学位論文題名

Experimental studies on the pattern formation
in growth of ice crystals

(氷結晶の形態形成に関する実験的研究)

学位論文内容の要旨

過冷却水から成長する氷結晶では、時間の経過とともに形態の変化がみられる。すなわち、最初薄い円盤状で成長するが、やがてその縁でゆらぎが発生し、発達して以後は樹枝状として成長する。この円盤状から樹枝状への氷結晶の形態変化についてはこれまで多くの研究が行われてきた。しかし、現実の氷結晶は三次元的な形態をもっているにも関わらず氷結晶が非常に薄いため、その形態は二次元的に取り扱われてきた。また、樹枝状成長についても多くの研究が行われてきており、その先端形状を回転放物面と仮定した「臨界安定理論」が融液からの樹枝状成長に対して物質によらずあてはまるとされてきた。氷の樹枝状結晶についてもその成長速度がこの理論と一致するという報告から、この理論が適用できると考えられてきた。しかし先端形状については二次元的な測定しかなく、理論が適用できるかどうかの判断には不十分であった。

このように、過冷却水から成長する氷結晶の円盤状から樹枝状への形態変化、及び樹枝状成長を解析するには、結晶の三次元的形態を正確に測定することが必要である。そこで今回、マッハツェンダー干渉計を組み込んだ新しい実験装置を用いて“その場”観察を行った。この干渉計では氷と水とのわずかな屈折率の差から氷の厚みに応じた干渉縞が得られるため、氷結晶の三次元的な形態を正確に解析することが初めて可能となった。

解析の結果、氷結晶の形態形成は二つのモードに分けられることがわかった。一つは円盤状成長モードで、二枚の平らな基底面に挟まれた円盤状を保って成長する。もう一つは樹枝状成長モードで、一枚の平らな基底面と曲面との組み合わせでできた形態で、その基底面に投影した形状が六回対称性をもった樹枝状結晶として成長する。この二つの成長モードの形態形成機構と、円盤状成長モードから樹枝状成長モードへ

の変化の機構を調べた。

まず、円盤状成長モードでの形態形成機構について解析した。円盤状成長については界面で発生する潜熱が環境相に拡散する過程（“熱拡散”）を考慮した理論があるので、円盤の半径の成長速度と厚みの成長速度を測定し理論と比較した。その結果、円盤の側面の成長は、“熱拡散”のみによって律速されていることが明らかになった。一方、基底面の成長は、平らな面が観察されること、その成長速度が半径の成長速度に比べて非常に小さいこと、またその基底面にマクロなステップが観察されることから界面での分子の取り込み過程（“界面カイネティクス”）によって律速されていると考えられる。

次に、円盤状成長モードから樹枝状成長モードへの変化の機構について解析した。円盤状成長モードからの形態の不安定化は、まず基底面に直交する面に投影した円盤の縁の形状が非対称になり、そののち円盤の周囲にゆらぎが発生することがわかった。そこで、円盤の縁の形状が非対称になった時を形態不安定の発生と定義し、そのときの円盤の半径（臨界半径）と厚さ（臨界厚み）を測定した。さまざまな過冷却度での実験の結果、形態不安定は円盤の半径には関係なくある臨界厚みに達したとき発生することが明らかになった。そして、この臨界厚みは過冷却度の関数となっていた。この形態不安定発生の機構を調べるため、円盤状結晶の臨界厚みを円柱状氷結晶で発生する軸方向のゆらぎの波長と比較した。その結果、臨界厚みは、ゆらぎの半波長とその絶対値が非常に良く一致した。円柱状氷結晶のこのゆらぎの波長は、“熱拡散”と界面自由エネルギーと界面曲率によって決まる界面平衡状態の変化（“毛管効果”）によって決まっていることから、円盤状結晶の形態不安定も“熱拡散”と“毛管効果”によって発生するものと考えられる。一方、円盤の周囲に発生するゆらぎはその形態の定量的な解析から、樹枝状成長モードの一部であると考えられた。

最後に、樹枝状成長モードでの形態形成機構について解析した。樹枝状成長を特徴づけるパラメータとして、樹枝先端の成長速度 V_{tip} 、先端曲率半径 R があげられる。樹枝状氷結晶では二つの主曲率半径が存在するが、そのうち樹枝先端を基底面に投影した曲率半径 R_1 は測定可能であったが、基底面に直交する面に投影した曲率半径 R_2 は測定が非常に困難であった。今回の三次元的解析から、樹枝先端での二つの曲率半径を成長速度と同時に測定することが可能となった。樹枝先端の形状については、“熱拡散”と“毛管効果”を考慮した「臨界安定理論」が融液からの樹枝状成長に対して物質によらずあてはまるとされてきた。そこでまず、今回の実験結果をこの理論と比較した。成長速度については理論と良い一致がみられたが、先端曲率半径につい

ては R_1 は R_2 よりも二桁程度大きいという結果が得られた。つまり「臨界安定理論」は、氷結晶にはあてはまらないことが明らかになった。また、「臨界安定理論」では成長速度と先端曲率半径の二乗の積 $V_{tip} R^2$ が過冷却度によらず一定になることが示されているが、今回の実験結果では $V_{tip} R_1^2$ は一定になったが、 $V_{tip} R_2^2$ は過冷却度に依存することが明らかになった。したがって、 R_2 は“熱拡散”と“毛管効果”以外の要因によってその形が決定されていると考えられる。円盤状成長モードでの解析結果では、c軸に直交する方向の成長は“熱拡散”のみで律速されている、すなわち“界面カイネティクス”は効かないのに対して、c軸方向の成長には“界面カイネティクス”が効いていることが示された。したがって、 R_2 は“界面カイネティクス”の強い異方性によってその値が小さくなっていると考えられる。一方、 R_1 は“熱拡散”と“毛管効果”によって決まるため、 R_2 の小さくなった分を補償するために大きくなっているものと考えられる。さらに、基底面に投影した形が六回対称性を示すのは、わずかではあるが存在する界面自由エネルギーの異方性から生じる成長速度の異方性によるものであると考えられる。

従来、結晶の形態を議論する際には、その形態形成に関する三つの要因（“熱拡散”、“毛管効果”、“界面カイネティクス”）のうち、すべてを考慮するのは非常に困難であるため、重要であると思われる二つが考慮されてきた。しかし今回の過冷却水から成長する氷結晶の三次元的な形態の解析から、氷結晶の形態形成を議論するには、“熱拡散”、“毛管効果”とその異方性、そして“界面カイネティクス”とその異方性の三つの要因すべての考慮が必要であることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 本 堂 武 夫
副 査 教 授 菊 地 勝 弘
副 査 助 教 授 古 川 義 純

学 位 論 文 題 名

Experimental studies on the pattern formation in growth of ice crystals

(氷結晶の形態形成に関する実験的研究)

成長する結晶の形態は、時間とともに変化していく。過冷却水から成長する氷結晶では、最初円盤状に安定成長していたものが、ある段階で不安定になり、最終的には樹枝状に成長する。このような現象は、非平衡系での形態形成の典型として注目されてきており、これまでも多くの理論的・実験的研究が行われてきた。しかしながら、理論と実験の間では、完全な一致はみられず、形態形成メカニズムが解明されたとはいえなかった。申請者の研究は、従来二次元的に取り扱われてきた氷結晶の形態を三次元的に正確に求め、その形態形成メカニズムを明らかにしたものである。

本論文は5章から構成されており、第1章ではこれまでに行われてきた樹枝状成長の形態形成に関する研究、及び過冷却水から成長する氷結晶の形態形成に関する研究をレビューし、氷結晶の形態の三次元的な解析の必要性を示している。

第2章では、実験に用いた装置・光学系について述べ、また結晶の三次元的形態の解析の原理について述べている。

第3章では、まず氷結晶の三次元的形態の特徴について述べており、その成長様式は大きく円盤状成長モードと樹枝状成長モードの二つに分けられることを明らかにした。前者は安定成長であるのに対し、後者は不安定成長に対応している。

次に、それぞれのモードでの成長様式の特徴をまとめた。まず円盤状成長モードでは、半径方向と厚み方向の成長速度を測定し、厚み方向の成長速度が半径方向の成長速度に比べて非常に小さいことを示した。次に、形態不安定が2つのステップを経て発生することを明らかにした。まず第1ステップでは円盤状結晶がある厚みに達する

と側面で形態不安定が発生することを示し、臨界の厚みは過冷却度と逆比例の関係になっていることを解明した。続いて第2ステップとして起こる半径方向のゆらぎの特徴をまとめている。最後に樹枝状成長モードに対し、樹枝先端での成長速度・先端曲率半径の測定を行っている。

第4章では、2つの成長モードでの形態形成メカニズム、及びその間での形態不安定発生メカニズムを明らかにしている。

まず円盤状成長モードでは、半径方向の成長が熱拡散のみに支配されると仮定した理論的考察の結果が実験結果と良く一致することを示した。一方、底面の成長はカイネティクスに律速されていることを示した。

次に形態不安定発生の原因は、円盤の側面において、熱の拡散速度の増加による不安定化要因とGibbs-Thomson効果による界面の平衡温度の低下による安定化要因の二つの効果が結晶の厚みの関数になっており、ある臨界の厚みになると不安定化することを示した。

最後に樹枝状成長モードでは、熱の拡散速度と界面の曲率の効果に基づいた理論的考察をもとに実験結果の解析を行っている。その結果、氷の結晶の樹枝状成長は、このような理論的考察ではもはや説明が不可能であることを示した。その原因の主なものは、従来の理論的考察には、界面での分子の取り込みの抵抗であるカイネティクスの効果が無視されていることである。

第5章では、全体のまとめを行い、過冷却水から成長する氷結晶の形態形成メカニズムを統一的にまとめている。

結晶の形態形成を支配する因子として、熱の拡散の効果、界面曲率の効果、さらに界面カイネティクスの効果が重要である。しかし、具体的な系でこれらが結晶の形態形成とどのように関連するのかを解明するのはたやすいことではない。申請者の研究は、氷の結晶を対象としてこれらの因子と形態形成との関連を明らかにした最初の研究であり、結晶成長学のみならず形態形成の研究に大きな貢献をしたと判断される。

以上により、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認定した。