

雪の結晶成長と表面構造

古 川 義 純

北海道大学低温科学研究所 〒060 札幌市北区北19条西 8 丁目

(1995年 5 月 8 日受理)

Growth and Surface Structures of Snow Crystals

Yoshinori FURUKAWA

Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University
Sapporo 060

(Received May 8, 1995)

氷結晶の表面は、融点近傍の温度になると表面融解と呼ばれる 1 次の表面構造相転移を起こし、擬似液体層で覆われる。雪の結晶の成長機構は、このような表面微細構造と密接に関連している。表面構造の温度依存性と面方位依存性を考慮すると、雪の結晶の複雑な形態変化のしくみさえ解明できる可能性がある。最近の研究の発展について紹介する。

1. は じ め に

雪の結晶といえば、六方対称の整った美しい樹枝状結晶を思い浮かべる方が多いであろう。しかし、雪の結晶の形は千差万別で、成長条件(主に温度と過飽和度)のわずかな変化によってきわめてドラスティックな形態変化を示すことがよく知られている。このことは、すでに 50 年も前に中谷宇吉郎が有名な人工雪の実験をもとにナカヤダイアグラムとしてまとめており、形態変化のしくみも含めてすでに解明され尽くした問題との印象をもたれている方も多い。しかし、実際には最近の結晶成長学の発展に伴い、ようやく成長機構や形態変化のしくみを理解する糸口が見出された段階にすぎないことを強調したい。本解説では、雪の結晶の成長機構が氷表面の構造とどのように関連するのか、そして雪の形態変化のしくみはなにかを最近の研究成果を含めて紹介する。

2. 雪の結晶の形態変化の特徴

雪の結晶の成長条件による形態変化の特徴を最初にまとめておこう。図 1 は、温度と過飽和度の変化が結晶形態とどのように関連しているかをまとめた模式図で、形態変化には二つの特徴があることを示している。

まず第一の特徴は、結晶の成長温度により結晶形が六

角柱あるいは六角板に変化する(横軸)もので、晶癖変化と呼ばれる。第 2 の変化は、過飽和度が高くなるに従い、結晶形が単純なものからより複雑な形状へと変化するもので、多面体結晶の成長に伴う形態不安定の発生に関連している。すなわち、結晶の形態変化を理解することは、この二つの特徴的变化のしくみを理解することにはかならない。

ここでは、特に晶癖変化に焦点を絞り、これが氷の表面構造および成長機構とどのように関連するのかを見てみよう。

3. 融点直下での氷の表面微細構造

雪の結晶の成長する温度は、せいぜい融点から -30°C 程度までの狭い温度範囲である。したがって、雪の結晶の成長は融点直下というかなり特殊な環境条件での気相成長にあたり、その成長機構は従来知られているものとは大きく異なっている。

さて、高温条件下では結晶表面は特有の構造相転移を起こすと考えられる²⁾。図 2 は表面構造の温度変化を示している。低温度では原子、あるいは分子(以下では分子で代表する)レベルでみて平らな表面(特異面、図 2(a))も、ある温度以上になると幾何学的に荒れた表面(図 2(b))に変化する。これは、ラフニング転移と呼ば

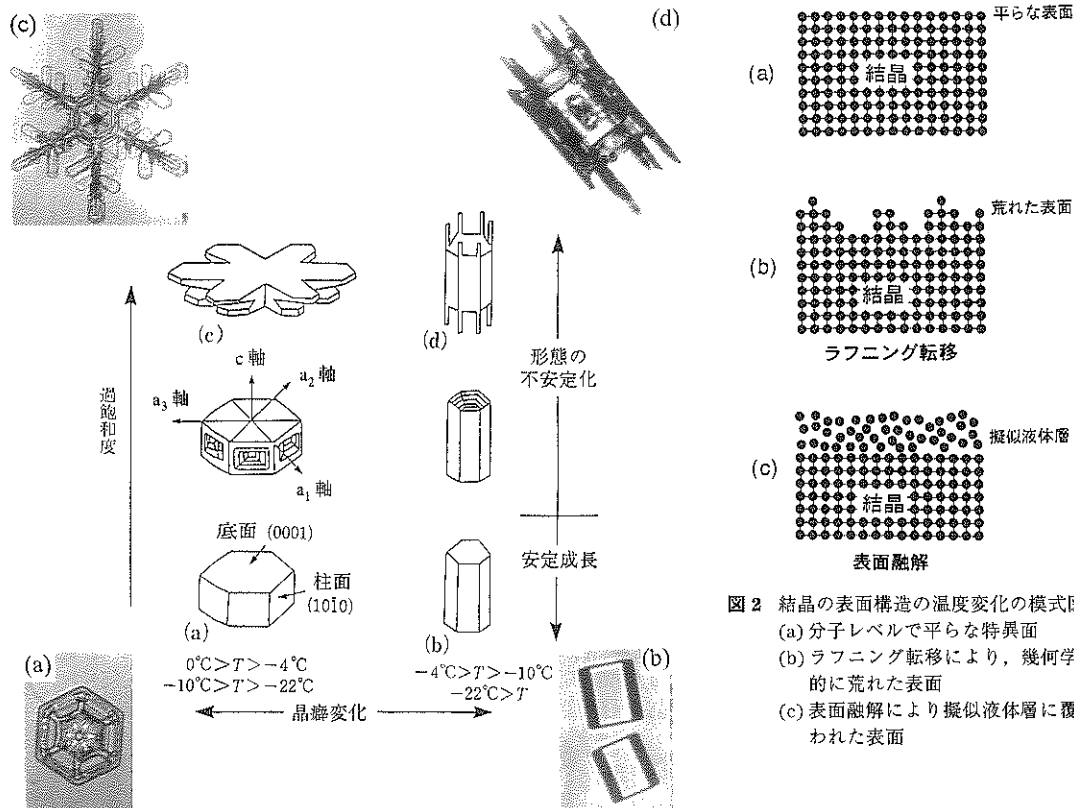


図1 雪の結晶の形態変化の特徴を示す模式図

形態変化の特徴は、温度による晶癖変化と過飽和度増加による多面体結晶の不安定化に集約される。水結晶の表面融解と直接結びつくのが晶癖変化である

れるものである。さらに温度が上昇すると表面最外層の分子は結晶の格子点から離れて並進運動を開始する場合もある(図2(c))。こうなると結晶表面には、分子配列の長距離秩序が消失したある厚さの遷移層ができることになる。これは表面融解と呼ばれる現象で、1次の表面構造相転移の一種である。遷移層の分子配列は液体内の分子配列に近いが、その動的性質は下地の結晶の影響を強く受けると考えられるので、これを擬液体層(Quasi-Liquid Layer, QLL)と呼ぶことが多い。近年、種々の結晶の表面で擬液体層の存在が直接実験的に証明される³⁾ようになり、多くの研究者の注目を集めている問題である。

氷は、表面融解を起こす典型的な結晶の一つとしてよく知られている。実際に氷表面で擬液体層が存在することは、さまざまな表面解析実験^{4~7)}や計算機シミュレーション^{8,9)}などで直接確かめられている。図3のFYKで示す結果は、偏光解析法により測定した氷表面での擬液体層の厚さの温度依存性を示す⁴⁾。(0001)

面では -4°C 、また $(10\bar{1}0)$ 面では -2°C が表面融解の臨界温度(T_{sm})で、この温度以上で擬液体層が検出される。また、擬液体層の厚みの温度依存性も両面で大きく異なるなど、氷の表面構造には異方的性質が存在する。一方、Elbaumら⁵⁾は、空気を完全に排除した環境においた氷表面について同様の測定を行った(ELD)。FYKの結果より擬液体層の厚みは小さいが、温度・面方位依存性は両者で一致している。

さらに、分子動力学法(Molecular Dynamics, MD)による氷結晶の表面構造のシミュレーションの結果^{8,9)}も、融点近傍では(0001)面、 $(10\bar{1}0)$ 面ともに擬液体層に覆われることを示している。図4は、(0001)表面で行われたシミュレーションの結果の一例で、水分子の運動の軌跡の投影図を示している。結晶内部の分子は格子点の周囲を熱振動するだけだが、表面から数分子層の中に含まれる水分子は、格子点の束縛を離れ並進運動を開始している。

以上のように氷結晶の表面構造は温度の上昇と共に急

図2 結晶の表面構造の温度変化の模式図

- (a) 分子レベルで平らな特異面
- (b) ラフニング転移により、幾何学的に荒れた表面
- (c) 表面融解により擬液体層に覆われた表面

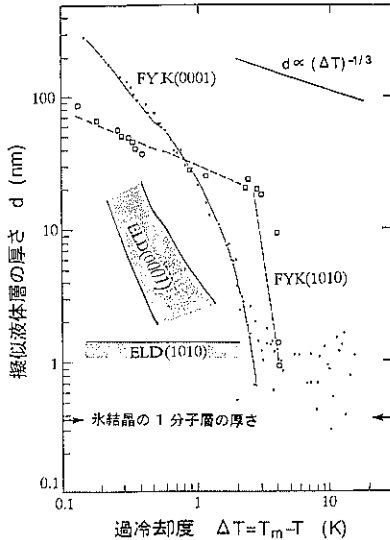


図3 偏光解析法により測定された氷結晶表面での擬液体層の厚さの温度依存性(FYK⁴⁾)
この測定で同時に得られる擬液体層の屈折率の値は、両面とも1.330であった。これは、バルクの水の屈折率1.333よりわずかに小さい値である。また、ELD⁶⁾で示される結果は空気を排除した環境での同様の測定の結果で、FYKと同様の傾向を示す

激に変化することが予測され、それぞれの表面構造に応じた機構で結晶の成長が律速されると考えられる²⁾。まず、分子レベルでみて平らな表面の律速過程は2次元核成長機構によるであろう。一方、幾何学的に荒れた表面では、気相から入射してくる分子が直接結晶格子に組み込まれる付着成長機構が成長の律速過程となる。これに対し、表面融解を起こした表面の成長は、気相から入射した分子がいったん擬液体層に取り込まれ、さらに擬液体層から結晶が成長するという複雑な過程で律速される(QLL成長機構)。したがって、この場合は擬液体層の動的性質と擬液体層から結晶への固化の過程が、面の成長速度を決めるうえで重要な役割をはたす。

それぞれの成長機構に応じて、結晶面の成長速度を実際に見積もることが可能である^{10,11)}が、ここでは定性的にその大小関係を述べるにとどめる。すなわち、一般に R_{2D} (2次元核成長機構)

$$< R_{sm} \text{ (QLL成長機構)}$$

$$< R_{adh} \text{ (付着成長機構)}$$

の関係が成り立つ。

つぎにこのことが、雪の結晶の晶癖変化と密接に関連していることを説明しよう。

4. 雪の結晶の晶癖変化のしくみ

氷結晶の(0001)面と(1010)面について、その表面構

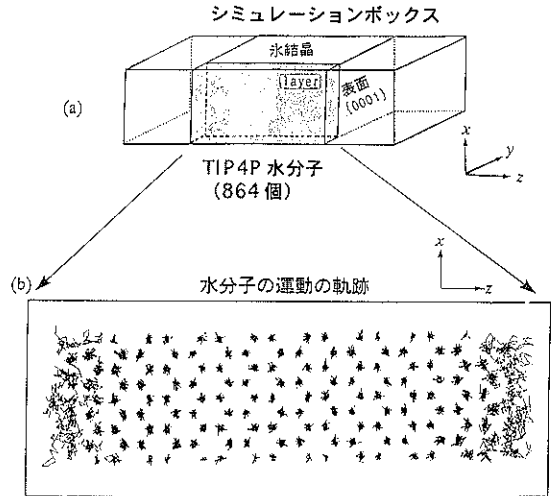


図4 氷結晶表面構造の分子動力学シミュレーションの結果の一例を示す模式図で各水分子の運動の軌跡を描いている⁹⁾。表面に擬液体層が観察される水分子モデルはTIP4P、分子総数864個、設定温度265K、表面の面方位(0001)の場合

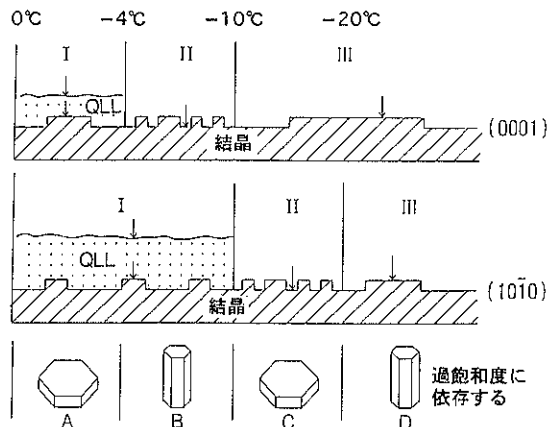


図5 氷結晶の表面構造の温度変化を示すモデル(黒田・Laemann¹⁰⁾モデル)

領域IはQLL成長機構、領域IIは付着成長機構、領域IIIは2次元核成長機構により成長する。(0001)面と(1010)面で表面構造変化の臨界温度が異なる。このモデルにより雪の結晶の晶癖変化が説明される

造の温度変化を模式的に示したのが図5である。前章で述べたように、氷結晶表面は、融点から温度が低下するに従い擬液体層で覆われた表面(領域I)、幾何学的に荒れた面(領域II)、分子レベルで平らな表面(領域III)にそれぞれ変化する。これらの表面構造変化の臨界温度を、表面自由エネルギーの異方性を考慮して熱力学的に推定する¹⁰⁾と、(0001)面ではそれぞれ-4°Cおよび-10°C、(1010)面では-10°Cおよび-20°Cとなる。

さて、このような表面構造の異方性をもとに、雪の結晶の晶癖変化はつぎのように説明される(黒田・Lacmann モデル¹⁰⁾)。すなわち、 -4°C から -10°C の温度範囲では、(0001)は付着成長機構で成長するのに対し(10 $\bar{1}$ 0)面ではQLL成長機構で律速されている。したがって、面の成長速度は $R_{\text{adh}}(0001) > R_{\text{sm}}(10\bar{1}0)$ となり、結晶形は角柱となる。同様に、 -10°C から -20°C の範囲では $R_{2\text{D}}(0001) < R_{\text{adh}}(10\bar{1}0)$ となり、角板結晶となる。さらに、融点から -4°C の温度領域では両面ともQLL成長機構で律速されるが、擬似液体層と氷との界面での成長の駆動力を考慮すると $R_{\text{sm}}(0001) < R_{\text{sm}}(10\bar{1}0)$ となり角板結晶の成長が説明される。一方、 -20°C 以下では、両面共に2次元核成長機構であるが、結晶周辺の拡散場の効果も考慮すると晶癖が説明される。

以上のように、氷結晶の表面構造と成長機構の異方性により、雪の結晶の晶癖変化がかなり合理的に説明される。しかし、このモデルで要請される表面構造変化が、実験結果と必ずしも完全に一致するわけではない²⁾ことに読者はすでにお気づきであろう。たとえば、表面融解の起こる臨界温度は、モデルの要請では(0001)面では -4°C 、(10 $\bar{1}$ 0)面では -10°C であったが、偏光解析法による測定ではそれぞれ -2°C と -4°C で高温側にシフトしている。さらに付着成長すると考えられる温度領域にある結晶面の構造は荒れた表面のはずだが、実際の雪の結晶では平らなファセット面として観察されるなど、モデルと実験結果との間には矛盾が残されている。今後、モデルの改良と共に氷の表面構造解析の進歩により、雪の結晶の晶癖変化のしくみの解明が進むことが望まれる。

5. お わ り に

雪の結晶は、われわれのもっとも身近にある結晶のひとつである。しかし、その成長と形態形成のしくみには今なお多くの謎が秘められている。中谷宇吉郎は「雪は天から送られた手紙である」という有名な言葉を残している。本来、この言葉の意味は、地上で観察した雪の結晶の形態から上空の雲の中の気象条件が推定できるとい

うものであった。しかし、この手紙の意味を読みとるためには、単に現象論的な結晶の形態観察だけでは無理で、その成長機構を分子レベルで解明することが不可欠となっている。このためには、結晶成長の知識に加え、表面科学の知識の導入が必要である。しかし、融点に近い高温での結晶表面の構造解析には、いまなお多くの困難が残されている。このような特殊な環境での表面解析手法の発達がこの手紙を読みとる鍵を与えてくれるものと信じている。

謝 辞

氷表面構造の分子動力学シミュレーションを行った大学院学生の灘浩樹君に感謝する。また、本解説の内容の一部は、文部省科研費重点領域研究「原子レベルでの結晶成長機構」により行われた。

文 献

- 1) T. Kobayashi and T. Kuroda : in *Morphology of Crystals*, Part B, ed. by I. Sunagawa, Terra Sci. Pub., 645 (1987).
- 2) 古川義純：応用物理 **61**, 776 (1992).
- 3) J. W. M. Frenken and J. F. van der Veen : *Phys. Rev. Lett.* **54**, 134 (1985).
- 4) Y. Furukawa, M. Yamamoto and T. Kuroda : *J. Cryst. Growth* **82**, 655 (1987).
- 5) M. Elbaum, S. G. Lipson and J. G. Dash : *J. Cryst. Growth* **129**, 491 (1993).
- 6) A. Lied, H. Dosch and J. H. Bilgram : *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3554 (1994).
- 7) M. Maruyama, M. Bienfait, J. G. Dash and G. Coddens : *J. Cryst. Growth* **118**, 33 (1992).
- 8) H. Nada and Y. Furukawa : *J. Cryst. Growth*, to be published.
- 9) 古川義純, 灘浩樹, 石崎武志：日本結晶成長学会誌 **21**, S521 (1994).
- 10) T. Kuroda and R. Lacmann : *J. Cryst. Growth* **56**, 189 (1982).
- 11) T. Kuroda : *J. Cryst. Growth* **99**, 83 (1990).