

雪結晶の成長機構と形に関する理論的研究*

—昭和59年度日本気象学会賞受賞記念講演—

黒田 登志雄**

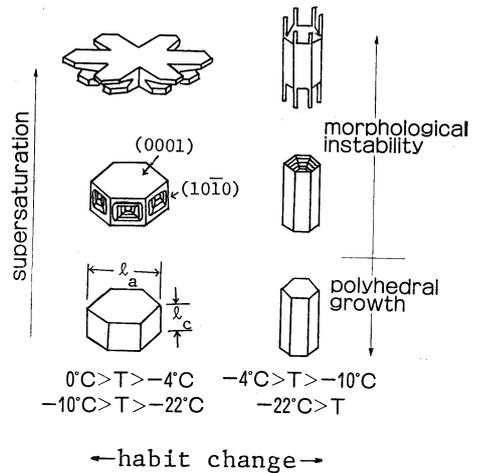
1. はじめに

雪は大気中の過飽和水分子が凝集し、成長した氷の結晶で、その形は成長条件に応じて千差万別に変化する。周知のように、中谷 (1951, 1954) によって、成長条件の設定された実験室の中で人工雪の実験が行われて以来、雪結晶の形と成長条件の関係を求める研究が精力的に行われた (Aufm Kampe et al, 1951; Mason, 1953; Kobayashi, 1957, 1961; Hallett and Mason, 1958)。

第1図は、1960年初めまでの実験結果をまとめた小林のダイアグラム (Kobayashi, 1961) に見られる、雪結晶の形の変化を模式的に書き直したもので、そこには2つの特徴がある。まず第一は、温度の低下に伴う晶癖変化 (habit change) である。すなわち、雪結晶の基本的な形が 0°C から -4°C では、第1図に示す軸比 l_c/l_a が1より小さい六角板状に成長し、 -4°C から -10°C までは $l_c/l_a > 1$ の六角柱状に成長し、 -10°C から -22°C の間で再び板状になり、 -22°C 以下で柱状に成長する。また、低過飽和度状態では、基底面 ($\{0001\}$ 面) とプリズム面 ($\{10\bar{1}0\}$ 面) で囲まれた多面体が安定に成長するのに対して、過飽和度が增大するにつれて結晶の稜や角が優先的に伸び始めて、多面体の形が不安定になり、骸晶、針状結晶、樹枝状結晶などが現れる。このような、多面体結晶の形態不安定 (morphological instability) と関係した形の変化が第二の特徴である。

近年、権田らは、温度、過飽和度以外に、霧田気ガスの圧力や結晶サイズが晶癖変化と形態不安定の発生に及ぼす影響を実験的に詳しく検討している。それらについては、権田の解説 (1985) を御参照戴きたい。

以上のように、実験的に得られた、雪の結晶の形と成長条件の関係を示すダイアグラムは、いわゆる“天から



第1図 雪結晶の晶癖変化および形態不安定の発生 (黒田, 1984 a)。

の手紙”を解説する鍵として、気象学的に重要な役割を果たしてきた。しかしながら、ある成長条件が与えられた時に、ダイアグラムに示される決まった形の結晶が成長するのは何故だろうか？ この疑問に答えようとして、晶癖変化についての理論的解釈がいくつか試みられた (Mason et al, 1963; Hobbs and Scott, 1965; Lamb and Scott, 1974)。しかしながら、それらはいずれも既成の結晶成長理論を形式的に雪の成長に適用したもので、雪結晶の形の変化の本質を捕えたとは言い難い。

過飽和状態で成長する結晶の形、すなわち成長形には、結晶成長の種々の素過程が複雑に反映されているはずである。その意味で、らせん転位によるスパイラル成長理論で有名な Frank は、“結晶の形を理解することは、結晶成長を理解することである”と述べている。氷結晶の気相成長の場合、成長の素過程として次の3つが

* Theoretical study of the growth mechanisms of snow crystals and their growth forms.

** Toshio Kuroda, 北海道大学低温科学研究所。

ある。1) 気相から結晶表面へ向かう水分子の拡散過程、2) 結晶表面で分子が結晶相に組み込まれる過程 (表面カイネティクス)、3) 昇華熱の熱伝導過程。

このうちで、2) の表面カイネティクスは、表面構造を通じて、注目した表面の結晶学的方位に依存する。すなわち、成長速度の異方性は、主として表面カイネティクスを通じて現れる。したがって、基底面とプリズム面の成長速度比 $R(0001)/R(10\bar{1}0)$ から決まる晶癖 (l_c/l_a) の変化を説明するには、氷結晶の表面カイネティクスを正しく理解しなければならない (6.1. 節)。ところで、従来の結晶成長理論では、分子的尺度で見て平らな結晶表面 (今後、スムーズ面と呼ぶ) を前提として表面カイネティクスを求めている (2章)。しかしながら、ここで注意すべきことは、雪の成長温度が氷の融点 0°C に近い高温であるという点である。そのため、氷結晶表面が、どの温度でもスムーズ面であるというわけではなく、融点直下では、結晶表面は分子的尺度で見て荒れていたり、あるいは疑似液体層でおおわれている可能性がある (3章)。したがって、そうした表面のカイネティクスを新たに検討する必要がある (4章)。

一方、過飽和度の増大と共に起こる形態の不安定化は、表面カイネティクスと同時に、気相中の水分子の拡散過程が密接に関連した問題である (6.2. 節)。

本稿では、2, 3, 4章で表面構造と表面成長カイネティクスの関係を取り上げる。そこでは、結晶表面での微物理過程から見た凝縮係数の意味も考察される。また、5章では、上に述べた成長の3つの素過程が律速過程として果たす役割と、実験から表面カイネティクスについての情報を得る方法について考える。最後に6章で、晶癖変化と形態不安定の発生についての理論的考察の要点を述べる。詳細については原論文 (Kuroda and Lacmann, 1982; Kuroda et al, 1977) を御覧戴きたい。

2. 分子的尺度で見てスムーズな結晶表面の成長カイネティクス

2.1. 凝縮係数とカイネティック係数

気相から結晶表面に入射した分子がすべて、その場で結晶相に組み込まれる、という理想条件での成長速度は、次の Hertz-Knudsen の式で表される。

$$R_{\max}^{H-K} = \frac{v_c(p-p_e)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (1)$$

ここで、 p は実際の水蒸気圧、 p_e は氷の飽和蒸気圧である。また、 v_c 、 m は結晶の分子体積と分子質量、 k

はボルツマン定数、 T は絶対温度である。上式で、 $p/\sqrt{2\pi mkT}$ は、単位面積の結晶表面を通じて単位時間に結晶相に組み込まれる分子数で、 $p_e/\sqrt{2\pi mkT}$ は逆に結晶から気相へ出ていく分子フラックスである。この式は、一定過飽和度の下での最高の成長速度を与える。

それに対して実際の成長では、表面に入射した分子がそのまま 100% 結晶相に組み込まれるわけではないので、現実の成長速度は R_{\max}^{H-K} よりも凝縮係数 (condensation coefficient) あるいは昇華係数 (sublimation coefficient) と呼ばれる数因子 $\alpha (\leq 1)$ だけ小さい。すなわち、

$$R = \alpha(\sigma) R_{\max}^{H-K} \quad (2)$$

$$R = \alpha(\sigma) \frac{v_c(p-p_e)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2')$$

である。 R_{\max}^{H-K} は、過飽和度 $\sigma = (p-p_e)/p_e$ に比例し、これから示すように凝縮係数 $\alpha(\sigma)$ も一般に σ に依存するので (第5図)、成長速度は σ に対して非線形に応答する (第6図)。

ところで、結晶成長の分野では、成長速度を一般的に表示する方法として次のカイネティック係数 $\beta(\sigma)$ を用いる場合が多い。

$$R = \beta(\sigma)\sigma \quad (3)$$

(2)', (3) 式からわかるように、 $\alpha(\sigma)$ と $\beta(\sigma)$ は

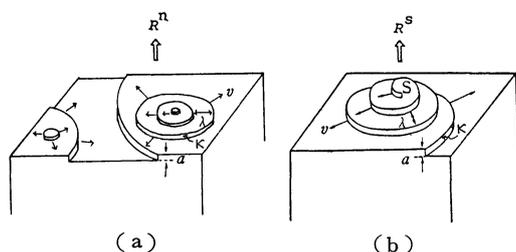
$$\beta(\sigma) = \frac{v_c p_e}{\sqrt{2\pi mkT}} \alpha(\sigma) \quad (4)$$

の関係で結ばれるもので、2つの内容は本質的に同じである。

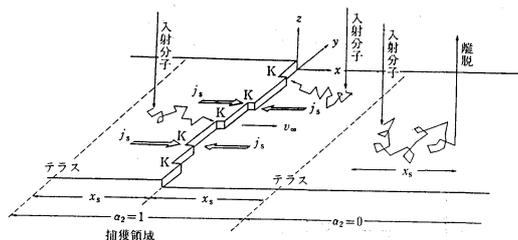
2.2. 沿面成長

雪結晶の形は成長条件に応じて敏感に変化するが、基本的な形は2つの底面 ($\{0001\}$ 面) と6つのプリズム面 ($\{10\bar{1}0\}$ 面) に囲まれた六角プリズムである。この2種の面は、元来、分子的尺度で見てスムーズな稠密面である。融点直下の高温では、表面構造に変化が起こるのであるが、まず始めに、温度が低く両面がスムーズ面である場合の成長カイネティクスを考える。

過飽和状態におかれたスムーズ面には、2次元核生成 (第2図a) や、らせん転位の助け (第2図b) によって、次々とステップ (1分子層の厚みの段差) が供給される (第3図)。ステップに沿っては、キンクと呼ばれる折れ曲がり点 K が多数存在し、そこに組み込まれた分子は、エネルギー的に安定な結晶相の分子とみなせる。したがって、ステップは分子を吸い込んで前進し、スムーズ面の厚みが増していく。このような成長様式は沿面



第2図 スムース面の沿面成長機構。a) 2次元核成長機構, b) スパイラル成長機構。



第3図 キンクK点を含んだステップと分子の運動 (黒田, 1984 b)。

成長 (lateral growth) と呼ばれる。

次に、気相からスムース面へやって来た分子が、ステップに沿って存在するキンク位置で結晶分子になるまでの過程に注目して、凝縮係数 α を求めてみる。まず、気相の分子が結晶表面と衝突する過程での凝縮係数を α_1 とすると、入射分子が結晶表面によって弾性反射されれば $\alpha_1 < 1$ となる。しかしながら、実際には、入射分子は、結晶表面と相互作用を行っている時間内にその運動エネルギーの大部分を熱として結晶へ与えてしまうので、入射分子は、いったんは、表面に物理吸着する (Hirth and Pound, 1963)。したがって、弾性反射によって $\alpha_1 < 1$ となる可能性は否定される。他方、 $\alpha_1 < 1$ の原因として、気相中で自由に回転していた分子が、吸着状態でその配向に制限を受けるというエントロピー不利によって、表面に吸着する分子の割合が減る、という効果が挙げられる (Hirth and Pound, 1963)。最近、氷の気相成長の場合の α_1 が 10^{-1} のオーダーであるという実験報告があり (5章)、それはこのようなエントロピー拘束による可能性がある。

こうした過程を経て、基底面やプリズム面に吸着した分子は、水素結合1本に相当する吸着エネルギー E_a の分だけ、気相分子よりもエネルギーの低い状態にある。しかしながら、熱ゆらぎによって E_a 以上のエネルギー

を受け取った分子は、表面の分子との間の水素結合を断ち切って再び気相へと離脱していく。ただし、吸着分子は、表面に滞在中、1つの格子点にとどまっているのではなく、表面の格子点上を2次元的に拡散する。この平均の表面拡散距離 x_s (第3図) は、次式で与えられ、およそ格子間隔 a の数百倍と推定される (Burton, Cabrera and Frank, 1951)。

$$x_s = a \exp\left(\frac{E_a - E_{sd}}{2kT}\right) \quad (5)$$

ここで、 E_{sd} は表面拡散に必要な活性化エネルギーである。

ところで、多数のキンクを備えたステップを中央にはさむ幅 $2x_s$ の領域に入射し、 α_1 の割合でそこに吸着した分子は、気相へ離脱するまでにキンク位置まで拡散し、次々と結晶相に組み込まれていく。すなわち、吸着分子集団の中でステップへ向かう2次元拡散流が起こり、ステップは前進する。ここで、いったん表面に吸着した分子が、表面拡散によってステップに流れ込んで結晶分子になる割合を α_2 とすると、ステップを中央にはさむ幅 $2x_s$ の領域では明らかに $\alpha_2 = 1$ である。したがって、この領域は捕獲領域と呼ばれる (第3, 4図)。他方、ステップから十分離れた場所で吸着した分子は、ステップに到達する前に気相へ離脱してしまい、結晶成長に寄与できない。すなわち、捕獲領域以外では、 $\alpha_2 = 0$ である。したがって、結晶表面を捕獲領域が占める割合に比例して、表面全体としての α_2 が大きくなる。

2.3., 2.4. 節で示すように、低過飽和度では、ステップの供給源が不活発で、ステップ間隔 λ は、 $2x_s$ よりも十分大きくなる (第4図 a)。その場合、 $\alpha_2 = 1$ の捕獲領域がスムース面を占める割合は $2x_s/\lambda$ である。したがって、面全体としての α_2 は $2x_s/\lambda$ となる。一方、高過飽和度でステップの供給頻度が増して $\lambda \ll 2x_s$ となると、スムース面全体が捕獲領域でおおわれるので、面全体の α_2 が1となる (第4図 b)。

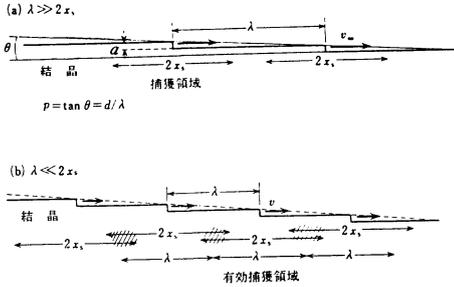
ここでは直観的に沿面成長における凝縮係数を求めたが、吸着分子の拡散方程式を解いたBCF理論 (Burton, Cabrera and Frank, 1951) によれば、

$$\alpha_2 = \frac{2x_s}{\lambda} \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \quad (6)$$

$$\approx \begin{cases} 2x_s/\lambda & (\lambda \gg 2x_s) \\ 1 & (\lambda \ll 2x_s) \end{cases} \quad (6)'$$

となる。(6)式において、 $\lambda \gg 2x_s$, $\lambda \ll 2x_s$ の極限をとった(6)'式は、直観的に導いた関係と一致している。

以上をまとめると、沿面成長の成長速度と凝縮係数は次のようになる。



第4図 ステップ間隔 λ と捕獲領域の分布 (黒田, 1984c).

$$R = \alpha(\sigma) \frac{v_c(p-p_e)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2)'$$

$$\alpha(\sigma) = \alpha_1 \alpha_2(\sigma) \quad (7)$$

したがって、具体的なステップの供給機構を検討して、ステップ間隔 λ の過飽和度 (σ) 依存性を求めて、それを(6)式に代入すれば、凝縮係数((7)式)、および成長速度((2)式)の σ 依存性が得られる。

2.3. 2次元核成長機構

沿面成長が継続するために不可欠なステップの供給機構の1つが、第2図aに示す2次元核成長機構である。

スムース面上の吸着分子集団の中で、ゆらぎによって、安定な2次元核が生成される頻度 J [個/cm²s] は、2次元臨界核の生成自由エネルギー ΔG^* を通じて過飽和度 $\sigma = (p-p_e)/p_e$ に敏感に依存する。すなわち、

$$J \propto \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (8)$$

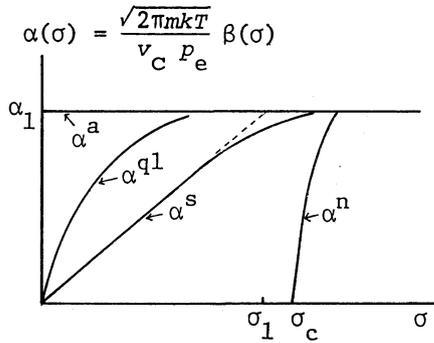
$$\Delta G^* = \pi \kappa^2 a^2 / kT \sigma \quad (9)$$

上式で、 κ [erg/cm] は2次元核のふちの部分のエネルギー不利(3次元核の表面エネルギー不利に相当)で、ステップ・エネルギーと呼ばれるものである(第2図)。

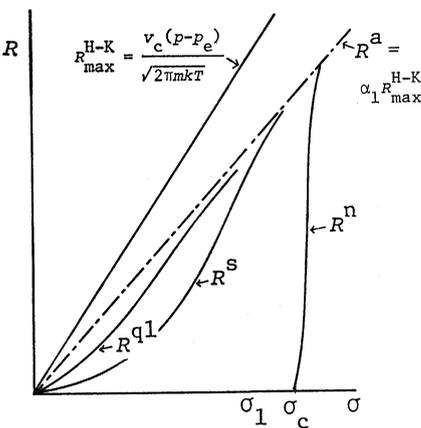
J は、 σ が臨界値 σ_c を越すと急激に大きくなる。したがって、 $\sigma > \sigma_c$ では、1つの結晶表面上のあちこちで2次元核の生成と成長が起こると同時に、先に生成されて成長中の核の上で次の核生成が起こる。その結果、結晶表面には、第2図aのような成長丘がつくられる。この成長丘を構成するステップの間隔 λ は、核生成頻度 J が大きい程、また、ステップの前進速度 v が小さい程、小さくなる。すなわち、

$$\lambda = (\pi/3)^{-1/3} v^{1/3} J^{-1/3} \quad (10)$$

第5図には、(6)~(10)式から求めた2次元核生成機構による凝縮係数 $\alpha^n(\sigma)$ の σ 依存性が定性的に示されている。また、この機構による成長速度 $R^n(\sigma)$ の σ 依存性は、第6図に示されている。



第5図 凝縮係数 $\alpha(\sigma)$ およびカイネティック係数 $\beta(\sigma) = (v_c p_e / \sqrt{2\pi mkT}) \alpha(\sigma)$ の過飽和度依存性。 α^n : 2次元核成長機構、 α^s : スパイラル成長機構、 α^q1 : V-QL-S 成長機構。



第6図 成長速度 $R(\sigma)$ の過飽和度依存性。 R^n : 2次元核成長機構、 R^s : スパイラル成長機構、 R^a : 付着成長機構、 R^q1 : V-QL-S 成長機構。

2.4. スパイラル成長

一般的な気相成長の場合、2次元核生成に必要な臨界過飽和度 σ_c は、数10%程度と推定されている。しかしながら、現実には、1%あるいは、それ以下の過飽和度で成長が起こる場合がある。そのような、2次元核成長理論と実際の成長の不一致を説明するのが、Frank (1949) によって提唱された次の スパイラル成長機構 である。

らせん転位と呼ばれる線状の格子欠陥が、結晶内部から結晶表面に突き出ていると(第2図bのS点)、その

表面には、必ず、S点に端を持つ1本のステップが生じる。このステップは、吸着分子を取り込んでいくら前進しても、らせん転位の持つ幾何学的必然性から、決して消滅することがない。その結果、S点を中心として定常的に回転するスパイラル模様をつくり出しながら、結晶表面が厚くなっていく。Burton・Cabrera・Frank (1951)の解析によれば、このスパイラルは、隣りあうステップ間隔が等しいアルキメデス・スパイラルで、 λ はステップ・エネルギー κ に比例し、過飽和度 σ に反比例する。

$$\lambda = 19 \kappa a^2 / kT\sigma \quad (11)$$

(6), (7), (11)式から、スパイラル成長機構の凝縮係数 $\alpha^s(\sigma)$ は次のようになる(第5図)。

$$\alpha^s = \alpha_1 \frac{\sigma}{\sigma_1} \tanh \frac{\sigma_1}{\sigma} \quad (12)$$

$$= \begin{cases} \alpha_1 \sigma / \sigma_1 & (\sigma \ll \sigma_1 : \lambda \gg 2x_s) \\ \alpha_1 & (\sigma \gg \sigma_1 : \lambda \ll 2x_s) \end{cases} \quad (12)'$$

$$\sigma_1 = \frac{\lambda}{2x_s} \sigma = \frac{9.5 a^2 \kappa}{kT x_s} \quad (13)$$

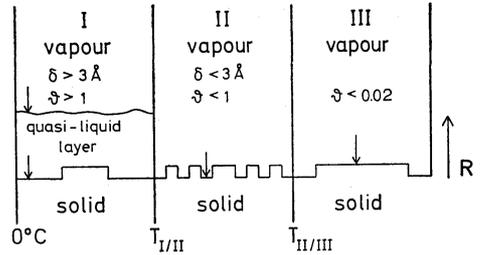
スパイラル成長機構の成長速度 R^s は、第6図に示すように、 $\sigma \ll \sigma_1$ では σ^2 に比例し、 $\sigma \gg \sigma_1$ では σ に比例する(2)', (12)式)。

(6), (8), (9), (10)式、また、(12), (13)式からわかるように、2次元核生成機構においてもスパイラル成長機構においても、ステップ・エネルギー κ が小さい程、成長速度は大きい。したがって、氷の基底面とプリズム面がどの温度でもスムーズ面であるならば、晶癖、すなわち、両面の成長速度の大小関係は、結晶構造から決まる両面における κ の大小関係から一義的に定まってしまう、温度の低下と共に起こる3度の晶癖変化(第1図)は理解できない。

したがって、1章ですでに指摘したように、融点 0°C 直下の高温で氷の結晶表面に存在すると言われている疑似液体層について熱力学的見地から検討し、そのような表面の成長カイネティクスを新たに考える必要がある。

3. 融点直下における氷の表面構造—疑似液体層—

氷結晶表面が融点直下で疑似液体層(quasi liquid layer)でおおわれているという仮説は、約130年前にM. Faradayによって提唱され、近年になって、理論(Fletcher, 1962, 1968; Lacmann and Stranski, 1972)、実験(Kuroda and Lacmann, 1982を見よ)の両面から再検討された。最近、Kuroda・Lacmann (1982)は、Lacmann・Stranskiの現象論的モデルを用いて、



第7図 温度の低下と共に起こる表面構造と表面カイネティクスの変化 (Kuroda and Lacmann, 1982)。

疑似液体層の厚みの温度依存性と表面方位依存性を検討し、次節の結果を得ている。

3.1. 疑似液体層の厚みの温度依存性と方位依存性

融点以下の温度での疑似液体層の存在は、液体相のバルク自由エネルギーの観点からは系全体の自由エネルギーの不利をもたらす。その不利にもかかわらず疑似液体層が熱力学的に安定に存在しうる要因は、裸の氷結晶表面が液体層でおおわれることによる界面自由エネルギーの低下にある。すなわち、次式で定義される氷結晶表面の水によるぬれ易さを表すパラメータ $\Delta\sigma_\infty$ が正になる。

$$\Delta\sigma_\infty = \sigma_I - (\sigma_w + \sigma_{I/W}) > 0 \quad (14)$$

ここで $\sigma_I, \sigma_w, \sigma_{I/W}$ はそれぞれ、蒸気—氷結晶、蒸気—水、氷—水間の界面張力、すなわち界面自由エネルギー密度を表す。したがって、液体相のバルク自由エネルギー不利が疑似液体層の厚み δ を減少させようとする一方で、界面自由エネルギーを低下させるために δ が増加しようとする傾向がある。その結果、両傾向の兼ね合いから氷結晶と平衡状態にある疑似液体層の厚み δ_{eq} が決まる。 0°C ではバルクの水と氷が共存するので δ_{eq} は無限大となる。また温度の低下にともなって液体相のバルク自由エネルギーの不利が増大するため δ_{eq} は小さくなり、臨界温度 $T_{I/II}$ で1分子相の厚みになる(第7図)。この時、水分子による氷結晶表面の被覆率 $\theta=1$ と定義する。したがって 0°C から $T_{I/II}$ までは氷結晶表面は疑似液体層でおおわれる(第7図)。

$T_{I/II}$ 以下の温度では $\theta < 1$ の水分子吸着が起こり、表面は分子の尺度で見て凹凸の多い荒れた面になると予測される(第7図)。さらに温度が低下して次の臨界温度 $T_{II/III}$ 以下になると、吸着水分子数が非常に僅かな(例えば $\theta < 0.02$)、2章で取り上げたような分子的尺度で見てスムーズな表面が現れる(第7図)。

ところで、容易に相像できるように、ぬれ易さのパラメータ $\Delta\sigma_{\infty}$ (14) 式が大きい程、 δ_{eq} は大きい。また、 $\Delta\sigma_{\infty}$ は σ_1 と $\sigma_{1/W}$ を通じて表面の結晶学的方位に依存する。結晶表面で切断されている水素結合の密度から表面エネルギー密度を求めるブロークン・ボンド・モデルによれば、プリズム面の方が σ_1 が最小の基底面よりぬれ易い。すなわち、 $\Delta\sigma_{\infty}(10\bar{1}0) > \Delta\sigma_{\infty}(0001)$ である。そのため、プリズム面上の疑似液体層は、同一温度の基底面上のものよりも厚く、より低温まで存在しうる (第9図)。すなわち $T_{I/II}(10\bar{1}0) < T_{I/II}(0001)$ である。また、荒れた面からスムーズ面への転移温度 $T_{II/III}$ についても、 $T_{II/III}(10\bar{1}0) < T_{II/III}(0001)$ の関係が予想される。

3.2. 偏光解析法による疑似液体層の研究

氷結晶表面の上の疑似液体層の存在を示す実験は多いが、その性質や厚みの温度依存性と結晶方位依存性を精密に測定した実験はほとんど無い。最近、古川・山本・黒田 (1984; Yamamoto et al, 1984) は、偏光解析法によって、基底面とプリズム面上の疑似液体層の厚みの温度依存性と光学的性質を測定している。結晶表面に直線偏光のレーザー光を入射させた時、その表面が分子の尺度でスムーズであるならば、反射光は直線偏光のままである。他方、結晶表面に疑似液体層のような遷移層がある場合は、反射光は、楕円偏光となる。偏光解析法というのは、反射光の楕円偏光状態を精密に測定して結晶表面上の遷移層の屈折率 n と厚み δ (光の波長以下の厚みの測定も可能) を求める手法である。この実験によってこれまでに、次のような結果が得られている。

1) 融点直下の氷結晶表面 (基底面では -3°C 以上、プリズム面では -4°C 以上) には、屈折率 n が 1.330 の遷移層が存在する。ところで、 0°C のバルクの水の屈折率が 1.333、氷の屈折率が 1.308 であるから、その遷移層は、液体にきわめて近い性質を持った疑似液体層である。

2) その厚みは、温度上昇と共に急激に増加するが、そのふるまいは、基底面とプリズム面で異なる。

これらの結果は、Kuroda・Lacmann の理論 (1982) と定性的に一致している。今後、さらにデータを蓄積して、詳しい解析を行う予定である。

4. 表面構造変化にともなう表面カイネティクスの変化

温度の低下と共に、前章で述べた表面構造の変化が起

ると、それぞれの構造に対応して、3つの表面カイネティクスが現れる。

4.1. V-QL-S 成長機構 ($0^{\circ}\text{C} > T > T_{I/II}$; $\theta > 1$)

疑似液体層でおおわれた結晶表面の気相成長は、水蒸気 (Vapour) 分子の疑似液体層 (Quasi Liquid Layer) への凝縮過程と、疑似液体層と氷結晶 (Solid) との界面での結晶化過程の2つが同時に進行して起こる (Kuroda and Lacmann, 1982)。ここで、気相成長する氷結晶の完全性は高く、らせん転位は含まないと仮定すると、この V-QL-S 成長機構の異方性は、QL/S 界面でつくられる2次元核の生成自由エネルギー ΔG^* の異方性から決まる。ブロークン・ボンド・モデルからステップ・エネルギー不利 γ_{ql} を求めると、基底面上の2次元核の $\Delta G^*(0001)$ はプリズム面上 $\Delta G^*(10\bar{1}0)$ のよりも大きいことがわかる。したがって、両面とも疑似液体層でおおわれた温度領域では六角板状の晶癖が期待される。

また、結晶表面が疑似液体層でおおわれると、2次元核のステップ部分の分子が疑似液体層の分子と相互作用を行えるので、 γ_{ql} は、裸の表面 ($\theta < 0.02$) の2次元核の γ よりも1桁以上小さくなる。したがって、融点直下の高温では、裸のスムーズ表面では2次元核生成が全く起こらないような低過飽和度での成長が可能となる (第5図の α^n と α^{ql} 、第6図の R^n と R^{ql} を比較せよ)。

4.2. 付着成長機構 ($T_{I/II} > T > T_{II/III}$; $1 > \theta > 0.02$)

水分子が多数吸着した ($1 > \theta > 0.02$) 表面は、分子的尺度で見て凹凸の多い荒れた面となるので (第7図)、気相から入射して表面に吸着した分子はそのまま結晶相に組み込まれる。このような付着成長機構の成長速度 R^a は、一般的な Hertz-Kundsen の式 ((2)'式) の $\alpha(\sigma)$ が α_1 に等しい場合 ($\alpha_2=1$) に相当する (第5図 α^a)。したがって、 R^a は低過飽和度から σ に比例する (第6図 R^a)。また、 R^a は他の成長カイネティクスと比べて最も大きい。

De Haan ら (1974) のモンテカルロ・シミュレーションによれば、表面カイネティクスは、平衡状態での吸着分子 (結晶と同種分子) の被覆率 θ によって区別される。おおざっぱに言って、 $\theta > 0.02$ では付着成長が、 $\theta < 0.02$ では2次元核成長 (2章) が起こる。

4.3. スムース面の2次元核成長機構 ($T < T_{II/III}$; $\theta < 0.02$)

$T_{II/III}$ 以下の温度では、水分子による被覆率が非常にわずかな ($\theta < 0.02$)、2章で取り上げたスムーズ面が現

れ、通常の2次元核生成による成長が起こる(第2図a, 第7図)。

5. 律速過程—表面カイネティクスを実験で調べるには—

2~4章で示したように、氷結晶のいろいろな表面構造に対応して、種々の表面成長カイネティクスが現れる。また、それぞれのカイネティクスにおいて、カイネティック係数 β (凝縮係数 α)あるいは成長速度 R は、異なる過飽和度依存性を示す(第5図, 第6図)。ところで、前章までは、結晶をとり囲む気相の致る所で、水蒸気圧 p と温度 T が一様である、としてきた。しかしながら、実際の結晶成長の場面では、 p , T は一様でない。すなわち、 p は、結晶から十分遠方での値 p_∞ から、水分子の吸い込み口である結晶表面での値 p_s へ向かって減少し、 T は、遠方での値 T_∞ から、昇華熱を発生する結晶表面での値 T_s へと増加する。したがって、これまで、 β や α , あるいは R を議論する際にでてきた過飽和度 σ は、正確には、次式で定義される結晶表面における過飽和度 σ_s をさすものと考えるべきである。

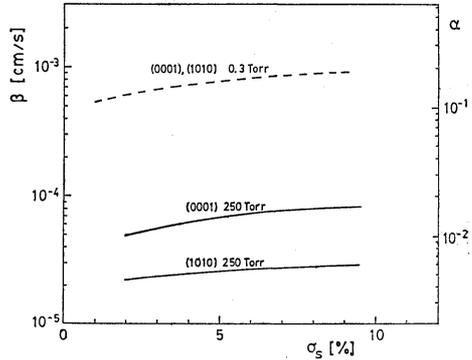
$$\sigma_s = (p_s - p_e(T_s)) / p_e(T_s) \quad (15)$$

雪の結晶成長を扱った従来の多くの理論では、 p_s は T_s に見合う氷の飽和蒸気圧 $p_e(T_s)$ に等しい、すなわち $\sigma_s = 0$ と仮定されてきた。しかしながら、表面カイネティクスを考慮するためには、表面でのわずかな過飽和度 σ_s が重要だということを強調しておきたい。

さて、 P_∞ , T_∞ は、実験条件として与えられるものであるが、 p_s , T_s は未知量である。したがって、これらの値を決定するには、2つの独立な条件、すなわち、結晶表面での熱収支条件と物質収支条件が必要である。ここで、熱収支条件を通じて、成長の素過程(第1章)の1) 拡散過程と3) 熱伝導過程がカップルし、物質収支条件を通じて1) 拡散過程と2) 表面カイネティック過程がカップルする。したがって、これらの過程をセルフ・コンシステントに解くことによって、3つの素過程を同時に考慮した成長速度の式が得られる(Kuroda, 1984)。

$$R = \frac{(v_c p_e(T_\infty) / k T_\infty) \sigma_\infty}{\frac{p_e(T_\infty) v_c}{k T_\infty \beta(\sigma_s)} + \frac{\delta_d}{D} + \left(\frac{\partial p_e}{\partial T} \right) T_\infty \frac{\delta_l v_c}{K k T_\infty}} \quad (16)$$

ここで、文字記号の約束は次のとおりである。 σ_∞ : 遠方での過飽和度 ($[p_\infty - p_e(T_\infty)] / p_e(T_\infty)$)、 D : 気相中の水分子の拡散係数、 δ_d : 拡散層の厚み、 δ_l : 熱拡散層の厚み、 K : 熱伝導度、 l : 単位体積あたりの昇華熱。ま



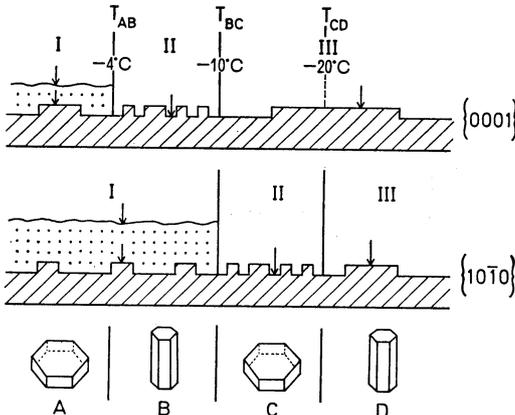
第8図 -30°C , 空気圧 0.3 Torr と 250 Torr で測定された基底面とプリズム面の成長速度 $R_{\text{obs}}(\sigma_\infty)$ と理論式を組み合わせて推定したカイネティック係数 β の表面過飽和度 (σ_s) 依存性 (Kuroda and Gonda, 1984)。

た、カイネティック係数 $\beta(\sigma_s)$ の変数である表面の過飽和度 σ_s は、次式を満足する過飽和度として与えられる。

$$\sigma_s = \sigma_\infty \left\{ 1 + \beta(\sigma_s) \left[\frac{k T_\infty \delta_d}{p_e(T_\infty) D v_c} + \left(\frac{\partial p_e}{\partial T} \right) T_\infty \frac{\delta_l v_c}{p_e(T_\infty) K} \right] \right\}^{-1} \quad (17)$$

(16) 式で注目すべき点は、分子が巨視的な成長の駆動力 σ_∞ に比例し、分母が表面カイネティック過程、拡散過程、熱伝導過程の抵抗の和になっていることである。したがって、これらの抵抗値を推定して、温度 T_∞ , 過飽和度 σ_∞ , 空気圧 p_a などによって指定される任意の成長条件下で、3つの素過程が結晶成長の律速過程として果たす役割を調べることができる。

ところで、結晶成長の実験において直接に測定されるのは、成長速度 $R_{\text{obs}}(\sigma_\infty)$ と巨視的な過飽和度 σ_∞ の関係である。一方、表面カイネティクスについての情報を得るために必要なのは、成長速度 $R_{\text{obs}}(\sigma_s) = \beta(\sigma_s) \sigma_s$ あるいはカイネティック係数 $\beta(\sigma_s)$ の σ_s 依存性である。そこで、Kuroda・Gonda (1984) は、拡散過程と熱伝導過程の抵抗値に推定値を用いて、 $T = -30^\circ\text{C}$, 空気圧 p_a が 0.3 Torr と 250 Torr で測定した (0001) 面と (1010) 面の成長速度 $R_{\text{obs}}(\sigma_\infty)$ の σ_∞ 依存性を解析し、カイネティック係数 $\beta(\sigma_s; T, p_a)$ の性質を調べた(第8図)。その結果、空気圧の増加は、 D を通じて拡散過程を遅くするだけでなく、同一の σ_s に対する $\beta(\sigma_s; T, p_a)$ を小さくすることが見つけられた。しかも、その効果は (0001) 面よりも (1010) 面に対して大きく現



第9図 基底面，プリズム面の成長カイネティクスの組み合わせと晶癖 (Kuroda and Lacmann, 1982).

れた。また，空気圧が0.3 Torr の場合， σ_s が増大すると凝縮係数 α が最大値 2×10^{-1} に達した。

今後，このような解析を，広い温度範囲にわたって行うことによって，温度に依存した種々の表面構造に対応した表面カイネティクスを実験的に確認することが必要である。

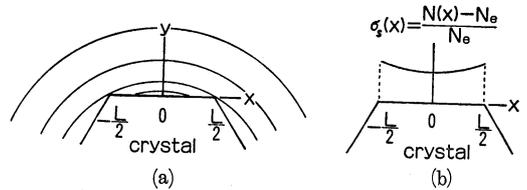
6. 雪結晶の形の変化のしくみ

この章では，これまで議論してきた雪結晶の成長の種々の素過程が，どのように雪の形の変化に関与しているかについて考える。

6.1. 晶癖変化

氷結晶の表面構造と表面カイネティクスは，転移温度 $T_{I/II}$ と $T_{II/III}$ で2度変化する(3章，4章)。また，2つの転移温度はそれぞれ，基底面よりもプリズム面に対して低いと予想される(3章)。その結果，温度の低下と共に，基底面とプリズム面の表面カイネティクスの組み合わせが変わり(第9図)，複雑な晶癖変化を引き起こす，というのが Kuroda・Lacmann (1982) の考えである。

第9図の領域 A ($0^\circ\text{C} > T > -4^\circ\text{C}$) では，両面とも V-QL-S 機構で成長し，QL/S 界面での2次元核生成頻度のより高いプリズム面の成長速度が大きい。そのため，六角板状の結晶が成長する。領域 B ($-4^\circ\text{C} > T > -10^\circ\text{C}$) では，プリズム面が V-QL-S 機構で成長しているのに対して，荒れた ($1 > \theta > 0.02$) 基底面は，成長速度の最も大きい付着成長を行うので，晶癖は六角柱と



第10図 (a) 多面体結晶の周囲の分子の等濃度線。(b) 結晶表面に沿った過飽和度 $\sigma_s(x)$ の不均一 (黒田, 1984 a).

なる。領域 C ($-10^\circ\text{C} > T > -20^\circ\text{C}$) では，プリズム面で付着成長が始まるのに対して，スムーズ面となった基底面は成長速度の遅い2次元核成長を行うので，再び六角板が成長する。領域 D ($T < -20^\circ\text{C}$) では，両面ともスムーズ面になり，通常の2次元核機構で成長する。この場合，2次元核生成のより難しい基底面はプリズム面より成長が遅いので，六角板が予想される。ただし，高過飽和度になれば，基底面上の2次元核生成頻度が急激に上昇し，基底面の成長がプリズム面の成長に追いつく。この時，軸比 l_c/l_a は高々1であるから，表面カイネティクスの考察だけでは，低温で実際に観察される六角柱の晶癖は理解できない。しかしながら，表面カイネティクスによってひとたび $l_c/l_a = 1$ となれば，結晶周囲の拡散場の効果で基底面に形態不安定性が発生し(6.2節)，さや状あるいは針状の結晶として $l_c/l_a > 1$ となる可能性がある (Irisawa, Kuroda and Ookawa, 1983)。

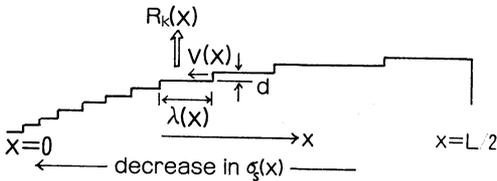
6.2. 形態不安定の発生

第1図に示したように，低過飽和度で安定に保たれていた多面体の形態は，高過飽和度では結晶の角や稜の優先成長によって不安定になる。このような形態不安定の発生には，気相中の水分子の拡散過程と表面での微視的なカイネティック過程が密接に関連している。

有限な大きさの多面体結晶が成長している場合，結晶周囲の拡散場の効果で，結晶表面に沿った過飽和度 σ_s は不均一になる。第10図に定性的に示すように，気相側に一番突き出た結晶の角の過飽和度 $\sigma_s(\pm L/2)$ が表面内で最大で，表面の中央の過飽和度 $\sigma_s(0)$ が最小となる。また，表面に沿った過飽和度の不均一 ($\sigma_s(L/2) - \sigma_s(0)$) は結晶サイズ L と，表面での法線方向の濃度勾配 q に比例する。なぜならば，($\sigma_s(L/2) - \sigma_s(0)$) は表面と交差する等濃度線の数に比例するからである(第10図)。

$$\{\sigma_s(L/2) - \sigma_s(0)\} \propto qL \tag{18}$$

一方，表面カイネティクスの駆動力は表面過飽和度 σ_s であるから， σ_s の不均一が，多面体結晶の形態不安



第11図 ステップ分布の調整による表面過飽和度の不均一の相殺 (黒田, 1984 a).

定を引き起こす因子と言える。ところが、結晶から遠方の過飽和度 σ_∞ が低い場合には、表面過飽和度の不均一にもかかわらず、多面体結晶は巨視的には平面を維持して安定に成長する。その仕掛けを最初に説明したのは Chernov (1974) であった。すなわち、2章の (3) 式をこの問題にあてはめると、カイネティクスから決まる局所的な成長速度 $R_k(x)$ は、着目した場所 x の表面過飽和度 $\sigma_s(x)$ とそのステップ密度 $1/\lambda$ に依存したカイネティック係数 $\beta(x)$ の積で与えられる。

$$R_k(x) = \beta(x)\sigma_s(x) \quad (19)$$

また、(4), (6), (7) 式からわかるように、 β はステップ密度が高い程大きい。したがって、 $\sigma_s(x)$ が減少する表面中央へ向かって、ステップ密度が高くなるようにステップの分布の調整が行われれば、表面全体が共通の速度

$$R_k(x) = R = \text{一定}$$

で成長しうる。ステップ密度の変動による表面の局所的な変動が高々 10^{-2} rad 程度であっても、10%程度の表面過飽和度の不均一を相殺できるので、その場合、巨視的には多面体が維持される。第11図には、具体的なステップ分布の調整の様子が誇張して描かれている。すなわち、 $\sigma_s(x)$ の高い結晶の角で頻ばんに起こる2次元核生成によって供給されたステップが、 $\sigma_s(x)$ の低い表面中央に向かって進むにつれて減速され、ステップ密度を高くするのである。

以上のような Chernov の定性的議論の後、Kuroda・Irisawa・Ookawa (1977) は、溶液から成長する正六面体結晶について、1) 拡散過程、2) 表面カイネティクス、3) 表面上のステップ分布、をセルフ・コンシステントに解いて、多面体が安定に成長している時の成長速度と、微視的に見た結晶表面の形を定量的に求めた。また、このような、多面体を維持する安定成長から、第1図に示した形態不安定の発生へと移り変わる仕組を詳しく検討した。結果を要約すると次のようになる。形態不安定化の因子である表面に沿った過飽和度の不均一

($\sigma_s(L/2) - \sigma_s(0)$) は表面での法線方向の濃度勾配 q に比例する ((18) 式)。また q は成長速度 R と比例関係にあるので、遠方の過飽和度 σ_∞ が大きくなると、 R を通じて ($\sigma_s(L/2) - \sigma_s(0)$) が増加する。一方、ステップ密度の調整によるカイネティック係数 $\beta(x)$ の増大には上限がある ((4), (6)', (7) 式)。したがって、 σ_∞ が大きくなり過ぎると、ステップ分布の調整によって表面過飽和度の不均一が相殺しきれなくなり、結晶の角が表面の中央に対して相対的に突出してくるのである。このような正六面体結晶の形態不安定が発生する限界の条件は、 σ_∞ だけでなく、結晶の辺の長さ L にも依存する。

最近、Irisawa et al (1983) は、正六面体結晶に用いた手法を雪の結晶に拡張して、基底面、プリズム面のどちらで最初に不安定性が発生するか、またそれを決める条件は何であるかを求めた。たとえば、両面の成長速度比が軸比 l_c/l_a に等しい時は、 $l_c/l_a > 0.9$ ならば基底面で、 $l_c/l_a < 0.7$ ならばプリズム面で先に不安定性が発生することが示された (第1図)。その結果は、Gonda・Koike (1983) の実験と良い一致を示している。

なお、形態不安定の発生後の雪の外形の3次元的な構造については、Frank (1974, 1982) による定性的な議論があるだけで、定量的な検討が今後の課題として残されている。

また、Komabayashi (1972, 1974) は、1) 結晶は拡散過程で成長する、2) 結晶表面においては平衡条件が成立している ($\sigma_s = 0$)、3) ただし、表面エネルギー密度 $\gamma(\theta)$ の異方性を通じて、結晶表面の局所的な飽和蒸気圧は、表面の曲率と結晶学的方位 θ に依存する、という条件の下で、雪の形の時間発展を調べている。この理論で考慮された、 $\gamma(\theta)$ の異方性を通じて、曲率を持った表面の飽和蒸気圧が表面の方位にも依存するという効果は、気相成長の表面カイネティクスにおいても、今後、検討する価値のあるものである。ただし、駒林理論自体は、2~4章で取り上げた気相成長の表面カイネティクスを考慮していないので、むしろ、過冷却水から成長する氷結晶の形 (Arakawa and Higuchi, 1952) のシミュレーションとして直接的に意義があると考えられる。

7. おわりに

本稿では、雪の結晶の形が、成長条件に応じて敏感に変化する仕組みについて、結晶表面の構造と微視的な成長カイネティクス、また、結晶周囲の拡散場の問題に立戻って考察した。このような、結晶成長の立場から雪結

晶の形を追求する理論研究は、まだ少なく、形の問題が内在する複雑な本質の一端が理解されたに過ぎない。今後、雪結晶の成長機構と形に関する実験、理論両面からの研究が相補的に発展することは、雲物理学における基礎的問題の理解に少なからず寄与するものと考えられる。

このたび、思いがけずも、雪結晶の成長に関する研究に対して、実験の権田氏と共に日本気象学会賞を頂きましたことに、深く感謝致します。これまでに行ってきた理論研究の成果は、多くの方々との議論や共同研究の中で生まれてきたものであります。特に、北海道大学 小林禎作教授、古川義純氏、東京理科大学 権田武彦氏、学習院大学 大川章哉教授、入沢寿美氏、東北大学 山本正樹氏、Braunschweig 工科大学 R. Lacmann 教授には、数々の有益な御助言や御協力を賜りました。ここに、心から御礼を申し上げます。

文 献

- Aufm Kampe, H.J., H.K. Weickmann and J.J. Kelly, 1951: The influence of temperature on the shape of ice crystals growing at water saturation, *J. Met.*, **8**, 168-174.
- Arakawa, K. and K. Higuchi, 1952: Studies on the freezing of water, *J. Fac. Science, Hokkaido Univ, Ser.*, **2**, 4, 201-208.
- Burton, W.K., N. Cabrera and F.C. Frank, 1951: The growth of crystals and structure of their surfaces, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243**, 299-358.
- Chernov, A.A., 1974: Stability of faceted shapes, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 11-31.
- De Haan, S.W.H., V.J.A. Meeussen, B.P. Veltman, P. Bennema, C. van Leeuwen and G.H. Gilmer, 1974: Simulation of crystal growth with a special purpose computer, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 491-494.
- Fletcher, N.H., 1962: Surface structure of water and ice, *Phil. Mag.*, **7**, 255-269.
- , 1968: Surface structure of water and ice II, *Phil. Mag.*, **18**, 1287-1300.
- Frank, F.C., 1949: The influence of dislocations on crystal growth, *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 48-54.
- Frank, F.C., 1974: Japanese work on snow crystals, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 3-5.
- , 1982: Snow crystals, *Contemp. Phys.*, **23**, 3-22.
- 古川義純, 山本正樹, 黒田登志雄, 1984: 偏光解析法による氷表面の疑似液体層の研究, 日本気象学会昭和59年春季大会予稿集, 174.
- Gonda, T. and T. Koike, 1983: Growth mechanisms of single ice crystals growing at low temperature and their morphological stability, *J. Crystal Growth*, **65**, 36-42.
- 権田武彦, 1985: 雪結晶の成長形に関する実験的研究, *天気*, **32**, 101-108.
- Hallett, J. and B.J. Mason, 1958: The influence of temperature and supersaturation on the habit of ice crystals grown from the vapour, *Proc. Roy. Soc.*, **A247**, 440-453.
- Hirth, J.P. and G.M. Pound, 1963: Condensation and evaporation, Pergamon Press, 77-84.
- Hobbs, P.V. and W.D. Scott, 1965: A theoretical study of the variation of ice crystal habit with temperature, *J. Geophys. Res.*, **70**, 5025-5034.
- Irisawa, T., T. Kuroda and A. Ookawa, 1983: Growth of hexagonal crystal from vapour and its morphological stability, Presented at 7th Intern. Conf. Crystal Growth in Stuttgart, Sept., to be published in *J. Crystal Growth*.
- Kuroda, T., T. Irisawa and A. Ookawa, 1977: Growth of polyhedral crystal from solution and its morphological stability, *J. Crystal Growth*, **42**, 41-46.
- , 1982: Growth kinetics of ice single crystal from the vapour phase and variation of its growth forms, *J. Meteor. Soc. Japan*, **60**, 520-534.
- , and R. Lacmann, 1982: Growth kinetics of ice from vapour phase and its growth forms, *J. Crystal Growth*, **56**, 189-205.
- , 1984: Rate determining processes of growth of ice crystals from the vapour phase, I. Theoretical consideration, *J. Meteor. Soc. Japan*, **62**, 552-562.
- , and T. Gonda, 1984: Rate determining processes of ice crystal from the vapour phase, II. Investigation of surface kinetic process, *J. Meteor. Soc. Japan*, **62**, 563-572.
- 黒田登志雄, 1984 a: 雪の結晶成長と成長形, 日本物理学会誌, **39**, 772-778.
- , 1984 b: 結晶の成長機構と形—その4—, 固体物理, **19**, 683-691.
- , 1984 c: 結晶は生きている, サイエンス社.
- Kobayashi, T., 1957: Experimental researches on the snow crystal habit and growth by means of diffusion cloud chamber, *J. Meteor. Soc. Japan*, **75** th Ann. Vol., 38-47.
- , 1961: The growth of snow crystals at low supersaturations, *Phil. Mag.*, **6**, 1363-1370.
- Komabayashi, M., 1972: Two dimensional computation of shape of anisotropic ice crystal growing in air, *J. Recherches Atm.*, **6**, 307-

328.
 駒林 誠, 1974: 雪結晶の形を表現する微分方程式, 気象研究ノート, 123, 119-155.
 Lacmann, R. and I.N. Stranski, 1972: The growth of snow crystals, *J. Crystal Growth*, 13/14 236-240.
 Lamb, D. and W.D. Scott, 1974: The mechanism of ice crystal growth and habit formation, *J. Atm. Sci.* 31, 570-580.
 Mason, B.J., 1953: The growth of ice crystals in a supercooled water cloud, *Quart. J.R. Met. Soc.*, 79, 104-111.
 ———, and G.W. Bryant and A.P. Van den Heuvel, 1963: The growth of habits and surface structure of ice crystals, *Phil. Mag.*, 8, 505-526.
 Nakaya, U., 1951: The formation of ice crystals, *Compendium Meteor.*, Amer. Meteor. Soc. Boston, 207-220.
 ———, 1954: Snow crystals—natural and artificial, Harvard Univ. Press.
 Yamamoto, M., Y. Furukawa and T. Kuroda, 1984: Ellipsometric study of the quasi-liquid layer at the surface of the negative crystal of ice, Presented at 13 th Congr. Intern. Comm., Optics in Sapporo, August.

日本気象学会誌 気象集誌

第II輯 第62巻 第5号 1984年10月

- 山形俊男・林 良一: 熱帯の30~50日振動の簡単な診断モデル
 J. Egger: 大規模山岐近傍の流れのモデル相互比較
 S.J. Chen・L. Dell'Osso: 東アジアモンスーン地域の heavy rainfall vortex の数値予報
 S.M. Lubis・村上多喜雄: 1978~1979年南半球夏季モンスーン期における水蒸気収支
 D.L. Cadet・S.H. Houston: 1979年夏期のアフリカ, 東部および中部大西洋上の可降水量
 P. Singh・T.S. Verma・N.C. Varshneya: 対流雷雲中の電荷生成におけるコロナ空間電荷の役割
 T. Husain・M.A. Ukayli・H.U. Khan: 情報理論によるサウジアラビアの気象観測網の評価

要報と質疑

- 松田佳久: 遠心力バランスした傾圧流の安定性に関する予備的研究
 岩谷祥美: 広帯域連続スペクトルをもつ変動の最大エントロピー法によるスペクトル解析について
 木村忠志・梶川正弘: 凍雨の一観測

日本気象学会誌 気象集誌

第II輯 第62巻 第6号 1984年12月

- 和方吉信・瓜生道也: 連続成層流体内の強制傾圧波の非線型的振舞
 山岬正紀: 鉛直シアー流中の対流雲群と“CISK” — 偏東風波動とスクールラインへの適用
 大河内康正・和方吉信: 九州地方の海陸風における地形効果の数値シミュレーション
 二宮洸三: 夏期北半球の顕著な亜熱帯前線としての梅雨前線の特徴
 村上多喜雄・黄 文根: 1979年夏における揚子江流域での雨の変動とチベット高原の影響
 川村隆一: 北太平洋における海面水温アノマリーパターンと北半球冬季の大気循環との関係
 上田 博・八木鶴平: 北海道釧路市における都市域での海霧の特性

要報と質疑

- J.T. Schaefer・C.A. Doswell III: トルネード発生日の総観場の EOF 解析