雪結晶の成長カイネティクスおよび晶癖変化

北大・低温科学研究所 黒田登志雄

Toshio KURODA : Growth Kinetics of Ice from Vapour Phase and Its Habit Change

A new interpretation on habits of ice growing from vapour is proposed. The primary habits of ice alternate three times (plates $\rightarrow -4^{\circ}\text{C} \rightarrow$ columns $\rightarrow -10^{\circ}\text{C} \rightarrow$ plates $\rightarrow$ from -20°C to $-35^{\circ}\text{C} \rightarrow$ columns) with decreasing temperature.

The theory is based on a viewpoint that the surface of ice just below 0°C is covered with a quasi liquid layer, whose depth or coverage ϑ decreases with decreasing temperature, and then the growth mechanism of a surface changes also as followings: a) Vapour-Quasi Liquid-Solid-Mechanism ($\vartheta > 1$), b) Adhesive Growth on the surface with strong eigen adsorption by water molecules ($0.01 < \vartheta < 1$), and c) Two-Dimensional Nucleation Growth on the surface with little eigen adsorption ($\vartheta < 0.01$). As the change in surface structure as well as growth mechanism depend on surface orientation, the complicated habits change is caused mainly by the combination of growth mechanism of each surface, i. e. basal $\{0001\}$ -and prism $\{10\bar{1}0\}$ -surface. [J. Cryst. Soc. Japan 22, 406 (1980)].

1. 序

われわれにとって最も身近な結晶の一つである雪結晶の形は温度、過飽和度などの成長条件に応じて多種多様に変化する。中谷^{1,2)}による人工雪の研究に端を発する雪結晶と成長条件の関係を求める実験はこれまでに気象学、雲物理学の分野において多数なされ、成果を上げている。しかしながら雪結晶の微視的な成長機構、すなわち水蒸気分子が氷結晶表面で結晶相に組み込まれていく過程（界面成長カイネティクス）、また結晶の晶癖を決める成長カイネティクスの異方性などについての理解は極めて遅れている。

ところで、雪結晶の成長を考える際には、寒い冬に降る雪結晶の温度が実は氷結晶にとっては非常に高温であるということに注意しなければならない。例えば -15°C では雪結晶の形としてなじみ深い樹枝状結晶が見られるが、この温度は氷結晶の融点 273°K の実に 94.5% にあたる高温である。このような高温の氷結晶表面の構造を他の物質の通常の蒸気相成長の際に仮定するような分子的尺度で見て平らな特異面 (singular interface) であると決めつけることはできない。結晶表面は分子的尺度で見て荒れている、あるいは融点直下では何分子層もの厚みにわたって構造の乱れた疑似液体相でおおわれている可能性がある。したがって、そのような場合の成長カイネティクスも新たに検討しなければならない。また、雪結晶の基本型をつくる基底 ($\{0001\}$) 面とプリズム ($\{10\bar{1}0\}$) 面による違いも問題となる。

本稿では氷結晶表面の構造および成長カイネティクスの温度依存性、結晶方位依存性に着

目し、雪結晶の成長形の問題の中で特に晶癖変化の解釈を試みる。式の導出など詳細については原論文^{3,4)}を御覧戴きたい。

2. 雪結晶の成長形

中谷⁵⁾, Hallett and Mason⁶⁾, 小林^{7,8)}による単結晶雪の成長形の実験結果は小林によって一つのダイアグラム (第1図) にまとめられた⁸⁾。横軸は結晶化温度、縦軸は氷に対する水蒸気の過飽和量 $\Delta\rho$ [g/m³] を表わす。 $\Delta\rho$ と蒸気圧で測った絶対的過飽和度 $\Delta p = p - p_i$ [Torr] の間には Δp [Torr] = $(T/288) \Delta\rho$ [g/m³] の関係がある。ここで p は実際の水蒸気圧, p_i は氷の平衡蒸気圧, T は絶対温度である。このダイアグラムは複雑に見える雪結晶の成長形の変化が、晶癖変化と多面体を構成する結晶表面の安定性の問題に分けられることを示している。雪結晶の基本型は基底面すなわち {0001} 面とプリズム面すなわち {10 $\bar{1}$ 0} 面で囲まれた多面体である (第2図) が、0°C から -4°C の温度では第2図に示す軸比 c/a が1より小さな六角板状に成長し、-4°C から -10°C までは $c/a > 1$ 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。このように多面体を構成する結晶面の組み合わせは変わらずに面の相対的大きさの変化によって生ずる外形変化は晶癖変化と呼ばれる。この晶癖変化の仕組みを本稿でとりあげる。

第1図 単結晶雪の成長形と成長条件の関係を示す小林ダイアグラム⁸⁾

第2図 雪結晶の基本型 (a) と晶癖 (b)

低過飽和度状態では雪結晶は上述の多面体成長を行なうが、過飽和度の増大に伴って結晶の稜や角が優先的に伸び始め、多面体が維持できなくなり骸晶、針状結晶、樹枝状結晶などが出現する。多面体結晶の界面安定性* の問題は界面に沿っての過飽和度の不均一に関連した興味ある問題で、Frank^{9,10)}によって定性的な議論がなされている。なお溶液成長における同問題は Chernov¹¹⁾, 黒田ら^{12,13)}によって定量的に扱われている。

ところで、天然に見られる雪には単結晶よりもむしろ多結晶が多い。しかも多結晶といっても隣り合う単結晶間の方位はでたらめでなく、特定な方位関係にあることが多い^{16,17,18)}。小林ら^{19,20,21)}はそのような構造を持った多結晶雪の発生機構を立方晶構造を持った核の発生とそれに伴う CSL (Coincidence Site Lattice) 境界構造から論じている。

3. 疑似液体層および表面構造の温度依存性と面方位依存性

* 金属の固液界面のように異方性の少ない界面の形態安定性については Sekerka^{14,15)} の理論があるが、そこで問題とする界面の不安定化、安定化の原因は異方性の強い雪結晶の場合のものとは違う。

130年前, M. Faraday によって提案された氷結晶表面上の疑似液体層の仮説は, 理論的には Weyl²²⁾, Fletcher^{23, 24)} によって検討された. また, 実験的にも近年 NMR²⁵⁾, 電気伝導度測定^{26, 27)}, 偏光解析²⁸⁾ によって融点近傍の高温の水結晶表面に液体に似た乱れた構造を持った層が存在することが確かめられている.

雪結晶の晶癖変化の考察には疑似液体層の厚みの温度依存性ばかりでなく, 基底面とプリズム面の違いが必要となる. そこで, 現象論的なりあつかいではあるが結晶方位依存性を考慮した Lacmann-Stranski モデル²⁹⁾を用いて疑似液体層の熱力学的性質ならびに結晶面構造を考える.

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, 氷結晶表面の水によるぬれ易さを表わすパラメータ $\Delta\sigma_\infty$ は後で示すように正になる.

$$\Delta\sigma_\infty = \sigma_I - \{\sigma_w + \sigma_{I/w}\} > 0 \quad (1)$$

ここで σ_I , σ_w , $\sigma_{I/w}$ はそれぞれ, 蒸気-氷結晶, 蒸気-水, 氷-水の間の界面張力, すなわち界面自由エネルギーを表わす. したがって液相のバルク自由エネルギーの不利と界面自由エネルギー低下の両傾向の兼ね合いから氷結晶, 疑似液体層が平衡状態になる疑似液体層の厚み δ_{eq} が決まる^{3, 4, 29)}.

$$\delta_{eq} = -A + \left[\frac{nA^n \Delta\sigma_\infty V_m}{kT \ln(P_w/P_I)} \right]^{\frac{1}{n+1}} \quad (2)$$

$$= -A + \left[\frac{nA^n \Delta\sigma_\infty V_m}{Q_m \Delta T} \right]^{\frac{1}{n+1}} \quad (2')$$

n , A は水分子間の相互作用に関連したパラメータ, k はボルツマン定数, V_m は分子体積, T_m は氷の融点, Q_m は1分子あたりの融解熱, ΔT は過冷却度 ($T_m - T$) である.

第3図は δ_{eq} の温度依存性を示す. 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_{ca} で一分子相の厚みになる. 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_{ca} までは氷結晶表面は疑似液体層でおおわれる (第4図 a)).

第3図 疑似液体層の平衡厚み δ_{eq} の温度依存性と結晶方位依存性

第4図 温度に依存した表面構造と成長カイネティクスの変化. a) V-Q-L-S 機構, b) 付着成長, c) 二次元核成長

T_{ca} 以下の温度では $\vartheta < 1$ の水分子吸着が起こり、表面は分子的尺度で見て凹凸の多い荒れた面になると予測される (第4図 b)). 更に温度が低下して次の臨界温度 T_{cb} 以下になって初めて吸着水分子数が非常に僅かな (例えば $\vartheta < 0.01$) 分子的尺度で見て平坦な裸の特異面が現われる (第4図 c)).

ここで δ_{eq} の結晶方位依存性を考える. (2) 式によればぬれ易さのパラメータ $\Delta\sigma_\infty$ が大きい程 δ_{eq} も大きい. また $\Delta\sigma_\infty = \sigma_I - \{\sigma_w + \sigma_{I/w}\}$ は σ_I と $\sigma_{I/w}$ を通じて面方位に依存する. 結晶表面で切られた水素結合の数と昇華熱 $Q_{sub} = 676 \text{ cal/g} = 8.5 \times 10^{-13} \text{ erg/分子}$ を用いて概算すると $\sigma_I(0001) = 121 \text{ erg/cm}^2$, $\sigma_I(10\bar{1}0) = 128 \text{ erg/cm}^2$ が得られる. また $\sigma_{I/w}$ は σ_I に比例し, その比例係数が融解熱 $Q_m = 80 \text{ cal/g} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ erg/分子}$ と昇華熱 Q_{sub} の比に等しいと仮定すると, $\sigma_{I/w}(0001) = 14 \text{ erg/cm}^2$, $\sigma_{I/w}(10\bar{1}0) = 15 \text{ erg/cm}^2$ となる. また σ_w の実験値は 0°C で 76 erg/cm^2 である. それらの数値から $\Delta\sigma_\infty(0001) = 31 \text{ erg/cm}^2$, $\Delta\sigma_\infty(10\bar{1}0) = 37 \text{ erg/cm}^2$ が得られる. 以上の粗い計算では $\Delta\sigma_\infty$ の絶対値については多くは言えないが

$$\Delta\sigma_\infty(0001) < \Delta\sigma_\infty(10\bar{1}0)$$

の関係は確かである. したがって $\Delta\sigma_\infty$ の大きな $\{10\bar{1}0\}$ 面上の疑似液体層の δ_{eq} は同一温度の $\{0001\}$ 面の δ_{eq} よりも大きい (第3図). また $\{10\bar{1}0\}$ 面上の疑似液体層はより低温まで残る ($T_{ca}(0001) > T_{ca}(10\bar{1}0)$). 第3図の δ_{eq} の計算の際には次の数値を用いた. $\Delta\sigma_\infty(0001) = 10 \text{ erg/cm}^2$, $\Delta\sigma_\infty(10\bar{1}0) = 25 \text{ erg/cm}^2$, $n = 2$, $A = 1.5 \text{ \AA}$.

第5図は厚み δ の疑似液体層の平衡蒸気圧 $P(\delta)$;

$$\ln\left(\frac{P(\delta)}{P_w}\right) = -\frac{V_m}{kT} \frac{nA^n \Delta\sigma_\infty}{(A+\delta)^{n+1}} \quad (3)$$

を示す. $P(\delta)$ は δ の増加関数で $\delta = \delta_{eq}$ で $P(\delta) = P_I$, $\delta = \infty$ で $P(\delta) = P_w$ となる. したがって疑似液体層から氷結晶への相転移の駆動力である疑似液体層の水に対する化学ポテンシャル $\Delta\mu(\delta) = kT \ln(P(\delta)/P_I)$ も δ の増加関数となる (第6図). $\delta = \delta_{eq}$ で $\Delta\mu(\delta) = 0$, $\delta = \infty$ で $\Delta\mu(\delta)$ は氷に対する水の化学ポテンシャル $\Delta\mu_{I/w} = kT \ln(P_w/P_I)$ に等しくなる.

第5図 厚み δ の疑似液体層の平衡蒸気圧 $P(\delta)$

第6図 厚み δ の疑似液体層の水に対する化学ポテンシャル $\Delta\mu(\delta)$

4. 雪結晶の界面成長カイネティクス

結晶化温度の低下にしたがって前章で述べた表面構造の変化がおこるので, 界面成長カイネティクスも次の様になると予想される.

- 気相 (V) - 疑似液体 (QL) - 固相 (S) 機構 ($0^\circ\text{C} > T > T_{ca}$; $\vartheta > 1$),
- 水分子が強く吸着した荒れた表面の付着成長 ($T_{ca} > T > T_{cb}$; $1 > \vartheta > 0.01$),
- 吸着水分子数が僅かな平坦な特異面の二次元核成長 ($T < T_{cb}$; $\vartheta < 0.01$).

4.1 V-QL-S 機構 ($0^\circ\text{C} > T > T_{ca}$; $\vartheta > 1$)

一分子層以上の厚みの疑似液体層におおわれた氷結晶表面は次の二つの相転移過程を経て

成長する²⁹⁾。まず水蒸気分子は液体層に速度 R_1 で凝縮し、ついで液体層と氷結晶の界面で速度 R_2 の結晶化が起こる (第4図a))。

$R_1(\delta)$ は Hertz-Knudsen の式

$$R_1 = \frac{[P - P(\delta)]V_m}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (4)$$

で表わされる。 m は分子質量である。疑似液体層の平衡蒸気圧 $P(\delta)$ は δ の増加関数であるから (第5図), R_1 は δ の減少関数となる (第7図)。

ところで、雪結晶すなわち気相から成長する氷結晶の完全性は高く、らせん転位を含まないと仮定すると、疑似液体層と氷の間の界面での結晶化はそこでの二次元核形成によってになられる。したがって $R_2(\delta)$ は二次元核形成による氷の融液成長速度の式の中の駆動力 $\Delta\mu_{w/l} = kT \ln(P_w/P_l) = (Q_m/T_m)\Delta T$ を $\Delta\mu(\delta) = kT \ln(P(\delta)/P_l)$ で置き換えたものとなる^{3,4)}。 $\Delta\mu(\delta)$ は δ の増加関数である (第6図) から $R_2(\delta)$ は δ の増加関数となる (第7図)。

第7図 V-QL-S機構による定常状態における成長速度 R_{st} と厚み δ_{st} の決まり方

V-QL-S機構による定常状態の成長速度 $R_{st}(T, \Delta P)$ と疑似液体層の厚み δ_{st} は次の条件から決定される (第7図)。

$$R_1(\delta_{st}(T), P) = R_2(\delta_{st}(T)) = R_{st}(T, \Delta P) \quad (5)$$

V-QL-S機構の異方性は R_2 と関連した二次元核形成の自由エネルギー ΔG の異方性から決まる。第一近接分子間の結合エネルギーから求めた二次元核のふちのエネルギー不利 γ を用いた計算³⁾ から、表面エネルギーが最小の基底面上の二次元核形成自由エネルギー $\Delta G(0001)$ は表面エネルギーのより高いプリズム面上の $\Delta G(10\bar{1}0)$ よりも大きいことが示される。

$\Delta G(0001) > \Delta G(10\bar{1}0)$ の関係は疑似液体層と氷結晶との界面においても、また蒸気相と直接に接した裸の平らな結晶表面においても成立する。ただし、前者のふちのエネルギー不利 γ_{gl} は水/氷界面のそれと同じく後者の場合の γ よりも一桁以上小さい。したがって、融点直下の高温度では、裸の平坦な特異面では二次元核形成が全く起らないような低過飽和度 (例えば相対的過飽和度 $\Delta P/P_l$ が10%以下) での二次元核成長が可能である。

4.2 付着成長 ($T_{ca} > T > T_{cb}$; $1 > \vartheta > 0.01$)

水分子が強く吸着した ($1 > \vartheta > 0.01$) 表面は分子的尺度で見て凹凸が多い荒れた面となるので (第4図b)), 気相から表面に到達した水分子は界面上いたるところで容易に結晶相に組み込まれる。このような付着成長 (Adhesive Growth) の成長速度 R^{adh} は Hertz-Knudsen の式 (4) の $P(\delta)$ を氷の平衡蒸気圧 P_l で置き換えたもので与えられる。 R^{adh} は他の成長カインेटクスと比べて最も大きい ($R^{adh} = R_{max}$)。

4.3 二次元核成長 ($T < T_{cb}$; $\vartheta < 0.01$)

T_{cb} 以下の温度では水分子による被覆率が非常に僅かな ($\vartheta < 0.01$) 平らな特異面が現われ、

通常の二次元核形成による成長が起こる (第4図c)). 良く知られているようにこの機構による成長速度 R^{Nucl} は相対的過飽和度 $\Delta P/P_I$ の急激な増加関数である.

V-QL-S 機構のところで述べたように, プリズム面上での二次元核形成の方が基底面上よりも容易なので, プリズム面の成長速度 $R^{\text{Nucl}}(10\bar{1}0)$ の方が基底面の成長速度 $R^{\text{Nucl}}(0001)$ よりも大きくなる. ただし, 厳密に言うと, 過飽和度の上昇に伴って二次元核形成頻度が大きくなり, 二次元核密度が増して二次元核同志による水分子の奪い合いが始まると成長速度の異方性は少なくなり $R^{\text{Nucl}}(0001) \simeq R^{\text{Nucl}}(10\bar{1}0)$ となる. したがって, 両面共に裸の特異面であれば界面成長カイネティクスから期待される晶癖は $c/a \leq 1$ の六角板となる.

5. 雪結晶の晶癖変化の仕組み

5.1 界面成長カイネティクスから決まる晶癖変化

雪結晶の晶癖変化は主として, 前章で記述した三つの界面成長カイネティクスの変化が基底面とプリズム面で異なった温度で起こることに原因があると考えられる.

両面のぬれのパラメータ $\Delta\sigma_\infty$ の関係 $\Delta\sigma_\infty(0001) < \Delta\sigma_\infty(10\bar{1}0)$ から表面構造変化の臨界温度 T_{ca} , T_{cb} の結晶方位依存性は

$$T_{ca}(0001) > T_{ca}(10\bar{1}0), \quad T_{cb}(0001) > T_{cb}(10\bar{1}0)$$

と予想される. この関係を満たし, かつ晶癖変化を全体として矛盾なく理解するために

$$T_{ca}(0001) = -4^\circ\text{C}, \quad T_{ca}(10\bar{1}0) = -10^\circ\text{C}$$

$$T_{cb}(0001) = -10^\circ\text{C}, \quad T_{cb}(10\bar{1}0) = -20^\circ\text{C}$$

であるとする (第3図).

ここで基底面とプリズム面の成長カイネティクスの組み合わせに着目すると, 温度領域が四つに分割される (第1表).

第1表 {0001} 面と {10 $\bar{1}$ 0} 面の成長カイネティクスの組み合わせ, および成長カイネティクスから期待される晶癖 c/a

温 度 領 域	結 晶 表 面		$\frac{c}{a} \simeq \frac{R(0001)}{R(10\bar{1}0)}$
	{0001}	{10 $\bar{1}$ 0}	
i) $0^\circ\text{C} > T > -4^\circ\text{C}$	V-QL-S機構 ($g > 1$)	V-QL-S機構 ($g > 1$)	< 1
ii) $-4^\circ\text{C} > T > -10^\circ\text{C}$	付 着 成 長 ($1 > g > 0.01$)		> 1
iii) $-10^\circ\text{C} > T > -20^\circ\text{C}$	二次元核成長 ($g < 0.01$)	付 着 成 長 ($1 > g > 0.01$)	< 1
iv) $T < -20^\circ\text{C}$		二次元核成長 ($g < 0.01$)	≤ 1

各温度領域において各々の面が第1表に示される成長カイネティクスによって成長するとして, 水飽和 ($P = P_w$) の条件下での成長速度を求めた結果が第8図に示されている. 計算に用いた成長速度の式および数値については文献 3), 4) を参照して戴きたい. 実線は基底面の成長速度 $R(0001)$, 点線はプリズム面の成長速度 $R(10\bar{1}0)$ を表わす. R_{st} は V-QL-S 機構による定常状態の成長速度, R^{Adh} は付着成長による成長速度, R^{Nucl} は裸の特異面の二次元核成長による成長速度である. また R^{Adh} は鎖線で示す最高成長速度と等しい. 水飽和

第8図 水飽和における基底面の成長速度 $R(0001)$ (実線) とプリズム面の成長速度 $R(10\bar{1}0)$ (点線) の温度依存性。 R_{st} , R^{adh} , R^{nucl} はそれぞれ $V-QL-S$ 機構、付着成長、二次元核成長による成長速度を意味する。 R_{max} (鎖線) は結晶表面のいたるところで水分子が結晶相に組み込まれるとした時の最高成長速度で $R^{adh} = R_{max}$ である

第9図 $\Delta P = \text{一定}$, あるいは水飽和 ($P = P_w$) の場合の相対的過飽和度 $\Delta P/P_1$ の温度依存性 (実線の曲線と左の縦軸), と水飽和における絶対的過飽和度 ΔP の温度依存性 (点線と右の縦軸)

($P = P_w$) の条件下では絶対的過飽和度 $\Delta P = P_w - P_1$ が温度の低下に伴って極大を通過する (第9図) ので $R_{max} = \Delta P V_m / (2\pi m k T)^{1/2}$ も極大を持つ。

領域 i ($0^\circ\text{C} > T > -4^\circ\text{C}$) では両面とも $V-QL-S$ 機構で成長するので、疑似液体層と氷結晶との界面での二次元核形成の容易なプリズム面の成長が速く晶癖は $c/a = R_{st}(0001)/R_{st}(10\bar{1}0) < 1$ の六角板となる。

領域 ii ($-4^\circ\text{C} > T > -10^\circ\text{C}$) では、プリズム面は $V-QL-S$ 機構で成長しているのに対して、強い水分子吸着 ($1 > \theta > 0.01$) によって荒れた基底面は三つのカINETIXスの内で最も成長速度の大きい付着成長を行なうので $c/a = R^{adh}(0001)/R_{st}(10\bar{1}0) > 1$ の六角柱が現われる。

領域 iii ($-10^\circ\text{C} > T > -20^\circ\text{C}$) ではプリズム面の付着成長が始まるのに対して、裸の特異面となった基底面は二次元核形成の困難により成長ができず $c/a = R^{nucl}(0001)/R^{adh}(10\bar{1}0) < 1$ の六角板が成長する。

領域 iv ($T < -20^\circ\text{C}$) では両面とも裸の特異面となり、通常の二次元核形成による成長を行なう。水飽和の条件下で、相対的過飽和度 $\Delta P/P_1$ は温度の低下と共に増大する (第9図) ので R^{nucl} は温度が下がるにつれて指数関数的に増大する。しかしながら二次元核の密度が増して二次元核同志による水分子の奪い合いが始まると二次元核のふちの移動速度が小さくなるので R^{nucl} は R_{max} を越えられない。また、基底面上での二次元核形成はプリズム面上よりも困難なので、 $R^{nucl}(0001)$ はより低温 (約 -32°C) で R_{max} に達する (第8図)。この時 $R^{nucl}(0001) = R^{nucl}(10\bar{1}0) = R_{max}$ となる。したがって界面成長カINETIXスだけから考察する限り、 -20°C 以下での晶癖は六角板か、軸比 c/a が高々 1 の厚角板となり、実際

に観察されている六角柱の出現は理解できない．この矛盾は成長中の雪結晶のまわりの水分子の拡散場を考えることによって初めて解決される．

5.2 晶癖に及ぼす拡散場の影響

これまでの議論では空気中の水分子の拡散過程が無視されている．しかしながら，相対的過飽和度 $\Delta P/P_I$ が高く二次元核形成が容易に行なわれる場合には，結晶表面での水分子の取り込み量が多いので拡散による表面への水分子の補給量が成長速度に影響を及ぼす．すなわち，拡散が律速過程として重要になってくる．この場合，拡散場の形状効果によって成長速度の異方性，したがって晶癖に影響を受ける．

領域 iv において，温度が十分低く（第9図から $\Delta P/P_I$ が大）基底面の二次元核成長がプリズム面の二次元核成長に追いつき c/a がほぼ1になる場合の分子補給を考える．第10図に示すように，水分子は基底面には三次元的に流れ込むのに対して，プリズム面には二次元的にしかやってこれないので，基底面への拡散流はプリズム面への拡散流よりも大きいと予想できる．したがって領域 iv において温度が低下して $\Delta P/P_I$ が大きくなって，二次元核形成による基底面の成長がプリズム面の成長に追いつきさえすれば，拡散効果によって次第に c 軸が伸び $c/a > 1$ の六角柱が成長すると期待される．この六角板から六角柱への第三転換温度 T_3 (ΔP) は $\Delta P = \text{const}$ あるいは水飽和の条件下で $R^{\text{NucI}}(0001) = R^{\text{NucI}}(10\bar{1}0) = R_{\text{max}}$ を満たす温度の軌跡として求められる．このようにして求められた $T_3(\Delta P)$ が第11図に示されている．

$c/a \sim 1$

第10図 晶癖に及ぼす拡散効果

領域 iv に限らず高過飽和度条件下であれば他の領域でも拡散効果は問題となり，それは c/a が1から大きくずれた極端な晶癖をもたらす^{3, 4, 30, 31, 32)}．

6. 討 論

第11図は以上の考察から得られた晶癖と成長条件の関係を示す理論ダイアグラムである．六角板から六角柱への第一転換温度 $T_1 = -4^\circ\text{C}$ は基底面から疑似液体層が消え，被覆率が $1 > \vartheta > 0.01$ の荒れた面の付着成長が始まる温度 $T_{ca}(0001)$ である．また六角柱から六角板への第二転換温度 $T_2 = -10^\circ\text{C}$ は基底面上の水分子吸着が非常に僅か ($\vartheta < 0.01$) になり，通常の特異面の二次元核成長が始まる温度 $T_{cb}(0001)$ であると同時に，プリズム面から疑似液体層が消え付着成長が起こる温度 $T_{ca}(10\bar{1}0)$ である．したがって T_1, T_2 共に氷結晶表面の構造変化の起こる温度であるからそれらは過飽和度には依存しない．事実，実験的にも T_1, T_2 における晶癖変化は 1°C の温度幅の中で起きている⁸⁾．最近の偏光解析を用いた実験²⁸⁾によれば，プリズム面上の疑似液体層の厚みは -2°C で $100\text{\AA}$ ， -10°C で単分子層の厚み ($T_{ca}(10\bar{1}0) = -10^\circ\text{C}$) であった．また基底面については -2°C でもはや疑似液体層は存在しなかった．これらの結果は定性的にはここでの予想と一致する．

第11図 雪結晶の晶癖と成長条件の関係を示す理論ダイアグラム

他方、六角板から六角柱への第三転換温度 T_3 は基底面の二次元核成長がプリズム面の二次元核成長に追いつき、拡散場の形状効果で追いつく温度であるから ΔP に依存する。 R^{NucI} は $\Delta P/P_I$ と共に指数関数的に増大し、 P_I は温度の低下に伴って減少するので $R^{\text{NucI}}(0001)$ はより低温ではより小さな ΔP で $R^{\text{NucI}}(10\bar{1}0)=R_{\text{max}}$ に追いつける。その結果 ΔP の減少に伴ない T_3 は低くなる(第11図)。最近、 -22°C 以下の低温度領域における晶癖は必ずしも六角柱ではなく六角板も観察されることが Anderson ら³³⁾、権田³⁴⁾、菊地ら³⁵⁾によって報告されている。特に Anderson ら³³⁾ は -30°C において $\Delta P/P_I$ が25%以上で六角柱が卓越することを見出した。今後は $T_3(\Delta P)$ 曲線を求める実験が必要である。

5.2 で述べたように -20°C 以下での六角柱の出現は拡散場の形状効果によるものと予想される。もし水蒸気だけから成る気相の中で雪結晶を成長させれば水分子の拡散過程は無くなり、 -20°C 以下の温度ではいくら過飽和度を高くしても c/a が高々1の厚角板しか観察されないであろう。

権田ら^{30,31,32)} は He と Ar の混合気体の圧力を変えて晶癖に対する水分子の拡散係数 D の影響を調べた。それによると、角板 ($c/a < 1$)、角柱 ($c/a > 1$) どちらの場合も D が小さくなって拡散律速の傾向が強くなる程 c/a が1から大きくずれる。これは拡散場の形状効果から予想されることである^{3,4)}。

1. で指摘したように天然の雪結晶が成長する温度は氷の融点に近い高温である。そのため、他の物質の通常の蒸気相成長をになう裸の平坦な特異面の沿面成長以外に a) V-QL-S 機構、b) 付着成長などが関連してきた。第12図は山下³⁶⁾によって作成された種まきから200秒後の c 軸、 a 軸の長さの温度依存性を示す。 -6°C における c 軸のピーク、 -15°C の a 軸のピークはそれぞれ、基底面とプリズム面の付着成長によるものと考えられる(第8図参照)。Lamb and Scott³⁷⁾ は -16.8°C でプリズム面の成長速度が ΔP に比例することを見出した。これは $-10^\circ\text{C} > T > -20^\circ\text{C}$ の領域で強い水吸着 ($1 > \theta > 0.01$) によって荒れたプリズム面が付着成長するという予想を裏づけるものである。DeHaan ら³⁸⁾ は Monte Carlo Simulation によって平衡状態での結晶表面の被覆率(結晶と同一物質による) θ と成長カイネティクスの関係を調べた。それによれば、 $\theta > 0.02$ の系では成長速度 R が ΔP に比例する付着成長が起こり、 $\theta < 0.02$ の系では R が ΔP と共に指数関数的に増大する二次元核成長特有の振舞いが見られた。雪結晶の場合にいろいろな温度において $R(0001)$ 、 $R(10\bar{1}0)$ の ΔP 依存性を測定し、温度ならびに結晶方位に依存した界面成長カイネティクスを実験的に確認することが必要である。

高温における V-QL-S 機構の場合、疑似液体層と氷結晶の間の界面に形成される二次元核のふちのエネルギー不利 γ_{ql} が裸の特異面上の γ と比べて一桁小さいため、同じ過飽和度における通常の蒸気相成長と比べて成長速度が極めて大きくなる。例えば Lamb and Hobbs³⁹⁾ は -5°C で $\Delta P = 0.01 T_{\text{orr}}$ すなわち $\Delta P/P_I = 3.3 \times 10^{-3}$ の条件下で $R(10\bar{1}0) \approx 0.5 \mu\text{m/s}$ の成長速度を測定している。これは他の物質の蒸気相からの成長速度と比較して非常に大きい(第2表)。氷結晶以外の物質でも最近、融点近傍での蒸気相成長の異常な振舞いと

第12図 山下によって測定された種まきから200秒後の c 軸、 a 軸の長さの温度依存性

第2表 種々の物質の蒸気相成長の成長速度

Substance	$T(^{\circ}\text{C})$	$P_I(\text{Torr})$	$\Delta P/P_I$	$R(\mu\text{m/s})$	Author
Ice (10 $\bar{1}0$)	-5	3.01	3.3×10^{-3}	5×10^{-1}	Lamb and Scott (1972) ³⁷⁾
Iodine	0	3.7×10^{-2}	1.0×10^{-2}	9×10^{-3}	Volmer and Schultze (1931) ⁴⁰⁾
	25	3.4×10^{-1}	1.0×10^{-2}	1.4×10^{-2}	Bradley and Drury (1959) ⁴¹⁾
CBr ₄ (mon) CBr ₄ (cub)	40	2.04	1.0×10^{-2}	1.1×10^{-1}	Bradley and Drury (1959) ⁴¹⁾
	50	3.86	1.0×10^{-2}	7×10^{-3}	
Hexamethylenetetramine (011) (C ₆ H ₁₂ N ₄)	70	3.4×10^{-2}	8.0×10^{-3}	5×10^{-4}	Honigmann and Heyer (1956) ⁴²⁾
Zinc	394	6.8×10^{-2}	1.0×10^{-2}	8×10^{-4}	Parker and Kushner (1961) ⁴³⁾
Benzophenone (110) (C ₁₈ H ₁₀ O)	25	6.1×10^{-4}	6.0×10^{-2}	1×10^{-3}	Kitchner and Stickland-Constable (1958) ⁴⁴⁾
Sulphur	60	6.3×10^{-4}	1.0×10^{-2}	5×10^{-4}	Kitchner and Stickland-Constable (1958) ⁴⁴⁾

疑似液体相の関係^{45,46)}や特定な面の表面融解の問題^{47,48)}が議論されている。

ところで本稿で対象としている単結晶雪の場合、初めに仮定したように基底面、プリズム面ともラセン転位が露頭していることはないと考えて良い証拠がある。Anderson ら³³⁾は -10°C と -20°C の間で沃化銀、コヴェリン (CuS) 下地上で雪結晶を成長させた。それによると、水飽和以下の過飽和度 ($P_w > P > P_I$) ではプリズム面は成長できるが基底面は全く成長できない。しかし、水飽和以上で過飽和度を増加させると基底面の成長が次第に速くなる。これらの結果は -10°C から -20°C の間で基底面には二次元核形成の困難が存在する、つまり基底面にはラセン転位は現われていないことを示している。また六個のプリズム面が同等に発達している雪結晶の場合、六個のプリズム面にそれぞれ同数のラセン転位が露頭している可能性は非常に少なく、むしろどのプリズム面にもラセン転位は露頭していないと考えるべきだろう。事実 McKnight and Hallett⁴⁹⁾ は X 線トポグラフで六角板状結晶の多くは無転位結晶であることを見出している。したがって雪結晶の沿面成長としては、ラセン転位による渦巻き成長ではなく二次元核成長が重要である。

7. 結 語

雪結晶の形と言うと些かロマンティックな響きのある話題であるが、それは氷結晶表面の微視的構造という純然たる表面物理の問題と密接な関連がある。しかしながら、平衡蒸気圧の高い氷結晶 (例えば -15°C で $1.24 T_{\text{orr}}$, 0°C で $4.58 T_{\text{orr}}$) の表面の微視的構造の直接観察はない。ここでは現象論的な扱いによって氷結晶の表面構造および成長カイネティクス の温度依存性、結晶方位依存性を考察し、一見複雑に見える雪結晶の晶癖変化の仕組みの説明を試みた。多くの方々の御教示、御批判を戴ければ幸いである。

文 献

- 1) U. Nakaya : I. Sato and Y. Sekido : J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. II **2**, 1 (1933).
- 2) U. Nakaya, Y. Toda and S. Maruyama : ibid **13** (1933).
- 3) T. Kuroda : Dissertation Technical University Braunschweig 1979.
- 4) T. Kuroda and R. Lacmann : 日本結晶成長学会誌 **6**, 51 (1979) ; J. Cryst. Growth 投稿中.
- 5) U. Nakaya : *Snow Crystals*, Harvard Univ. Pr. 1954.

- 6) J. Hallett and B. J. Mason : Proc. Roy. Soc. **A247**, 440 (1958).
- 7) T. Kobayashi : J. Meteor. Soc. Japan. **36**, 193 (1958).
- 8) T. Kobayashi : Phil. Mag. **6**, 1363 (1961).
- 9) F. C. Frank : J. Cryst. Growth **24/25**, 3 (1974).
- 10) F. C. Frank : 自然 (中央公論) 1974年 12月号 p.28.
- 11) A. A. Chernov : J. Cryst. Growth **24/25**, 11 (1974).
- 12) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa : J. Cryst. Growth **42**, 41 (1977).
- 13) 黒田, 入沢, 大川 : 日本結晶成長学会誌 **6**, 44 (1979).
- 14) W. W. Mullines and R. F. Sekerka : J. Appl. Phys. **34**, 323 (1963).
- 15) R. F. Sekerka : *Crystal Growth*, p.403, ed. P. Hartman, North Holland (1973).
- 16) C. W. Lee : J. Meteor. Soc. Japan **50**, 171 (1972).
- 17) T. Kobayashi et al : J. Cryst. Growth **35**, 262 (1976).
- 18) H. Uyeda and K. Kikuchi : J. Fac. Sci. Hokkaido Univ, Ser. VII **5**, 21 (1976).
- 19) T. Kobayashi and Y. Furukawa : J. Cryst. Growth **45**, 48 (1978).
- 20) Y. Furukawa and T. Kobayashi : J. Cryst. Growth **45**, 57 (1978).
- 21) 小林楨作, 高橋徹 : 日本結晶成長学会誌 **6**, 65 (1979).
- 22) W. A. Weyl : J. Colloid Sci. **6**, 389 (1951).
- 23) N. H. Fletcher : Phil Mag. **7**, 255 (1962), *ibid.* **18**, 1287 (1968).
- 24) N. H. Fletcher : *Physics and Chemistry of Ice*, p.132, ed. E. Whalley et al, Roy. Soc. Canada (1973).
- 25) V. I. Kvividze, V. F. Kiselev, A. B. Kurzaev and L. A. Ushakova : Surf. Sci. **44**, 60 (1974).
- 26) C. Jaccard : *Physics of Snow and Ice* vol.1, p.173, ed. Oura, Int. Low Temp. Sci. Hokkaido Univ. (1967).
- 27) N. Maeno and H. Nishimura : J. Glaciology **21**, 193 (1978).
- 28) D. Beaglehole and D. Nason ; Proc. 4th Int. Conf. Ellipsometry, Berkeley, Calif. 1979 (to be published).
- 29) R. Laemann and I. N. Stranski : J. Cryst. Growth **13/14**, 236 (1972).
- 30) T. Gonda and M. Komabayashi : J. Meteor. Soc. Japan **49**, 32 (1971).
- 31) T. Gonda : J. Meteor. Soc. Japan **54**, 233 (1976).
- 32) T. Gonda : J. Cryst. Growth **49**, 173 (1980).
- 33) B. J. Anderson et al : Int. Conf. Cloud Physics, p.97, ed H. K. Weickmann, Amer. Met. Soc., Boston, Mass. (1976).
- 34) T. Gonda : J. Meteor. Soc. Japan **55**, 142 (1977).
- 35) K. Kikuchi and A. W. Hogan : J. Meteor. Soc. Japan **57**, 180 (1979).
- 36) 山下晃 : 気象研究ノート第123号, 813 (1974).
- 37) D. Lamb and W. D. Scott : J. Cryst. Growth **12**, 21 (1972).
- 38) S. W. H. De Haan et al : J. Cryst. Growth **24/25**, 491 (1974).
- 39) D. Lamb and P. V. Hobbs : J. Atm. Sci. **28**, 1506 (1971).
- 40) M. Volmer and W. Schultze : Z. Phys. Chem. **156**, 1 (1931).
- 41) R. S. Bradley and T. Drury : Trans. Faraday Soc. **55**, 1848 (1959).
- 42) B. Honigman and H. Heyer : Z. Electrochem. **61**, 74 (1957).
- 43) R. C. Parker and L. M. Kushner : J. Chem. Phys. **35**, 1345 (1961).
- 44) S. A. Kitchner and R. F. Stickland-Constable : Proc. Roy. Soc. (London) **A245**, 93 (1958).

- 45) H. Heyer, F. Nietruch and I. N. Stranski : J. Cryst. Growth **13/14**, 236 (1972).
- 46) A. A. Chernov : J. Cryst. Growth **42**, 55 (1977).
- 47) A. Pavlovskaya and D. Nenow : J. Cryst. Growth **39**, 346 (1978).
- 48) K. D. Stock and E. Menzel : J. Cryst. Growth **43**, 135 (1978).
- 49) C. V. McKnight and J. Hallett : J. Glaciology **21**, 397 (1978).