

雪の砲弾集合の理論的解釈とその作製実験

Theoretical and experimental study on the combination of bullets of snow

牲川 菜月^{1*}, 北村 雅夫¹, 下林 典正¹, 三宅 亮¹, 高谷 真樹¹, 兒玉 優¹

Natsuki Niekawa^{1*}, Masao Kitamura¹, Norimasa Shimobayashi¹, Akira Miyake¹, Masaki Takaya¹, Yu Kodama¹

¹ 京大理

¹ Kyoto-Univ. Sci.

低温常圧で安定な六方晶氷 Ih の準安定相として、立方晶氷 Ic の存在が知られている。天然に見られる雪の砲弾集合は、氷 Ih の単結晶が複数個、特定の方位関係で集合したものであり、その中心に氷 Ic の存在を仮定すると単結晶どうしの方位関係が説明できる。そのため、氷の準安定相である Ic 結晶が先に生じ、後にその表面上に複数の Ih 結晶が核形成・成長してできたと考えられている (Takahashi, 1982; Takahashi and Kobayashi, 1983)。

結晶化において、自由エネルギーの高い準安定相が先に出現し、その後安定相が出現する現象をオストワルドの段階則といい、この現象は様々な物質に対して観察されている (Ostwald, 1897; Barrer, 1988)。しかし、過去の研究の多くは個々の物質に対するこの現象の報告や部分的な理論的考察にとどまり、そのメカニズムの本質に迫る一般的な理論は未だ確立していない。本研究では、準安定相の核形成の開始から安定相の結晶化の完了までを包括的に解釈する一般的な理論の構築を目的とした。さらに、構築した理論に対して検証実験を行い、理論の正当性を確認した。

I. 理論的考察

準安定相と安定相をもつ物質が晶出するときに想定される核形成過程は、準安定相または安定相の3次元核形成 (m3D、s3D)、生じた準安定相上での準安定相または安定相の核形成 (m/m、s/m)、生じた安定相上での準安定相または安定相の核形成 (m/s、s/s) の6過程である。これらのうち、与えられた条件の下で最大の核形成速度を持つ過程が実際に起こるといえる。核形成のエネルギー障壁 G が小さいほど核形成速度が大きくなるため、本研究では、上記6過程の G の大小を比較し、任意の準安定相と安定相の化学ポテンシャル変化の値 (μ_m 、 μ_s) に対してどの核形成過程が起こるか求めた。その結果から、各条件における晶出相とその晶出形態を表すダイヤグラム (nucleation mode diagram) を作成し、その上に実際の系が辿る道筋を重ねて、起こるべき結晶化進行過程の全体像を把握した。

オストワルドの段階則に従う天然結晶の形成過程に必要な条件として、表面エネルギーと過飽和度に対する具体的な数式が得られた。それによると、準安定相の対称性に支配された安定相の多結晶性は、まず高い過飽和度の下で準安定相が核形成し、その後準安定相結晶の成長に伴う過飽和度の減少により、準安定相の上に安定相が核形成・成長して形成されたと考えられる。

II. 実験的検証

Ih の単結晶雪に関しては過去に多くの作製実験があるが、砲弾集合の作製に成功した例はない。そこで、理論的考察から導かれた必要条件のもとに、雪の砲弾集合の作製に取り組んだ。今回の実験では、理論的考察に基づき、非常に高い過飽和度下での凍結により準安定相を出現させること、また自由落下しながらの成長により、結晶成長に伴う過飽和度減少の効果を形成される組織に反映させることを試みた。

西堀榮三郎記念探検の殿堂 (滋賀県東近江市) の低温室内で、質量分析計の試料導入に用いられるネブライザーを用いて微小な水滴をつくり、スプレーチャンバーを通じて、直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の水滴を選別した。この微小水滴を、液体窒素で冷却して凍結し、空中で成長させた後回収し、顕微鏡観察を行った。これにより、天然に見られる多結晶雪の一種である、砲弾集合結晶の再現に初めて成功した。得られた結晶は、先に生じた準安定相氷 Ic の八面体の表面上に、安定相氷 Ih が複数個核形成・成長してできたものと考えられる。この実験結果により、本研究の理論的考察の正当性が裏付けられたと言える。

キーワード: 砲弾集合, オストワルドの段階則

Keywords: combination of bullets, Ostwald's step rule