

1. 結晶成長におけるパターン形成

雪の成長形のシミュレーション

北大・低温研 横山 悦郎 黒田 登志雄

1. はじめに

雪結晶の成長形と成長条件の関係は、実験的研究としては、中谷^{1), 2)}以来数多く行われ、小林³⁾が一つのダイヤグラムにまとめている。そこでは、成長条件の変化に対応して成長形が変わることを議論している。しかしながら、一つの結晶の形が時間とともにどの様に変化していくかという議論、即ち、パターンの形成に関する議論は、全く行われていない。

一方、パターン形成の基礎的な概念を探るという立場から、数理的モデルを基に雪結晶に似た形をシミュレートすることが^{4), 5)}、最近、行われている。しかし、現実の成長条件と成長形との対応は、全くついていない。これを解決するには、雪結晶の成長の素過程を考慮したシミュレーションを行う必要がある。

気相から成長する結晶において、成長の素過程としては次の二つが重要と考えられる。①結晶表面に向かう分子の拡散過程、②結晶表面で分子が表面拡散し結晶格子に組み込まれる過程。これら①と②の過程が互いに関連した結果、成長形の複雑なパターンが現れると考えられる。特に②の過程は、雪結晶の複雑なパターンの中に見られる多面体的特徴を理解する上で不可欠なものである。

本研究の目的は、①と②の過程を通じ、僅かな成長条件（過飽和度、水分子の拡散係数、結晶サイズ）の違いに応じて、千差万別のパターンが形成されていく仕組みを議論することにある。具体例として、円形の初期結晶から出発してファセットが発達し、更に樹枝状結晶へと成長していく様子を取り上げる。但し、取り扱いを簡単にするため、氷結晶のc軸に垂直な断面に投影した二次元結晶を考えた。シミュレーション方法の詳細については、文献6), 7)を参照して戴きたい。

2. シミュレーションの方法

表面カイネティックスから決まる結晶表面の外向き法線方向の成長速度 V_k は、局所的な表面過飽和度 σ_s と分子レベルで見て平らな特異面に対する傾き $s = \tan \theta$ の関数として次式で与えられる⁸⁾。

$$V_k = \beta (\theta, \sigma_s) \sigma_s \quad \cdots (1)$$

ここで $\beta(\theta, \sigma_s)$ は、カイネティック係数と呼ばれ、表面に入射した分子の結晶相へ組み込まれる度合を示す。c 軸に垂直な断面でみた $\beta(\theta, \sigma_s)$ の θ 依存性は、図 1 で示され $\theta = 0^\circ, \pm 60^\circ, \pm 120^\circ, 180^\circ$ で $\beta(\theta, \sigma_s) = 0$ となる。これは、c 軸を中心として 60° 回転する度にステップを元来持たない特異面（プリズム面 $\{10\bar{1}0\}$ ）が現われることに対応する。しかしながら、現実には特異面上では、表面過飽和度 σ_s に応じて二次元核成長やらせん転位の助けでステップが生成される。従って、特異面上には成長丘がつくられ β は 0 でなく、 σ_s から決まる傾き $s_0 = \tan \theta_0$ ($\propto \sigma_s$) に対応する値 $\beta_0 = \beta(\theta_0, \sigma_s)$ を取る。ここで注目すべきことは、拡散過程と表面カイネティック過程を通じて決まる表面過飽和度 σ_s が増加すると、 β_0 の値が増大することである。従って $\beta(\theta, \sigma_s)$ の異方性は小さくなり、ファセットは発達し難くなる。

一方、結晶のまわりの過飽和度 σ の分布は、

$$\Delta \sigma = 0 \quad \dots (2)$$

に従う。境界条件は、結晶から十分遠方の距離 R （境界 Γ_1 ）において $\sigma = \sigma_\infty$ 、結晶表面（ Γ_2 ）において法線方向の過飽和度勾配 $(\partial \sigma / \partial n)_{int} = q_s$ とする。この過飽和度勾配 q_s の分布は、未知である。これは、拡散過程から決まる成長速度 V_d ($\propto q_s$) を与えることに他ならない。従って、次の self-consistent な条件を満足しなければならない。即ち、結晶表面上で各時刻において、質量保存則が成立することより、境界条件として与えた拡散過程から決まる成長速度 V_d ($\propto q_s$) と、この境界条件下で解かれた σ_s の分布より決まる V_k ((1)式) は等しくなければならない。

得られた σ_s の分布より、各表面上の成長速度 V が決定し、表面の各部分は Δt 秒後には結晶表面の法線方向に $V \cdot \Delta t$ だけ移動する。ただし、実際には成長速度の速い面は、隣接する成長速度の遅い面によって切り取られ、最も成長速度の遅い面が発達する。従って、 $V \cdot \Delta t$ に垂直な面を結んで作る内接包絡面をとることによって Δt 秒後の表面 Γ_2 を決定する。この操作を繰り返すことによって形の時間発展が得られる。

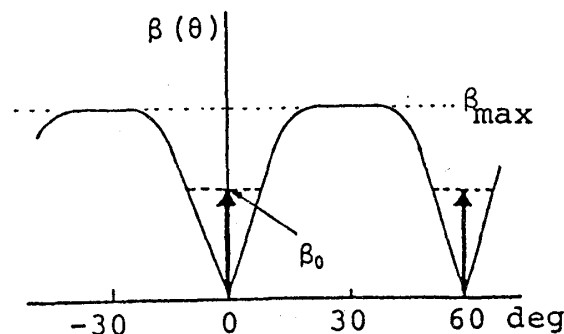


図 1 c 軸のまわりのカイネティック係数 $\beta(\theta, \sigma_s)$ の方位依存性

3. 結果

シミュレーションの結果を以下に示す。ステップ供給源は、らせん転位によるものとし、今回はスパイラル成長のみ考えた。その際、完全な六角形となるまでは、各プリズム面の中央に転位が顔を出しているとした。更に、六角形が形成されると、結晶の角で表面過飽和度は最大となり、面の中央で最小となる (Berg 効果)^{9), 10)}。従って表面過飽和度の最も高い結晶の角で、ステップの供給頻度が決定される。これより六角形形成後は、各結晶の角におけるらせん転位をステップ供給源とした。形成されるパターンは、次の3つに大別することができる。i) ファセットが発達しないカイネティック・ラフニングの状態 (図2、図3)。ii) 多面体を形成し、その後、多面体を維持したまま成長する形態安定 (図4)。iii) 多面体形成後、樹枝状結晶となる形態不安定 (図5、図6、図7)。

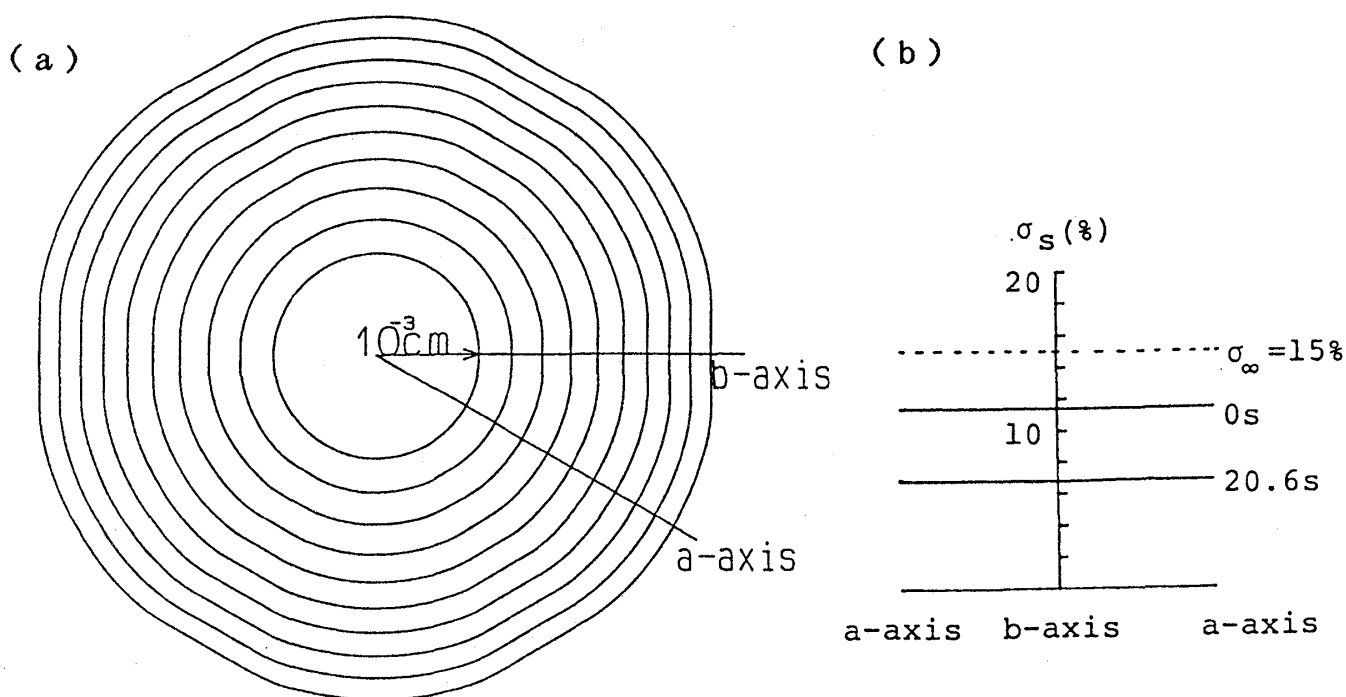


図2 (a) 円形初期結晶の半径 $r_c = 10^{-3}\text{cm}$ 、拡散係数 $D = 40\text{cm}^2/\text{s}$ (空気圧 500Pa に対応)、遠方の過飽和度 $\sigma_\infty = 15\%$ 。プリズム面 (ファセット) が、なかなか発達しないカイネティック・ラフニングの状態。内側より、0, 2.3, 4.6, 6.9, 9.2, 11.5, 13.8, 16.1, 18.4, 20.6 s 後の形。

(b) 0s と 20.6s の表面過飽和度の分布。カイネティック係数の異方性の目安を $\Delta = (\beta_{\max} - \beta_0) / \beta_{\max}$ とする ($\Delta = 1$ で異方性最大、 $\Delta = 0$ で最小)。0s で $\Delta = 0.02$ 。20.6s で $\Delta = 0.062$ 。異方性の大きさは、結晶サイズとともに増大する。

ファセットの発達程度は、カインティック係数 β (成長速度 $V = \beta(\sigma_s) \cdot \sigma_s$) の異方性(図1)に依存する。即ち、表面過飽和度 σ_s が大きいほど、 β_0 (図1の矢印)が大きく、 β の異方性は小さくなり、ファセットは発達しにくい。従って、 σ_s を大きくする条件(拡散係数 D の増加、遠方の過飽和度 σ_∞ の増加、結晶サイズ r_c の減少)の違いによって、パターンは異なる。iii) のパターンは、 σ_s の不均一(結晶の角で最大、中央で最小)に大きく依存する。これは、多面体結晶のもつ必然的な形態不安定化因子であり、異方性の小さい界面にゆらぎによって生じた凹凸が助長していく、Mullins-Sekerka の形態不安定とは本質的に異なる。形成されるパターンは、 σ_s の不均一を大きくする条件(σ_∞ の増加、 r_c の増加)の僅かな違いによって大きく異なり、 σ_s の不均一が大きいほど、主枝の幅は小さい。これは、成長速度 V が σ_s に対して非線形に振舞うことに大きく依っている。

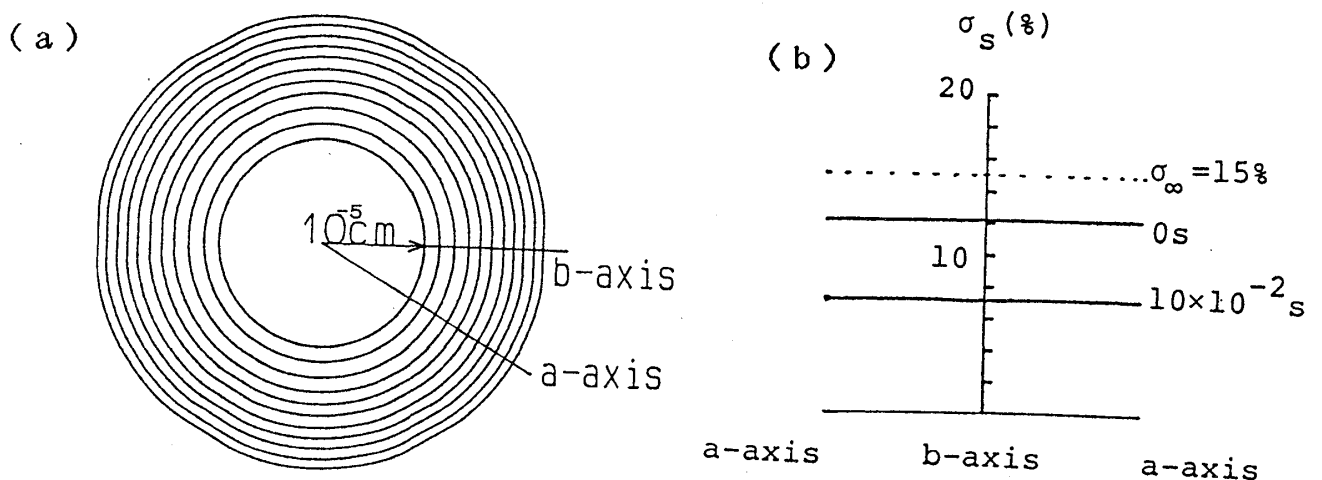
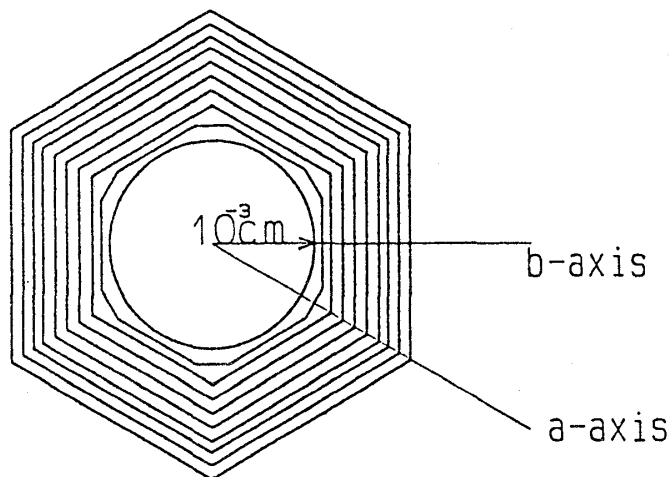


図3 (a) 円形初期結晶の半径 $r_c = 10^{-5} \text{ cm}$ 、 $D = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ (空気圧 1 atm に対応)、 $\sigma_\infty = 15\%$ 。カインティック・ラフニングの状態。内側より、0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, $10 \times 10^{-2} \text{ s}$ 後の形。
(b) 0 s と $10 \times 10^{-2} \text{ s}$ の表面過飽和度の分布。 0 s で $\Delta = 0.02$ 。 $10 \times 10^{-2} \text{ s}$ で $\Delta = 0.055$ 。

(a)



(b)

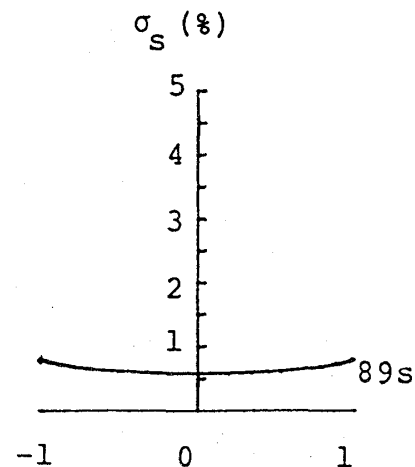
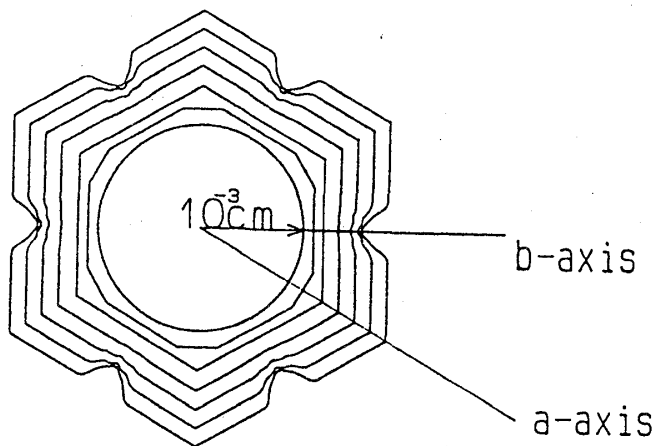


図4 (a) $r_c = 10^{-3} \text{ cm}$ 、 $D = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\sigma_\infty = 15\%$ 。内側より、0, 44.5, 89, 134, 178, 223, 268, 313, 358, 402 s後の形。

(b) 89s のプリズム面に沿った表面過飽和度の分布。結晶の角(± 1)、面の中央(0)。また 0s で $\Delta = 0.925$ 。

(a)



(b)

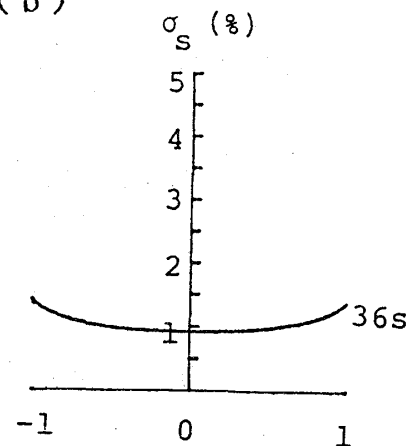
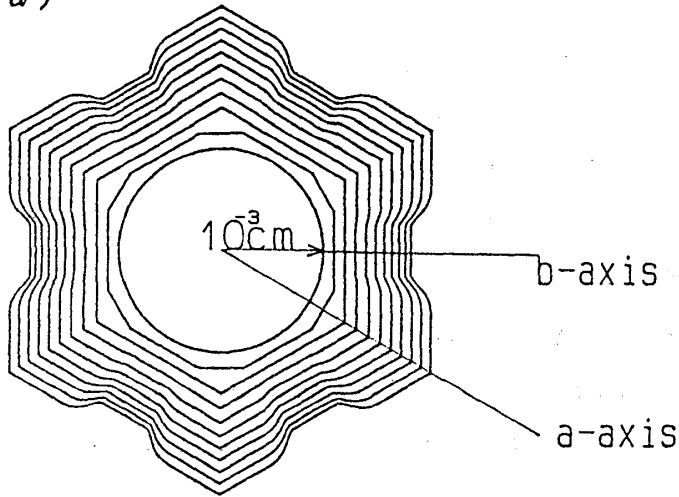


図5 (a) $r_c = 10^{-3} \text{ cm}$ 、 $D = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\sigma_\infty = 40\%$ 。内側より、0, 18, 36, 62, 87, 112, 137 s後の形。

(b) 36s のプリズム面に沿った表面過飽和度の分布。また 0s で $\Delta = 0.80$ 。

(a)



(b)

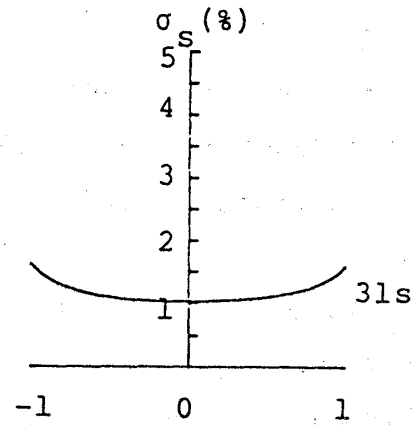
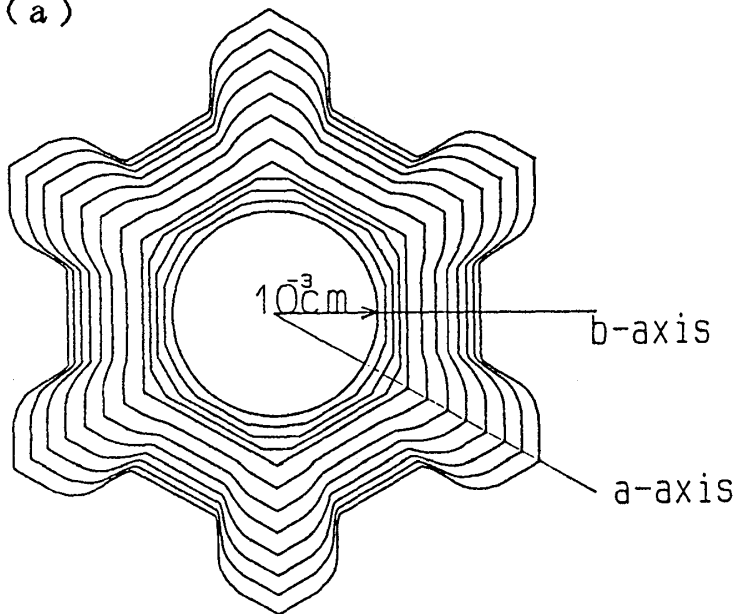


図6 (a) $r_c = 10^{-3} \text{ cm}$ 、 $D = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\sigma_\infty = 50\%$ 。内側より、0, 15, 31, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 s後の形。

(b) 31s のプリズム面に沿った表面過飽和度の分布。また 0s で $\Delta = 0.75$ 。

(a)



(b)

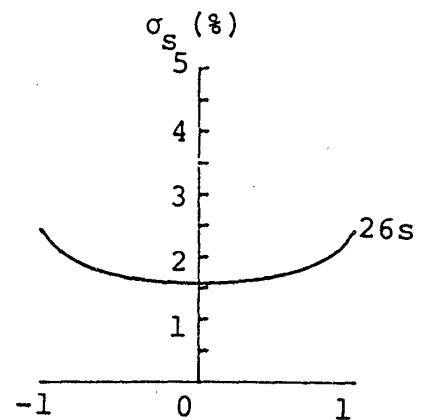


図7 (a) $r_c = 10^{-3} \text{ cm}$ 、 $D = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\sigma_\infty = 80\%$ 。内側より、0, 6.3, 12.6, 18.9, 26, 41, 56, 71, 86, 101, 116, 131 s後の形。

(b) 26s のプリズム面に沿った表面過飽和度の分布。また 0s で $\Delta = 0.6$ 。

研究会報告

文献

- 1) U.Nakaya: Compendium Meteorology, Amer. Meteoro. Soc., Boston(1951) 207.
- 2) U.Nakaya: Snow Crystals, Natural and Artificial, Harvard Univ. Press (1954).
- 3) T.Kobayashi: Phil.Mag. 6(1961)1363.
- 4) J.Nittmann and H.E.Stanley: Nature 321(1986)663.
- 5) F.Family, D.E.Platt and T.Vicsek: J.Phys.A 20(1987)L1177.
- 6) E.Yokoyama and T.Kuroda: Dynamics in Ordering Process, ed.S.Komura, Plenum, in press.
- 7) 横山悦郎,黒田登志雄: 物性研究 Vol.49, No.1(1987)20.
- 8) W.K.Burton, N.Cabrera and F.C.Frank: Phil.Trans.Roy.Soc. A243(1951) 299.
- 9) T.Kuroda, T.Irisawa and A.Ookawa: J.Cryst.Growth 42(1977)41.
- 10) A.Seeger: Phil.Mag. 44(1953)1.