

氷表面で生成する擬似液体層の安定性

麻川 明俊¹、佐崎 元^{1,2}、長嶋 剣¹、中坪 俊一³、古川 義純¹

1. 雪氷新領域部門相転移ダイナミクス分野
2. 共同研究推進部
3. 技術部装置開発室

はじめに

氷は地球上で極めて大量に存在するため、その相転移は地球の寒冷圏で起こる様々な現象を支配する。その相転移の中で、擬似液体層の生成はこれまで特に注目されてきた。擬似液体層とは、氷が生成する 0°C 以下であるにもかかわらず、氷表面を覆う液体のことを指す。氷表面に生じた液体は下地である結晶構造の影響を受け、液体と固体の間際の物理的性質を持つ[1]ため、擬似液体層と呼ばれている。擬似液体層は氷表面の性質を変えるため、スケートの滑りやすさや復水、霜柱による凍上、氷結晶粒の再結晶化や粗大化、雪結晶の形の変化、食品や臓器の低温保存、雷雲での電気の発生など、幅広い現象のカギを握ると考えられている。これまでの研究では、融点直下で氷結晶の形状をマクロスコピックに観察したり、氷表面の空間的に平均された性質を分光学的に捕える測定などが行われてきた。しかしながら、擬似液体層を分子レベルで直接観察することができなかつたため、その生成メカニズムはほとんどわからないままであった。最近、当研究グループが開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いると、気相から成長する氷結晶表面の単位ステップ(高さ 0.4nm)の動的挙動を直接可視化できるようになった[2]。そして、同顕微鏡を用いたその後の研究により、層状及び液滴状の 2 種類の擬似液体層が存在することが明らかとなった[3]。これまでは擬似液体層は 1 種類しか存在しないと考えられてきたため、擬似液体層についての概念そのものを再検証する必要がある。その取りかかりとして、2 種類の擬似液体層の熱力学的安定性を調べる必要がある。そのため、本研究ではレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用い、2 種類の擬似液体層が生成する温度-圧力条件を明らかとすることを目指した。

実験

図 1 に観察用チャンバーを模式的に示した。図 1 に示した上部の銅板に固定した AgI 結晶上に、観察体となる氷を成長させた。また下部の銅板上に、水蒸気源となる氷を成長させた。両者の温度を独立に制御することにより、AgI 結晶の温度 $T_{\text{substrate}}$ (その氷が蒸発する水蒸気分圧 P_e)、及び観察対象となる氷に供給する水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を制御することができる。このチャンバーを用い、氷の成長温度 $T_{\text{substrate}}$ と過飽和度 ($\Delta\mu = kT_{\text{substrate}} \ln P_{\text{H}_2\text{O}} / P_e$) を制御しながら、氷結晶ベール面上での擬似液体層の成長及び消滅過程をレーザー共焦点微分干渉顕微鏡で観察した。

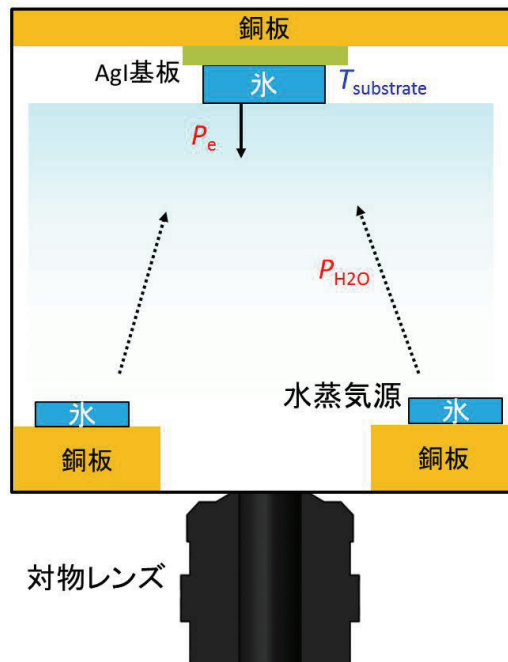


図1 観察用チャンバーの模式図。

結果と考察

種々の過飽和条件での層状及び液滴状の擬似液体層の定性的挙動

$T_{\text{substrate}} = -2.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ での種々の過飽和条件下における擬似液体層の挙動を図2に示す。条件(a)では、層状の擬似液体層及び液滴状の擬似液体層が核生成・成長し、融合する様子が観察された。(a)の条件よりも過飽和が小さい(b)の条件では、層状の擬似液体層は著しい速度で消滅し、液滴状の擬似液体層のみが存在した。(b)よりも更に過飽和が小さな(c)の条件では、液滴状の擬似液体層は緩やかな速度で消滅し、氷表面は裸の状態となった。この時、単位ステップが前進する様子が見られたことから、(c)の条件は氷結晶に対しては過飽和状態にあることがわかる。以上の結果は、結晶相が最も熱力学的安定性が高く、層状の擬似液体層が最も不安定であることを示す。

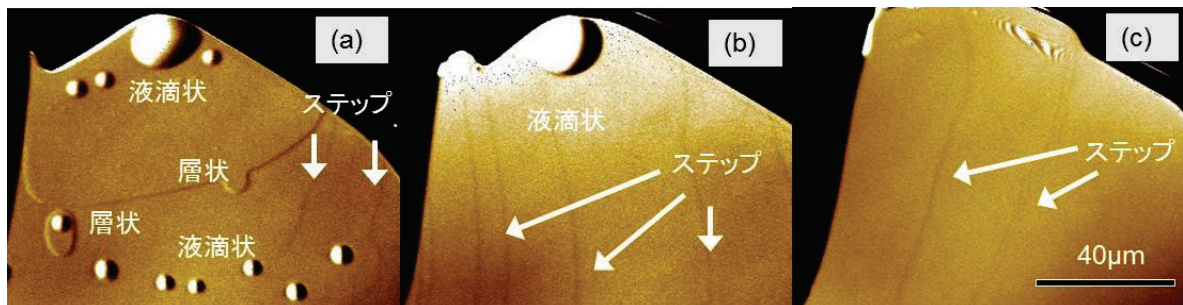


図2 レーザー共焦点微分干渉顕微鏡により観察された種々の過飽和条件での氷ベール面上の擬似液体層の挙動。 $T_{\text{substrate}}$ は全て $-2.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。過飽和度：(a) 高い ($\Delta\mu = 192.2\text{ J/mol}$)、(b) 中程度 ($\Delta\mu = 156.7\text{ J/mol}$)、(c) 低い ($\Delta\mu = 97.1\text{ J/mol}$)。

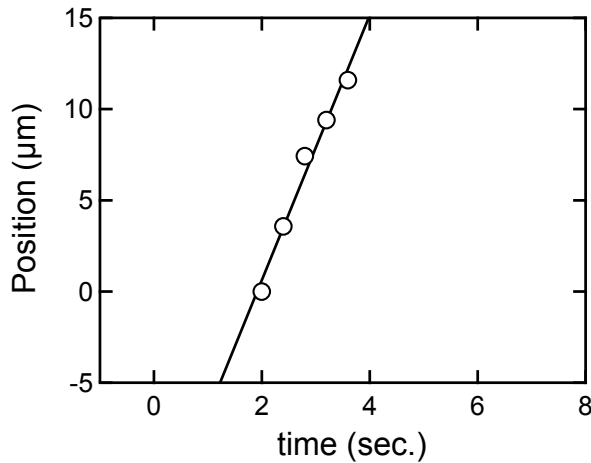


図 3 単位ステップの位置の経時変化 ($T_{\text{substrate}} = -4.40^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 439 \text{ Pa}$)。

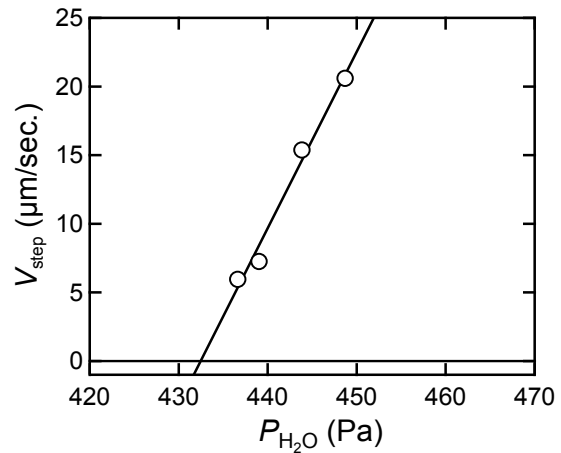


図 4 ステップ前進速度の水蒸気分圧依存性 ($T_{\text{substrate}} = -4.40^\circ\text{C}$)。

固-気平衡水蒸気圧の評価方法

図 3 にステップの位置の経時変化の一例を示す。データを直線近似した傾きから、ステップの前進速度を求めた。このような解析を種々の水蒸気圧に対して行った。その結果の一例を図 4 にまとめた。ステップの前進速度は水蒸気分圧の増加とともに直線的に増加した。この直線を外挿することで、ステップの前進速度がゼロとなる固-気平衡水蒸気圧を求めた。

層状及び液滴状の擬似液体層が存在し得る境界条件の評価方法

図 5 に 2 種類の擬似液体層の半径の経時変化を示す。横軸は相対的な時間を表わす。半径の経時変化により、2 種類の擬似液体層の成長速度を求めた。このような解析を種々の水蒸気圧に対して行った結果の一例を図 6 に示す。層状及び液滴状の擬似液体層の成長速度も水蒸気分圧の増加とともに直線的に増加した。またこの直線を外挿することで、2 種類の擬似液体層の成長速度がゼロとなる水蒸気分圧を求めた。

層状及び液滴状擬似液体層の存在し得る領域

図 7 に、 $T_{\text{substrate}}$ に対する 2 種類の擬似液体層の成長速度がゼロとなる水蒸気分圧を示す。赤い実線よりも上の領域では層状及び液滴状の擬似液体層の両者は存在し、赤い実線と青い実線との領域では液滴状の擬似液体層のみが存在した。 $T_{\text{substrate}} = -2.00^\circ\text{C}$ を下回ると赤い点線及び青い点線よりも過飽和度の高い条件であっても 2 種類の擬似液体層は現れなかった。更に $T_{\text{substrate}} = -2.00^\circ\text{C}$ 以上で生成した 2 種類の擬似液体層を $T_{\text{substrate}} = -2.00^\circ\text{C}$ 以下の条件下でアニールすると、2 種類の擬似液体層は共に消滅した。さらに、青い実線と固-気平衡水蒸気分圧曲線との水蒸気分圧領域の、結晶の表面上では、ステップが前進するにも関わらず、2 種類の擬似液体層は存在しなかった。この結果は、2 種類の擬似液体層が生成するためには臨界水蒸気圧 ($\Delta\mu^{\text{層状}}$ 、 $\Delta\mu^{\text{液滴状}}$) 以上の過飽和が必要であり、2 種類の擬似液体層が準安定相であることを示す。

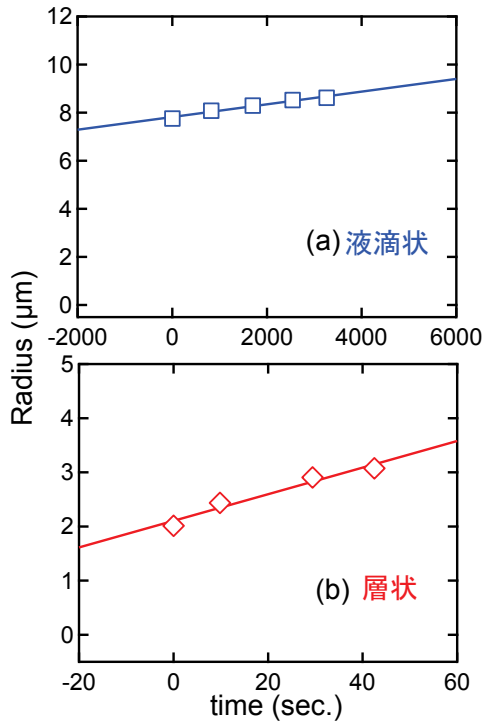


図 5 層状及び液滴状の擬似液体層のサイズの経時変化。(a) 液滴状の擬似液体層 ($T_{\text{substrate}} = -0.70^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 593\text{ Pa}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_e = 1.021$)、(b) 層状の擬似液体層 ($T_{\text{substrate}} = -0.60^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 600\text{ Pa}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_e = 1.026$)。

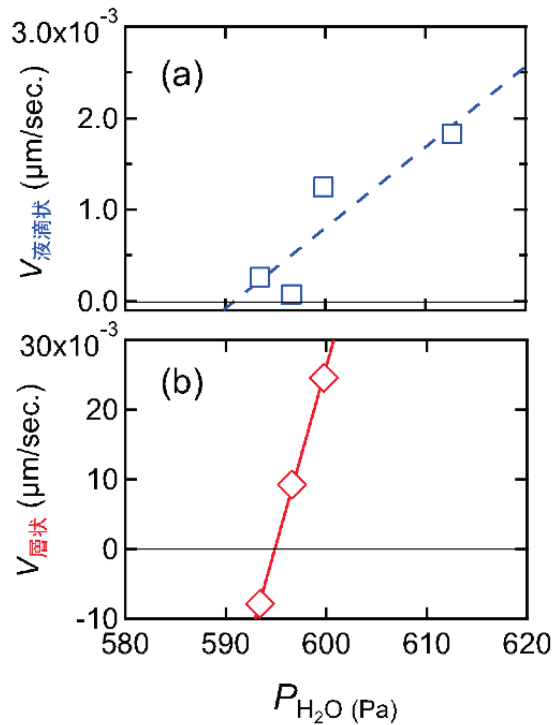


図 6 層状及び液滴状の擬似液体層の成長及び消滅速度の水蒸気分圧依存性。(a) 液滴状の擬似液体層 ($T_{\text{substrate}} = -0.70^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 593\text{ Pa}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_e = 1.021$)、(b) 層状の擬似液体層 ($T_{\text{substrate}} = -0.60^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 600\text{ Pa}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_e = 1.026$)。

最後に図 7 についての注意点を 1 点記す。層状及び液滴状の擬似液体層の成長速度がゼロとなる水蒸気分圧は、気相や結晶相に対して擬似液体層が平衡ではなく、定常状態となる条件を示す。平衡点とは 2 つの相が互いに共存しあう条件を指す。それに対し、擬似液体層が氷表面に存在すると、3 相あるいは 4 相の間で分子の移動が起こるため、平衡点を一義的に決定できない。そのため、図 7 中の 2 種の擬似液体層の成長速度がゼロとなる条件は、見かけが定常となる条件を示している。

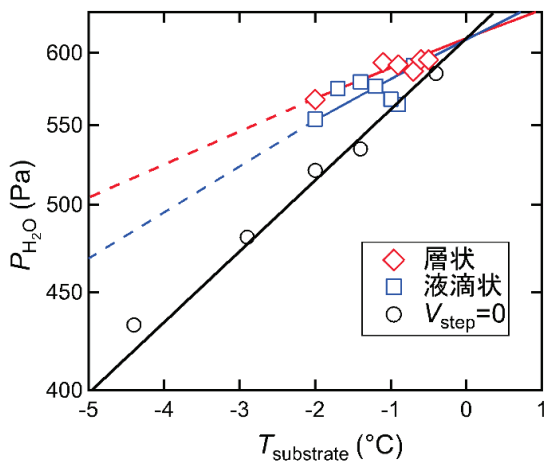


図 7 層状及び液滴状の擬似液体層の存在領域。◇は層状の擬似液体層、□は液滴状擬似液体層の存在し得る境界条件を示しており、○は固-気平衡水蒸気分圧を示す。種々の実線はプロットに対し近似直線を引いたものを示す。点線は $T_{\text{substrate}} = -2.00^\circ\text{C}$ 以下に対し種々の実線を延長したものを示す。

これまでの報告と本研究結果との比較

擬似液体層の熱力学的性質に対するこれまでの解釈と本研究結果を図 8 に示す。黒田と Lacmann [4] は氷表面と擬似液体層の界面の濡れ性を検討した。そして、結晶相に対して水蒸気が未飽和、平衡、過飽和のいずれの状態であっても、擬似液体層は氷表面上で安定に存在すると考えた。この概念は、これまで誰も擬似液体層の可視化することができなかったため、30 年以上も信じられてきた。それに対し本研究では、未飽和、平衡、低い過飽和状態では擬似液体層が現れず、臨界過飽和よりも高過飽和状態で初めて擬似液体層が出現することを明らかとした。この結果は、黒田と Lacmann が提唱した擬似液体層に関する理論を覆す著しい成果であり、擬似液体層の生成メカニズムの解明に向けて大きな方針を与えるものである。

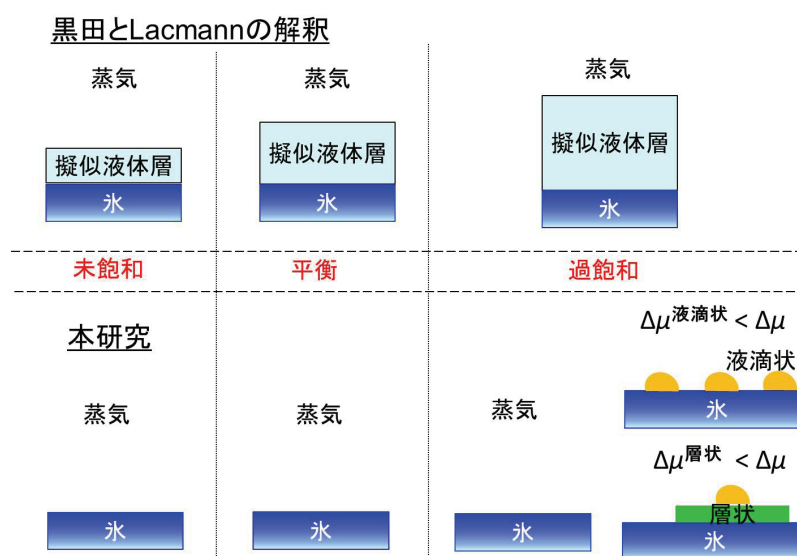


図 8 擬似液体層の熱力学的性質に対する黒田と Lacmann の解釈[4]と本研究結果の比較。

まとめ

本研究では、層状及び液滴状の擬似液体層が存在する圧力-温度条件をその場観察で決定することに成功した。その結果、2 種類の擬似液体層は固-気平衡近傍では存在せず、臨界過飽和以上でようやく生成し得る準安定相であることを明らかにした。今後、2 種類の擬似液体層と室温で安定的に存在する水との差異を明らかとするため、顕微ラマン分光測定を行い、2 種類の擬似液体層中の水分子の運動性を計測する。

参考文献

- [1] Y. Furukawa, *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **82**, 665–677 (1987).
- [2] G. Sazaki, *et al.*, *PNAS*, **107**, 19702–19707 (2010).
- [3] G. Sazaki, *et al.*, *PNAS*, **109**, 1052–1055 (2012).
- [4] T. Kuroda & R. Lacmann, *J. Cryst. Growth*, **56**, 189–205 (1982).