

学 位 論 文 題 名

Experimental studies on the pattern formation
in directional growth of ice crystals

(氷結晶の一方向成長における形態形成に関する実験的研究)

学位論文内容の要旨

<はじめに>氷結晶の形態形成研究は、非線形・非平衡下のパターン形成の典型として重要であり、地球環境における氷の凍結過程の基礎的研究である。過冷却水から成長する氷の成長形は、主として以下の三つの要因が作用している。形態不安定化要因である結晶前方への熱や物質の拡散の効果、界面自由エネルギーの効果、そして、液相から結晶格子へ分子を組み込む時の抵抗である界面カイネティクスの効果である。ところが上記の効果は複雑に相互作用しており、依然として形態不安定化機構や樹枝状結晶の形成機構に対し明確な答えは得られていない。

本研究では、形態形成の解析に有利な一方向凝固法により、KCl水溶液からの氷の成長実験を行った。初期の界面形状は平坦であり、波状ゆらぎの発生（形態不安定化）、時間発展を経て、最終的に時間と共に形が不変の定常セル構造（周期的な指状結晶）へ達する。これまでの形態不安定化理論は、ゆらぎの発生要因である拡散場を定常状態（濃度分布が時間と共に変化しない状態）と仮定し単純化してきた。実験的研究は、形態の観察にとどまり拡散場の測定は行われていない。よって、本研究の第一の目的は、形態不安定化発生時の結晶前方の拡散場を光干渉法により直接測定し、同時にその時の結晶形態を正確に三次元的に測定する事にある。それにより、これまで未解決の問題であった形態不安定化の機構解明を行う。

一方、氷の樹枝状結晶の六回対称性は、界面自由エネルギーの異方性によるとされてきたが、最近実測された異方性は無視できるほど小さく、この形態形成を説明できない。そこで樹枝状成長機構の解明のため、氷のベーサル面内の成長でカイネティクスの効果を定量化することを第二の目的とする。

<実験手法>一方向凝固法におけるサンプル容器は、二枚の平面ガラスをわずかな隙間（主として100 μ m）だけ離してくっ付けたものである。その隙間にサンプル（H₂O + KCl 0.3 or 3 wt%）を注入し、二つの恒温ブロック（0 $^{\circ}$ Cより高温と低温）により一定の温度勾配G（=1.7 or 2.34 K/mm）をガラスの長辺方向に与える。すると二つの恒温ブロックの間に平坦な氷/水界面が現れる。温度勾配一定で、容器を一定速度Vで低温側へと押し込んでいくと、界面は同じ位置にとどまり、結晶は速度Vで成長する。このときの界面形状と前方の濃度場を光干渉法によりその場観察した。ここで、今回の実験ではベーサル面内の成長を観察するために、ベーサル面は常にガラス容器と平行になるように設定した。

<結果と考察>

ゆらぎ発生の機構解明：光干渉法により、結晶前方の濃度分布の時間発展の測定を今回初めて可能にした。KCl濃度分布は界面から前方へと指数関数的に減衰する。この溶液の

濃度分布を固液平衡温度に変換すると、それは前方へと急激に増大し一定値へと収束する。一方、実際の温度分布は界面から前方へとリニアに増加する。その結果、界面近傍では平衡温度より実際の温度の方が低い、組成的過冷却状態が実験的に確認された。このとき平坦界面上に波状ゆらぎが発生したことから、形態不安定化にとり組成的過冷却場の発生が非常に本質的である事が示された。また、光干渉法による測定は、結晶の厚さ測定を可能にした。それにより、平坦界面の形態不安定化は二段階に分けて起こることが明らかとなった。まず、結晶の厚さ方向でゆらぎが発生し、引き続き波状ゆらぎが界面に沿って起こることが分かった。この事実をふまえて、ゆらぎ波長の理論的解析を行った。

その結果、結晶界面で起こる波状ゆらぎの波長は、Mullins-Sekerka形態不安定化理論の予測と大きく異なることを見出した。理論は定常濃度分布を仮定しゆらぎ波長を予測しているが、光干渉法による測定は、実際の濃度勾配は理論が仮定する値よりもはるかに小さいことを示した。そこで、濃度勾配の実測値を理論に代入し、ゆらぎ波長を求めたところ実験と非常に良く一致した。このことは、一方向成長の形態不安定化において、界面近傍の非平衡拡散場が支配因子である事を明確に示している。

形態不安定化は結晶の厚さ方向が先に起こるが、それは組成的過冷却発生から幾分遅れる。組成的過冷却発生の瞬間の濃度分布では、700 μm 程度のゆらぎが最も起こりやすい事を理論は示す。この波長は容器の厚さ100 μm よりかなり大きいため、発生することが出来ないと考えられる。100 μm 程度のゆらぎが最も起きやすい濃度勾配が得られて初めて、厚さ方向のゆらぎが起こることが分かった。

樹枝状成長の機構解明：定常セル構造の観察を、結晶方位 Ψ （a軸方向と速度V方向のなす角度を Ψ とする）と成長速度Vを変えて行うことで異方性の効果を測定した。 Ψ が0 degと30 degの方位の成長では、セル構造の軸の向きは速度V方向にほぼ一致した。ところがその中間領域の Ψ では、セル構造の軸は大きく傾いた。また、同じ Ψ での成長では成長速度の増大とともに傾き角は増大した。一方、界面カイネティクスの異方性の影響で、セル構造の軸の向きが容器の移動方向からある角度 ϕ だけ傾いて成長することが理論的に示されている。つまり、氷のセル軸が傾いて成長することは、カイネティクスの効果が無視できないことを示している。よって、傾き角の測定からカイネティクス抵抗の定量化を行った。抵抗はa軸方向($\Psi=0$ deg)の成長で最小、そして Ψ と共に増大し、b軸方向($\Psi=30$ deg)の成長で最大となった。つまり、抵抗の異方性は、樹枝の主枝方向であるa軸への成長速度が最大となるように作用する。また、カイネティクスの異方性は結晶の成長速度と共に急激に増大し、ある速度以上の成長では界面自由エネルギーの異方性の効果よりもはるかに大きく、氷の樹枝状結晶の形成を支配する因子であることを明らかにした。

<結論>以上の結果によって、本研究では、結晶の形態形成における一連の時間発展において、これまで実験的にも理論的にも未解決であった界面ゆらぎの発生と樹枝状成長の形態形成機構を明確にした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 本 堂 武 夫
副 査 助 教 授 古 川 義 純
副 査 教 授 香 内 晃
副 査 教 授 前 晋 爾 (工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Experimental studies on the pattern formation in directional growth of ice crystals

(氷結晶の一方向成長における形態形成に関する実験的研究)

〈はじめに〉氷結晶の形態形成研究は、非線形・非平衡下のパターン形成の典型として重要であり、また、地球環境における氷の凍結過程の基礎研究である。

本研究では、形態形成の解析に有利な一方向凝固法により、KCl水溶液からの氷の成長実験を行った。初期の界面形状は平坦であり、波状ゆらぎの発生（形態不安定化）、時間発展を経て、最終的に時間と共に形が不変の定常セル構造（周期的な指状結晶）へ達する。これまでの形態不安定化理論は、波状ゆらぎの発生要因である拡散場を定常状態（液中の濃度や温度分布が時間と共に変化しない状態）と仮定し、理論を単純化してきた。実験的研究は、形態の観察にとどまり拡散場の測定は行われていない。よって、本研究の第一の目的は、結晶前方の拡散場を光干渉法により直接測定し、同時にその時の結晶形態を正確に三次元的に測定する事にある。それにより、未解決問題であった形態不安定化の機構解明を行う。

一方、氷の樹枝状結晶の六回対称性は、界面自由エネルギーの異方性によるとされてきたが、最近実測された異方性は無視できるほど小さく、この形態形成を説明できない。そこで樹枝状成長機構の解明のため、氷のベーサル面内の成長で界面カイネティクス（液相から結晶格子へ分子を組み込む時の抵抗）の異方性を定量化することを第二の目的とする。

〈実験手法〉サンプル容器は、二枚の平面ガラスをわずかな隙間（主として100 μ m）だけ離して接着したものである。その隙間にサンプル（H₂O + KCl 0.3 or 3 wt%）を注入し、二つの恒温ブロック（0°Cより高温と低温）により一定の温度勾配G（=1.7 or 2.34 K/mm）をガラスの長辺方向に与える。すると二つの恒温ブロックの間に平坦な氷/水界面が現れる。温度勾配一定で、容器を一定速度Vで低温側へと押し込んでいくと、界面は同じ位置にとどまり、結晶は速度Vで成長する。このときの界面形状と前方の濃度場を光干渉法によりその場観察した。今回の実験ではベーサル面内の成長を観察するために、ベーサル面は常にガラス容器と平行になるように設定した。

<結果と考察>ゆらぎ発生機構の解明：光干渉法により、結晶前方の濃度分布の時間発展を今回初めて測定した。KCl濃度分布は界面から前方へと指数関数的に減衰（つまり、固液平衡温度は、急激に増大）し、実際の温度分布は界面から前方へとリニアに増加する。つまり、界面近傍の液体は平衡温度より実際の温度の方が低い組成的過冷却状態であることが実験的に明らかとなり、このとき波状ゆらぎが発生したことから、組成的過冷却場の発生が形態不安定化にとり非常に本質的である事が示された。また、光干渉法による結晶の厚さ測定から、形態不安定化が結晶の厚さ方向で起こり、引き続き波状ゆらぎが発生することが分かった。この事実をふまえて、ゆらぎ波長の理論解析を行った。

形態不安定化理論によるゆらぎ波長の予測は、実測値と大きく異なった。理論は成長界面で定常濃度勾配を仮定しているが、今回の測定から実際の濃度勾配ははるかに小さいことが分かった。そこで、濃度勾配の実測値を理論に代入し、ゆらぎ波長を求めたところ実験と非常に良く一致した。このことは、一方向成長の形態不安定化において、界面近傍の非平衡拡散場が支配因子である事を明確に示している。

形態不安定化は結晶の厚さ方向が先に起こるが、それは組成的過冷却発生から幾分遅れる。組成的過冷却発生の際の濃度分布では、700 μm 程度のゆらぎが最も起こりやすい事を理論は示すが、この波長は容器の厚さ100 μm よりかなり大きいために、ゆらぎが発生出来ないものと考えられる。100 μm 程度のゆらぎが最も起きやすい濃度勾配が得られて初めて、厚さ方向のゆらぎが起こることが明らかとなった。

樹枝状成長機構の解明：界面カイネティクスの異方性の影響で、セル構造の軸の向きが容器の移動方向からある角度だけ傾いて成長することが理論的に示されている。今回、セル構造の観察を、結晶方位 Ψ （a軸（樹枝の主枝）方向と容器の移動方向のなす角度を Ψ とする）と成長速度 V を変えて行った。その結果、 Ψ が大きいとセル構造の軸も大きく傾き、また、成長速度の増大とともに傾き角は増大した。つまり、氷の成長でカイネティクスの効果が無視できないことが分かった。傾き角の測定によるカイネティクス抵抗の定量化を行った結果、抵抗はa軸方向($\Psi=0$ deg)の成長で最小、そして Ψ と共に増大し、b軸方向($\Psi=30$ deg)の成長で最大となった。つまり、抵抗の異方性は、樹枝の主枝方向への成長速度が最大となるように作用し、それは、結晶の成長速度の増加と共に顕著となる。よって、界面カイネティクスは氷の樹枝状結晶の形成に対し支配的因子であることが明らかとなった。

<結論>以上の結果によって、本研究では、結晶の形態形成における一連の時間発展において、これまで実験的にも理論的にも未解決であった界面ゆらぎの発生と樹枝状成長の形態形成機構を明確にした。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せて申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。