

氷プリズム面上で 2 種類の擬似液体層は生成するのか？

麻川 明俊¹、佐崎 元^{1,2}、村田 憲一郎¹、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、融点よりも低い温度で結晶表面に生成する液体のことを指す。擬似液体層の存在は雷の発生、復水、凍上などの自然現象に加えて、食品の保存やスケートがなぜ滑るかなど身近な生活にも大きな影響を与えると考えられているため、擬似液体層の生成過程を分子レベルで理解することは極めて重要である。

擬似液体層の存在は、1842年にマイケルファラデーによって初めて提案された。それ以来今日まで、様々な方法で擬似液体層の存在が確認されてきた。しかし、ごく最近、佐崎らによって擬似液体層を直接可視化することがようやく可能となった。佐崎らは一分子高さを検出可能な高分解能光学顕微鏡の開発に成功し、氷六角底面上(ベーサル面上)では形態が異なる(層状と液滴状)2種類の擬似液体層が生成することを発見した[1]。一方、氷結晶を形成するもう一つの重要なファセット面である氷六角側面上(プリズム面上)では、融点直下ではサーマルラフニングにより氷結晶の外形が巨視的に丸みを帯びるため[2]、擬似液体層は未だに直接可視化されていない。

しかし、これまでの多くの計測では、プリズム面とベーサル面で結晶面の性質が大きく異なることが報告されている。例えば、プリズム面上で生成する擬似液体層はベーサル面上で生成する擬似液体層に比べてより低温で現れる[3]。また、サーマルラフニングはベーサル面では起こらずプリズム面でのみ起こる[2]。そのため、擬似液体層を理解するためには、ベーサル面とは大きく性質の異なるプリズム面上での擬似液体層の生成を直接可視化することが必須である。

そこで、本研究では高分解能光学顕微鏡を用いて、融点直下の氷プリズム面の表面状態を直接観察することに挑んだ。サーマルラフニングによる氷結晶の外形変化は巨視的な変化であるのに対し、擬似液体層は数10ナノメートル程度の厚さであるため、擬似液体層の生成過程はサーマルラフニングによる外形変化に比べて速いと予測される。そのため、氷結晶の温度を融点極近傍まで一気に上げることにより、ラフニング温度以上の

氷プリズム面上の擬似液体層を可視化することができるとの発想のもと、氷プリズム面上の擬似液体層の生成を調べた。

実験

図 1 に観察用チャンバーの模式図を示した。密閉した観察用チャンバー内で、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は、水蒸気源となる氷を成長させた。観察用氷と水蒸気源となる氷の温度(それぞれ T_{sample} , T_{source})を別個に調節すると、観察用氷が蒸発する水蒸気分圧 P_e と観察用チャンバー内の水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を制御することができる。このように観察用氷にかかる駆動力を自由に制御することができる観察用チャンバーを用い、種々の成長温度 T_{sample} 及び過飽和度 σ ((観察用チャンバー内の水蒸気圧と固-気平衡水蒸気圧の差) / (固-気平衡水蒸気圧))での氷プリズム面上をレーザー共焦点微分干渉顕微鏡観察(LCM-DIM)した。

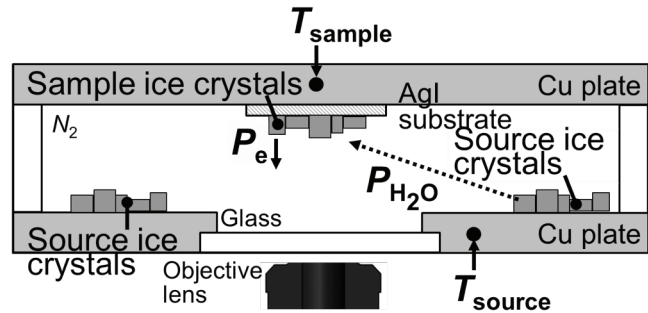


図 1 観察用チャンバーの模式図。

結果と考察

図 2 は種々の成長条件での氷プリズム面上の表面モルフォロジーを示している。(A)は $T_{\text{sample}} = -3.0^\circ\text{C}$ で観察した氷プリズム面(氷六角側面)の全体像を示している。白矢印頭は単位ステップを指している。単位ステップは黒矢印頭から同心円状に繰り返し現れ、白矢印に沿って前進した。この結果は、この成長条件下ではプリズム面はステップ-テラス-キンク構造を示している。そのため、この成長条件下ではプリズム面は分子レベルで平坦であることがわかった。

一方、この様相は、成長温度を -2°C 近傍まで上げると一変した。(B)は $T_{\text{sample}} = -2.4^\circ\text{C}$ の時のプリズム面の様子を示している。氷プリズム面が徐々に丸みを帯びるため、単位ステップはもはや観察されなかった。この結果は、氷結晶のプリズム面がおおよそ -2°C の温度ではサーマルラフニングするという Elbaum らの報告とよく一致する[2]。

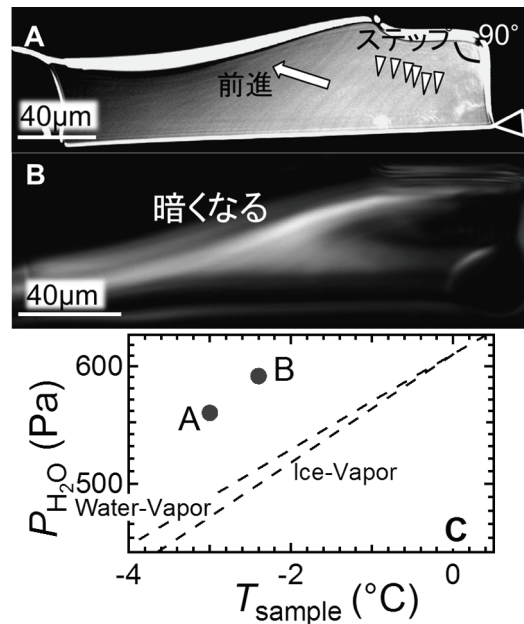


図 2 氷プリズム面の表面モルフォロジー。(A) : 平坦なプリズム面 ($T_{\text{sample}} = -3.0^\circ\text{C}$, $\sigma = 18\%$)。 (B) : ラフなプリズム面 ($T_{\text{sample}} = -2.4^\circ\text{C}$, $\sigma = 18\%$)。 (C) : (A) と (B) の氷結晶の成長条件。

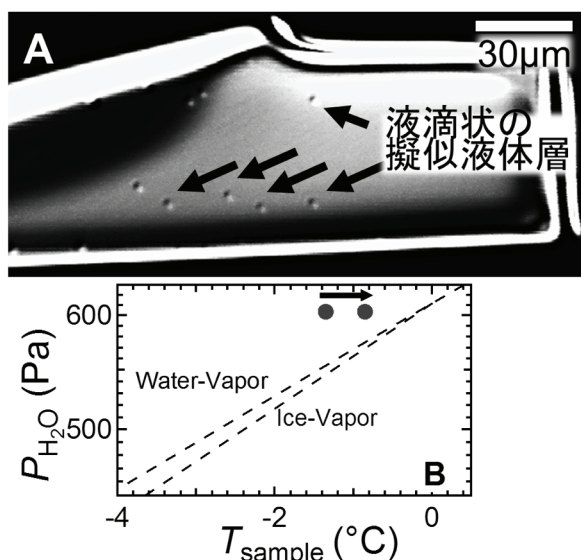


図 3 ラフなプリズム面上で現れる液滴状擬似液体層。(A)：液滴状擬似液体層 ($T_{\text{sample}} = -0.9$ °C, $\sigma = 6\%$)。 (B)：(A) の成長条件。

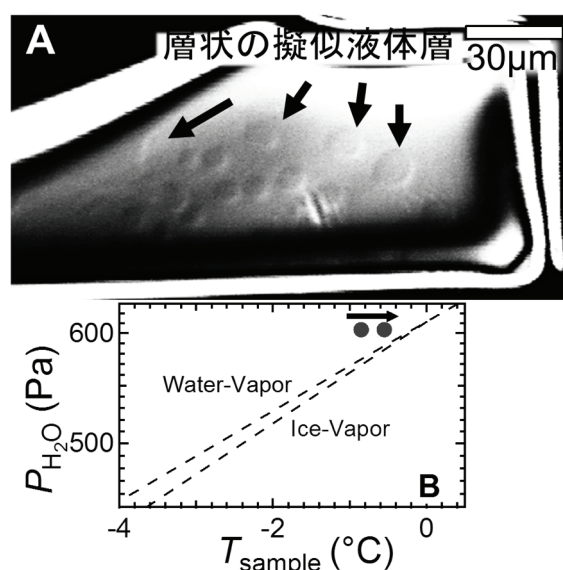


図 4 ラフなプリズム面上で現れる層状擬似液体層。(A)：層状擬似液体層 ($T_{\text{sample}} = -0.6$ °C, $\sigma = 3\%$)。 (B)：(A) の成長条件。

また、図 2 は同時にラフニング温度以下では擬似液体層は生成しないということを示している。これまでの計測では、擬似液体層を直接観察することができなかつたため、我々の研究で初めて $T_{\text{sample}} = -2.4$ °C 以下のプリズム面上に擬似液体層が存在しないということを確認することができた。

本研究では、結晶表面が完全に丸みを帯びる前に、過飽和下で観察用氷の温度を融点直下まで一気に上げ、 -2.4 °C 以上の氷プリズム面上を観察した。

その結果を図 3 及び図 4 に示す。成長温度を -1.4 °C から -0.9 °C に上げると、プリズム面上では、サーマルラフニングが進行しながら、直径およそ $3 \mu\text{m}$ の液滴状の物体が不均一に生成した(図 3)。液滴状の物体はプリズム面上を動き回るため、これらは固相ではなく液相、すなわち擬似液体層であることがわかる。更に、成長温度を -0.9 °C から -0.6 °C に上げると、プリズム面上では液滴状の擬似液体層と結晶のへり上から層状のものが生成した(図 4)。層状の物体は液滴状の擬似液体層の場合と同様に、顕著な流動性を示すことにより、固相ではなく、擬似液体層であることがわかる。この層状の擬似液体層はラフなプリズム面上を不均一に動き回った。そしてプリズム面を長時間この成長条件で静置させると、最終的にプリズム面は層状の擬似液体層で完全に覆われた。このように、本研究はベーサル面と同様、プリズム面上でも液滴状と層状の形状を示す 2 種類の擬似液体層が生成することを初めて見出した。

それでは、次にプリズム面上の 2 種類の擬似液体層はベーサル面上の擬似液体層の生成に比べてどのような違いがあるのであろうか？を議論するために、プリズム面上とベーサル面上の表面状態について比較してみようと思う。

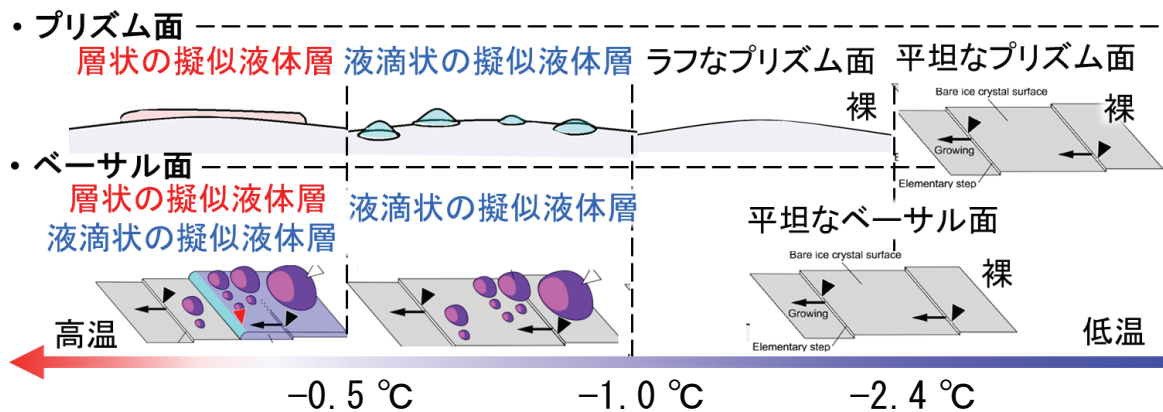


図 5 氷プリズム面上と氷ベーサル面上での表面状態。

図 5 は本研究で明らかにしたプリズム面上の擬似液体層の生成条件と我々が以前明らかにしたベーサル面上の擬似液体層の生成条件[1]をまとめたものである。 -2.4°C 以下の温度では、氷結晶表面には擬似液体層は現れず、ベーサル面とプリズム面共にファセットを形成していた。成長温度が -2.4°C 以上になると、ベーサル面は依然とファセットを保っているが、プリズム面はラフニング転移を起こした。この結果はこれまで多くの研究が報告したように[2]、プリズム面の方がベーサル面に比べて結晶面として不安定であることを示している。一方、擬似液体層はプリズム面の方がベーサル面に比べてより低温で現れると多くの研究が報告しているにもかかわらず、本研究の実験下では氷プリズム面上とベーサル面上で生成する層状と液滴状の擬似液体層はそれぞれ同じような温度領域で現れた。この結果は、我々の観察がサーマルラフニングの過渡過程で行われたことにより、擬似液体層の生成過程を、平衡論を用いて、議論できないことに起因しているかもしれないが、その真の理由は今のところ明らかになっていない。

しかしながら、結晶表面の性質が大きく異なるプリズム面とベーサル面で共に 2 種類の擬似液体層が現れたということは、氷の表面融解において 2 種類の擬似液体層の存在が本質的に重要や寄与を果たすことを示す。今後、形態の異なる擬似液体層の存在の普遍性を明らかにするために、様々な材料での擬似液体層の生成過程を直接観察する必要があると考えられる。

まとめ

本研究では、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡(LCM-DIM)を用い、氷プリズム面上での擬似液体層の生成について調べた。その結果、我々は氷ベーサル面上と同様に氷プリズム面上でも層状と液滴状の擬似液体層が生成するということを初めて見出した。このように、結晶表面の性質が大きく異なるプリズム面とベーサル面で共に 2 種類の擬似液体層が現れたということは、氷の表面融解において 2 種類の擬似液体層の存在が本質的に重要な寄与を果たすことを示している。

参考文献

- [1] Sazaki, G.; Zepeda, S.; Nakatsubo, S.; Yokomine, M.; Furukawa, Y., Quasi-liquid layers on ice crystal surfaces are made up of two different phases. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States. Am.* **2012**, 109, (4), 1052-1055.
- [2] Elbaum, M., Roughening transition observed on the prism facet of ice. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, (21), 2982-2985.
- [3] Furukawa, Y. ; Yamamoto, M.; Kuroda, M., Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. *J.Cryst. Growth.* **1987**, 82, 665-677.