

# 1. 氷結晶の形を探る —宇宙実験をめざして—

北海道大学低温科学研究所 古川 義純

## 1. はじめに

過飽和水蒸気から成長する雪結晶や過冷却水から成長する氷結晶は、ともに六回対称の整った美しい樹枝状パターンとなる。雪や氷は、あまりにも我々の身近にある結晶であるため、結晶が生成されるしくみはずでに完全に解明されていると思われがちである。しかし、従来の研究は現象論的な記載が多く、結晶の表面や界面の分子レベルでの構造、さらに結晶成長の動力学などに関しては、未だ解明されていない問題が多数残されている。さらに最近では、海水成長や氷河・氷床の動力学、オゾンホール発達や酸性雪の生成、動植物の耐寒戦略など様々な研究分野において、非平衡での氷の表面・界面構造や相転移ダイナミクスとの関連が重要視されるようになってきている。従って、雪や氷の結晶成長の研究はますますその重要度が増している。

ところで、水蒸気から成長する雪の結晶の成長機構は、氷結晶の表面が融点以下でも薄い液体層（擬似液体層）で覆われている（表面融解と呼ばれる現象）ことと密接に関連している。特に、雪結晶の形がその成長温度により角板状になったり角柱状になったりする変化（晶癖変化と呼ばれる）が、氷の表面融解現象の面方位による異方性によって合理的に説明されることが理論的に示されている。また、様々な実験手法や計算機シミュレーションなどにより、氷の表面融解現象の検証がなされ、擬似液体層の物理的特性についての議論も極めて盛んである。

一方、過冷却水から成長する氷結晶は、結晶の成長形としては雪の結晶と同じように六回対称の発達した樹枝状形態となる。しかし、その結晶成長機構は雪の結晶の場合とは全く異なっている。我々は、氷結晶の成長に関連して、結晶成長とパターン形成のその場観察、氷/水界面の分子レベルでの構造と成長プロセスの計算機シミュレーション、パターン形成のモデル化などの研究を行っている。最近では、結晶成長やパターン形成のしくみを解明するために微小重力実験を実施している。本講演では、氷結晶の成長に関する最近の研究成果と宇宙実験計画を紹介する。

## 2. 過冷却水中での氷結晶成長のその場観察

過冷却水中で自由成長する氷結晶は、成長初期は薄い円盤状であるが、成長とともに円盤の縁で凹凸が生じ、最終的に六回対称が顕著な樹枝状に発達することが良く知られている（図1）。

このようなパターン形成の観察は、日本において1952年に影写真法により初めて成功した。これは物質の相境界におけるパターン発展の基本概念であるマリンス・セカーカの形態不安定理論の誕生に10年以上も先駆けており、この概念の誕生の原動力となった。その後、氷結晶は直径に較べて厚さが極端に小さいので、結晶形を二次元と見なしてパターン形成の議論がなされることが多かった。これに対し、我々は光干渉法を駆使して氷結晶のパターン発展を三次元的に観察する事に成功し、従来知られていない氷結晶パターンの興味深い特徴を明らかにした。

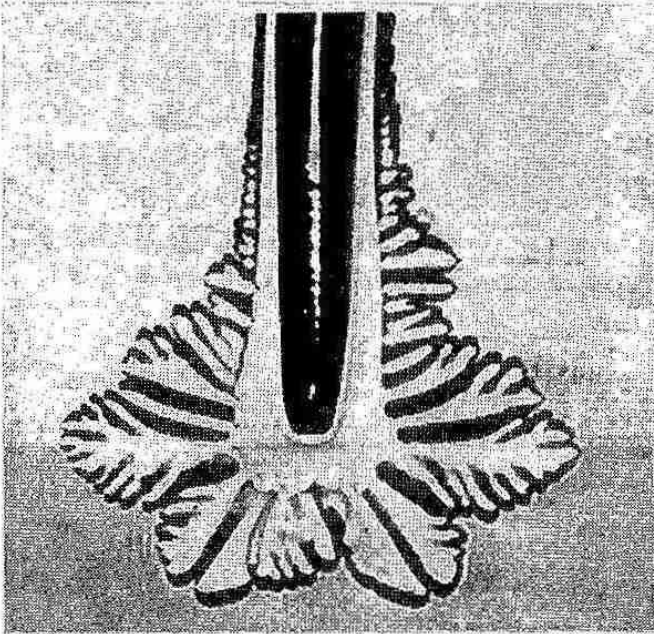


図1 過冷却水中で成長する氷結晶。円盤状結晶から、六回対称の発達した樹枝状結晶への変化が観察される。

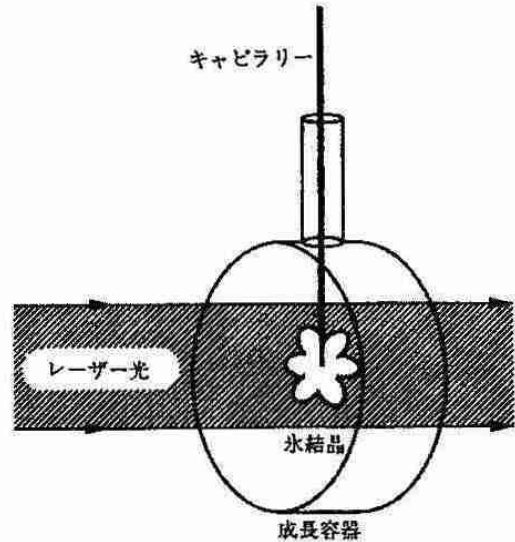


図2 過冷却水中での氷の自由成長のための実験容器の模式図。ガラス毛细管の中で結晶核生成を起こすと、最終的に1個の結晶粒のみが自動的に選択される。成長容器はさらに大きな水を充填した容器に浸かっている。このため、温度は0.01 Kの精度で決定でき、温度変動も0.02 K以内に収まる。

氷結晶の自由成長におけるパターン発展をその場観察するには、過冷却水中に完全に孤立した1個の単結晶を成長させる必要がある。図2は、実験装置の概念図で、光学ガラス製の結晶成長セル（直径30mm，奥行30mm）に純水を充填し所定の温度に過冷却（ $\Delta T = 0 \sim 1$  K）する。このとき、成長セルの中心部まで差し込んだ細いガラス毛细管（外径1 mm，内径0.6mm）の端を急冷して多数の微結晶を発生させる。これらは、毛细管の中を成長するにしたがって自動的に淘汰され、最終的に1個の結晶粒のみが生き残る。これが毛细管の先端から顔を出すと、過冷却水中での氷結晶の自由成長が開始する。氷結晶の成長過程は、マッハエンダー干渉計によりその場観察される。

図3(a)は、成長中の氷結晶のスナップ写真で、結晶内部には結晶の厚みに応じた干渉縞が観察される。この干渉縞は、結晶の厚み約 $25.4 \mu\text{m}$ ごとに観察され、これを解析すると氷結晶の三次元パターンが得られる。

図4は、氷結晶の三次元パターンの時間発展の1例を示す。この観察から、氷結晶のパターン形成は2つの異なる発展過程に分けられ、その特徴はそれぞれ次のようなものであることがわかる。すなわち、  
過程Ⅰ：成長初期に、薄い円盤状の形を保ったままで成長する過程。平らな円盤底面（ベール面）は分子レベルで平ら（いわゆる、スムーズな界面）である。一方、円盤の縁ではファセット面が観察されることはなく荒れた（ラフな）界面構造を持つ。成長が進行すると、円盤の縁で凹凸が生じる。この形態不安定の発生は、円盤の半径には依存せず、厚みがある臨界値を越えたときに起こる。  
過程Ⅱ：円盤の縁で発生した形態不安定が結晶の成長とともに発達し、六回対称の発達した樹枝状結晶となる過程。樹枝状結晶の形は、平らな2つの底面ではさまれそれらが片刃状の曲面で結ばれた非対称性の強い3次元パターンとなる。

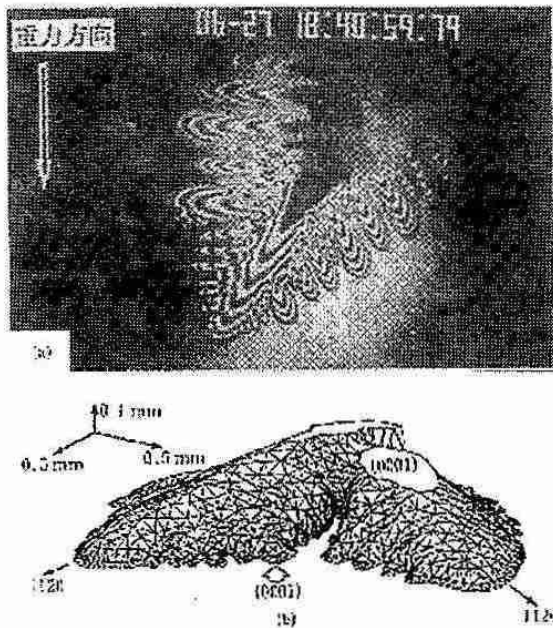


図3 (a)マッハツエンダー干渉計で観察した氷の結晶；(b)干渉縞を解析して得られた氷結晶の3次元パターン。樹枝の軸の結晶学的方位は、 $\langle 1120 \rangle$ である。C軸方向のパターンの非対称性が明らかである。厚み方向のスケールを拡大しているのに注意。

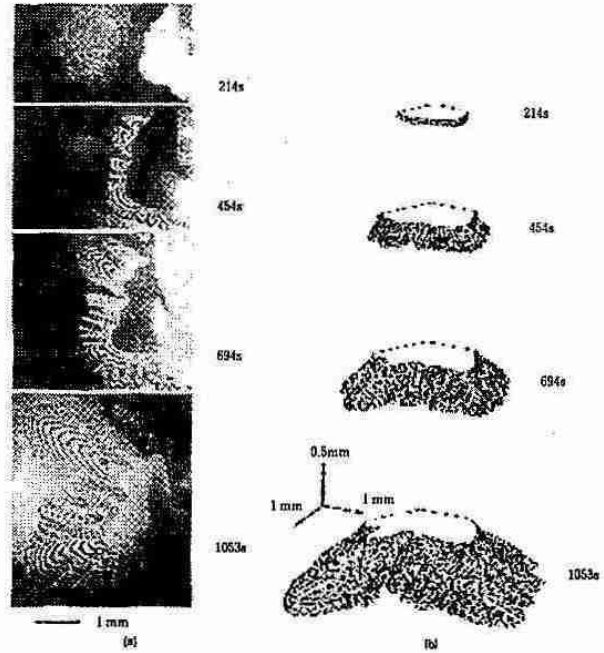


図4 氷結晶の成長に伴う3次元パターンの時間発展を示す。過冷却度は、0.23 K。時間は、毛細管先端から結晶成長が開始した瞬間からの経過時間。

このように、結晶の三次元形状の精密解析は樹枝状結晶のパターン形成機構の解明に極めて有効な手段である。複雑なパターン形成機構を理解するには、結晶成長に関与する様々なファクターが果たす役割を抽出することと、パターン形成機構の数理モデルを構築することが次に必要なステップである。特に、氷結晶の場合は底面と柱面とでは、全く異なる界面構造と結晶成長カイネティクスが予測される。さらに、成長初期には円盤状であった結晶形が、樹枝状パターン（界面での分子の取り込み過程）になると六回対称性が顕著になるのは、円盤の縁に沿った界面での成長カイネティクスの異方性が重要な役割を果たすと考えられる。次章では、底面と柱面での界面カイネティクスの異方性に焦点を絞った計算機シミュレーションについて紹介する。

### 3. 氷結晶成長の微小重力実験

さて、結晶の成長機構やパターン形成機構の解明において、結晶周囲の対流や強制流の効果などのいわゆる“環境相の異方的性質”が果たす役割も極めて重要である。我々が、地上の重力下で結晶成長実験を行う限り、結晶周囲には拡散場に起因する自然対流の発生を避けることができない。この効果は、結晶成長やパターン形成に重要な役割を果たしているのは疑いないが、その詳細については十分解明されていない。このような効果を研究するには、無重力環境で結晶を成長させることが最も直接的な方法である。我々は、このような視点から、様々な微小重力環境を利用して氷の結晶成長実験を開始してる。本章では、微小重力実験の最近の成果と将来計画について簡単に紹介しよう。

微小重力環境を得るためには、スペースシャトルや宇宙ステーションによる宇宙実験から、落下塔や航空機を利用した短時間微小重力環境の利用まで様々な方法がある。我々は、将来スペースシャトルや国際宇宙ステーションを利用して、氷の結晶成長の実験を行うことを計画している。

まず、1998年11月に宇宙開発事業団の TR1A ロケット7号機を利用して氷結晶の自由成長実験を行った。このロケットは、種子島宇宙センターから打ち上げられ、約250kmの高度に到達したあと地上に帰還する。この間、約6分間にわたり、微小重力環境を得ることができる。本実験では、氷結晶成長の地上実験において観察された様々な現象のなかで、特に自然対流の存在と関連が深いと考えられる現象に注目した。すなわち、氷の樹枝結晶の先端の3次元形状が{0001}面ではさまれた非対称性示すのはなぜか、および樹枝状結晶の先端部で観察される先端分裂現象は無重力下でも観察されるかが、本実験のメインテーマであった。

ロケット実験用に新たに実験装置が開発され(図5)、宇宙での氷結晶の成長実験に初めて成功した(図6)。

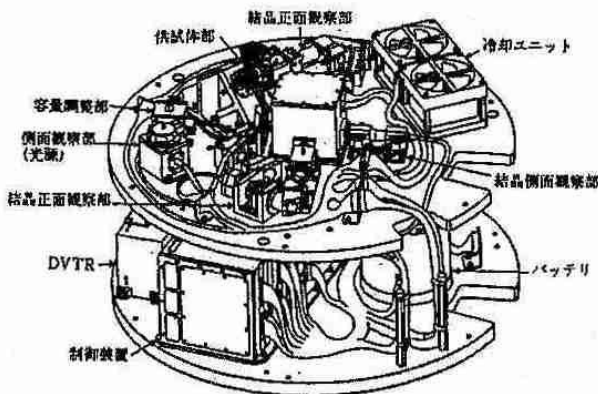


図5 ロケット実験用氷結晶成長装置と観察系。装置の大きさは、直径80cm、高さ約40cm。

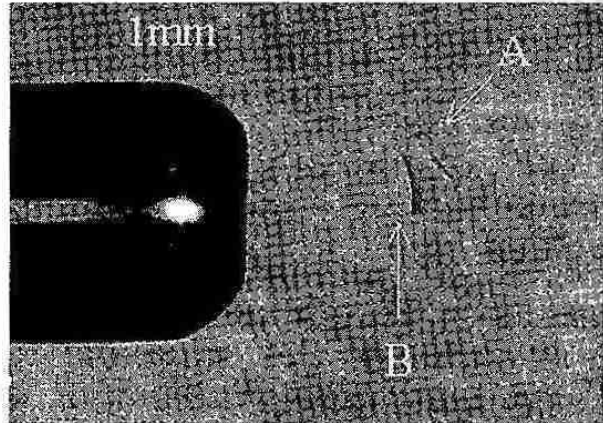


図6 TR1A ロケットより得られた無重力で成長する氷結晶。

得られた氷結晶の成長の画像の解析により、樹枝状結晶先端部の3次元非対称形状は、微小重力下でも同様に観察されることが確認されるなどの成果が上がっている。これは、氷結晶のパターンの非対称性は対流に起因するものではなく、樹枝状結晶においても結晶全体の界面自由エネルギーをできるだけ小さくする様に界面形状が決定されることを示唆している。すなわち、氷結晶の3次元非対称パターンは一種のカタストロフィックな現象として実現する可能性があると言えよう。この実験は、JEM を利用した実験テーマの一つとして準備が進んでおり、長時間無重力環境での精密な実験が実施されれば、さらに詳細な議論が可能になるものと期待される。

一方、結晶のパターン形成機構を解明する目的のためには、結晶外径の精密な解析に加え、結晶周囲の熱拡散場の観察も重要な役割を果たす。その1例として、日本無重量研究所(MGLAB; 岐阜県土岐市)の100m落下塔により行った重水(D<sub>2</sub>O)氷の成長実験を紹介しよう。氷結晶は、過冷却したD<sub>2</sub>Oの中で自由成長する。微小重力環境下では、対流が発生しないため、結晶周囲には理想的な熱拡散場が発達するはずである。このため、観察は高性能マッハツェンダー干渉計を使用して実施された。図7(a)は、その成長の過程を撮影したもので、樹枝状成長の側面からの観察で、結晶近傍では干渉縞が大きく曲がっている。これは、D<sub>2</sub>Oの屈折率が温度依存性を持ったために干渉縞が変位したもので、結晶周囲に生じた潜熱放出による温度分布を反映している。



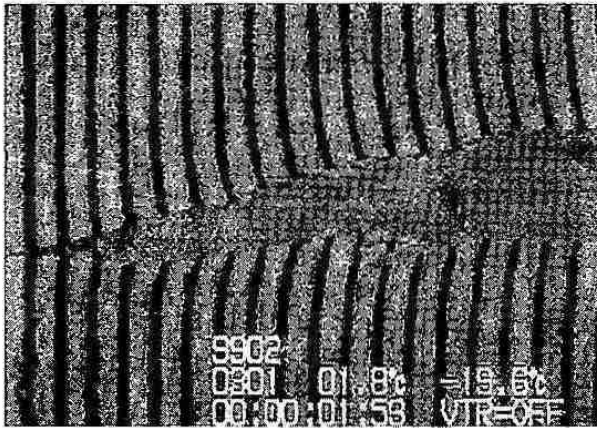


図7 (a)D<sub>2</sub>Oの過冷却水中を成長する氷結晶の微小重力実験。結晶のサイド

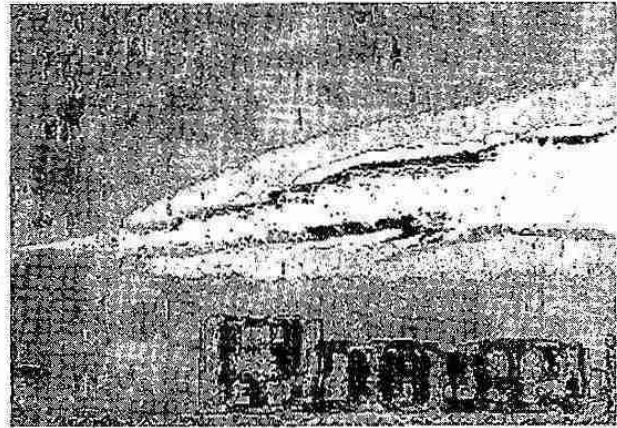


図7 (b)干渉縞画像を計算機で画像処理し、結晶周囲の温度分布を示した。結晶先端部は、より過冷却度の大きい領域に突き出しているのが明瞭である。すなわち、観察された樹枝状結晶周囲の熱拡散場は非定常であることを示唆している。

図7(b)は、この干渉縞を解析したもので、結晶周囲には等温度線（厳密には、干渉縞の等位相差線である）が描かれており、発達した熱拡散場が明瞭に示された。微小重力環境で行われた実験では結晶周囲にほぼ等方的に熱拡散場が発達するなど、重力下の実験とは明瞭に異なっている。

一般に、樹枝状結晶の周囲の熱拡散場の観察は、融液の屈折率の温度依存性が非常に小さいため観察は困難と考えられていた。しかし、本実験は、高感度の光干渉計を使用すればこれが十分可能であることを初めて示したもので、今後氷結晶の成長の研究の分野でも有力な観察手法になると考えられる。

#### 4. おわりに

氷結晶の成長に関する研究は、実験やシミュレーション、さらに数理モデルの構築と様々な手法で研究が進んでいる。分子レベルでの微細な界面構造やカイネティクスの研究と巨視的な結晶成長のその場観察による研究では、そのスケールレンジが大きく異なるにもかかわらず、互いに矛盾しない結論に到達していることは驚くべきことである。今後、両者の橋渡しが可能であるような氷結晶成長に対する理論的なモデルの構築が大きな課題となると考えられる。氷結晶成長の明確な描像が描けるようになったとき、前書きでも述べたような氷結晶の成長に関連する様々な問題に対しても有益な成果を提供できるであろう。

#### 連絡先

メールアドレス frkw@lowtem.hokudai.ac.jp

より詳しく知りたい方のために

古川義純：表面科学, 16, 651 (1995)

古川義純, 灘浩樹, 石崎武志：日本結晶成長学会誌, 21, s 521 (1994)

古川義純, 長島和茂：応用数理, 7, 196 (1997)

古川義純：材料科学, 35, 74 (1998)

古川義純：冷凍, 74, 975, (1999)

古川義純 (協力)：ニュートン 2002年4月号「天空の芸術—雪の結晶」

ホームページ <http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/~frkw/>