$ の正負によりその結晶表面が表面融解を起こすか否かを判定することが可能である。 $\Delta \alpha_\infty$ が温度によらず正の値で一定であれば、この場合、 d_{eq} は $\Delta T^{-1/(p+1)}$ 、または $-\ln \Delta T$ に従って変化し、融点では厚みは無限大となる。

ところで、このような表面融解現象は、三相共存系の境界面のぬれ転移の問題と全く同様に考えることができる(太田, 1985)。図1(c)のように、固体表面に液滴がある場合を考えると、表面張力のつり合いから、 $\sigma_{vl} \cos \theta = \sigma_{vs} - \sigma_{ls}$ である。いま、 θ がある値をもつとすると $\cos \theta < 1$ であるので、 $\Delta \alpha_\infty < 0$ となる。したがって、この場合は、図1(b)のように表面が完全に濡れるより、水滴が生じた方がエネルギー的に有利になり、表面融解は起こらない。逆に、 $\Delta \alpha_\infty > 0$ のときは、もはや θ は定義できず、表面融解が起こった方が安定であ

る。

氷結晶の場合、 $\Delta \alpha_\infty$ を推定すると正になることが示される(Kuroda and Lacmann, 1982)。すなわち σ_{sl} と σ_{lv} は実測値からそれぞれ 14 erg/cm^2 、 76 erg/cm^2 。また σ_{sv} は、結晶表面で切られる水素結合の面密度と、蒸発の潜熱から計算される水素結合のエネルギーから推定することができる。この際、面方位依存性が導入され、 $\sigma_{sv}(0001) = 121 \text{ erg/cm}^2$ 、 $\sigma_{sv}(10\bar{1}0) = 128 \text{ erg/cm}^2$ の値となる。この結果 $\Delta \alpha_\infty(10\bar{1}0) > \Delta \alpha_\infty(0001) > 0$ となり、 $\{10\bar{1}0\}$ 面上の擬似液体層は同一の温度の $\{0001\}$ 面上のものより厚く、さらにより低温度まで存在し得ることを示している。すなわち表面融解の臨界温度は $T_{sm}(10\bar{1}0) < T_{sm}(0001)$ と予測される。また水分子間にファンデルワールス力が作用していると考えたと、 d_{eq} は(4)式で与えられ、 $p = 2$ となる。したがって d_{eq} は $\Delta T^{-1/3}$ に比例して変化する。

一方、水分子は極性をもつため、水分子間の電気的な相互作用も擬似液体層の特性に重要な役割を果たしていると考えられる。Elbaum and Schick (1991) はこのような効果を考慮すると擬似液体層の厚みは基本的には $\Delta T^{-1/3}$ に比例して変化するものの、融点近傍では水分子間に働く誘電分散力の効果のため厚みの増加が抑制され、融点においても厚みが無限大とはならない可能性があることを指摘している。

3. 氷結晶表面の擬似液体層の実験的研究

3.1 偏光解析法による測定の原理(山本, 1988)

光が鏡面反射するような平らな物質表面に偏光が斜めに入射するとき、入射光の電気ベクトルの入射面の振動成分 (p 成分) とそれに垂直な成分 (s 成分) では複素振幅反射率 (フレネル係数) が異なるので反射により偏光状態が変化する(図2)。反射光の偏光状態は、反射表面の光学的状態を正確に反映するので、例えば単分子層以下の吸着物があってもわずかに変化する。これを検出することで表面の光学的性質を高感度で調べるのが偏光解析法である。 p 成分と s 成分の複素振幅反射率をそれぞれ $\tilde{R}_p$ および $\tilde{R}_s$ とすると反射による偏光状態の変化は、 $\tilde{R}_p$ と $\tilde{R}_s$ の絶対値の比と位相項の差 (反射による各成分の位相の飛び) で表される。偏光解析法では、ふつうこれを

$$\rho = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s = \tan \psi \exp(i\Delta)$$

と書く。 ψ と Δ は、薄膜 (バルクとは屈折率の異なる層) がある場合は、その屈折率 n_1 と厚み d によってユ

図2 偏光解析法による氷結晶表面の擬似液体層の測定の原理を示す。このモデルでは、一様で等方的な物理的性質をもつ擬似液体層を仮定している

図3 偏光解析法の光学系。レーザー光が偏光子 (P) で直線偏光となり試料表面で反射されて円偏光となる。これが1/4波長板 (C) で再び直線偏光に変換され、検光子 (A) で消光する。この条件をみたす P, C, A の光軸に対する回転角を精密に読みとることによって $\rho(\psi, \Delta)$ が決定される。Furukawa et al. (1987) による

ニークに変化する。偏光解析装置は図3のような光学系で、偏光子 (P)、検光子 (A) および 1/4 波長板 (C) を用いて求めた反射光の偏光楕円の形から ψ と Δ を独立に決定することができる。すなわち、氷表面に一様で等方的な擬似液体層がある (一層モデル) 場合、 ψ と Δ は、それぞれ擬似液体層の厚み d と屈折率 n_1 、下地 (氷) の屈折率 n_2 、入射角 ϕ_0 および光の波長 λ の関数となるので ψ と Δ の測定から d と n_1 が独立に決定される。

3.2 氷結晶表面の擬似液体層の測定 (Furukawa et al. 1987)

氷結晶表面での擬似液体層の測定を行うために、光源として $\lambda = 633\text{nm}$ のレーザーを使い、入射角 ϕ_0 を

図4 氷のネガティブクリスタルの作製装置、氷結晶に突き刺した注射針 (直径 1 mm, 長さ 20 mm) の先端でネガティブクリスタルが成長する。良い表面を得るには、氷単結晶の温度は -20°C 以下、面の蒸発速度は $0.01 \mu\text{m/sec}$ 以下にコントロールする必要がある。古川 (1992) による

52.950° に設定した。この条件では n_1 がバルクの水の屈折率 $n_w = 1.333$ (0°C) に近い場合、 n_1 の変化がほぼ ψ の値だけに、また厚さ d が Δ の値だけに敏感に反映され、最も精度のよく d と n_1 を決めることができる。

試料表面は、反射の際に光の散乱が少ない鏡面である必要があるが、氷結晶の場合このような表面を作るのは簡単ではない。この測定では、図4に示す装置により、氷単結晶に突きさした注射針を通じて氷を蒸発させる方法で作ったネガティブクリスタルから、試料を切り出した。この表面は、単分子層ごとに蒸発が起こるので、面方位が正確であること、分子オーダーで平らであること、表面汚染の可能性を避け得ることなどの利点がある (Furukawa and Kohata, 1992)。

氷の試料は、試料表面温度と過飽和度を独立に調整できる容器 (図5) の中におかれた。同一の試料表面に対し、常に平衡状態を保ちながら温度を 0.1°C/min の速度で連続的に上昇させて随時 $\rho(\psi, \Delta)$ を測定した。

図6は、表面温度の上昇とともに測定された ρ を極座標表示 ($\tan\psi, \Delta$) したものである。×印点が低温度の開始点で、ある臨界温度以上で温度上昇とともに矢印の向きに ρ が変化した。細い実線の円は、一層モデルに対するシミュレーションの結果である。すなわち、

図5 偏光解析法により氷表面を測定するために使われた試料容器。試料表面は、上下、左右及び傾き角度の精密微調整が可能である。Furukawa et al. (1987) による

遷移層の屈折率 n_1 を固定すると、厚み d の増加とともに ρ が矢印の向きに変化することを示している (S 点で $d=0$)。この計算結果と実測値とを比べると、 $\{0001\}$ 面 (実線) と $\{10\bar{1}0\}$ 面 (破線) の両者とも $n_1=1.330$ (密度に換算すると約 991kg/m^3) の時の d の変化を示す円にほぼ一致している。この値は、バルクの水の屈折率 n_w と氷の屈折率 n_i (-3°C で 1.308 、氷の正常光と異常光の屈折率の差は極めて小さいのでここでは等方的な光学的性質をもつと考えて支障ない。) の間にあるが、 n_w に極めて近い。従って、氷結晶の遷移層は表面融解により生じた擬似液体層であると結論される (古川, 1992)。

図7は、図6に示した同じ測定結果から計算された d を ΔT の関数として両対数で表示したものである。黒丸が $\{0001\}$ 面、白抜四角が $\{10\bar{1}0\}$ 面の結果である。まず、 $\{10\bar{1}0\}$ 面についてみると、表面融解の臨界温度 $T_{sm}(\{10\bar{1}0\})$ は、 -4°C である。さらに -2°C 以上では、 $d \propto \Delta T^{-1/3}$ の関係とほぼ一致する。しかし、 $-2 \sim -4^\circ\text{C}$ の温度領域では、 ΔT に対し d の変化が非常に急激で予測とは一致しない。 $\{0001\}$ 面については、 $T_{sm}(\{0001\})$ は -2°C で、温度上昇とともにほぼ一様に擬似液体層の厚みが増加する。 d の ΔT 依存性は、予測より全温度領域で急激であるが、その傾向は、温度が融点に近づくとともに減少する。

3.3 擬似液体層の物理的特性

擬似液体層の物性を明らかにするためには、さまざま

図6 ρ の測定結果と一層モデルに対する ρ のシミュレーションの結果を極座標 ($\tan \psi$, Δ) で表示。表面に擬似液体層が存在しないときには S 点 ($\tan \psi = 9.99 \times 10^{-3}$, $\Delta = 0$) で示される。測定条件, $\lambda = 632.8\text{ nm}$, $\phi_0 = 52.950^\circ$, $n_2 = 1.3079$

図7 図6の測定結果から擬似液体層の厚み d を過冷却度 $\Delta T (= T_m - T)$ の関数として両対数で示した。古川 (1992) による

な手法を多角的に駆使して研究を行う必要がある。

まず、氷の表面の擬似液体層内の水分子配列を明らかにするため、X線回折による構造解析の試みがなされている。薄膜試料からの回折X線は、通常非常に微弱で鮮明な回折像を得ることは難しい。Kouchi et al. (1987) は、X線 ($\text{CuK}\alpha$) を試料表面すれすれ (入射角 $\sim 2^\circ$) に入射させる方法で、回折X線強度の散乱角度分布を得た。

図8は、結晶からの強い回折ピークのでない面方位 ($\{0001\}$ 面、 $\{10\bar{1}0\}$ 面とは異なる高次の面) を選んで行った測定の一例を示す。 -7.9°C (図8(a)) ではバックグラウンドだけで、結晶からの回折ピークはみられない。 -2°C (図8(b))、 -0.9°C (図8(c)) では、 $2\theta = 26^\circ$ を中心とする回折ハローが明瞭に認められ、温度上昇とともに強度が増加する。ハローのピークの散乱パラメーター ($S = (4\pi \sin\theta)/\lambda$) は約 $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ であり、バルクの水から得られる $S = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ とよく一致する (古川他, 1988)。

この結果は、いわゆる“擬似液体層”が液体と同様に、

図8 氷結晶表面の擬似液体層から得られたX線回折ハロー。擬似液体層内の水分子の配列に長距離秩序がない。また、温度が上昇すると擬似液体層の厚みが増加するためハローの強度も大きくなる。Kouchi et al. (1987) による

分子配列の長距離秩序性をもたないことを示した直接証拠である。

また、Mizuno and Hanafusa (1987) は、パルス型NMRを用いて水分子の緩和時間の測定から、氷微粒子の表面での擬似液体層の自己拡散係数 D_{QLL} をもとめた。その結果、 $-1.5 \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲で $(1.4 \sim 3.1) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$ のオーダーであることが示された。この値はバルクの水の中の分子の緩和時間の値 ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$) より4桁小さく、氷結晶中の値 ($10^{-15} \text{ m}^2/\text{sec}$) より2桁大きい。すなわち、氷の擬似液体層の水分子は、液体と同じように長距離秩序のない乱れた配列構造をとるが、下地である氷結晶からの束縛も強く受けていることをこの結果は示している。

4. 実験的研究から推定される氷表面微細構造

融点近傍で表面融解が起こると、結晶の形態や成長機構に大きな影響が現われると考えられる。

Nenow and Stoyanova (1979) は、ガラス基板上で気相成長させた氷結晶の形態が、低温では底面と柱面で囲まれた六角柱状であるのに対して、融点近傍では球状の結晶形となり、 $\{0001\}$ 面のみがファセット (平らな低指数の表面) として残ることを観察した。Elbaum (1991b) は、同様の観察を行い、 $\{0001\}$ 面は融点に至るまでファセットとして残るが、 $\{10\bar{1}0\}$ 面については -2°C 以上でファセットが消失することを再確認した。さらに、過冷却雲中で成長する雪結晶についても、 -2°C 以下では六角板状であるのに対し、それ以上では円板状になることが知られている (Yamashita and Asano, 1984)。

一方、筆者らは氷のネガティブクリスタルの形（蒸発形）の温度変化を観察した（Furukawa et al, 1987; Furukawa and Kohata, 1993）。その結果、 -2°C 以下では六角柱状であるが、 -2°C 以上では $\{0001\}$ 面だけが丸いファセットとして残された球形に変化する。このファセットは、温度が融点に近づくほど径が小さくなるが、融点直下においても消失せずに残る。

このような氷結晶の形態に関する観察事実は、 -2°C 以上で $\{0001\}$ 面をのぞくすべての結晶面の成長、蒸発速度の異质性が消失することを意味している。これは、結晶表面が幾何学的に荒れる（ラフニング）ことで、方位による表面構造の違いがなくなったためと理解される。この現象は特に、ラフニング転移（roughening transition）と呼ばれる表面構造相転移で、本解説で扱っている表面融解とは明確に異なるものである。すなわち、氷の $\{0001\}$ 面は、融点に至るまで平らでラフニングを起こさない（すなわちラフニング温度 T_r (0001) $> 0^{\circ}\text{C}$) が、 $\{10\bar{1}0\}$ 面のラフニング温度 T_r ($10\bar{1}0$) は -2°C である。

図9は、形態観察の結果と偏光解析の結果から推定される、氷結晶表面構造の温度変化を示す。偏光解析による結果では、 $\{10\bar{1}0\}$ では $T_{sm} = -4^{\circ}\text{C}$ であるので、この表面がラフニングを起こす -2°C では、すでに表面が擬似液体層で覆われている。従って、 $\{10\bar{1}0\}$ 面のラフニング転移とは氷結晶と擬似液体層との界面が荒れることに対応する。 $\{10\bar{1}0\}$ 面での擬似液体層の厚みの温度依存性では、 -2°C で急激な変化が起こることが示された。これは、 -2°C 以下では氷—擬似液体層界面の厚み

が小さい（単分子層程度以下の凹凸の特界面）が、 -2°C 以上では、この界面の厚みが急激に増加する（幾何学的に荒れた界面か、または状態変数が深さ方向に連続的に変化するような界面のいずれかであるが、現段階では区別はつかない。）ことを示唆している。これに対して、 $\{0001\}$ 面では $T_{sm} = -2^{\circ}\text{C}$ であるので、この温度以上でも氷—擬似液体層界面は、平らな特異面のまま保たれ、融点に至るまでラフニング転移は起こらない。

5. 氷の表面・界面微細構造の研究の将来

これまでの研究で、氷結晶の表面融解現象の発生が証明され、表面の擬似液体層の物理的性質についても、かなり明らかにされてきた。しかし、氷結晶のように融点近傍での平衡蒸気圧が高い物質に対しては、最近発展の著しい超高真空下での表面解析手段を適用することが極めて困難である。今後とも X 線や光などの電磁波をプローブとした表面解析手法がこのような表面の研究には有力と考えられる。

Goto et al. (1992) は氷結晶表面にシンクロトロン放射光による超強力 X 線をあて、表面からの CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱を観測することに最近成功した。これは、結晶表面での結晶構造についての情報を提供する新しい方法で今後の発展が期待される。また、Maeda et al. (1992) は、結晶表面に波数 ω のレーザー光を入射させると、反射光に波数 2ω の第二高調波が発生する (Second Harmonic Generation, SHG) ことを利用した表面解析手法が、氷の表面構造の解析にも適用できることを示した。これは、表面での水分子の配列が、結晶内の分子配列に比べて対称性が低いことに起因するもので、表面最外層の分子の配列についての情報が得られる。筆者らのグループにおいても、この手法を用いて氷の表面融解の臨界温度近傍での表面構造解析を行う計画が進行中である。

一方、Kuroda and Lacmann (1982) による氷結晶の表面融解と雪の晶癖変化の関連についての理論的考察では、表面融解の臨界温度が T_{sm} (0001) $= -4^{\circ}\text{C}$ 、 T_{sm} ($10\bar{1}0$) $= -10^{\circ}\text{C}$ であることが要請されていた。しかしながら、偏光解析法で得られた結果は、これより高くそれぞれ -2°C と -4°C であった。理論的要請と実験結果の間の矛盾の原因は、現在までに解明されていないが、これは表面融解とは異なる未知の表面構造相転移が、雪の結晶の晶癖変化に重要な役割を果たしている可能性を示唆していると言えよう。

さらに、氷結晶と他の物質との界面、および結晶粒界においても表面融解と同様な融解転移が起こりうる。最

図9 偏光解析により得られた実験結果および氷結晶の形態の温度変化の特徴から推定される、融点近傍での氷結晶の表面構造。Furukawa et al. (1987) による

近, Furukawa and Ishikawa (1992) は, 氷とガラスとの界面における融解転移によって生じた擬似液体層を, 偏光解析法により検出することに初めて成功した. このような氷と他の物質の間の界面の融解転移は, 凍上や氷河流動, 復氷, 氷のすべり機構などに重要な役割を果たしていることから, その物理的特性の詳細な研究が強く望まれる.

6. おわりに

氷結晶の表面融解現象についての理解は, この数年の間に急速に進展した. しかし, その詳細な物理的性質や, それが氷や雪の諸特性とどのように関連しているのかは, まだ未解決のままで残された部分が多い. しかし, 氷結晶の表面微細構造を直接的な手段で明らかにしようとする試みが, 多くの研究者の関心と呼んでおり, 近い将来新たな突破口が開かれるものと期待される. そして, このような表面現象の理解が進むことによって, 我々の最も関心あるさまざまな雪氷現象の解明のための基礎が築かれるものと考えられる.

本解説は, 1991年度日本雪氷学会賞学術賞をいただいた研究の内容を中心に紹介した. 本研究は, 東北大学学科研山本正樹氏, 北大低温研の故黒田登志雄先生, および同香内晃氏らの協力のもとに行われたものである. ここに記して感謝の意を表す. また, 本解説の内容の一部は, 現在文部省科学研究費重点領域研究「結晶成長機構」(No. 04227203) の課題として, 研究を行なっているものである. 本課題の研究分担者であり, 1992年8月に急逝された北大工学部の後藤明氏に本稿を捧げ, ご冥福を祈る.

文 献

- Beaglehole, D. and Nason, D., 1980: Transition layer on the surface of ice. *Surf. Sci.*, **96**, 357-363.
- Cahn, R.W., 1986: Melting and the surface. *Nature*, **323**, 668-669.
- Dietrich, S., 1988: Wetting Phenomena. in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. **12**, ed. C. Domb and J. Lebowitz, London, Academic press, 1-218.
- Elbaum, M., 1991a: Dissertation, Univ. of Washington, pp. 151.
- Elbaum, M., 1991b: Roughening transition observed on the prism facet of ice. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2982-2985.
- Elbaum, M. and Schick, M., 1991: Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1713-1716.
- Faraday, M., 1860: *Proc. Roy. Soc. London*, **10**, 440.
- Faraday, M., 1933: *Faraday's diary*. London, Bill & Sons, 79-81.
- Fletcher, N.H., 1962: Surface structure of water and ice. *Philos. Mag.*, **7**, 255-269.
- Fletcher, N.H., 1968: Surface structure of water and ice II, a revised model. *Philos. Mag.*, **18**, 1287-1300.
- Fletcher, N.H., 1973: The surface of ice. in *Physics and Chemistry of Ice*. ed. E. Whalley et al., Ottawa, Roy. Soc. Canada, 132-136.
- 古川義純, 1992: 氷の表面および界面微細構造と結晶成長. *応用物理*, **61**, 776-787.
- 古川義純, 香内晃, 山本正樹, 黒田登志雄, 1988: 偏光解析法およびX線回折法による氷結晶表面の表面融解の研究. *日本結晶学会誌*, **30**, 279-285.
- Furukawa, Y. and Ishikawa, I., 1992: Direct evidence for melting transition at interface between ice crystal and glass substrate. *J. Cryst. Growth*, in press.
- Furukawa, Y. and Kohata, S., 1993: Temperature dependence for the growth form of negative crystal in an ice crystal and evaporation kinetics of its surfaces. *J. Cryst. Growth*, in press.
- Furukawa, Y., Yamamoto, M. and Kuroda, T., 1987: Ellipsometric study of the transition layer at the surface of an ice crystal. *J. Cryst. Growth*, **82**, 665-677.
- Golecki, I. and Jaccard, C., 1977: The surface of ice near 0°C studied by 100KeV proton channeling. *Phys. Lett.*, **63A**, 374-376.
- Goto, A., Akiya, K., Hondoh, T., Furukawa, Y., Shimura, T., Takahashi, I. and Harada, J., 1992: Characterization of the (0001) surface of ice Ih crystal by the Crystal Truncation Rod scattering with the use of a Synchrotron radiation source. *J. Cryst. Growth*, **121**, 360-364.
- Jaccard, C., 1967: Electric conductivity of the surface layer of ice. in *Physics of Snow and Ice Vol. 1*. ed. H. Ôura, ed. H. Ôura, Sapporo, Hokkaido Univ., 173-179.
- Kouchi, A., Furukawa, Y. and Kuroda, T., 1987: X-ray diffraction pattern of quasi-liquid layer on ice crystal surface. *J. de Phys.*, **48-C1**, 675-677.
- 黒田登志雄, 1988: 結晶の表面融解. *応用物理*, **57**, 20-29.
- Kuroda, T. and Lacmann, R., 1982: Growth Kinetics of ice single crystal from vapour and variation of its growth forms. *J. Cryst. Growth*, **56**, 189-205.
- Kvlividze, V.I., Kiselev, V.F., Kurzaev, A.B. and Ushakova, L.A., 1974: The mobile water phase on ice surfaces. *Surf. Sci.*, **44**, 60-68.
- Lacmann, R. and Stranski, I., 1972: The growth of snow crystals. *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 236-240.
- Maeda Wong, T., Tridico, A.C., Miller, L.M. and Hicks, J.M., 1992: Second harmonic generation laser studies of

- ice surfaces. in *Physics and Chemistry of Ice*, ed N. Maeno and T. Hondoh, Sapporo, Hokkaido Univ. Press, 190-193.
- Maddox, J., 1987: Melting is merely skin-thick, *Nature*, **330**, 599.
- Mizuno, Y. and Hanafusa, N., 1987: Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance. *J. de Phys.*, **48-C1**, 511-517.
- Nenow, D. and Stoyanova, V., 1979: Appearance of non-singular surfaces on vapor grown ice crystals. *J. Cryst. Growth*, **46**, 779-782.
- 太田隆夫, 1985: 界面の不安定性とパターン形成. *物理学最前線* 10, 東京, 共立出版, 1-69.
- Tyndall, J., 1858: *Proc. Roy. Soc. London*, **9**, 76.
- Ubbelohde, A. 1965: *The Molten State of the Matter*, Oxford, Clarendon Press, 454pp.
- 山本正樹, 1988: 偏光解析法. 実験物理学講座14「表面の薄膜・微粒子」, 東京, 共立出版, 123-168.
- Yamashita, A. and Asano, A., 1984: Morphology of ice crystals grown from the vapor at temperatures between -4 and -1.5°C . *J. Meteorol. Soc. Jap.*, **62**, 140-145.

(1992年7月28日受付)