

主 論 文

清 忠 師

気相から成長する氷結晶の
成長機構と晶癖変化

和 1046997

清 忠 師

報告番号 乙第 3626 号

目 次

要 旨	1
第1章 序 論	4
第2章 多面体結晶の成長理論	10
2-1 付着成長とHertz-Knudsenの式	10
2-2 二次元核成長	11
2-2-1 単一核様式 ($t_n \gg t_s$)	12
2-2-2 多数核様式 ($t_n \ll t_s$)	13
2-3 BCF理論 (らせん転位による成長)	13
2-4 結晶表面上に疑似液体層 (Quasi Liquid Layer) が存在する場合	15
2-4-1 固液界面が十分荒れている場合	16
2-4-2 固液界面にらせん転位が露頭している場合	17
第3章 実験装置および方法	19
3-1 実験装置の構成	19
3-2 小型成長槽	21
3-3 温度制御	21
3-4 氷結晶の成長条件の測定	22
3-5 光学系	23
3-6 実験方法	25
第4章 測定方法・解析方法	27
4-1 法線成長速度の測定	27
4-2 凝結係数 α_1 、臨界過飽和度 σ_1 、蒸発エネルギー W 、 疑似液体層内の拡散係数 D_{q1} とステップエネルギー γ_{q1} の比 D_{q1}/γ_{q1} の求め方	30

4 - 3	ステップ速度の測定	3 1
4 - 4	吸着水分子の平均自由行程 λ_s 、ステップエネルギー γ の求め方	3 2
4 - 5	信頼性の吟味	3 2

第5章 実験結果 3 3

5 - 1	氷結晶の晶癖変化の温度・過飽和度依存性	3 3
5 - 2	成長速度の過飽和度依存性	4 6
5 - 2 - 1	- 3 0 ~ - 7 °C で成長する氷結晶の法線成長速度の 過飽和度依存性	4 7
5 - 2 - 2	- 3 0 ~ - 7 °C、同一氷結晶の法線成長速度の 過飽和度依存性	4 7
5 - 2 - 3	- 3 °C 以上で成長する同一氷結晶の法線成長速度の 過飽和度依存性	5 4
5 - 3	結晶表面のその場観察	6 0
5 - 3 - 1	成長する氷結晶表面上の成長丘および蒸発ピットの 観察	6 0
5 - 3 - 2	成長丘とらせん転位	7 4
5 - 3 - 3	成長中の転位の発生	7 7
5 - 3 - 4	面欠陥部分に集中する転位	7 7
5 - 4	ステップ速度と過飽和度の関係	8 0

第6章 実験結果の議論 8 2

6 - 1	実験条件の吟味	8 2
6 - 1 - 1	水分子の体積拡散の抵抗と氷結晶の大きさ	8 2
6 - 1 - 2	潜熱の散逸抵抗と氷結晶の大きさ	8 4
6 - 2	低圧空気中で成長する氷結晶の晶癖変化の温度依存性	8 6
6 - 3	結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性	8 7
6 - 4	氷結晶表面のその場観察	8 8
6 - 5	氷結晶の晶癖変化と平均拡散距離 λ_s	8 9
6 - 6	氷結晶の晶癖変化と凝縮係数 α_1	9 0

6 - 7	転位の向きとバーガースベクトル	9 4
6 - 8	空気の存在	9 5
6 - 9	南極で降る雪結晶	9 6
6 - 9 - 1	不等辺六角形氷晶の成長	9 6
6 - 9 - 2	骸晶氷晶の成長	9 8

第 7 章	要約と結論	・ ・ ・ ・ ・ 1 0 2
-------	-------	-----------------

謝 辞	・ ・ ・ ・ ・ 1 0 4
-----	-----------------

付録 1	空気中での水分子の平均自由行程	・ ・ ・ ・ ・ 1 0 5
------	-----------------	-----------------

付録 2	拡散抵抗による表面過飽和度の低下	・ ・ ・ ・ ・ 1 0 6
------	------------------	-----------------

付録 3	潜熱の散逸抵抗による結晶表面の昇温	・ ・ ・ ・ ・ 1 0 8
------	-------------------	-----------------

参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 1 1 1
------	-----------------

(全 1 1 5 p p)

要 旨

雪結晶の形態と成長条件との関係は、気象学的側面ばかりでなく結晶成長学的にも興味深い問題である。このうち、低温低圧空気中で氷結晶を成長させる実験は、氷結晶の成長機構の研究を可能にし、南極や高層大気中での雪結晶の研究にとっても重要である。

本研究では、 $0 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度領域で、水分子の体積拡散の抵抗を無視できる 40 Pa の低圧空気中で、しかも結晶化の際に放出される潜熱の輸送抵抗を無視できる下地物質上に多面体氷晶を成長させて、その晶癖変化の温度依存性を研究した。下地物質上で氷結晶を成長させる実験は、潜熱の輸送の方法が天然の雪結晶とは大きく異なる。しかしながら、この方法は成長温度や過飽和度を正確に決めることができること、また成長時の氷結晶の外形と表面構造の時時刻刻の変化を観察できるという大きな利点がある。本研究では種々の温度で成長する多面体氷晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度、および結晶表面上のステップの過飽和度依存性の測定を行い、これらの測定結果と種々の結晶成長理論を比較した。更に結晶表面のその場観察を行って多面体氷晶の成長機構を明らかにした。また、氷結晶の成長形に及ぼす空気圧の影響を調べるために $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ （1気圧）の空気中で氷結晶を成長させる実験も行い、低圧空気中での実験結果と合わせて、氷結晶の晶癖変化の温度依存性、南極での雪結晶の成長形について議論した。

氷晶成長の実験は氷飽和点と融点を実験毎に確認して、マイクロコンピュータによる温度、温度差の自動計測を行い、高い精度で温度、過飽和度を制御した。

顕微鏡には、表面の僅かな凹凸を検出することのできる反射型微分干渉顕微鏡を使用し、氷結晶表面上の成長丘、蒸発ピット、ステップ運動等を観察した。また、テレビカメラ、ビデオ装置を使用して、ステップの前進速度の過飽和度依存性を測定した。

体積拡散の抵抗を無視できる 40 Pa の低圧空気中で、 $0 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度領域ではほぼ一定の過飽和度で氷結晶を成長させたところ、 -30°C では多面体の角柱、 -15°C では多面体の角板、 -7°C では多面体の角柱、約 -3°C 以上では再び角板が成長し、多面体氷晶の晶癖変化は温度に著しく依存していた。低圧空気

中での氷結晶の晶癖変化の温度依存性をより一層詳しく調べるために、同一結晶を用いて、一定の過飽和度（1.9%）で温度のみを連続的に変える実験を行った。この時、結晶のサイズを揃えるために、温度を変えるごとに氷結晶をゆっくりと蒸発させ、約50～100 μm の球状氷晶にした後、再成長させて氷結晶の晶癖変化を調べた。結晶の個体差まで考慮したこのような実験はこれまでに行われた例がなく、本研究は氷結晶の晶癖変化の温度依存性の一步前進した研究であると言える。

次に、多面体氷晶の晶癖変化の温度依存性の機構を明らかにするために、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度とこれらの面上のステップの前進速度の過飽和度依存性を種々の温度で測定した。氷結晶の法線成長速度は、大きさ300 μm 、c軸方向とa軸方向の長さの比が $0.6 < c/a < 3.0$ の種々の結晶の場合と、同一氷結晶の成長と蒸発を繰り返した場合について過飽和度の関数として測定した。測定結果と種々の成長理論とを比較した結果、次の結論が得られた。-30、-15、-7℃の各温度で成長する多面体氷晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度の過飽和度依存性は、裸の面のBCF理論に非常に良く一致した。また-3.1、-1.9、-1.0℃で成長した氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度の過飽和度依存性を成長理論と比較した結果、-3.1、-1.9℃で成長した氷結晶の $\{0001\}$ 面は裸の面のBCF理論と良く一致し、-1.0℃で成長した氷結晶の $\{0001\}$ 面は、結晶表面上に疑似液体相が存在し、疑似液体相と固相の界面にらせん転位が露頭する理論（V-Q-L-S理論）と良く一致した。一方、 $\{10\bar{1}0\}$ 面の場合は-1.9℃を境にして、裸の面のBCF理論からV-Q-L-S理論へ変化することがわかった。

また、法線成長速度の測定と平行して行った微分干渉顕微鏡を用いた氷結晶表面のその場観察によって、らせん転位の露頭に伴う成長丘、蒸発ピット、ステップなどの挙動を測定することができた。即ち、氷結晶の成長と蒸発を交互に繰り返すと、成長丘に対応した場所に蒸発ピットが形成され、その逆も成り立つこと、また成長中、他の成長丘からはき出されたステップに覆い隠された成長丘は、その後再び活性化して同じ場所から出現すること、更に、過飽和度をゆっくり下げると、成長丘の中心から連続的にミクロステップが湧き出すこと等の観察結果か

ら、氷結晶表面上に観察された成長丘はらせん転位に対応する事がわかった。

以上の 4.0 Pa での実験結果から、多面体氷晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面は共に約 -2°C 以下の温度では裸の表面のらせん転位機構（BCF機構）、約 -2°C より高温では疑似液体層を伴ったらせん転位機構（V-Q-L-S機構）によって成長していることがわかった。従って、氷結晶の晶癖変化の温度依存性を、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構の温度依存性の違いによって説明することは出来ない。多面体氷晶が晶癖変化する過飽和度での $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構を吟味した結果、晶癖変化の温度依存性の説明の第1段階として、水分子の吸着のし易さを示す凝縮係数 α_1 の温度と面方位依存性が重要であることがわかった。

ところで、地上に降ってくる雪結晶は 4.0 Pa よりも高い圧力の空気中で成長している。雪結晶がごく小さいうちは、空気があることによる水分子の体積拡散の抵抗は無視でき、また潜熱の散逸も速やかであると考えられる。従って、核形成直後の雪結晶は 4.0 Pa の低圧空気中の本実験と同様の成長を行うと考えられ、この際、基本的な晶癖が決定される。雪結晶が大きくなるに従って体積拡散の抵抗がきいて結晶の縁や角が優先的に成長し、骸晶氷晶や樹枝状氷晶が成長すると考えられる。従って、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気中で成長する雪結晶の晶癖変化の温度依存性もまた凝縮係数 α_1 の温度と面方位依存性によって決まるはずである。

本研究では空気の存在が氷結晶の成長形に及ぼす影響を研究するために、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気中で氷結晶を成長させる実験も行った。その結果、二次元核が形成されない低過飽和度であっても、らせん転位が結晶の角近くに露頭する時には骸晶氷晶が成長することがわかった。南極のように過飽和度が比較的低い地方では、二次元核機構による骸晶氷晶の他に、らせん転位機構によって形成される骸晶氷晶が降っているはずである。また、南極や高層で観測される非常に細長い角柱氷晶や非常に薄い角板氷晶、あるいは不等辺六角形の雪結晶等は、約2%以下の低い過飽和度で、雪結晶の特定の面にらせん転位が露頭することで説明できることがわかった。

第1章 序論

極地や高層における降雪現象は、地球規模の熱収支や降雪機構を考える上で重要である。これらの地域の気象条件で特徴的な事は、比較的低い湿度と空気圧である。南極大陸の中央部は水蒸気補給源の海から遠く離れているために湿度が低い。更に、海拔が2800 m以上もあり、気圧も低い。例えば、みずほ基地周辺では約0.7気圧〔1〕である。このため、国内ではごく普通に見られる雲粒付きの樹枝状結晶や六花状結晶が集合した雪片はあまり降らず、大部分の雪結晶は、角柱、角板、あるいは砲弾集合の形で降っている。気団が安定しているため、低気圧性の気団が通過して雪片やあられが降る事はごく希である〔2〕。一方、気圧の低い対流圏上層部や成層圏では、多面体または丸みを帯びた雪結晶が成長している可能性がある〔3〕。このように雪結晶の形は温度、湿度、空気の圧力などの気象条件に依って大きく異なり、これらの間の関係を明らかにする事は、気象学的な観点からばかりでなく、結晶成長学的観点からも大変興味深い問題である。

雪結晶の形と気象条件の間の関係を明らかにする方法は、野外観測と室内実験の2通りに大別されるが、極地や高層での観測は比較的困難であるので、成長条件を容易に制御できる室内実験の重要性が増してくる。雪結晶の形と成長条件の間の関係を調べる実験的研究は、1936年に中谷によって初めて行われた。その後、 1.0×10^5 Pa (1気圧)の空気中における実験は数多くの研究者〔4、5、6〕によって行なわれ、それらの集大成は中谷ダイヤグラム〔4〕、小林ダイヤグラム〔6〕(図1)としてまとめられた。これらの実験によって、 1.0×10^5 Paの空気中で成長する雪結晶の形態と成長温度、過飽和度との関係が明らかにされた。その後、Mason〔7〕とHobbs〔8〕らが、小林ダイヤグラムに示された雪結晶の形態変化の温度、過飽和度依存性の機構を説明することを試みた。しかしながら、彼らの説は推論が多く、また 1.0×10^5 Pa以外の空気中で成長する氷結晶の形態変化については〔9〕、全く説明できない。

ところで結晶面の成長速度はその成長機構に関係するので、雪結晶の形態変化を理解するためには、その成長機構を明らかにしなければならない。雪結晶の成長機構を明らかにするためには、水分子の体積拡散の抵抗を無視できるような低

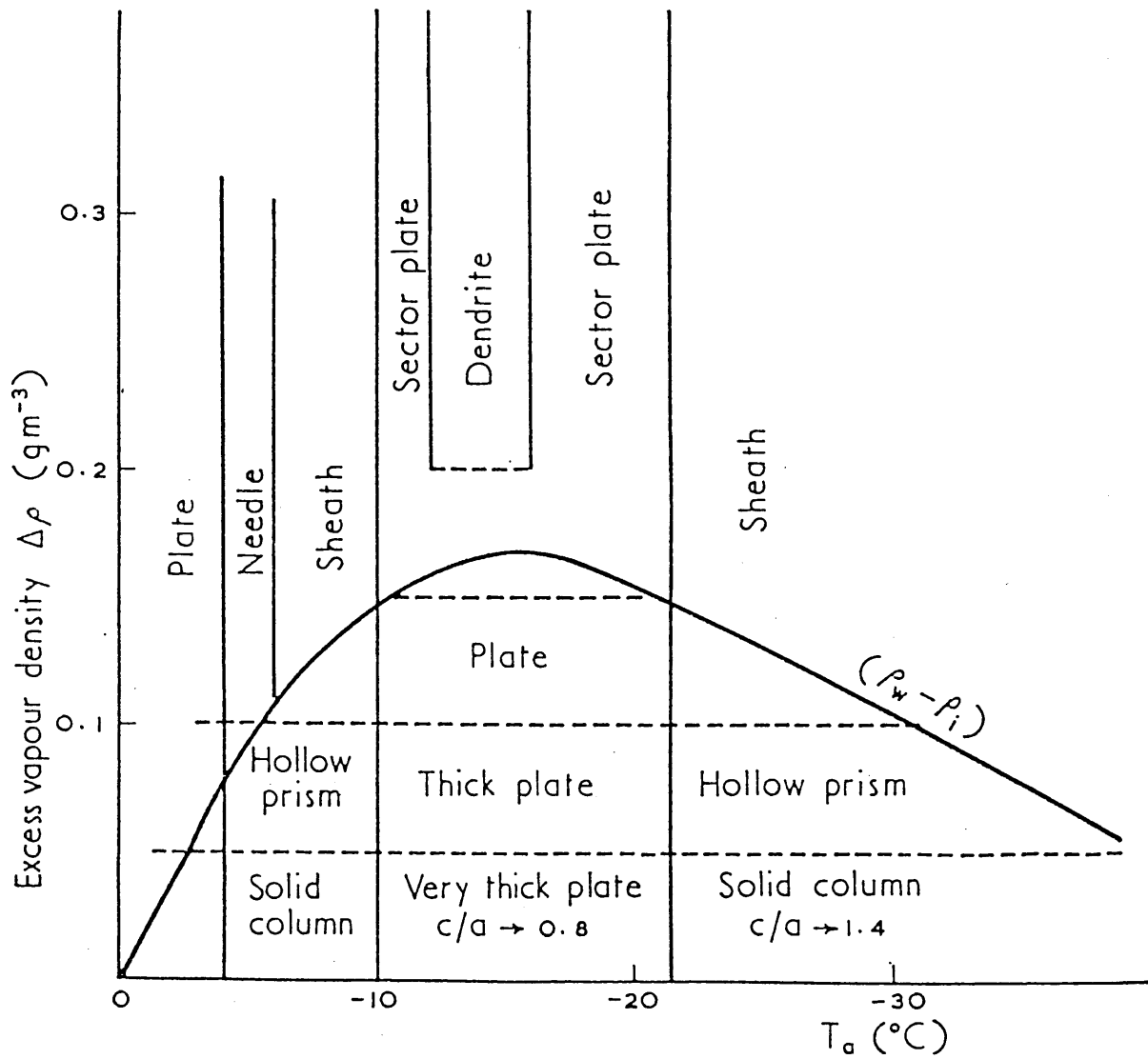


図1 : 雪結晶の形態に関する小林ダイヤグラム

雪結晶のサイズ比 c/a が温度に、形態不安定が過飽和度に依存していることを示している。

圧空气中で多面体氷晶を成長させ、種々の成長理論と比較する必要がある。しかしながら、このような研究は現在でも少なく、特に -20°C 以下の低温領域と融点近くの高圧領域での研究は殆ど行われていない。

雪結晶の形態変化の機構を明らかにする実験的研究が立ち遅れる中で、小林ダイヤグラムに示された $0\sim-30^{\circ}\text{C}$ の温度領域で生じる雪結晶の晶癖変化（ c 軸方向と a 軸方向の長さの比）の温度依存性を説明する理論が提出された（黒田とLacmann [10]；黒田 [11]）。黒田らは、 0°C から温度が低下するにつれて、雪結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面構造が、疑似液体層（融点直下における疑似液体層の存在は、最近になって偏光解析法 [12]、X線回折法 [13]、NMR（核磁気共鳴法） [14] 等の実験によって確認された）が存在する状態（Ⅰ）、吸着水分子の被覆率が $1.0\sim0.02$ の強い吸着状態（Ⅱ）、被覆率が 0.02 以下の吸着水分子が殆ど存在しない状態（Ⅲ）へと変化し、しかもこれらの表面構造が変化する温度が $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面で異なることによって雪結晶の晶癖変化の温度依存性を理論的に説明した（図2）。彼らは、雪結晶には転位が存在しない [15] と仮定して、水飽和での $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長速度を計算し、それらが、1気圧の空气中で成長する雪結晶の晶癖が変化する温度（ -4 、 -10 、 -20°C ）で、温度と共に大きく変化する事を示した。この結果は小林ダイヤグラムと良く一致しており、 $0\sim-4^{\circ}\text{C}$ と $-10\sim-20^{\circ}\text{C}$ で角板状、 $-4\sim-10^{\circ}\text{C}$ と -20°C 以下で角柱状結晶が成長することを示した。一方、権田の実験 [16] によると -7°C と -15°C 、水飽和の条件下で水分子の拡散係数を増加させると氷結晶の晶癖（サイズ比 c/a ）が共に 1.0 に近付き、また難波・権田 [17] の10気圧の高圧ガス中での実験では、角板結晶が成長する筈の -14°C で角柱結晶が卓越して成長し、更に権田・清 [18] の40 Paの低圧空気中の実験では、2%以下の過飽和度で、角板結晶が成長する筈の -15°C で角柱結晶が卓越して成長した。これらの実験と黒田らの理論との矛盾は、黒田らは高過飽和度の1気圧の空气中で成長する雪結晶の晶癖変化の温度依存性のみを議論していることに原因する。即ち、雪結晶の晶癖変化は温度のみではなく、過飽和度、空気の圧力、結晶表面上に露頭する転位の有無などに強く依存している。

結晶の周りに空気が存在すると、水分子の体積拡散の抵抗が生じ、雪結晶の表

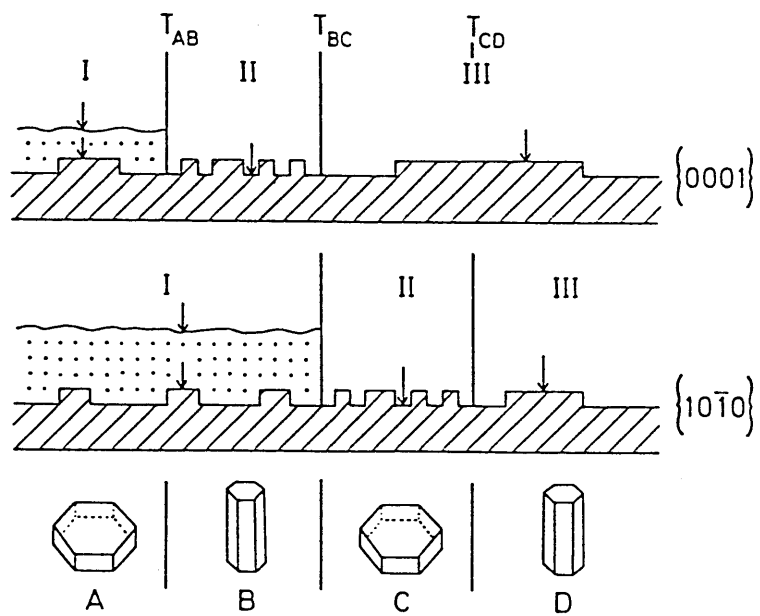


図2 : 黒田とLacmannの雪結晶の晶癖変化の温度依存性の機構を示す模式図

Iは結晶表面に疑似液体層が存在する状態。IIは結晶表面の吸着水分子の被覆率が1より小さく0.02より大きい状態（付着成長機構）。IIIは結晶表面の吸着水分子の被覆率が0.02より小さい状態（二次元核成長機構）。

面過飽和度は結晶面の場所によって不均一になる（ベルグ効果 [19]）。この表面過飽和度の不均一が結晶面の場所による成長速度の不均一を生じ、樹枝状結晶や針状結晶が成長する。雪結晶の表面過飽和度はバルクの過飽和度より低い、これを測定する事はできない。空気の圧力が低くなると雪結晶の表面過飽和度は増加する。水分子の平均自由行程が雪結晶の大きさよりも大きくなるような低圧空気中では、表面過飽和度はバルクの過飽和度とほぼ等しくなる。従って低圧空気中では、表面過飽和度は雪結晶の各場所で一定とみなすことが出来る。また低圧空気中では表面過飽和度を決定することができるので、種々の一定の温度、過飽和度で雪結晶を成長させて、法線成長速度の過飽和度依存性を測定し、種々の成長理論と比較することにより、雪結晶の成長機構を推定することができる。一方、熱伝導率の良い下地物質上に雪結晶を成長させると、昇華の潜熱による結晶の昇温を防ぐ事ができ、成長温度と過飽和度を正確に見積ることができる。下地物質上での氷晶成長の実験は潜熱の逃げ方が天然の雪結晶の場合と異なるが、温度と過飽和度を正確に見積ることができることに加え、成長結晶のその場観察が可能になるので、成長機構の解明には特に価値がある。LambとScott [20] は気相が水蒸気分子のみからなる条件下でステンレス下地上に氷結晶を成長させ、またBecmannとLacmann [21、22] は、同様な実験をさらに熱伝導率の良い銅の下地上で行った。彼らは、結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性から氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構を推定したが、実験した温度領域が狭く、また過飽和度が氷飽和付近のごく低い範囲内でのみ測定しているので、 $0 \sim -30^\circ\text{C}$ の幅広い温度領域で生ずる氷結晶の晶癖変化を統一的に解釈することはできなかった。また彼らの実験の場合、測定値が大変ばらついており、これは過飽和度の見積りに誤りがあったことと、凹凸の多い金属表面上に氷結晶を成長させていたことに原因があると思われる。

本研究の第一の目的は、氷結晶が晶癖変化を起こす $0 \sim -30^\circ\text{C}$ の幅広い温度領域にわたって、拡散抵抗が無視できる低圧空気中で、下地物質上に多面体氷晶を成長させて、その晶癖変化が温度のみによってどのように変化するかを調べること、第二は、種々の温度、過飽和度で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構を調べること、第三は、晶癖変化の温度依存性の機構を明らかにすること、第四は、実験結果をもとにして極地で形成される長い角柱、非

常に薄い角板、あるいは不等辺六角形の氷結晶や骸晶氷晶等の成長機構を議論することである。

ところで、一般に最近までの結晶成長の研究は、結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性のみ、あるいは成長結晶の表面微細構造のみから成長機構を推定する傾向があった。しかしながら結晶の成長形のように多くのパラメーターによって支配されている現象を正しく理解するためには、いくつかの異なる方法を組み合わせた実験を行うことが望ましい。そこで本研究では、結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性、ステップの前進速度の過飽和度依存性と種々の成長理論との比較と、表面微細構造のその場観察を同時に行って氷結晶の成長機構を議論した。気相から成長する氷結晶の表面微細構造のその場観察を行ったのは、内外を通じて本研究が初めてである。また融点直下の高温度域について氷結晶の成長速度と表面微細構造を観察したのも、本研究が初めてである。

第2章 多面体結晶の成長理論

気相からの結晶成長過程は (1) 成長ユニットの体積拡散 (2) 結晶表面上の成長ユニットのカイネティクス (3) 潜熱の輸送 の3つの過程に分けられる。気相から成長する氷結晶の場合 (1) は気相の水分子が氷結晶表面へ拡散する過程 (2) は氷結晶表面に吸着した水分子が結晶格子(キंक点)に組み込まれる過程 (3) は結晶化の際に放出される潜熱を逃がす過程 に相当する。過程(1)と過程(3)は結晶面の構造には依存しないと考えられるので、温度と過飽和度を変えた時に生じる氷結晶の晶癖変化には過程(2)が本質的に重要である。過程(2)については、いくつかの理論があり、実験結果の解析に必要な理論を、ここで略述する。

2-1) 付着成長と Hertz-Knudsen の式 [23]

気相から氷結晶表面に到着した水分子が全て結晶格子に取り込まれる時、過程(2)は成長の律速過程とはならず、与えられた成長条件下での最大の成長速度 R_{\max} を与える。このような成長様式を付着成長といい、この時、結晶表面は分子尺で荒れている。ただし、結晶表面が荒れていて全面キंकでおおわれていても水分子のように強い極性を持っている分子は、結晶化する際、結晶格子にみあった方向に水分子が回転する必要がある、輸送されて来た水分子が全て結晶化するとは限らない(エントロピー拘束)。このため全面キंकの氷結晶表面の成長速度は、最大成長速度 R_{\max} に凝結係数 α を掛けたもので与えられる。即ち

$$R_{ad} = \alpha R_{\max} \quad \text{但し} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (1)$$

ここで R_{\max} は結晶表面への水分子の正味の流量から求められ、

$$R_{\max} = v_m (P - P_e) / \sqrt{(2\pi m k T)} \quad (2)$$

で与えられる。但し、

T : 結晶の温度

k : ボルツマン定数

P : 気相の水蒸気圧

P_e : 温度 T の結晶の平衡蒸気圧

m : 水分子 1 個の質量 ($m \approx 3.0 \times 10^{-23} [g]$)

v_m : 固相の水分子 1 個の体積 ($v_m \approx 3.0 \times 10^{-23} [cm^3]$)

である。

式 (2) を H e r t z - K n u d s e n の式という。なお付着成長の場合、成長速度は (1) の過程により律速されるため、結晶表面は一般的に曲面になると考えられる。

2-2) 二次元核成長 [24]

一般的に、気相成長の場合には、温度と過飽和度が十分高くない限り、結晶表面は分子的尺度でみて平坦である。もし、結晶表面が分子的尺度でみて平坦であるならば、結晶面が成長するためには、ゆらぎによって臨界半径以上の分子層が結晶表面上に形成される必要がある。これを二次元核といい、その臨界半径 ρ_c および単位時間、単位面積当たりの核形成頻度 I_n は

$$\rho_c = \gamma a / k T \ln \alpha \quad (3)$$

$$\begin{aligned} I_n &= \nu N_0 \exp(-g_c / k T) \\ &= \nu N_0 \exp\{-\pi (\gamma / k T)^2 / \ln \alpha\} \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、

$$g_c = \pi \gamma^2 / k T \ln \alpha \quad (5)$$

で与えられる。ここで

- γ : 二次元核のふちに位置する水分子 1 個当りの自由エネルギー
(ステップエネルギー)
- a : 結晶内の水分子 1 個の大きさ
- α : 飽和比 ($\alpha = P / P_0$)
- g_c : 二次元核の形成自由エネルギー
- ν : 頻度因子 ($\nu \sim 10^{12} [s^{-1}]$)
- N_0 : 単位面積当りの格子点の数

二次元核成長は、核形成頻度 I_n とステップの前進速度 v との大小関係により、多数核様式 (multi-nucleation) と単一核様式 (single-nucleation) に分けられる。即ち、面積 S の結晶表面上に二次元核が形成される時間 t_n (waiting time) は

$$t_n \sim 1 / I_n S \quad (6)$$

一方、二次元核のステップ速度 v が結晶全面を掃くのに要する時間 t_s (sweeping time) は

$$t_s \sim \sqrt{S} / v \quad (7)$$

この時 $t_n \gg t_s$ の場合を単一核様式、 $t_n \ll t_s$ の場合を多数核様式という。

2-2-1) 単一核様式 ($t_n \gg t_s$)

この成長様式では時間 t_n ごとに 1 分子層づつ厚みが増すので、結晶面の法線成長速度 R_{ns} はおよそ次のようになる。

$$R_{\parallel s} \sim a / t_n \sim a I_n S \quad (8)$$

a : 格子面間隔程度の定数

この成長様式の特徴としては、成長速度 $R_{\parallel s}$ が注目している結晶面の面積 S に比例することである。この成長様式で結晶面が成長する場合、結晶は平坦な面で囲まれた多面体結晶になると考えられる。一方、この成長様式で氷結晶が観測可能な成長速度で成長するために必要な過飽和度は数10%と推定されており、実測とは合わない。

2-2-2) 多数核様式 ($t_n \ll t_s$)

この成長様式で成長する結晶面の法線成長速度 $R_{\parallel n}$ は、およそ次式のようになる。

$$R_{\parallel n} \sim a I_n^{1/3} v^{2/3} \quad (9)$$

気相成長の場合、 $\gamma / kT \sim 4$ と大きいため、 $t_n \gg t_s$ となって多数核様式は期待しにくいと言われている。多数核様式は、溶液成長や融液成長の場合のように γ / kT が小さい時におこると考えられ、溶液成長では、理論と実験値がほぼ一致することが知られている。

2-3) BCF理論 (らせん転位による成長) [23]

2-2) で述べた様に気相成長の過飽和度が十分高くない限り二次元核成長は考えにくい。これは、平坦な結晶面上に新たな結晶層を形成する過程がゆらぎによっているためである。これに対し、らせん転位の露頭によって結晶表面上にステップが形成されれば、注目する結晶面の法線成長速度は格段に速くなる。らせん転位機構による結晶面の法線成長速度 R_{sp} は、Burton、Cabrera、Frankら [25] によって詳しく解析されBCF理論と呼ばれる。

C a b r e r a と L e v i n e [2 6] による補正を考慮すると

$$R_{sp} = \alpha_{sp} R_{max} \quad (10)$$

$$\alpha_{sp} = \alpha_1 \alpha_2 \quad (11)$$

$$\alpha_2 = (\sigma / \sigma_1) \tanh (\sigma_1 / \sigma) \quad (12)$$

$$\sigma_1 = (\lambda / 2 x_s) \sigma \quad (13)$$

$$\sigma = (P - P_e) / P_e \quad (14)$$

となる。 λ はステップ間隔、 x_s は吸着水分子の表面拡散距離、 σ_1 は臨界過飽和度、 σ は相対過飽和度（以下、過飽和度と略す）である。 α_1 は 2-1) で現れた α と本質的には同じ係数で、気相から結晶表面に到着した水分子が結晶表面に吸着する確率を示す。また、 α_2 はいったん結晶表面に吸着した水分子が、結晶面上を拡散して、ステップに到達する確率を示している。なおこの場合、ステップは十分荒れておりステップに到着した水分子は全てキンク位置に取り込まれ、結晶化すると仮定している。

ここで 2-1) に示した R_{max} を

$$\begin{aligned} R_{max} &= v_m (P - P_e) / \sqrt{(2 \pi m k T)} \quad (15) \\ &= v_m P_e / \sqrt{(2 \pi m k T)} \cdot (P - P_e) / P_e \\ &= v_m P_e / \sqrt{(2 \pi m k T)} \cdot \sigma \end{aligned}$$

と書き直してみると、 $\sigma < \sigma_1$ の時

$$R_{sp} \propto \sigma^2 \quad (16)$$

$\sigma > \sigma_1$ の時

$$R_{sp} \propto \sigma \quad (17)$$

となる。これは $\sigma > \sigma_1$ では α_2 がほぼ 1 になるためで、この時 $\alpha_{sp} \approx \alpha_1$ とな

る。

R_{sp} は、ステップ間隔 λ とステップ速度 v を用いて書き直すことができる [24]。即ち、等間隔 λ で並ぶ平行ステップ列の前進速度 $v(\lambda)$ は、水分子1個の蒸発エネルギーを W とすると

$$\begin{aligned} v(\lambda) &= 2 \sigma x_s \nu \exp(-W/kT) \tanh(\lambda/2x_s) \quad (18) \\ &= 2 \sigma x_s \nu \exp(-W/kT) \tanh(\sigma_1/\sigma) \end{aligned}$$

ただし、

$$\sigma_1 = 10 \gamma a / x_s k T \quad (19)$$

で表される。成長速度 R_{sp} は

$$R_{sp} = a v(\lambda) / \lambda \quad (20)$$

であるから R_{sp} は

$$\begin{aligned} R_{sp} &= a \nu \exp(-W/kT) \sigma^2 x_s / \lambda \cdot \tanh(\lambda/2x_s) \quad (21) \\ &= a \nu \exp(-W/kT) \sigma \cdot \sigma / \sigma_1 \cdot \tanh(\sigma_1/\sigma) \end{aligned}$$

と書ける。この理論では、成長速度を決めている因子はステップ間隔とステップの前進速度であるので、結晶表面上に露頭している転位が臨界半径 ρ_c の2倍程度に近づかなければ、注目している面内に露頭しているらせん転位の数は成長速度の大小にさほど影響しないと考えられる。

2-4) 結晶表面上に疑似液体層 (Quasi Liquid Layer) が存在する場合

2-1) ~ 2-3) は、はだかの結晶表面に関する理論であったが、氷結晶が融点近くの温度で成長する場合、その表面が疑似液体層によって覆われていることがある。この場合表面カイネティック過程は (1) 水分子が疑似液体層に取り

込まれる過程と（２）疑似液体層と固相との界面で水分子が結晶格子に組み込まれる過程とに分けて考えなければならない。後者の過程は、２－１）～２－３）で述べた全ての成長様式が考えられる。

２－４－１） 固液界面が十分荒れている場合〔２７〕

氷結晶表面に定常状態で厚み δ の疑似液体層が存在し、その中の水分子の自己拡散係数を D_{ql} とする。付着成長による固液界面の成長速度 R^{cont}_{lb} は、通常の融液成長の場合と同じく

$$\begin{aligned} R^{cont}_{lb} &= D_{ql} \Delta \mu (\delta) / a k T \\ &= D_{ql} / a \cdot \{P(\delta) - P_l\} / P_l \end{aligned} \quad (22)$$

$\Delta \mu (\delta)$: 厚み δ の疑似液体の氷に対する化学ポテンシャル

a : 格子面間隔程度の定数

P_l : 氷の平衡蒸気圧

$P(\delta)$: 温度 T 、厚み δ の疑似液体層の平衡蒸気圧

である。

定常状態では R^{cont}_{lb} は気相からの水分子の凝結による疑似液体層表面の成長速度

$$R_{la} = v_m \{P - P(\delta)\} / \sqrt{(2 \pi m k T)} \quad (23)$$

P : 気相の蒸気圧

とつり合う。即ち

$$\begin{aligned} R^{cont}_{lb} &= R_{la} = \alpha^{cont}_l R_{max} \\ &= \alpha^{cont}_l v_m (P - P_l) / \sqrt{(2 \pi m k T)} \end{aligned} \quad (24)$$

ここで

$$\alpha^{\text{cont}}_1 = 1 - 1 / (1 + D_{q1} \sqrt{(2 \pi m k T)} / a v_m P_1) < 1 \quad (25)$$

α^{cont}_1 は温度が決まれば一定である。従って一定温度では

$$R^{\text{cont}}_1 \propto \sigma \quad (26)$$

ここで疑似液体層に到着した水分子は全て液体層に取り込まれるとみなした。この成長様式では、2-1) と同じく一般に結晶表面は曲面になると考えられる。

2-4-2) 固液界面にらせん転位が露頭している場合 [27]

らせん転位により固液界面が成長する場合、固液界面の成長速度 R^{sp}_{1b} は

$$R^{\text{sp}}_{1b} = a / \lambda \cdot v \quad (27)$$

v : ステップの前進速度

λ : ステップ間隔

a : ステップ一層の厚さ (格子定数程度)

で与えられる。上式に

$$\lambda \sim 4 \pi \rho_c^* \quad (28)$$

$$\rho_c^* = a \gamma_{q1} / \Delta \mu (\delta) \quad (29)$$

$$v = D_{q1} / a k T \cdot \Delta \mu (\delta) \quad (30)$$

を代入すると

$$R^{\text{sp}}_{1b} \sim a / \{ 4 \pi a \gamma_{q1} / \Delta \mu (\delta) \} \cdot D_{q1} / a k T \cdot \Delta \mu (\delta) \quad (31)$$

$$= D_{q1} / 4 \pi a \gamma_{q1} k T \cdot \{ \Delta \mu (\delta) \}^2$$

$$\cong k T D_{q1} / 4 \pi a \gamma_{q1} \cdot [\{ P (\delta) - P_I \} / P_I]^2$$

ここで

ρ_c^* : らせんステップの中心部の曲率半径

γ_{q1} : 疑似液体層と固相との界面のステップエネルギー

2-4-1) と同じく定常状態では $R^{spIb} = R_{Ia}$ であるから

$$R^{spI} = \alpha^{spI} R_{max} \quad (32)$$

とおくと

$$\alpha^{spI} = 1 - 1 / \{ 1 + (a / \lambda)_{st} \times D_{q1} \sqrt{(2 \pi m k T)} / a v_m P_I \} \quad (33)$$

ここで

$$(a / \lambda)_{st} \equiv a v_m P_I / 2 D_{q1} \sqrt{(2 \pi m k T)}$$

$$\times \{ (1 + k T D_{q1} \cdot \sqrt{(2 \pi m k T)} \times \sigma / a \pi v_m P_I \gamma_{q1})^{1/2} - 1 \} \quad (34)$$

従って一定温度では、 R^{spI} の過飽和度に対するグラフは下に凸な単調に増加する曲線で、 R_{max} に近づくことがわかる。また、この成長様式で成長する場合、氷結晶は 2-3) と同じく低い過飽和度では多面体になると考えられる。

第3章 実験装置および方法

3-1) 実験装置の構成

図3に氷結晶のその場観察用の実験装置の構成図を示す。成長槽を覆う断熱材(A)はウレタンフォーム製で、断熱材の各部の厚さは下面が6 cm、側面が5 cm、上面は1.7 cm以上ある。上側サーモパネル(ペルチェ素子に冷却液を循環させるパネルを貼り合わせたもの; B)と循環型恒温槽(Z)の間のパイプには、直径10 mm、肉厚1 mm、長さ約1 mのシリコンゴムチューブを使用した。またこのチューブを、肉厚10 mmのスポンジ状の断熱チューブで覆った。下側サーモパネルの配管にも同様のシリコンゴムチューブを使用し、その長さは約60 cmである。可能な限り断熱材を厚くし、冷却液の配管を短くする事に加えて、室温の急な変化を防ぐことで、成長槽の温度変動を0.01℃以下に抑えることが可能になった。

(a)は、水蒸気補給用氷板(F)とガラスステージ(成長基板; G)の間の温度差を測定する為のデジタルボルトメーター。(b)は、成長基板の温度を測定する為のデジタル温度計である。

反射型微分干渉顕微鏡(H)は光源部分を改造し、50 Wのハロゲンランプ(I)とヘリウムネオンレーザー(またはストロボライト)(J)をレバー操作で選択できるように工夫した。この顕微鏡は、光源にレーザー光を使用する時には、(K)に取り付けた光学的に平坦なガラス面を参照波面とするトワイマン・グリーン干渉計として使用できる。氷結晶は、35 mmスチールカメラ(L)或は2/3インチテレビカメラ(M)を使用して記録した。

排気用の真空ポンプ(U)は、油回転型で、排気速度50 l/min、到達圧力は 10^{-3} Torrである。但し、本実験では氷の飽和蒸気圧が高いために、成長槽内の全圧は 10^{-2} Torr以下に下がる事はない。

真空ポンプと成長槽の間には、水や油の逆拡散を防ぐために低温トラップ(T)を設けた。低温トラップの冷却には、液体窒素あるいは-30℃のエチレングリコール水溶液を使用した。どちらを使用するかで実験結果に差が見られなかった。

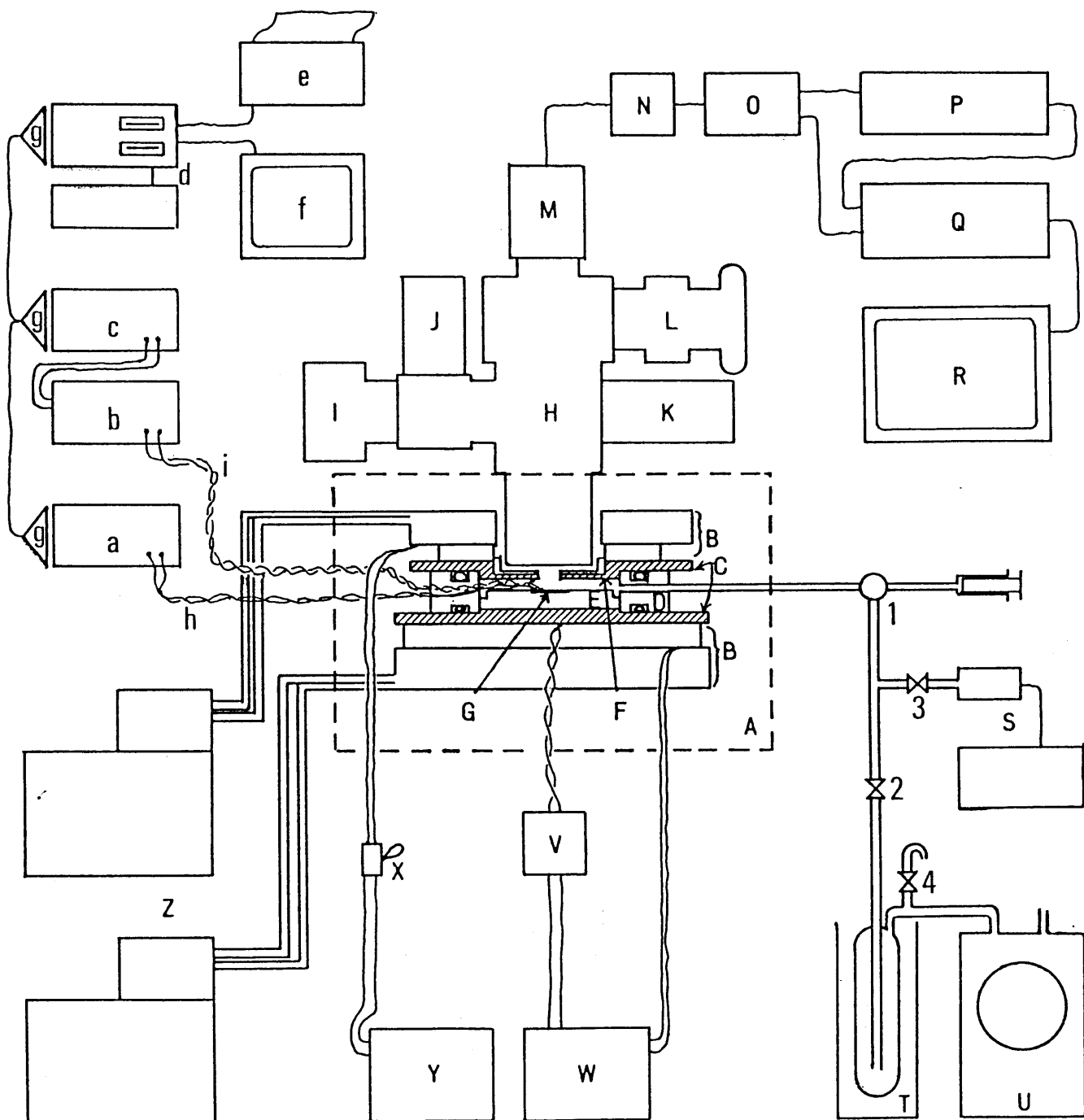


図3 : 気相から成長する氷結晶のその場観察用実験装置

A ; 断熱材、B ; サーモパネル、C ; 金属板、D : 断熱用テフロン、E ; 銅板、F ; 水蒸気補給用の氷板、G ; ガラス製成長ステージ、H ; 微分干渉顕微鏡、I ; ハロゲンランプ、J ; レーザーまたはストロボスコープ、K ; 参照鏡、L ; カメラ、M ; TVカメラ、N ; ビデオタイマー、O ; ビデオフレームメモリ、P ; ビデオテープレコーダー (VHS)、Q ; ビデオテープレコーダー (U)、R ; ビデオモニター、S ; ピラニーゲージ、T ; 低温トラップ、U ; 真空ポンプ、V ; PID型デジタルプログラム温度調節計、W ; 下部サーモパネル用直流定電流電源、X ; 電流逆転スイッチ、Y ; 上部サーモパネル用直流定電流電源、Z ; 循環型恒温低温器、a ; 温度差測定用デジタルボルトメーター、b ; デジタル温度計、c ; デジタルボルトメーター、d ; マイクロコンピュータ、e ; プリンター、f ; CRT (モニター)、g ; GP-I インターフェースユニット、h ; 温度差測定用銅-コンスタンタン-銅熱電対、i ; 温度測定用銅-コンスタンタン熱電対、1 ; 真空3方コック、2・3 ; 真空バルブ、4 ; リークバルブ。

バルブ（１）はガラス製の３方コックで、核入れ、排気、リークに使用した。

氷結晶の成長中はバルブ（２）を閉じ、成長槽を排気系から孤立させた。バルブ（２）を閉じると成長槽内の圧力が上昇し、１０秒ほどで氷の平衡蒸気圧になる。氷晶成長の実験は、空気の分圧約４０Paのもとで行った。

３－２） 小型成長槽

発泡ウレタンで断熱された成長槽の詳細な構造は以下の通りである。上下のサーモパネル（Ｂ）には、それぞれ別の循環型の恒温冷却器（Ｚ）から、一定温度の冷媒（イソプロピルアルコール）が送られてくる。斜線で示した成長槽の金属製の板（Ｃ）は、上は銅、下はしんちゅう製である。上下の金属板を独立に冷却するために、これらをテフロン棒（Ｄ）とシリコンゴム製のＯリングによって分離した。上板には直径８mmの観察窓があり、厚さ０．５mmのシリコンゴムのパッキングの上に、厚さ０．２mm直径１５mmのカバーガラスが載せてある。カバーガラスとシリコンゴムは、中央に穴の空いた銅製の押さえ板によって上板に圧着され、気密を保っている。（Ｅ）は銅製のステージで、上部中央の凹みに、厚さ０．２mm直径６mmのカバーガラス（Ｇ）が接着されている。成長基板となるこのカバーガラス上には温度、温度差測定用の熱電対（ｉ，ｈ）が接着されている。カバーガラスの周囲の銅板表面は、霜が付かないよう断熱材で覆っている。上板の内側の水蒸気補給用氷板（Ｆ）には、温度差測定用の熱電対（ｈ）の他端が接着してある。断熱棒（Ｄ）には２ヶ所に穴をあけ、一方は排気・核そう入用、他方は熱電対を外部に出すために使われている。どちらの穴も、Ｏリングと接着剤により気密を保っている。

３－３） 温度制御

成長速度の測定で大切な事は、過飽和度を正確に測定し、制御することである。過飽和度０．３％は、水蒸気補給用の氷板と成長基板上の結晶の温度差に直すと、約０．０３℃に相当する微小な温度差である。本実験では、水蒸気補給源と成長基板間の温度差のゆらぎを０．０１℃以下に抑えるために、水蒸気補給源の温度

調節と成長基板の温度調節は、別々の方法で行った。

水蒸気補給源の温度調節は、過飽和度を素早く設定する必要から手動式とし、電流の逆転スイッチ（X）を設けた。まず、温度精度が 0.01°C の恒温槽（Z）から、測定温度近くまで冷却したイソプロピルアルコールを、上側サーモパネル（B）に循環させる。更に、直流安定化電源（Y）のボリュームにより、上側サーモパネルに流れる電流を微調節して、水蒸気補給源（F）の温度を設定した。電流のリップルは最大で 3 mA と小さく、銅製の上板（C）の熱容量が大きいので、水蒸気補給源（F）の温度精度は 0.01°C になった。

一方、結晶の成長温度となる基板（G）の上面の温度は、別の恒温槽（Z）で測定温度近くに冷却された下側のサーモパネルに流す電流を、PID連続制御方式の温度調節器（V）によりリモートコントロールして設定した。リモートコントロールされる直流安定化電源（W）は最大 8.5 A の電流を供給する能力があった。この時、成長基板（G）の上面の温度変動を最も小さくするために、 0.1°C の精度の温度調節器（V）のセンサー（銅-コンスタンタン熱電対）を、下側サーモパネルの上面に取り付けた。成長槽の下板の黄銅板（C）と銅製の円盤（E）の熱容量は大きいので、この温度変動は平滑化されて、成長基板の上面の温度精度を 0.01°C に抑えることができた。

広範囲の温度、過飽和度で、これらを高い精度で測定、制御できるようにした点が、本実験の大きな特徴である。

3-4) 氷結晶の成長条件の測定

温度測定用（i）、温度差測定用（h）の熱電対はいずれも直径 0.1 mm 、エナメル被覆の銅-コンスタンタン線で作り、標準温度計で検定した後に使用した。氷結晶の成長温度は、ガラスの成長基板上（G）に接着した熱電対（i）を使用し、 0.1°C の精度のデジタル温度計（b）で測定した。デジタル温度計による測定値は、デジタルボルトメーター（b）のGP-IB（General Purpose Interface Bus ; g）を介して、マイクロコンピューター（d）に記録した。過飽和度の計算に必要な、水蒸気補給用氷板（F）とガラス成長基板上（G）の温度差は、銅-コンスタンタン-銅熱電対（h）の2つの接点を氷板（F）と成

長基板（G）に接着し、その熱起電力の差を $1\ \mu\text{V}$ の精度で 1 秒間に 6 回測定を行うことのできるデジタルボルトメーター（a）で測定し、GP-IB を介してマイクロコンピュータに記録した。成長温度、温度差、真空度はそれぞれ、次の様な方法で記録するようにプログラムを作った。

（1） 自動的に 5 秒間隔で温度と温度差を取り込み、CRT モニター（f）上に時間をおって図示する。このとき、温度差のデータは 20 回分（約 3 秒）を平均して取り込んでいる。更に、これらのデータからただちに過飽和度を計算してモニター上に表示する。この温度と温度差のグラフは、実験終了時にプリントアウトされ、実験条件の時間変化を一目で理解することができる。また、実時間で過飽和度の表示によって、温度を一定に変化させつつ、一定の過飽和度で氷結晶を成長させる実験ができるようになった。

（2） マイコンのキーボードの指定されたキーを押した時には、ただちに温度と温度差のデータを取り込み、モニター上に真空度の入力を促すサインを表示する。時間変化の少ない真空度はピラニーゲージ（S）で測定した値をキーボードから入力する。真空度の入力が終わるとキーボードの指定のキーが押された時間、温度、温度差、真空度の各データをフロッピーディスク、プリンター（e）に記録し、CRT モニター（f）上に順をおって表示する。更に、CRT モニター上の温度、温度差のグラフの時間軸に、指定キーのおされた時間を矢印で表示する。プリンターに全データを毎回出力するようにしたのは万一の停電等によるマイコンの停止、フロッピーディスクの破壊に備えるためである。

3-5) 光学系

成長しつつある氷結晶の表面微細構造の観察のため、反射型微分干渉顕微鏡を使用した。この顕微鏡の光軸方向の凹凸の検出能力は $10\ \text{\AA}$ 程度である [28] が、氷結晶表面の光の反射率が小さいため、氷結晶表面以外の部分からの反射光を十分に取り除く必要がある。このため、ガラスの成長基板（G）の裏面を黒く塗り、観察窓のカバーガラスの両面には、反射防止のコーティングを施した。更に、光学的に得られる微弱なコントラストを増強し、動きの速い氷結晶表面上のステップの連続観察を記録するために、顕微鏡には 2/3 インチの高感度（最低

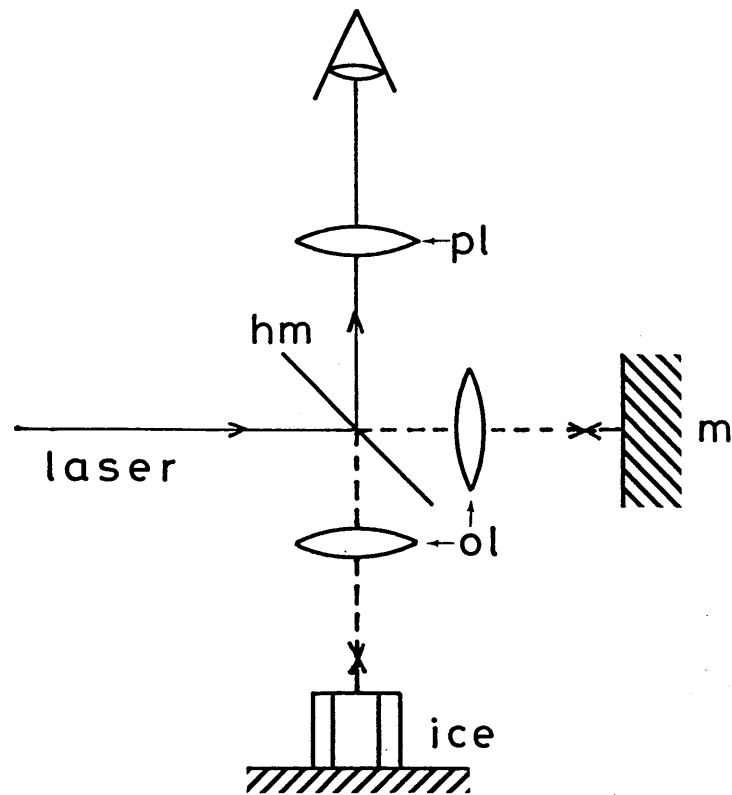


図 4 : レーザー光線を使用した干渉光学系の概念図
 o l ; 対物レンズ、p l ; 接眼レンズ、h m ; ハーフミラー、m ;
 参照鏡。結晶表面と参照鏡のハーフミラーからの光学的距離が等しい時、
 結晶表面上における、レーザー光の半波長に相当する高さの変化に対応
 した干渉縞を生じる。結晶表面と参照鏡面からの反射強度が等しい時、
 干渉縞のコントラストが最良になる。

照度 0.3 Lux)、高解像度(中央部で水平に 650 本分解)の軽量なテレビカメラ(M)を取り付けた。また、50 Wのハロゲンランプ(I)からの光エネルギーによる結晶の昇温を防止し、観察像の解像度を増やすために、光源には断熱フィルターと緑の干渉フィルターを使用した。

ところで、微分干渉法は表面の凹凸について高い検出能力を持つ一方で、定量測定が困難であるという欠点がある。光軸に垂直な結晶表面の法線成長速度や、成長丘の斜面の傾き、ステップの厚み等を定量する事が重要であり、このために簡単な操作でレーザーを光源に使用できる様に光源部分を改造した。レーザー光で照明する場合の光学系の略図を、図4に示す。ハーフミラーを透過したレーザー光を、試料表面と光学的にはほぼ等距離にあるガラス表面で反射させて参照波面とし、ハーフミラーで試料面からの反射光と重ね合わせて観察する事により、試料表面の光軸方向への半波長の高さの変化を示す等厚干渉縞を発生させることができる。光学的に平坦な表面のガラスミラー(厚さ 5 mm)は、角度の微調節が可能で、等厚干渉縞の間隔と方向を自由に変えることができる。

レーザーの代わりにストロボを光源とすることもできる。ストロボは数 100 $\mu\text{m/s}$ にもなるステップの動きを止めて観察するために使用し、テレビカメラと同調させることもできるようにした。

テレビカメラによる観察像は、ビデオタイマー(N)で時間を付加し、ビデオフレームメモリー(O)で画質の改善を行った後、ビデオテープレコーダー(VHSタイプ; PまたはUマチックタイプ; Q)に記録した。また、必要に応じて 35 mmスチールカメラ(L)での撮影も行った。

3-6) 実験方法

まず、水蒸気補給用の氷板(F)の温度をガラスの成長基板(G)よりも低く保ちながら成長槽を冷却する。ガラス基板(G)の温度が測定温度になった後、真空ポンプ(U)によって空気抜きを10分間行う。空気抜きが終わった後、バルブ(1)をしめ、氷板(F)の温度をガラス基板(G)の温度よりも少し高くし、わずかに過飽和の状態(1~3%)にする。核入れバルブ(1)から十分に希釈したヨウ化銀粒子の煙を成長槽内に挿入し、微小な氷結晶を1つだけ顕微鏡

の視野内に落下するように工夫する。ガラス基板（G）上に1つだけ微小な氷結晶が存在するのを確かめた後、再び空気抜きを行う。空気を抜きながら測定過飽和度になるよう、氷板（F）とガラス基板（G）上の温度差を調整する。30秒～2分間、空気抜きを行った後にバルブ（2）を閉じ、成長槽を排気系から孤立させて氷結晶の成長を観察する。但し、 -7°C より高い温度ではヨウ化銀を用いても核形成が比較的困難なため、 -10°C で核形成させた微小な氷結晶を、過飽和度をほぼ0%に保ちながら目的の温度にまで徐々に昇温してから成長実験を行った。

温度と過飽和度を変えてある結晶を再成長させる場合には、大きくなった氷結晶を約 $50\sim100\mu\text{m}$ 程度の大きさになるまでゆっくりと昇華蒸発させる。これは氷結晶の成長速度を測定する場合に結晶の大きさと形の効果が入らないようにするためである。即ち氷結晶の成長速度は $300\mu\text{m}$ 以下、c軸方向とa軸方向の長さの比（サイズ比）が $0.6\sim3.0$ の結晶について測定を行った。

本実験では、ある温度、過飽和度で氷結晶を成長させた後に過飽和度をゆっくり下げていき、氷結晶が昇華を起こし始める過飽和度（氷飽和点）を、各測定毎に確認した。また融点近くの温度での氷結晶の成長実験では、実験終了時に温度をゆっくりと上昇させて氷結晶の融解し始める温度（融点）の確認を行い、過飽和度および温度を正確に決定した。

第4章 測定方法・解析方法

4-1) 法線成長速度の測定

結晶面の法線成長速度の測定は、図5に示した3通りの降り方をした結晶について行った。図17の場合を除いて、既に述べた大きさと晶癖の制限を満足し、同種の面がほぼ同じ割合で成長する結晶に限って測定を行った。

図5(a)の場合には、長さaとcの時間変化を測定した。(b)の場合には、長さcと2bの時間変化を測定した。(c)の場合には、3対の長さ2bを平均してその時間変化を測定した。なお、上の底面についてはピント位置の変化からその法線成長速度をもとめたが、精度が悪い(10倍の対物レンズでピントの深度は10μm程度)ので、参考とするにとどめた。レーザー干渉系は完成してから日が浅く、法線成長速度のデータを得るのには使われていない。

測定した長さのデータから、データ整理用プログラム“SNOW”を使って法線成長速度をもとめた。まず、既に“時間”、“温度”、“温度差”、“圧力”が記録されているディスクファイルに長さのデータを書き加える。次に“SNOW”に、長さの時間変化のグラフ(例えば、図6)を作図させる。過飽和度が一定の区間を指定して成長速度を求めるように命令すると、その区間内のデータを直線近似して破線(底面)と実線(柱面)でグラフ上に図示する。近似には最小自乗法を使用し、それらの直線の傾きが成長速度としてグラフの上部に表示される。また、指定した区間の過飽和度は平均されてグラフ右上部に表示される。

図5の(a)の場合には、底面の法線成長速度 $R\{0001\}$ と柱面の法線成長速度 $R\{10\bar{1}0\}$ はそれぞれ次式で求めた。

$$R\{0001\} = d(c/2)/dt \quad (35)$$

$$R\{10\bar{1}0\} = \sqrt{3}/2 \cdot da/dt \quad (36)$$

(b)の場合には、 $R\{10\bar{1}0\}$ の求め方が異なり、

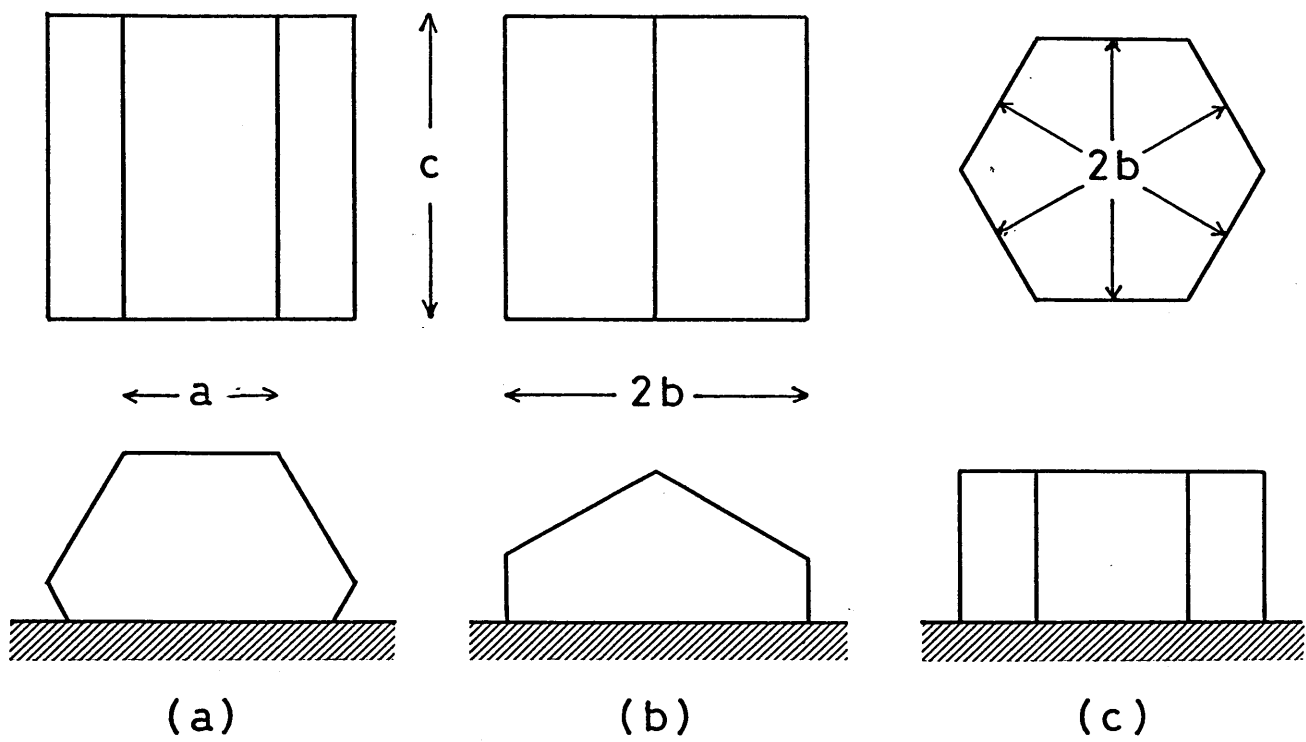


図5 : 氷結晶の成長速度の測定箇所

下段は、顕微鏡の光軸の垂直方向から見た図。斜線はガラスステージを示す。

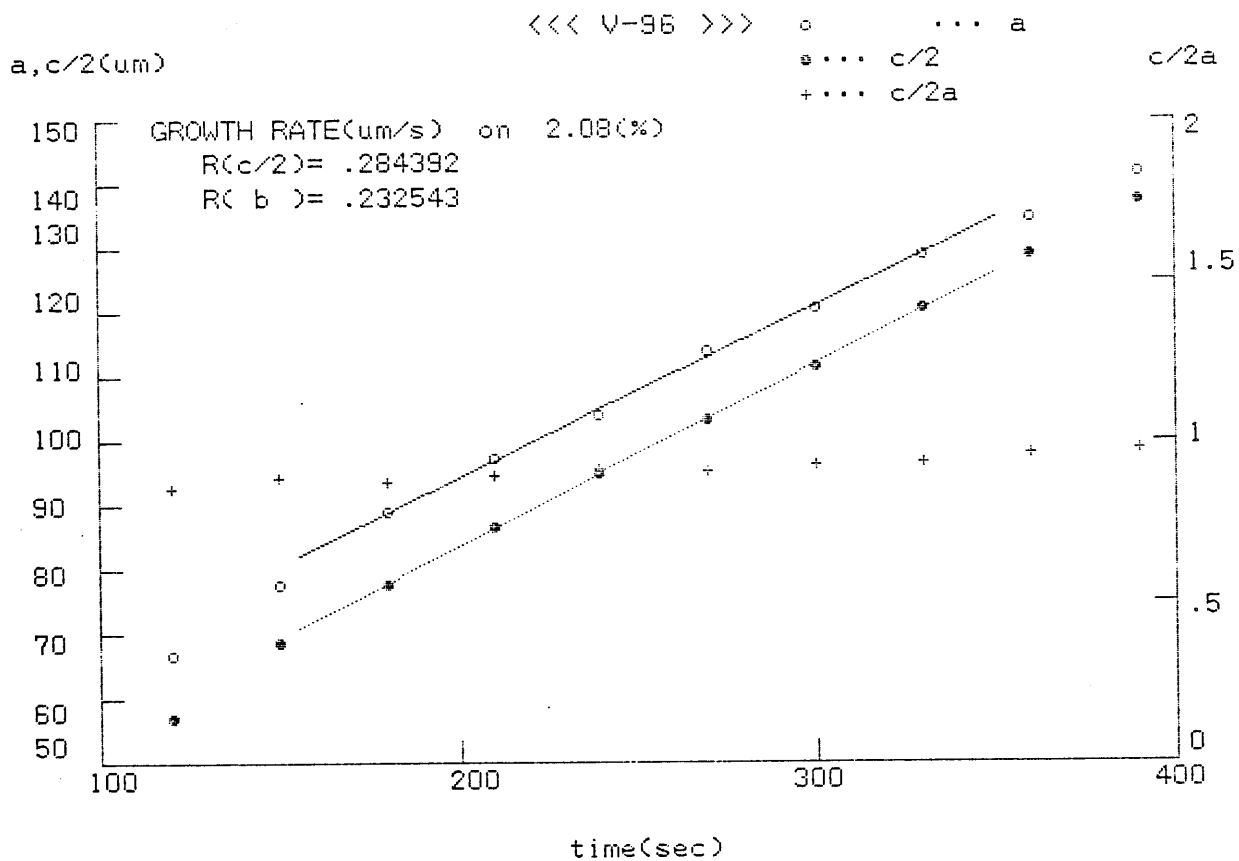


図6 : 氷結晶の大きさの時間変化

黒丸(●)と白丸(○)は、それぞれ $\langle 0001 \rangle$ 方向と $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の値を示す。 R_b と R_p は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度である。 c/a (+マーク)は、 c 軸方向と a 軸方向の長さの比を表す。

$$R \{10\bar{1}0\} = db/dt \quad (37)$$

(c) の場合には $2b$ を平均した上で、

$$R \{10\bar{1}0\} = db/dt \quad (38)$$

とした。 $R \{0001\}$ と $R \{10\bar{1}0\}$ はそれぞれ $R(c/2)$ 、 $R(b)$ としてグラフ上に表示させた。

法線成長速度の決定にマイコンを使用したため、手作業による誤差の発生が抑えられ、測定精度が向上した。

4-2) 凝結係数 α_1 、臨界過飽和度 σ_1 、蒸発エネルギー W 、疑似液体層内の拡散係数 D_{q1} とステップエネルギー γ_{q1} の比 D_{q1}/γ_{q1} の求め方

結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性について、測定結果と理論式を比較することによって α_1 、 σ_1 、 W 、 D_{q1}/γ_{q1} 等の物理量を決定する事ができる。この目的のためにプログラム“SVP”を作製した。

“SVP”は、入力された面の法線成長速度と過飽和度の関係の測定値を両対数グラフまたは通常のグラフにすることができる。このグラフの形から最適な理論を選ぶ。理論式(10)からは α_1 と σ_1 とが得られ、理論式(21)からは W と σ_1 、そして理論式(31)からは D_{q1}/γ_{q1} が得られる。

測定値と理論式との比較は“直接探索法(direct search of optimization)”と呼ばれる数値計算法に依った。その計算手法については参考文献[29]に詳しく述べられているため、ここでは触れないことにする。計算は、測定値と理論値の差の2乗の和の仮数部16桁に変化が起きなくなるまで続けられた。

理論式(31)においては D_{q1} と γ_{q1} を分離する事ができない。表1においては D_{q1} に水野[14]によって実験的に得られた値を使用して γ_{q1} を分離し、同様に γ_{q1} に黒田[10]が理論的に使用した値を用いて D_{q1} を分離した。

4-3) ステップ速度の測定

低圧空気中で成長する氷結晶の表面には、成長丘の中心から広がる、微斜面（リッジ部）と平坦面（テラス部）とから成るステップを観察する事ができる。リッジ部は、分子ステップが比較的密に隣接していると考えられる。低圧空気中では、分子ステップが完全に重なり合った階段状のステップは観察されない。

ステップの前進速度は、ステップがその法線方向のある一定距離を通過するに要する時間を測定して求めた。一つの過飽和度で複数回測定を行って平均値を取った。

ステップ速度の測定にはいくつかの困難な問題があった。ステップ速度は数 $100 \mu\text{m/s}$ にもなるため、正確な測定をするためにはある程度広い結晶面が必要である。一方、結晶があまり大きくなるとステップ速度が遅くなる。小さな結晶面で正確にステップ速度を測定するためにストロボを光源に組み入れたが、発光点が安定せず、顕微鏡の光源としてはあまり好ましくなかった。観察像のコントラストをより大きくすることができれば、 16 mm フィルムを用いてより詳しい測定をすることが出来るが、速度が大きいステップほどステップの高さ（ステップのテラスとテラスの高さの差）が小さくてコントラストが弱く、静止画を得るのは困難であった。

結晶面の縁の近くではステップ速度が遅くなる傾向がみられた。この傾向は過飽和度が高くなる程顕著であるので、潜熱の散逸と隣り合う面同志の水分子の取り合いに関係すると考えられる。このためステップ速度の測定は結晶面の中央付近で行った。

$\{10\bar{1}0\}$ 面では、中央の面欠陥の部分を通過するときステップが一瞬止まるときがある。このためステップ速度の測定は、面欠陥の部分を避けて行った。

-15°C で成長する氷結晶の場合、単位時間にある一定点を横切るステップの本数、前進速度およびその結晶面の法線成長速度からステップの高さを求めた。その結果、数 10 から数 1000 \AA まで種々の高さのステップが存在したが、過飽和度が高いほど高いステップが多く観察され、高いステップ程速度は遅かった。更に、ステップ速度は転位の露頭部分などで小さくなると考えられるので、測定されたステップ速度のうち、最大のものをを用いて解析した。

4-4) 吸着水分子の平均自由行程 x_s 、ステップエネルギー γ の求め方

結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性の解析結果に従って、ステップ速度の過飽和度依存性の実験値と理論式とを比較した。実験値と理論式(18)との比較から吸着水分子の平均自由行程 x_s を求めることが出来た。但し、 W と σ_1 には面の法線成長速度の過飽和度依存性から求めた値を使用した。 x_s を求めるのには、2) とおなじく“直接探査法”を用いた。

ステップエネルギー γ は、こうして得た x_s を使用し、式(39)によって求めた。

4-5) 信頼性の吟味

α_1 、 σ_1 、 W 、 D_{q1}/γ_{q1} の各値は、それぞれ測定値と理論式の比較から直接求められた。これらと比較して x_s の値は、各面の法線成長速度の過飽和度依存性の測定から求めた σ_1 と W の値を使用したので、 σ_1 や W よりも誤差が大きい。 γ を求めるのにはこの x_s の値を使用したので、 γ の誤差は x_s よりも大きい。なお計算に使用したその他の定数は以下の通りである。

k : ボルツマン定数 (1.380662×10^{-23} [J/K])

m : 水分子1個の質量 ($m \approx 3.0 \times 10^{-23}$ [g])

v_m : 固相の水分子1個の体積 ($v_m \approx 3.0 \times 10^{-23}$ [cm³])

ν : 頻度因子 ($\nu \sim 10^{12}$ [s⁻¹])

第5章 実験結果

5-1) 氷結晶の晶癖変化の温度・過飽和度依存性

気相から成長する氷結晶が、水分子の取り込み過程（表面カイネティクス過程）によってのみ律速される場合、その晶癖変化がどのような因子に依存しているかを調べるため、水分子の体積拡散の抵抗が無視できる低圧空気中で成長する多面体氷晶の晶癖変化の温度、過飽和度依存性を調べた。

図7～図11に、 $-30 \sim -0.7^{\circ}\text{C}$ の各温度で2～3%の一定過飽和度で成長させた氷結晶の、その場観察例を示す。これらの図は、いずれもビデオ画像を写真にしたもので、氷結晶のc軸は紙面内上下方向を向き、b軸は紙面内水平方向を向いている。結晶の外形がわかる様に外形にピントを合わせてあるので、結晶上部のエッジは多少ボケて写っている。

図7は -30°C 、過飽和度2.7%で成長する氷結晶で、角柱である。

図8は -15°C 、過飽和度2.8%で成長する氷結晶で、厚角板である。

図9は -7°C 、過飽和度2.7%で成長する氷結晶で、角柱である。図9の結晶中央の白斑は、結晶とガラス基板の間に生じた薄い隙間である。成長速度が大きいために、ガラス基板から最も離れた上部のコーナー（写真では結晶の上下2ヶ所）が成長とともに丸くなり、黒く写っている。

図10は -3.1°C 、過飽和度1.9%で成長する氷結晶で、厚角板である。成長速度が大きいために、結晶上部のコーナー（写真では結晶の上下2ヶ所）と結晶中央のエッジ部分が、成長とともに丸くなっている。図中d～fで、結晶中央のエッジ部分が光っているのは、この部分がゆるやかな曲率を持った曲面になって光を反射しているためである。

図11は -0.7°C 、過飽和度1.7%で成長した氷結晶で厚角板である。b～eでは陰画のために白黒が反転している。 -0.7°C で水滴が形成される過飽和度（水飽和）は、約0.7%であるので、この結晶は水飽和以上の高過飽和度で急速に成長した。そのために、 $\{0001\}$ 面は存在するが、写真a、bで結晶の左右に見られた $\{10\bar{1}0\}$ 面のファセットは成長とともに消失して、側面は球面になった。図7～図11は、 $0 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の各温度で成長する氷結晶の代

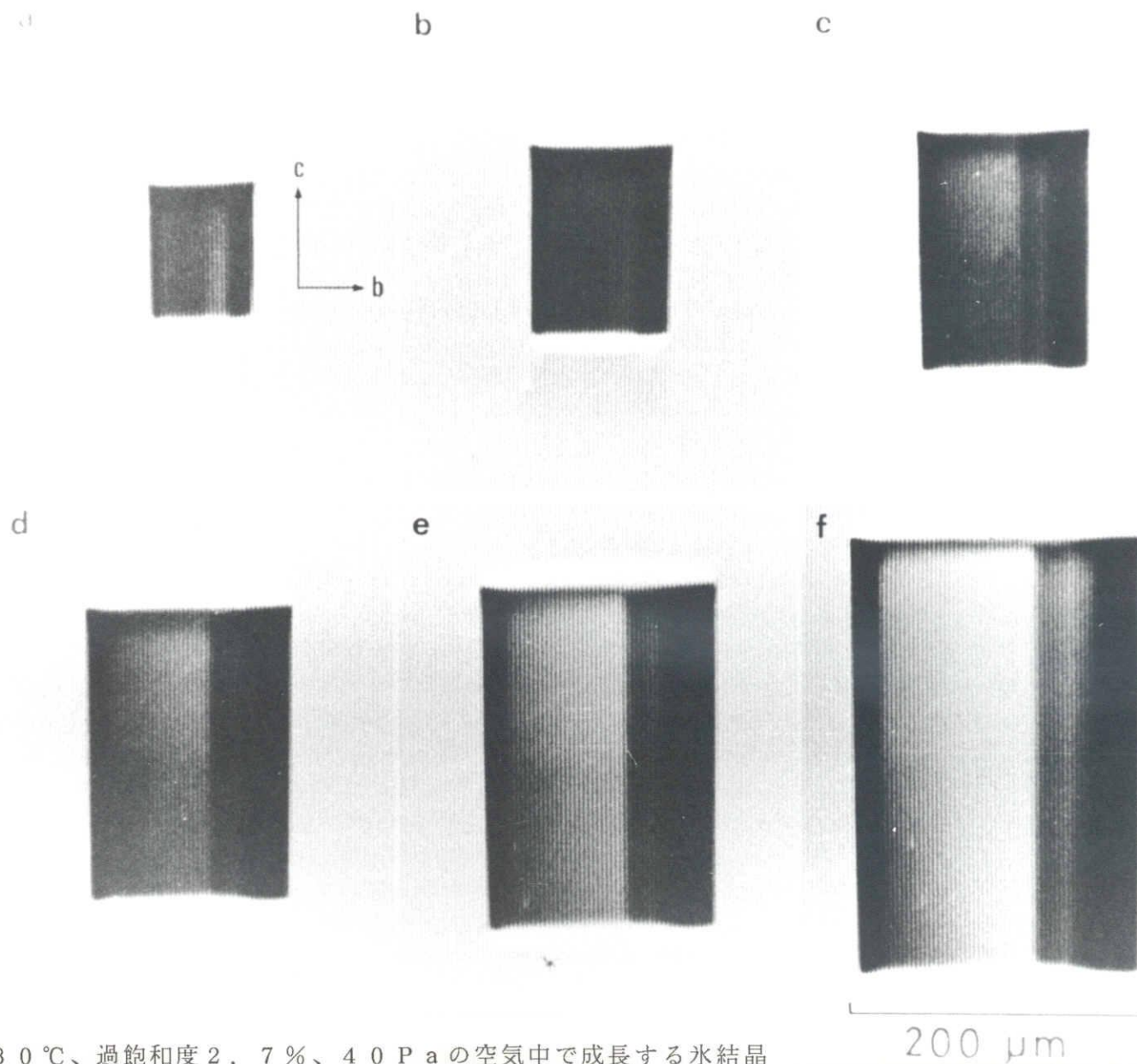


図7 : -30°C 、過飽和度2.7%、 40 Pa の空气中で成長する氷結晶
 (a) 0、(b) 31、(c) 60、(d) 90、(e) 120、(f) 181 s。矢印はc軸とb軸の方向を示す。

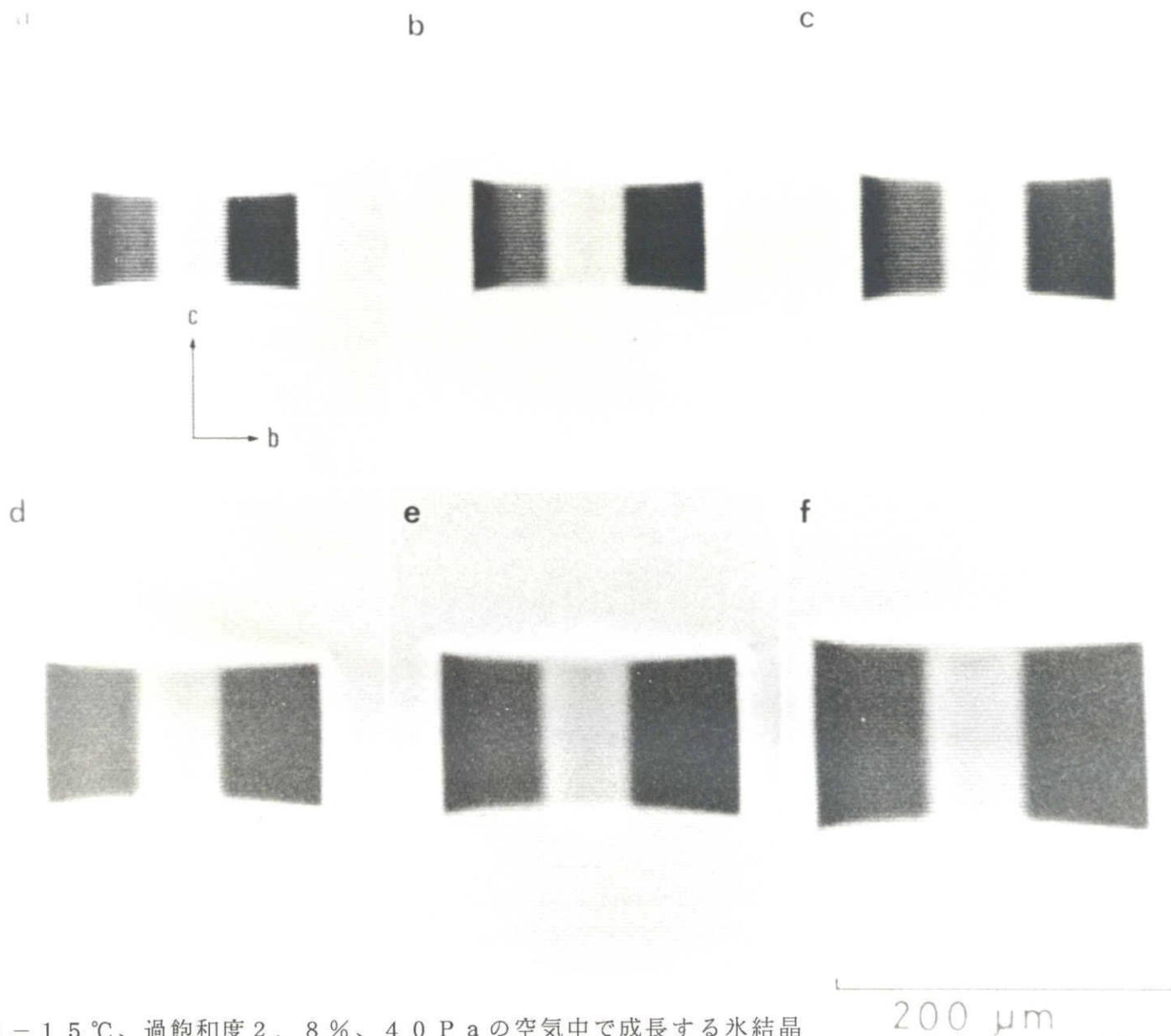


図 8 : -15°C 、過飽和度 2.8%、40 Pa の空气中で成長する氷結晶
 (a) 0、(b) 11、(c) 21、(d) 31、(e) 41、(f) 61 s。矢印は c 軸と b 軸の方向を示す。

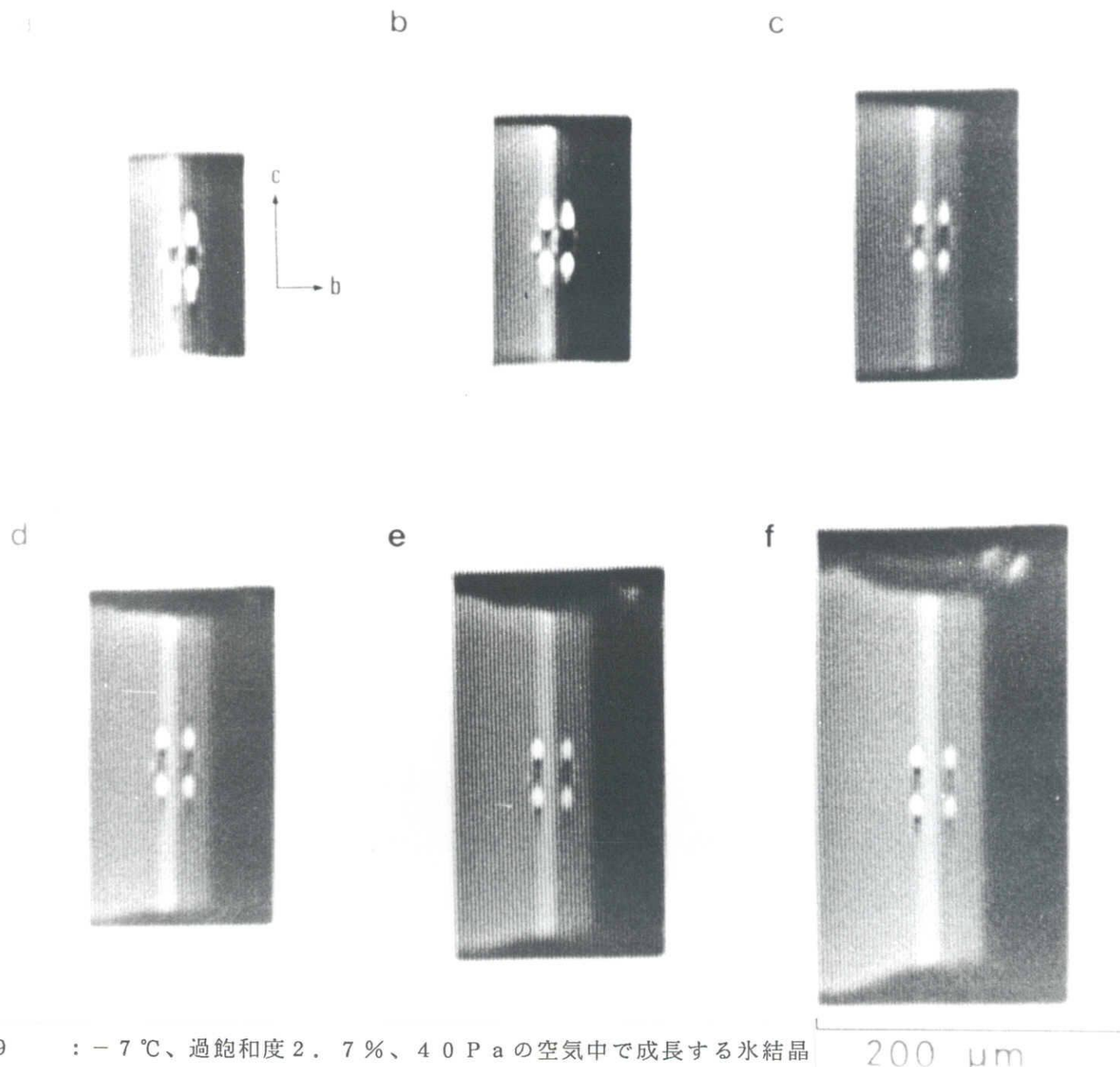


図9 : -7°C 、過飽和度 2.7%、 40 Pa の空气中で成長する氷結晶
 (a) 0、(b) 71、(c) 80、(d) 90、(e) 101、(f) 120 s。矢印は c 軸と b 軸の方向を示す。

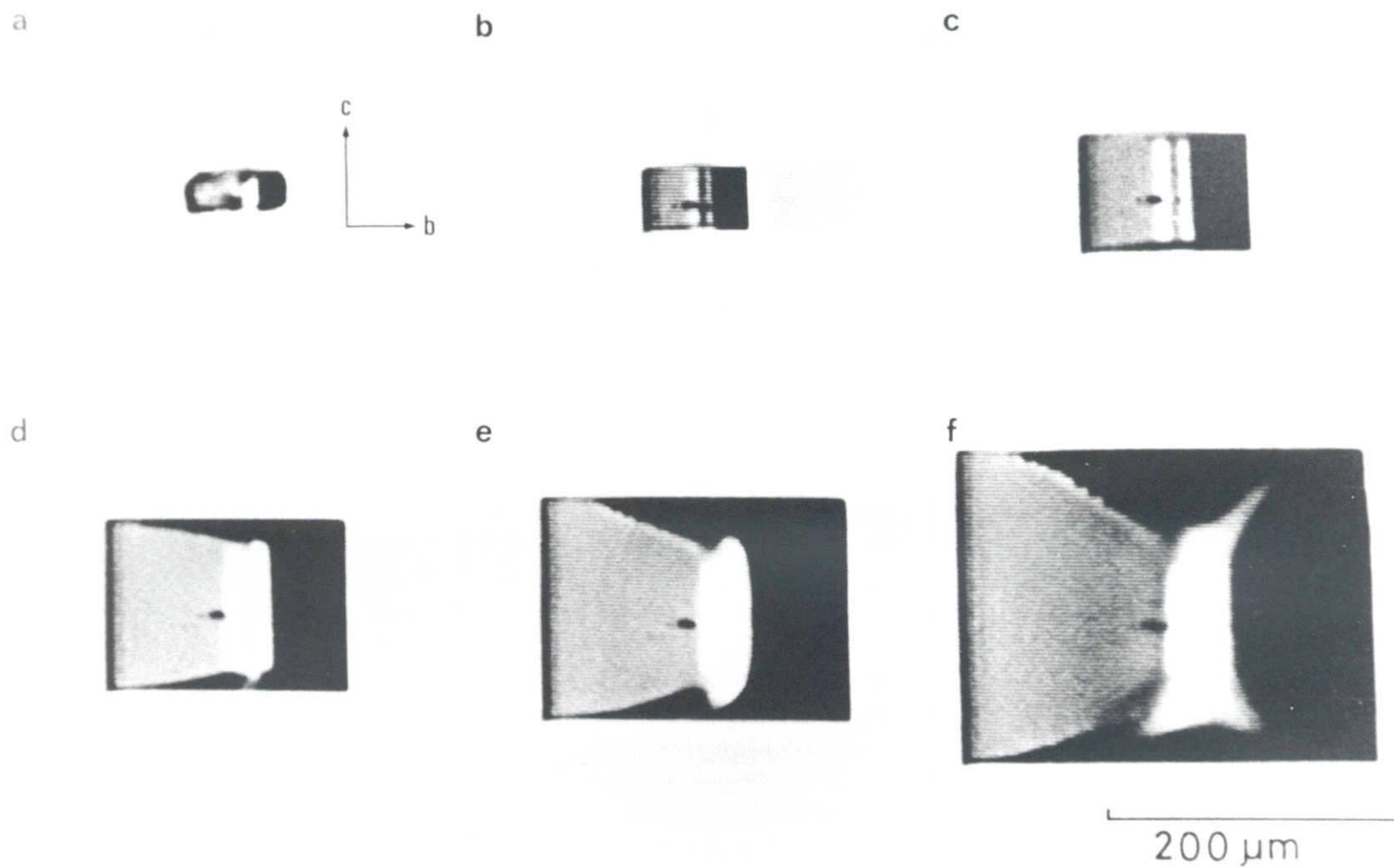


図 10 : -3.1°C 、過飽和度 1.9%、40 Pa の空气中で成長する氷結晶
 (a) 蒸発から成長に移った直後、(b) 0、(c) 30、(d) 60、
 (e) 90、(f) 150 s。矢印は c 軸と b 軸の方向を示す。

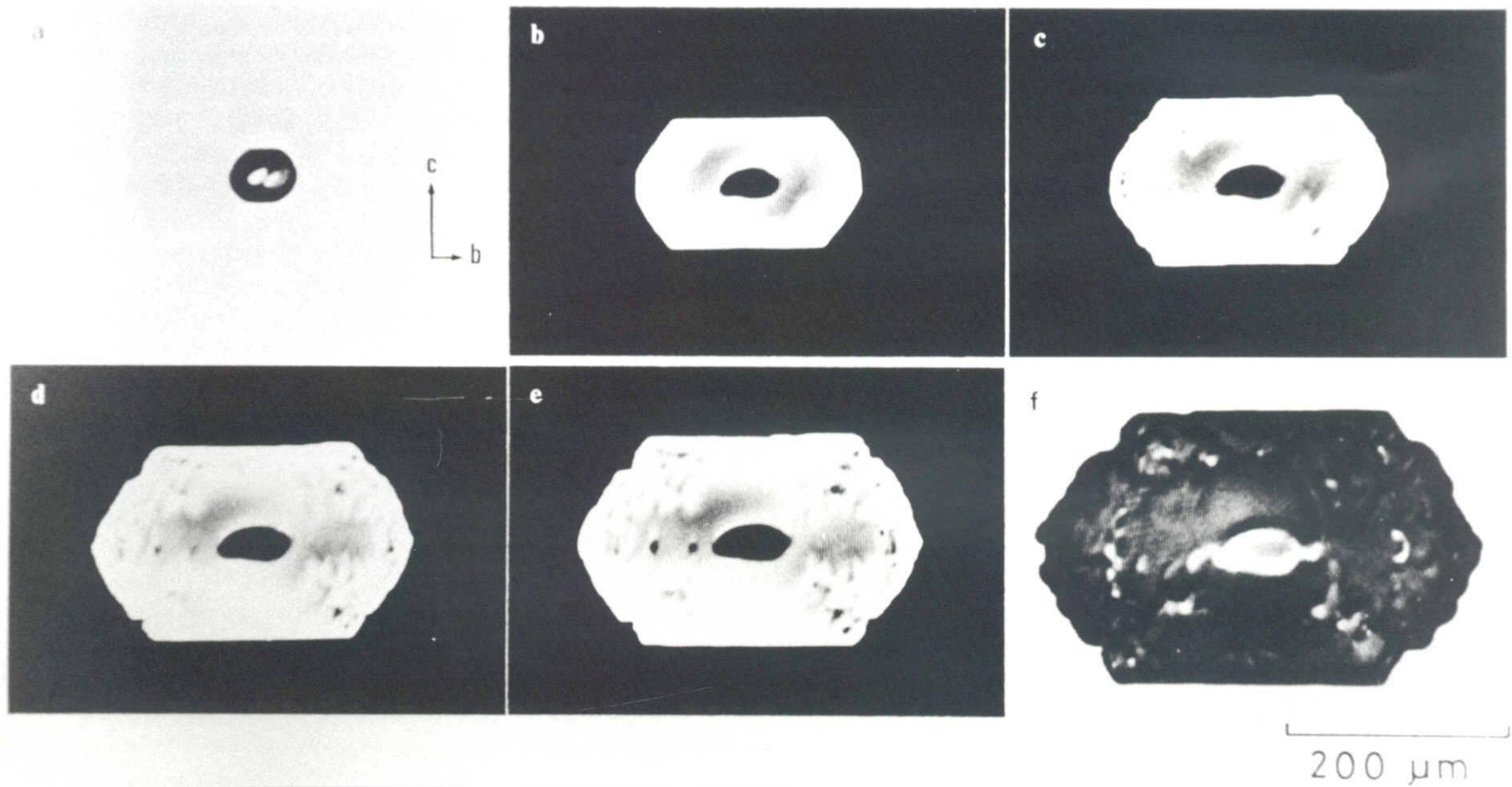


図 1.1 : -0.7°C 、過飽和度 1.7% 、 40 Pa の空气中で成長する氷結晶
 (a) 蒸発から成長に移った直後、(b) 0、(c) 39、(d) 58、
 (e) 71、(f) 137 s。矢印は c 軸と b 軸の方向を示す。
 (b) ~ (e) は陰画である。

表的な形を示しており、約 40 Pa の低圧空气中、過飽和度約 2 % で成長する氷結晶の晶癖は、その成長温度に依存して変化することがわかる。

氷結晶の晶癖変化の温度依存性を更に詳しく研究するために、同一の氷結晶に注目して、温度を変えるたびに、約 50 ~ 100 μm の大きさの球状氷晶になるまでゆっくり蒸発させ、一定の過飽和度で再成長させる実験も行った [31]。このように過飽和度と結晶の大きさを揃えることに加えて、同一の結晶で実験を行うことによって、晶癖変化の温度依存性のみを観察することができる。図 12 は、各温度で、約 1.9 % の過飽和度で成長した同一氷結晶の、長軸がほぼ 300 μm の大きさになった時の写真である。-28.6 $^{\circ}\text{C}$ と -22.7 $^{\circ}\text{C}$ ではピラミッド面 $\{10\bar{1}1\}$ があらわれ、-6.9 $^{\circ}\text{C}$ 以上では、成長速度が大きいために、結晶上部のコーナーやエッジが丸みを帯びている。-4.8 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で結晶の中央部に見えるエッジ部分が黒くなっているのは、この部分がゆるやかな曲率を持った曲面になって光を強く反射しており、しかも写真の白黒が反転しているためである。

この結晶について、c 軸方向の成長速度と a 軸方向の成長速度の比 $R[0001]/R[11\bar{2}0]$ の温度依存性を求めたのが図 13 である。c 軸方向の成長速度と a 軸方向の成長速度の比は、その結晶の最終的な晶癖 (c/a) を表わし、図 13 から、約 40 Pa の低圧空气中、過飽和度約 2 % で成長する氷結晶の晶癖変化は、明らかに温度に依存していることがわかる。

ところで、氷結晶を約 2 % 以下の過飽和度で成長させると、小林ダイアグラムでは板状氷晶が成長するはずの -15 $^{\circ}\text{C}$ 付近でも、角柱状の結晶が成長する。図 14 は、40 Pa の低圧空气中、-7、-15、-30 $^{\circ}\text{C}$ の各温度で大きさが 300 μm 以上に成長した氷結晶が、角柱あるいは角板になる頻度を示す。上段の過飽和度 2 % 以上の場合には、各温度で角柱が卓越して成長しており、晶癖変化の温度依存性は見られない。一方、下段の過飽和度 3 ~ 8.5 % の場合には、-30 $^{\circ}\text{C}$ については有意な差は認められないが、-15 $^{\circ}\text{C}$ では角板が卓越して成長している。このように、氷結晶の晶癖変化は温度のみではなく過飽和度にも依存している [18]。

また、過飽和度約 2 % 以下で氷結晶を成長させると、希に隣り合う同種の面同志でさえ成長速度が大きく違う場合があり、ウィスカー、薄角板、あるいは、2

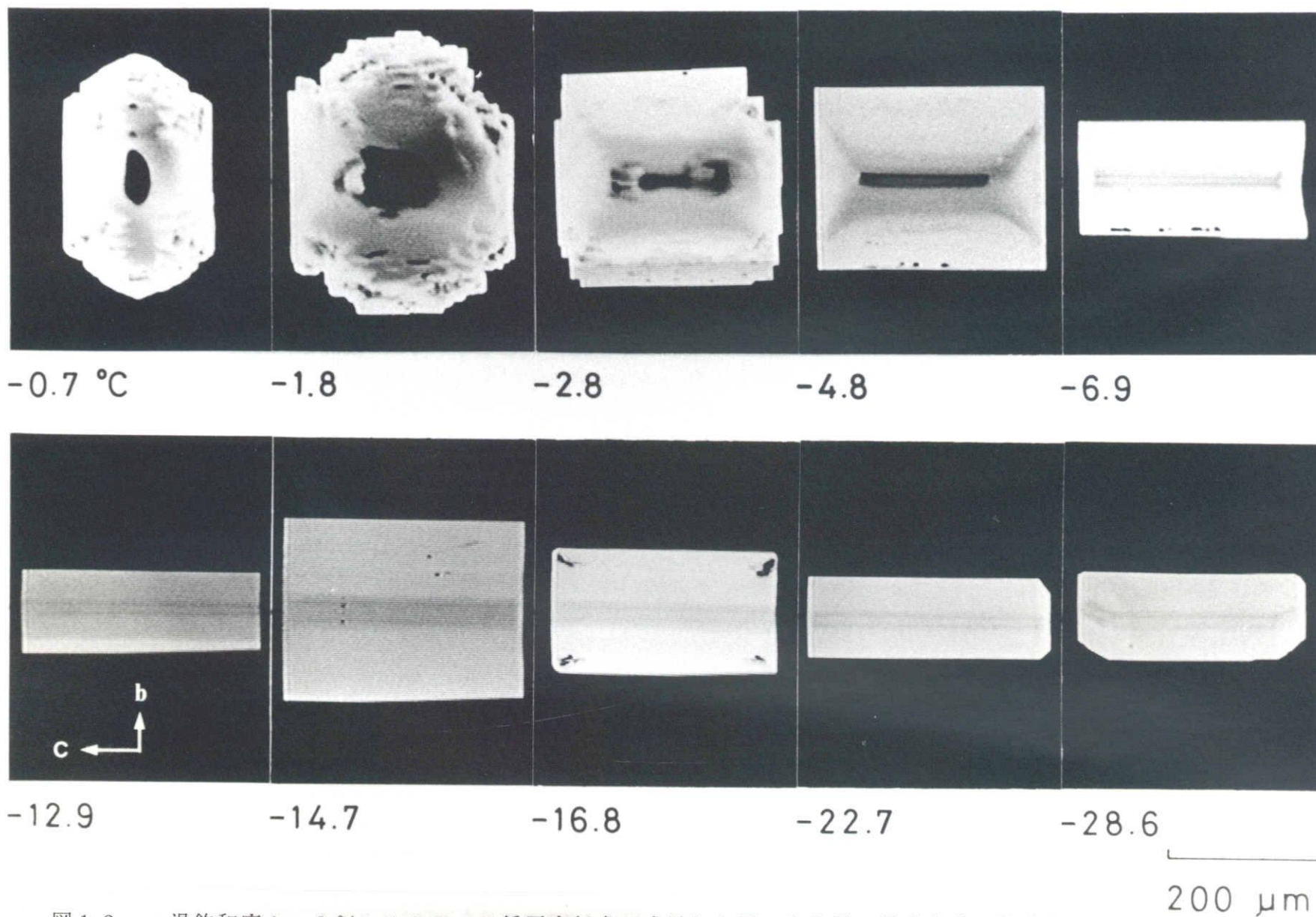


図12 : 過飽和度1.9%、40Paの低圧空气中で成長した同一氷結晶の晶癖変化の温度依存性
 氷結晶の一辺の長さが約300μmになった時の写真。矢印はc軸とb軸の方向を示す。写真は陰画である。

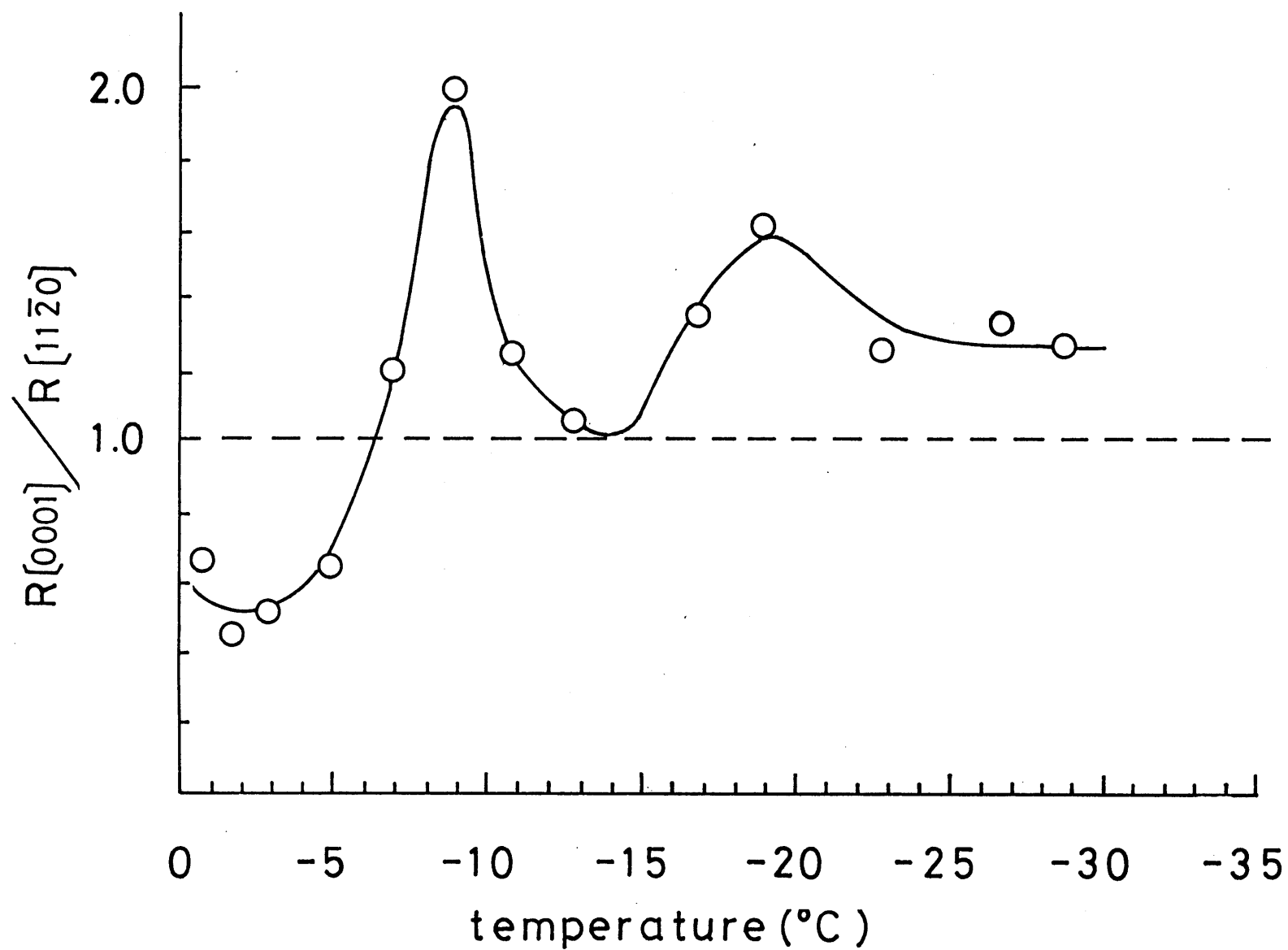


図13 : 図12の結晶のc軸方向への成長速度とa軸方向への成長速度の比
 $R[0001]/R[11\bar{2}0]$ の温度依存性

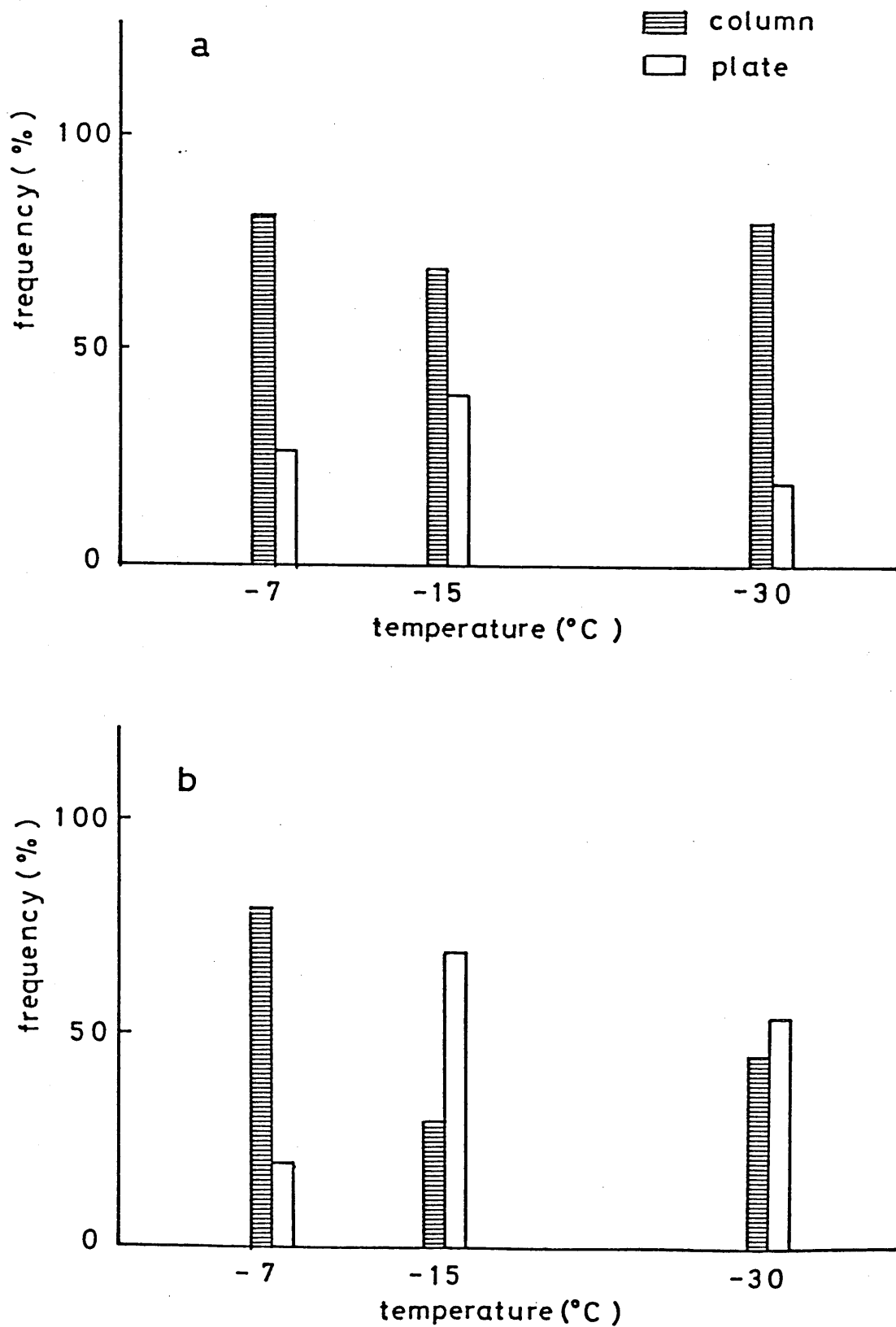


図14 : 40 Pa の低圧空气中で成長する多面体氷晶の晶癖の温度依存性と過飽和度依存性
 上段は過飽和度2%以下、下段は過飽和度3~8.5%で、300 μ m以上の大きさに成長した氷結晶についての統計。

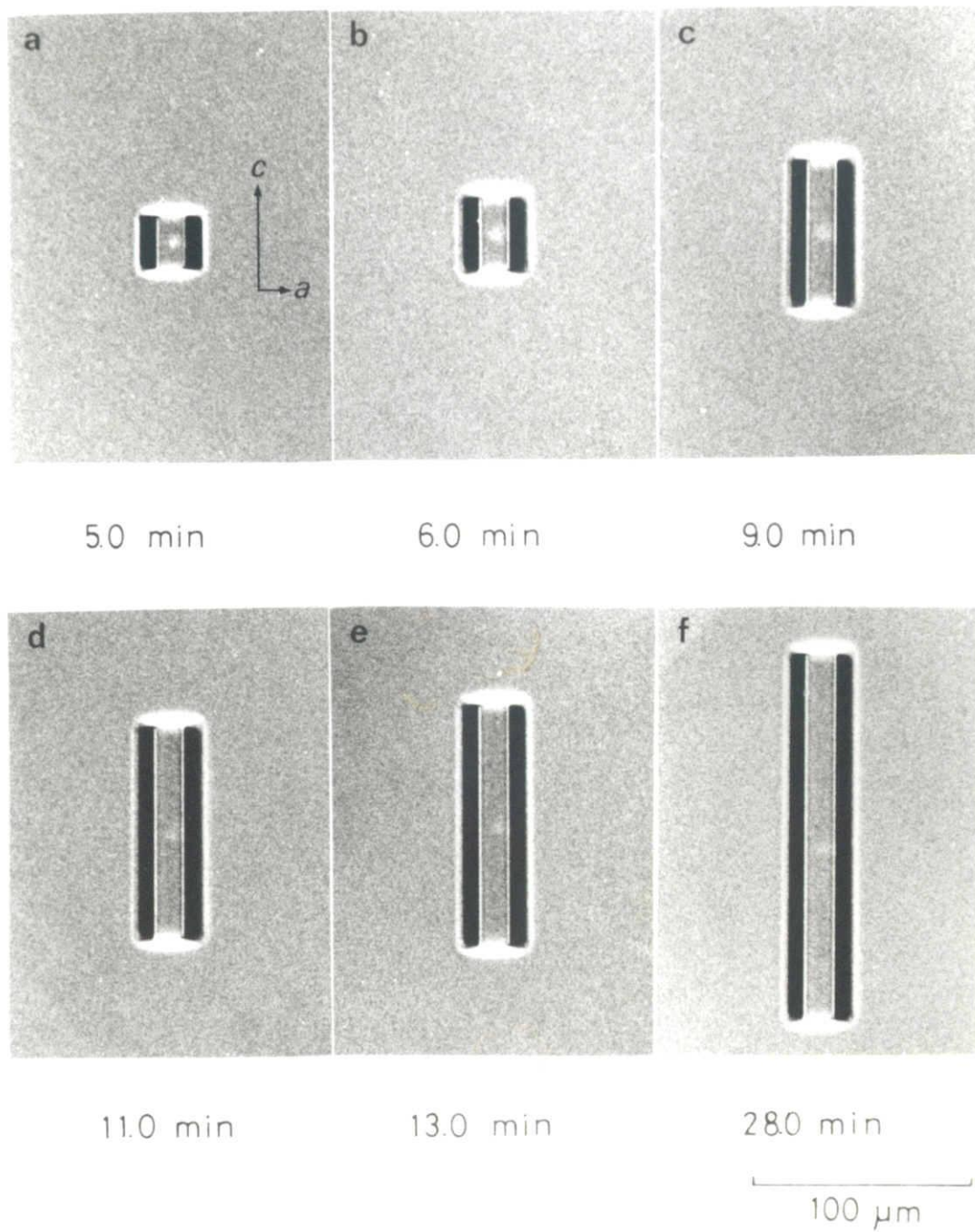


図15 : -15°C 、過飽和度0.5%、40 Paの空气中で成長した角柱氷晶
 (a) 0、(b) 60、(c) 240、(d) 360、(e) 480、
 (f) 1380 s。矢印はc軸とb軸の方向を示す。

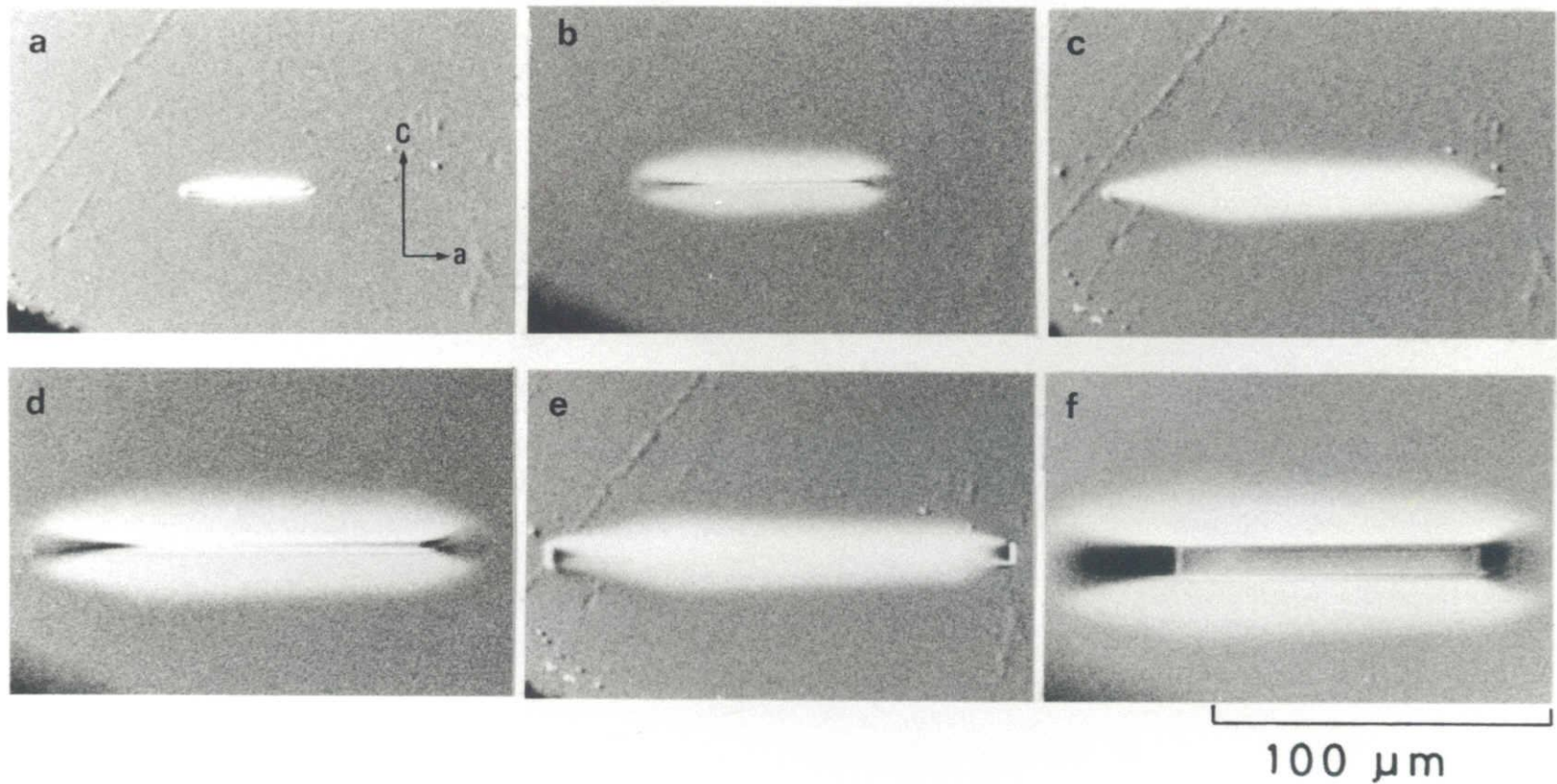


図16 : -30.1°C 、過飽和度1.8%、 40Pa の空气中で成長した薄い角板氷晶
 (a) 0、(b) 79、(c) 180、(d) 210、(e) 240、(f) 257 s。矢印はc軸とa軸の方向を示す。
 (b)、(d)と(f)は結晶最上部の $\{10\bar{1}0\}$ 面にピントを合わせてある。(a)から(d)までは、 $\{10\bar{1}0\}$ 面中央に露頭する面欠陥のところで、a軸方向がわずかに異なる2板の結晶が貼り合わされているように見える。

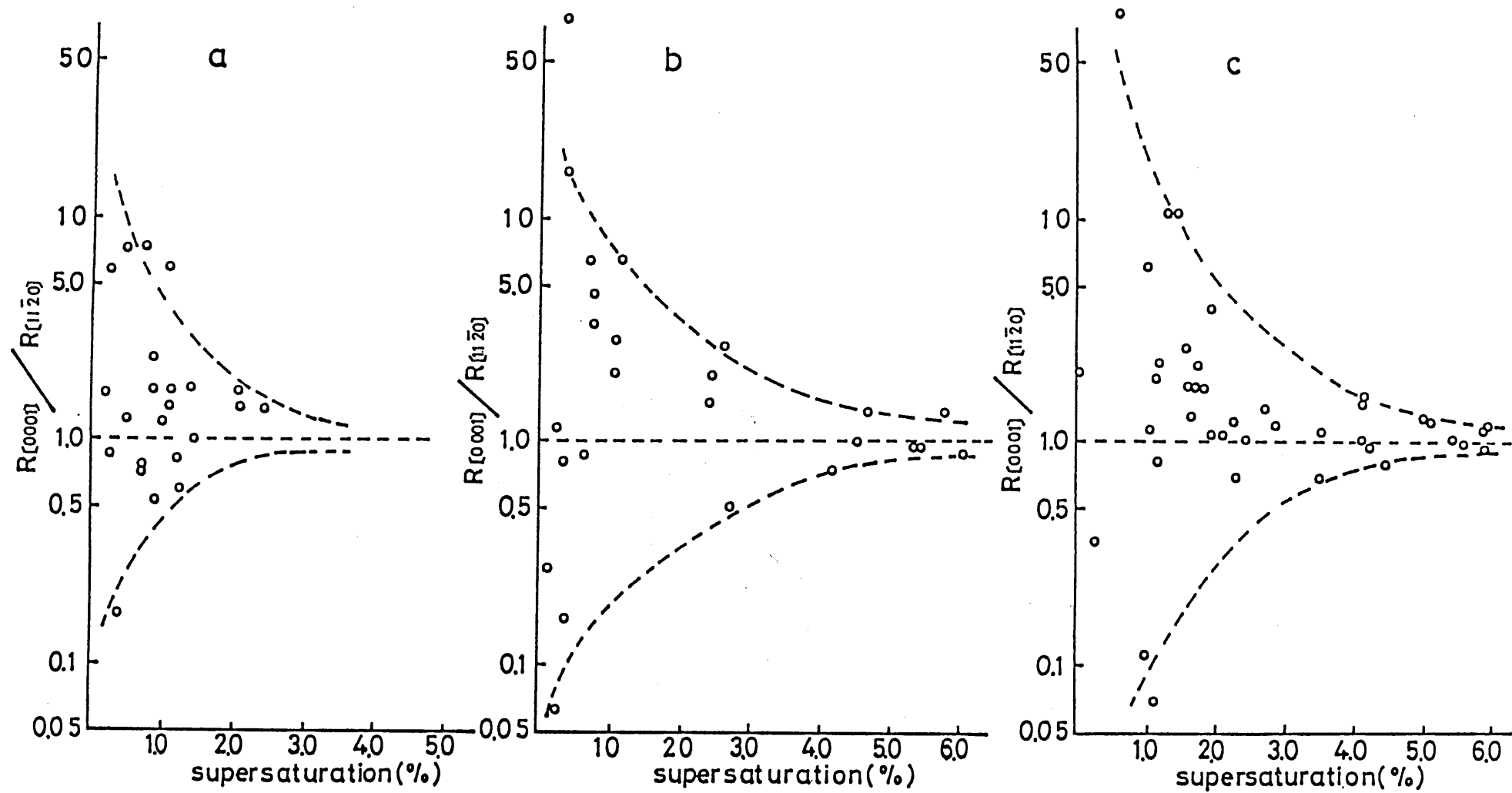


図 1 7 : 4 0 P a の低圧空气中で成長する多面体氷晶の c 軸方向への成長速度
と a 軸方向への成長速度の比 $R_{[0001]} / R_{[11\bar{2}0]}$ の過飽
和度依存性
(a) -7°C 、(b) -15°C 、(c) -30°C 。

つの $\{0001\}$ 面の成長速度が極端に異なる氷結晶が成長することがある。図15と図16に、 -15°C と -30°C で成長した角柱状氷晶と薄い角板状氷晶の例を示す。 -15°C 、過飽和度0.5%で成長する氷結晶(図15)では $\{10\bar{1}0\}$ 面がほとんど成長せず、 -30°C 、過飽和度1.7%で成長する角板状氷晶(図16)では、 $a \sim c$ では、 $\{0001\}$ 面がほとんど成長していない。図17は、 -7 、 -15 、 -30°C で成長した氷結晶のうち、結晶の大きさが $300\mu\text{m}$ 以下、サイズ比 c/a が0.7~3.0の結晶について、 c 軸方向の成長速度と a 軸方向の成長速度の比 $R[0001]/R[11\bar{2}0]$ の過飽和度依存性を示す。この成長速度の比は結晶の最終的な晶癖を示すと考えられ、過飽和度約2%以下では、図15、16に示したような、サイズ比 c/a が極端に1.0から離れた氷結晶が成長し易いことがわかる。このような極端な晶癖を持つ氷結晶が成長することは、ごく低い過飽和度では、氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面のどちらの面に転位が露頭しているかによって、結晶の晶癖が決定されることがあることを示す。一方、過飽和度が増加するとサイズ比 c/a が1.0に近づくことは、約2%以上の過飽和度では氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の両方に転位が露頭し易くなることを示している。即ち、氷結晶の晶癖は温度のみでは無く、過飽和度と $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面への転位の露頭の有無に依存する。

5-2) 成長速度の過飽和度依存性

4-1)節で示した氷結晶の晶癖変化の温度依存性、過飽和度依存性がどのような理由で生じるのかを知るためには、まず各温度で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構を研究する必要がある。このために、各温度で両面の法線成長速度(結晶面の法線方向への成長速度)と過飽和度の関係を調べ、第2章で示した各成長理論と比較、検討することが重要である。

5-2-1) -30~-7℃で成長する氷結晶の法線成長速度の
過飽和度依存性 [30]

図18、19、20に-30、-15、-7℃で成長した種々の氷結晶の、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度の過飽和度依存性を示す。黒丸(●)と白丸(○)は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度の測定値を示す。太い実線は、測定値をもっとも良く再現する様に凝結係数 α_1 と臨界過飽和度 σ_1 の2つのパラメーターを選んで描いたBCF理論曲線である。下のグラフ中に描かれた細い実線は、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度を比較するために、上のグラフに示した $\{10\bar{1}0\}$ 面のBCF理論曲線を再現したものである。

H. - K. eq. と記された破線は、Hertz-Knudsenの式(2)の理論値を示している。他の破線は、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面のBCF理論曲線の漸近線を示す。

図18、19、20から、-30、-15、-7℃の各温度で、約8%以下の過飽和度で成長する氷結晶の、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度の測定値は、BCF理論曲線と良く一致していることがわかる。更に、-15℃では(図19)過飽和度約2%を境にして、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の法線成長速度の大小関係が逆転しており、-15℃付近の温度では、氷結晶の晶癖変化に過飽和度依存性があることがわかる。

5-2-2) -30~-7℃、同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性
[31]

結晶面の成長速度の測定に当り、低過飽和度では、各結晶表面上に露頭している転位の有無が成長速度に影響を与えるので、結晶の大きさと形の制限のほかに、同一結晶に注目して成長速度を測定すれば、更に精度の高い測定を行うことができる。図21、22、23に、前節と同じ温度で同一氷結晶の成長と蒸発を繰り返すことによって求めた各面の法線成長速度の過飽和度依存性を示す。実線と破

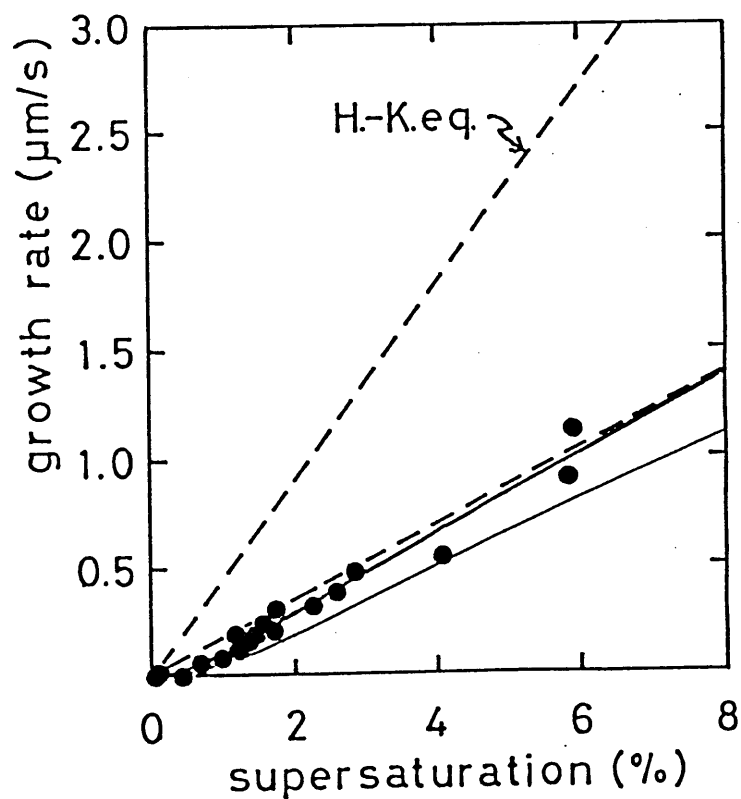
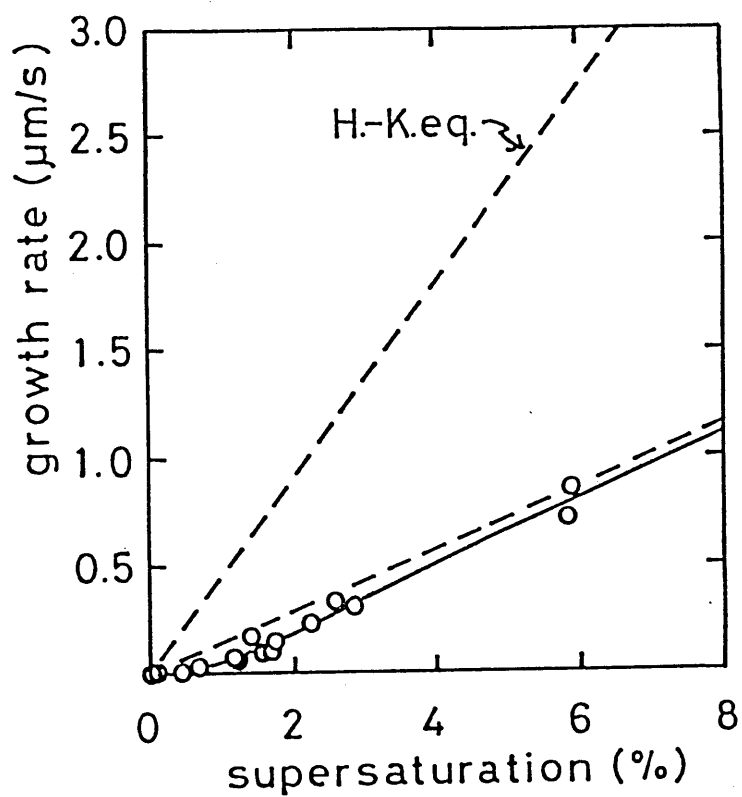


図18 : -30°C 、 40Pa の空气中で成長する氷結晶の、法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸(●)と白丸(○)は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。実線はBCF理論曲線、破線は、Hertz-Knudsenの式およびBCF理論曲線の漸近線を示す。

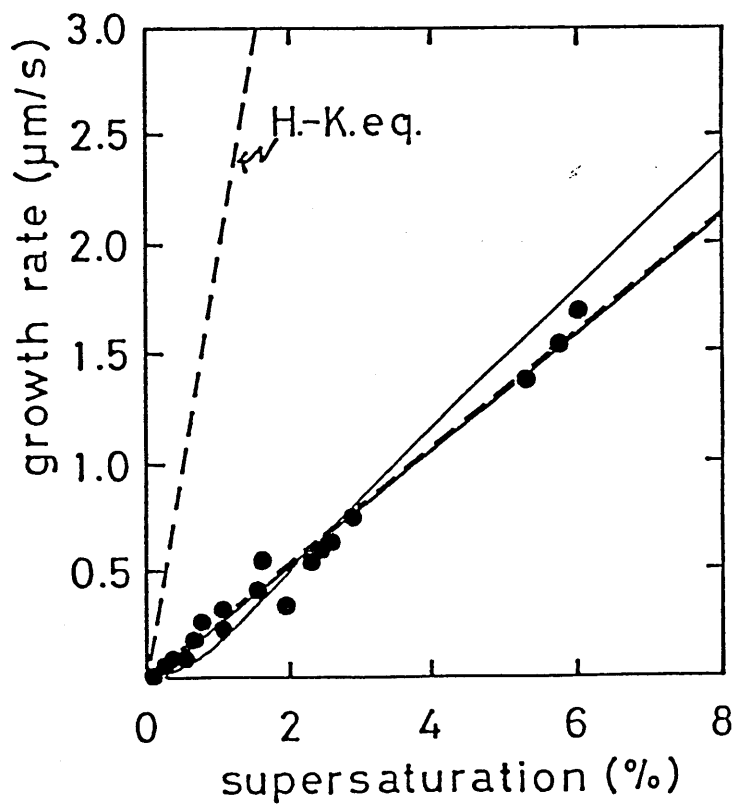
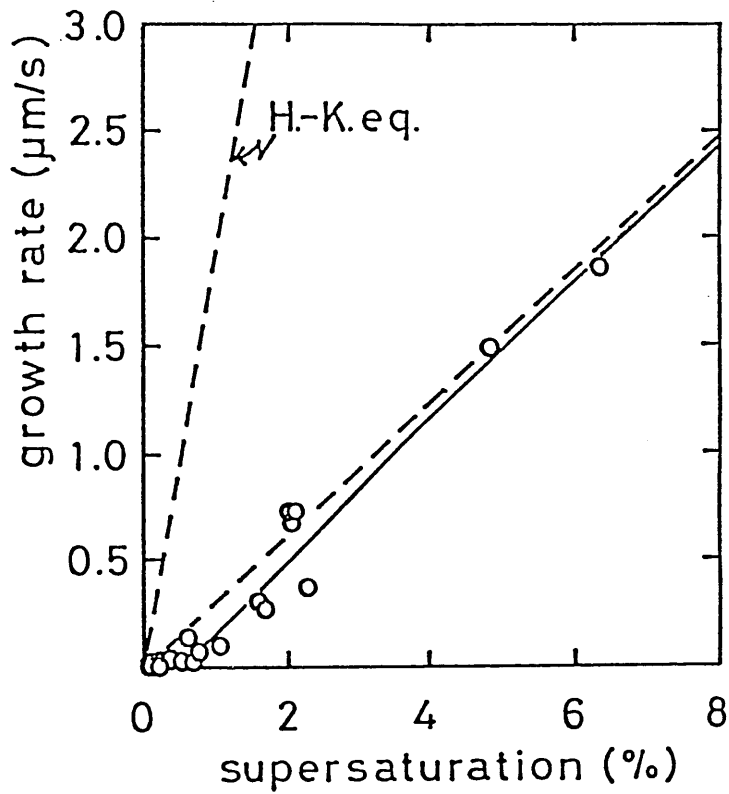


図19 : -15°C 、 40Pa の空气中で成長する氷結晶の、法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸(●)と白丸(○)は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。実線はBCF理論曲線、破線は、Hertz-Knudsenの式およびBCF理論曲線の漸近線を示す。

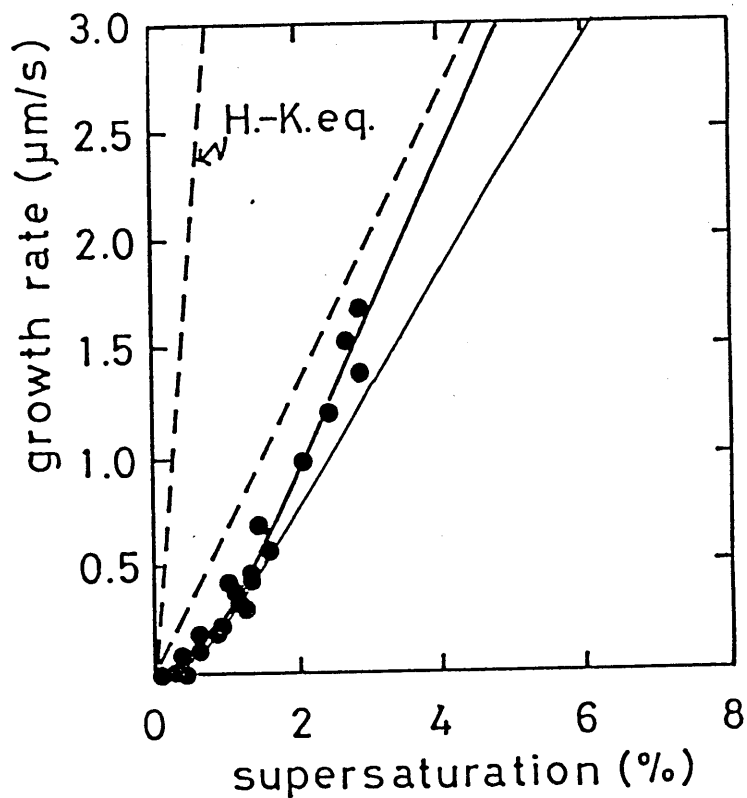
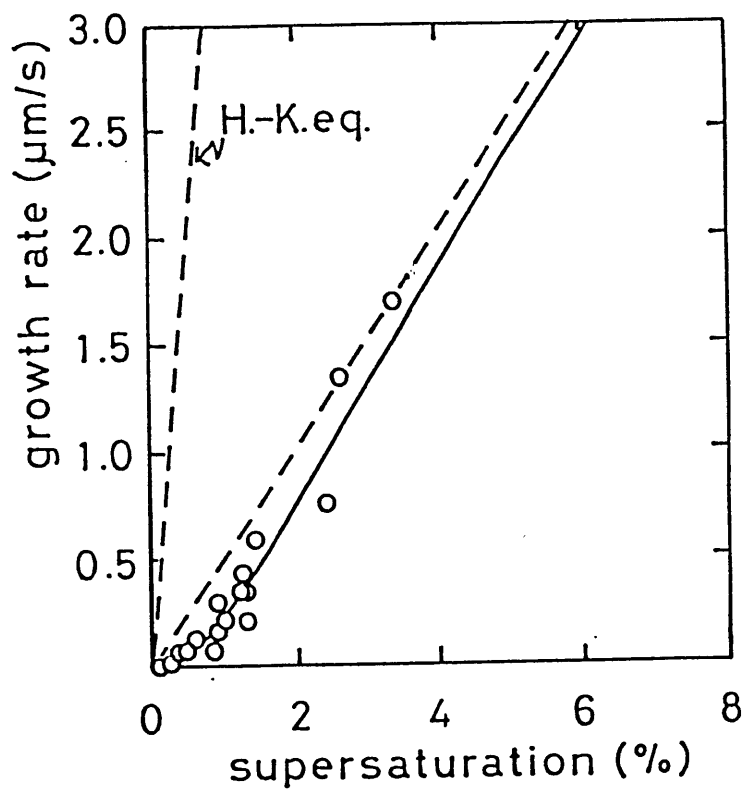


図 20 : -7°C 、 40 Pa の空气中で成長する氷結晶の、法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。 実線は BCF 理論曲線、破線は、Hertz-Knudsen の式および BCF 理論曲線の漸近線を示す。

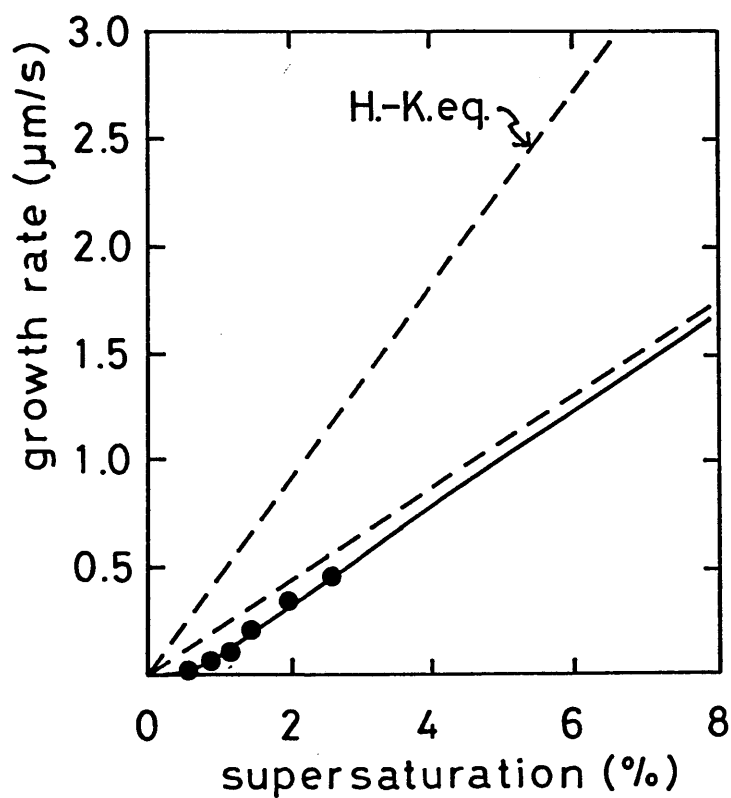
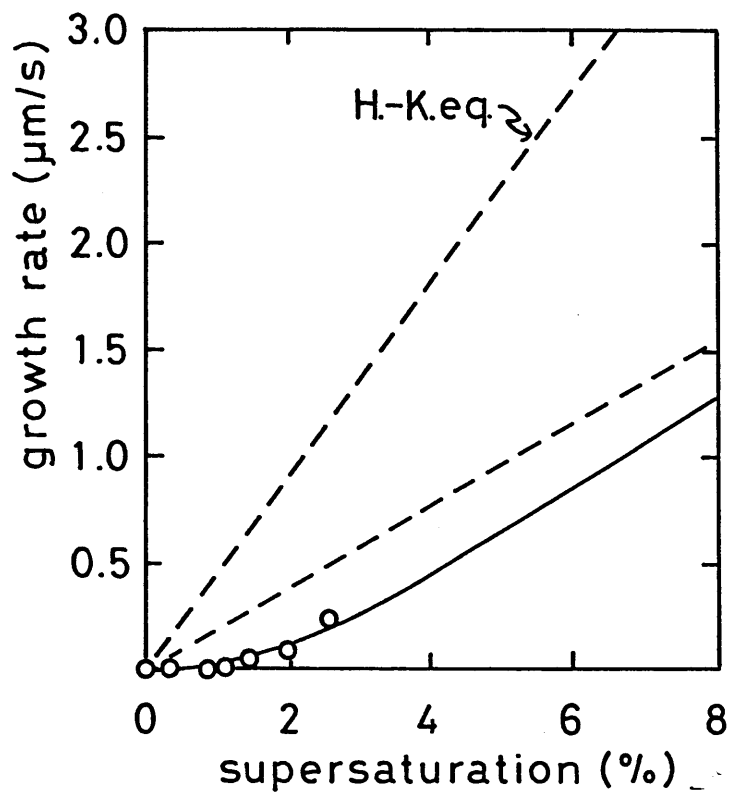


図 2 1 : -30°C 、 40 Pa の空气中で成長した、同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。 実線は BCF 理論曲線、破線は、Hertz-Knudsen の式および BCF 理論曲線の漸近線を示す。

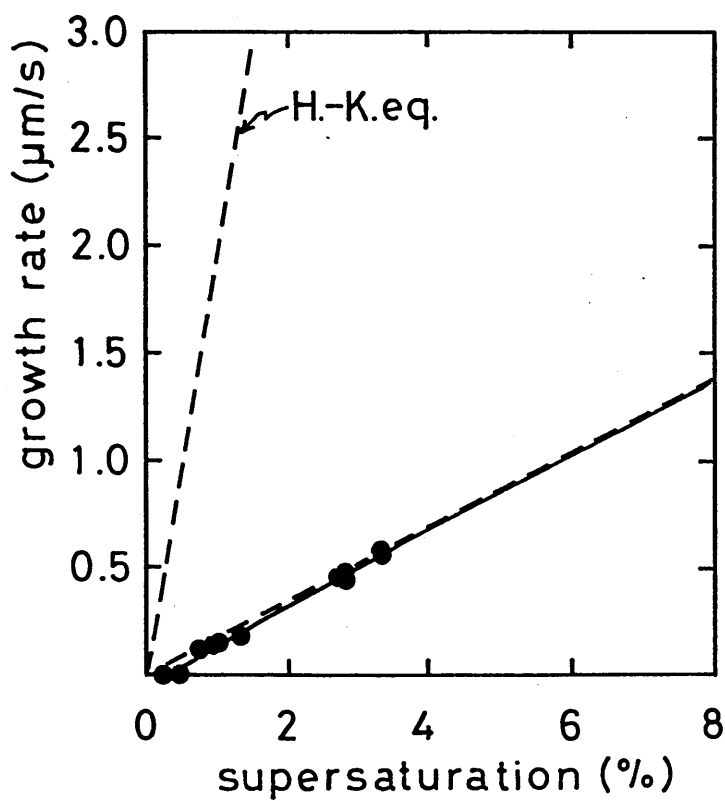
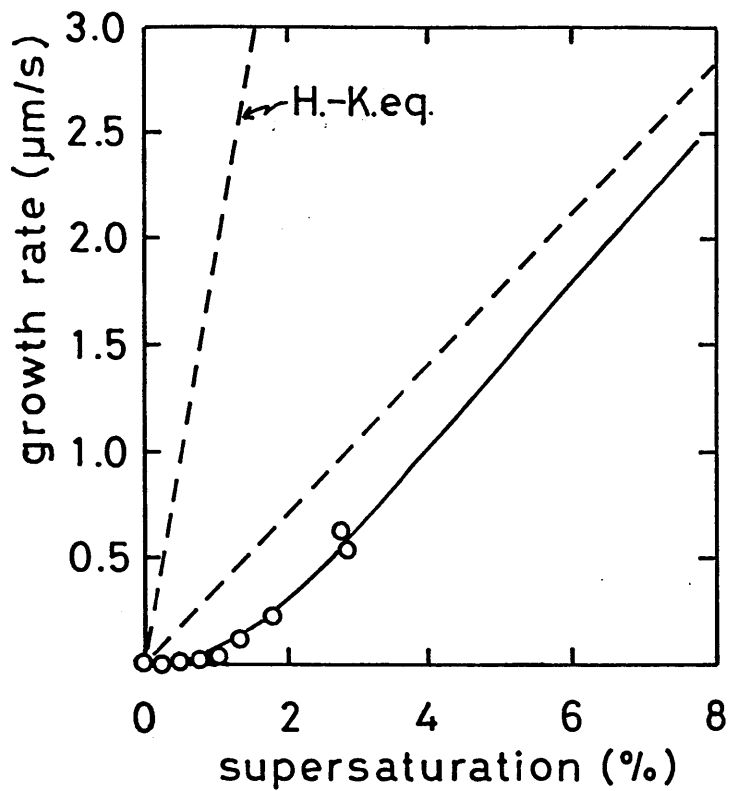


図 2 2 : -15°C 、 40 Pa の空气中で成長した、同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。 実線は BCF 理論曲線、破線は、Hertz-Knudsen の式および BCF 理論曲線の漸近線を示す。

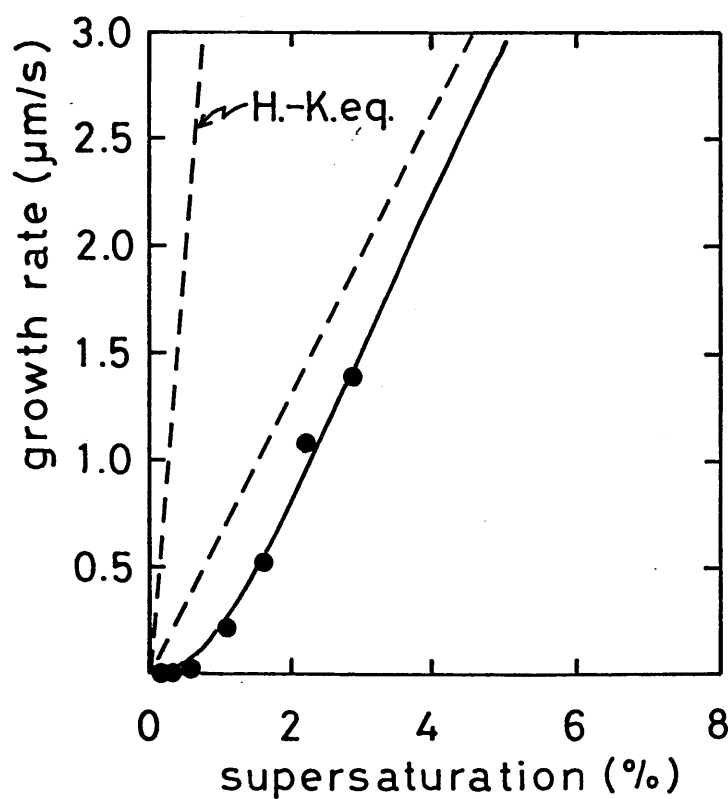
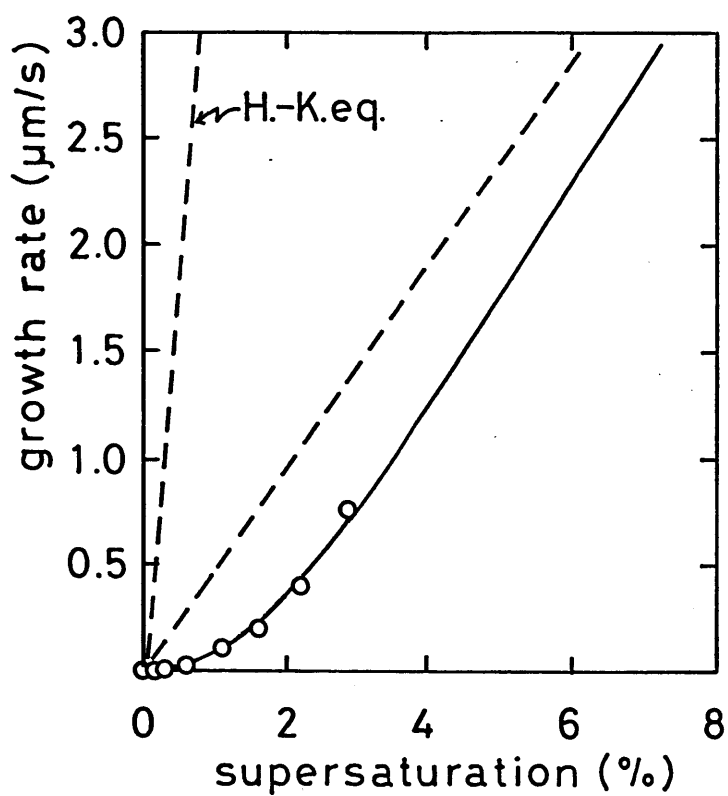


図 2 3 : -7°C 、 40 Pa の空气中で成長した、同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。 実線は BCF 理論曲線、破線は、Hertz-Knudsen の式および BCF 理論曲線の漸近線を示す。

線は、前節と同じ理論曲線と漸近線を示す。これらの図からわかる様に、理論と実験値は前節よりもより一層、良く一致している。即ち、 -30 、 -15 、 -7 ℃で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面は、共に測定過飽和度内でらせん転位成長している。

5-2-3) -3 ℃以上で成長する同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性 [32]

-3.1 、 -1.9 、 -1.0 ℃で、前節と同じく同一結晶の成長と蒸発を繰り返して面の法線成長速度を過飽和度の関数として求めた。図24、25、26は、それぞれ -3.1 ℃、 -1.9 ℃、 -1.0 ℃で成長した氷結晶の例で、黒丸(●)が $\{0001\}$ 面、白丸(○)が $\{10\bar{1}0\}$ 面の測定値を表す。融点近くのある温度以上では、氷結晶の表面に疑似液体層(Quasi-Liquid Layer)が存在することが指摘されている[12]。そのために、図24、25には、裸の面のBCF理論曲線と、結晶表面に疑似液体層が存在し、更に疑似液体層と固相との界面にらせん転位が露頭している場合の理論曲線(V-Q-L-S理論: Vapor-Quasi-Liquid-Solid: と略す)[26]の両方を示してある。図24~26で、実線は $\{0001\}$ 面、 $\{10\bar{1}0\}$ 面のそれぞれの測定値にもっとも良く合うように描いた、裸の面のBCF理論曲線を示す。一点鎖線は疑似液体層が存在し、その固液界面にらせん転位が露頭している場合の理論曲線を示す。また、破線はHertz-Knudsenの式の理論値を示す。

これらの図から、氷結晶の $\{0001\}$ 面に関しては、 -1.9 ℃より低温で、測定値が裸の面のBCF理論曲線に良く一致すること、また $-3.1 \sim -1.9$ ℃では、 -7 ℃より低温の測定結果に比べて臨界過飽和度 σ_1 の値がほぼ1ケタ小さいこと(表1参照)等がわかった。一方、 -1.0 ℃では、測定値はV-Q-L-S理論とよく一致する。

また、 $\{10\bar{1}0\}$ 面に関しては、 -1.9 ℃を境にして裸の面のBCF理論からV-Q-L-S理論への変化が起きていることを示している。

このように、面の法線成長速度の過飽和度依存性からは、 $\{0001\}$ 面、 $\{$

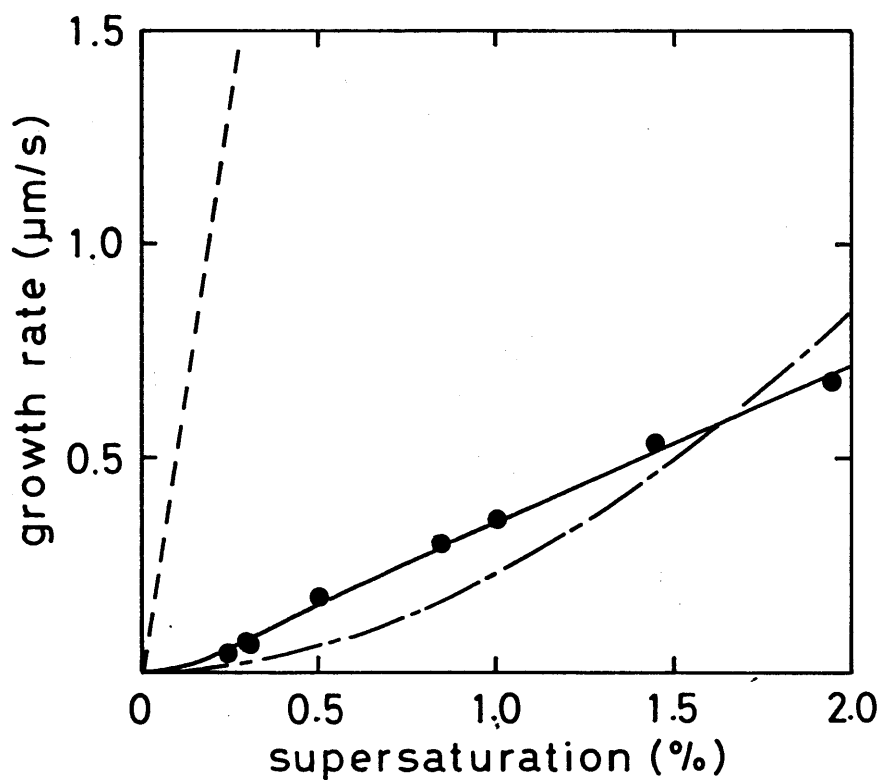
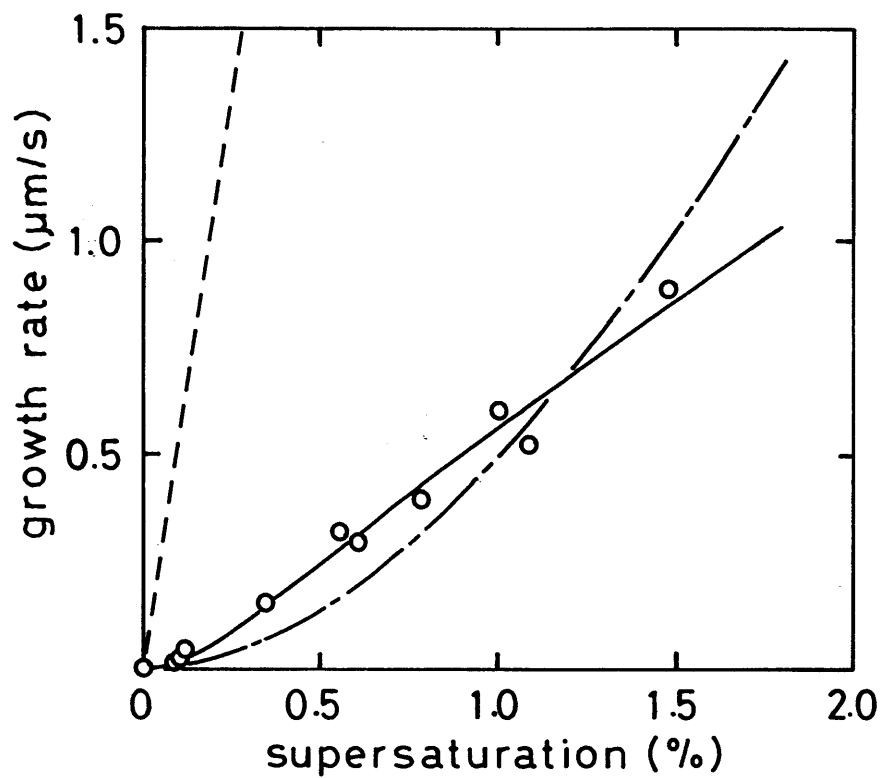


図 2 4 : -3.1°C 、 40 Pa の空气中で成長した、同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。破線、実線および1点鎖線は、それぞれHertz-Knudsenの式、裸の面のBCF理論および疑似液体層が存在し、固液界面にらせん転位が存在する成長理論を示す。

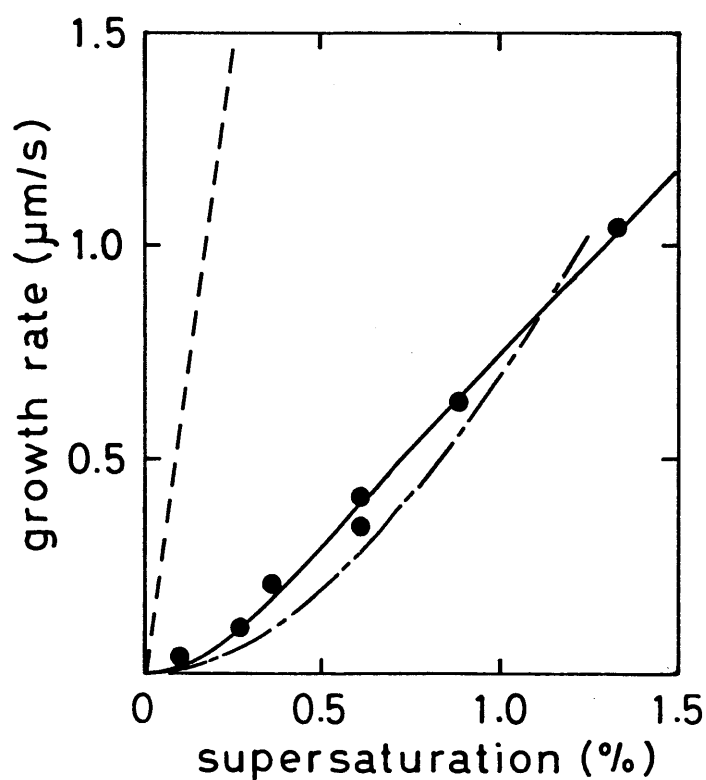
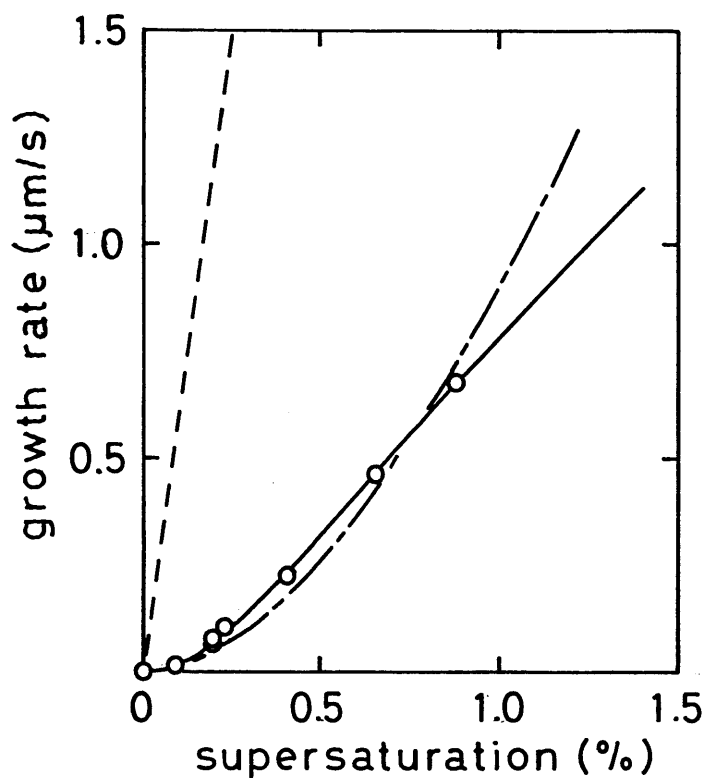


図 2 5 : -1.9°C 、 40Pa の空气中で成長した、同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。破線、実線および一点鎖線は、それぞれ Hertz-Knudsen の式、裸の面の BCF 理論および疑似液体層が存在し、固液界面にらせん転位が存在する成長理論を示す。

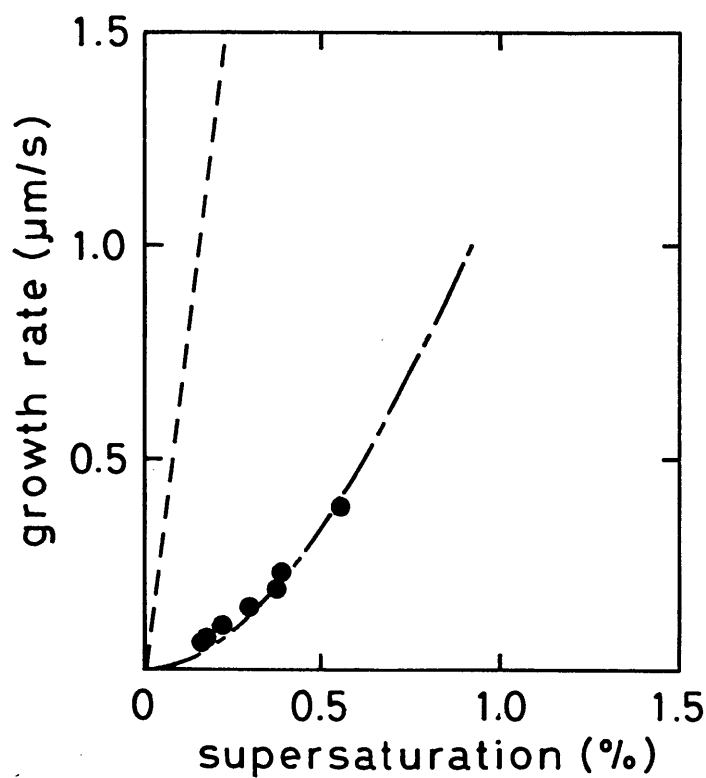
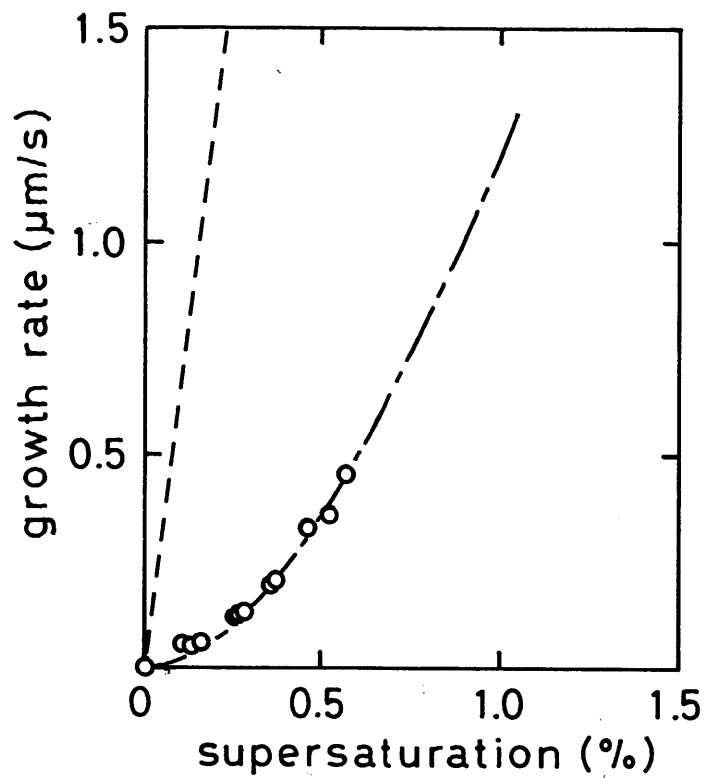


図 2.6 : -1.0°C 、 40 Pa の空气中で成長した、同一氷結晶の法線成長速度の過飽和度依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。破線および一点鎖線は、それぞれ Hertz-Knudsen の式および疑似液体層が存在し、固液界面にらせん転位が存在する成長理論を示す。

10 $\bar{1}$ 0}面とも-1℃~-2℃の間で、BCFからV-Q L-Sへの成長機構の変化が起っていると思われる。

表1に、測定値と理論の比較から求めた凝結係数 α_1 と臨界過飽和度 σ_1 、ステップエネルギー γ 、水分子の蒸発エネルギー W 、平均拡散距離 x_s 及び疑似液体層内の水分子の自己拡散係数 D_{q1} と固液界面のステップエネルギー γ_{q1} の値を示す。

ここで、ステップエネルギー γ は、 σ_1 の値と x_s の値を

$$\sigma_1 = \lambda \sigma / 2 x_s = 2 \pi f_0 \gamma / k T x_s \quad (39)$$

に代入して求めた。

但し f_0 は結晶表面上での分子1個の占有面積であり

$$f_0\{0001\} = \sqrt{3} a_0^2 / 4 \quad (40)$$

$$\approx 8.85 \times 10^{-16} [\text{cm}^2 / \text{molecule}]$$

$$f_0\{10\bar{1}0\} = a_0 c_0 / 4 \quad (41)$$

$$\approx 8.32 \times 10^{-16} [\text{cm}^2 / \text{molecule}]$$

の各値[10]を使用した。

表1には、他の研究者による値も併記したが、-7℃~-15℃の α_1 の値はBeckmannらの値[22]と良く一致しているのがわかる。また表1から、-15℃で{0001}面の σ_1 の値が特に小さくなっていることと、これに対応して、-15℃の x_s {0001}の値が特に大きくなっていることが、氷結晶の晶癖の温度変化に関連して注目される。更に、-3.1℃~-1.0℃の場合には、 σ_1 の値が-7℃以下の値の1/5程度でしかないこと、 D_{q1} の値がNMRの測定値[14]よりほぼ1ケタ大きいこと等が、疑似液体層の存在とその物性に関して注目される。

表1 : $-1.0^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ で成長する氷結晶の凝縮係数 α_1 、臨界過飽和度 σ_1 、水分子の蒸発エネルギー W 、気相／固相界面でのステップエネルギー γ 、疑似液体／固相界面でのステップエネルギー γ_{q1} 、疑似液体層中の水分子の自己拡散係数 D_{q1} と水分子の平均表面拡散距離 x_s 。

		Present Experiments						Theory [10,27]				Other Experiments	
Temperature[°C]		-1.0	-1.9	-3.1	- 7	-15	-30	> -4	- 7	-15	-30	-1.5 [14]	-7 to -15 [22]
α_1	{ 0 0 0 1 }		0.14	0.07	0.17	0.14	0.39						0.14
	{ 1 0 $\bar{1}$ 0 }		0.14	0.11	0.13	0.16	0.32						
σ_1 [%]	{ 0 0 0 1 }		0.56	0.35	2.5	0.5	1.7						
	{ 1 0 $\bar{1}$ 0 }		0.50	0.38	2.2	1.8	2.7						
W [*10 ⁻¹³ erg /molecule]	{ 0 0 0 1 }				6.4	6.5	6.3		8.5				
	{ 1 0 $\bar{1}$ 0 }				6.5	6.5	6.3						
γ [*10 ⁻¹⁴ erg /molecule]	{ 0 0 0 1 }				1.5	1.6	1.4		6.10				
	{ 1 0 $\bar{1}$ 0 }				0.98	2.2	0.47						
γ_{q1} [*10 ⁻¹⁶ erg /molecule]	{ 0 0 0 1 }	1.2						26					
	{ 1 0 $\bar{1}$ 0 }	1.1	1.6					18					
D_{q1} [*10 ⁻⁸ cm ² /s]	{ 0 0 0 1 }	6.6										0.308	
	{ 1 0 $\bar{1}$ 0 }	5.0	3.4										
x_s [*10 ⁻⁵ cm]	{ 0 0 0 1 }				0.5	3	0.7		2.1	2.5	3.7		
	{ 1 0 $\bar{1}$ 0 }				0.4	1	0.2						

5-3) 結晶表面のその場観察 [31、32]

氷結晶の結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性と成長理論との比較から、 $-30^{\circ}\text{C} \sim -1.0^{\circ}\text{C}$ の温度で成長、あるいは蒸発する氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面上には、らせん転位の露頭に伴う成長丘、あるいは蒸発ピットや移動する単分子ステップ等が存在することが予想される。これらを観察するため、成長あるいは蒸発しつつある結晶の表面その場観察を行った。

5-3-1) 成長する氷結晶表面上の成長丘および蒸発ピットの観察

図27、28、29は、それぞれ -30°C 、 -15°C 、 -7°C で、約2%の過飽和度で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面に見られた成長丘を示す。図27のa~cは、 -30°C 、過飽和度2.5%で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面の例である。 $\{0001\}$ 面中央右下に滑らかな斜面を持つ成長丘が認められる(矢印)。ここで、成長丘の右下の白点は撮像管のキズである。

一方、温度が -30°C では、 $\{10\bar{1}0\}$ 面上には、 $\{0001\}$ 面のような孤立した成長丘がほとんど見られない。その代わりに、d~f (-30°C 、過飽和度2.0%)の例の様に、 $\{10\bar{1}0\}$ 面の中央部に露頭している面欠陥によって凸の微斜面が形成されている。この微斜面の勾配は、過飽和度の増加に伴って急になる。また5-3-4)で示すように、 $\{10\bar{1}0\}$ 面中央部に露頭する面欠陥には、成長丘や蒸発ピットが集中していることが多い。なお、 $\{10\bar{1}0\}$ 面中央に見られる白い斑点は、氷結晶とガラスステージの間に入った薄い隙間であり、右側に見える黒い点は、顕微鏡の光学系に付着したゴミである。

図28のa~cは、 -15°C 、過飽和度2.3%で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面の例である。bとcでは、主な成長丘を矢印で示した。この例に示すように -15°C では -30°C に比べて成長丘の数が多い。同一面上に複数の成長丘が存在するために、各成長丘の周囲には、他の成長丘からのステップとぶつかり合う境界線が生じ、白黒のコントラストとして観察されている。a~cで、 $\{0001\}$ 面中央部分に見られる複数の白い斑点は、結晶とガラスステージの間に入

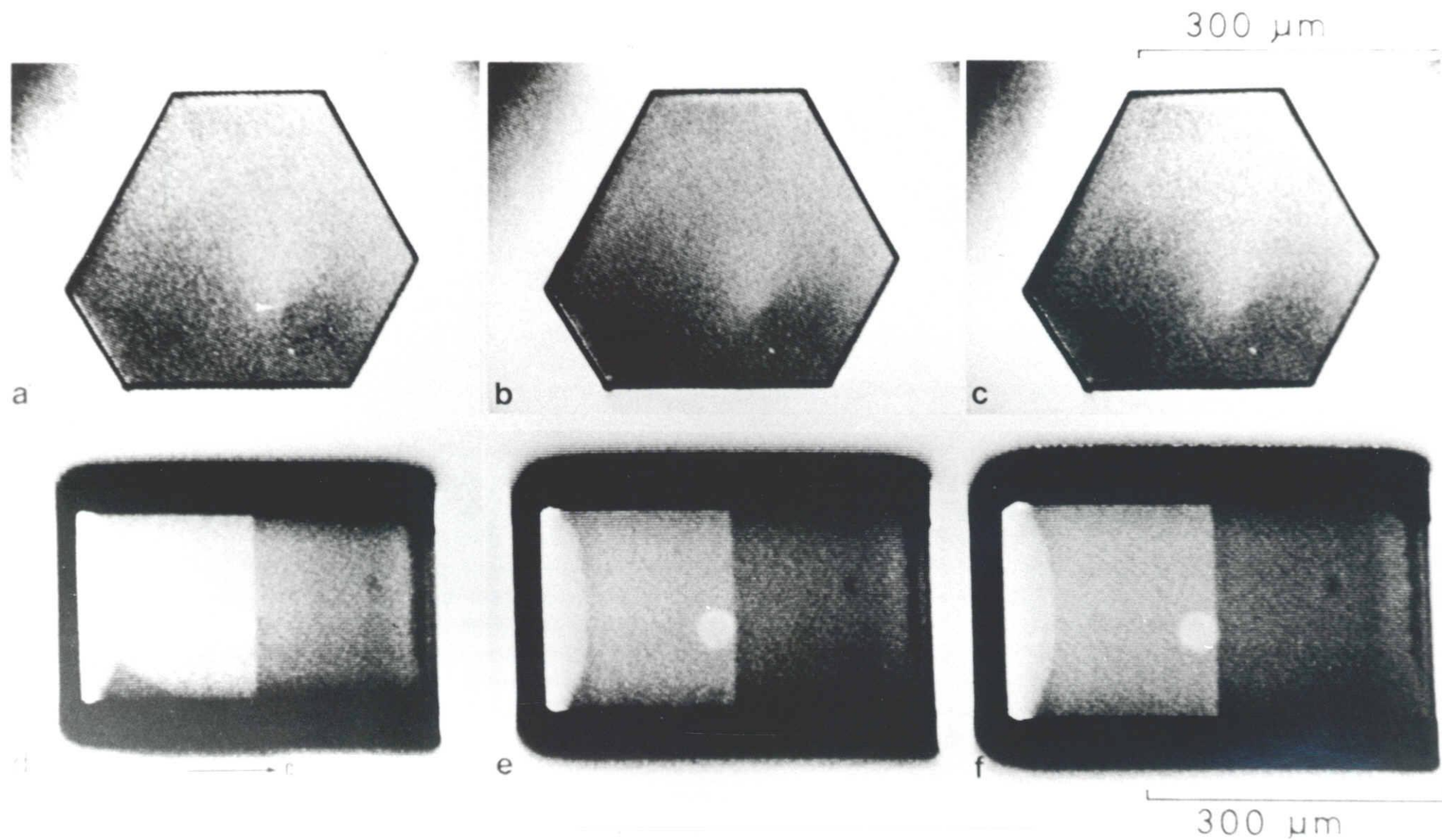


図 27 : -30°C 、 40 Pa の空气中で成長する氷結晶の表面微細構造

(a) ~ (c) は、過飽和度 2.5% で成長する $\{0001\}$ 面。(a) 0、(b) 2、(c) 18 s。(d) ~ (f) は、過飽和度 2.0% で成長する $\{10\bar{1}0\}$ 面。(d) 0、(e) 90、(f) 180 s。矢印 ($\rightarrow c$) は c 軸の方向を示す。

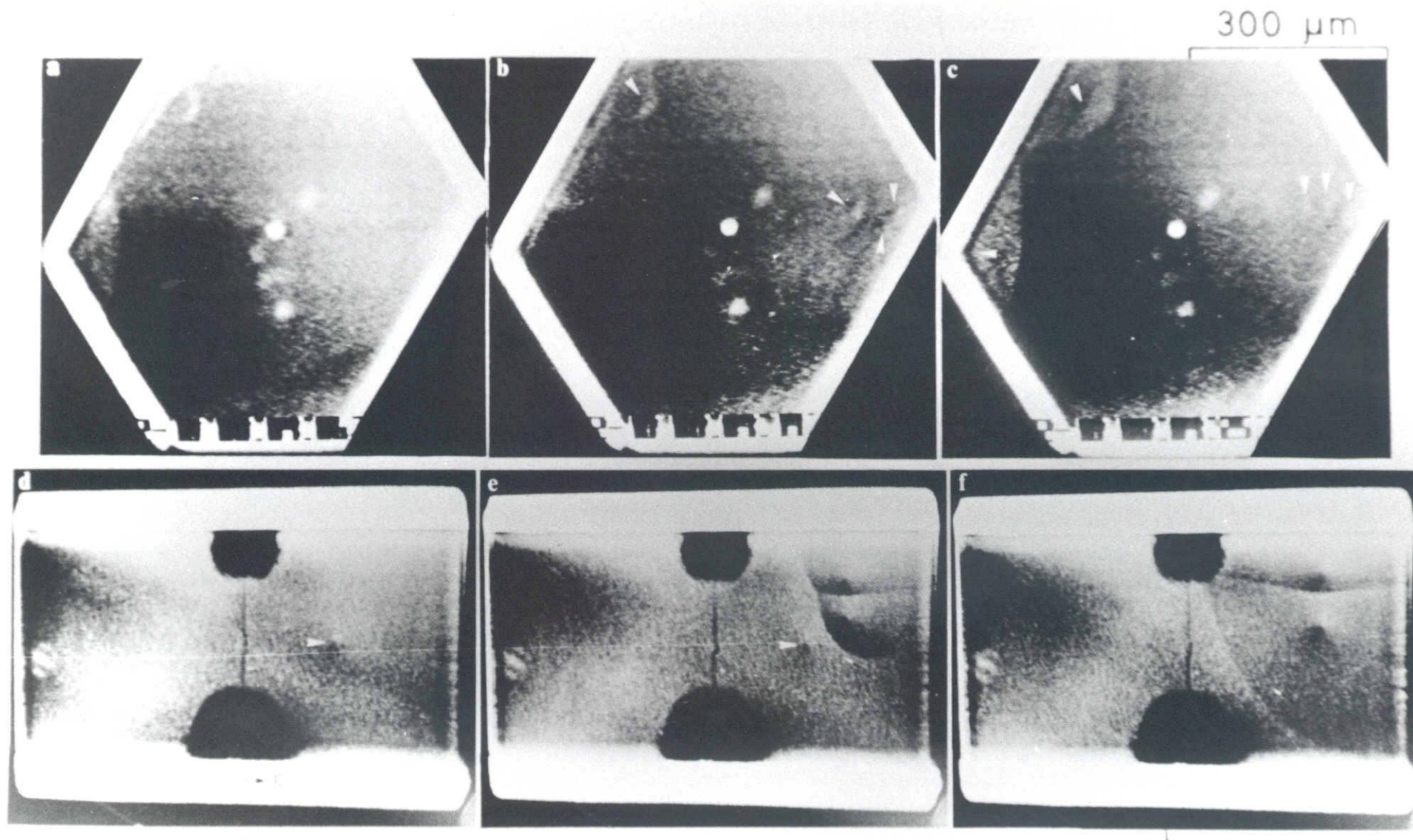


図28 : -15°C 、 40 Pa の空气中で成長する氷結晶の表面微細構造
 写真は陰画である。(a)～(c)は、過飽和度2.3%で成長する $\{0001\}$ 面。(a) 0、(b) 13、(c) 19 s。
 (d)～(f)は、過飽和度1.4%で成長する $\{10\bar{1}0\}$ 面。(d) 0、(e) 3、(f) 5 s。矢印(\rightarrow c)はc軸の方向を示す。白い矢印は成長丘を示す。

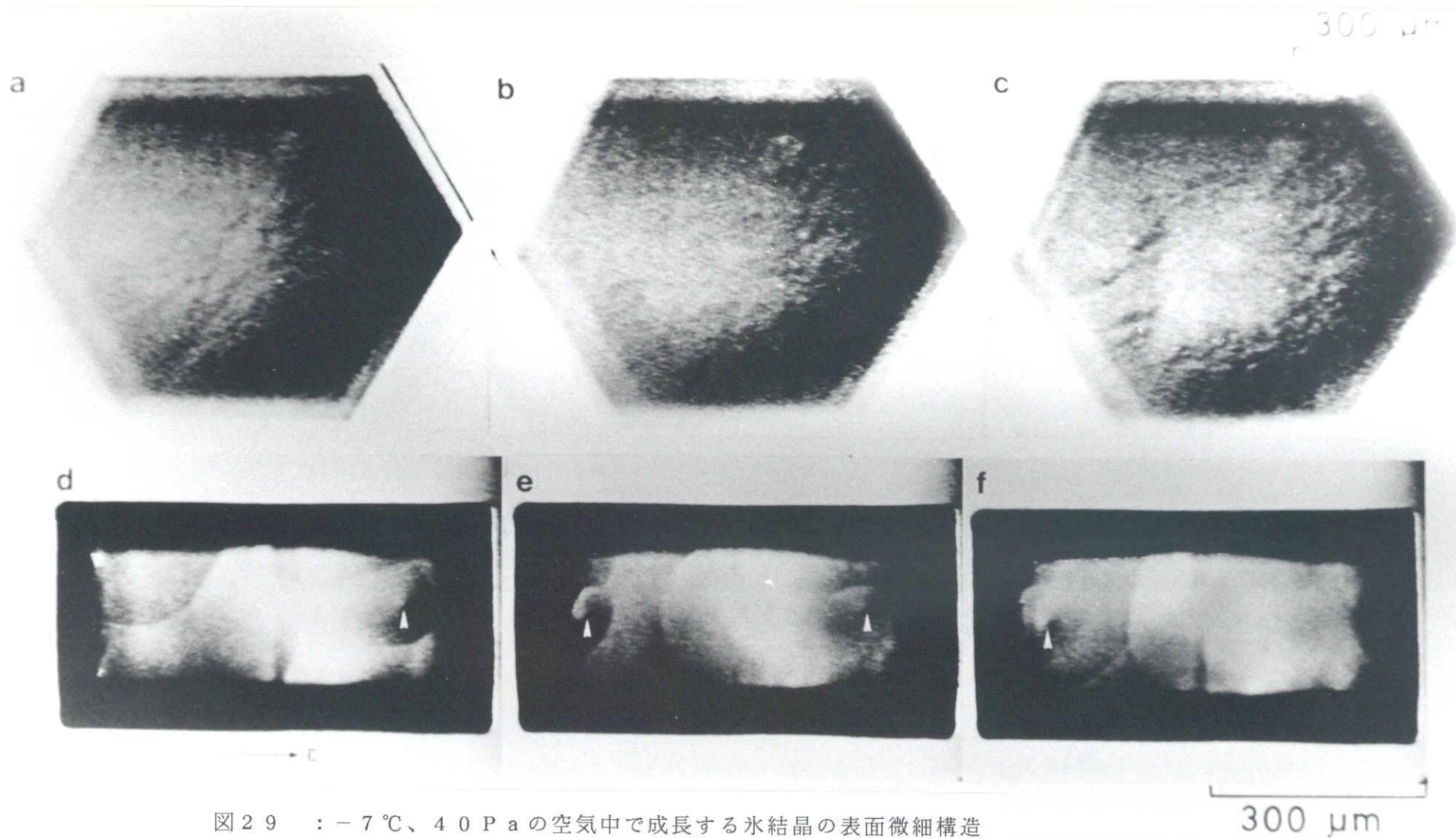


図29 : -7°C 、 40Pa の空气中で成長する氷結晶の表面微細構造

(a)～(c)は、過飽和度 1.9% で成長する $\{0001\}$ 面。(a) 0、(b) 28、(c) 58 s。(d)～(f)は、過飽和度 2.1% で成長する $\{10\bar{1}0\}$ 面。(d) 0、(e) 3、(f) 8 s。矢印($\rightarrow c$)は c 軸の方向を示す。白い矢印は成長丘を示す。

った薄い隙間である。

d ~ f は、 -15°C 、過飽和度 1.4 % で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の例である。この例では、矢印で示した成長丘 (d ~ e) は、e の段階で新たに発生した一対の成長丘によって覆い隠されてしまった (f)。この一対の成長丘は、同一の (0001) 面に沿って次第に離れていった。 -15°C では、 -30°C に比べて $\{10\bar{1}0\}$ 面上の成長丘の数が多い。また、その露頭位置も、 $\{10\bar{1}0\}$ 面の中央の面欠陥部分とは限らない。なお、d ~ f の $\{10\bar{1}0\}$ 面の中央部分に見られる上下 2 ヶ所の黒い部分は、結晶とガラスステージの間に入った薄い隙間で、これらは陰画を使用しているために、黒く写っている。また、 $\{10\bar{1}0\}$ 面中央に露頭した面欠陥が、中央部分で右下へわずかに曲がって見えるのは、テレビのモニターの画面の電氣的な歪みである。

図 29 の a ~ c は、 -7°C 、過飽和度 1.9 % で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面の例である。 $\{0001\}$ 面上には -30°C と -15°C の例に比べて、更に多くの成長丘が存在している。

d ~ f は -7°C 、過飽和度 2.1 % で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の例である。 $\{0001\}$ 面ほど顕著ではないが、 $\{10\bar{1}0\}$ 面上の成長丘の数も温度が高くなるにつれて増加している。 $\{10\bar{1}0\}$ 面上には、エッジ部分にも多数の成長丘が存在するために、他の成長丘からのステップとぶつかり合う境界線が多数観察される。また、d で $\{10\bar{1}0\}$ 面の右側にあった成長丘 (矢印) は、f では右側のエッジ付近の成長丘からはき出されたステップによって覆いかくされている。一方、e では $\{10\bar{1}0\}$ 面の左側に新しい成長丘 (矢印左) があらわれて発達している (f)。

$\{10\bar{1}0\}$ 面中央部のコントラストから、この部分に露頭している面欠陥も、ステップ源となっていることがわかる。

図 30 は、 -3.2°C での $\{0001\}$ 面の例を示す。a ~ c は、過飽和度 0.7 % で成長している場合である。 $\{0001\}$ 面中央部右側に成長丘と思われるコントラストとそこから広がるステップが観察される (矢印)。ビデオで注意深く観察すると、 $\{0001\}$ 面のいたる所に円弧状のステップが認められるが、進行方向がまちまちであるために、一つ一つを識別する事ができない。 $\{0001\}$ 面のエッジ付近で三日月状に白くなっている部分は、エッジ部分が球面にな

っているためである。このように、約 -3°C 以上の温度ではステップの観察が困難になる。その主な理由は、温度が高くなるにつれて成長丘の密度が高くなり、隣合う成長丘からのステップがすぐに合体してしまうためであろう。また、氷結晶の表面に疑似液体層が存在する場合には、固液界面の屈折率の差の方が、固気界面のそれよりも小さいため、ステップの観察が困難になると予想される。いずれにしても、結晶の表面にらせん転位が露頭していれば、蒸発時にはその露頭部分が優先的に蒸発して、蒸発ピットを形成するはずである。成長時の表面観察の困難を補うため、 -3°C 以上の例については、蒸発時の表面状態も示す。

d~f は、氷飽和にごく近い未飽和度で蒸発している場合である。エッジ部分からの優先的な蒸発と同時に、蒸発ピット（矢印）が発達するのが観察される。

図31は、 -3.3°C での $\{10\bar{1}0\}$ 面の例を示す。a~c は、過飽和度0.4%で成長している場合である。 $\{10\bar{1}0\}$ 面の左上方に見られる白い三角形の部分は、ステップのぶつかり合った境界線であるが、それぞれの成長丘は、この場合はっきり見えない。

d~f は、未飽和度0.1%で蒸発している場合である。多数の蒸発ピットとともに、エッジ部分および $\{10\bar{1}0\}$ 面中央の面欠陥の露頭部分が優先的に蒸発しているのが観察される。

エッジ付近の濃淡が、中央のそれと異なるのは、図30の $\{0001\}$ 面の場合と同様に、 $\{10\bar{1}0\}$ 面のエッジ部分も曲面になっているためである。

図32は、 -1.8°C 、未飽和度約0.1%で蒸発する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面を示す。この図から、 $\{10\bar{1}0\}$ 面中央部分には複数の蒸発ピットが発生し、エッジ部分と共に、蒸発が優先的に起こっているのがわかる。

図33は、 -1.0°C での $\{0001\}$ 面の例を示す。a~c は、過飽和度0.9%で成長している場合である。 $\{0001\}$ 面の中央部分とエッジ付近の濃淡が異なるのは、エッジ付近が曲面的になっているためである。 $\{0001\}$ 面のエッジが丸く、更に周囲の $\{10\bar{1}0\}$ 面のファセットが消失しているのは、融点直下で過飽和度が高いからである（ -1.0°C での水飽和は約1%）。

d~f は、同じ $\{0001\}$ 面が未飽和度0.2%で蒸発している場合である。dでは向かい合う上下のエッジ部分からの蒸発ステップのぶつかり合う境界線が、左上から右下に伸びており、次第に上方へ移動しているのがわかる。eとfでは

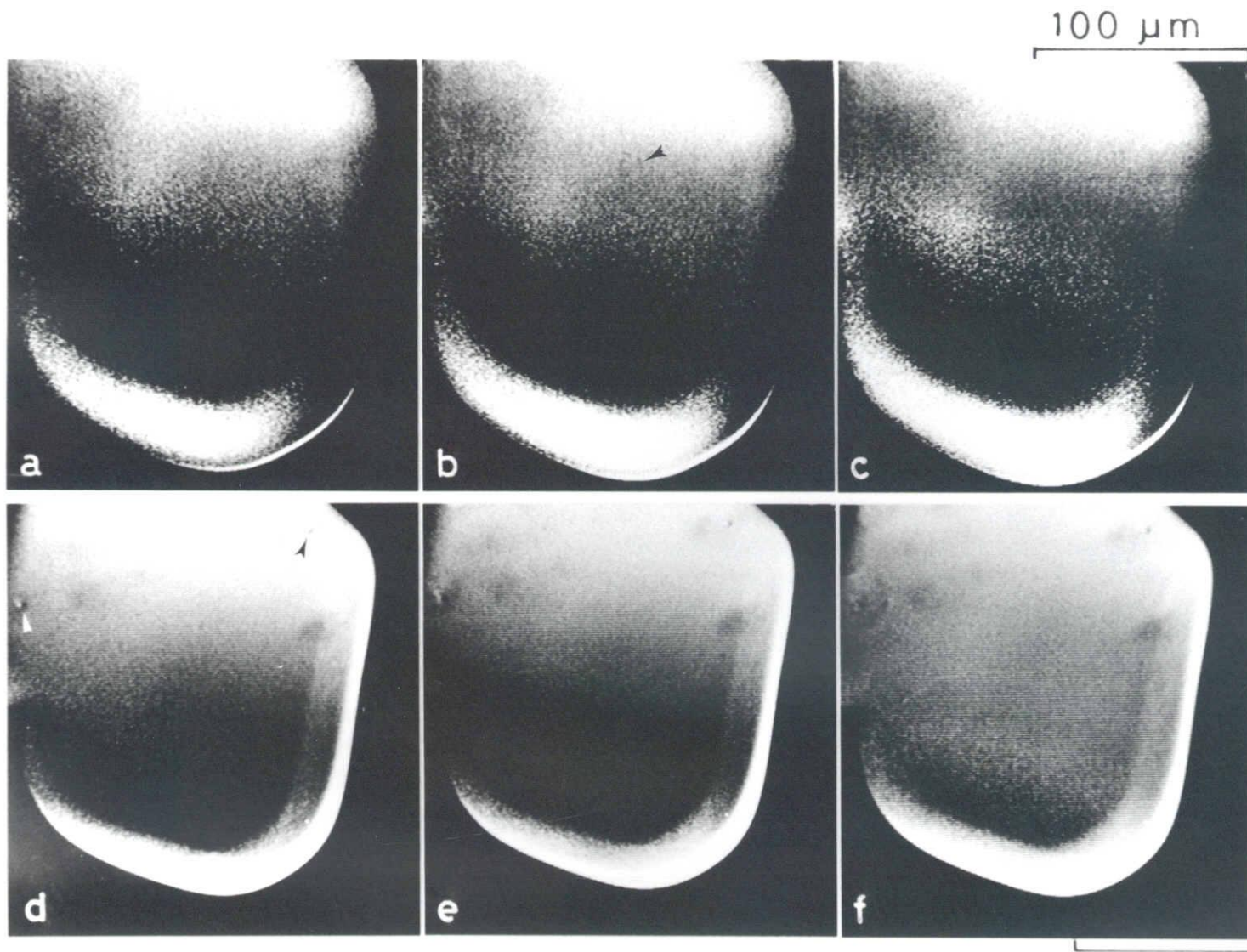


図30 : -3.2°C 、 40 Pa の空気中における氷結晶の $\{0001\}$ 面の表面微細構造
 (a) ~ (c) は、過飽和度 0.3% で成長。(d) ~ (f) は、成長後、未飽和度 0.2% で蒸発。(a) 0、(b) 120、
 (c) 356 s。(d) 0、(e) 22、(f) 102 s。矢印は蒸発ピットを示す。

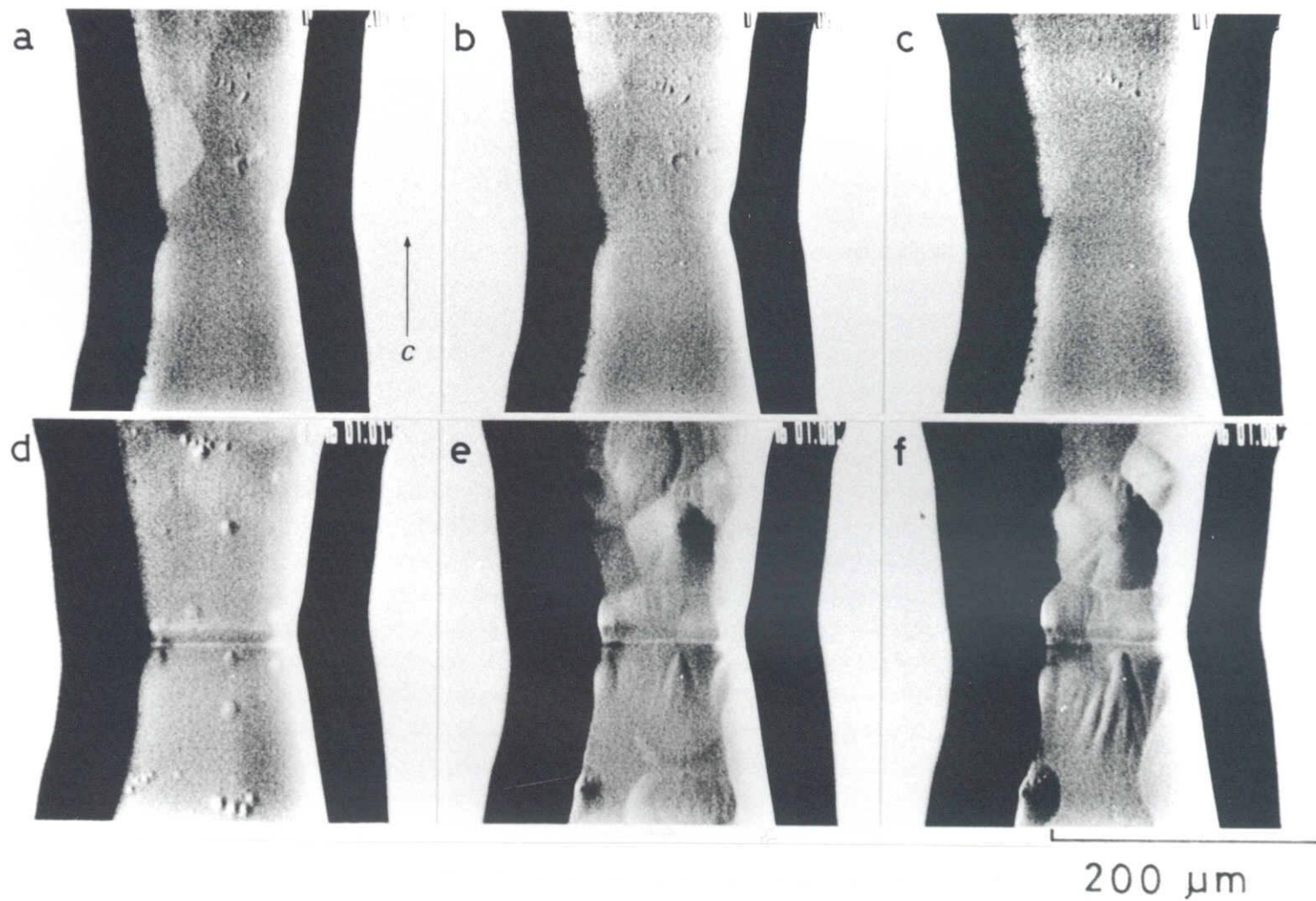


図3.1 : -3.3°C 、 40 Pa の空気中における氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面微細構造
 (a)～(c)は、過飽和度 0.4% で成長。(d)～(f)は、成長後、未飽和度 0.1% で蒸発。(a) 0、(b) 26、
 (c) 86 s。(d) 0、(e) 17、(f) 33 s。矢印($\rightarrow c$)は c 軸の方向を示す。

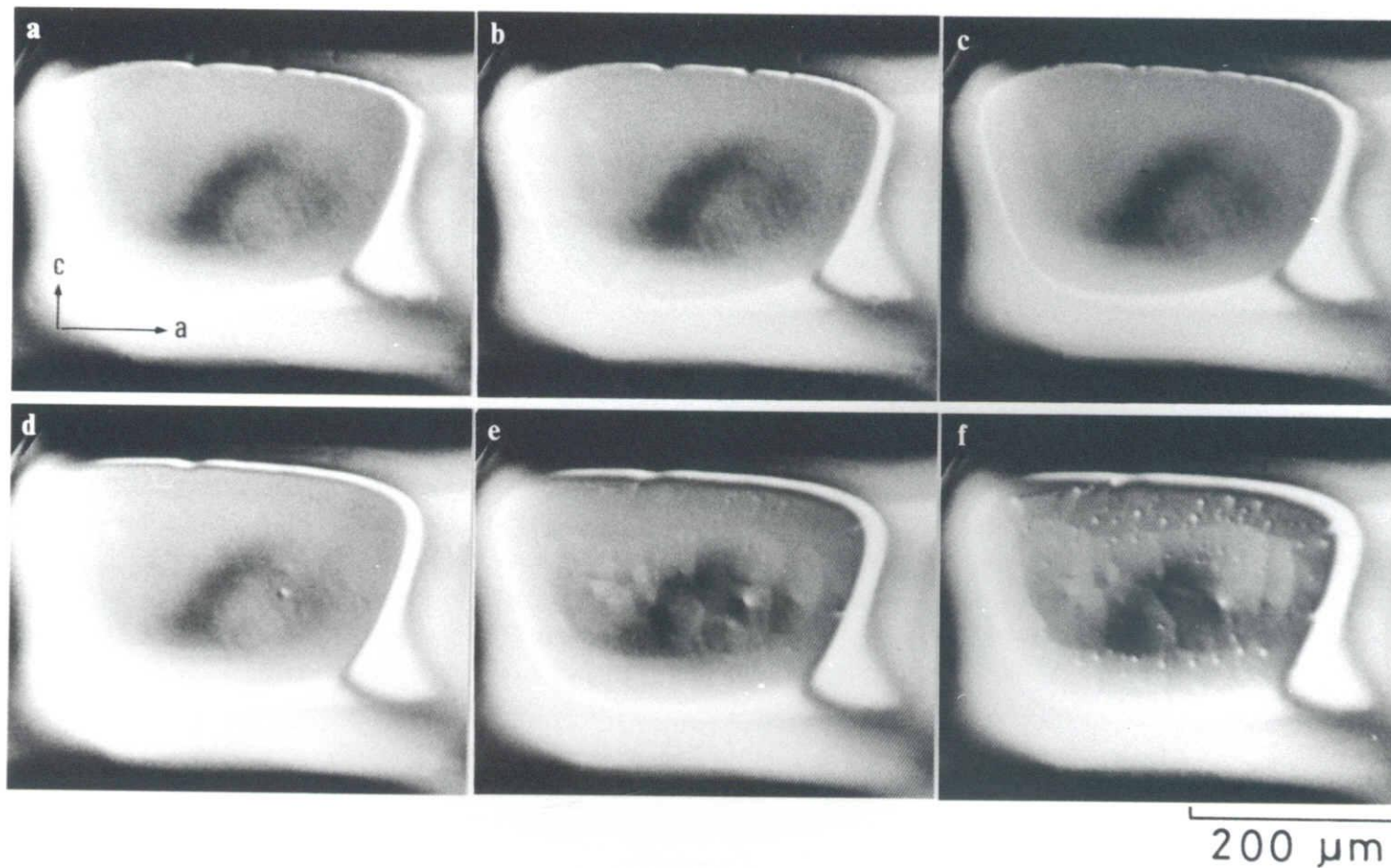


図3 2 : -1.8°C 、未飽和度約0.1%、 40 Pa の空气中で蒸発する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面微細構造
 (a) 0、(b) 30、(c) 60、(d) 198、(e) 247、(f) 310 s。矢印はc軸とa軸の方向を示す。

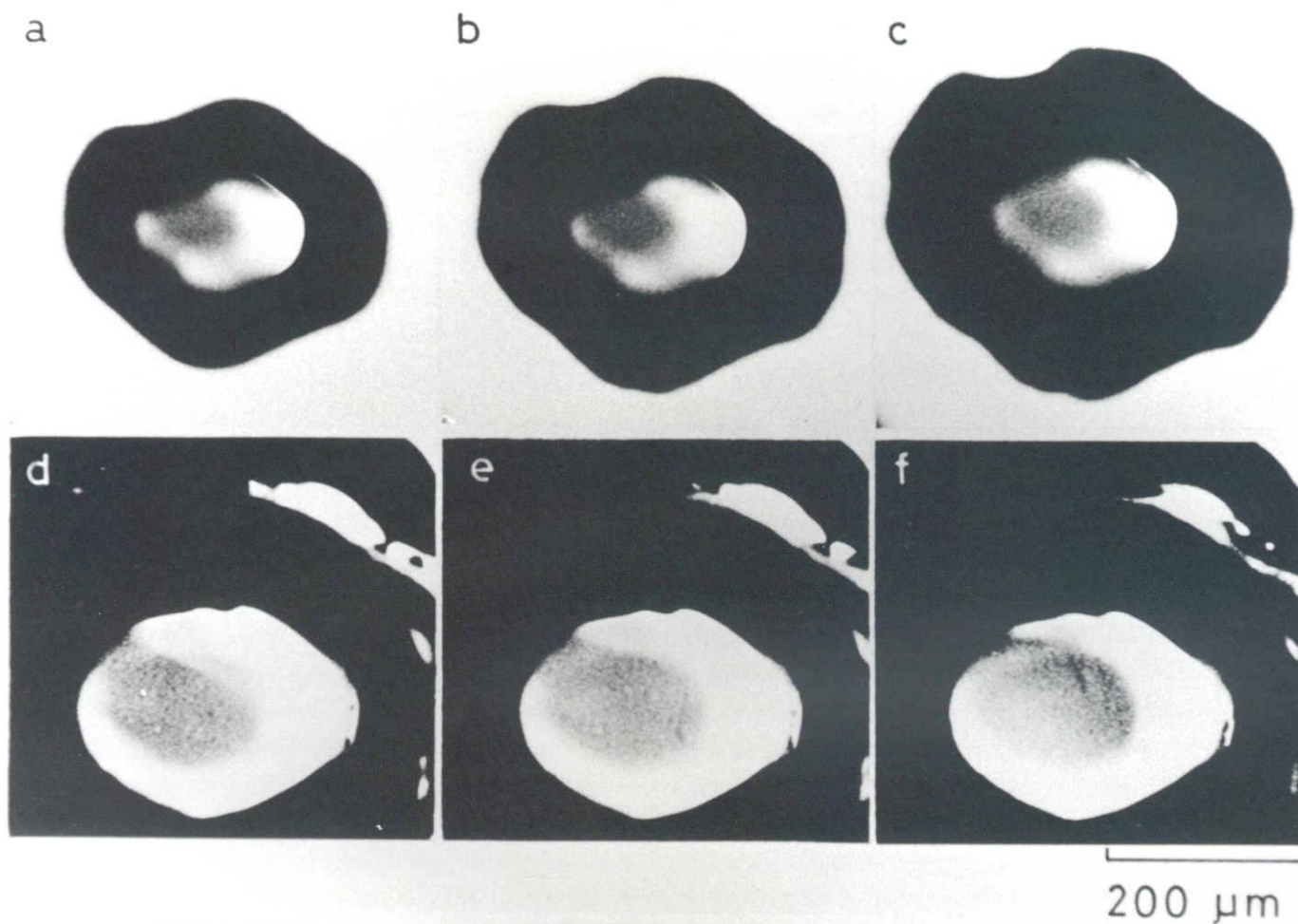


図 3.3 : -1.0°C 、 40 Pa の空気中における $\{0001\}$ 面の表面微細構造
 (a) ~ (c) は、過飽和度 0.9% で成長。(d) ~ (f) は、成長
 後、未飽和度 0.2% で蒸発。(a) 0、(b) 60、(c) 109 s。
 (d) 0、(e) 18、(f) 60 s。

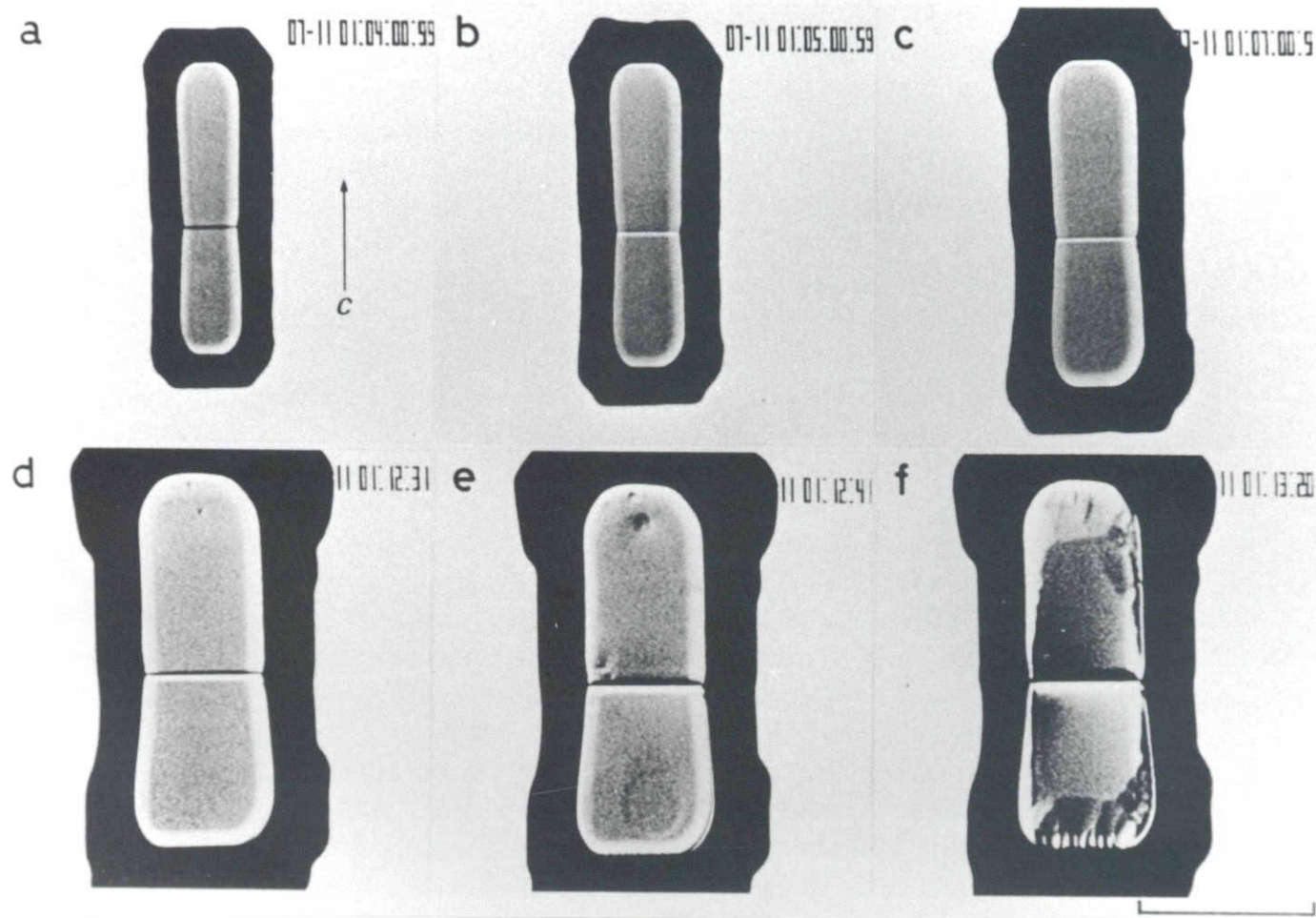


図3 4 : -1.4°C 、 40 Pa の空气中における $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面微細構造 200 μm
 (a) ~ (c) は、過飽和度 0.5% で成長。(d) ~ (f) は、成長後、氷飽和付近の未飽和度で蒸発。(a) 0、(b) 60、
 (c) 120 s。(d) 0、(e) 10、(f) 49 s。矢印 ($\rightarrow c$) は c 軸の方向を示す。

$\{0001\}$ 面の中央付近に複数の蒸発ピットが現れている。エッジ付近は成長時よりも曲率が増し、白く写っている。

図34は、 -1.4°C での $\{10\bar{1}0\}$ 面の例を示す。a～cは、過飽和度0.5%で成長している場合である。 $\{10\bar{1}0\}$ 面は、その中央部に露頭している面欠陥付近が凹んだまま成長しているのがわかる。過去の研究[33]では、 -2°C 以上の温度で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面は現れないと見られてきたが、過飽和度が低ければ、 -2°C 以上の温度でも $\{10\bar{1}0\}$ 面のファセットが存在する事がわかった。このことは、 -2°C 以上の温度でも氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面はステップによって成長（沿面成長）していることを示している。

d～fは、 $\{10\bar{1}0\}$ 面が氷飽和にごく近い未飽和度で蒸発している場合である。複数の蒸発ピットが発生し、エッジ部分および $\{10\bar{1}0\}$ 面の中央部の面欠陥部分が優先的に蒸発しているのがわかる。以上に示した通り、 -30°C から融点直下の温度に渡って、氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面上には、らせん成分をもった線状欠陥の露頭に伴う成長丘や蒸発ピットおよびステップが観察された。

次に、 -7°C で成長する氷結晶の例によって、以上に述べた成長丘と蒸発ステップが1対1に対応していることを示す[34]。

図35は $\{0001\}$ 面の場合で、a, bは過飽和度2%で成長しており、c～fは未飽和度6%で蒸発している。bで成長丘の中心となっている2つの黒点は、d～fでは蒸発ピットの中心となっている。成長丘の中心が黒く見えるのは、この中心が結晶内部に伸びる細長い穴になっていて[35]、光が反射しないためである。

図36は $\{10\bar{1}0\}$ 面の例で、a, bは氷飽和に近い未飽和度で蒸発しており、c～fは氷飽和付近の過飽和度で成長している。写真の左側に写っている縦線は $\{10\bar{1}0\}$ 面中央部の面欠陥の露頭部分である。a, bに示されるように、結晶は面欠陥の露頭部分、エッジ部分そして多数の蒸発ピットによって優先的に蒸発する。これらの蒸発ピットは、成長の場合には成長丘となることが、aとd、bとeを対比するとよくわかる。fでは、優勢な成長丘のステップによって、他の成長丘が覆われてしまいつつある。

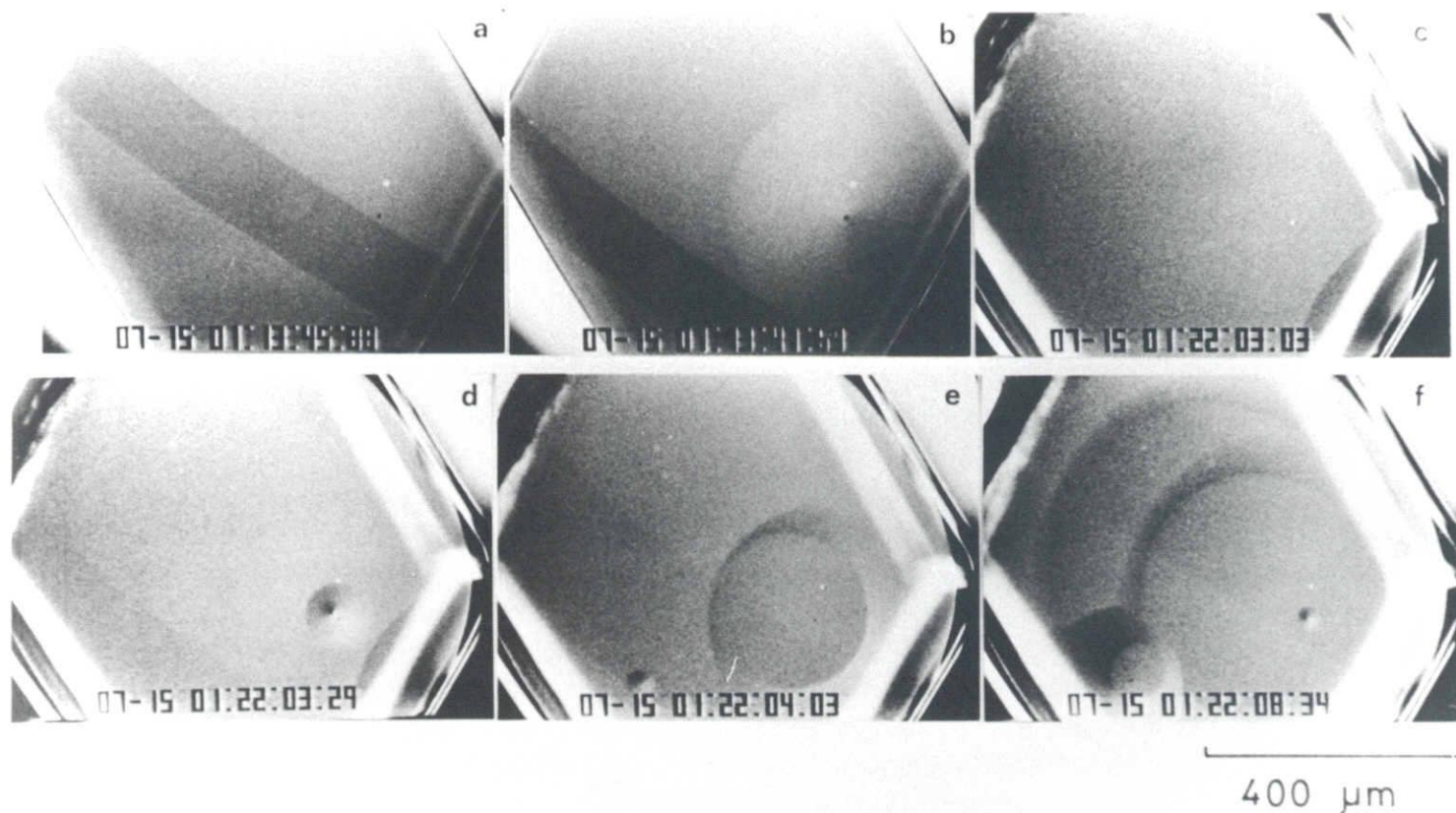


図 3.5 : -7°C 、 40 Pa の空气中における $\{0001\}$ 面の表面微細構造
 (a) と (b) は、過飽和度 2 % で成長。(c) ~ (f) は、未飽和度
 6 % で蒸発。(a) 0、(b) 2 s。(c) 0、(d) 0.3、(e)
 1、(f) 5.3 s。

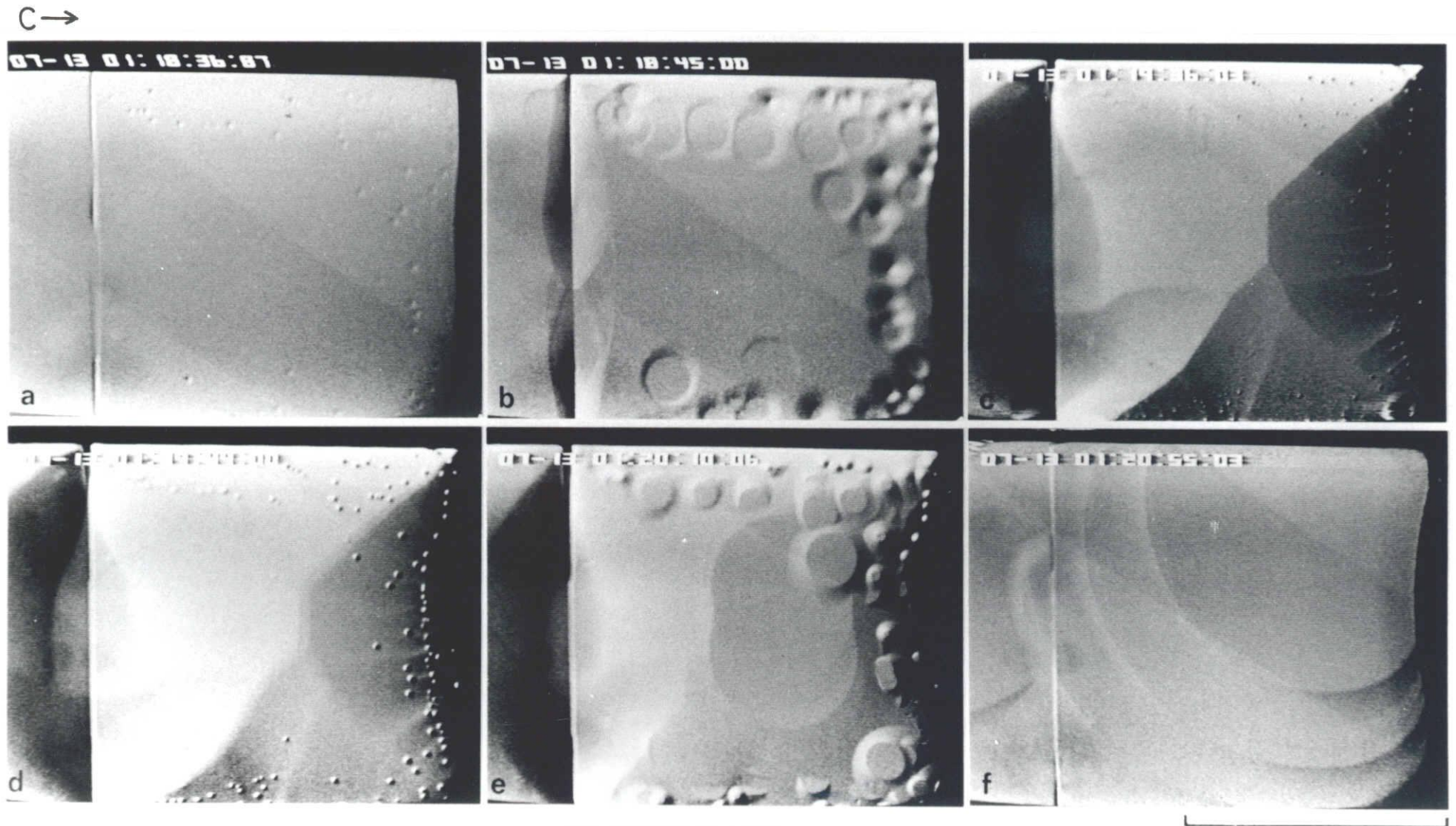


図36 : -7°C 、 40 Pa の空気中における $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面微細構造
 (a)と(b)は、氷飽和付近の未飽和度で蒸発。(c)～(f)は、蒸発後、氷飽和付近の過飽和度で成長。(a) 0、(b) 9 s。(c) 0、(d) 8、(e) 34、(f) 79 s。矢印($\rightarrow c$)はc軸の方向を示す。

5-3-2) 成長丘とらせん転位

前節では、 $-30 \sim -1.0^{\circ}\text{C}$ で成長あるいは蒸発する氷結晶の $\{0001\}$ 面、 $\{10\bar{1}0\}$ 面上には、成長丘あるいは蒸発ピットが存在し、それらは結晶内部に伸びる線状の欠陥によって生じていることを示した。ここでは、成長丘の示す種々のふるまいから、それらはらせん転位に関係することを示す。

図37は、 -30°C で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面上の成長丘の、過飽和度を低くした時の変化の様子を示す。a~cは、過飽和度2.5%で成長している場合で、滑らかな斜面をもつ成長丘が観察されている。過飽和度を下げていくと、成長丘の斜面の勾配が小さくなり、次第に成長丘がみえなくなる。更に過飽和度を小さくすると（過飽和度0.4%）、d~fのように、1本1本のステップが、成長丘の中心からゆっくりと広がっていくのが観察される。このステップ列の間隔がdからfに移行するあいだに少しずつ広がっているのは、この間で過飽和度が更に小さくなっているためである。氷未飽和にすると、これらのステップ列は、中心に向かって逆もどりする。この様に成長丘は、過飽和度がある値以上の時には、ステップ間隔が狭く、なめらかな斜面を持つ様に見え、過飽和度がある値より小さくなると、ステップ間隔が広くなり、らせん転位の中心から連続的に湧き出す1本1本のステップで、できているのがわかる。

なお、d~fをよく観察すると、ステップ列の形状に異方性があることがわかる。

図38は -14.3°C 、過飽和度3.7%で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面上の成長丘の時間変化を示す。結晶のc軸は、写真の左上方から右下方に向いている。

bで $\{10\bar{1}0\}$ 面左側に出現した成長丘（矢印）は、dでは、右側の成長丘によって覆いかくされるが、eで再び姿を現す。また良く観察すると、これらの成長丘の中心には、別の成長丘の中心が隣接して存在している。これらの成長丘の競い合いの結果、同心円状の等間隔でないステップ列が生じる。

ここに示した様に、一旦優勢な他の成長丘によって覆われてしまった成長丘が再び同じ位置に出現するのは、これらが結晶表面に露頭する転位線によって生じているためである。ところで、転位が結晶表面に露頭していてもいつも成長丘が

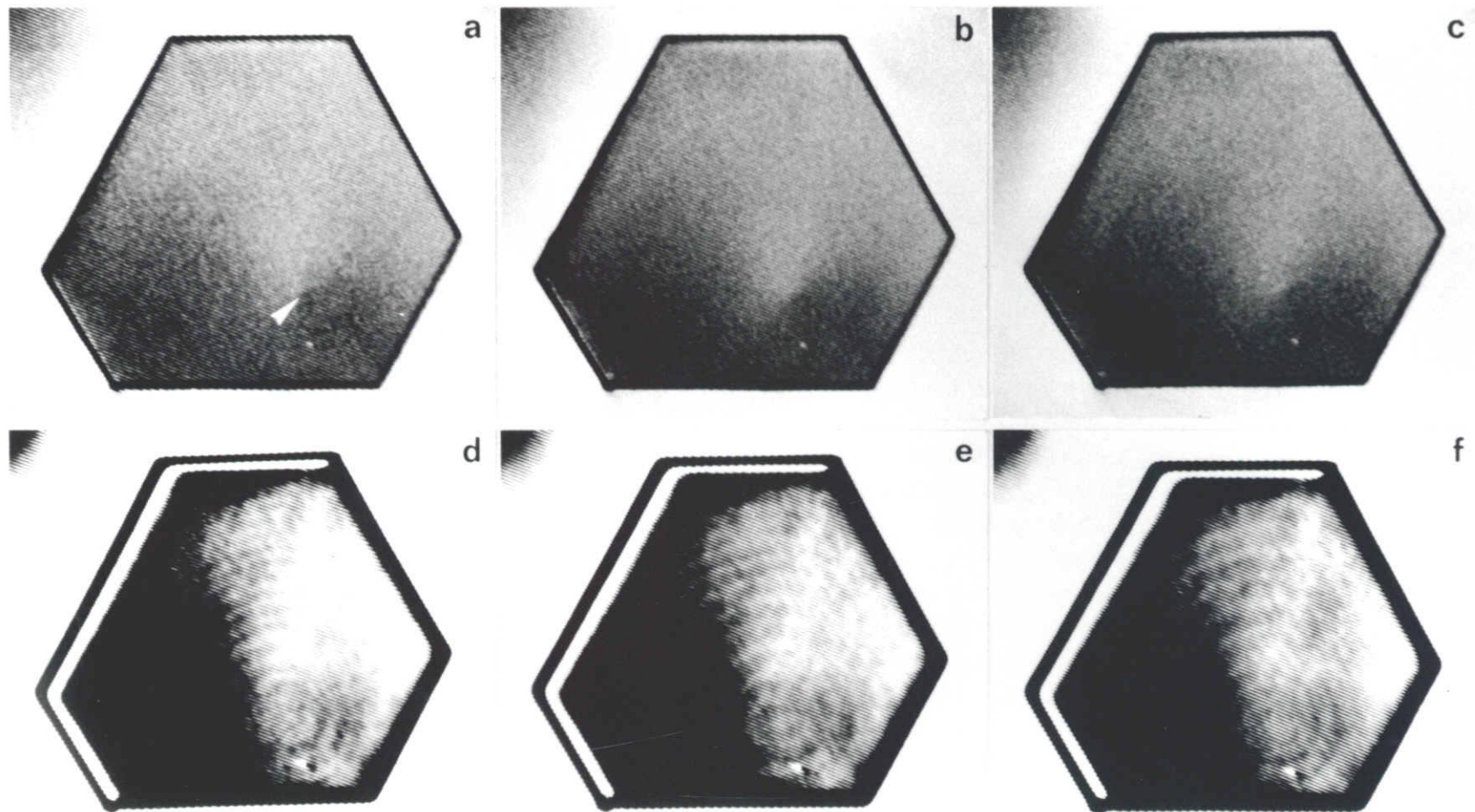


図37 : -30°C 、 40 Pa の空气中で成長する $\{0001\}$ 面の表面微細構造
 (a) ~ (c) は、過飽和度 2.5% 。(d) ~ (f) では、過飽和度を 0.4% に下げた。(a) 0、(b) 2、(c) 18 s。
 (d) 0、(e) 30、(f) 62 s。白い矢印は成長丘を示す。

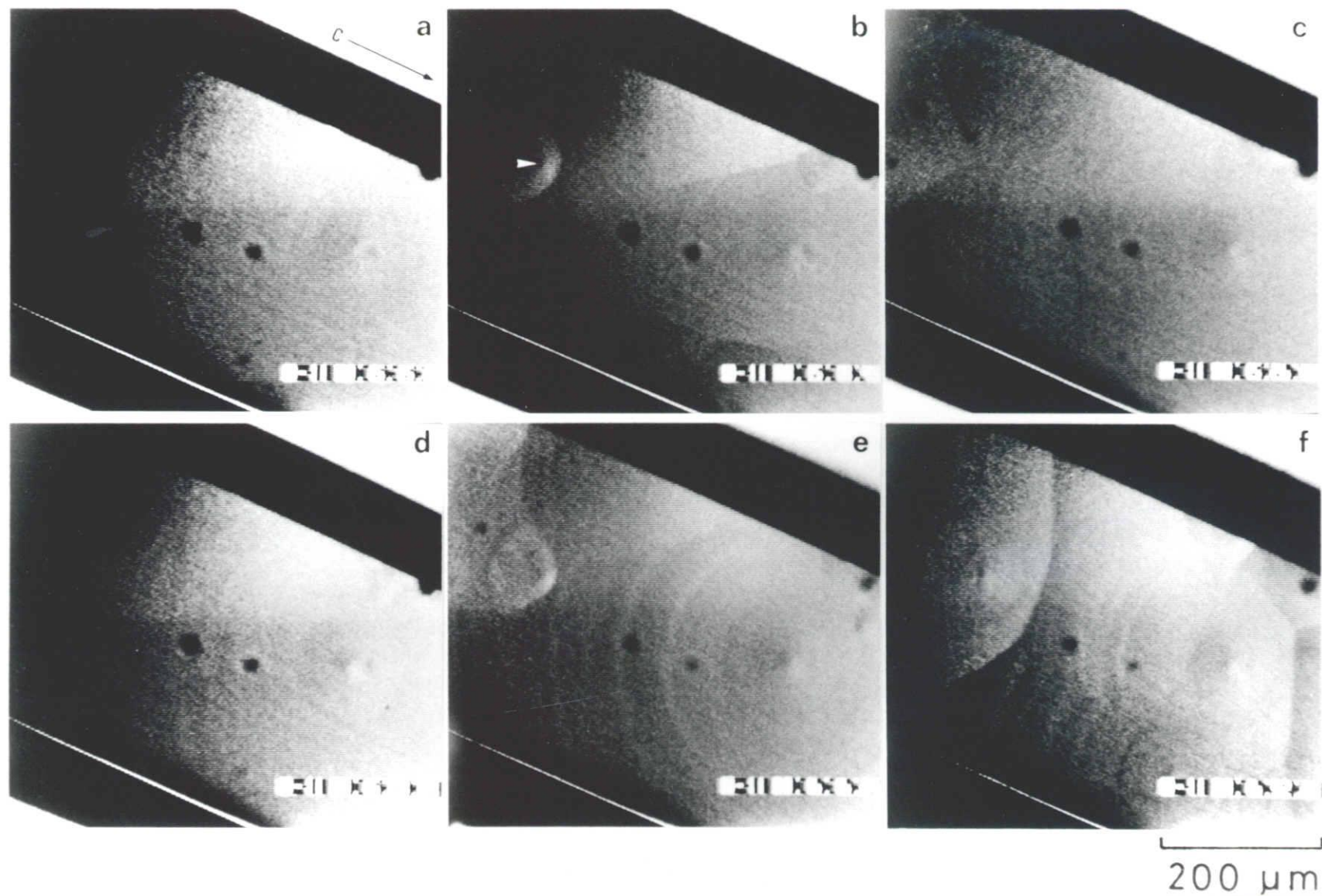


図3.8 : -14.3°C 、過飽和度3.7%、 40 Pa の空气中で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面微細構造
 (a) 0、(b) 3、(c) 12、(d) 13、(e) 61、(f) 77 s。矢印($\rightarrow c$)はc軸の方向を示す。白い矢印は新しく現れた成長丘を示す。

形成されるとは限らないが、成長丘は必ず結晶表面上に露頭している転位に関係するという事実が明らかにされ〔36〕、これは結晶成長の研究にその場観察が不可欠であることを示している。

5-3-3) 成長中の転位の発生

成長の途中で新しい成長丘が発生するのがしばしば観察される。氷結晶が数百 μm の大きさに成長した時、各結晶面のエッジ付近に観察される成長丘は、成長の途中で導入された転位によるものと考えるべきだろう。

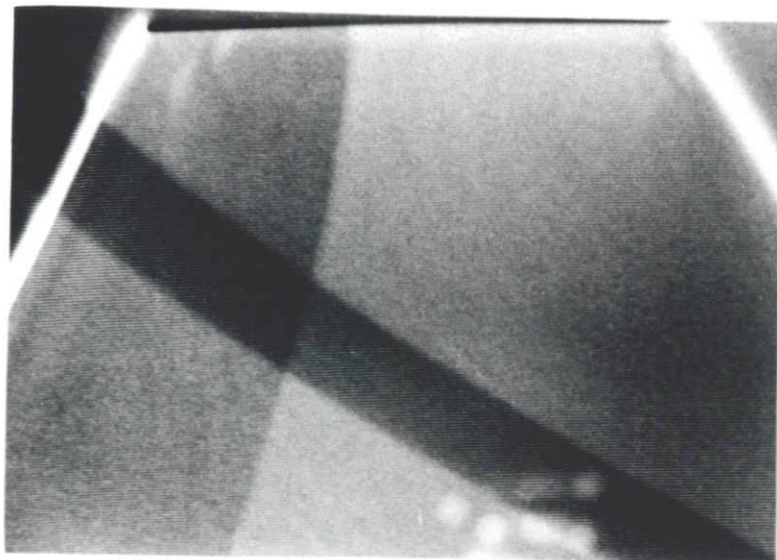
図39に、成長時に新たな成長丘が発生した例を示す。これは -30°C 、過飽和度3%で成長した氷結晶の $\{0001\}$ 面である。aでは上方の2つのコーナー付近に複数の成長丘が存在し、それらのステップがぶつかり合う境界線が上下に伸びている。bでは、この境界線上に、新しい成長丘が3つ発生した（矢印）のが観察される。過飽和度がある程度大きくなり、ステップ速度が大きくなると、この例に示すように、成長丘が結晶表面のいたる所で発生すると考えられる。なお、写真左上から右下に伸びる黒い帯は、テレビ画面をフォーカスプレーンシャッターのカメラで撮影したために入った帯である。また、右下の白い斑点は、結晶とガラスステージの間に入った薄い隙間である。

5-3-4) 面欠陥部分に集中する転位

図40に、 $\{10\bar{1}0\}$ 面の中央に露頭する面欠陥上に転位が多数存在する場合を示す。

a~cは、 -15°C 、過飽和度1.5%で成長する $\{10\bar{1}0\}$ 面の例である。結晶のc軸は水平方向を向いている。顕微鏡の絞りの像のゴーストが縦に入って、 $\{10\bar{1}0\}$ 面の中央に露頭する面欠陥部分がはっきりしないが、この上に沿って複数の成長丘が露頭しているのがわかる（矢印）。

d~fは -7.8°C 、未飽和度約10%で蒸発している $\{10\bar{1}0\}$ 面の例である。 $\{10\bar{1}0\}$ 面の中央の面状欠陥の露頭部分は、写真では左の方に写っている。この部分に多数の蒸発ピットが並んでいるのがわかる。



a



b

200 μm

図 3 9 : -30°C 、過飽和度 3 %、40 Pa の空气中で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面の表面微細構造
(a) 0、(b) 5 s。矢印は新しくできた成長丘を示す。

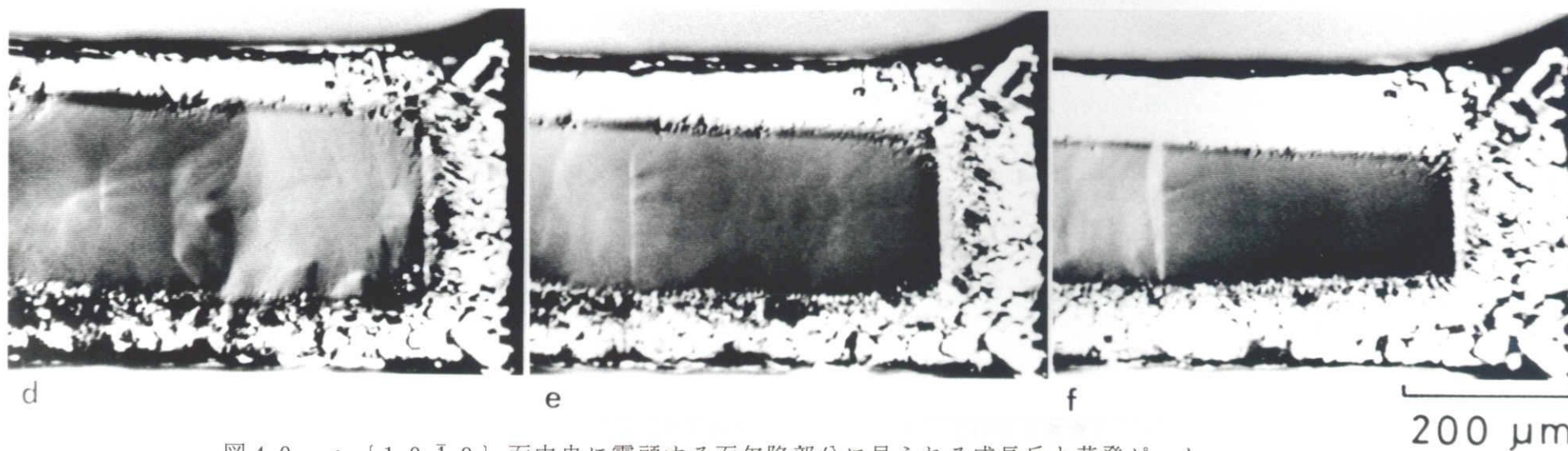
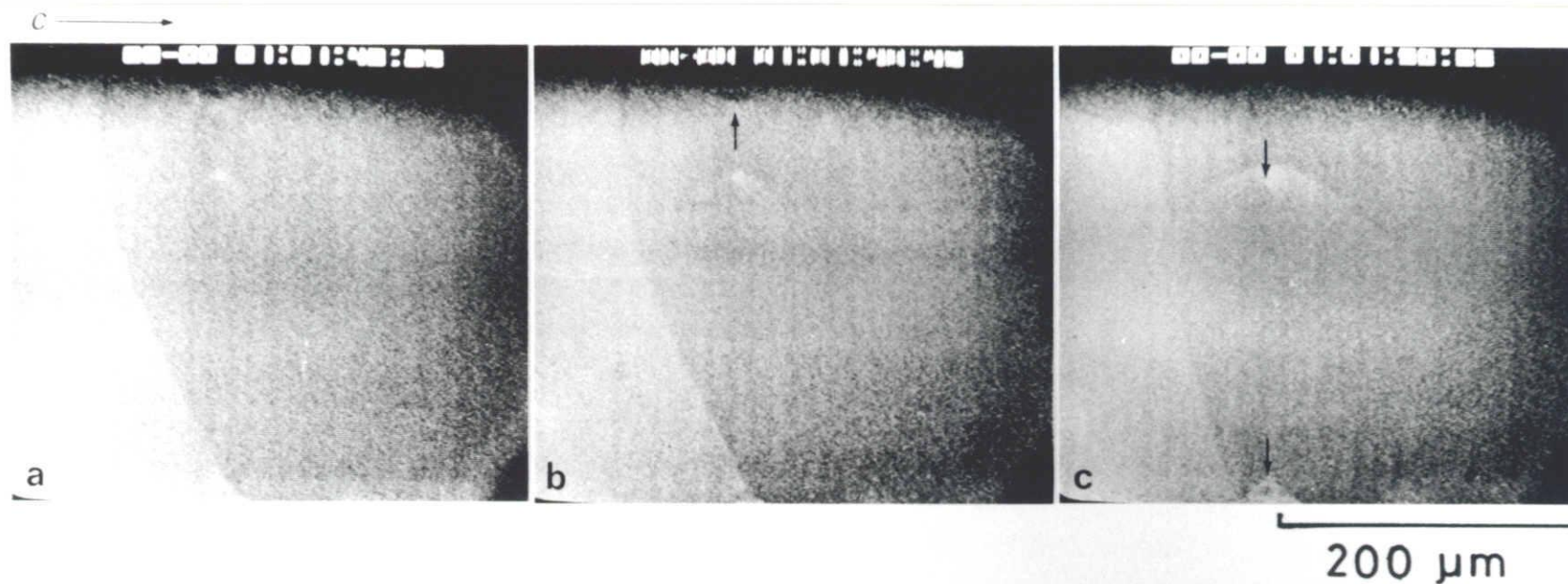


図40 : $\{10\bar{1}0\}$ 面中央に露頭する面欠陥部分に見られる成長丘と蒸発ピット

(a) ~ (c) は -15°C 、過飽和度 1.5% で成長。(d) ~ (f) は -7.8°C 、未飽和度約 10% で蒸発。(a) 0、(b) 0.2、(c) 10 s。(d) 0、(e) 9、(f) 19 s。矢印 ($\rightarrow c$) は、c 軸の方向を示す。矢印は、成長丘を示す。

5-4) ステップ速度と過飽和度の関係

-30、-15、-7℃で成長する氷結晶の{0001}面と{10 $\bar{1}$ 0}面上のステップ速度と過飽和度の関係を図41に示す。黒丸(●)が{0001}面、白丸(○)が{10 $\bar{1}$ 0}面の測定値を示す。実線は、{0001}面の実験値に合うように描いたステップ速度に関するBCF理論曲線である。ただし、理論計算にあたり、面の法線成長速度と過飽和度の関係から求めた臨界過飽和度 σ_1 と水分子1個の蒸発エネルギー W の値を使用し、他のパラメーター(表面拡散距離 x_s)を、実験値に合うように選んだ。破線は、同様にして描いた{10 $\bar{1}$ 0}面に関するBCF理論曲線である。この図より、-7、-15、-30℃の各温度で σ_1 以下の過飽和度では、実験値とBCF理論曲線とが一致していることがわかる。このことは、これらの温度で成長する氷結晶の{0001}面と{10 $\bar{1}$ 0}面は共にらせん転位によって成長していることを示している。また、-15℃の場合を除いて、{0001}面上のステップ速度は{10 $\bar{1}$ 0}面上のそののほぼ2倍速いことがわかる。

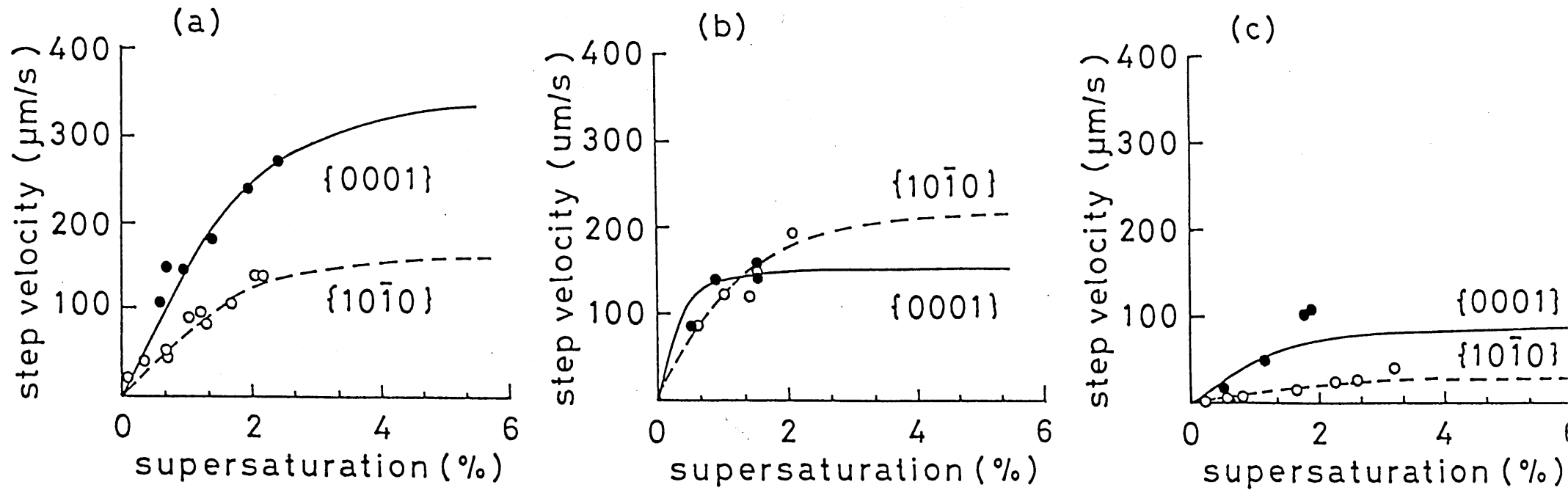


図4.1 : 40 Paの空气中で成長する多面体氷晶の、ステップの前進速度の過飽和度依存性

(a)、(b) および (c) は、それぞれ -7 、 -15 、 -30°C の結果を示す。黒丸 (\bullet) および 白丸 (\circ) は、それぞれ $\{0001\}$ 面上および $\{10\bar{1}0\}$ 面上の転位の中心から広がるステップの前進速度を示す。実線および破線は、それぞれ $\{0001\}$ 面および $\{10\bar{1}0\}$ 面の BCF 理論曲線を示す。理論計算には、表 1 に示した臨界過飽和度 σ_1 の値を使用した。

第 6 章 実験結果の議論

6 - 1) 実験条件の吟味

6 - 1 - 1) 水分子の体積拡散の抵抗と氷結晶の大きさ

結晶表面での水分子の取り込み過程の駆動力は、氷結晶表面の蒸気圧 P_s と氷結晶表面の平衡蒸気圧 P_0 の差である。空気の分圧が高くて水分子が体積拡散の抵抗を強く受ける場合には、氷結晶表面の蒸気圧はバルクの蒸気圧 P_∞ より小さくなるが、その変化量は結晶の大きさや形にも依存し、定量化する事は困難である。実験で設定できるのはバルクの蒸気圧であるので、成長条件を正確に把握するためには、氷結晶表面の蒸気圧がバルクの蒸気圧とほぼ等しくなるまで水分子の体積拡散の抵抗を小さくすることが必要になる。

本実験では水分子は空気中を拡散して氷結晶表面に供給される。氷結晶の周りの拡散層の厚み δ_d は次の式で定義され、空気の分圧や過飽和度に依存せず、結晶と同体積の球形の半径程度である [3 7] 。

$$(P_\infty - P_s) / \delta_d \equiv (dP / dr)_s \quad (42)$$

$$\delta_d = r_c \quad (43)$$

但し、

r : 結晶中心からの距離

r_c : 結晶の半径

$(dP / dr)_s$: 結晶表面での蒸気圧勾配

これに対して、温度 T [K] 、分圧 P_1 [d y n / c m²] の空気中を拡散する水分子の平均自由行程 l は

$$l = 0.028 \times T / P_1 \quad [\text{cm}] \quad (44)$$

と計算され、空気の分圧の減少に伴って増加する（付録1を参照）。本実験の場合 P_1 は約 40 Pa であるから、温度 $0 \sim -30^\circ\text{C}$ では、 l は $170 \sim 190 \mu\text{m}$ である。

式(43)と式(44)を比較すると、空気の分圧 40 Pa 、温度 $0 \sim -30^\circ\text{C}$ では、結晶の大きさが約 $170 \times 2 \mu\text{m}$ 以下であれば水分子の平均自由行程 l が拡散層の厚み δ_d を上回ることが解り、この場合には $P_s \simeq P_\infty$ が成立する。

一方、結晶が大き過ぎたり、空気の分圧が高いと水分子の平均自由行程が拡散層の厚み以下になる。この場合には実際の過飽和量 $(P_s - P_e)$ と測定可能な過飽和量 $(P_\infty - P_e)$ の間に次の式が成立する（付録2を参照）。

$$(P_s - P_e) = C \times (P_\infty - P_e) \quad (45)$$

但し、 $C \equiv v_e D / (\beta \delta_d + v_e D)$

v_e : 氷結晶中の水分子一個の体積

D : 空気中の水分子の拡散定数

β : 結晶面の法線成長速度を R とした時、

$R = \beta \times (P_s - P_e) / kT$ で定義される

成長の動力学定数

上の式で、 $v_e D$ は、空気中での水分子の移動のし易さを表し、 $\beta \delta_d$ は結晶の吸い込み量の多さを表すと考えられる。従って、吸い込み量が水分子の移動のし易さに対して無視できないほど多くなると、 $P_s \simeq P_\infty$ の関係が崩れ、 $P_s \rightarrow P_e$ となることが解る。このために $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気中では、氷結晶表面の局所的な過飽和度が氷結晶の大きさと形に強く依存して、氷結晶の成長条件を一定に保つことが困難である。

上記の議論により、実験で測定される過飽和量 $(P_\infty - P_e)$ と成長速度との関係を、実際の過飽和量 $(P_s - P_e)$ と成長速度との関係を示した第二章の各

成長理論と比較するためには $P_s = P_\infty$ であることが必要で、このためには空気の分圧と結晶の大きさが小さいほど良いことが解る。拡散抵抗の観点からは、 $0 \sim -30^\circ\text{C}$ 、 40 Pa の空気中では、約 $170 \times 2\ \mu\text{m}$ 以下の大きさの氷結晶について実験を行えばよいと考えられる。

6-1-2) 潜熱の散逸抵抗と氷結晶の大きさ

水分子の昇華の潜熱 (L) は、 0°C で $676\ [\text{cal/g}]$ と大きい。従って、潜熱の散逸が速やかでないでないと氷結晶表面の温度が上昇し、前述の拡散抵抗の場合と同じく、成長速度が低下する。但し、拡散抵抗は氷結晶表面の蒸気圧を減少させて成長速度を低下させるのに対して、潜熱の散逸抵抗は氷結晶表面の平衡蒸気圧を上昇させて成長速度を低下させる点が異なる。結晶の温度として測定しているガラスステージの上面の温度と、結晶表面の実際の温度が測定誤差 (温度差で約 $3/100^\circ\text{C}$) 以内で一致するためには、潜熱の散逸抵抗の大きさに応じて氷結晶の大きさを制限する必要がある。

本実験では厚い銅の円盤上に厚さ約 0.2 mm のガラスステージを接着し、その上に氷結晶を成長させている。空気の熱伝導率は約 $1.4 \times 10^{-2}\ [\text{W/mK}]$ であり、氷 K_i (0°C) の $22\ [\text{W/mK}]$ 、石英ガラス K_g (0°C) の $14.2\ [\text{W/mK}]$ に比べて遙かに小さいため、結晶成長時に放出される潜熱は、その殆どが氷結晶の内部を通り、ステージに吸収される。また、銅 (0°C) の熱伝導率は $403\ [\text{W/mK}]$ であり、他に比較して非常に大きいため、銅板上面の温度は氷結晶の成長に関係なく一定と見なすことができる。

氷結晶が十分小さい時には、氷結晶とガラスステージの界面に流れてきた熱はガラス内に広がりを持って速やかに拡散して行く。ところが氷結晶が成長してその大きさがガラスステージの厚みよりも十分大きくなると、殆どの熱は銅板に向かって一次元的に拡散すると見なせるようになり、潜熱の散逸が遅くなる。潜熱の散逸がより速やかでない後者の場合について、ガラスステージから高さ h の結晶表面の温度 T_s と銅板上面の温度 (T_0) との差を計算すると、次式が得られる (付録3を参照)。

$$T_s - T_0 = J \cdot (m L R / v_c) \cdot (h / K_c + h_g / K_g) \quad (46)$$

但し、
 J : 熱の仕事当量
 L : 水の昇華の潜熱
 m : 水分子一個の質量
 v_c : 氷結晶中の水分子一個の体積
 h_g : ガラスステージの厚み
 R : ガラスステージから高さ h の水平な結晶面の法線成長速度

上式の右辺は、単位時間に氷結晶表面の単位面積当たりに放出される潜熱と、氷結晶とガラスステージ各々による散逸抵抗の和との積になっている。この式に、以下の数値を代入し、 R と h の単位にそれぞれ $\mu\text{m/s}$ と μm を使用することになると式 (47) となる。

$$\begin{aligned} J &= 4.19 && \text{j o u l} / \text{c a l} \\ L &= 6.76 \times 10^5 && \text{c a l} / \text{k g} \quad (0^\circ\text{C}) \\ m &= 3 \times 10^{-26} && \text{k g} \\ v_c &= 3 \times 10^{-29} && \text{m}^3 \\ h_g &= 2.0 \times 10^{-4} && \text{m} \\ K_g &= 14.2 && \text{W} / \text{m K} \quad (0^\circ\text{C}) \\ K_c &= 22 && \text{W} / \text{m K} \quad (0^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

$$T_s - T_0 = (1.29 \times 10^{-4} h + 3.99 \times 10^{-2}) R \quad (47)$$

上式の右辺第一項と第二項は、それぞれ氷結晶の表面と底面、及びガラスステージの上面と下面の温度差を表している。ところで、本実験では銅板上面の温度 (T_0) ではなくガラスステージの上面の温度を測定している。加えて実験毎に昇華蒸発の過飽和度を確認しているために、式 (47) の第二項はより小さいと考えられる。今、式 (47) 中の第二項を無視し、測定された最大の成長速度 R

$= 1.5 \mu\text{m/s}$ と結晶の高さ $h = 300/2 \mu\text{m}$ を代入すると、測定した温度と結晶表面の実際の温度との差の最大値は約 $2.9 \times 10^{-2} \text{K}$ と計算され、測定誤差の範囲内である。また前述の通り、氷結晶の大きさが $200 \mu\text{m}$ 程度以下ならこの値は更に小さくなる。

従って、大きさ約 $300 \mu\text{m}$ 以下の氷結晶について測定を行った本実験では潜熱の散逸抵抗は無視できるほど小さいと言える。

ところで、2つまたは3つの面が隣合う氷結晶の縁や角の付近では、上述の見積の2～3倍程度の温度上昇が起こればと考えられる。このため成長速度が大きい場合には、図9の例に見られるように、氷結晶の成長に伴ってガラスステージから離れた縁や角の部分が丸くなってしまう。結晶面内の温度の不均一によるこうした丸みは、水の持つ性質とは無関係であり、ファセットが存在しないような高い過飽和度での実験は無意味である。本実験では、 -0.1°C という高温でも過飽和度が小さければ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面のファセットが存在する事を確かめている。

以上6-1-1)と6-1-2)の議論によって、 $0 \sim -30^\circ\text{C}$ 、約 40Pa の空气中で氷結晶を成長させ、大きさ約 $300 \mu\text{m}$ 以下の氷結晶について測定を行った本実験では、水分子の体積拡散の抵抗と潜熱の散逸の抵抗をほぼ無視できることが示された。

6-2) 低圧空气中で成長する氷結晶の晶癖変化の温度依存性

晶癖という概念は、本来多面体結晶について定義されている。 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ (1気圧)の空气中で行われてきた従来の氷結晶の成長実験では、氷結晶は水分子の体積拡散の抵抗に基づくベルグ効果[19]のために形態不安定を起こす。従って、厳密に言うところ $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ の空气中では、晶癖変化の温度依存性の研究をすることは難しい。一方、これまでに低圧空气中で行われた実験[20、21、22]は、測定した温度領域が狭く、氷結晶の晶癖変化の温度依存性を明らかにする事はできなかった。この意味で、水分子の体積拡散の抵抗を無視できる低圧空气中、 $0 \sim -30^\circ\text{C}$ の広い温度領域で、氷結晶の晶癖変化の温度

依存性を明らかにしたのは本研究が初めてである。特に図 1 2 に示した様に、同一氷結晶に注目して一定過飽和度の下で温度だけを変えた実験は過去に例がなく、低圧空气中で成長する氷結晶の晶癖は成長温度によって三度変化することが明らかになった。

本研究によって、氷結晶の晶癖変化に過飽和度依存性があることもわかり、特に -1.5°C 付近では、過飽和度が非常に小さいとき角柱状に成長し、過飽和度が高くなると角板状に成長することがわかった。従って、氷結晶の晶癖変化の温度依存性を研究するためには、過飽和度の値に注意しなければならない。

6-3) 結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性

水分子の体積拡散の抵抗を無視できる低圧空气中で成長する氷結晶の、面の法線成長速度と過飽和度の関係を、 $0 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度領域で氷結晶の晶癖変化に特徴的な種々の温度で測定した。成長速度の測定結果と理論曲線を比較した結果、 $\{0001\}$ 面は $-1.9 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度領域で裸の面の BCF 理論に一致し、 -1.0°C では、表面融解層が存在し、固液界面にらせん転位が露頭している理論と良く一致した。同様に $\{10\bar{1}0\}$ 面は、 $-3.1 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度領域で裸の面の BCF 理論と一致し、 -1.9°C より高温では表面融解層が存在し、固液界面にらせん転位が露頭している理論と一致した。従って、結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性からは、約 $-2 \sim -30^{\circ}\text{C}$ では両面とも裸の面のらせん転位成長を行い、それ以上の温度では、表面融解層を伴ったらせん転位成長によって成長していると推定される。但し、 $\{0001\}$ 面の方が $\{10\bar{1}0\}$ 面よりもやや高い温度で成長機構の変化を起こす。

古川らは偏光解析を用いた実験 [12] で、 $\{0001\}$ 面は -2°C 、 $\{10\bar{1}0\}$ 面は -4°C 以上の温度で、氷結晶表面上に融解層が存在すると主張している。彼らの実験はネガティブクリスタルの平衡形について、その表面融解層を測定しているので、成長形を取り扱っている本研究とは直接比較することはできないが、本研究の結果と定性的に良く合っていると思われる。一方、本研究の結果は黒田・Lacmann [10] の提出した、成長機構の温度依存性と面方位依存性によって説明した氷結晶の晶癖変化の理論とは異なっている。彼らの理論は、

高過飽和（水飽和）でかつ $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空气中で成長する雪結晶の形態変化の温度依存性を説明しているため、本研究とは直接比較することはできない。

6-4) 氷結晶表面のその場観察

氷結晶を熱伝導率の良い下地上に成長させると、温度や過飽和度を正確に見積ることの他、成長する氷結晶の外形や結晶表面の微細構造の時時刻刻の変化を、その場観察することが可能になる。

氷結晶表面のその場観察によると、水分子の体積拡散の抵抗が無視できる低圧空气中で成長する氷結晶の場合、氷結晶が融解しはじめる -0.1°C の温度でも、過飽和度が十分低ければ、 $\{0001\}$ 面、 $\{10\bar{1}0\}$ 面ともファセットが存在することがわかった。この事実は、気相から成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面は融解直前まで沿面成長を行っていることを意味している。また、氷結晶の表面には、らせん転位によると考えられる成長丘やステップあるいは蒸発ピット等が観察された。氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面が、らせん転位によって沿面成長していると仮定した時、測定されたステップ速度と面の法線成長速度の値の間には矛盾がないことがわかる。即ち、 $-7 \sim -30^\circ\text{C}$ で測定したステップ速度は、最大約 $100 \mu\text{m/s}$ であるのに対し、面の法線成長速度は、たかだか数 $\mu\text{m/s}$ である。例えば -7°C で過飽和度約 1.5% の場合、厚さ (d) 4.5 \AA のステップの前進速度 (v) は $200 \mu\text{m/s}$ で、面の法線成長速度 (R) は $0.6 \mu\text{m/s}$ であるから、 $R = v d / \lambda$ からステップ間隔 λ を求めると約 $0.2 \mu\text{m}$ となる。これを BCF 理論式 [24]

$$\lambda / 20 \approx \gamma a / k T \sigma \quad (48)$$

に代入すると、ステップエネルギー γ は $10^{-14} \text{ erg/molecule}$ のオーダーとなって、理論値とはほぼ一致する（表1参照）。

さらに、表面その場観察による成長丘と蒸発ピットの対応（図35、36）、成長丘の移動（図28）、成長丘の再出現（図38）等は、成長丘が転位によ

て生じたものであることを示している。また、図37に示した過飽和度によるステップ間隔の変化は、BCF理論に表現されている関係そのものである。これらの表面観察の結果と、面の法線成長速度の過飽和度依存性の測定結果と理論との比較等を考え合わせると、氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面は、共にらせん転位によって成長していることがわかる。

6-5) 氷結晶の晶癖変化と平均拡散距離 x_s

-15℃で成長する氷結晶について、その晶癖は過飽和度にも依存することを示した。一方、氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面は共にらせん転位で成長しているため、成長機構の違いによって晶癖変化の過飽和度依存性を説明することはできない。ここでは、付着水分子の平均拡散距離 x_s と凝結係数 α_1 の成長速度に及ぼす効果が、臨界過飽和度 σ_1 を境にして変化することを示す。

法線成長速度 R と過飽和度 σ の関係よりもとめた蒸発エネルギー W と臨界過飽和度 σ_1 の値を使用し、更に次式

$$v = 2 \sigma x_s \nu \exp(-W/kT) \tanh(\sigma_1/\sigma) \quad (18)$$

とステップ速度 v の実験値から-30、-15、-7℃で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の x_s を求めて表1に示した。この表から-15℃の $\{0001\}$ 面の x_s の値が $\{10\bar{1}0\}$ 面の値よりも約3倍大きいことがわかる。このことは、過飽和度 σ が臨界過飽和度 σ_1 より低いとき、つまり個々のステップの水分子の捕獲領域が重なり合わないときには $\{0001\}$ 面の有効捕獲面積が $\{10\bar{1}0\}$ 面のそれよりも大きいことを示し、これは $\{0001\}$ 面の成長速度が大きくなる原因となる。一方、過飽和度が σ_1 以上になると、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の有効捕獲面積はほぼ等しくなると、 x_s の異方性は成長速度にあまり効かなくなる（結晶表面に吸着した水分子が、結晶格子に組み込まれる割合を示す係数 α_2 が1となることに等しい）。このとき、 σ_1 以上の過飽和度で両面の成長速度の大小関係を決めるのは、水分子の結晶面への吸着のしやすさを示す凝結係数 α_1 となる。-15℃では $\{0001\}$ 面の x_s が大

きく $\{0001\}$ 面の α_1 が小さいために、過飽和度約2%を境にして、過飽和度が低い時には氷結晶の晶癖は角柱状で、過飽和度が高くなると角板状に変化すると考えられる。

ところで、Mason [7] や Hobbs [8] らは、ここでいう x_s に対応する collection distance の温度依存性、面方位依存性によって晶癖変化の温度依存性を説明している。彼らの考え方は、互いに正反対であるが、両者ともステップが結晶の縁の部分から発生すること、ステップ間隔は collection distance よりも十分広いことを仮定して議論を行っている。しかしながら、彼らの考え方は現象論的で理論的な根拠に乏しい他、上述の晶癖変化の過飽和度依存性や空気圧依存性を説明できないという不備がある。これはそもそも $\{0001\}$ 面上でしかステップの前進速度が測定されていなかった時に晶癖変化を議論した点に問題があるが、そのほか、以下のような問題点が挙げられる。まず、彼らがよりどころにしたステップは 200 \AA 以上の厚さがあり、面の成長を定常的に維持する、らせん転位による分子層のステップとは異なっている。このように厚いステップの前面は、場合によってはある結晶面になっていると考えられ、結晶面の成長機構を議論するには不適切である。また、ステップが結晶の縁の部分から発生するという仮定は、低圧空気中では成り立たない。加えて、ステップ間隔が collection distance よりも十分広いのは過飽和度が臨界過飽和度以下の時だけであり、実際の雪結晶の成長条件とは矛盾している。このように、雪結晶の形を理解するためには結晶成長学的な基礎研究を十分に行う必要がある。

6-6) 氷結晶の晶癖変化と凝結係数 α_1

6-5) で、臨界過飽和度 σ_1 以上の過飽和度で結晶面の成長速度を決めているのは、凝結係数 α_1 であることを指摘した。凝結係数 α_1 は、気相から氷結晶表面に衝突した水分子のうち、氷結晶表面に吸着する割合をあらわしている。図42に $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の凝結係数 α_1 の温度依存性を示す。

$\{10\bar{1}0\}$ 面の α_1 は、 $-3.1 \sim -30^\circ\text{C}$ の温度領域で温度上昇に伴って単調に減少し、 -3.1°C 以上では単調に増加し、急速に1に近づく。一方、 $\{0001\}$ 面の α_1 は、 $-3.1 \sim -30^\circ\text{C}$ の温度領域で複雑に変化し、 -15

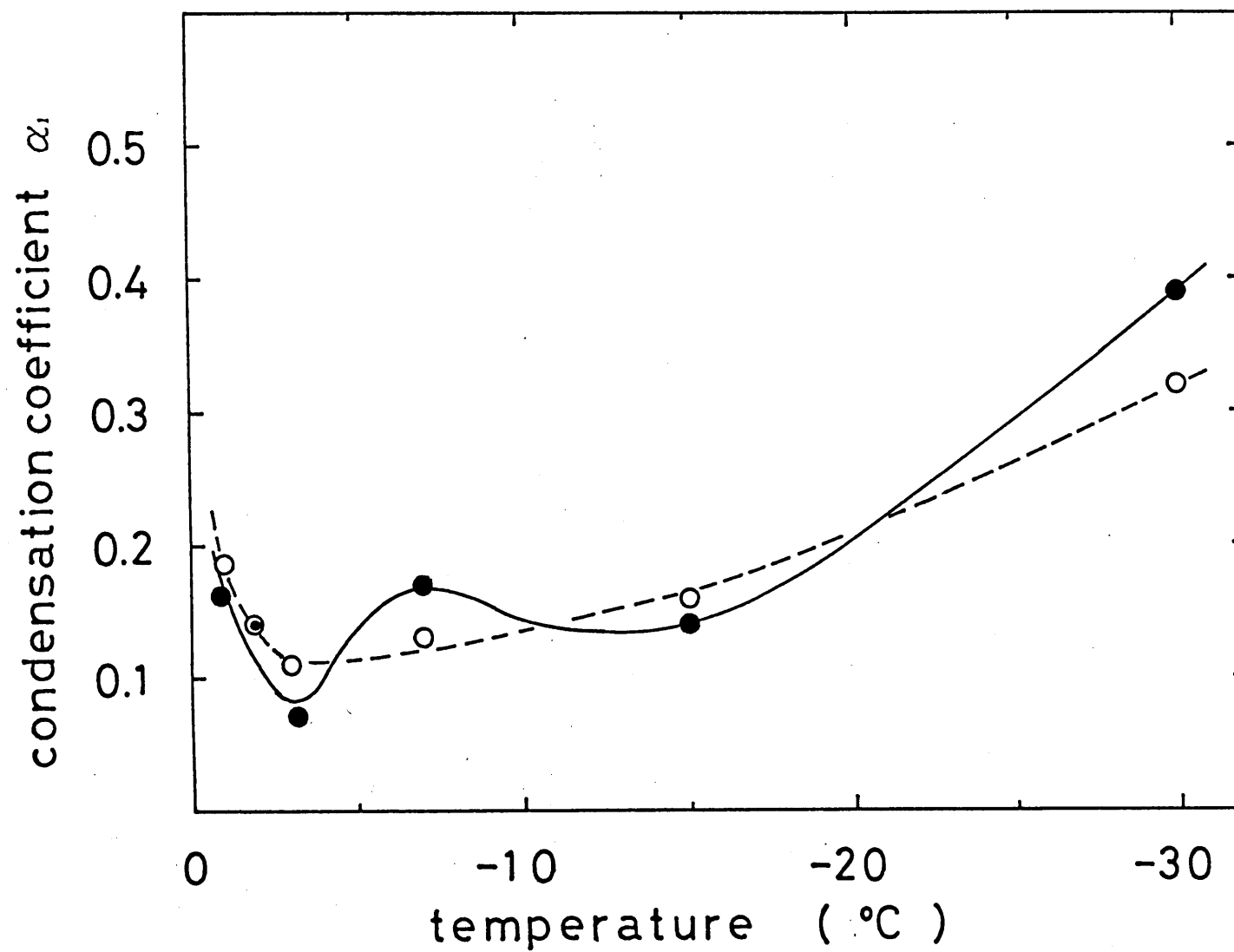


図 4.2 : 凝縮係数 α_1 の温度依存性と面方位依存性

黒丸 (●) と白丸 (○) は、それぞれ $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の実験値を示す。実線と破線は、それぞれ $\{0001\}$ 面の実験値と $\{10\bar{1}0\}$ 面のそれを滑らかに結んだ曲線である。

℃付近で極小値を持っている。−3.1℃以上の温度では{10 $\bar{1}$ 0}面と同様に単調に増加し、急速に1に近づく。{10 $\bar{1}$ 0}面と{0001}面の α_1 の大小関係は、約−4, −10, −21℃で交差し、臨界過飽和度以上であるが比較的過飽和度が低い領域で成長する氷結晶の晶癖変化の温度依存性と対応している。

水分子の氷結晶表面上への吸着のし易さを示す α_1 の値は、結晶表面の微細構造に依存している。約−3℃以上の温度での α_1 の増加は、−1.9~−3.1℃の σ_1 ($\propto \gamma / x_s T$)の値が−7~−30℃の σ_1 の値より1ケタ小さいこと、即ち−3.1℃以上の温度ではステップエネルギー γ が小さくなると考えられることと対応しており、約−3℃以上の温度で結晶表面の分子配列が乱れていることを示唆していると考えられる。一方、面の法線成長速度と過飽和度の関係からは、{10 $\bar{1}$ 0}面では約−1.9℃、{0001}面では−1.9~−1.0℃の間の温度で成長機構が表面融解層を伴ったらせん転位成長に変化すると考えられることから、成長機構が変化するには疑似液体層の厚みがある程度厚くなることが必要であると考えられる。以上の結果を基に氷結晶表面の構造を推定すると次のようになる(図43)。

{10 $\bar{1}$ 0}面：−30~−3.1℃では表面は固体的である。

−3.1℃以上の温度では、表面の分子配列の揺らぎが大きくなり、エントロピー拘束が弱まって α_1 が増加しはじめる。

−1.9~−0.1℃では表面融解層が生じるものの、固液界面は荒れてはいない(ファセットが存在する)。

−0.1℃より高温では、表面融解層の厚みが増し、結晶は融解し始める。

{0001}面：−30~3.1℃で表面は固体的である。但し、−15℃から−7℃に温度が上昇する間に、 α_1 を増加させ、 x_s を減少させる、ある種の変化(以下に記述)が起きる。

−3.0℃と−2.0℃の間で、表面の分子配列の揺らぎが大きくなり、エントロピー拘束が弱まって α_1 が増加しはじめる。

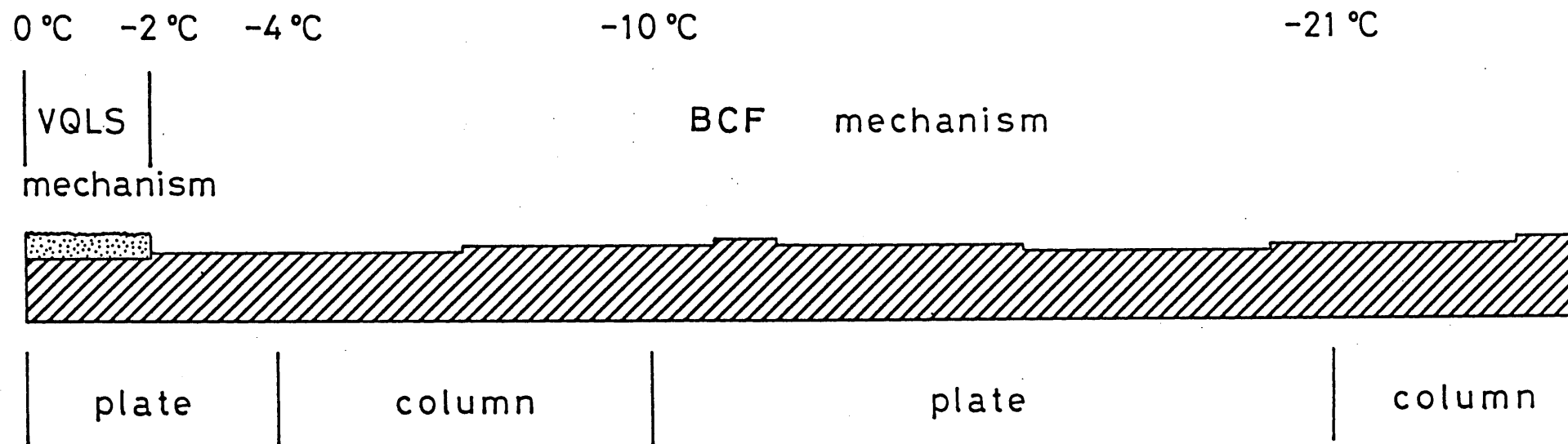


図 4 3 : 4 0 P a、数%の過飽和度で成長する多面体水晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構と晶癖変化の温度依存性

- 1. 9℃よりやや高い温度で表面融解層が生じるものの、
- 0. 1℃まで固液界面は荒れてはいない（ファセットが存在する）。
- 0. 1℃より高温では、表面融解層の厚みが増し、結晶は融解し始める。

ここで、-15～-7℃の間での温度上昇に伴う α_1 {0001}の増加は、表面その場観察の結果から考えると、-15℃で成長する氷結晶の{0001}面上の成長丘の密度が、-7℃の場合に比べて極端に低いことに関係していると思われる。

6-7) 転位の向きとバーガースベクトル

成長丘を生じさせる転位の種類やそのバーガースベクトルについて、現在のところ詳細な吟味は行っていない。しかし、表面その場観察によって、転位線が結晶内のどの方向に伸びているかは知ることができる。即ち、{0001}面あるいは{10 $\bar{1}$ 0}面に垂直な方向から観察するとき成長丘あるいは蒸発ピットの中心が、成長あるいは蒸発中に動かないならば、それらの転位線は、各々<0001>方向あるいは<10 $\bar{1}$ 0>方向に伸びていると思われる（各々をタイプ1、タイプ2）。また、{10 $\bar{1}$ 0}面上で隣の{10 $\bar{1}$ 0}面と交わるエッジ付近に<0001>方向に動かない成長丘が存在し、結晶が成長するとき成長丘がエッジと共に動くならば、その転位は<11 $\bar{2}$ 0>方向に伸びていると思われる（タイプ3）。一方、X線トポグラフによって、融液から成長する氷結晶中に存在することが確かめられている転位のバーガースベクトルは、 $a/3$ <11 $\bar{2}$ 0>、 c <0001>、 $a/3$ <11 $\bar{2}$ 0>+ c <0001>、およびそれらが拡張したもの[38]である。

従って、タイプ1の転位は c <0001>である可能性が高く、図37の例がこれにあたる。タイプ2の転位はまだ明らかにされていないが、おそらく、 a <10 $\bar{1}$ 0>で、図29、d～fの矢印の例がこれにあたる。タイプ3は、 $a/3$ <11 $\bar{2}$ 0>である可能性が高く、図29、d～f中のエッジ付近にみられてい

る成長丘がこの転位によるものであると思われる。タイプ3の成長丘は数%以下の過飽和度のとき多く、それ以上の過飽和度ではタイプ2の成長丘が多く観察される。

ここでは、成長丘を生じさせる転位はらせん転位であると考えてきたが、最近の研究では刃状転位や積層欠陥の露頭も成長に寄与することが指摘されている[39]。気相から成長する氷結晶についても、今後これらの研究を行う必要がある。

6-8) 空気の存在

6-2)で示したように、低圧空気中で見いだされた氷結晶の晶癖変化の温度依存性と、 1.0×10^5 Paでの晶癖変化の温度依存性は良く一致している。このことは、 1.0×10^5 Paで成長する氷結晶の晶癖が、成長のごく初期に決まっている事を示唆していると考えられる。すなわち、 1.0×10^5 Paの空気中では40 Paの空気中の場合に比べて、水分子の体積拡散の抵抗が大きく、表面過飽和度の低下とベルグ効果による表面過飽和度の不均一が起こり易いが、核生成した直後で結晶の大きさが数 μ m以下の間は、何れの効果も小さくて(6-1節を参照)氷結晶は40 Paの低圧空気中の場合と同様な成長を行うと考えられ、この段階で基本的な晶癖が決る。氷結晶が成長して更に大きくなると、水分子の体積拡散の抵抗がきき始めて、成長速度が小さくなると同時に晶癖が強調されると考えられる。更に成長が進めば、最も表面過飽和度が高い結晶の角の部分が優先的に成長するようになり、骸晶結晶や樹枝状結晶、針状結晶等が成長すると考えられる。なお、突出した結晶の角の部分は、曲率半径が小さくなることから拡散層が薄くなり、表面過飽和度の低下が抑えられて、成長速度が回復すると考えられる。

一方、 1.0×10^5 Pa以上の空気圧のもとでは、成長のごく初期から水分子の体積拡散の抵抗が効き、氷結晶の表面過飽和度はかなり低くなっていると考えられる。難波ら[17]の 1.0×10^6 Paの空気中の実験でc軸方向に長く伸びた結晶が卓越して成長したことは、6-2)で指摘したように、 -15°C でも表面過飽和度が非常に低い場合には氷結晶は柱状に成長することと関係があ

と思われる。

なお、空気圧が 40 Pa の時と $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の時では、不純物の吸着によって、表面カインेटィクスの抵抗そのものが変化するという指摘もあり [40、41]、低圧空気中での実験結果をそのまま $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合に適用することは危険かもしれない。水分子以外のガスの存在の効果についてより厳密な議論を行うためには、不純物の全く存在しない条件での実験や、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ を始めとした種々の圧力下での精密な実験が必要である。

6-9) 南極で降る雪結晶

実験結果を基にして、南極で観測された雪の成長機構を議論する。

6-9-1) 不等辺六角形氷晶の成長

南極中央部での降水量は、そのほとんどが晴天降雪によるものである。その際に降るのは、 $200 \mu\text{m}$ に満たない微小な多面体氷晶である。これらの多面体結晶の $\{0001\}$ 面は、正六角形でない方が多いことが知られている [42]。雲が存在しないこと、結晶の大きさが小さいこと、多面体的な外形を示すことなどから、これらの氷結晶は比較的低い過飽和度で成長していると推定される。本実験でも、 $-7 \sim -30^\circ\text{C}$ の温度範囲で約 2% 以下の低過飽和度では、不等辺六角形をはじめ、五角形、四角形、三角形の $\{0001\}$ 面を持つ氷結晶がしばしば成長した。これらの結晶の $\{0001\}$ 面は、ばらばらな角度の頂角を持つわけではなく、 30° 、 60° 、 120° の何れかの角度を持っている。従って、これらの結晶は $\{10\bar{1}0\}$ 面の幾つかが、他の $\{10\bar{1}0\}$ 面よりも非常に速く成長したために消失して、その様な形を取っていると考えられる。図 44 は、 -13°C 、約 40 Pa の低圧空気中で、 $\{0001\}$ 面が五角形の氷結晶の成長する過程を示している。a ~ d の過飽和度は 0.5% で、この氷結晶の左上、右上、下の $\{10\bar{1}0\}$ 面がほとんど成長しないために、d では $\{0001\}$ 面が五角形になってしまった。過飽和度を 1.1% に上げた e、f では、全ての $\{10\bar{1}0\}$ 面がほぼ同じ速度で成長しており、大きくなるにつれて $\{0001\}$ 面

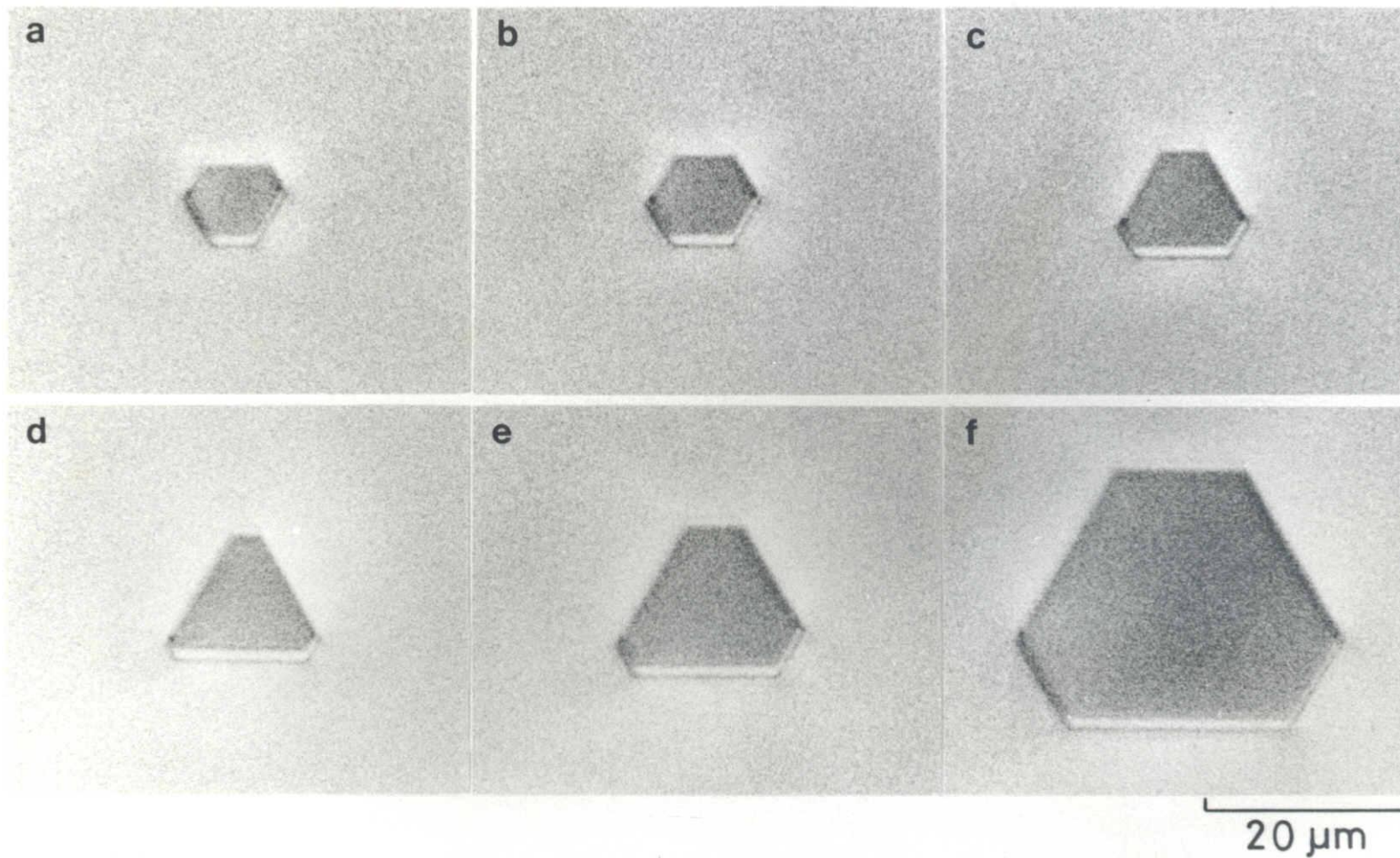


図4.4 : -13°C 、 40 Pa の低圧空气中、低過飽和度における5角形の氷結晶の成長
 a～dは過飽和度0.5%、e～fは過飽和度1.1%で成長。(a) 0、(b) 4、(c) 10、(d) 45、(e) 48、(f) 50 min。

が正六角形になって行く。このように、同じ結晶の同種の面同志で成長速度が大きく異なるのは、数%以下の過飽和度で、氷結晶がらせん転位の助けを借りて成長しているために他ならない。−7〜−30℃の温度範囲で、非常に細長い角柱結晶と、非常に薄い角板結晶が同時に観察されることがあるが、全く同じ理由に依るものである。

6-9-2) 骸晶氷晶の成長

南極では、多面体氷晶以外に骸晶結晶も観測される。 1.0×10^5 Paに近い空気が存在するために40 Paの空気中の場合に較べて水分子の平均自由行程がかなり小さくなっている。このために氷結晶がまだ小さいうちからベルグ効果が効いて、結晶の角の部分の過飽和度が面の中央部分よりも高くなる。過飽和度が高くなるか、或は結晶が大きくなるにつれて、結晶面内の過飽和度分布の不均一が大きくなり、ついには角の部分がせり出して多面体氷晶から骸晶氷晶へと変化する。これまでは、この角の部分のせり出しは、角の部分の優先的な2次元核成長によると考えられてきたが、比較的過飽和度の低い南極では2次元核成長は起こり難いと考えられる。それでは骸晶氷晶が成長するのはなぜだろうか。

結晶の角や縁の近くの水蒸気圧が結晶面中央部より高くなるということは、微視的にはステップ速度が、角や縁の部分でより速くなることを意味する。結晶面の角や縁の近くに活性ならせん転位が存在する場合には、2次元核成長が不可能な数%以下の過飽和度であっても、結晶がある程度大きくなると、結晶面の中央部を横切って進むステップよりも結晶の縁に沿って進むステップの方が早く反対側に達するようになり、骸晶構造が発達することがわかった[43、44]。図45は、この様子を初めてその場観察した例である。−7℃、40 Paの低圧空气中で多面体氷晶を大きく成長させた後、空気圧を 1.0×10^5 Paに上げ、バルクの過飽和度1.6%で{0001}面の表面観察を行った。aでは空気圧を上げた際に一時的に過飽和度が上がって発生した巨大ステップが小さくなっている。この巨大ステップはcでは完全になくなっている。ビデオでは、{0001}面の左上の角付近にある(fで矢印で示してあるところ)成長丘から出たステップが縁に沿ってより速く進み、面の反対側で合体して同心円状になり、面の

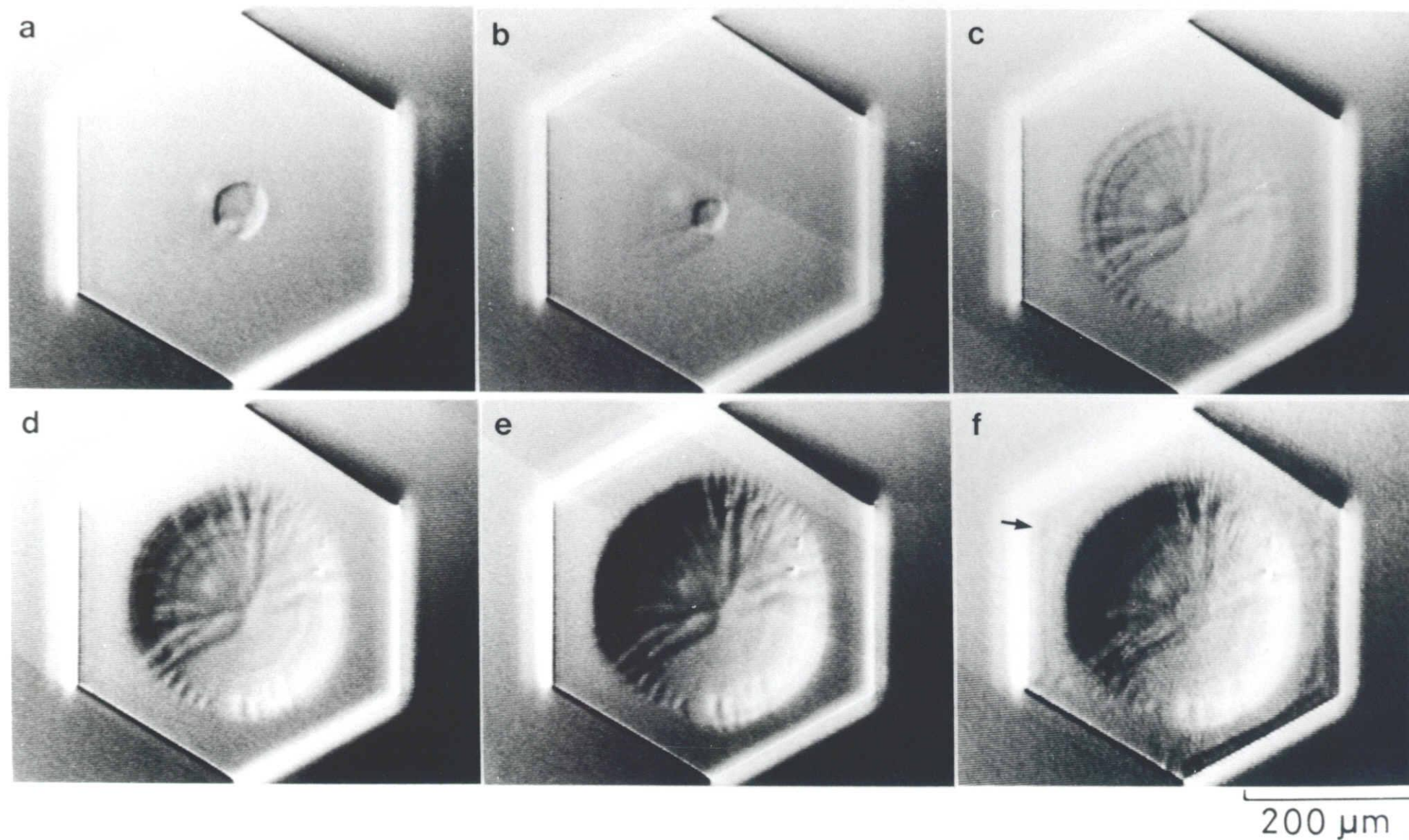


図4.5 : -7°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空气中、低過飽和度でのらせん転位による骸晶氷晶の成長
 a～eは過飽和度1.6%で成長、fは成長から蒸発に移った直後。(a) 0、(b) 1.0、
 (c) 3.0、(d) 5.3、(e) 6.2、(f) 6.7 min。

中央に進むのが観察されるが、先の巨大ステップと異なっていて薄く、動きも速いためにこの写真ではよくわからない。同心円状のステップは面の中央に進むほどバンチングを起こして厚みを増し、bでは $\{0001\}$ 面の中央付近がややくぼみ始めている。cでは更にバンチングが進んで巨大ステップが形成され、eでは微分干渉法によらなくても見えるくぼみが見えた。fは、過飽和度を下げて蒸発状態に移した直後であり、成長丘のあった矢印の所に蒸発ピットが発生した。比較的過飽和度の低い南極では、このようにしてらせん転位によって成長する骸晶氷晶が存在する。一方、活性ならせん転位が面の中央にしか存在しない場合には、結晶は多面体のまま成長すると考えられ、過飽和度数%以下で成長する場合には、多面体氷晶と骸晶氷晶が同時に観測されるだろう。これに対し、過飽和度が10%以上と高く、二次元核成長が可能な場合には、水蒸気圧の最も高い結晶の角の部分が2次元核生成によって優先的に成長して、深い骸晶結晶（鞘状結晶等）が成長すると考えられ[43]、南極でも観察例がある[1]。図46は、 -15°C 、 40 Pa の低压空气中で多面体氷晶を大きく成長させた後、空気圧を $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ に上げ、バルクの過飽和度10%で $\{0001\}$ 面の表面観察を行った例である。aは、空気圧を 40 Pa から $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ に上げた直後で、6つの角の部分すべてと、右上のらせん転位の露頭部分から巨大ステップが発生した。ただし、微分干渉顕微鏡はある1つの方向に感度がないために、左下と右上の角のステップは見えていない。b~fでは環境層の過飽和度は10%に保たれている。巨大ステップはdではすべてつながって、eでは三日月状になった。fでは再び角の部分からの巨大ステップがつながって円形のステップになっており、その形にらせん転位の影響は見られない。なお、e→fで三日月形の巨大ステップの右側が右上に後退していることと、下方に蒸発ピットと思われる黒点が生じていることは、第2の巨大ステップの接近にともなって、 $\{0001\}$ 面の中央部分の過飽和度が負になっていることを示していると考えられる。

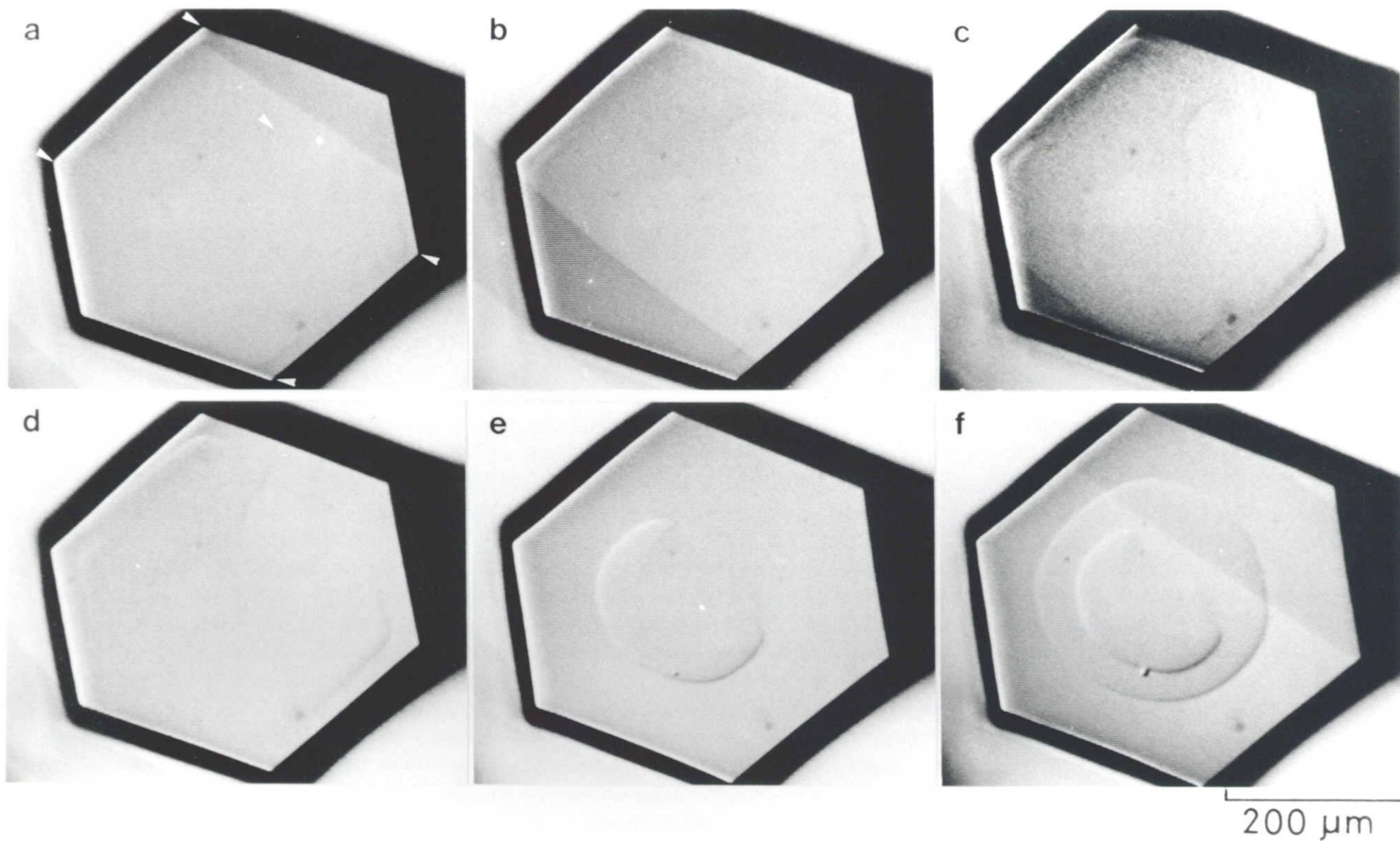


図4.6 : -15°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空气中、高過飽和度での2次元核成長による骸晶氷晶の成長
過飽和度10%で成長。(a) 0、(b) 0.3、(c) 0.5、(d) 1.3、(e) 7.0、
(f) 11.8 min。

第7章 要約と結論

水分子の体積拡散の抵抗、および潜熱の輸送の抵抗を無視できる低圧空気中で、下地物質上で成長する氷結晶の成長速度は、表面カイネティクスによって律速される。本実験では、 $0 \sim -30^\circ\text{C}$ の幅広い温度領域に渡り、約 40 Pa の低圧空気中および $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ の空気中で下地上に氷結晶を成長させた。本研究により得られた結果は、以下の通りである。

- (1) 温度と過飽和度を $3 / 100^\circ\text{C}$ 以内で安定させることが出来るようになった。この結果、融点近くの温度でも氷結晶を一定条件で成長させることができ、初めて、 -1.0°C で成長する氷結晶の面の法線成長速度の過飽和度依存性を測定することができた。
- (2) 低圧空気中で成長する氷結晶の表面上の成長丘やステップの、その場観察が可能になった。他の結晶に比べて成長速度が大きい氷結晶の場合には、表面の情報をその場で得ることが特に重要である。この実験装置は、 $40 \sim 10^5\text{ Pa}$ の圧力で氷結晶を成長させることが可能で、骸晶氷晶の研究することもできた。
- (3) マイコンの導入によって、過飽和度を一定に保ったまま温度のみを変化させる実験を容易に行うことができた。また、実験精度や解析結果の信頼性が高まった。
- (4) 表面カイネティクスのみによって律速される条件下で成長する多面体氷晶では、その晶癖が温度に依存して変化した。また、多面体氷晶の晶癖変化は過飽和度にも依存していた。
- (5) 晶癖変化の機構を調べるために比較的低い過飽和度（約8%以下）での $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構を調べた結果、両面とも約 $-2 \sim -30^\circ\text{C}$ ではらせん転位機構に従い、約 -2°C 以上の温度では疑似液体層を伴ったらせん転位機構で成長していることがわかった。従って、比較的低い過飽和度で成長する多面体氷晶の晶癖変化の温度依存性は、黒田・Lacmann (1982) の主張する $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長機構の違いによっては説明する事はできない。

- (6) 多面体氷晶の晶癖変化の温度依存性は、水分子の吸着のし易さを表す凝結係数 α_1 の温度依存性と面方位依存性に従っていた。即ち、
 $0 \sim -4^\circ\text{C}$ では $\alpha_1 \{0001\} < \alpha_1 \{10\bar{1}0\}$ となり板状、
 $-4 \sim -10^\circ\text{C}$ では $\alpha_1 \{0001\} > \alpha_1 \{10\bar{1}0\}$ となり柱状、
 $-10 \sim -21^\circ\text{C}$ では $\alpha_1 \{0001\} < \alpha_1 \{10\bar{1}0\}$ となり板状、
 -21°C 以下では $\alpha_1 \{0001\} > \alpha_1 \{10\bar{1}0\}$ となって再び柱状に成長することがわかった。凝結係数 α_1 の温度依存性と面方位依存性は $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面微細構造に関係していると考えられるが、現段階では表面微細構造に関する知識が足りない。晶癖変化に対応して氷結晶の表面がどのように変化しているのかを知るために、種々の物理化学的な表面解析が必要である。
- (7) 南極地方で見られる非常に細長い角柱氷晶や非常に薄い角板氷晶、あるいは不等辺の多面体氷晶等は、氷結晶がらせん転位によって成長しているために生じると考えられる。また、これらの氷結晶が成長する過飽和度は、約2%以下と推定される。
- (8) $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気中では、らせん転位が結晶面の縁近くに露頭することによっても骸晶氷晶が成長することがわかった。南極のように比較的過飽和度が低い地域では、骸晶氷晶の成長機構として重要であると考えられる。
- (9) 成長中の氷結晶表面上に見られる成長丘の数や位置は、温度や過飽和度、空気圧等に依存して変化した。骸晶氷晶の成長には成長丘の位置が重要であると考えられる他、転位の種類の違いが成長速度を左右する可能性もあることから、成長丘の分布状態や、転位のバーガースベクトルを測定すること等が、今後の重要な課題である。

謝辞

本論文を書くにあたり、多年に渡ってご親切な指導をしていただいた権田武彦先生に深い感謝の意を表します。

この論文をご高覧下さり、審査の労をとって下さった名古屋大学の武田喬男教授、樋口敬二教授、田中浩教授、石坂隆助教授に心から感謝いたします。

(付録 1) 空気中での水分子の平均自由行程

水分子は Maxwell の速度分布則に従って空気中（空気分子を窒素分子で代表する）を運動すると考える。更に空気分子と水分子は、それぞれ質量、半径が m_1 、 a_1 と m_2 、 a_2 の球と見なし、それぞれの数密度を n_1 、 n_2 とする。水分子が空気分子に衝突せずに動きうる距離 l を求める。

単位体積中、単位時間に起こる水分子－空気分子の衝突の平均回数 N_{12} は

$$N_{12} = 2 n_1 n_2 (a_1 + a_2)^2 \sqrt{(2 \pi k T / \mu)} \quad (F 1)$$

ただし、

$$\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1} = (m_1 + m_2) / m_1 m_2$$

水分子 1 個が空気分子に単位時間に衝突する平均の回数は、 N_{12} / n_2 で与えられる。

$$N_{12} / n_2 = 2 n_1 (a_1 + a_2)^2 \sqrt{(2 \pi k T / \mu)} \quad (F 2)$$

従って水分子一個の衝突の平均時間 τ は

$$\tau = n_2 / N_{12} = 1 / (2 n_1 (a_1 + a_2)^2) \cdot \sqrt{(\mu / 2 \pi k T)} \quad (F 3)$$

水分子がこの時間内に運動する距離は [4 5]

$$l = \tau v = \tau \sqrt{(8 k T / \pi m_2)} \quad (F 4)$$

ここで

$$m_1 = 46.5 \times 10^{-24} [g]$$

$$a_1 = 1.90 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$$

$$m_2 = 29.9 \times 10^{-24} \text{ [g]}$$

$$a_2 = 1.6 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$$

の各値を使用すると

$$l = 0.2483 (1/n_1) / (a_1 + a_2)^2 \quad (\text{F } 5)$$

この式に

$$p_1 = n_1 k T \quad (\text{F } 6)$$

を代入すると

$$l = 0.02798 (T/P_1) \text{ [cm]} \quad (\text{F } 7)$$

となる。

(付録2) 拡散抵抗による表面過飽和度の低下

氷結晶を半径 r_c の球と仮定する。また、各物理量を以下のように定義する。

- n : 水分子の数密度
- n_∞ : 氷結晶から十分離れた所の水分子の数密度
- n_s : 氷結晶表面での水分子の数密度
- n_e : 氷結晶表面の水分子の平衡数密度
- δ_d : 拡散層の厚み
- R : 法線成長速度
- β : 表面カイネティック係数

v_c : 氷結晶中の水分子1個の体積

D : 水分子の拡散係数

r : 氷結晶中心からの距離

拡散層の厚み δ_d は、式 (42) と同様に定義され、 $r = r_c$ のとき

$$(n_\infty - n_s) / \delta_d = (\partial n / \partial r) \quad (F8)$$

表面カイネティクス係数 β は次式で定義される。

$$R = \beta \cdot (n_s - n_e) \quad (F9)$$

氷結晶に単位時間に取り込まれる水分子の数 J_s は

$$J_s = 4\pi r_c^2 R / v_c \quad (F10)$$

半径 r の仮想球面を単位時間に通過する水分子の数 J_r は

$$J_r = 4\pi r^2 D (\partial n / \partial r) \quad (F11)$$

定常状態では $J_s = J_r$ であるから式 (F10) と式 (F11) から

$$(\partial n / \partial r) = R / (v_c D) \cdot (r_c / r)^2 \quad (F12)$$

式 (F12) と式 (F8) を比較すると

$$(n_\infty - n_s) / \delta_d = R / (v_c D) \quad (F13)$$

式 (F13) に式 (F9) を代入すると

$$(n_{\infty} - n_s) / \delta_d = \beta \cdot (n_s - n_e) / (v_c D)$$

となり、整理すると

$$n_s - n_e = v_c D / (\beta \delta_d + v_c D) \cdot (n_{\infty} - n_e) \quad (F 14)$$

が求められる。ここで

$$p = n k T \quad (F 15)$$

を用いると、式 (F 14) は次のように書き直すことができる。

$$p_s - p_e = v_c D / (\beta \delta_d + v_c D) \cdot (p_{\infty} - p_e) \quad (F 16)$$

(付録3) 潜熱の散逸抵抗による結晶表面の昇温

銅板の上に厚さ h_g のガラス板が張り合わされたステージ上に氷結晶を成長させるとき、潜熱の散逸抵抗によって氷結晶の表面温度がどのくらい上昇するかを見積る。ただし、ステージと結晶の厚さは横方向の広がり比べて十分薄く、結晶の上面で放出される潜熱は全て鉛直下方に伝わり、温度一定の銅板に吸収され则认为る。

厚みが h の氷結晶の上面が、鉛直上方に成長速度 R で成長している。このとき氷結晶上面の単位面積あたり、単位時間に発生する昇華の潜熱 Q は

$$Q = R / v_c \cdot m L \quad (F 17)$$

となる。ここで

- v_c : 氷結晶中の水分子 1 個の体積
 L : 単位質量当りの水分子の昇華の潜熱
 m : 水分子 1 個の質量

定常状態では同じ熱量 Q が氷結晶中の水平面を単位時間、単位面積あたり流れるから

$$Q = K_c / J \cdot (T_s - T_g) / h \quad (F 18)$$

ここで

- J : 熱の仕事当量
 K_c : 氷の熱伝導率
 T_s : 氷結晶上面の温度
 T_g : ガラスステージ上面の温度

同様に、ガラスステージ中の水平面を単位時間、単位面積あたり流れる熱量は Q に等しい。

$$Q = K_g / J \cdot (T_g - T_0) / h_g \quad (F 19)$$

ここで

- K_g : ガラスの熱伝導率
 T_0 : 銅板上面の温度

$(F 18) \times h / K_c + (F 19) \times h_g / K_g$ より

$$T_s - T_0 = J Q (h / K_c + h_g / K_g) \quad (F 20)$$

式 (F 2 0) に式 (F 1 7) を代入すると

$$T_s - T_\theta = J m L / v_c \cdot (h / K_c + h_g / K_g) R \quad (F 3 0)$$

が得られる。

参考文献

- [1] Wada, M. and T. Gonda, 1985: Snow Crystals of Hollow-prism Type Observed at Mizuho Station, Antarctica. 南極資料, 86, 1-8.
- [2] 菊地勝弘, 1985: 極地の雲と降水に関する研究の現状と問題点. 天気, 32, 508.
- [3] Isono, K., 1969: Growth Mode of Ice Crystals in Air at Low Pressure. Nature, 223, 1149-1150.
- [4] 中谷宇吉郎, 1949: 雪の研究, 岩波書店, 480pp.
- [5] Yamasita, A., 1974: 大型低温箱を使った氷晶の研究. 気象研究ノート, 123, 813-860.
- [6] Kobayasi, T., 1961: The Growth of Snow Crystals at Low Supersaturations Phil. Mag., 6, 1363-1370.
- [7] Mason, B. J., G. W. Bryant and A. P. Van den Heuvel, 1963: The Growth Habits and Surface Structure of Ice Crystals. Phil. Mag., 8, 505-526.
- [8] P. V. Hobbs and W. D. Scott, 1965: A theoretical study of the variation of ice crystal habits with temperature. J. Geophys. Res., 70, 5025-34.
- [9] Gonda, T. and J. Namba, 1981: EFFECT OF THE DIFFUSION FIELD OF WATER VAPOR AND THE CRYSTAL SIZE ON THE MORPHOLOGY OF ICE CRYSTALS GROWN FROM THE VAPOR PHASE. J. Crystal Growth, 52, 60-63.
- [10] Kuroda, T. and R. Lacmann, 1982: GROWTH KINETICS OF ICE FROM THE VAPOUR PHASE AND ITS GROWTH FORMS. J. Crystal Growth, 56, 189-205.

- [11] Kuroda, T., 1982: Growth Kinetics of Ice Single Crystal from Vapour Phase and Variation of its Growth Form. J. Meteor. Soc. Japan, 60, 520-533.
- [12] Furukawa, Y., M. Yamamoto and T. Kuroda, 1987: ELLIPSOMETRIC STUDY OF THE TRANSITION LAYER ON THE SURFACE OF AN ICE CRYSTAL. J. Crystal Growth, 82, 665-677.
- [13] 香内 晃, 古川義純, 黒田登志雄, 1986: 氷結晶表面の疑似液体層の X 線による解析. 日本結晶成長学会誌, 13, 45.
- [14] Mizuno, Y. and N. Hanafusa, 1987: STUDIES OF SURFACE PROPERTIES OF ICE USING NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE. J. Phys., 48, 511-517.
- [15] McKnight, C. V. and J. Hallett, 1978: X-ray topographic studies of dislocations in vapor-grown ice crystals. J. Glaciology, 21, 397-407.
- [16] Gonda, T., 1980: THE INFLUENCE OF THE DIFFUSION OF VAPOR AND HEAT ON THE MORPHOLOGY OF ICE CRYSTALS GROWN FROM THE VAPOR. J. Crystal Growth, 49, 173-181.
- [17] Namba, J. and T. Gonda, 1985: Effect of the pressure of the carrier gas and the crystal size on the growth forms of ice crystals grown from the vapor. 雪氷, 47, 137-144.
- [18] Gonda, T. and T. Sei, 1989: HABIT OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT A LOW PRESSURE. Morphology and Growth unit of crystals, Terra Sci. Pub. Co., Tokyo, 595-605.

- [19] Berg, W. F., 1938: Crystal growth from solution.
Proc. Roy. Soc., A164, 79-95.
- [20] Lamb, D. and W. D. Scott, 1972: LINEAR GROWTH RATES OF ICE CRYSTALS
GROWN FROM THE VAPOR PHASE. J. Crystal Growth, 12, 21-31.
- [21] Beckmann, W., 1982: INTERFACE KINETICS OF THE GROWTH AND EVAPORATION
OF ICE SINGLE CRYSTALS FROM THE VAPOUR PHASE (I).
J. Crystal Growth, 58, 425-432.
- [22] Beckmann, W. and R. Lacmann, 1982: INTERFACE KINETICS OF THE GROWTH AND
EVAPORATION OF ICE SINGLE CRYSTALS FROM THE VAPOUR PHASE (II).
J. Crystal Growth, 58, 433-442.
- [23] 黒田登志雄, 1984: 結晶の成長機構と形. 固体物理, 19, 682-692.
- [24] 大川章哉, 1977: 結晶成長, 裳華房, 245pp.
- [25] Burton, W. K., N. Cabrera and F. C. Frank, 1951: The growth of crystals and
the equilibrium structure of their surfaces.
Phil. Trans. Roy. Soc., A243, 299-358.
- [26] Cabrera, N. and M. M. Levine, 1956: On the dislocation theory of
evaporation of crystals. Phil. Mag., 1, 450-458.
- [27] Kuroda, T. and R. Lacmann: THE VAPOUR-QUASI LIQUID-SOLID-GROWTH
MECHANISM OF A CRYSTAL SURFACE COVERED WITH A QUASI LIQUID LAYER.
J. Crystal Growth (to be published).

- [28] 小松 啓, 1974: 光学顕微鏡による結晶成長の研究.
日本結晶学会誌, 16, 28-40.
- [29] 武藤三郎・杉江日出澄・岡崎明彦, 1979: F O R T R A N と数値計算法,
培風館, 166pp.
- [30] Sei, T. and T. Gonda: GROWTH RATE OF POLYHEDRAL ICE CRYSTALS GROWING
FROM VAPOR PHASE AND THEIR HABIT CHANGE. J. Meteorol. Soc. Japan (in
press).
- [31] Gonda, T. and T. Sei, 1987: THE GROWTH MECHANISM OF ICE CRYSTALS GROWN
IN AIR AT A LOW PRESSURE AND THEIR HABIT CHANGE WITH TEMPERATURE.
J. Phys., 48, 355-359.
- [32] Sei, T. and T. Gonda, 1989: THE GROWTH MECHANISM AND THE HABIT CHANGE
OF ICE CRYSTALS GROWING FROM THE VAPOR PHASE.
J. Crystal Growth, 94, 697-707.
- [33] Yamashita, A. and A. Asano, 1984: Morphology of Ice Crystals Grown from
the Vapour at Temperatures between -4 and -1.5°C.
J. Meteor. Soc. Japan, 62, 140-145.
- [34] Gonda, T. and T. Sei, 1987: EVAPORATION FORM OF ICE CRYSTALS IN SUB-
SATURATED AIR AND THEIR EVAPORATION MECHANISM. Proc. NIPR Symp. Polar
Meteorol. Glaciol., 1, 113-121.
- [35] I. Sunagawa and P. Bennema, 1981: OBSERVATIONS OF THE INFLUENCE OF
STRESS FIELDS ON THE SHAPE OF GROWTH AND DISSOLUTION SPIRALS.
J. Crystal Growth, 53, 490-504.

- [36] Maiwa, K., K. Tsukamoto and I. Sunagawa, 1987: GROWTH INDUCED LATTICE DEFECTS IN $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ CRYSTALS. J. Crystal Growth, 82, 611-620.
- [37] Coriell, S.R. and R.L. Parker, 1965: Stability of the shape of a cylinder growing in a diffusion field. J. Appl. Phys., 36, 632-637.
- [38] 福田明治, 1985: 氷単結晶の変形の異方性と転位の挙動. 雪氷, 47, 15-20.
- [39] 関乃本, 塚本勝男, 砂川一郎, 1987: Self-perpetuating step source としての刃状転位、積層欠陥. 日本結晶成長学会誌, 14, 33.
- [40] Kuroda, T., 1984: Rate Determining Processes of Growth of Ice Crystals from the Vapour Phase (Part I). J. Meteor. Soc. Japan, 62, 552-562.
- [41] Kuroda, T. and T. Gonda, 1984: Rate Determining Processes of Growth of Ice Crystals from the Vapour Phase (Part II). J. Meteor. Soc. Japan, 62, 563-572.
- [42] 国立極地研究所編, 1988: 南極の科学 3 気象, 古今書院, 334pp.
- [43] Gonda, T., T. sei and H. Gomi, 1985: SURFACE MICROMORPHOLOGY OF COLUMNAR ICE CRYSTALS GROWING IN AIR AT HIGH AND LOW SUPERSATURATIONS. Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue, 39, 108-116.
- [44] Gonda, T., T. Sei and M. Wada, 1986: GROWTH FORM OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT LOW SUPERSATURATION AND THEIR GROWTH MECHANISM. Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue, 45, 30-37.
- [45] 久保亮五, 1985: 大学演習「熱学・統計力学」, 裳華房, 477pp.

副 論 文

副 論 文 (7 冊)

1. SURFACE MICROMORPHOLOGY OF COLUMNAR ICE CRYSTALS GROWING IN AIR AT HIGH AND LOW SUPERSATURATIONS.
T. Gonda, T. Sei and H. Gomi.
Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue, 39, 107 (1985)
(高過飽和度および低過飽和度で空気中で成長する柱状氷晶の表面微細構造)
2. GROWTH FORM OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT LOW SUPERSATURATION AND THEIR GROWTH MECHANISM.
T. Gonda, T. Sei and M. Wada.
Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue, 45, 30 (1986)
(低過飽和度で空気中で成長する氷結晶の成長形と成長機構)
3. THE GROWTH MECHANISM OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT A LOW PRESSURE AND THEIR HABIT CHANGE WITH TEMPERATURE.
T. Gonda and T. Sei.
J. Phys., 48, 355 (1987)
(低圧空気中で成長する氷結晶の成長機構と晶癖変化の温度依存性)
4. EVAPORATION FORM OF ICE CRYSTALS IN SUBSATURATED AIR AND THEIR EVAPORATION MECHANISM.
T. Gonda and T. Sei.
Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., 1, 113 (1987)
(未飽和空気中での氷結晶の蒸発形と蒸発機構)
5. THE GROWTH MECHANISM AND THE HABIT CHANGE OF ICE CRYSTALS GROWING FROM THE VAPOR PHASE.
T. Sei and T. Gonda.
J. Crystal Growth, 94, 697 (1989)
(気相から成長する氷結晶の成長機構と晶癖変化)
6. HABIT OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT A LOW PRESSURE.
T. Gonda and T. Sei.
Morphology and Growth Unit of Crystals, Terra Sci. Pub. Co. Tokyo, 595 (1989)
(低圧空気中で成長する氷結晶の晶癖)
7. GROWTH RATES OF POLYHEDRAL ICE CRYSTALS GROWING FROM THE VAPOR PHASE AND THEIR HABIT CHANGE.
T. Sei and T. Gonda.
J. Meteorol. Soc. Japan (in press)
(気相から成長する多面体氷晶の成長速度と晶癖変化)

Reprinted from

Memoirs of National Institute of Polar Research Special Issue No. 39

Proceedings of the Seventh Symposium on Polar Meteorology
and Glaciology

**SURFACE MICROMORPHOLOGY OF COLUMNAR ICE CRYSTALS
GROWING IN AIR AT HIGH AND LOW SUPERSATURATIONS**

Takehiko GONDA, Tadanori SEI and Hideki GOMI

National Institute of Polar Research, Tokyo, December 1985

SURFACE MICROMORPHOLOGY OF COLUMNAR ICE CRYSTALS GROWING IN AIR AT HIGH AND LOW SUPERSATURATIONS

Takehiko GONDA, Tadanori SEI and Hideki GOMI

*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Higashi-Kameyama, Yamazaki, Noda 278*

Abstract: The growth mechanisms of long prisms with skeletal structures precipitating in the polar regions are studied by observing the surface micromorphology of columnar ice crystals growing in air at high and low supersaturations. It is concluded that long hollow prisms, that is, long prisms with large skeletal structures grow by a two-dimensional nucleation mechanism under supersaturation above about 10%, while long prisms with small skeletal structures grow by a screw dislocation mechanism under supersaturation below about 2%.

1. Introduction

Before the 1980's there had been only a few observations on snow single crystals precipitating in the polar regions, long solid prisms (SHIMIZU, 1963) and rectangular crystals (HIGUCHI, 1968), and on diamond dust type ice crystals (KIKUCHI and HOGAN, 1979) and so on. The morphology and the growth mechanisms of these polyhedral crystals have been experimentally studied by KOBAYASHI (1965), GONDA and KOIKE (1982) and GONDA (1983).

Recently, a long hollow prism has been observed at Mizuho Plateau, Antarctica (SATOW, 1983). Thereafter, WADA and GONDA (1985) have quantitatively discussed the crystallographic properties and the growth conditions of the long hollow prisms observed at Mizuho Station, Antarctica. Meanwhile, the habit and the morphological instability of columnar ice crystals grown at low temperatures have been experimentally studied by GONDA *et al.* (1984) and GONDA and GOMI (1985). Throughout a series of these studies, the growth mechanisms of long prisms with skeletal structures have become of major interest.

In this paper, the growth mechanisms of long prisms with skeletal structures precipitating in the polar regions are discussed on the basis of the surface observations of the columnar ice crystals grown in air at high and low supersaturations.

2. Experimental Procedures

A growth chamber of ice crystals is described in detail in a previous paper (GONDA and KOIKE, 1982). The growth chamber is cooled by flowing an electric current of 0-5 amperes to the thermoelectric cooling panels attached at the top and the bottom of the chamber, keeping a growth substrate at a slightly higher temperature than that

of an ice plate. The temperature of the growth substrate and the ice plate is controlled by regulating the electric current to flow to the thermoelectric cooling panels.

When the growth substrate reaches a desired temperature, water vapor is supplied by keeping the ice plate at a slightly higher temperature than that of the growth substrate. Minute ice crystals are formed in air by inserting 2 cm³ of sufficiently diluted silver iodide smoke into the growth chamber. Minute ice crystals formed in air fall quickly and grow on the growth substrate. Growing ice crystals are observed *in situ* using a differential interference microscope.

The surface micromorphology of columnar ice crystals was observed in a desired air pressure after a large polyhedral ice crystal was formed under low air pressure. The surface photographs were taken using a single-lens reflex camera or a video camera which is attached at the top of a cylindrical mirror.

3. Experimental Results

3.1. Columnar ice crystals with large skeletal structures grown under relatively high supersaturation

Figure 1 shows a columnar ice crystal with large skeletal structures grown in air of 1.0 atm at -30°C and 8.8% supersaturation. Under this growth condition, the skeletal structures are formed on the (0001) face of the crystal when the crystal size reaches about 20 μm . The skeletal structures develop with increasing crystal size, that is, the crystal becomes more unstable. Here, this crystal is photographed from the $[11\bar{2}0]$ direction, and because the $(10\bar{1}0)$ face of the crystal is out of focus, a boundary layer along a -axis of the $(10\bar{1}0)$ faces is invisible. The surface micromorphology of columnar ice crystals was observed in order to study the growth mechanisms of these crystals.

Figure 2 shows the microscopic photographs of the (0001) face of a columnar ice crystal grown in air of 1.0 atm at -30°C and 13% supersaturation, where the size ratio c/a of this crystal is about 1.5. When we observe the surface micromorphology of an ice crystal, as the air is introduced into the chamber after a large polyhedral ice crystal having the size ratio c/a nearly equal to unity was formed in air at low pressure, the size ratio c/a of the ice crystal is relatively small except for the experiments at very low supersaturation. In the case of this photograph, though the two-dimensional nuclei at the corners are not visible, it will be evident that the growth layers on the (0001) face originate in the two-dimensional nuclei at the corners of the crystal. At 21.2 min (b) after the growth stage (a), the center of the (0001) face became concave in order that the growth layers originated in two-dimensional nuclei did not reach the center of the (0001) face. At 36.1 min (c), the concave at the center of the (0001) face became considerably deep by the bunching of the growth layers running near the center of the crystal. At 46.5 min (d), it is seen that four giant steps were formed on the (0001) face by the bunching of relatively thin growth layers. At 50.7 min (e), this phenomenon became more clear. At 58.8 min (f), another new giant step is seen.

Figure 3 shows the video photographs of the (0001) face of a columnar ice crystal grown in air of 1.0 atm at -15°C and 10% supersaturation, where the size ratio c/a of this crystal is about 2.6. Here, it is seen that the video scanning lines (dark bold

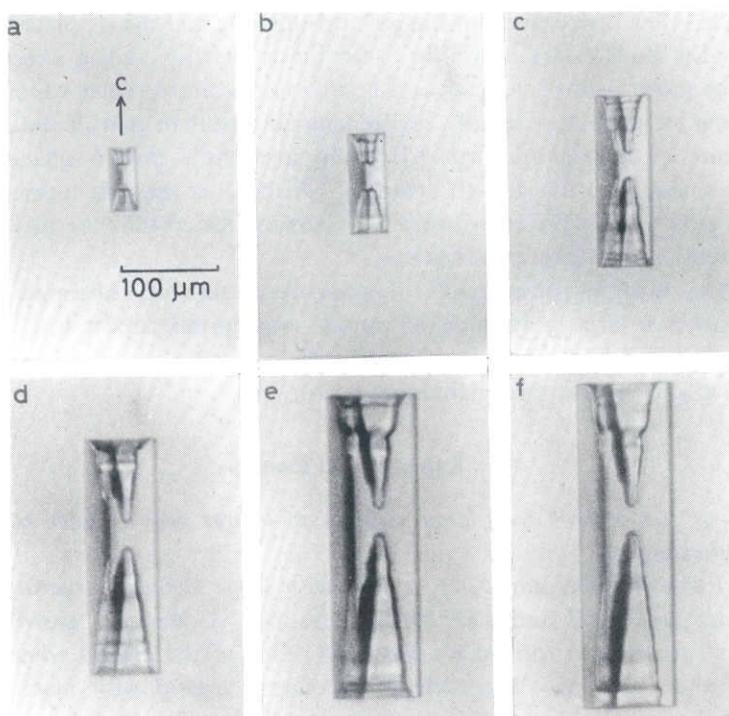


Fig. 1. Columnar ice crystal with large skeletal structures grown in air of 1.0 atm at -30°C and 8.8% supersaturation. (a) 0, (b) 9.9, (c) 37.3, (d) 76.0, (e) 143.7, (f) 173.6 min.

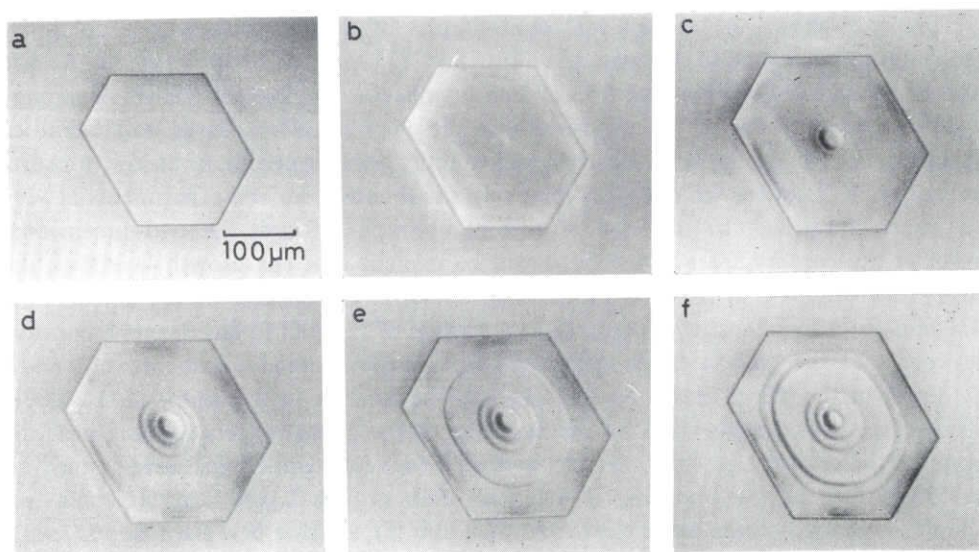


Fig. 2. Microscopic photographs of the (0001) face of a columnar ice crystal grown in air of 1.0 atm at -30°C and 13% supersaturation. (a) 0, (b) 21.2, (c) 36.1, (d) 46.5, (e) 50.7, (f) 58.8 min.

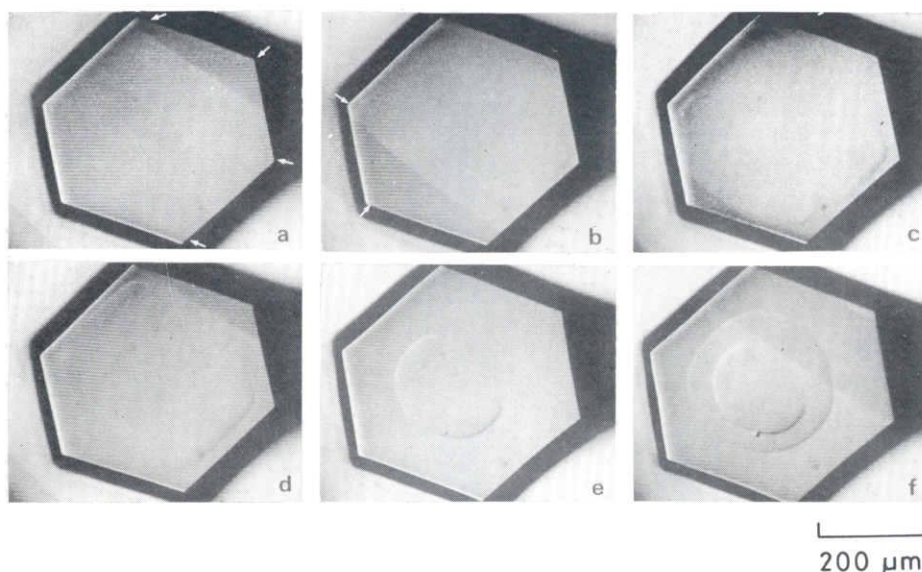


Fig. 3. Video photographs of the (0001) face of a columnar ice crystal grown in air of 1.0 atm at -15°C and 10% supersaturation. (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 1.3, (e) 7, (f) 11.8 min.

lines) run obliquely across the crystal corners. As shown in the figure, in the growth stage (a) the growth layers (arrows \uparrow) originated in the two-dimensional nuclei at the corners of the crystal can be seen. At 0.3 min (b) after the growth stage (a), the growth layers (arrows \uparrow) starting from the other corners can be seen, too. After 0.5 min (c), it is seen that the growth layers which started from each corner spread along each edge of the crystal and a circular thick growth layer begins to be formed. Here, a screw dislocation had emerged near the corner at the top of the right on the (0001) face of this crystal. Accordingly, the growth layer of the top of the right spreads toward the center of the (0001) face. After 1.3 min (d), this phenomenon can be clearly seen. After 7.0 min (e), a circular concave is seen in the center of the (0001) face. After 11.8 min (f), another thick growth layer advances from the outside to the center of the (0001) face, and as a result the concave of the (0001) face became a double bottom.

From these surface observations, the growth layers originated in two-dimensional nuclei at each corner of the (0001) face at relatively high supersaturation advance toward the center of the (0001) face, and as a result, large skeletal structures are formed on the (0001) face.

3.2. Columnar ice crystals with small skeletal structures grown under low supersaturation

Figure 4 shows a long prism with small skeletal structures grown in air of 1.0 atm at -30°C and 1.4% supersaturation. Under low supersaturation like this, it is known that long prisms grow by screw dislocations emerged on the (0001) face of the crystals (GONDA and KOIKE, 1982). In the growth stage (a), the crystal grows in the state of polyhedral form. However, at 35.4 min (b) after the growth stage (a), small skeletal structures are formed on the (0001) face and the crystal grows unstably. After

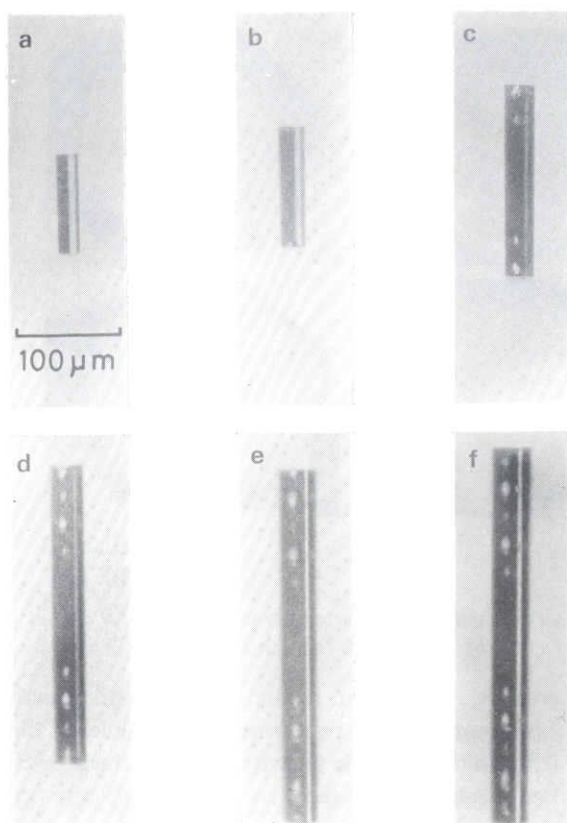


Fig. 4. Long prism with small skeletal structures grown in air of 1.0 atm at -30°C and 1.4% supersaturation. (a) 0, (b) 35.4, (c) 72.5, (d) 141.9, (e) 187.7, (f) 212 min.

72.5 min (c), the (0001) face which became flat came to be unstable again. After 141.9 min (d), it is seen that the skeletal growth on the (0001) face is repeated four times. After 187.7 min (e), the skeletal growth is repeated five times. After 212 min (f), the polyhedral crystal grows again. As shown in this figure, the stable and unstable growth is repeated many times at low supersaturation with increasing crystal size. As a result, many air bubbles are enclosed into the crystal and a long prism with small skeletal structures grows. Here, there is no skeletal structure at the center of the $(10\bar{1}0)$ face of this crystal because the growth rate of the $(10\bar{1}0)$ face is very small as compared with that of the (0001) face, so the $(10\bar{1}0)$ face grows stable.

Figure 5 shows the microscopic photographs of the (0001) face of a columnar ice crystal grown in air of $1/3$ atm at -30°C and 2.8% supersaturation, where the size ratio c/a of this crystal is about 1.5. In the case of this crystal, though a screw dislocation at the corner is invisible, it is evident that a screw dislocation emerges at a corner on the (0001) face of the crystal. The reason is that an evaporation pit and evaporation layers due to a screw dislocation were formed because the chemical potential in the position where a screw dislocation emerges is high when the crystal was kept in an evaporation state. The second is that two-dimensional nuclei are not formed on the ice crystal surface under such low supersaturation as 2.8% from the theoretical consideration. In the growth stages (a) and (b), it is understood that relatively thick growth layers are formed by the bunching of thin growth layers and advance from

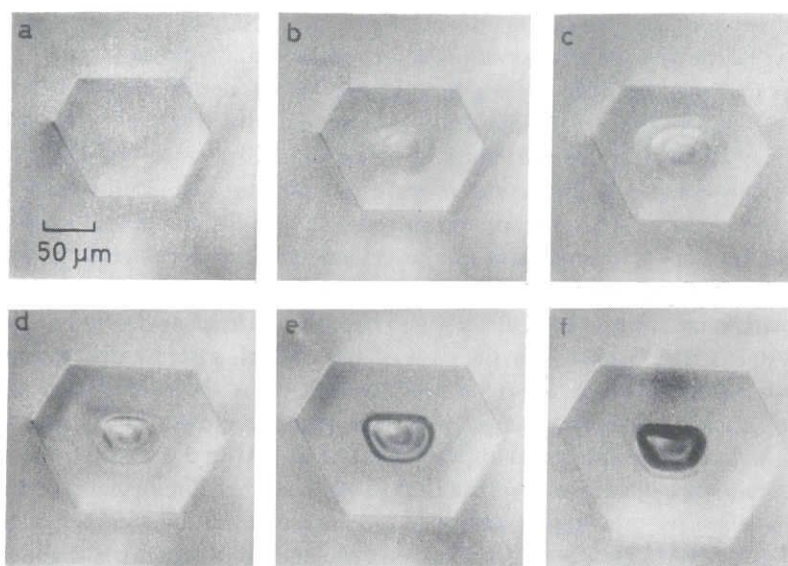


Fig. 5. Microscopic photographs of the (0001) face of a columnar ice crystal grown in air of 1/3 atm at -30°C and 2.8% supersaturation. (a) 0, (b) 0.6, (c) 2.0, (d) 3.6, (e) 5.1, (f) 8.1 min.

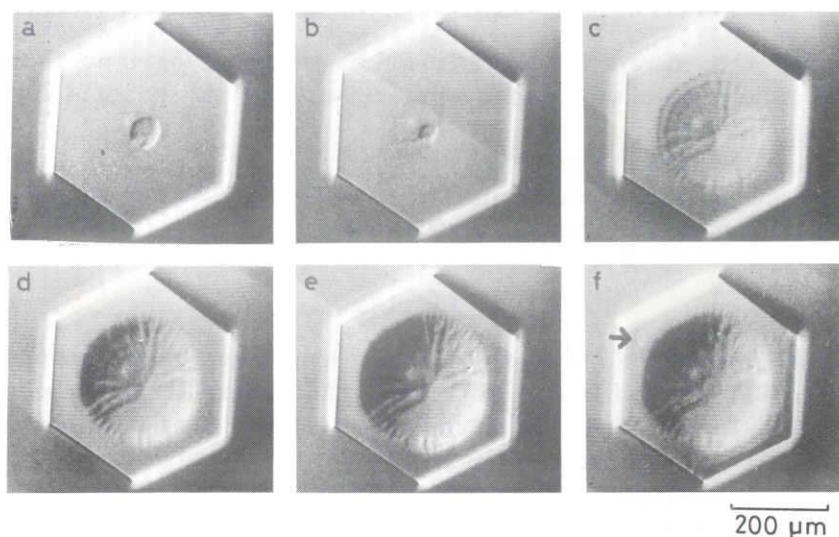


Fig. 6. Video photographs of the (0001) face of a columnar crystal grown in air of 1.0 atm at -7°C and 1.6% supersaturation. (a) 0, (b) 1.0, (c) 3.0, (d) 5.3, (e) 6.2, (f) 6.7 min.

the outside to the center of the (0001) face. At 2.0 min (c) after the growth stage (a), a new growth layer advances toward the center of the crystal. After 3.6 min (d), the giant steps are formed by further bunching of relatively thick growth layers, and as a result the skeletal structures are formed on the (0001) face. After 5.1 min (e) and 8.1 min (f), the skeletal structures on the (0001) face tend to diminish and the (0001) face tends to become stable. However, when the crystal grows further it is

found that new thin growth layers advance from the outside to the center of the (0001) face. That is, the growth process of (a)–(f) is repeated many times.

Figure 6 shows the video photographs of the (0001) face of a columnar ice crystal grown in air of 1.0 atm -7°C and 1.6% supersaturation, where the size ratio c/a of this crystal is about 1.2. In the figure, it is seen that the video scanning lines (dark bold lines) run oblique to the crystal edges. In order to increase the supersaturation in the growth chamber when the air was introduced into the chamber, two-dimensional nuclei were formed at the corners of the crystal and the deep concave was formed near the center of the (0001) face (growth stage (a)). After that, the supersaturation in the growth stage (a) was kept at 1.6%. Therefore, further nucleation at the corners of the crystal is not formed. In the case of this crystal, a screw dislocation emerges at the position indicated by an arrow (photograph (f) is the evaporation stage). At 1.0 min (b) after the growth stage (a), it is seen that the growth layers with thin steps run from the outside to the center of the (0001) face. After 3.0 min (c), the deep concave produced when the air was introduced in the chamber diminishes and the growth layers with relatively thin steps advance in succession toward the center of the (0001) face. After 5.3 min (d) and 6.2 min (e), the skeletal structure with shallow concave which is characteristic at low supersaturation is formed by the bunching of the thin growth layers. After 6.7 min (f), as soon as the crystal is kept in the evaporation state, the evaporation began to arise preferentially at the dislocation site indicated by the arrow. It is seen that a circular (0001) facet is also formed by the evaporation at the center of the concave. Moreover, it will be understood that there are evaporation steps at the edges of the crystal if we carefully observe the surface of this crystal in evaporation state (f).

Based on the surface observations described above, it is understood that when screw dislocations emerge near the corners of the (0001) face under low supersaturation, the skeletal structures are formed on the (0001) face.

4. Discussion

In order to study the growth mechanisms of long hollow prisms precipitating in the polar regions, the surface micromorphology of columnar ice crystals growing in air at relatively high and low supersaturations were studied using a differential interference microscope. As a result, it is understood that the large skeletal structures formed at high supersaturation are formed by the bunching of thick growth layers originated in two-dimensional nuclei at the corners of the (0001) face, which advance from the corners to the center of the (0001) face where the surface supersaturation is the lowest. Columnar ice crystals with large skeletal structures growing under high supersaturation remain in the state of unstable growth with increasing crystal size, and as a result, sheath-like crystals are formed.

On the contrary, small skeletal structures of columnar ice crystals growing under low supersaturation are formed by the bunching of thin growth layers originated in screw dislocations which emerge near the corners of the (0001) face. However, when screw dislocations emerge near the center of the (0001) face of the crystal under supersaturation below about 2%. The growth layers originated in screw dislocations run

from the center of the (0001) face to the outward direction, and as a result, polyhedral ice crystal is formed (figure is not shown). That is, it is understood that the instability of the (0001) face under low supersaturation depends on screw dislocations emerging either at the corners or at the center of the (0001) face.

On the other hand, the step height of the growth layers due to two-dimensional nuclei forming at high supersaturation is high and the step velocity is small, while the step height of the growth layers due to screw dislocations forming at low supersaturation is low and the step velocity is large. This fact means that large skeletal structures and small skeletal structures are formed at high and low supersaturations, respectively. Moreover, step patterns and step motion on ice crystal surfaces which was described above are reproducible many times in our experiments. Therefore, it is concluded that long hollow prisms, that is, long prisms with large skeletal structures observed at Mizuho Station, Antarctica (Fig. 7), were formed by the bunching of relatively thick growth layers originated in two-dimensional nuclei at the corners of the (0001) face.

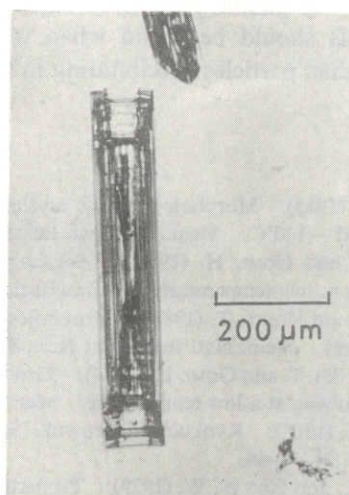


Fig. 7. Long hollow prism observed at Mizuho Station, Antarctica (WADA and GONDA, 1985).

On the other hand, it is considered that long prisms with small skeletal structures which have symmetrically many air bubbles inside the crystal (KLINOV, 1960) are formed by the bunching of thin growth layers originated in the emergence of screw dislocations near the corners of the (0001) face. When the observations of natural snow crystals and diamond dust particles under supersaturation below about 2% are carefully made in the polar regions, the same long prisms as shown in Fig. 4 should be found.

5. Conclusion

The surface micromorphology of columnar ice crystals growing in air at high and low supersaturations were observed in order to study the growth mechanisms

of long prisms with skeletal structures precipitating in the polar regions. The results obtained in this study are as follows.

1) Large skeletal structures on the (0001) face of columnar ice crystals growing in air at supersaturation above about 10% are formed by the bunching of relatively thick growth layers originated in two-dimensional nuclei at the corners of the (0001) face.

2) Small skeletal structures on the (0001) face of columnar ice crystals growing in air at supersaturation below about 2% are formed by the bunching of relatively thin growth layers originated in screw dislocations which emerged near the corners of the (0001) face.

3) When screw dislocations emerge near the center of the (0001) face of a columnar ice crystal growing in air at supersaturation below about 2%, the columnar ice crystal grows in the state of polyhedral form.

4) It is concluded from the experimental results that long prisms with large skeletal structures precipitating in the polar regions are formed by a two-dimensional nucleation mechanism under supersaturation above about 10%.

5) Long prisms with small skeletal structures having many air bubbles inside the crystals should be found when we carefully observe natural snow crystals and diamond dust particles precipitating in the polar regions.

References

- GONDA, T. (1983). Morphology of ice crystals growing in free fall at the temperature between -40 and -140°C . *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **29**, 110–120.
- GONDA, T. and GOMI, H. (1985). Morphological instability of polyhedral ice crystals growing in air at low temperatures. *Ann. Glaciol.*, **6**, 222–224.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1982). Morphology of single snow crystals growing in air at low temperatures. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **24**, 148–156.
- GONDA, T., SEI, T. and GOMI, H. (1984). Growth forms and growth mechanisms of single snow crystals growing at a low temperature. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **34**, 87–95.
- HIGUCHI, K. (1968). Kyokuchi ni furu yuki (Snow crystals forming in polar regions). *Shizen (Nature)*, **23** (8), 38–46.
- KIKUCHI, K. and HOGAN, W. (1979). Properties of diamond dust type ice crystals observed in summer season at Amundsen-Scott Pole Station, Antarctica. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **57**, 180–190.
- KLINOV, F. Ja. (1960). *Voda v Atmosfere pri Nizkikh Temperaturakh*. Moskva, Izd. Akademii Nauk SSSR, 170 p.
- KOBAYASHI, T. (1965). Vapor growth of ice crystal between -40 and -90°C . *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **43**, 359–367.
- SATOW, K. (1983). Observations on the shapes of snow crystals in the summer season in Mizuho Plateau, Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **29**, 103–109.
- SHIMIZU, H. (1963). "Long prism" crystals observed in precipitation in Antarctica. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **41**, 305–307.
- WADA, M. and GONDA, T. (1985). Snow crystals of hollow-prism type observed at Mizuho Station, Antarctica. *Nankyoku Shiryo (Antarct. Rec.)*, **86**, 1–8.

(Received April 10, 1985; Revised manuscript received August 8, 1985)

Reprinted from

Memoirs of National Institute of Polar Research Special Issue No. 45

Proceedings of the Eighth Symposium on Polar Meteorology

and Glaciology, 1985

GROWTH FORM OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT LOW
SUPERSATURATION AND THEIR GROWTH MECHANISM

Takehiko GONDA, Tadanori SEI and Makoto WADA

National Institute of Polar Research, Tokyo, December 1986

GROWTH FORM OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT LOW SUPERSATURATION AND THEIR GROWTH MECHANISM

Takehiko GONDA¹, Tadanori SEI¹ and Makoto WADA²

¹*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Higashi-Kameyama, Yamazaki, Noda 278*

²*National Institute of Polar Research, 9–10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173*

Abstract: The morphological instability and the growth mechanism of ice crystals grown in air at -30°C and at supersaturation below 4% have been experimentally studied. Whether ice crystals grown under this condition would develop into long prismatic columns or into thin plates is dependent on the emergence of active screw dislocations on the $\{0001\}$ or $\{10\bar{1}0\}$ faces of the crystals. The morphological instability of ice crystals grown in air at low supersaturation is related to the emergence of active screw dislocations near the corners of the $\{0001\}$ or $\{10\bar{1}0\}$ faces. From the experimental results, the growth form and the growth mechanism of snow crystals at low supersaturation observed at Mizuho Station, Antarctica are discussed.

1. Introduction

Snow crystals precipitating at Mizuho Station, Antarctica are generally formed under the low absolute humidity. However, in Antarctica where the temperature is low, high or low supersaturation will be produced by a small variation of water vapor contents even under nearly constant temperature. Paying attention to single crystals, we have found by the observations at Mizuho Station (WADA and GONDA, 1985) that long hollow-prisms (long prismatic columns with large skeletal structures) precipitate with high frequency under about 10% supersaturation.

On the other hand, in the polar regions, long solid prisms (SHIMIZU, 1963), rectangular snow crystals (HIGUCHI, 1968), diamond-dust type ice crystals (KIKUCHI and HOGAN, 1979) and long prisms with skeletal structures which enclose air bubbles inside the crystals (KLINOV, 1960), etc. have been observed under the circumstance where the supersaturation is estimated to be small. Thereafter, the growth form and the growth mechanism of ice crystals have been experimentally studied in order to understand those of snow crystals observed in the polar regions (KOBAYASHI, 1965; GONDA and KOIKE, 1982; GONDA *et al.*, 1984; GONDA and GOMI, 1985; GONDA *et al.*, 1985). It has been found by these studies (*e.g.* GONDA *et al.*, 1985) that ice crystals growing at the supersaturation above about 10% grow by a two-dimensional nucleation mechanism, while those at the supersaturation below a few % grow by a screw dislocation mechanism.

The purposes of this article are to study experimentally the morphological instability and the growth mechanism of ice crystals growing in air at low temperature and low supersaturation, and from the obtained results, to discuss the growth form and the

growth mechanism of snow crystals under low supersaturation observed at Mizuho Station, Antarctica.

2. Experimental

The structure of a growth chamber, the cooling and the temperature control of it, the supply of water vapor and its measurement, the supply of ice nuclei, etc. have been described in other papers (KURODA and GONDA, 1984; GONDA *et al.*, 1984), so, further explanations related to the experimental methods are omitted in this paper.

To study the morphological instability of ice crystals growing at low temperature and low supersaturation, ice crystals were formed in air at 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C and supersaturation below about 4%, and growing ice crystals were observed *in situ* using a differential interference microscope attached to a single-lens reflex camera. Next, the normal growth rates of a polyhedral ice crystal were measured in air at 4.0×10^4 Pa at -30°C and supersaturation below 3%. To keep the physical properties of the crystal as constant as possible, the normal growth rates of the same crystal were measured as a function of supersaturation. At the same time, the surface microtopography of the crystals was observed using a differential interference microscope attached to a TV camera.

3. Experimental Results

3.1. Morphological instability of ice crystals grown in air at -30°C and low supersaturation

Figure 1 shows an example of a columnar ice crystal grown in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C and 1.4% supersaturation. At 12.0 (b) and 39.3 (c) min after the growth stage (a), the crystal grew preferentially to the $\langle 0001 \rangle$ direction and a polyhedral columnar crystal was formed. From the observations of surface microtopography of many ice crystals, it is inferred that the growth of this crystal is related to the emergence of active screw dislocations near a center of the $\{0001\}$ face. After 50.1 min (d), the $\{0001\}$ face of the crystal became unstable and a long prismatic column with small skeletal structures was formed. At 84.3 min (e), after the initial skeletal structures on the $\{0001\}$ face had been enclosed inside the crystal as the air bubbles, the secondary skeletal structures were formed on the $\{0001\}$ face. At 97.3 min (f), the $\{0001\}$ face became stable again and the polyhedral crystal was finally formed. The morphological instability under low supersaturation described above, in the later stage of the growth (d, e), is related to the emergence of active screw dislocations near the corners of the $\{0001\}$ face (GONDA *et al.*, 1985). In addition, in the growth stages (e) and (f), the non-hexagonal columnar crystal was formed by the emergence of active screw dislocations on the $\{10\bar{1}0\}$ face of the crystal.

Figure 2 shows an example of an ice crystal grown in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C and 0.8% supersaturation, whose size ratio c/a is close to unity. From the observations of the surface microtopography of many ice crystals at low supersaturation, it is inferred that both the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the crystal grew by screw dislocations which emerged on the both faces. This crystal was photographed from the direction

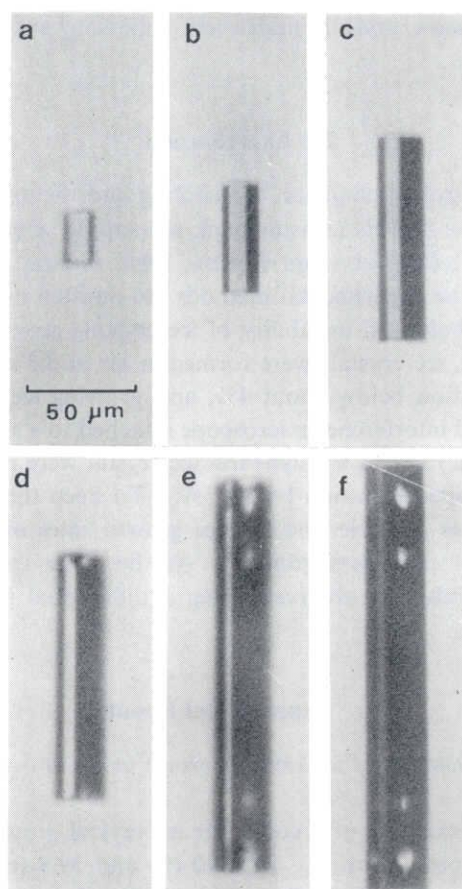


Fig. 1. Columnar ice crystal grown in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C and 1.4% supersaturation. (a) 0, (b) 12.0, (c) 39.3, (d) 50.1, (e) 84.3, (f) 97.3 min.

along a -axis. From the surface microtopography, it is inferred that active screw dislocations emerge near the corners of the $\{10\bar{1}0\}$ face of the right-hand side of the crystal. That is, the macroscopic steps advance from the outside to a center of the $\{10\bar{1}0\}$ face and the shallow concave was formed on the $\{10\bar{1}0\}$ face (c). After that, the steps further moved towards the center of the $\{10\bar{1}0\}$ face and a relatively deep concave was formed on the $\{10\bar{1}0\}$ face by the bunching of the growth steps (d, e). Moreover, the concave became gradually small and the $\{10\bar{1}0\}$ face became the flat surface (f) again. In the progressive process of the growth steps, the concave is captured into the crystal as the air bubbles when the concave on the $\{10\bar{1}0\}$ face became comparatively deep (GONDA and KOIKE, 1982).

Figure 3 shows the instability limit of the $\{10\bar{1}0\}$ face of columnar ice crystals grown in air at 3.3×10^4 Pa at -30°C and relatively low supersaturation. The morphological instability of the ice crystals under low supersaturation was produced by active screw dislocations which emerged near the corners of the $\{0001\}$ face (GONDA *et al.*, 1985). As shown in Fig. 1, the morphological instability at low supersaturation produced by screw dislocations can be repeated such as the stable growth to the un-

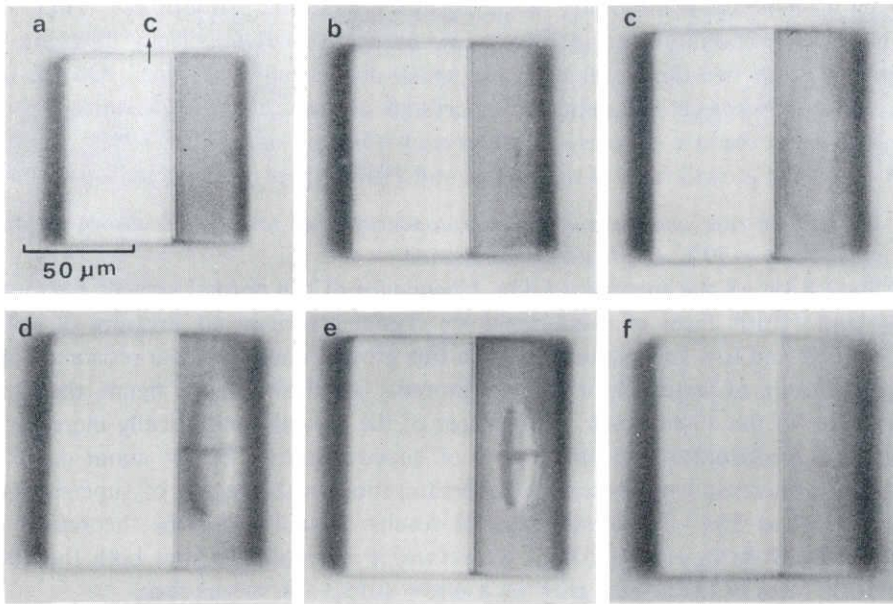


Fig. 2. Ice crystal grown in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C and 0.8% supersaturation, whose size ratio c/a is close to unity. (a) 0, (b) 44.7, (c) 74.6, (d) 89.6, (e) 96.6, (f) 100 min.

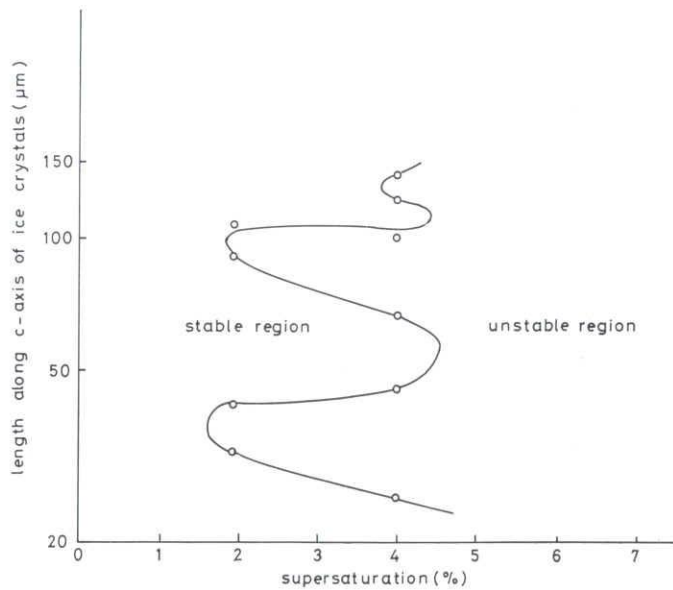


Fig. 3. Instability limit of the $\{10\bar{1}0\}$ face of columnar ice crystals grown in air at 3.3×10^4 Pa at -30°C .

stable growth or *vice versa*. For example, as shown in Fig. 3, the morphological instability of the $\{10\bar{1}0\}$ face under about 2% supersaturation is repeated twice with increasing crystal size. Furthermore, when ice crystals grow over a long period of

time, the morphological instability of the crystals is repeated many times. That is, the morphological instability produced by screw dislocations is drastically different from that produced by two-dimensional nuclei, which occurs only one time. On the other hand, the morphological instability of ice crystals depends also on the ratio of growth rates R_b/R_p and the size ratio c/a of ice crystals (GONDA and GOMI, 1985). Here, R_b and R_p show the growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals, respectively.

3.2. The growth rate and the surface microtopography of ice crystals grown in low air pressure at -30°C and low supersaturation

Figure 4 shows the supersaturation dependence of the normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of a columnar ice crystal grown in air pressure of 4.0×10 Pa at -30°C and low supersaturation. In this growth condition, the resistance of the volume diffusion of water vapor can be ignored. As shown in the figure, the normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the crystal quadratically increase with increasing supersaturation in the region of supersaturation below about 1.5% and then linearly increase with increasing supersaturation in the region of supersaturation between 1.5 and 3%. These experimental results coincide with the theoretical consideration by BURTON *et al.* (1951). Therefore, it is considered that both the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the crystal grow by a screw dislocation mechanism.

Figure 5 shows the video photographs of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in air pressure of 4.0×10 Pa at -30°C and low supersaturation. Here, the upper crystal is that grown at 1.8% supersaturation while the lower crystal is that grown at 1.4% supersaturation. In the figure, circular white parts are the cavities introduced between ice crystals and a growth substrate. As shown in the figure, an

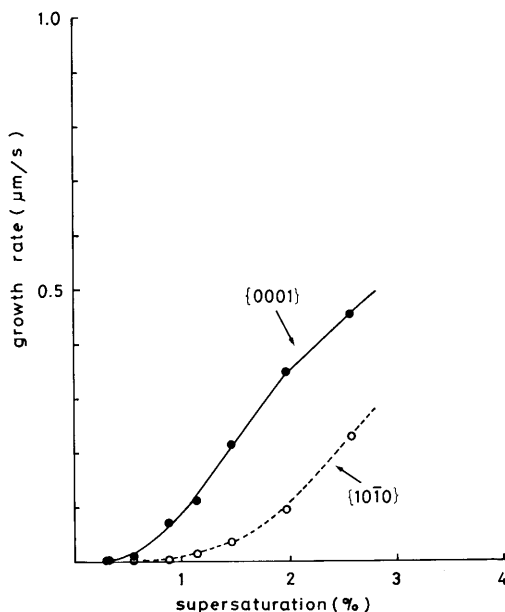


Fig. 4. Supersaturation dependence of the normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of a columnar ice crystal grown in air at 4.0×10 Pa at -30°C .

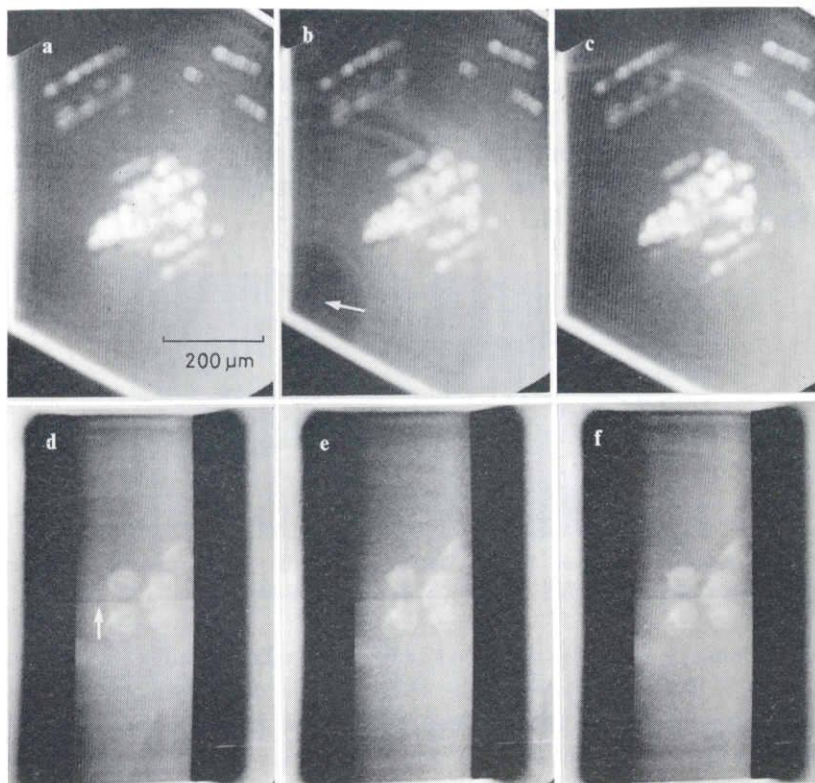


Fig. 5. Surface microtopography of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in air at 4.0×10 Pa at -30°C . The upper and lower crystals show the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively. (a) 0, (b) 5, (c) 10 s; (d) 0, (e) 2, (f) 4 s.

active screw dislocation emerges near a corner of the $\{0001\}$ face (arrow \uparrow), and the growth layers advance from a center of the screw dislocation. On the other hand, active screw dislocations emerge on a defect running perpendicularly to the c -axis on the $\{10\bar{1}0\}$ face (arrow \uparrow), which may be stacking faults proposed by KOBAYASHI and OHTAKE (1974), and the growth layers move from the centers of screw dislocations to the outside of the crystal. It is concluded from the experimental results that ice crystals grown at -30°C and low supersaturation grow by a screw dislocation mechanism.

4. Discussion

The morphological instability and the growth mechanism of ice crystals grown in air at low temperature and low supersaturation have been experimentally studied. From the experimental results, the growth form and the growth mechanism of snow crystals observed at low supersaturation in Antarctica are discussed. The morphological instability of ice crystals grown at high supersaturation has been produced only once in the whole stage of growth (GONDA and KOIKE, 1982, 1983; GONDA and YAMAZAKI, 1982; GONDA and GOMI, 1985; GONDA *et al.*, 1984). However, the morphological instability of ice crystals grown at low supersaturation is repeated with increasing

crystal size such as the stable growth to the unstable growth or *vice versa* (Figs. 1 and 3). In the case of high supersaturation, large skeletal structures have been formed by two-dimensional nuclei at the corners of the crystals (GONDA *et al.*, 1985; WADA and GONDA, 1985). In the case of low supersaturation, small skeletal structures have been formed by the screw dislocations which emerged near the corners of the {0001} face; this has been confirmed also by the surface observations of ice crystals grown in air at 1.0×10^5 Pa (GONDA *et al.*, 1985).

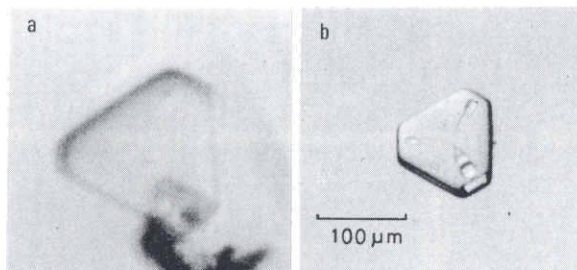


Fig. 6. Snow crystals observed at Mizuho Station, Antarctica. Air temperature at a height of 1.5 m above the snow surface is (a) -19.1 and (b) -22.6°C .

Figure 6 shows an example of snow crystals observed at Mizuho Station, Antarctica on (a) January 5, 1980 and (b) March 19, 1979. Let us discuss the growth mechanism of snow crystals observed at Mizuho Station from the experimental results described above and the other experiment (GONDA and SEI, 1986). GONDA and SEI (1986) found that the {0001} and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal growing at -7 , -15 and -30°C and at a supersaturation below 5% grew by a screw dislocation mechanism. Therefore, it is considered that both the {0001} and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals growing at a temperature between -7 and -30°C and at supersaturation below 5% grow by a screw dislocation mechanism. Accordingly, it is inferred that the non-hexagonal polyhedral snow crystal (a) was formed by the emergence of active screw dislocations near the centers of alternate $\{10\bar{1}0\}$ faces of the crystal under low supersaturation. On the other hand, it is inferred that the non-hexagonal snow crystal with small skeletal structure (b) was formed by the emergence of active screw dislocations near the corners of alternate $\{10\bar{1}0\}$ faces of the crystal under low supersaturation. Furthermore, it is understood by careful observations of the snow crystal that the morphological instability of the $\{10\bar{1}0\}$ face was produced twice or more. Figure 6 shows the characteristics of single snow crystals formed in Antarctica under low supersaturation.

5. Conclusions

The morphological instability and the growth mechanism of ice crystals grown in air at low temperature and low supersaturation have been experimentally studied. The growth form and growth mechanism of snow crystals at low supersaturation observed at Mizuho Station, Antarctica have been discussed from the experimental results. The obtained results and the conclusions are as follows.

- (1) Whether ice crystals grown under the condition described above grow as long

prismatic columns or as thin plates depends on the emergence of active screw dislocations on the {0001} or {10 $\bar{1}$ 0} faces of the crystals.

(2) Non-hexagonal ice crystals grown in air at low supersaturation are formed when active screw dislocations emerge on some {10 $\bar{1}$ 0} faces of the crystals.

(3) Skeletal ice crystals (morphological instability) grown in air at low supersaturation are formed when active screw dislocations emerge near the corners of the {0001} or {10 $\bar{1}$ 0} faces.

(4) The growth form and the growth mechanism of snow crystals observed in Antarctica (Fig. 6) can be interpreted by the experimental results described above and the other experiment (GONDA and SEI, 1986).

References

- BURTON, W. K., CABRERA, N. and FRANK, F. C. (1951): The growth of crystals and structure of their surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **243**, 299–358.
- GONDA, T. and GOMI, H. (1985): Morphological instability of polyhedral ice crystals growing in air at a low temperature. *Ann. Glaciol.*, **6**, 222–224.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1982): Morphology of single snow crystals growing in air at low temperatures. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **24**, 148–156.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1983): Growth mechanisms of single ice crystals growing at a low temperature and their morphological stability. *J. Cryst. Growth*, **65**, 36–42.
- GONDA, T. and SEI, T. (1986): The growth mechanism of ice crystals grown in air at a low pressure and their habit change with temperature. 7th Symp. Phys. Chem. Ice in Grenoble, Sept. (in press).
- GONDA, T. and YAMAZAKI, T. (1982): Morphological stability of polyhedral ice crystals grown from the vapor phase. *J. Cryst. Growth*, **60**, 259–263.
- GONDA, T., SEI, T. and GOMI, H. (1984): Growth forms and growth mechanisms of single snow crystals growing at a low temperature. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **34**, 87–95.
- GONDA, T., SEI, T. and GOMI, H. (1985): Surface micromorphology of columnar ice crystals growing in air at high and low supersaturations. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **39**, 108–116.
- HIGUCHI, K. (1968): Kyokuchi ni furu yuki (Snow crystal forming in polar regions). *Shizen (Nature)*, **23**(8), 38–46.
- KIKUCHI, K. and HOGAN, A. W. (1979): Properties of diamond dust type ice crystals observed in summer season at Amundsen-Scott South Pole Station, Antarctica. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **57**, 180–190.
- KLINOV, F. JA. (1960): *Voda v Atmosfere pri Nizkikh Temperaturakh*. Moskva, Izd. Akademii Nauk SSSR, 170 p.
- KOBAYASHI, T. (1965): Vapor growth of ice crystal between -40 and -90°C . *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **43**, 359–367.
- KOBAYASHI, T. and OHTAKE, T. (1974): Hexagonal twin prisms of ice. *J. Atmos. Sci.*, **31**, 1377–1383.
- KURODA, T. and GONDA, T. (1984): Rate determining processes of growth of ice crystals from the vapour phase. Part II: Investigation of surface kinetic process. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **62**, 563–572.
- SHIMIZU, H. (1963): "Long prism" crystals observed in precipitation in Antarctica. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **41**, 305–307.
- WADA, M. and GONDA, T. (1985): Snow crystals of hollow-prism type observed at Mizuho Station, Antarctica. *Nankyoku Shiryô (Antarct. Rec.)*, **86**, 1–8.

(Received February 21, 1986; Revised manuscript received October 7, 1986)

MORPHOLOGICAL FEATURES OF COMBINATION OF BULLET-TYPE SNOW CRYSTALS OBSERVED AT SYOWA STATION, ANTARCTICA

Kunimoto IWAI

Faculty of Education, Shinshu University, Nishinagano, Nagano 380

Abstract: Morphological features of combination of bullet-type snow crystals replicated at Syowa Station, Antarctica are discussed from observations using a stereomicroscope. Some stereophotomicrographs of them are shown.

The number of bullets forming the combination was counted. The bullets with five components were the most frequently observed. The maximum number of components was ten.

The angles of their *c*-axes were measured, and found that about 70°, 55° and 88° or their supplementary angle were predominant. In addition, 64° and 78° were found. These angles may be explained by the CSL theory by T. KOBAYASHI *et al.* (J. Cryst. Growth, **32**, 233, 1976).

Apparent pyramidal faces of bullet crystals are not the crystallographic pyramidal faces; {1011}, but are mere skeleton structures. These findings will be important for discussing the optical phenomena in the Antarctic atmosphere.

1. Introduction

It is well known that ice crystals or snow crystals formed at low temperature, such as in the Antarctic atmosphere and in cirrus or cirrostratus clouds, are mainly of bullet and columnar types (KIKUCHI and YANAI, 1971; HEYMSFIELD and KNOLLENBERG, 1972).

Size distribution of bullet crystals was investigated by KIKUCHI (1968). The angles of the *c*-axes of bullet crystals were measured by KOBAYASHI *et al.* (1976). UYEDA and KIKUCHI (1979) studied the three-dimensional configuration of combination of bullet-type snow crystals.

Up to the present, however, few studies have been made on morphological features of snow crystals of bullet type, because such crystals have been scarcely observed in the temperate region.

In this paper, morphological features of combination of bullet-type snow crystals are discussed from observations using their stereomicrographs.

2. Method of Observation

Replicas of snow crystals are made with one per cent polyvinyl formal in ethylene dichloride. The number of crystals forming the combination is counted under a stereomicroscope. The angles of their *c*-axes were measured from their photomicrographs taken by placing the *c*-axes on the horizontal plane using a simple universal stage.

Morphological features are examined by taking the stereophotomicrographs with the method described by IWAI (1981, 1983).

THE GROWTH MECHANISM OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT A LOW PRESSURE
AND THEIR HABIT CHANGE WITH TEMPERATURE

T. GONDA and T. SEI

*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
Noda, Chiba 278, Japan*

Résumé - La dépendance avec la température de la morphologie d'un cristal de glace formé dans l'air à 4.0×10 Pa avec une sursaturation inférieure à 5 % et le mécanisme de cette croissance ont été étudiés en faisant des cycles croissance-évaporation du cristal de glace. La modification de morphologie du cristal de glace avec la température dans les conditions précédentes coïncide grossièrement avec celle des cristaux de glace formés dans l'air à 1.0×10^5 Pa et on a trouvé que les faces $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}0\}$ du cristal de glace formé avec une supersaturation inférieure à 5% croissent par un mécanisme de dislocations vis. La dépendance avec la température de la morphologie du cristal de glace formé dans ces conditions peut être qualitativement expliquée par l'anisotropie du coefficient de condensation et de sa dépendance avec la température.

Abstract

The temperature dependence of the habit of an ice crystal grown in air at 4.0×10 Pa under a supersaturation below 5% and its growth mechanism were investigated by repeating the growth and evaporation of the ice crystal. As a result, the habit change of an ice crystal with temperature under this growth condition roughly coincides with that of an ice crystal growing in air at 1.0×10^5 Pa, and it was found that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the ice crystal grown at a supersaturation below 5% grew by a screw dislocation mechanism. The temperature dependence of the habit of the ice crystal grown under this growth condition can be qualitatively explained by the anisotropy of the condensation-coefficient and its temperature dependence.

1. Introduction

It is well-known that the habit of snow crystals growing in air at 1.0×10^5 Pa varies with temperature [1-3]. The mechanism of the temperature dependence of the habit change of snow crystals has been studied by several authors [4-6]. Recently, a new interpretation of the temperature dependence of the habit change of snow crystals growing in air at 1.0×10^5 Pa at water saturation has been proposed [7,8].

Generally speaking, the snow crystals growing in air at 1.0×10^5 Pa depend on three processes described below. (1) volume diffusion process of water molecules to the crystal surfaces (2) surface kinetic process for incorporation of water molecules into the crystal lattice (3) transport process of the latent heat of sublimation by conduction. Here, it is considered that the temperature dependence of the habit of ice crystals growing from the vapor phase is closely related with the surface kinetic process for incorporation of water molecules into the crystal lattice. Therefore, the study of ice crystal growth under such circumstances as the resistance of the volume diffusion of water molecules and the resistance of the transport of the latent heat of sublimation are ignored is very important because under this growth condition, only the effect of the surface kinetic process of water molecules can be studied. Accordingly, in this study, ice crystals were grown on a cover glass at various temperatures in air at 4.0×10 Pa.

The studies on ice crystal growth on a substrate at a low air pressure have been carried out by different researchers [9-12]. Recently, Gonda and Sei [13] studied the habit of ice crystals grown on a cover glass in air at 4.0×10 Pa and found that

it depended not only on air temperature but also on supersaturation over ice and crystal size. The purposes of this paper are to study the temperature dependence and the mechanism of the habit change of an ice crystal growing on a substrate in air at 4.0×10 Pa and at a relatively low supersaturation.

2. Experimental

A growth chamber and the method of its measurement are described in detail in a previous paper [14]. Ice crystals were nucleated in air at 4.0×10 Pa at -7 , -15 and -30°C and at 1.9% supersaturation by inserting a small amount of silver iodide smoke into the growth chamber. The temperature dependence of the habit change of an ice crystal was measured at $300\text{ }\mu\text{m}$ in size by repeating the growth and evaporation of the same ice crystal.

Next, to investigate the growth mechanism of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the ice crystal, the supersaturation dependence of the normal growth rate of these faces and the supersaturation dependence of the advance rate of macrosteps (step velocity) on these faces were measured, and the surface microstructure of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces was also observed in situ using a differential interference microscope.

3. Experimental results

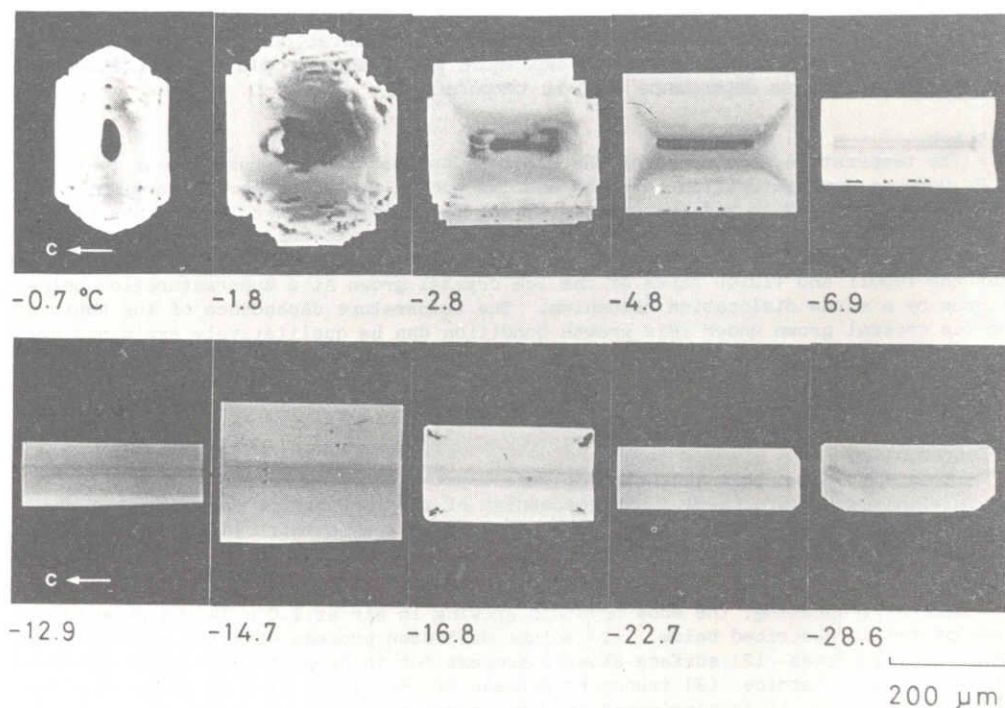


Fig. 1 Temperature variation of the habit of an ice crystal formed under air pressure of 40 Pa and 1.9% supersaturation

Figure 1 shows the temperature variation of the habit of an ice crystal at $300\text{ }\mu\text{m}$ in size formed by repeating the growth and the evaporation of the same ice crystal. In the present experiment, it is found that the transition temperatures from hexagonal column to hexagonal plate are almost -6.5 , -13.5 and -15°C .

Figure 2 shows the temperature dependence of the ratio of growth rates of the ice crystal shown in fig. 1.

From figs. 1 and 2, at a temperature above -6.5°C , a hexagonal plate grows; at the temperature range -6.5 to -13.5°C , a hexagonal column grows; at a temperature near -14°C , a hexagonal plate grows; and at a temperature below -15°C , a hexagonal column grows. The habit change of an ice crystal growing in air at 4.0×10^5 Pa with temperature roughly coincides with the temperature dependence of the habit change of an ice crystal growing in air at 1.0×10^5 Pa. Here, in the case of present experiment, the ratio of growth rates $R\{0001\}/R\{11\bar{2}0\}$ of an ice crystal is in the range of 0.5 to 2.0, while the size ratio c/a of ice crystals growing in air at 1.0×10^5 Pa is in the order of 10^{-2} to 10 [15].

Next, the supersaturation dependence of the normal growth rate of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces and the supersaturation dependence of the advance rate of macrosteps on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal growing at each temperature were measured to study the growth mechanism of the ice crystal.

Figures 3 and 4 show the results at 4.0×10^5 Pa at -7 , -15 and -30°C . In the fig. 3, each dotted straight line shows Hertz-Knudsen equation, and each solid curve shows the theoretical curve when an ice crystal grows by a screw dislocation mechanism. α is the condensation coefficient which means the rate to incorporate water molecules impinging on the crystal surfaces from the vapor phase into the crystal lattice. From the comparison of the experiment with the theory, it is considered that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the ice crystal grown at each temperature and at a supersaturation below 5% grow by a screw dislocation mechanism.

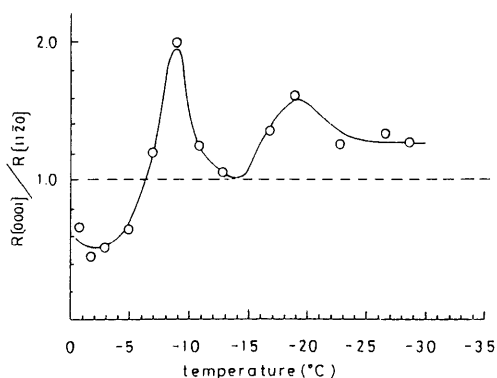


Fig. 2 Temperature dependence of the ratio of growth rates $R\{0001\}/R\{11\bar{2}0\}$ of an ice crystal grown in air at 4.0×10^5 Pa and at 1.9% supersaturation.

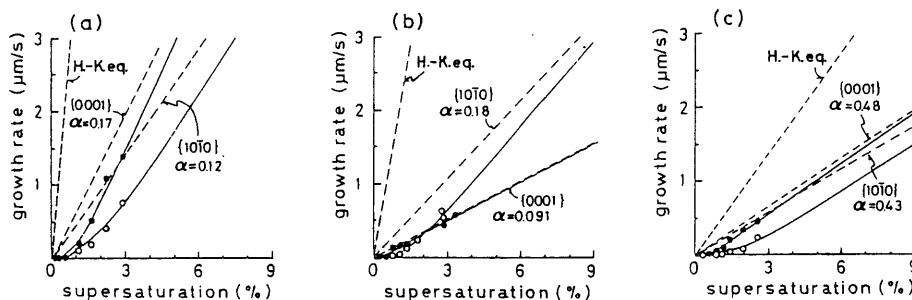


Fig. 3 Supersaturation dependence of the normal growth rate of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown at (a) -7 , (b) -15 and (c) -30°C . Solid and open circles show the experimental values of the growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively. α is the condensation coefficient.

On the other hand, the growth steps originated from screw dislocations were observed on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown at -7 , -15 and -30°C . In the fig. 4, solid and open circles show the experimental values of the step velocity on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively, and solid and dotted curves show the theoretical curves of the step velocity originated from a screw dislocation. It is

considered from the figure that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the ice crystals grown at each temperature grow by a screw dislocation mechanism.

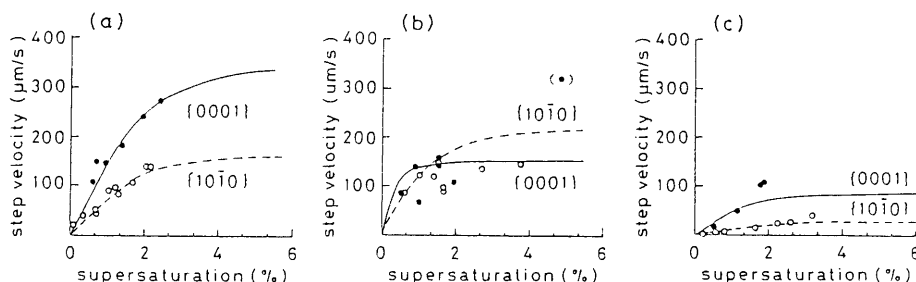


Fig. 4 Supersaturation dependence of the advance rate of macrosteps (step velocity) on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown at (a) -7°C , (b) -15°C and (c) -30°C . Solid and open circles show the experimental values of the step velocity on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively.

4. Discussion

It was found from figs. 3 and 4 that both the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown at -7°C , -15°C and -30°C and at a supersaturation below 5% grew by a screw dislocation mechanism. In spite of this experimental fact, as shown in figs. 1 and 2, how does the habit of an ice crystal grown at 1.9% supersaturation systematically varies with decreasing temperature three times at a temperature between -0.8°C and -30°C ?

Figure 5 shows the temperature dependence of the condensation coefficient of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown at -7°C , -15°C and -30°C and at 5% supersaturation. As shown in the figure, it is considered that the temperature dependence of the habit change of an ice crystal grown in air at $4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ and at a supersaturation below 5% can be qualitatively explained by the anisotropy and the temperature dependence of the condensation coefficient α . That is to say, at -7°C , a columnar ice crystal grows as a result of $\alpha\{0001\} > \alpha\{10\bar{1}0\}$; at -15°C , a plate-like ice crystal grows as a result of $\alpha\{10\bar{1}0\} > \alpha\{0001\}$; at -30°C , a columnar ice crystal grows as a result of $\alpha\{0001\} > \alpha\{10\bar{1}0\}$.

Generally speaking, the condensation coefficient α increases with decreasing temperature, but the condensation coefficient α on the $\{0001\}$ face of an ice crystal grown at -15°C becomes smaller than that at -7°C because the number of growth hillocks on the $\{0001\}$ face of the ice crystal at -15°C decreases more than that at -7°C . This fact was found by observing in situ the crystal surfaces using a differential interference microscope. The growth mechanism of an ice crystal growing at a temperature above -6.5°C is under investigation.

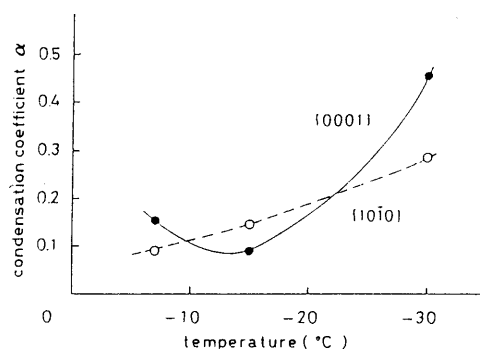


Fig. 5 Temperature dependence of the condensation coefficient α on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown at -7°C , -15°C and -30°C and at 5% supersaturation. Solid and open circles show the values on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively.

5. Conclusions

The temperature dependence and the mechanism of the habit change of an ice crystal grown in air at 4.0×10 Pa and at 1.9% supersaturation was studied by repeating the growth and evaporation of the ice crystal. The results obtained are as follows:

(1) The habit of an ice crystal grown in air at 4.0×10 Pa and at 1.9% supersaturation depends on temperature. This experimental result roughly coincides with the temperature dependence of the habit change of ice crystals grown in air at 1.0×10^5 Pa.

(2) The {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of the ice crystal grown at a supersaturation below 5% grow by a screw dislocation mechanism.

(3) The temperature dependence of the habit of an ice crystal growing in air at 4.0×10 Pa and at a relatively low supersaturation can be qualitatively explained by the anisotropy and the temperature dependence of the condensation coefficient α on the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces.

References

- [1] Nakaya, U., Snow crystals-Natural and artificial (Harvard Univ. Press, Cambridge, Ma., 1954)
- [2] Hallett, J. and Mason, B. J., Proc. Roy. Soc. A. 247(1958)440-453.
- [3] Kobayashi, T., Phil. Mag. 6(1961)1363-1370.
- [4] Mason, B. J., Bryant, G. W. and van den Heuvel, A. P., Phil. Mag. 8(1963)505-526.
- [5] Hobbs, P. V. and Scott, W. D., J. Geophys. Res. 70(1965)5025-5034.
- [6] Kobayashi, T., in: Proc. Sapporo Conf. Snow and Ice, Hokkaido Univ. (1967) 95-104.
- [7] Kuroda, T. and Lacmann, R., J. Crystal Growth 56(1982)189-205.
- [8] Kuroda, T., J. Meteorol. Soc. Japan 60(1982)520-534.
- [9] Lamb, D. and Scott, W. S., J. Crystal Growth 12(1972)21-31.
- [10] Becmann, W. and Lacmann, T., J. Crystal Growth 58(1982)433-442.
- [11] Nenow, D. and Stoyanova, V., J. Crystal Growth, 46(1979)779-782.
- [12] Gonda, T. and Koike, T., J. Crystal Growth 64(1983)36-42.
- [13] Gonda, T. and Sei, T., Materi. Sci. Miner. Rock (in press).
- [14] Gonda, T. and Koike, T., J. Crystal Growth 56(1982a)259-264.
- [15] Yamashita, A., J. Jpn. Associ. Crystal Growth 6(1979)41-51.

COMMENTS

N.FUKUTA

Question :

I again have a difficulty of understanding your use of screw dislocation mechanism for snow crystal growth. Do you have any direct evidence of screw dislocation existence in the crystal ?

Remark :

Your measurement of condensation coefficient seems to be in good agreement with ours which was done earlier.

Answer :

In our experiments, ice crystals grow on a substrate. It can be considered that screw dislocations arise when ice crystals nucleate in air by the role of silver iodide smoke or ice crystals grow on the substrate. Therefore, we can observe the growth hillocks on the ice crystal surfaces, in a center of which screw dislocations emerge. In addition, we can observe that the spiral growth steps spread continuously from the center of the growth hillocks.

Reprinted from

Proceedings of the NIPR Symposium on Polar
Meteorology and Glaciology, No. 1

EVAPORATION FORM OF ICE CRYSTALS IN SUBSATURATED
AIR AND THEIR EVAPORATION MECHANISM

Takehiko GONDA and Tadanori SEI

National Institute of Polar Research, Tokyo, September 1987

EVAPORATION FORM OF ICE CRYSTALS IN SUBSATURATED AIR AND THEIR EVAPORATION MECHANISM

Takehiko GONDA and Tadanori SEI

*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641,
Higashi-Kameyama, Yamazaki, Noda 287*

Abstract: The evaporation form and the evaporation mechanism of dendritic ice crystals grown in air of 1.0×10^5 Pa and at water saturation and polyhedral ice crystals grown in air of 4.0×10 Pa and at relatively low supersaturation are studied. In the case of dendritic ice crystals, the evaporation preferentially occurs in the convex parts of the crystal surfaces and in minute secondary branches. On the other hand, in the case of polyhedral ice crystals, the evaporation preferentially occurs in the parts where screw dislocations or stacking faults emerge. On the basis of these experimental results, the formation mechanism of single bullets observed at Mizuho Station, Antarctica is inferred.

1. Introduction

The growth form and the growth mechanism of ice crystals have been studied by many authors (KOBAYASHI, 1961; GONDA, 1980; BECKMANN and LACMANN, 1982; KURODA and LACMANN, 1982; YAMASHITA and ASANO, 1984; GONDA and SEI, 1987, etc.), but the evaporation form and the evaporation mechanism of ice crystals have not ever been studied. On the other hand, snow crystals formed in natural clouds are probable to evaporate below the cloud base because below the cloud base, snow crystals are exposed under the condition of ice subsaturation. Accordingly, it is important to study not only the growth form but also the evaporation form of ice crystals in order to presume the formation condition of snow crystals observed on the earth. In addition, it is important to study the evaporation form as well as the growth form of ice crystals for understanding the formation mechanism of snow crystals observed in Antarctica where many of snow crystals may be precipitated at a humidity just above and just below ice saturation.

KIKUCHI (1968) inferred that a single bullet was formed by the separation of a combination of bullets during a free fall. Thereafter, single bullets were also observed by the other authors (SHIMIZU, 1963; KIKUCHI and YANAI, 1971; WADA and GONDA, 1985; IWAI, 1986).

The purpose of this paper is to study the evaporation form and the evaporation mechanism of dendritic ice crystals grown in air of 1.0×10^5 Pa and at water saturation and polyhedral ice crystals grown in air of 4.0×10 Pa and at relatively low supersaturation, and to presume experimentally the formation mechanism of single bullets observed at Mizuho Station, Antarctica (WADA and GONDA, 1985) in order to clarify KIKUCHI's hypothesis (1968), too.

2. Experimental

A cold chamber used for the growth and evaporation experiments of dendritic ice crystals growing in air of 1.0×10^5 Pa and at water saturation is described in a previous paper (GONDA and YAMAZAKI, 1982). Minute ice crystals were formed in air of 1.0×10^5 Pa and at -15°C , by supplying silver iodide smoke into the cold chamber. Only one of ice crystals nucleated in air was received on a cover glass previously cooled down to a desired temperature, and the ice crystal was grown at -15°C and water saturation. The dendritic ice crystal grown under the condition described here was evaporated at a subsaturation near ice saturation, and the evaporation form was observed using a differential interference microscope.

Next, a cold chamber used for the growth and evaporation experiments of polyhedral ice crystals in air of 4.0×10 Pa is described in a previous paper (GONDA and KOIKE, 1982). Polyhedral ice crystals were grown in air of 4.0×10 Pa at -7 , -15 and -30°C and relatively low supersaturation and then were evaporated at relatively low subsaturation. The evaporation form was observed using the same microscope as that described above.

The reason why the evaporation experiments of ice crystals were carried out in air of 1.0×10^5 and 4.0×10 Pa is to check the effects of the existence of air on the evaporation form and the evaporation mechanism of the ice crystals.

3. Experimental Results

3.1. Evaporation form of dendritic ice crystals in air of 1.0×10^5 Pa and at a subsaturation near ice saturation

Figure 1 shows a dendritic ice crystal with minute secondary branches growing in air of 1.0×10^5 Pa and at -15°C and water saturation (a–d) and then evaporating at a subsaturation near ice saturation at -15°C (e–h). As shown in the figure, in the evaporation stage, as the convex parts on the $\{0001\}$ face and minute secondary branches

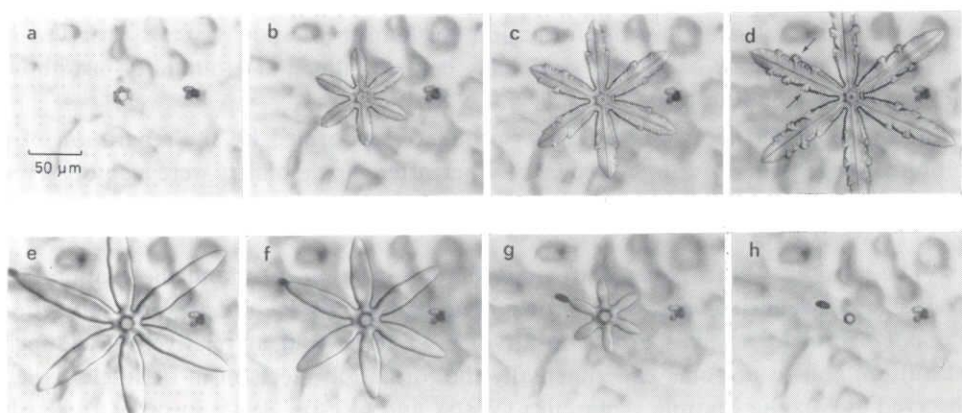


Fig. 1. Dendritic ice crystal growing in air of 1.0×10^5 Pa and at -15°C and water saturation (a–d) and then evaporating at a subsaturation near ice saturation (e–h). (a) 0, (b) 50, (c) 95, (d) 140 s; (e) 0, (f) 30, (g) 60, (h) 70 s.

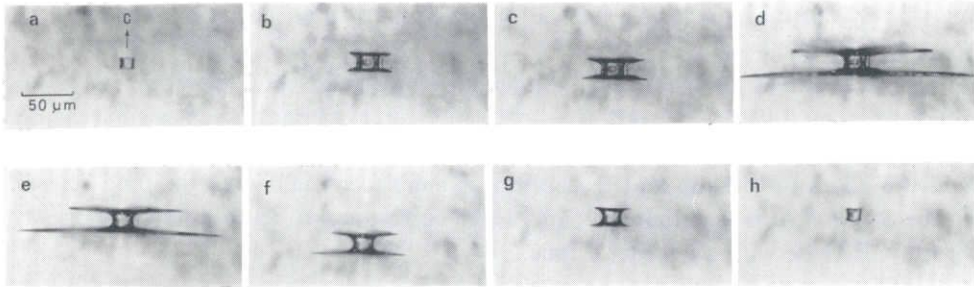


Fig. 2. Dendritic ice crystal growing in air of 1.0×10^5 Pa and at -15°C and water saturation (a–d) and then evaporating at a subsaturation near ice saturation (e–h). (a) 0, (b) 35, (c) 60, (d) 190 s; (e) 0, (f) 15, (g) 25, (h) 35 s.

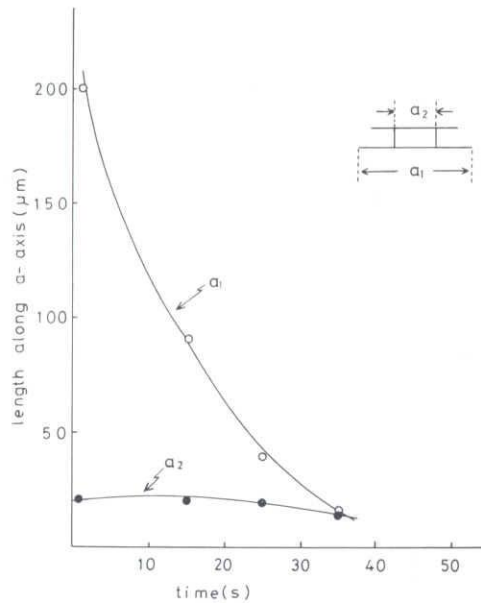


Fig. 3. Length along a -axis of a dendritic ice crystal grown in air of 1.0×10^5 Pa and -15°C and water saturation vs. time elapsed when the ice crystal evaporates.

(arrow \uparrow) preferentially evaporate, the ice crystal surface becomes smooth. After that, the top of primary branches evaporates with the lapse of time (f and g).

Figure 2 shows a dendritic ice crystal growing in air of 1.0×10^5 Pa and at -15°C and water saturation (a–d) and then evaporating at a subsaturation near ice saturation at -15°C (e–h), which was photographed from the direction along the b -axis. In the growth stage, it is seen that there are the convex parts on both the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces and under the condition of -15°C and water saturation, the crystal with dendritic plates on the top and the bottom of the columnar part finally grows. After that this crystal was evaporated at a subsaturation near ice saturation (e–h). As shown in the figure, the minute convex parts on the $\{10\bar{1}0\}$ face as well as those on the $\{0001\}$ face preferentially evaporate, and as a result, the ice crystal surface became

smooth (e). In the next stage, the top of the primary branches evaporates with the lapse of time (f and g).

Figure 3 shows an example of the length along a -axis of a dendritic ice crystal grown in air of 1.0×10^5 Pa and at -15°C and water saturation versus time elapsed when the ice crystal evaporates. In the evaporation stage, the columnar part (a) with dendritic plates on the top and the bottom is almost constant with the time elapsed. On the contrary, it is seen that the parts which correspond to the primary branches (a) abruptly decrease with the lapse of time.

3.2. Surface structure of polyhedral ice crystals evaporating in air of 4.0×10 Pa and at relatively low subsaturation

Dendritic ice crystals are formed when ice crystals grow in air of 1.0×10^5 Pa and at water saturation, under which the resistance of volume diffusion process of water molecules is very large. On the contrary, polyhedral ice crystals are formed when ice crystals grow in air of low pressure and at relatively low supersaturation, under which the resistance of volume diffusion of water molecules can be ignored.

Figure 4 shows the surface structure of the $\{0001\}$ face of a polyhedral ice crystal growing in air of 4.0×10 Pa at -30°C and 1.8% supersaturation (a and b) and then evaporating at 0.6% subsaturation (c-f). In Fig. 4 (b and d), the bold lines running obliquely from the top of the left to the bottom of the right are the video scanning lines. In the growth stage (a and b), it is seen that the growth steps move from the centers of screw dislocations (arrow \uparrow) emerging near the corner of the crystal to a center of the crystal. On the contrary, in the evaporation stage (c-f), it is seen that the evaporation steps advance from the centers of screw dislocations emerging

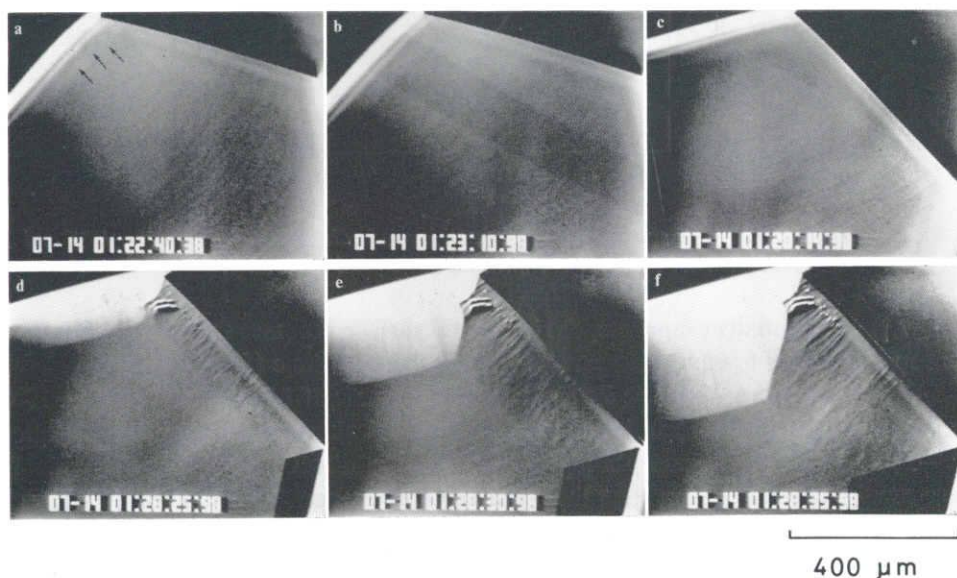


Fig. 4. Surface structure of the $\{0001\}$ face of a polyhedral ice crystal growing in air of 1.0×10 Pa at -30°C and 1.8% supersaturation (a, b) and then evaporating at 0.6% subsaturation (c-f). (a) 0, (b) 30 s; (c), 0, (d) 11, (e) 16, (f) 21 s.

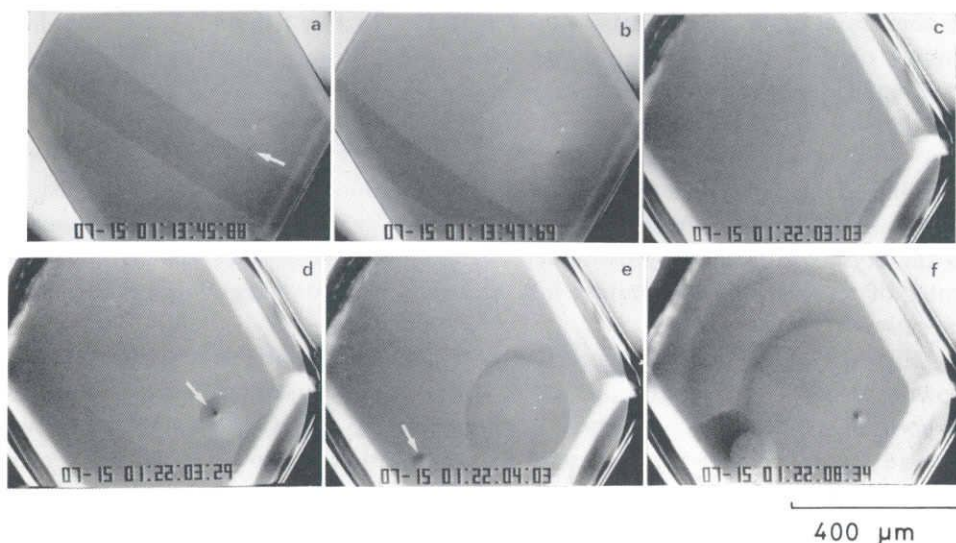


Fig. 5. Surface structure of the $\{0001\}$ face of a polyhedral ice crystal growing in air 1.0×10 Pa at -7°C and 2.0% supersaturation (a, b) and then evaporating at 6.0% subsaturation (c-f). (a) 0, (b) 2 s; (c) 0, (d) 0.5, (e) 1.0, (f) 4.5 s.

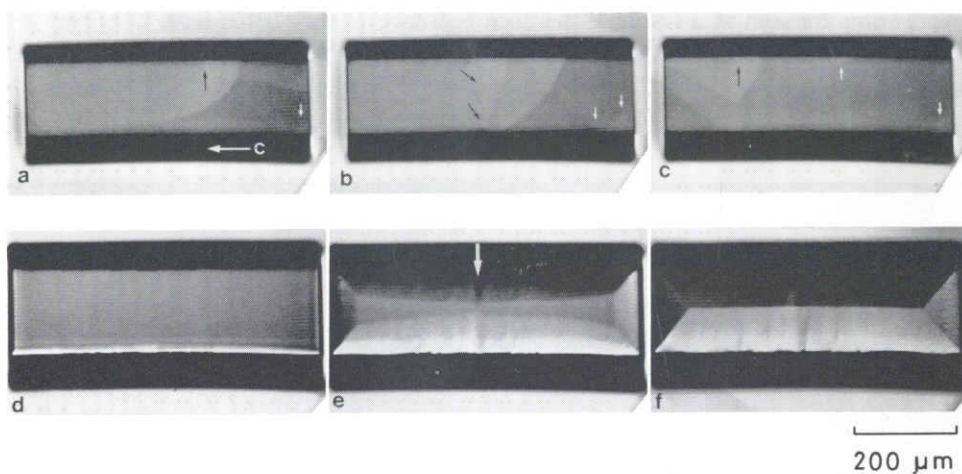


Fig. 6. Surface structure of the $\{10\bar{1}0\}$ face of a polyhedral ice crystal growing in air of 4.0×10 Pa at -15°C and 2.0 supersaturation (a-c) and then evaporating at a subsaturation near ice saturation (d-f). (a) 0, (b) 9, (c) 19 s; (d) 0, (e) 27, (f) 54 s.

near the corner of the crystal to a center of the crystal (c). In the next stage, the evaporation takes place as if we cut the $\{0001\}$ face at an angle because the evaporation preferentially occurs at the edges of the crystal with the lapse of time. It is considered that the streaks running from the crystal edges to a center of the crystal were formed by the impurities adsorbed on the crystal surface in the growth process.

Figure 5 shows the surface structure of the $\{0001\}$ face of a polyhedral ice crystal growing in air of 4.0×10 Pa at -7°C and 2.0% supersaturation (a and b) and then

evaporating at 6.0% subsaturation at -7°C (c-f). In Fig. 5 (a and b), the bold lines running obliquely from the top of the left to the bottom of the right are the video scanning lines. It can be understood from the growth hillock emerging on the $\{0001\}$ face that the source of growth steps is the screw dislocation emerging on the $\{0001\}$ face. In the case of evaporation stage (c-f), it is understood from the evaporation pits emerging on the $\{0001\}$ face that the source of the evaporation steps is the screw dislocation emerging on the $\{0001\}$ face. That is to say, when screw dislocations emerge on the crystal surface, the growth steps or the evaporation steps advance from the center of screw dislocations under low supersaturation or under low subsaturation, respectively.

Figure 6 shows the surface structure of the $\{10\bar{1}0\}$ face of a polyhedral ice crystal growing in air of 4.0×10 Pa at -15°C and 2.0% supersaturation (a-c) and then evaporating at a subsaturation near ice saturation at -15°C (d-f). In the growth stage (a-c), the boundary lines formed by the collision of growth steps which come from the opposite side are seen. In the evaporation stage (d-f), the evaporation preferentially occurs at the position where a stacking fault proposed by KOBAYASHI and OHTAKE (1974) emerges perpendicularly to the c -axis near the center of the $\{10\bar{1}0\}$ face in addition to the evaporation at the edges of the $\{10\bar{1}0\}$ face; at 27 min after the evaporation, the linear concave is observed near the center of the $\{10\bar{1}0\}$ face (arrow \uparrow in photo e). At 54 min after the evaporation (f), the ridges characteristic of the evaporation are seen as a result of the disappearance of the $\{10\bar{1}0\}$ face.

Figure 7 shows the surface structure of the $\{10\bar{1}0\}$ face of polyhedral ice crystal evaporating in air of 4.0×10 Pa at -7°C and a subsaturation near ice saturation

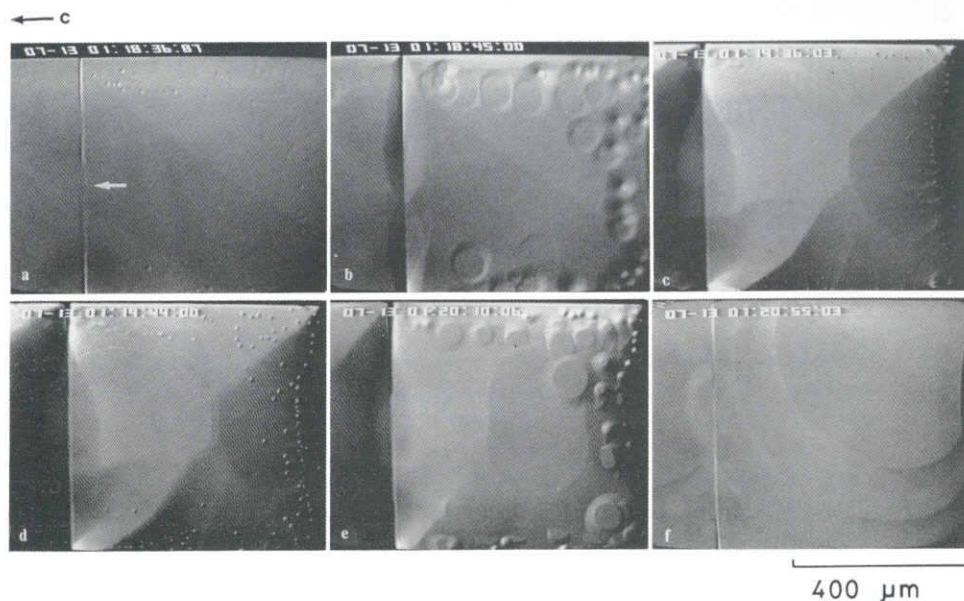


Fig. 7. Surface structure of the $\{10\bar{1}0\}$ face of a polyhedral ice crystal evaporating in air of 4.0×10 Pa at -7°C and a subsaturation near ice saturation (a, b) and then growing at a supersaturation near ice saturation (c-f). (a) 0, (b) 9 s; (c) 0, (d) 8, (e) 34, (f) 74 s.

(a and b) and then growing at a supersaturation near ice saturation at -7°C (c–f). In the evaporation stage, the evaporation preferentially occurs at the portions where a stacking fault running perpendicularly to the c -axis near the center of the $\{10\bar{1}0\}$ face and screw dislocations emerge. As a result, a linear concave formed by evaporation (arrow \uparrow) and many evaporation pits are seen. At 9 s after the evaporation (b), the advance of evaporation steps is seen. In the earlier growth stage (c), many growth hillocks are formed together with the traces of the ridges formed during the evaporation process. At 8 s after the transformation into the growth stage (d), the $\{10\bar{1}0\}$ face was formed on the ridges, and at the same time, the growth hillocks began to grow. At 34 s after the growth (e), the $\{10\bar{1}0\}$ face began to form by the sweeping of the growth steps. At 74 s after the growth (f), the $\{10\bar{1}0\}$ face is formed and it is seen that the growth steps come from the active screw dislocation emerging at the corner of the top of the right.

4. Discussion

It was found that the minute convex parts on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces and minute secondary branches of dendritic ice crystals grown in air of 1.0×10^5 Pa preferentially evaporated and then the top of the primary branches evaporated. This experimental fact can be explained by the reason described below. That is to say, the saturation vapor pressure over minute convex parts of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces and minute secondary branches is higher than that over plane surfaces in accordance with the curvature effect of the surface tension (Gibbs-Thomson's effect). Accordingly, the minute convex parts and the minute secondary branches of the dendritic ice crystal evaporate when the vapor pressure holds at a subsaturation near ice saturation.

In the next place, it was found that the evaporation of a polyhedral ice crystal grown in air of 4.0×10 Pa preferentially occurs in the portions where the screw dislocation and the stacking fault emerge. This is because the chemical potential of the portions where the screw dislocation and the stacking fault emerge is higher than that of the other portion. The reason why the evaporation experiments of ice crystals were carried out in air of 1.0×10^5 and 4.0×10 Pa is to check the effects of the existence

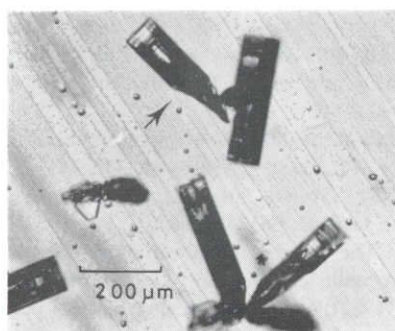


Fig. 8. Snow crystals observed at Mizuho Station, Antarctica on March 20, 1979 (WADA and GONDA, 1985).

of air on the evaporation form and the evaporation mechanism of the ice crystals.

Figure 8 shows an example of snow crystals observed at Mizuho Station, Antarctica on March 20, 1979 (WADA and GONDA, 1985). As shown in the figure, though the corners and edges of a single bullet are very sharp, the external form of its narrow part is considerably irregular. The former means that the single bullet was not formed by the evaporation of the combination of bullets because if the single bullet was exposed under a subsaturation over ice, whether its external form is deformed or its corners and edges evaporate and must be cut at an angle. On the other hand, the latter means that the single bullet was not exposed under a supersaturation over ice after the formation of the single bullet because if the single bullet was exposed under a supersaturation over ice, its irregular part grows and must become sharp. Accordingly, it is inferred that the single bullet observed at Mizuho Station was formed under ice saturation by the breaking of the combination of bullets due to the external force during a free fall.

5. Conclusions

The evaporation form and the evaporation mechanism of dendritic ice crystals growing in air of 1.0×10^5 Pa and polyhedral ice crystals growing in air of 4.0×10 Pa were studied. According to the experimental results, the formation mechanism of single bullets observed at Mizuho Station, Antarctica was inferred. The results obtained in this study are as follows.

- 1) The evaporation of dendritic ice crystals grown in air of 1.0×10^5 Pa preferentially occurs in the convex portions of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces and in the minute secondary branches, and then the top of primary branches evaporates.
- 2) The evaporation of polyhedral ice crystals grown in air of 4.0×10 Pa preferentially occurs in the portions where screw dislocations and stacking faults emerge, and then the corners and edges of the crystals evaporate.
- 3) It is inferred that the single bullets observed at Mizuho Station, Antarctica are formed not only by the evaporation of the combination of bullets but also by the breaking of the combination of bullets due to the external force during a free fall.

References

- BECKMANN, W. and LACMANN, R. (1982): Interface kinetics of the growth and evaporation of ice single crystals from the vapor phase. Measurements in a pure water vapour environment. *J. Cryst. Growth*, **58**, 433–442.
- GONDA, T. (1980): The influence of the diffusion of vapor and heat on the morphology of ice crystals grown from the vapor. *J. Cryst. Growth*, **49**, 173–181.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1982): Growth rates and growth forms of ice crystals grown from the vapor phase. *J. Cryst. Growth*, **56**, 259–264.
- GONDA, T. and SEI, T. (1987): The growth mechanism of ice crystals grown in air at a low pressure and their habit change with temperature. *J. Phys.*, **48**, 355–359.
- GONDA, T. and YAMAZAKI, T. (1982): Morphological stability of polyhedral ice crystals grown from the vapor phase. *J. Cryst. Growth*, **60**, 259–263.
- IWAI, K. (1986): Morphological features of combination of bullet-type snow crystals observed at Syowa Station, Antarctica. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **45**, 38–46.

- KIKUCHI, K. (1968): On snow crystals of bullet type. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **46**, 128–132.
- KIKUCHI, K. and YANAI, K. (1971): Observation on the shapes of snow crystals in the South Pole region in the summer. *Nankyoku Shiryô (Antarct. Rec.)*, **41**, 34–41.
- KOBAYASHI, T. (1961): The growth of snow crystals at low supersaturations. *Philos. Mag., Ser. 8*, **6**, 1363–1370.
- KOBAYASHI, T. and OHTAKE, T. (1974): Hexagonal twin prisms of ice. *J. Atmos. Sci.*, **31**, 1377–1383.
- KURODA, T. and LACMANN, R. (1982): Growth kinetics of ice from vapour phase and its growth forms. *J. Cryst. Growth*, **56**, 189–205.
- SHIMIZU, H. (1963): “Long prism” crystal observed in the precipitation in Antarctica. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **41**, 305–307.
- WADA, M. and GONDA, T. (1985): Snow crystals of hollow-prism type observed at Mizuho Station, Antarctica. *Nankyoku Shiryô (Antarct. Rec.)*, **86**, 1–8.
- YAMASHITA, A. and ASANO, A. (1984): Morphology of ice crystals grown from the vapour at temperatures between -4 and -1.5°C . *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **62**, 140–145.

(Received April 30, 1987; Revised manuscript received May 30, 1987)

THE GROWTH MECHANISM AND THE HABIT CHANGE OF ICE CRYSTALS GROWING FROM THE VAPOR PHASE

T. SEI

Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278, Japan

and

T. GONDA

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278, Japan

Received 29 November 1987; manuscript received in final form 7 November 1988

Polyhedral ice crystals are formed at a few % supersaturation in order to clarify experimentally the growth mechanism and the habit change of ice crystals growing in low air pressure at a temperature of 0 to -30°C . On the basis of the normal growth rates versus supersaturation, in situ observation of ice crystal surface and the advance rates of steps versus supersaturation, it is concluded that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grow by the vapor-quasi-liquid-solid (V-QL-S) mechanism at a temperature of 0 to -2°C , while they grow by the BCF mechanism at a temperature of -2 to -30°C . The habit change with temperature of ice crystals growing in low air pressure is explained by the temperature dependence of the condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces.

Reprinted from JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH

THE GROWTH MECHANISM AND THE HABIT CHANGE OF ICE CRYSTALS GROWING FROM THE VAPOR PHASE

T. SEI

Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278, Japan

and

T. GONDA

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278, Japan

Received 29 November 1987; manuscript received in final form 7 November 1988

Polyhedral ice crystals are formed at a few % supersaturation in order to clarify experimentally the growth mechanism and the habit change of ice crystals growing in low air pressure at a temperature of 0 to -30°C . On the basis of the normal growth rates versus supersaturation, in situ observation of ice crystal surface and the advance rates of steps versus supersaturation, it is concluded that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grow by the vapor–quasi-liquid–solid (V–QL–S) mechanism at a temperature of 0 to -2°C , while they grow by the BCF mechanism at a temperature of -2 to -30°C . The habit change with temperature of ice crystals growing in low air pressure is explained by the temperature dependence of the condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces.

1. Introduction

The growth of ice crystals from the vapor phase is one of the important problems of cloud physics, glaciology and crystal growth. The change in morphology of ice crystals growing in air of 1.0×10^5 Pa with temperature and supersaturation has been studied by Nakaya [1], Kobayashi [2], Hallett and Mason [3], etc. It is well known that the change in morphology of ice crystals growing in air and other gases depends also on the volume diffusion of water molecules towards the crystal surface and also on the transportation of the heat released by sublimation [4–6]. Therefore, ice crystals have been formed under conditions where the resistance of the volume diffusion of water molecules and the transportation of the latent heat of sublimation is ignored in order to study the habit change of ice crystals growing from the vapor phase [7–10].

Recently, Kuroda and Lacmann [11] and Kuroda [12] have theoretically interpreted the mechanism of the habit change with temperature of ice crystals growing in air of 1.0×10^5 Pa at water saturation, on the basis of the anisotropy of the growth mechanism of ice crystals and its temperature dependence. In these papers, the so-called vapor–quasi-liquid–solid (V–QL–S) mechanism has been proposed in order to interpret the habit of ice crystals growing at a temperature near the melting point. After that, the existence of a quasi-liquid layer has been confirmed by ellipsometry [13] and NMR [14] measurements. On the other hand, the off-faceted morphology of ice crystals growing from the vapor phase has been observed at a temperature near the melting point [9,15]. The purpose of this paper is to form polyhedral ice crystals under conditions where the resistance of the volume diffusion of water molecules and the

transportation of the latent heat of sublimation is ignored, and to clarify experimentally the growth mechanism and the habit change of ice crystals growing in low air pressure of 40 Pa at a temperature of 0 to -30°C .

2. Experimental

2.1. Growth chamber and temperature control system

Fig. 1 shows the experimental apparatus for in situ observation of ice crystals growing from the vapor phase. The surface temperature of a glass substrate (G) is kept at a desired temperature by controlling the electric current (2 to 5 A) which flows to the thermoelectric modules attached at the bottom surface of the chamber using a PID type temperature controller (V). A copper-constantan thermocouple as a sensor of the temperature controller is attached at the position between the bottom surface of the chamber and the upper surface of the thermoelectric modules. In this experiment, the temperature of the growth substrate (G) is held constant with an accuracy of 0.01°C .

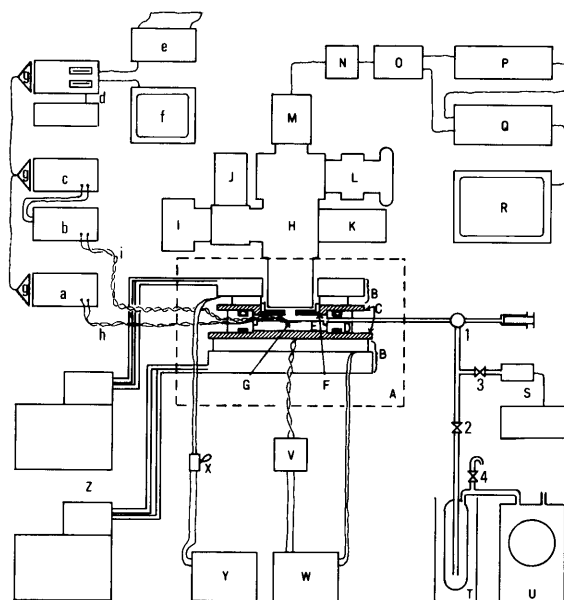


Fig. 1. Experimental apparatus for in situ observations of ice crystals growing from the vapor phase.

The temperature of the ice plate (F) for a water vapor supplier is controlled by adjusting finely an electric current which flows to the thermoelectric modules. The heat released from the thermoelectric modules is removed by circulating the isopropyl alcohol cooled at a desired temperature using the circulating refrigerators (Z).

The growth temperature is recorded through a digital thermometer (b). The analog output of the thermometer (b) is digitalized using a digital electronic voltmeter (c) and its values are recorded in a microcomputer (d) through a GP-IB (general purpose interface bus) interface unit (g). The temperature difference between the ice plate (F) for the water vapor supplier and the upper surface of the growth substrate (G) is digitalized using a digital electronic voltmeter (a) and recorded in the microcomputer (d) through the GP-IB interface unit (g). The thermocouples (h, i) are made of 0.1 mm copper-constantan wires and the growth temperature and the temperature difference between the water vapor supplier and the growth substrate are measured with accuracy of 0.01°C .

The growth temperature, the temperature difference, etc are recorded using a microcomputer (d) with the method described below.

(1) The time sequence of the growth temperature, the temperature difference and the supersaturation are recorded using a CRT monitor (f). The experimental data are printed out using an impact dot matrix printer (e) when the experiments are finished.

(2) When a key of the keyboard is pushed, the growth time, the growth temperature and the temperature difference are recorded in a floppy disk and printed out by a printer (e).

2.2. Vacuum system

A rotary vacuum pump (U) is connected to the growth chamber in order to evacuate the air in the growth chamber. The air pressure in the chamber is measured using a Pirani vacuum gauge (S). In order to avoid the inflow of impurities into the chamber, a cooling coil tube (T) is inserted between a rotary vacuum pump (U) and the growth chamber. A three-way vacuum cock (1) is opened when silver iodide smoke is supplied or the air in

the chamber is evacuated. A cock (2) is closed when an ice crystal grows at a desired growth condition.

2.3. Optical system

In the present experiment, a reflex-type differential interference microscope (H) was used to observe the surface structure of ice crystals growing on the growth substrate (G). We must minimize the light which reflects at the positions except for the ice crystal surface in order to increase the detection sensitivity of the microtopography on the ice crystal surface. Therefore, a glass window of 0.2 mm in thickness is coated with a nonreflection film and the under-surface of the substrate glass of 0.2 mm in thickness is blackened with black oily ink.

As the reflection factor of light on the ice crystal surface is comparatively small, a 50 W halogen lamp is used to detect the microtopography of the ice crystal surface. A green interference filter and a heat insulating filter are also inserted into the optical path in order to increase

the resolving power of crystal images and to decrease the heating of ice crystals by the irradiation of the light. In this experiment, a 2/3 inch TV camera (M) with high resolving power (above 650 lines in horizontal resolution) and high sensitivity (0.3 lux in minimum intensity) is used. A VHS-type video tape recorder (P) or a U-matic video tape recorder (Q) through a video timer (N) is used to detect the crystal images.

3. Experimental results

3.1. The habit change of ice crystals with temperature

Ice crystals were grown on a glass substrate of 0.2 mm in thickness in low air pressure of 40 Pa at a temperature of 0 to -30°C . The reason why the ice crystals were grown in low air pressure of 40 Pa is that under this air pressure, the resistance of the volume diffusion of water molecules can be ignored. Under these growth conditions, where the resistance of the transportation of the latent heat

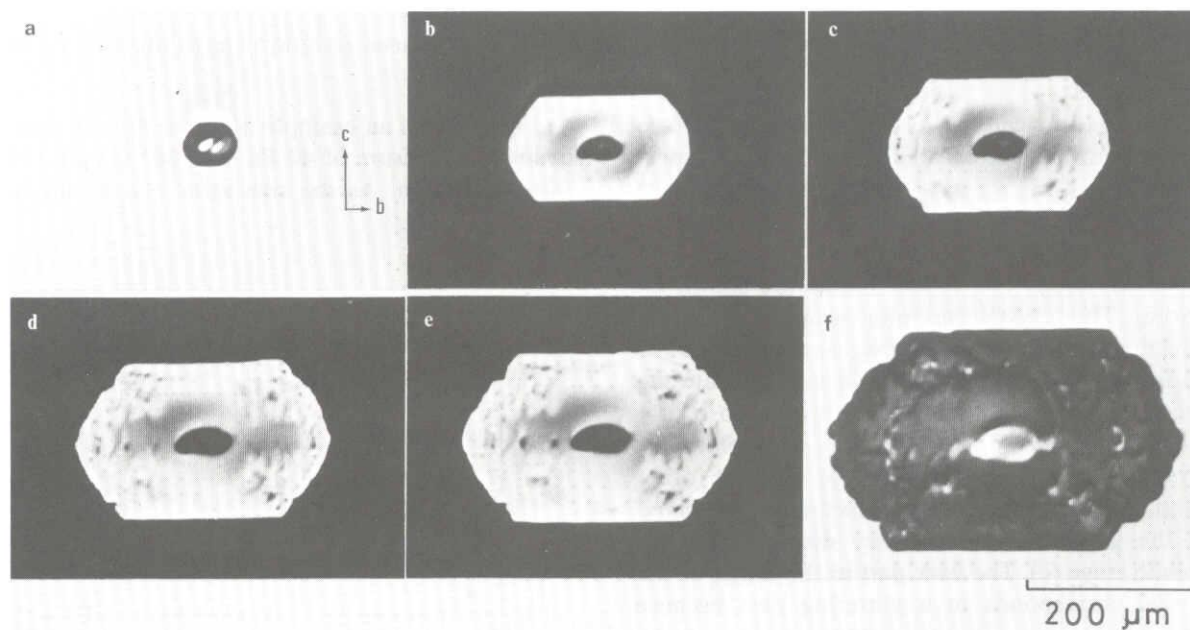


Fig. 2. Ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at -0.7°C and at 1.7% supersaturation: (a) 0, (b) 6.4, (c) 7.1, (d) 7.4, (e) 7.6 and (f) 8.7 min.

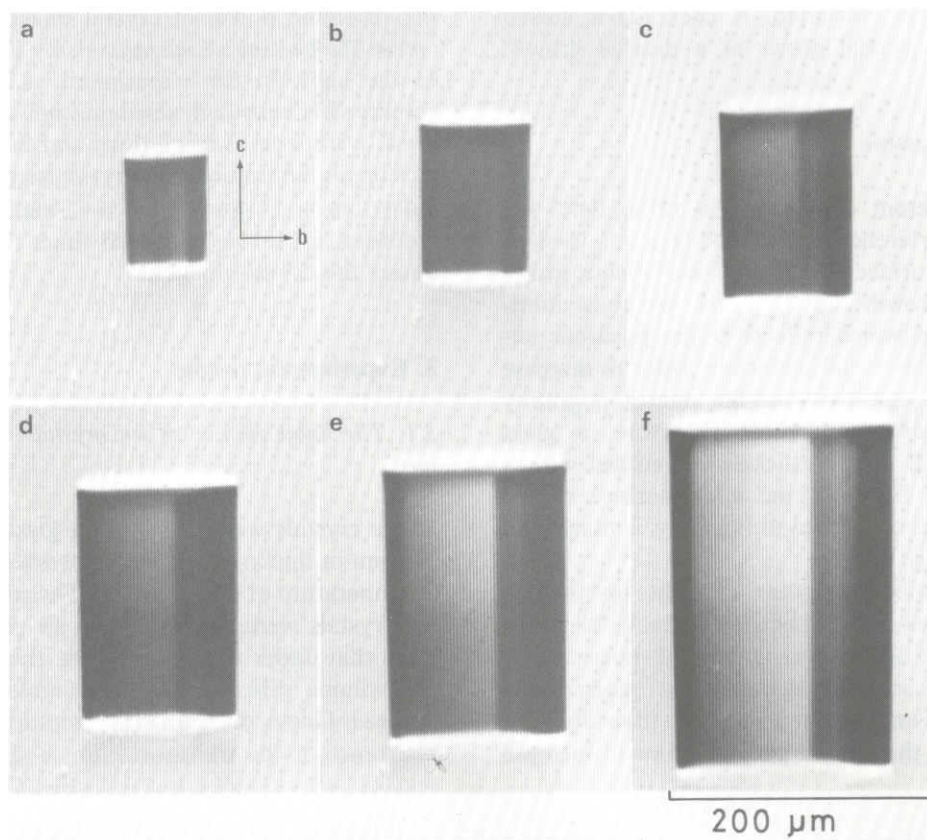


Fig. 3. Ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at -30°C and at 2.7% supersaturation: (a) 0, (b) 31, (c) 60, (d) 90, (e) 120 and (f) 181 s.

of sublimation can be also ignored, the surface supersaturation becomes equal to the bulk supersaturation.

Fig. 2 shows an example of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at -0.7°C and 1.7% supersaturation. The c - and b -axes are shown by arrows. This crystal was photographed from the direction of the a -axis. Photos a and f indicate the positive pictures, while photos b to e indicate the negative pictures. It is known from photo b that the ice crystal at -0.7°C grows as a plate-like crystal with smooth $\{0001\}$ face. On the other hand, although the $\{10\bar{1}0\}$ facets are also observed in the growth stage (b), they disappear in the growth stage (c). The dark part in the center of the crystal corresponds to a glittering part because photos b to e are negative pictures. As seen in the figure, an ice crystal growing at -0.7°C grows as a plate-like crystal.

Fig. 3 shows an example of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at -30°C and 2.7% supersaturation. As the size ratio c/a of the ice

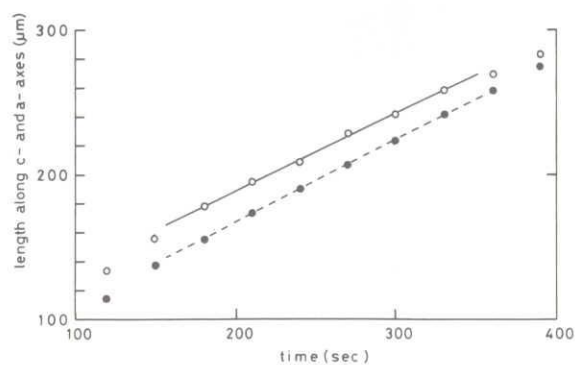


Fig. 4. Length along the c - and a -axes of an ice crystal grown at -30°C and at 2.7% supersaturation versus the time elapsed.

crystal grown at -30°C is 1.4, this crystal is a columnar crystal. The habit change of an ice crystal growing in low air pressure at relatively low supersaturation with temperature is described in detail in a previous paper [16].

Fig. 4 shows the length along the c - and a -axes of an ice crystal grown at -30°C and 2.7% supersaturation versus the time elapsed. Solid and open circles show the experimental values of the length along c - and a -axes of the ice crystal, respectively. For example, the growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the ice crystal were calculated from this figure using the method of least squares. That is to say, the growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces can be obtained as the gradient of straight lines in this figure. The growth rates of only one ice crystal versus supersaturation were measured at various constant supersaturations by repeating many times the growth and the evaporation of the same ice crystal.

3.2. Normal growth rates of an ice crystal versus supersaturation

The normal growth rates of an ice crystal were measured as a function of supersaturation in order

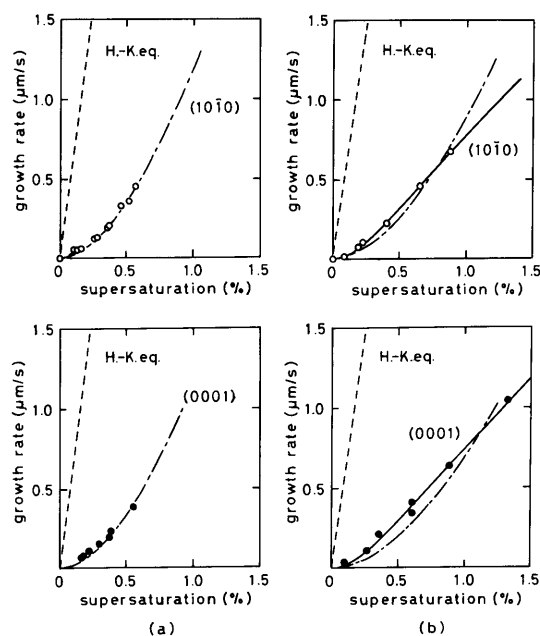


Fig. 5. Normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at (a) -1.0°C and (b) -1.9°C versus supersaturation.

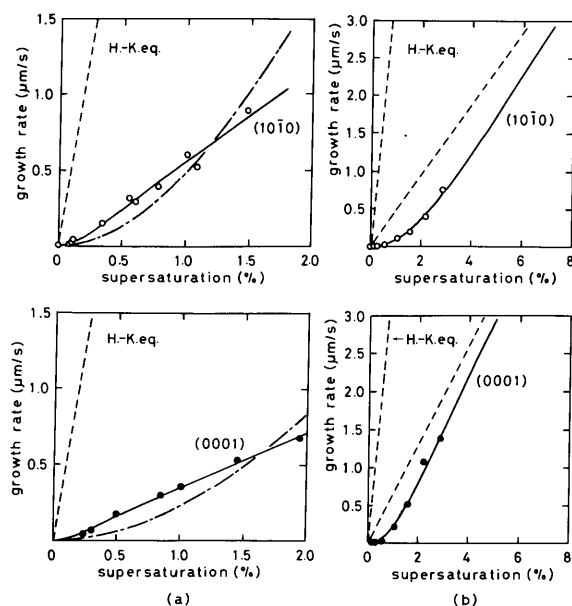


Fig. 6. Normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at (a) -3.1°C and (b) -7°C versus supersaturation.

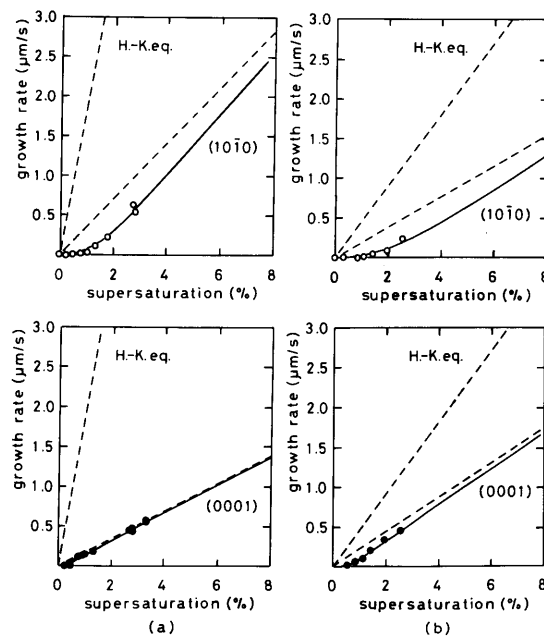


Fig. 7. Normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at (a) -15°C and (b) -30°C versus supersaturation.

Table 1

Experimental values of the condensation coefficient α_1 , the critical supersaturation σ_1 , the evaporation energy W of a water molecule, the specific energy of a step at the vapor/ice interface, γ , and at the quasi-liquid/ice interface, γ_{ql} , the self-diffusion constant of water molecules in the quasi-liquid layer, D_{ql} , and the mean migration distance of water molecules on the ice crystal surface, x_s

Temperature (°C)		Present experiments						Theory [11,18]				Other experiments	
		-1.0	-1.9	-3.1	-7	-15	-30	-4	-7	-15	-30	-1.5 [14]	-7 to -15 [8]
α_1	{0001}		0.14	0.07	0.17	0.14	0.39						0.14
	{10 $\bar{1}$ 0}		0.14	0.11	0.13	0.16	0.32						0.14
σ_1 (%)	{0001}		0.56	0.35	2.5	0.5	1.7						
	{10 $\bar{1}$ 0}		0.50	0.38	2.2	1.8	2.7						
W ($\times 10^{-13}$ erg/molecule)	{0001}				6.4	6.5	6.3			8.5			
	{10 $\bar{1}$ 0}				6.5	6.5	6.3			8.5			
γ ($\times 10^{-14}$ erg/molecule)	{0001}				1.5	1.6	1.4			6.10			
	{10 $\bar{1}$ 0}				0.98	2.2	0.47			5.76			
γ_{ql} ($\times 10^{-16}$ erg/molecule)	{0001}	1.2						26					
	{10 $\bar{1}$ 0}	1.1	1.6					18					
D_{ql} ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)	{0001}	6.6										0.308	
	{10 $\bar{1}$ 0}	5.0	3.4									0.308	
x_s ($\times 10^{-5}$ cm)	{0001}				0.5	3	0.7		2.1	2.5	3.7		
	{10 $\bar{1}$ 0}				0.4	1	0.2		2.1	2.5	3.7		

to study the growth mechanism of the ice crystal growing in low air pressure at various constant temperatures.

Fig. 5 shows the normal growth rates of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at (a) -1.0°C and (b) -1.9°C versus supersaturation. The dotted lines represented by the Hertz–Knudsen equation, the solid curves and the alternate long- and short-dash curves show the theoretical curves of the Hertz–Knudsen equation which gives the maximum growth rates, the BCF mechanism [17] and the V–QL–S mechanism [18], which shows the growth mechanism of ice crystal covered with a quasi-liquid layer where screw dislocations outcrop on the quasi-liquid/ice interface. The solid and open circles show the experimental values of the normal growth rates of the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of an ice crystal, respectively.

The growth rates of only one ice crystal grown at various constant supersaturations were measured by repeating many times the growth and the evaporation of the same ice crystal. Here, the surface supersaturation is corrected by measuring the evaporation point of an ice crystal at every

measurement. Therefore, a very low dispersion in the normal growth rates was achieved.

From a comparison of the experimental values and the theoretical curves, it is understood that the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of an ice crystal grown at -1.0°C grow by the V–QL–S mechanism. On the other hand, it is understood that the {0001} face of an ice crystal grown at -1.9°C grows by the BCF mechanism, while whether the {10 $\bar{1}$ 0} face of the ice crystal grows by the BCF mechanism or the V–QL–S mechanism is not determined from only fig. 5.

Fig. 6 shows the normal growth rates of the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at (a) -3.1°C and (b) -7°C versus supersaturation. In the figure, the dotted lines represented by the Hertz–Knudsen equation, the solid curves and the alternate long- and short-dash curves show the theoretical ones of the Hertz–Knudsen equation, the BCF mechanism and the V–QL–S mechanism, respectively. The other dotted lines show the asymptotes of the BCF curves. The solid and open circles show the experimental values of the normal growth rates of

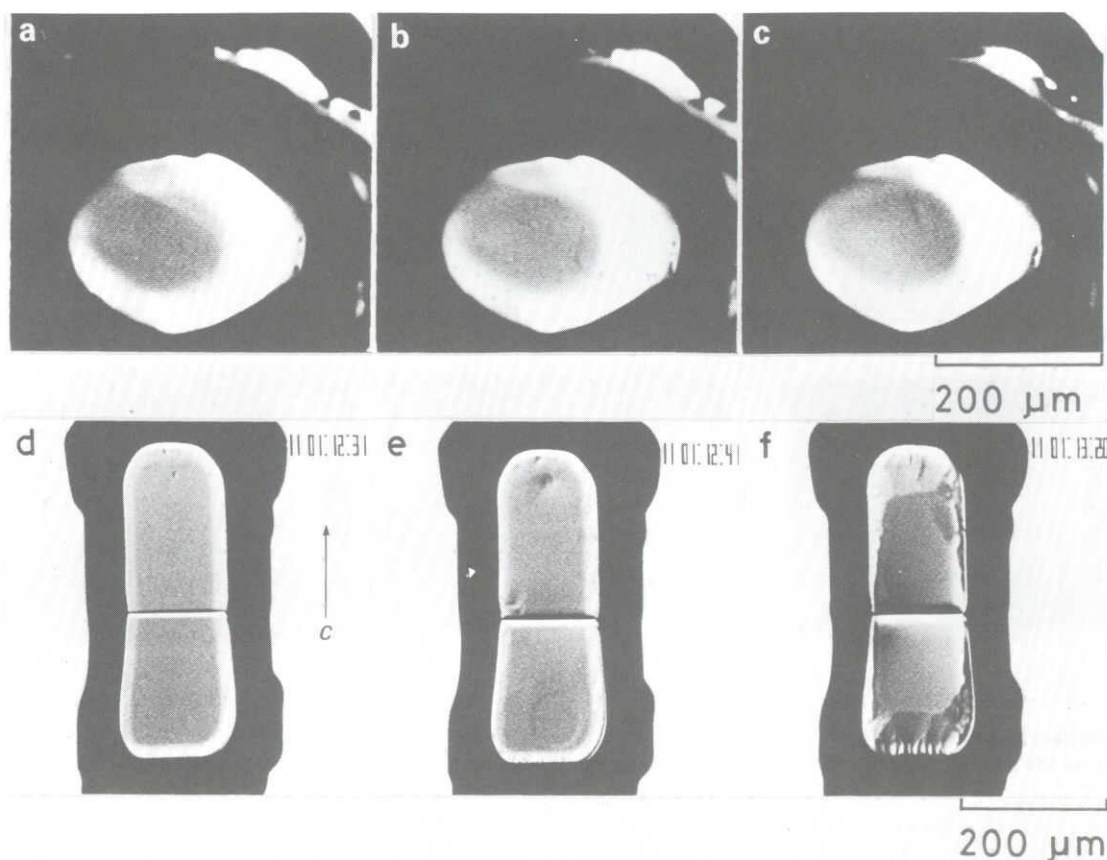


Fig. 8. Surface structure of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals evaporating in low air pressure of 40 Pa at -1.0 and -1.4°C , respectively. Photos (a), (b) and (c) are the evaporation process at 0.2% subsaturation; photos (d), (e) and (f) are the evaporation process at a subsaturation near ice saturation: (a) 0, (b) 18 and (c) 60 s; (d) 0, (e) 10 and (f) 49 s.

the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively. As shown in the figures, it is seen that the experimental values of the normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown at -3.1 and -7°C coincide with the BCF theoretical curves, respectively.

Fig. 7 shows the normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown in low air pressure of 40 Pa at (a) -15°C and (b) -30°C versus supersaturation. The dotted lines represented by the Hertz–Knudsen equation, the solid curves and the other dotted lines show the theories of the Hertz–Knudsen equation, the BCF mechanism and the asymptotes of the BCF curves, respectively. The solid and open circles are the experimental values of the normal growth rates of

the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively. As shown in the figures, it is seen that the experimental values of the normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal grown at -15 and -30°C coincide with the BCF theoretical curves, respectively.

Table 1 shows the experimental values of the condensation coefficient α_1 , which means the adsorption probability of water molecules from the vapor phase on an ice crystal surface, the critical supersaturation σ_1 , where the normal growth rate versus supersaturation relation is transformed from quadratic to linear, the evaporation energy of a water molecule, W , the specific energy of a step at vapor/ice interface, γ , and at quasi-liquid/ice interface, γ_{ql} , the self-diffusion constant of water

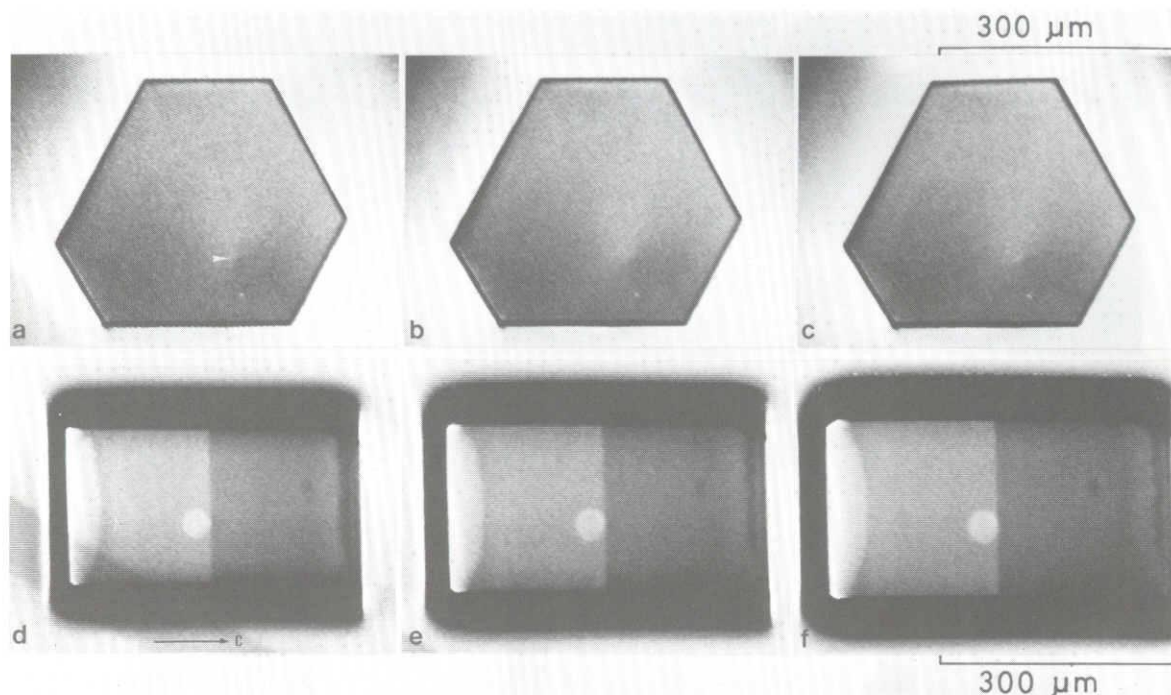


Fig. 9. Surface structure of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in low air pressure of 40 Pa at -30°C . Photos (a), (b) and (c) are the growth process at 2.5% supersaturation; photos (d), (e) and (f) are the growth process at 2.0% supersaturation; the arrow shows the direction of the c -axis: (a) 0, (b) 2 and (c) 19 s; (d) 0, (e) 90 and (f) 180 s.

molecules in quasi-liquid layer, D_{ql} , and the mean migration distance of water molecules on ice crystal surface, x_s . For the sake of the comparison, the theoretical values [11,18] of W , γ , γ_{ql} and x_s are also shown together with the measurement under pure water vapor conditions [8] and the NMR measurement [14]. Here, the intervals of confidence for α_1 , σ_1 and W are two digits before

and after the decimal point and those for γ , γ_{ql} , D_{ql} and x_s are one digit before and after the decimal point. It is understood from the table that the experimental values of W and γ agree approximately with the theoretical ones. On the other hand, it is understood that the experimental values of γ_{ql} are smaller by an order of magnitude than the theoretical ones, while the values of D_{ql} are

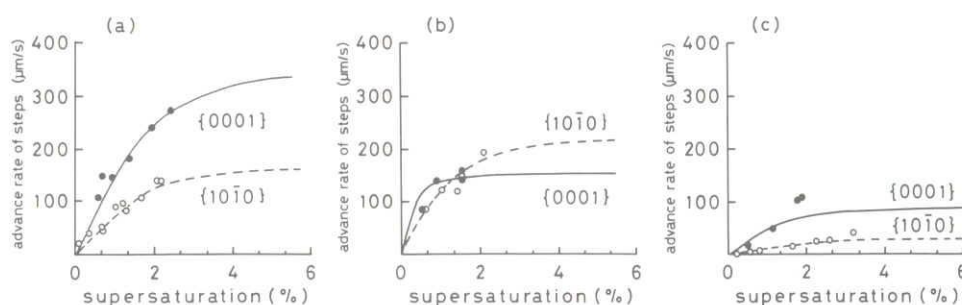


Fig. 10. Advance rates of steps on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in low air pressure of 40 Pa at (a) -7°C , (b) -15°C and (c) -30°C versus supersaturation, respectively. The solid and open circles show the experimental values of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively.

larger by an order of magnitude than the value of the NMR measurement. The explanation of α_1 is described in a later section.

3.3. In situ observation of ice crystal surface

In order to clarify the growth mechanism of ice crystals growing in low air pressure at a temperature of 0 to -30°C , the experimental values of the normal growth rates of an ice crystal versus supersaturation were compared with various growth theories. As the growth mechanism of ice crystals depends on their surface microstructure, in situ observation of their surface structure must be done.

Fig. 8 shows the surface structure of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal evaporating in low air pressure of 40 Pa at -1.0 and -1.4°C , respectively. Photos a to c show the evaporation process at 0.2% subsaturation. When we carefully observe the crystal surface, the evaporation pits are observed on the $\{0001\}$ facet. On the other hand, photos d to f show the $\{10\bar{1}0\}$ faces of an ice crystal evaporating at a subsaturation near ice saturation. A v-shaped evaporation groove running vertically to the c -axis may be concerned with a stacking fault outcropping on the $\{10\bar{1}0\}$ facet. Many evaporation pits are seen near the edges of the $\{10\bar{1}0\}$ facet with further evaporation.

On the basis of many in situ observations of the surface structure of ice crystals growing and then evaporating under low air pressure, it is understood that the evaporation preferentially occurs at the positions where a stacking fault or dislocations with screw component outcrop, and in the growth stage, they act as the center of growth. That is to say, a one-to-one correspondence was experimentally found between the growth hillocks formed on the growing ice crystal surface and the evaporation pits in the evaporation stage [19].

Fig. 9 shows the surface structure of an ice crystal growing at -30°C . Photos a to c show the surface structure of the $\{0001\}$ face. The dislocation density at -30°C is smaller than that of -15°C . In these photographs, there is only one growth hillock (arrow \uparrow). On the other hand, photos d to f show the surface structure of the

$\{10\bar{1}0\}$ face. A white spot in the center of the $\{10\bar{1}0\}$ face is the air cavity formed between the ice crystal and the growth substrate in the early growth stage. The black spot which exists at the right hand side of the $\{10\bar{1}0\}$ face may be dust adhered on the lens of the microscope. The video scanning lines are also seen obliquely at the bottom of the left. In these photographs, no growth hillock is observed on the $\{10\bar{1}0\}$ face, but a small-angle boundary is observed in the center of the $\{10\bar{1}0\}$ face. It was confirmed by many surface observations that some dislocations with screw component existed at the position where the small-angle boundary outcropped.

3.4. Advance rates of steps versus supersaturation

In order to determine the growth mechanism of polyhedral ice crystals grown in low air pressure, the advance rates of steps versus supersaturation were measured together with the normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces versus supersaturation and in situ observation of ice crystal surface.

Fig. 10 shows the advance rates of steps on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown at (a) -7°C , (b) -15°C and (c) -30°C versus supersaturation. In this figure, the solid and open circles show the experimental values of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively. The solid and dotted curves show the BCF theoretical ones of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively, which were calculated using the critical supersaturation σ_1 and evaporation energy W (table 1). Here, the mean migration distances x_s of admolecules on the ice crystal surface were chosen so as to fit the experimental values at a supersaturation below σ_1 . It is understood that the experimental values of the advance rates of steps on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces agree approximately with the BCF theoretical curves at each temperature and at a supersaturation below σ_1 .

4. Discussion

The normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces versus supersaturation and in situ

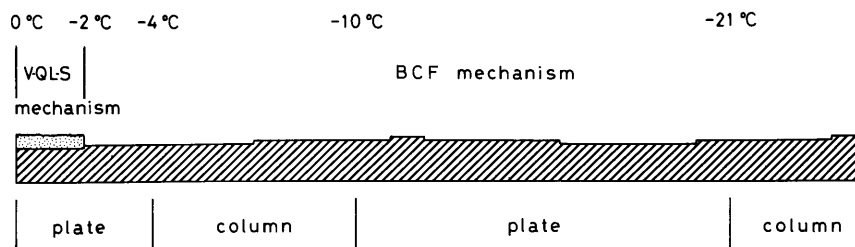


Fig. 11. Growth mechanism and the habit change of polyhedral ice crystals growing in low air pressure at a few % supersaturation with temperature.

observation of the ice crystal surface and the advance rates of steps versus supersaturation of ice crystals grown in low air pressure of 40 Pa at a temperature of 0 to -30°C and at a few % supersaturation were measured in order to clarify the growth mechanism and the mechanism of the habit change of polyhedral ice crystals with temperature.

The growth mechanism and the habit change with temperature of polyhedral ice crystals growing in low air pressure of 40 Pa at a few % supersaturation are summarized in fig. 11. As shown in the figure, the limiting habit of the ice crystals changes with decreasing temperature as follows: the hexagonal plate grows at a temperature of 0 to -4°C , the hexagonal column grows at -4 to -10°C , the hexagonal plate grows again at -10 to -21°C and the hexagonal column grows at a temperature below -21°C . On the other hand, the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals growing at a temperature of 0 to -2°C grow by the V-QL-S mechanism [18], and those at a temperature of -2 to -30°C grow by the BCF mechanism [17]. The growth mechanism of ice crystals grown at a temperature of 0 to -2°C , which was determined in the present study, coincides with that proposed by Furukawa et al. [13].

In order to clarify the mechanism of the habit change of ice crystals with temperature, we must study the surface kinetics of water molecules on ice crystal surface in molecular level. As for the first step, the condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, which represents the adsorption probability of water molecules from the vapor phase on ice crystal surface is shown in fig. 12 as a function of temperature. As shown in

the figure, the condensation coefficient α_1 of the $\{10\bar{1}0\}$ face decreases monotonously with decreasing temperature in the temperature range of 0 to -3°C , but increases monotonously with decreasing temperature in the temperature range of -3 to -30°C . On the other hand, the condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ face repeats the rise and fall with decreasing temperature. As a result, in the temperature range of 0 to -4°C , the hexagonal plate grows because $\alpha_{1\{10\bar{1}0\}} > \alpha_{1\{0001\}}$; in the temperature range of -4 to -10°C , the hexagonal column grows because $\alpha_{1\{0001\}} > \alpha_{1\{10\bar{1}0\}}$; in the temperature range of -10 to -21°C , the hexagonal plate grows because $\alpha_{1\{10\bar{1}0\}} > \alpha_{1\{0001\}}$ and at a temperature below -21°C , the hexagonal column grows because $\alpha_{1\{0001\}} > \alpha_{1\{10\bar{1}0\}}$.

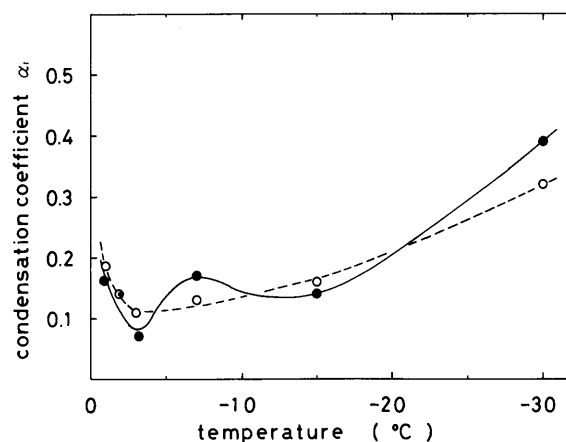


Fig. 12. Condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of polyhedral ice crystals as a function of temperature. The solid and open circles show the values of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively.

As for the second step, as the condensation coefficient α_1 depends on the surface microstructure of growing ice crystal, for example, we must measure the slope of the growth hillocks which are formed on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces as a function of temperature and supersaturation. If these measurements are carried out, the temperature dependence of the habit change of ice crystals growing from the vapor phase will be explained more clearly.

5. Conclusions

The normal growth rates of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces versus supersaturation, in situ observation of ice crystal surface and advance rates of steps on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces versus supersaturation were measured in order to clarify the growth mechanism and the temperature dependence of the habit change of ice crystals growing in low air pressure of 40 Pa at a few % supersaturation. The results obtained by the present experiments are as follows.

- (1) The limiting habit of polyhedral ice crystals growing in low air pressure of 40 Pa at a few % supersaturation changes repeatedly with decreasing temperature, such as hexagonal plate \rightarrow hexagonal column \rightarrow hexagonal plate \rightarrow hexagonal column.
- (2) Ice crystals grown under the conditions described above grow by the V-QL-S mechanism at a temperature of 0 to -2°C , but grow by the BCF mechanism at a temperature of -2 to -30°C .
- (3) The habit change of polyhedral ice crystals growing in low air pressure at a few % supersaturation with temperature can be explained by

the temperature dependence of the condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces.

Acknowledgement

On writing this paper, the authors wish to express deep thanks to Professor T. Kuroda of the Hokkaido University for the quotation of his paper [18] and useful suggestions and discussions.

References

- [1] U. Nakaya, *Snow Crystals* (Harvard Univ. Press, Cambridge, MA, 1954).
- [2] T. Kobayashi, *Phil. Mag.* 6 (1961) 1363.
- [3] J. Hallett and B.J. Mason, *Proc. Roy. Soc. (London)* A247 (1958) 440.
- [4] T. Gonda, *J. Meteorol. Soc. Japan* 54 (1976) 233.
- [5] T. Gonda, *J. Crystal Growth* 49 (1980) 173.
- [6] T. Gonda and H. Gomi, *Ann. Glaciol.* 6 (1985) 222.
- [7] D. Lamb and D. Scott, *J. Crystal Growth* 12 (1972) 21.
- [8] W. Beckmann and R. Lacmann, *J. Crystal Growth* 58 (1982) 433.
- [9] D. Nenow and V. Stoyanova, *J. Crystal Growth* 46 (1979) 779.
- [10] T. Gonda and T. Sei, *J. Physique* 48 (1987) 355.
- [11] T. Kuroda and R. Lacmann, *J. Crystal Growth* 56 (1982) 189.
- [12] T. Kuroda, *J. Meteorol. Soc. Japan* 60 (1982) 520.
- [13] Y. Furukawa, M. Yamamoto and T. Kuroda, *J. Crystal Growth* 82 (1987) 665.
- [14] Y. Mizuno and N. Hanafusa, *J. Physique* 48 (1987) 511.
- [15] A. Yamashita and A. Asano, *J. Meteorol. Soc. Japan* 62 (1984) 140.
- [16] T. Gonda and T. Sei, *Morphology and Growth Units of Crystals* (Terra, Tokyo, 1988).
- [17] W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* A243 (1951) 299.
- [18] T. Kuroda and R. Lacmann, *J. Crystal Growth*, to be published.
- [19] T. Gonda and T. Sei, in: *Proc. NIPR Symp. on Polar Meteorology and Glaciology*, 1987, No. 1, p. 113.

HABIT OF ICE CRYSTALS GROWN IN AIR AT A LOW PRESSURE

T. GONDA and T. SEI

*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
Noda, Chiba 278, Japan*

Abstract. Polyhedral ice crystals were grown in air at 0.3 Torr at -7 , -15 and -30°C and various constant supersaturations and their habit change was investigated. Under supersaturation $\sigma < 2\%$, the habit of polyhedral ice crystals grown in air at low pressure depends on crystal size, but under $8.5\% > \sigma > 2\%$, it does not depend on crystal size. At each temperature, the habit of polyhedral ice crystals grown in air at low pressure depends on supersaturation. Under supersaturation $\sigma < 2\%$, the habit of polyhedral ice crystals does not depend on temperature, but under $8.5\% > \sigma > 3.0\%$, it depends on temperature.

1. Introduction

The growth forms of snow crystals growing in air at 760 Torr (1 atm) becomes morphologically unstable except for the crystals growing at low supersaturation. It has been shown that the habit of snow crystals growing in air at 760 Torr depends on temperature and their morphological instability depends on supersaturation (KOBAYASHI, 1961). Thereafter it has been shown that the habit and the morphological instability of ice crystals growing in air and other gases depend not only on temperature and supersaturation but also on air pressure and crystal size (ISONO *et al.*, 1957; GONDA and KOMABAYASHI, 1970, 1971; GONDA, 1976, 1977, 1980). Then, the effects of gas pressure and crystal size on the habit and the morphological instability of ice crystals have been studied in detail (GONDA and NAMBA, 1981; NAMBA and GONDA, 1985). Moreover, it has been found that the size ratio c/a of skeletal ice crystals growing in air and helium gas depends also on supersaturation (GONDA and KOIKE, 1982a; NAMBA and GONDA, 1985).

From a series of these studies, it has been found that the volume diffusion process of water molecules towards the crystal surfaces plays an important role in the growth forms of skeletal ice crystals growing in air and other gases

above and below 760 Torr and the anisotropy of the surface instability of the crystals exerts a large influence on the change in growth forms of ice crystals. On the other hand, the theoretical studies of the temperature dependence of the habit of ice crystals grown in air at 760 Torr have been presented by KURODA and LACMANN (1982) and KURODA (1982), but the experimental verification of the theory has not been performed except for experiments at -30 and -35°C (GONDA and KOIKE, 1982b).

Next, polyhedral ice crystals always grow in air at low pressure where the resistance of volume diffusion process of water molecules is ignored (LAMB and SCOTT, 1972; BECMANN and LACMANN, 1982). The systematic study of the habit change of polyhedral ice crystals under low air pressure has not ever been performed, but, it was recently found that the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure depended also on supersaturation (GONDA and KOIKE, 1983; GONDA *et al.*, 1984).

The purpose of this paper is to find the factors which control the habit change of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure where the resistance of volume diffusion process of water molecules is ignored and to study the mechanism of habit change of polyhedral ice crystals.

2. *Experimental*

A growth chamber and the method of measurements are described in detail in a previous paper (GONDA and KOIKE, 1982b). The indispensable experimental conditions in the formation of polyhedral ice crystals are as follows. The first is to lower the partial pressure of air in the growth chamber in order to reduce the resistance of volume diffusion process of water molecules. In the case of present experiments, the partial pressure of air is 0.3 Torr.

The second is to keep growth temperature and bulk supersaturation at the desired values. In order to release the latent heat of sublimation quickly, a circular cover glass of about 0.2 mm in thickness was contacted with a copper substrate and ice crystals were grown on the glass. The temperature difference between an ice plate for supplying water vapor and the growth substrate was measured by coupling a digital multimeter to a personal computer through a GP-IP adapter unit. The accuracy of measurements was $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$. The distance between the ice plate and the growth substrate is 3 mm and the inner walls of the growth chamber are completely covered by the thermal insulator.

The third is to use a microscope which can measure the surface microtopography of polyhedral ice crystals. In this study, a reflecting differential interference microscope was used. In order to clear the picture images of the crystals, the nonreflecting film is coated on an observation window of about 0.2 mm in thickness and moreover, the bottom surface of the substrate glass is blackened with black oily ink. Ice crystals and their surface

microtopography were recorded in the video tapes using a TV camera with high sensitivity and high resolution.

3. Results

Ice crystals were grown at -7 , -15 and -30°C in air at 0.3 Torr where the resistance of volume diffusion process of water molecules is ignored. Figure 1 shows an example of polyhedral ice crystals grown in air at 0.3 Torr at -15°C and 0.5% supersaturation. Under low supersaturation, long columns which are not seen in Kobayashi's diagram at -15°C grow with high frequency (see Fig. 4(a)). As seen in the figure, this crystal grows only along c -axis.

Figure 2 shows an example of polyhedral ice crystals grown at 5.5% supersaturation under the same temperature and air pressure as those in Fig. 1. As shown in the figure, under relatively high supersaturation, plate-like ice crystals predominantly grow (see Fig. 4(b)).

Figure 3 shows the ratio of growth rates $R_{[0001]}/R_{[11\bar{2}0]}$ of polyhedral ice crystals grown in air at 0.3 Torr at -7 , -15 and -30°C versus supersaturation. In the figure, open circles show the ratio of growth rates of polyhedral ice

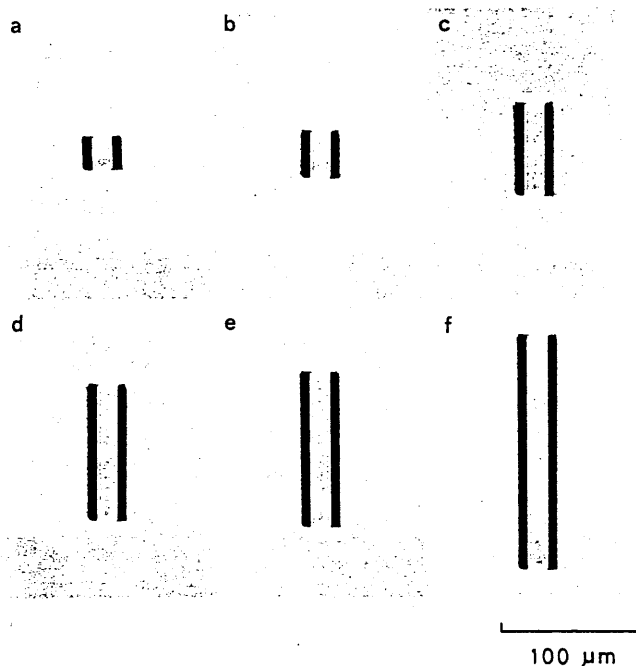


FIG. 1. Columnar ice crystal grown in air at 0.3 Torr at -15°C and a supersaturation of 0.5%, (a) 5.0, (b) 6.0, (c) 9.0, (d) 11.0, (e) 13.0, (f) 28.0 min.

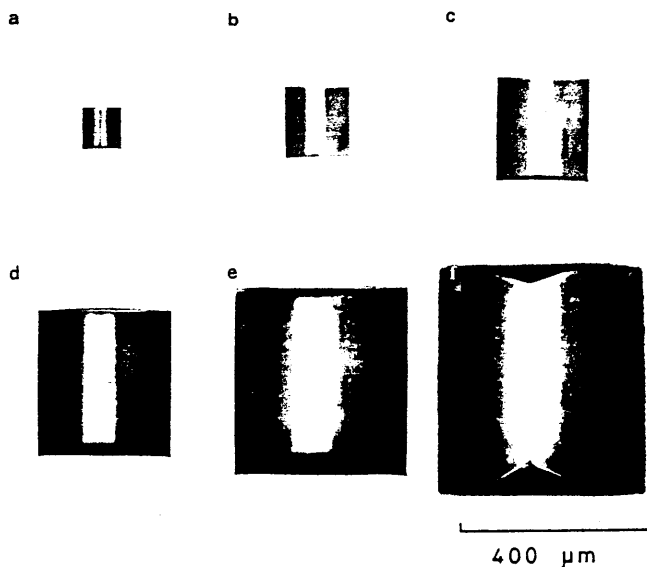


FIG. 2. Plate-like ice crystal grown in air at 0.3 Torr at -15°C and a supersaturation of 5.5%, (a) 0.8, (b) 1.3, (c) 1.8, (d) 2.5, (e) 3.3, (f) 4.3 min.

crystals below $300\text{ }\mu\text{m}$ in size and of the size ratio $3.0 \geq c/a \geq 0.7$; therefore, the points plotted in the figure are considerably fewer than the number of ice crystals observed. Dotted lines are the maximum and the minimum of the ratio of growth rates, respectively. As a general tendency which is common to each temperature, it is clear that at low supersaturation $\sigma < \text{about } 2\%$, polyhedral ice crystals of both $R_{[0001]}/R_{[11\bar{2}0]} > 1.0$ and $R_{[0001]}/R_{[11\bar{2}0]} < 1.0$ grow together with those of $R_{[0001]}/R_{[11\bar{2}0]} \approx 1.0$. However, at relatively high supersaturation, only polyhedral ice crystals of $R_{[0001]}/R_{[11\bar{2}0]} \approx 1.0$ grow, that is, the size ratios c/a of every ice crystals growing at each temperature have a tendency to approach unity with increasing supersaturation. From these experimental results, it is understood that the habit of polyhedral ice crystals growing at low air pressure depends on supersaturation.

Figure 4 shows the formation frequency of columns and plates above $300\text{ }\mu\text{m}$ in size grown in air at 0.3 Torr versus temperature. Under supersaturation $\sigma < 2\%$ (Fig. 4(a)), long columns grow with high frequency at each temperature, that is, the habit of polyhedral ice crystals grown in air at low pressure does not depend on temperature. However, under $8.5\% > \sigma > 3\%$ (Fig. 4(b)), columns grow at -7°C , plates grow at -15°C and at 30°C columns and plates grow with almost the same frequency, that is, the habit of polyhedral ice crystals grown in air at low pressure under relatively high supersaturation depends on temperature.

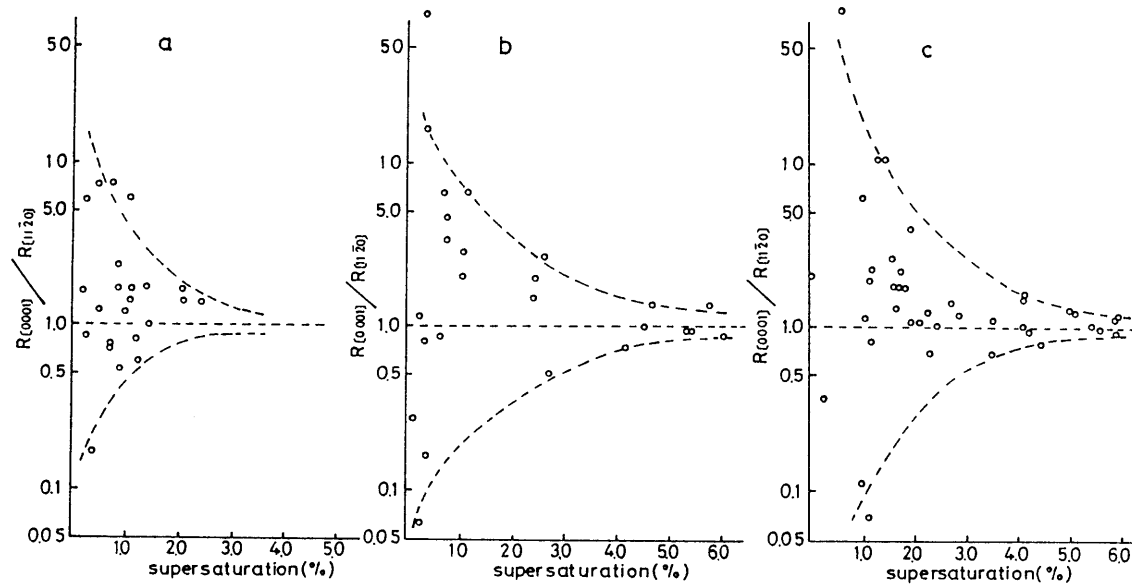


FIG. 3. Ratio of growth rates $R_{(0001)}/R_{(11\bar{2}0)}$ of polyhedral ice crystals grown in air at 0.3 Torr at -7 , -15 and -30°C versus supersaturation. (a) -7°C , (b) -15°C , (c) -30°C .

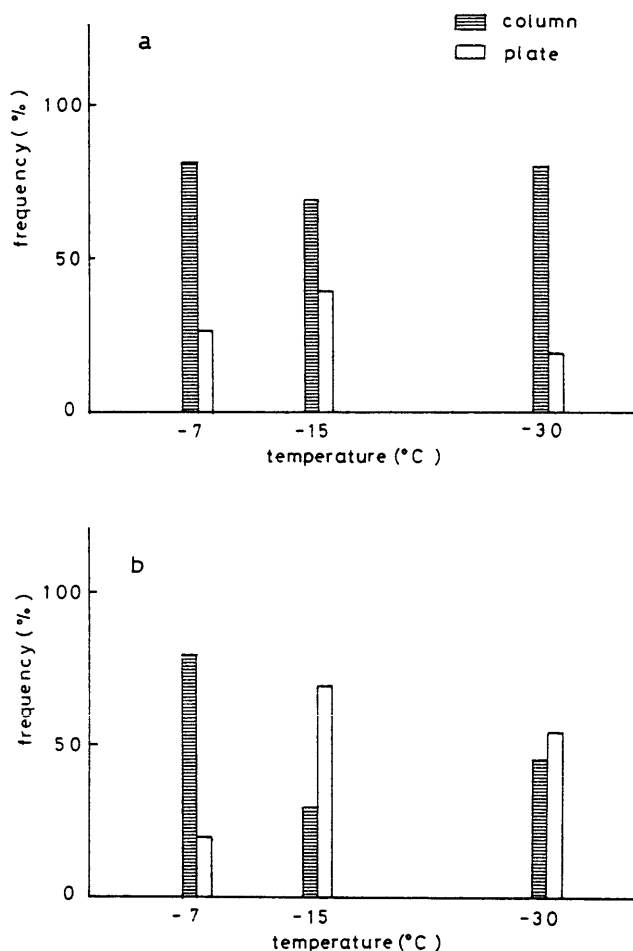


FIG. 4. Formation frequency of columns and plates grown in air at 0.3 Torr versus temperature. (a): Under supersaturation $\sigma < 2.0\%$, (b): Under $8.5\% > \sigma > 3.0\%$.

Figure 5 shows the size ratio c/a of polyhedral ice crystals grown in air at 0.3 Torr at -30°C versus crystal size. At supersaturation $\sigma < \text{about } 2\%$ (Fig. 5(a)), the size ratios c/a of polyhedral ice crystals either increase or decrease with increasing crystal size, that is, the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure under low supersaturation depends on crystal size. However, at supersaturation $8.5\% > \sigma > 4\%$ (Fig. 5(b)), in this experiments, the observational limit of supersaturation is 8.5%), the size ratios c/a of ice crystals are almost constant with increasing crystal size. The crystal size dependence of the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low

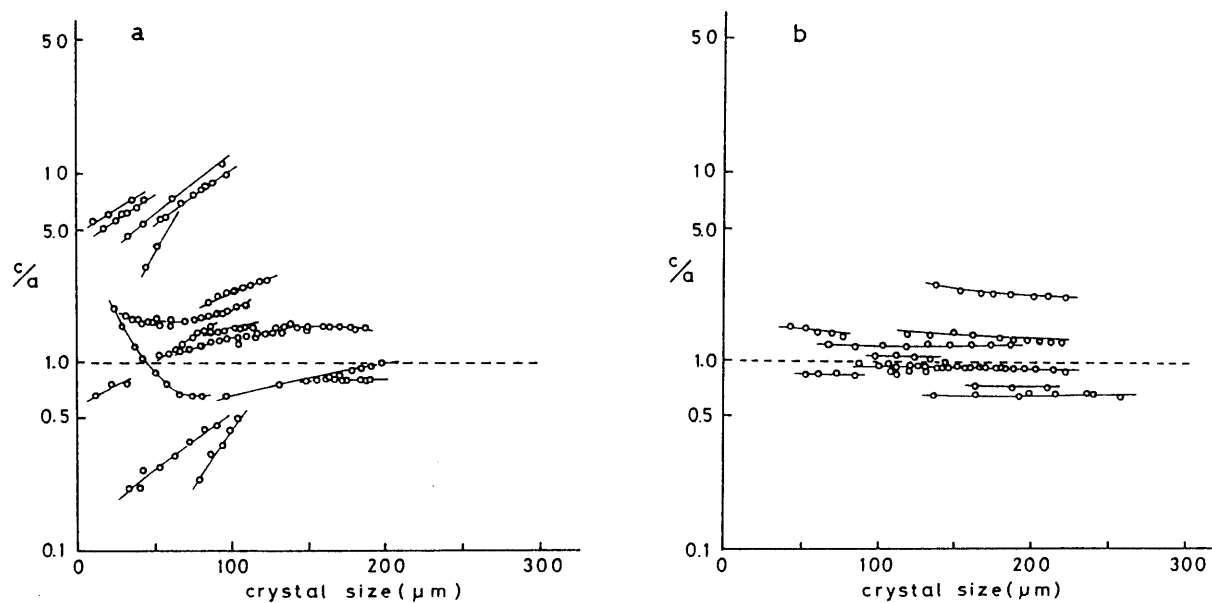


FIG. 5. Size ratio c/a of polyhedral ice crystals grown in air at 0.3 Torr at -30°C versus crystal size. (a): Under supersaturation $\sigma < 2.0\%$, (b): Under $8.5\% > \sigma > 4.0\%$.

pressure at -7 and -15°C also shows the same tendency as that at -30°C . That is to say, the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure depends on crystal size only when the supersaturation is below about 2%.

4. Discussion

The growth forms of skeletal ice crystals growing in air and other gases at 760 Torr or more is controlled not only by the surface kinetic process of water molecules on the crystal surfaces but also by the volume diffusion process of water molecules towards the crystal surfaces. When the later is the rate determining process, the size ratio c/a of skeletal ice crystals would be determined by an anisotropy of the surface instability of the crystals (NAMBA and GONDA, 1985).

On the contrary, the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure where the resistance of volume diffusion process of water molecules is ignored is controlled by the surface kinetic process of water molecules on the crystal surfaces. In order to interpret the temperature, supersaturation and crystal size dependences of the habit of polyhedral ice crystals shown in Figs. 3–5, we must investigate the growth mechanisms of the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure.

Figure 6 shows the supersaturation dependence of the normal growth rates $R_{\{0001\}}$ and $R_{[11\bar{2}0]}$ of polyhedral ice crystals below $280\text{ }\mu\text{m}$ in size grown in air at 0.3 Torr at -15°C , where the growth rate of the (10 $\bar{1}$ 0) face is converted into that of the [11 $\bar{2}$ 0] direction. As shown in the figure, under supersaturation $\sigma < 0.7\%$, both growth rates $R_{\{0001\}}$ and $R_{[11\bar{2}0]}$ are proportional to the square of supersaturation σ ; under $6.5\% > \sigma > 0.7\%$, they are proportional to supersaturation σ . Except for the critical supersaturation σ_1 , which turns the second power to the first power of supersaturation and the absolute value of growth rates, the supersaturation dependences of the growth rates $R_{\{0001\}}$ and $R_{[11\bar{2}0]}$ of polyhedral ice crystals grown at -7 and -30°C show the same tendency as those at -15°C .

On the other hand, from the observations of the surface microtopography of polyhedral ice crystals grown at each temperature, it was found that screw dislocations emerged on the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of almost all crystals. From these experimental facts, it is concluded that the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure at -7 , -15 and -30°C grow by a screw dislocation mechanism in the region of measured supersaturation ($\sigma < 8.5\%$). Therefore, the experimental results shown in Fig. 3 are explained as follows. At low supersaturation, as the growth rate of polyhedral ice crystals is very small, the strain-energy in the crystals is small. Therefore, it is considered that screw dislocations are difficult to generate under this growth condition, therefore active screw dislocations

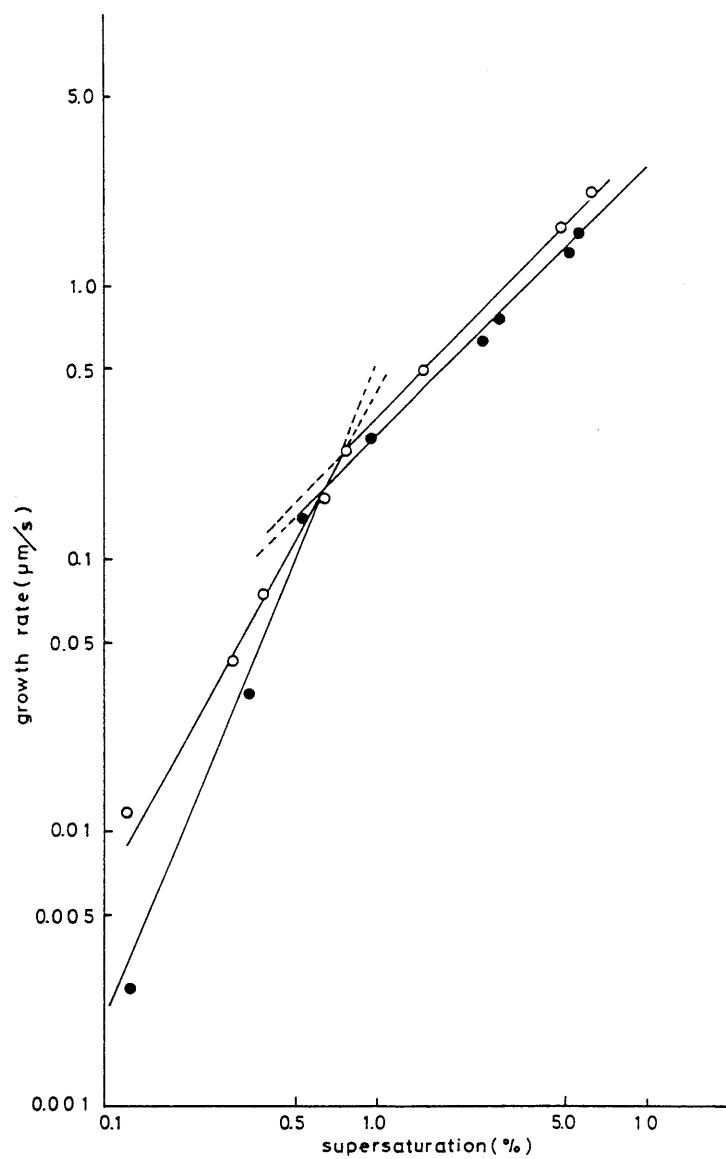


FIG. 6. Supersaturation dependence of the normal growth rates $R_{[0001]}$ and $R_{[11\bar{2}0]}$ of polyhedral ice crystals grown in air at 0.3 Torr at -15°C . Open and solid circles show the growth rates in the $[11\bar{2}0]$ $[0001]$ directions, respectively.

emerge on either the (0001) or the (10 $\bar{1}$ 0) faces. Accordingly, the ratio of growth rates of polyhedral ice crystals becomes either $R_{\{0001\}}/R_{\{11\bar{2}0\}} > 1.0$ or $R_{\{0001\}}/R_{\{11\bar{2}0\}} < 1.0$, and as a result either long prisms or thin plates grow. On the other hand, at relatively high supersaturation, as the growth rate of polyhedral ice crystals becomes large, the strain-energy in the crystals is accumulated. Therefore, it is considered that screw dislocations are easy to generate under this growth condition, therefore active screw dislocations are easy to emerge on both the (0001) and the (10 $\bar{1}$ 0) faces. Accordingly, the ratio of growth rates of ice crystals $R_{\{0001\}}/R_{\{11\bar{2}0\}}$ approaches unity.

As shown in Fig. 5, the reason why the size ratio c/a of polyhedral ice crystals depends on crystal size at low supersaturation but does not depend on crystal size at high supersaturation is the same reason as that described above.

As seen in Fig. 4, the habit of polyhedral ice crystals grown in air at low pressure does not depend on temperature under a supersaturation below 2%, but it depends on temperature under a supersaturation of $8.5\% > \sigma > 3\%$. The reason is uncertain in the present stage; however, at each temperature, the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of polyhedral ice crystals grow by a screw dislocation mechanism under measured supersaturations; moreover, it was found that the supersaturation dependences of step velocity on the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of polyhedral ice crystals showed the same tendency among each temperature. Considering these facts, the possible explanation of the temperature dependence of the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure may relate with an anisotropy of the surface microtopography of polyhedral ice crystals, that is, an anisotropy of the step separation of thin growth layers due to the emergence of screw dislocations.

5. Conclusions

Polyhedral ice crystals were grown in air at 0.3 Torr at -7 , -15 and -30°C and various constant supersaturation, and the habit change of polyhedral ice crystals grown under these environmental conditions where the resistance of volume diffusion process of water molecules towards the crystal surfaces is ignored was studied. Results obtained in this study are as follows.

(1) Under supersaturation $\sigma < 2\%$, long columns grow with high frequency together with low frequency of thin plates, but under $8.5\% > \sigma > 2\%$, both short columns and thick plates which the size ratio c/a is closer to unity grow. That is, the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure depends on supersaturation.

(2) Under supersaturation $\sigma < 2\%$, the habit of polyhedral ice crystals depends on crystal size but under $8.5\% > \sigma > 4\%$, it does not depend on crystal size.

(3) Under supersaturation $\sigma < 2\%$, the habit of polyhedral ice crystals does not depend on temperature, but under $8.5\% > \sigma > 3.0\%$, it depends on

temperature.

(4) The supersaturation dependence of the habit of polyhedral ice crystals growing in air at low pressure and the crystal size dependence of the habit of these crystals under a supersaturation below 2% can be explained by the emergence of active screw dislocations on either the (0001) or (10 $\bar{1}$ 0) faces of the polyhedral ice crystals. On the other hand, the temperature dependence of the habit of polyhedral ice crystals growing under a supersaturation of 8.5% $> \sigma > 3\%$ can not be explained in the present stage, but the possible explanation may relate with an anisotropy of the step separation of thin growth layers due to the emergence of active screw dislocations on the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of polyhedral ice crystals.

REFERENCES

- BECKMANN, W. and LACMANN, R. (1982): Interface kinetics of the growth and evaporation of ice single crystals from the vapor phase. Measurements in a pure water vapour environment, *J. Crystal Growth*, **58**, 433–442.
- GONDA, T. (1976): The growth of small ice crystals in gases of high and low pressures, *J. Meteorol. Soc. Japan*, **54**, 233–240.
- GONDA, T. (1977): The growth of small ice crystals in gases of high and low pressures at -30 and -44°C , *J. Meteorol. Soc. Japan*, **55**, 142–146.
- GONDA, T. (1980): The influence of the diffusion of vapor and heat on the morphology of ice crystals grown from the vapor, *J. Crystal Growth*, **49**, 173–181.
- GONDA, T. and KOMABAYASHI, M. (1970): Growth of ice crystals in the atmospheres of helium-argon mixture, *J. Meteorol. Soc. Japan*, **48**, 440–451.
- GONDA, T. and KOMABAYASHI, M. (1971): Skeletal and dendritic structures of ice crystals as a function of thermal conductivity and vapor diffusivity, *J. Meteorol. Soc. Japan*, **49**, 32–42.
- GONDA, T. and NAMBA, J. (1981): Effect of the diffusion field of water vapor and the crystal size on the morphology of ice crystals grown from the vapor phase, *J. Crystal Growth*, **52**, 60–63.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1982a): Morphology of single snow crystals growing in air at low temperature, *Mem. Natl. Inst. Polar Res.*, Special Issue, **24**, 148–156.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1982b): Growth rates and growth forms of ice crystals grown from the vapor phase, *J. Crystal Growth*, **56**, 259–264.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1983): Growth mechanisms of single ice crystals growing at low temperature and their morphological stability, *J. Crystal Growth*, **65**, 36–42.
- GONDA, T., SEI, T. and GOMI, H. (1984): Growth forms and growth mechanisms of single snow crystals growing at a low temperature, *Mem. Natl. Inst. Polar Res.*, Special Issue, **34**, 87–95.
- ISONO, K., KOMABAYASHI, M. and ONO, A. (1957): On the habit of ice crystals grown in the atmospheres of hydrogen and carbon dioxide, *J. Meteorol. Soc. Japan*, **35**, 17–28.
- KOBAYASHI, T. (1961): The growth of snow crystals at low supersaturation, *Phil. Mag.*, **6**, 1363–1370.
- KURODA, T. (1982): Growth kinetics of ice single crystal from the vapor phase and variation of its growth forms, *J. Meteorol. Soc. Japan*, **60**, 520–534.
- KURODA, T. and LACMANN, R. (1982): Growth kinetics of ice from vapor phase and its growth forms, *J. Crystal Growth*, **56**, 189–205.
- LAMB, D. and SCOTT, W. D. (1972): Linear growth rates of ice crystals from the vapor phase, *J. Crystal Growth*, **12**, 21–31.
- NAMBA, J. and GONDA, T. (1985): Effect of the pressure of carrier gas and the crystal size on the growth forms of ice crystals grown from the vapor, *J. Japn. Soc. Snow Ice* (in press).

GROWTH RATE OF POLYHEDRAL ICE CRYSTALS GROWING
FROM THE VAPOR PHASE AND THEIR HABIT CHANGE

T.SEI and *T.GONDA

Faculty of Industrial Science and Technology,

*Faculty of Science and Technology,

Science University of Tokyo,

Noda, Chiba 278, Japan

Abstract

Polyhedral ice crystals are grown on a growth substrate in a low air pressure of 40Pa at -7,-15 and -30°C at relatively low supersaturations. The measurements of the normal growth rates of ice crystals versus supersaturation and in situ observations of ice crystal surfaces are carried out. It is inferred that the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of ice crystals grown under these conditions grow by the mechanism proposed by Burton,Cabrera and Frank(BCF mechanism). The habit change of ice crystals with temperature is equivalent to the temperature dependence of the condensation coefficient α_1 of the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces. In this paper,the formation mechanism of non-hexagonal snow crystals observed in the upper atmosphere and in Antarctica is discussed.

1.Introduction

Snow crystals in the upper atmosphere where noctilucent cloud and mother-of-pearl cloud often occur are formed in air of 1 to 0.1Pa, and their shapes may be different from those in the lower atmosphere of 1.0×10^5 Pa(Isono and Iwai,1969,1971) because both the air and vapor pressures are different from them. On the other hand, snow crystals in Antarctica are generally formed un-

der low temperatures and low humidities(Wada and Gonda,1985). Moreover,as the air pressure at both Mizuho and South Pole Stations is lower than 1.0×10^5 Pa, non-hexagonal snow crystals such as trigonal plates,rectangular crystals and long solid prisms which are rarely observed in Japan have been observed in Antarctica(Kikuchi and Hogan,1979;Satow,1983). Accordingly,the experiments of ice crystal growth in a low air pressure and at relatively low supersaturations are important to study the formation mechanism of polyhedral snow crystals in nature.

The normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of polyhedral ice crystals grown on a substrate in a low air pressure as a function of supersaturation where the resistance of the volume diffusion of water molecules and the transport of the latent heat of sublimation are ignored were measured in order to clarify the growth mechanism of ice crystals growing under conditions described above. At the same time,in situ observations of ice crystal surfaces were carried out,too. Snow crystals in nature are affected by air velocity(Keller and Hallett,1982). However,as the first step,to clarify the growth mechanism of polyhedral ice crystals growing at relatively low supersaturations,in situ observations of the ice crystals on a substrate were

carreied out in a stagnant air of a low pressure. In this paper, the formation mechanism of non-hexagonal snow crystals observed in the upper atmosphere and in Antarctica is discussed.

2. Experimental method

The schematic diagram of a growth chamber and the methods of measurement are described in detail in other paper(Sei and Gonda,1989). The outline of the methods of measurement is as follows. The growth chamber is cooled by flowing an electric current(2 to 5A) to the thermoelectric modules attached at the top and bottom surfaces of the chamber. The electric current flowing to the thermoelectric modules is automatically regulated using the electric power sources of linear control type. The growth temperature was held at constant with an accuracy of $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. Water vapor was supplied by making a temperature difference between an ice plate supplying the water vapor and the growth substrate. The supersaturation was corrected by ascertaining the evaporation point of an ice crystal in each experiment and its accuracy is 0.1%.

By inserting a small amount of sufficiently diluted silver iodide smoke into the chamber, ice crystals were nucleated in a low air pressure of 40Pa. A minute ice crystal sat on a growth substrate was grown under a desired temperature and supersaturation. In the case of ice crystal growth on the substrate, the resistance of the transport of latent heat of sublimation can be ignored because the latent heat is quickly absorbed by the substrate. The

normal growth rates of polyhedral ice crystals as a function of supersaturation were measured at the temperatures of -7 , -15 and -30°C when only one ice crystal was formed within a field of view of a microscope. In order to clarify the growth mechanism of ice crystals, the surface structure of ice crystals grown at these temperatures was observed in situ.

3. Experimental results

3-1. Habit of ice crystals grown in a low air pressure

Figure 1 shows an example of an ice crystal grown at -7°C and at 2.7% supersaturation. Two arrows show c- and b-axes, respectively. In the figure, four white spots which are seen in the center of the crystal are air cavities formed between the bottom surface of the crystal and the growth substrate. The size ratio c/b of the crystal is 1.9, that is, because c/a is 1.7, this crystal grows as a hexagonal column.

Fig
1

Figure 2 shows an example of an ice crystal grown at -15°C and at 2.8% supersaturation. The size ratio c/b of the crystal is about 0.5, that is, because c/a is about 0.4 this crystal grows as a hexagonal plate.

Fig
2

Moreover, the size ratio c/b of an ice crystal grown at -30°C is about 1.6, that is, because c/a is about 1.4 the crystal grows as a hexagonal column. The habit change of ice crystals grown in a low air pressure with different substrate temperature is described in detail in a previous paper (Gonda and Sei, 1988).

3-2. Normal growth rates of ice crystals versus supersaturation

The normal growth rates were measured as a function of supersaturation in order to clarify the growth mechanism of ice crystals grown in a low air pressure at relatively low supersaturations.

Figure 3 shows the normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals grown in a low air pressure of 40Pa at -7°C versus supersaturation. Fig.
3

In order to keep the error as small as possible, ice crystals below $300\mu\text{m}$ in size and those from 0.6 to 3.0 in size ratio(c/a) were chosen to measure the normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces. Open and solid circles represent the experimental values of the normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces, respectively. The bold solid curves in the upper and lower graphs are the BCF theoretical ones(see Appendix), in which the values of the condensation coefficient α_1 and the critical supersaturation σ_1 are determined to agree with the experimental values. The light solid curve in the lower graph is the BCF theoretical one of the $\{10\bar{1}0\}$ face. Dotted lines represented by H.-K.eq. are the Hertz-Knudsen equation(see Appendix) which gives the maximum growth rate, and the other dotted lines are the asymptotes of the BCF theoretical curves. The condensation coefficient α_1 which represents

the adsorption probability of water molecules impinging on the crystal surface from the vapor phase can be obtained from the gradient of the asymptotes.

Figures 4 and 5 show the normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals grown at -15 and -30°C versus supersaturation, respectively. Open and solid circles represent the experimental values of the normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces, respectively. The bold solid curves, the light solid curve, the dotted lines represented by H.-K.eq. and the other dotted lines are the same theoretical curves as those described in Fig.3. From a comparison of the experimental values and theory, it can be inferred that the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals grown at $-7, -15$ and -30°C grow by the BCF mechanism.

3-3. In situ observation of ice crystal surfaces

It can be confirmed by in situ observations of ice crystal surfaces that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grow by the BCF mechanism. Figure 6 shows the surface structure of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown at -7°C and at about 2% supersaturation. As shown in the figure, many small growth hillocks, that is, raised surface features at the site of emergent dislocations are observed on the $\{0001\}$ face (photos a to c), while some growth

hillocks(arrows \uparrow) are observed on the $\{10\bar{1}0\}$ face, too. It is understood from photos d to f that the dislocations with a screw component outcrop near the edge of the crystal and the growth steps advance from a center of the dislocations. As a result, the boundary lines formed by the collision of growth steps are observed.

Figure 7 shows the surface structure of ice crystals grown at -15°C and at about 2% supersaturation. In the figure, three white spots in the center of the $\{0001\}$ face(photos a to c) are air cavities formed between the bottom surface of the crystal and the growth substrate. In photos b and c, the growth hillocks are represented by the arrows. It is understood that although the growth hillocks on the $\{0001\}$ face at -15°C are observed, the density is lower than that at -7°C . Photos d to f(negative pictures) in the figure show the surface structure of the $\{10\bar{1}0\}$ face. Two large black parts in the center of the crystal are air cavities formed between the bottom surface of the crystal and the growth substrate. It is seen that a black line running vertically in the center of the crystal was deformed by the electrical distortion of the TV image. It is seen that a growth hillock represented by the arrows \uparrow in photos d and e was covered by the growth steps which advanced from the center

Fig.
7

of the other dislocations(photos e and f). From in situ observations of the ice crystal surfaces,it was confirmed that ice crystals growing in a low air pressure at relatively low supersaturations grew by the BCF mechanism.

4. Discussion

Polyhedral ice crystals were grown on a substrate in a low air pressure of 40Pa at relatively low supersaturations where the resistance of the volume diffusion of water molecules and the transport of the latent heat of sublimation are ignored. In this study, the normal growth rates of the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of ice crystals grown at -7, -15 and -30°C as a function of supersaturation were measured and in situ observations of ice crystal surfaces were also carried out. As a result, it is inferred that the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of ice crystals grown under this condition grow by the BCF mechanism. On the other hand, the habit of ice crystals larger than several hundreds μm grown in a low air pressure is a hexagonal column at -7°C, a hexagonal plate at -15°C and a hexagonal column at -30°C. The habit change of polyhedral ice crystals with temperature shows the same tendency as the size ratio c/a of the ice crystals grown in air of $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ with temperature (Kobayashi, 1961). In order to understand the habit change with temperature of ice crystals grown in a low air pressure, the condensation coefficient α_1 of the {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} faces of ice crystals grown at -7, -15 and -30°C were calculated from figs. 3 to 5 (Table 1).

Table
1

Although both the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of polyhedral ice crystals grown at $-7, -15$ and -30°C grow by the BCF mechanism, the habit of these ice crystals changes with temperature. The habit change of ice crystals with temperature is equivalent to the temperature dependence of the condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces. In order to clarify the temperature dependence of the condensation coefficient α_1 , the temperature dependence of the slope of growth hillocks on these faces will be measured in near future.

Next, let us discuss the formation mechanism of non-hexagonal snow crystals observed in the upper atmosphere and in Antarctica. In the upper atmosphere, trigonal plates have been observed in a thin cirriform cloud (Heymsfield, 1986). On the other hand, long solid prisms (Shimizu, 1963), thin non-hexagonal plates and rectangular crystals (Kikuchi and Hogan, 1979; Gonda, Sei and Wada, 1986) have been observed in Antarctica where the relative humidity is low. The formation mechanism of snow crystals of these unusual type will be explained by the outcrop of dislocations with a screw component on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces as described below. For example, a long solid prism is formed when a dislocation with a screw component outcrops only on the $\{0001\}$ face. The reason is that at a low supersaturation, although the $\{10\bar{1}0\}$ face can not grow

by the BCF mechanism, the $\{0001\}$ face can grow. On the other hand, a trigonal plate is formed when the dislocations with a screw component outcrop only on alternate $\{10\bar{1}0\}$ faces. The reason is that at a low supersaturation, although alternate three $\{10\bar{1}0\}$ faces which dislocations do not outcrop can not grow by the BCF mechanism, other three $\{10\bar{1}0\}$ faces which they outcrop can grow and finally disappear.

5. Conclusions

Polyhedral ice crystals were grown on a substrate in a low air pressure of 40Pa at relatively low supersaturations. The results obtained by many experiments are as follows.

(1) The habit change of polyhedral ice crystals grown in a low air pressure at relatively low supersaturations with temperature shows the same tendency as the change in the size ratio c/a of the ice crystals grown in air at 1.0×10^5 Pa with temperature.

(2) It is inferred that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of the ice crystals grown under these conditions grow by the BCF mechanism.

(3) The habit change of ice crystals grown in a low air pressure with temperature is equivalent to the temperature dependence of the condensation coefficient.

cient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces.

(4) Snow crystals of unusual type observed in the upper atmosphere and in Antarctica will be interpreted by the outcrop of dislocations with a screw component on the $\{0001\}$ or $\{10\bar{1}0\}$ faces.

Acknowledgement

On writing this paper, the authors wish to express deep thanks to Prof. T. Kuroda of Hokkaido University for useful suggestions and discussions.

Appendix

1. Hertz-Knudsen equation

The maximum growth rate of a crystal surface is given by Hertz-Knudsen equation.

$$R_{\max} = v_c \cdot (p - p_e) / \sqrt{2\pi mkT} \quad (1)$$

where

v_c : molecular volume of an ice crystal

p : actual water vapor pressure

p_e : saturation vapor pressure over ice at temperature T

m : molecular weight of a water molecule

k : Boltzmann's constant

T : absolute temperature

2. Growth rate due to the BCF mechanism

Burton, Cabrera and Frank (1951) theoretically investigated the surface kinetic process of growth from the vapor with the aid of dislocations with a screw component outcropping on a singular surface. This is so-called the BCF surface diffusion model. The normal growth rate R_{sp} due to the BCF model is expressed as follows.

$$R_{sp} = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot R_{max}$$

$$\alpha_2 = (\sigma / \sigma_1) \cdot \tanh(\sigma_1 / \sigma)$$

$$\sigma_1 = (\lambda / 2x_s) \cdot \sigma$$

where R_{max} is given by eq.(1), and

$$\sigma = (p - p_e) / p_e$$

α_1 : condensation coefficient which means the adsorption probability of water

molecules from the vapor phase on an ice crystal surface

λ :distance between spiral steps advancing from a center of dislocation

x_s :mean migration distance of water molecules on an ice crystal surface

References

Burton, W.K., N.Cabrera and F.C.Frank, 1951:

The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces.

Phil.Trans.Roy.Soc., A243, 299-358.

Gonda, T., T.Sei and M.Wada, 1986: Growth form of ice crystals

grown in air at low supersaturation and their growth mechanism.

Mem.Natl.Inst.Polar Res., Spec.Issue, 45, 30-37.

----- and -----, 1988: Habit of ice crystals grown in air at a low

pressure. Morphology and Growth Unit of Crystals,

Tera Sci.Pub.Comp., Tokyo (in press).

Heymsfield, A.J., 1986: Ice particles observed in a cirriform cloud

at -83°C and implications for Polar stratospheric clouds.

J.Atmos.Sci., 43, 851-855.

Isono, K. and K.Iwai, 1969: Growth mode of ice crystals in air at low

pressure. Nature, 223, 1149-1150.

----- and -----, 1971: Growth rate and habit of ice crystals in air

at low pressure. J.Meteorol.Soc.Japan, 49, Spec.Issue, 836-844.

- Keller V.W. and J.Hallett,1982:Influence of air velocity on the habit of ice crystal growth from the vapor. J.Crystal Growth,60,91-106.
- Kikuchi,K. and A.W.Hogan,1979:Properties of diamond dust type ice crystals observed in summer season at Amundsen-Scott South Pole Station,Antarctica. J.Meteorol.Soc.Japan,57,180-190.
- Kobayashi,T.,1961:The growth of snow crystals at low supersaturations. Phil.Mag.,Ser.8,6,1363-1370.
- Satow,K.,1983:Observations on the shapes of snow crystals in the summer season in Mizuho Plateau,Antarctica. Mem.Natl.Inst.Polar Res.,Spec.Issue,29,103-109.
- Sei,T. and T.Gonda,1988:The growth mechanism and the habit change of ice crystals growing from the vapor phase. J.Crystal Growth(in press).
- Shimizu,H.,1963:"Long prism" crystal observed in the precipitation in Antarctica. J.Meteorol.Soc.Japan,41,305-307.
- Wada,M. and T.Gonda,1985:Snow crystals of hollow-prism type observed at Mizuho Station,Antarctica. Antarct.Res.86,1-8.

気相から成長する多面体氷晶の成長速度と晶癖変化

清 忠 師 ・ *権 出 武 彦

(東京理科大学基礎工学部・*理工学部)

− 7、 − 15、 − 30 °Cの温度で、かつ比較的低い過飽和度の40 Paの低圧空気中で、多面体氷晶を下地物質上に成長させた。多面体氷晶の法線成長速度の過飽和度依存性の測定値と種類の成長理論との比較と成長結晶の表面その場観察を行った。その結果、上記の条件で成長する氷結晶の{0001}面と{10 $\bar{1}$ 0}面は、BCF機構によって成長していると推定される。氷結晶の晶癖変化の温度依存性は、{0001}面と{10 $\bar{1}$ 0}面の凝縮係数 α_1 の温度依存性に相当する。この実験から、高層大気中と南極で観測された六角対称でない雪結晶の成長機構を論じた。

Figure captions

Fig.1 : An example of an ice crystal grown in a low air pressure of 40Pa at -7°C and at 2.7% supersaturation;(a)0,(b)71,(c)80,(d)90,(e)101 and (f)

120s. Two arrows show the direction of the c- and b-axes, respectively.

Fig.2 : An example of an ice crystal grown in a low air pressure of 40Pa at -15°C and at 2.8% supersaturation;(a)0,(b)11,(c)21,(d)31,(e)41 and (f)61s. Two arrows show the direction of the c- and b-axes, respectively.

Fig.3 : Normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals grown in a low air pressure of 40Pa at -7°C versus supersaturation. The open and solid circles represent the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces, respectively.

Fig.4 : Normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals grown in a low air pressure of 40Pa at -15°C versus supersaturation. The open and solid circles represent the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces, respectively.

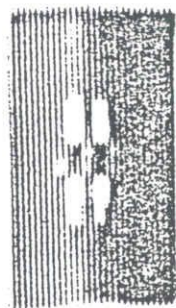
Fig.5 : Normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals grown in a low air pressure of 40Pa at -30°C versus supersaturation. The open and solid circles represent the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces, respectively.

Fig.6 : Surface structure of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in a low air pressure of 40Pa at -7°C and at about 2% supersaturation ;(a)0,(b)28 and (c)58s;(d)0,(e)3 and (f)8s.

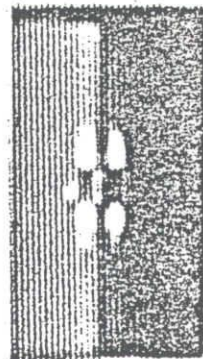
Fig.7 : Surface structure of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in a low air pressure of 40Pa at -15°C and at about 2% supersaturation;(a)0,(b)13 and (c)19s;(d)0,(e)3 and (f)5s.

Table 1 : Condensation coefficient α_1 of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in a low air pressure of 40Pa at $-7, -15$ and -30°C .

a



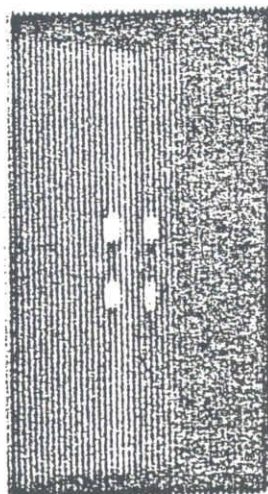
b



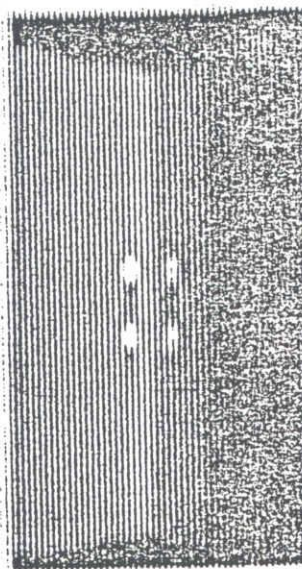
c



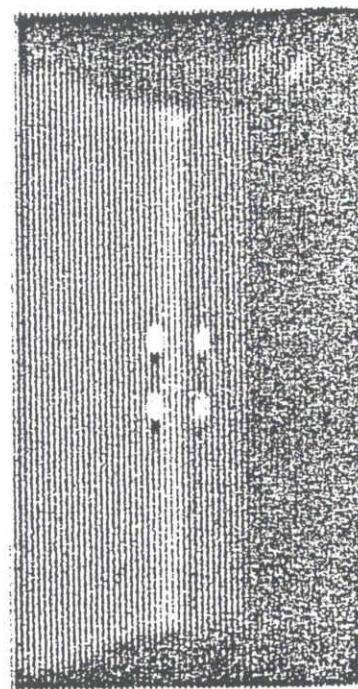
d



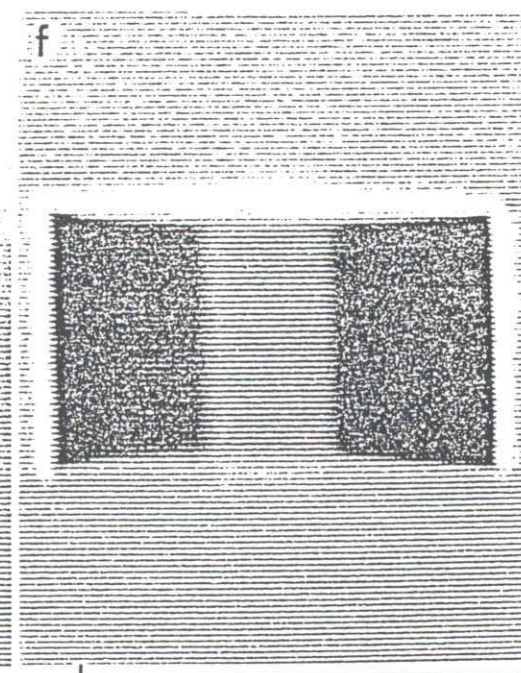
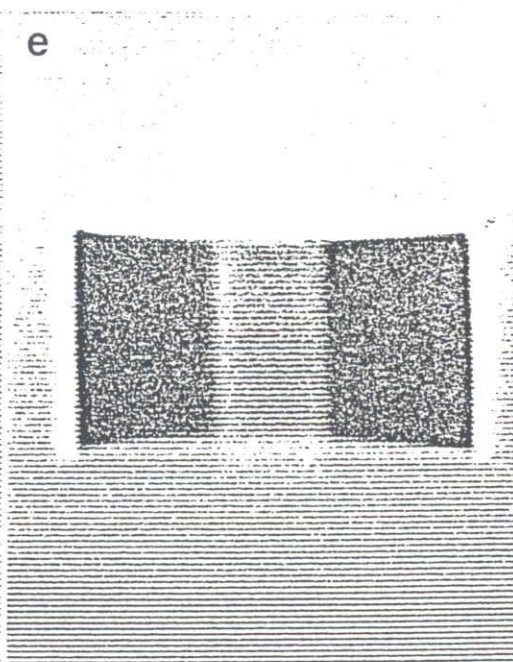
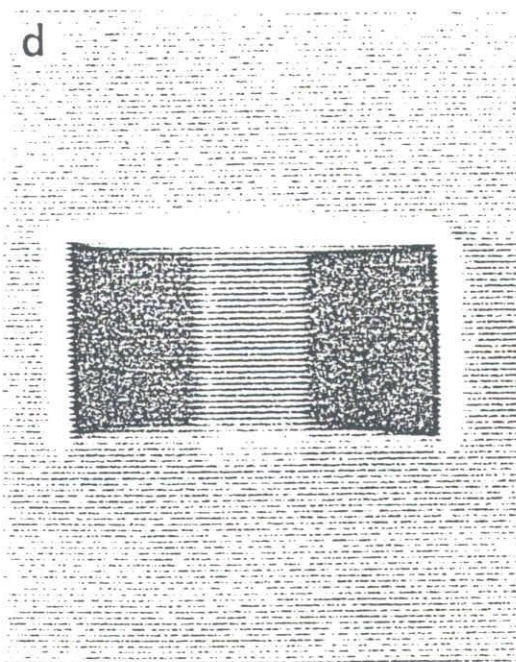
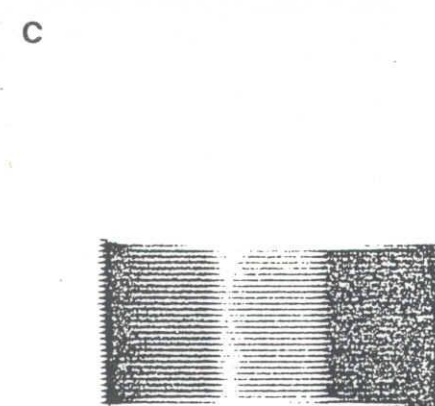
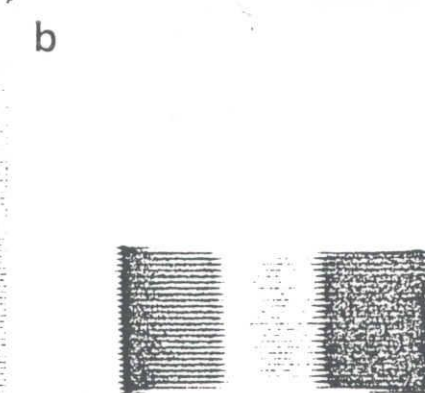
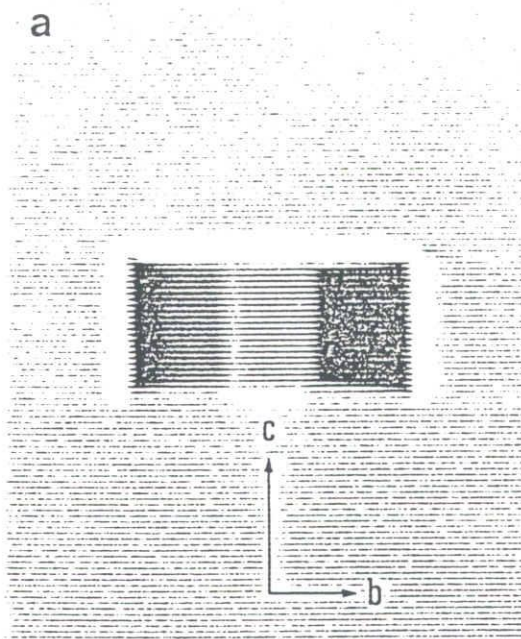
e



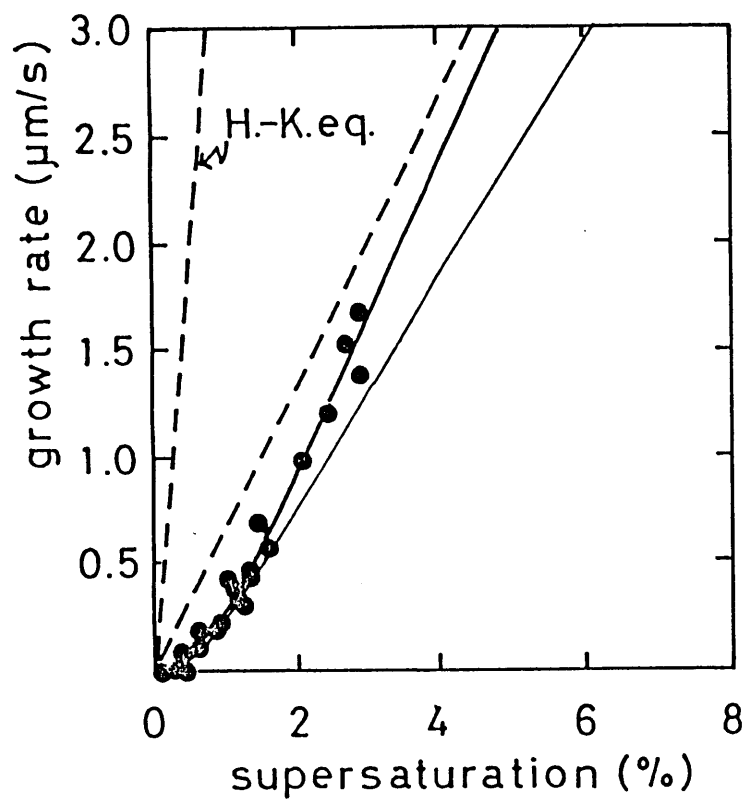
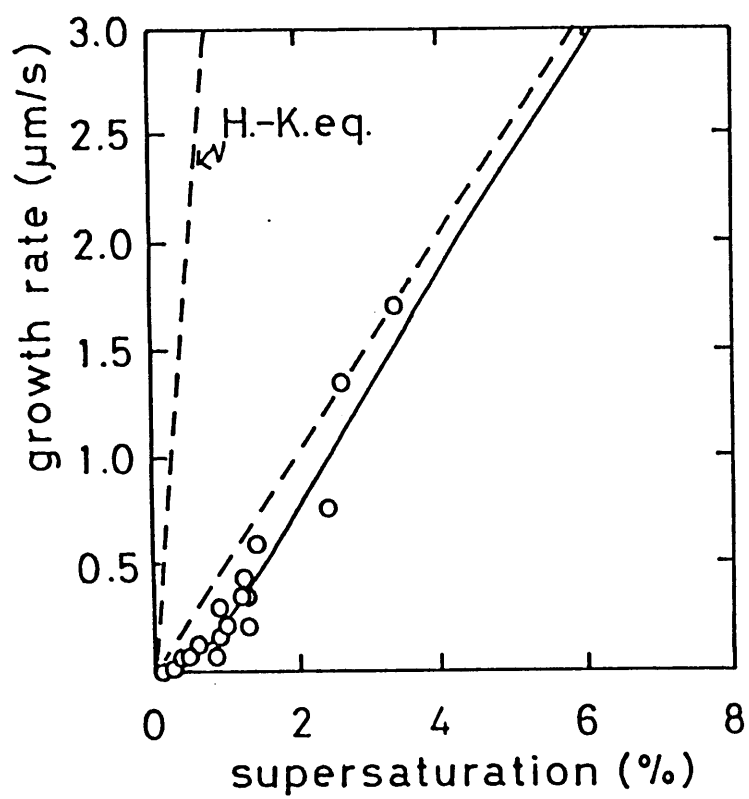
f



200 μm



200 μm



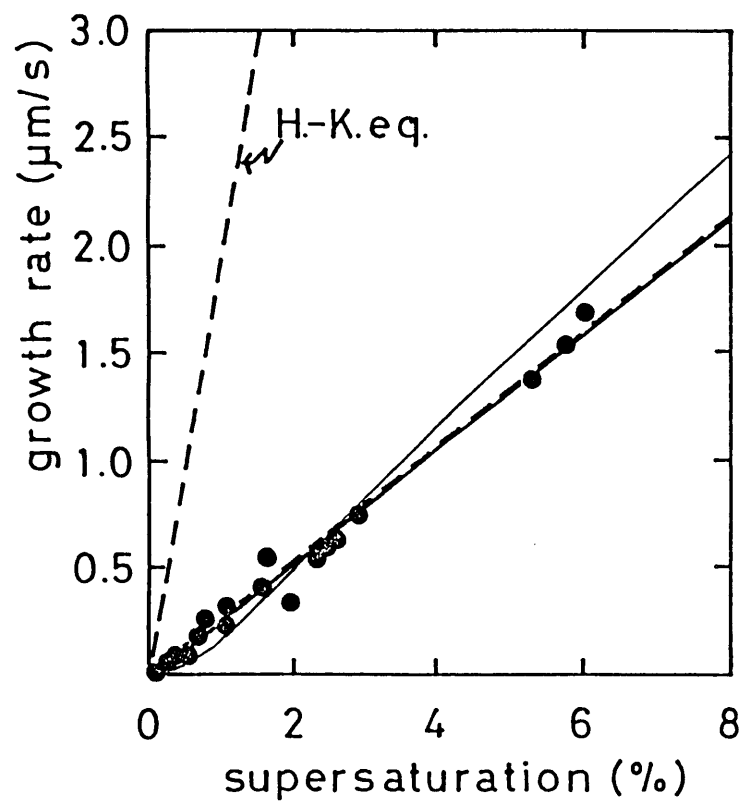
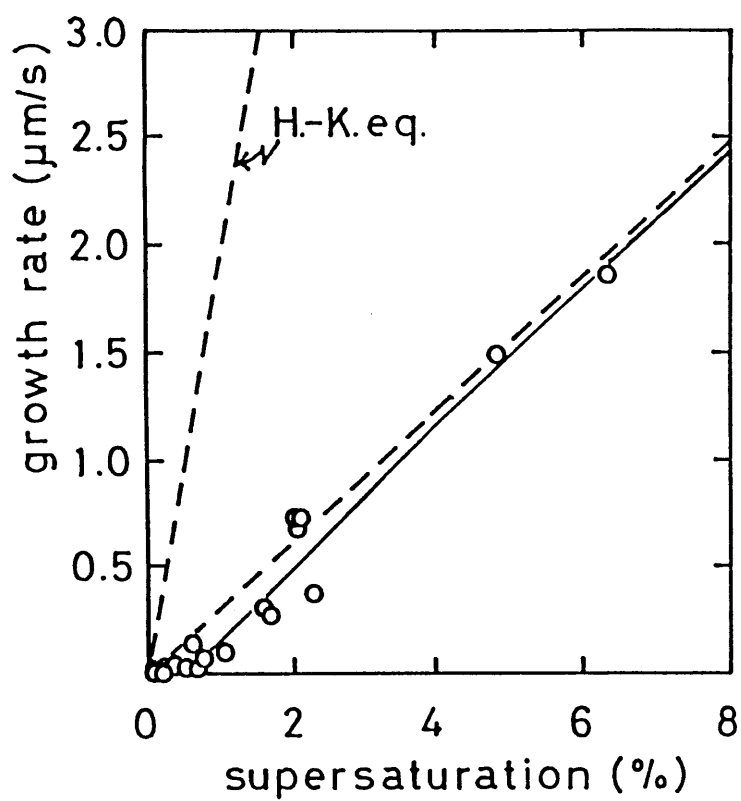
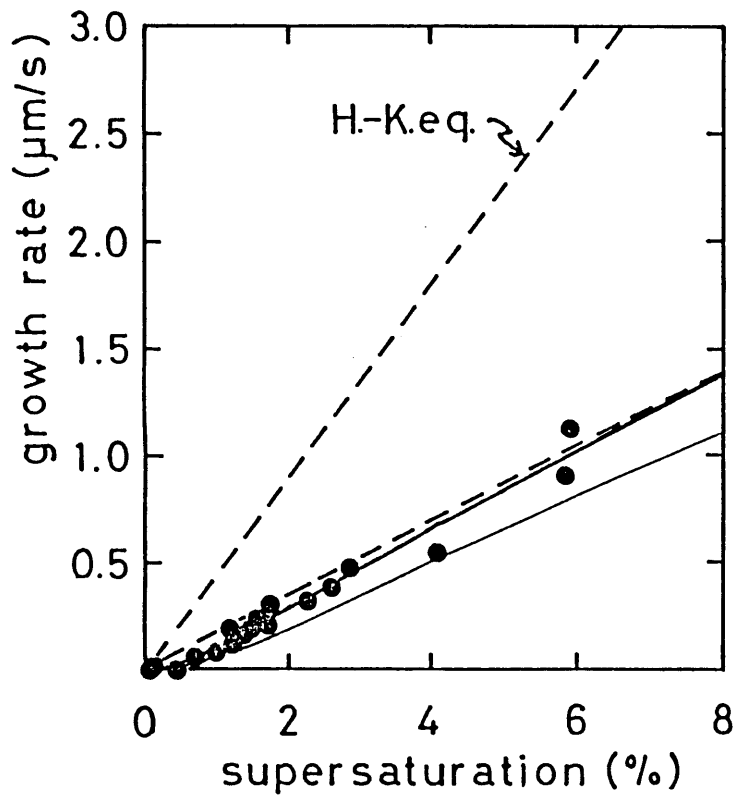
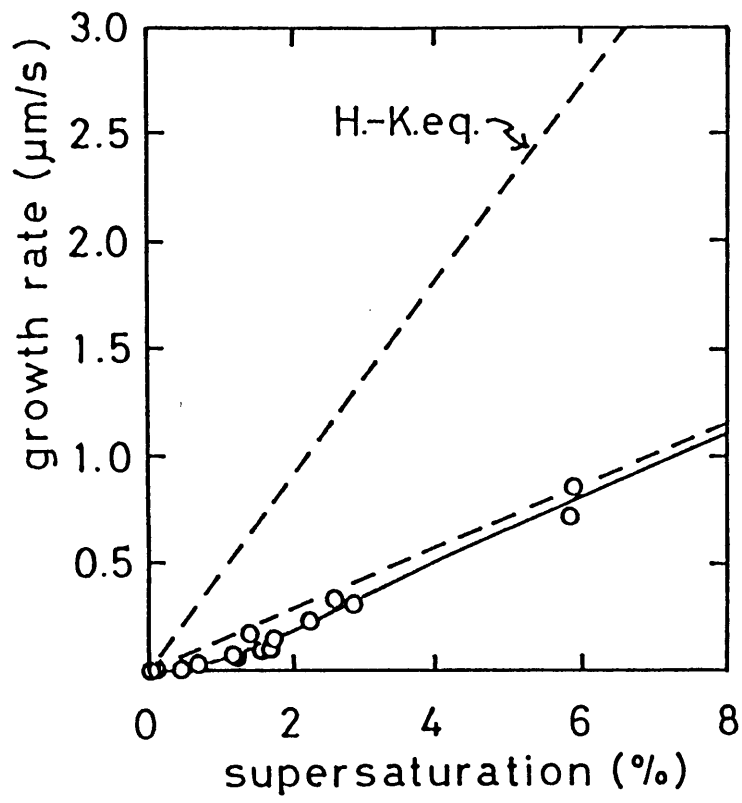


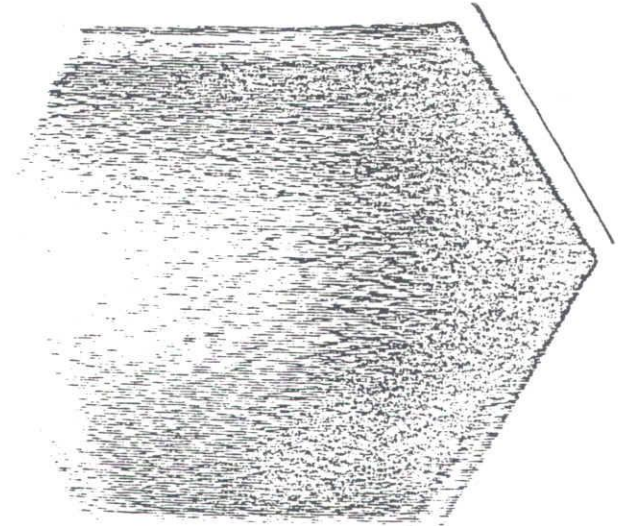
Fig. 5



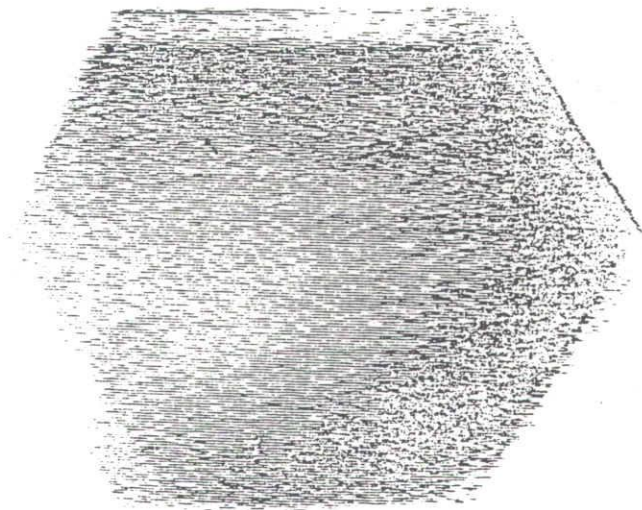
0.1 μm

300 μm

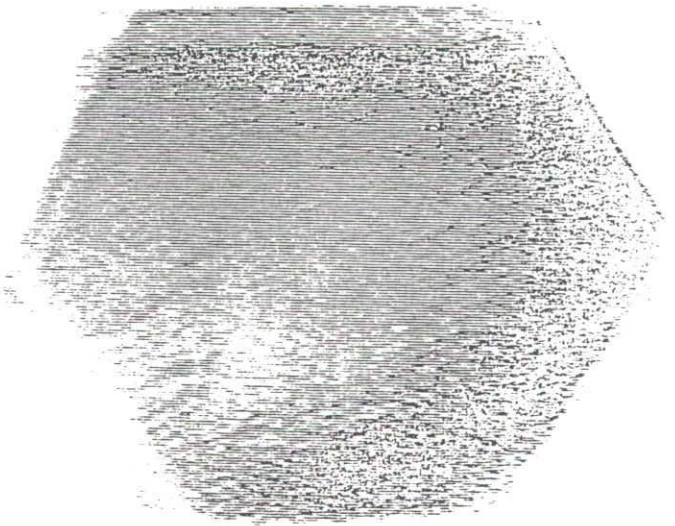
a



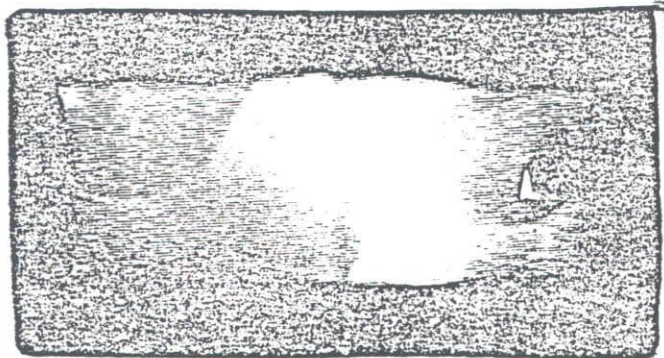
b



c

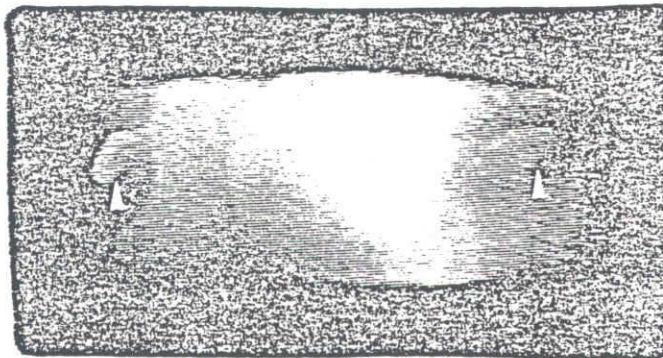


d

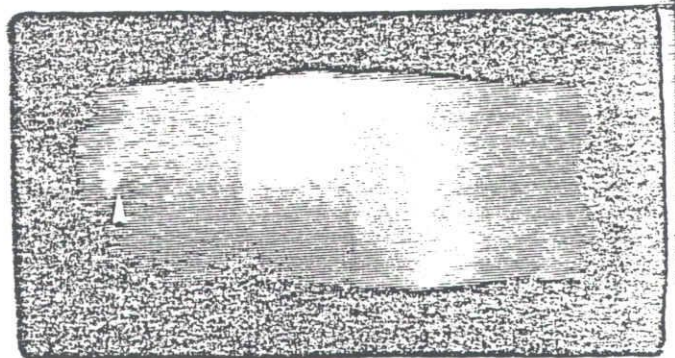


→ c

e

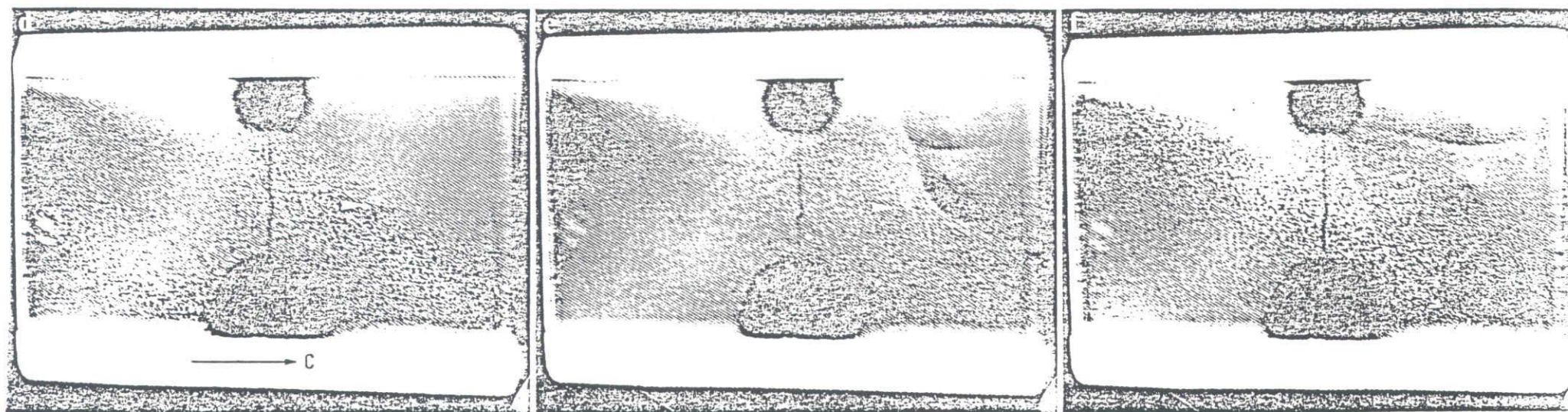
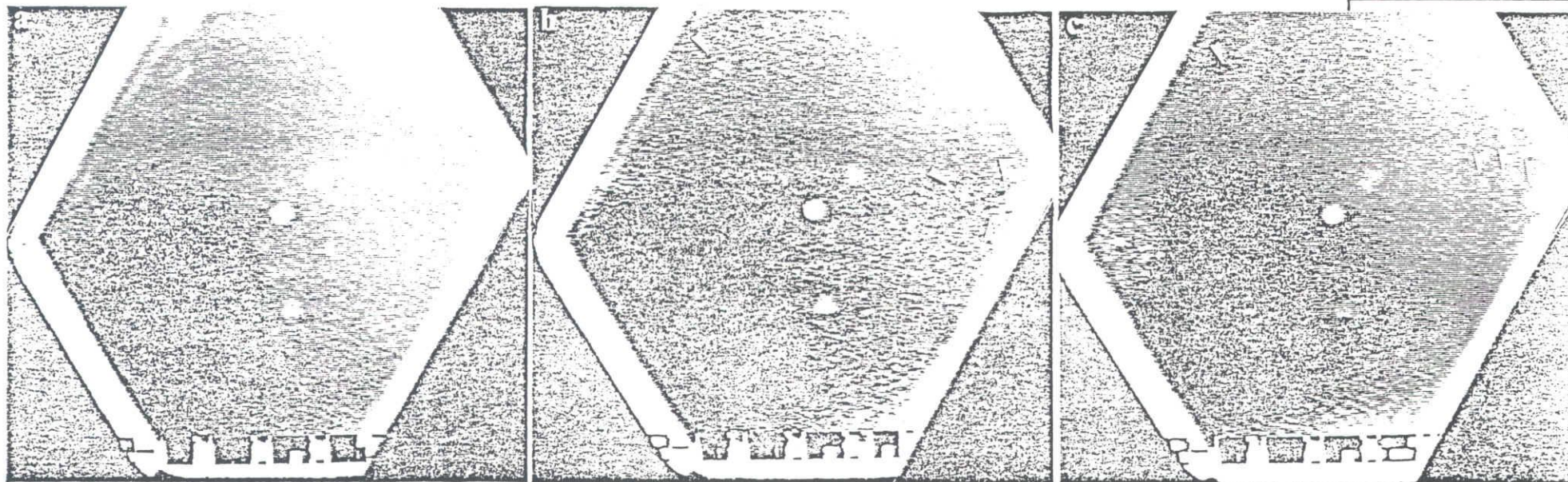


f



300 μm

300 μm



300 μm

Table 1

temperature °C		- 7	- 1 5	- 3 0
α_1	{0001}	0 . 1 7	0 . 1 4	0 . 3 9
	{10 $\bar{1}$ 0}	0 . 1 3	0 . 1 6	0 . 3 2

参 考 論 文

参 考 論 文 (4 冊)

1. GROWTH FORMS AND GROWTH MECHANISMS OF SINGLE SNOW CRYSTALS GROWING AT A LOW TEMPERATURE.
T. Gonda, T. Sei and H. Gomi.
Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue, 34, 87 (1984)
(低温で成長する雪結晶の成長形と成長機構)
2. IN SITU OBSERVATION OF THE SURFACE MORPHOLOGY OF ICE CRYSTALS GROWN FROM THE VAPOR PHASE.
T. Gonda and T. Sei.
Proc. Topical Meeting Cryst. Growth Mechanism No.1, 67 (1988)
(気相から成長する氷結晶の表面構造のその場観察)
3. 気相から成長する氷結晶の成長機構と形.
権田武彦・清 忠師.
日本結晶成長学会誌, 15, 51 (1988)
4. IN-SITU OBSERVATION OF SKELETAL ICE CRYSTALS GROWING FROM THE VAPOR PHASE.
T. Gonda and T. Sei.
Proc. Topical Meeting Cryst. Growth Mechanism No.2, 67 (1989)
(気相から成長する骸晶氷晶のその場観察)

Reprinted from

Memoirs of National Institute of Polar Research Special Issue No. 34
Proceedings of the Sixth Symposium on Polar Meteorology
and Glaciology

GROWTH FORMS AND GROWTH MECHANISMS OF SINGLE
SNOW CRYSTALS GROWING AT A LOW TEMPERATURE

Takehiko GONDA, Tadanori SEI and Hideki GOMI

National Institute of Polar Research, Tokyo, December 1984

GROWTH FORMS AND GROWTH MECHANISMS OF SINGLE SNOW CRYSTALS GROWING AT A LOW TEMPERATURE

Takehiko GONDA, Tadanori SEI and Hideki GOMI

*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Higashi-Kameyama, Yamazaki, Noda 278*

Abstract: Single ice crystals have been grown in air at various constant pressures at -30°C and various constant supersaturations, and measurements of normal growth rate and *in situ* observations of the surface micromorphology of ice crystals have been made. As a result, it has been found that the habit and the morphological instability of ice crystals grown at -30°C vary markedly not only with supersaturation and crystal size but also with air pressure. On the basis of this study, it is considered that many snow crystals formed in polar regions at a supersaturation below about 2% grow by a screw mechanism, while at a supersaturation about above 10% they grow by a nucleation mechanism.

1. Introduction

It has become clear from theoretical studies (KURODA and LACMANN, 1982; KURODA, 1982) and experimental studies (GONDA, 1977, 1980; GONDA and KOIKE, 1982a, b) that the habit of small ice crystals grown in air at $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ at a temperature below -22°C depends not only on temperature but also on supersaturation. Moreover, it has been pointed out that the habit of ice crystals depends also on crystal size and the external form and internal structure of minute ice crystals below $1\text{--}2 \mu\text{m}$ (GONDA and KOIKE, 1982b).

In order to study the mechanism of the habit change of ice crystals, we must form polyhedral ice crystals in air at low pressure where the surface kinetic process for incorporation of water molecules into the crystal lattice is the rate determining process, and it is necessary to measure the supersaturation dependence of the normal growth rate of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals (GONDA and KOIKE, 1983); in addition, we must observe the surface micromorphology of growing ice crystals. Moreover, we should form ice crystals in air at various constant pressures and should study the effects of air pressure on the normal growth rate of each face of ice crystals.

The purpose of this study is to infer the growth forms and growth mechanisms of single snow crystals forming in the polar regions, on the basis of studies of the air pressure and supersaturation dependences of the growth forms of ice crystals growing at -30°C and observations of the surface micromorphology of growing ice crystals at -30°C .

2. Experimental Procedures

A cold chamber for *in situ* observation of ice crystals growing at -30°C has been described in a previous paper (KURODA and GONDA, 1984). The cold chamber is designed to independently cool an ice plate for supplying water vapor and a substrate for ice crystal growth. The chamber is cooled by flowing an electric current to the thermoelectric cooling panels for the water vapor supply and for the growth substrate, keeping the ice plate at a temperature lower than that of the growth substrate. The temperature on the ice plate and on the growth substrate is accurate to $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Temperature control is carried out by automatically turning on and off the electric current flowing to the thermoelectric cooling panel for ice plate (2A) and that for growth substrate (5A), using the temperature regulators.

Thereafter, the air in the chamber is evacuated for about 10 min using a vacuum pump until the air pressure reaches about 4.0×10 Pa. When about 3 cm^3 of sufficiently diluted silver iodide smoke is inserted into the chamber in order to nucleate ice crystals, keeping the ice plate at a temperature slightly higher than that on the growth substrate, minute ice crystals are nucleated in air at low pressure at a constant supersaturation and fall on the growth substrate. Then, the residual air in the chamber is evacuated for about 1 min for the growth of ice crystals under as lower pressure as possible, and photomicrographs of ice crystals are taken. Ice crystals were grown in air at 4.0×10 , 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C and under various constant supersaturations.

3. Experimental Results

3.1. Habit and the morphological instability of ice crystals growing at -30°C

Figure 1 shows a long solid prism grown predominantly in air at 4.0×10 Pa at -30°C and a supersaturation of 0.7%. In air at 4.0×10 Pa, the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of ice crystals are stable. At a supersaturation of 0.7%, long solid prisms which grow preferentially in the $\langle 0001 \rangle$ direction are formed even in air at 1.0×10^5 Pa (GONDA and KOIKE, 1982a).

Figure 2 shows a polyhedral plate-like ice crystal grown predominantly in air at 4.0×10 Pa at -30°C and a supersaturation of 8.8%. As seen in Figs. 1 and 2, and the statistical data (GONDA and KOIKE, 1983), when the supersaturation increases under constant temperature and air pressure, columnar ice crystals are transformed to plate-like ice crystals with increasing supersaturation. That is to say, at this growth temperature, the habit of ice crystals depends on the supersaturation.

Figure 3 shows a columnar ice crystal with skeletal structure grown predominantly in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C and a supersaturation of 8.8%. Under this growth condition, polyhedral ice crystals grow only when the crystal size is below about $20\text{ }\mu\text{m}$ or above about $330\text{ }\mu\text{m}$.

Figure 4 shows the air pressure dependence of the instability of the (0001) face of $80\text{ }\mu\text{m}$ columnar ice crystals grown at -30°C and a supersaturation of 8.8%. As seen from Figs. 2–4 when air pressure varies from 4.0×10 to 1.0×10^5 Pa under constant temperature and supersaturation, the habit of ice crystals varies from

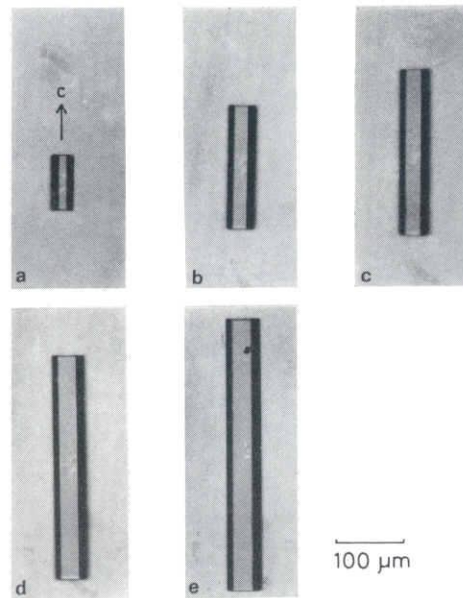


Fig. 1. Long solid prism grown in air at 4.0×10 Pa at -30°C and a supersaturation of 0.7%: (a) 1.4, (b) 3.5, (c) 5.0, (d) 7.0, (e) 10.2 min.

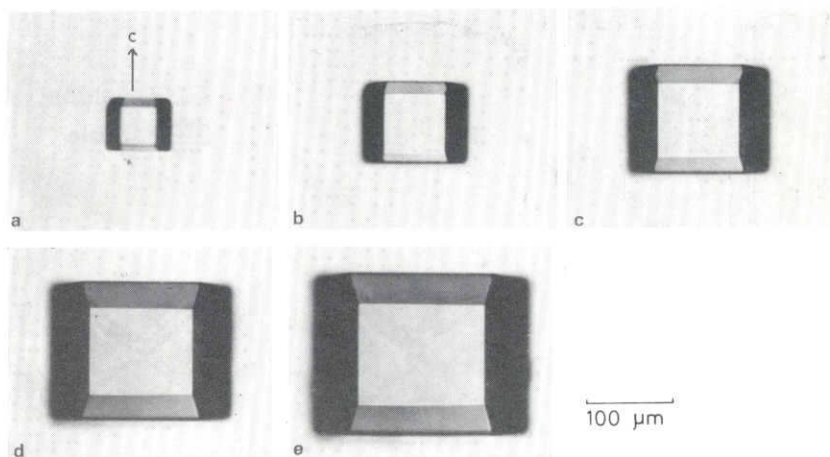


Fig. 2. Plate-like ice crystal grown in air at 4.0×10 Pa at -30°C and a supersaturation of 8.8%: (a) 0.4, (b) 0.8, (c) 1.2, (d) 1.7, (e) 2.3 min.

plate-like to column-like (Fig. 5); at the same time polyhedral ice crystals are transformed to skeletal crystals. This means that the habit and morphological instability of ice crystals depend markedly on air pressure.

Figure 5 shows the air pressure and supersaturation dependences of the ratio of axial lengths c/a of $80\text{ }\mu\text{m}$ ice crystals grown in air at 4.0×10 , 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C . Each point is a mean value of about 10 ice crystals. As seen in the

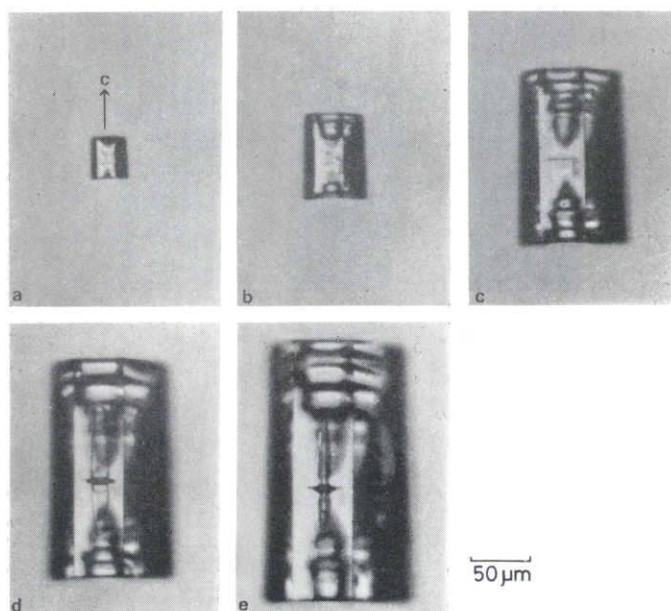


Fig. 3. Columnar ice crystal with skeletal structures grown in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C and a supersaturation of 8.8%: (a) 1.8, (b) 14.3, (c) 60.5, (d) 92.0, (e) 142.9 min.

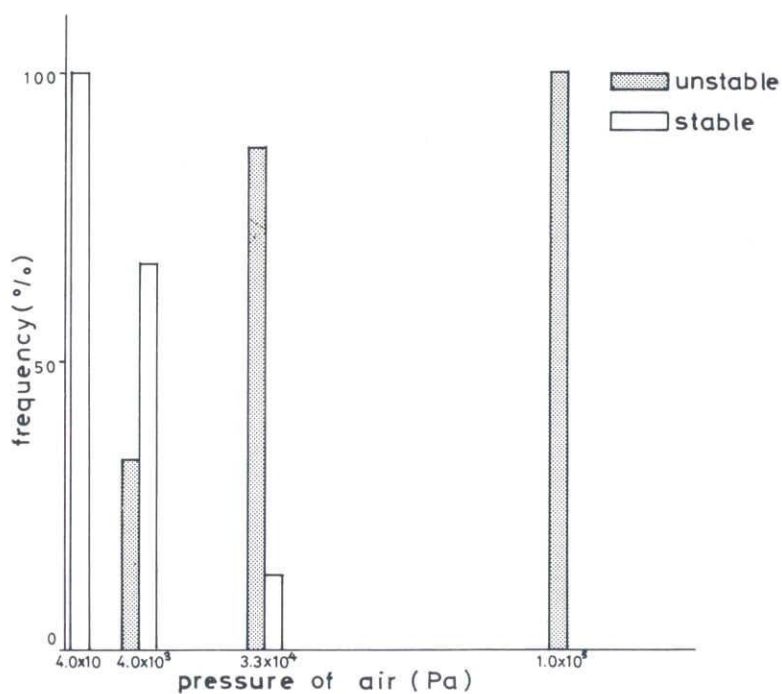


Fig. 4. Air pressure dependence of the instability of the (0001) face of $80\ \mu\text{m}$ columnar ice crystals grown at -30°C and a supersaturation of 8.8%.

figure, at a supersaturation below about 2%, long solid prisms grow and become still longer in the $\langle 0001 \rangle$ direction when the air pressure increases. On the contrary, at a supersaturation above about 2%, in air at 4.0×10^4 Pa plate-like ice crystals grow, at 3.3×10^4 Pa column-like ice crystals grow, and at 1.0×10^5 Pa relatively long prisms with skeletal structures grow. That is, the habit of ice crystals growing at -30°C varies markedly not only with supersaturation but also with air pressure.

Figure 6 shows the instability limit of the (0001) face of column-like ice crystals grown in air at 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C . Each point is a mean value of about 10 ice crystals. As shown in this figure, the instability limit of the (0001) face depends not only on supersaturation and crystal size but also on air pressure, that is,

Fig. 5. Air pressure and supersaturation dependences of the ratio of axial lengths c/a of $80\text{ }\mu\text{m}$ ice crystals grown in air at 4.0×10^4 , 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C . \bullet , \circ and \triangle show mean values of ice crystals grown in air at 4.0×10^4 , 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa, respectively.

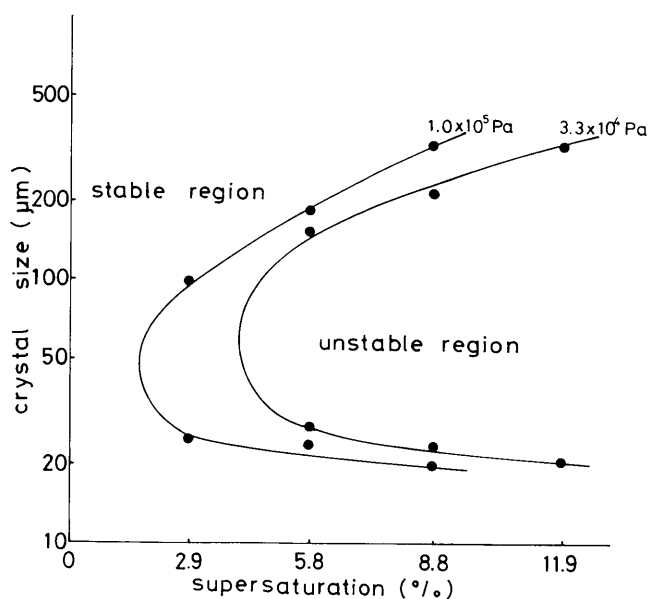
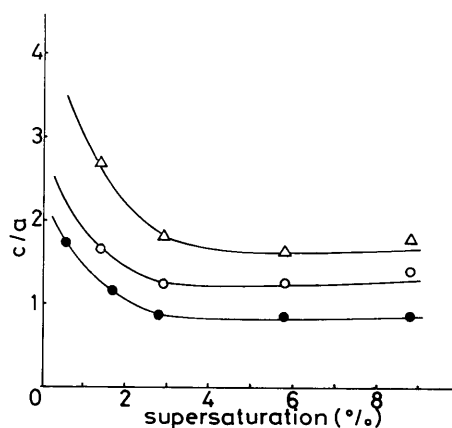


Fig. 6. Instability limits of the (0001) face of columnar ice crystals grown in air at 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C .

in air at 3.3×10^4 Pa polyhedral ice crystals are transformed to skeletal ice crystals at a supersaturation of about 4.1%, while at 1.0×10^5 Pa the same change occurs at a supersaturation of about 1.6%. This means that a morphological instability as well as habit change of ice crystals occurs with increasing air pressure.

3.2. Surface micromorphology of ice crystals growing at -30°C

Figures 7a and 7b show an example of the surface micromorphology on the (0001)

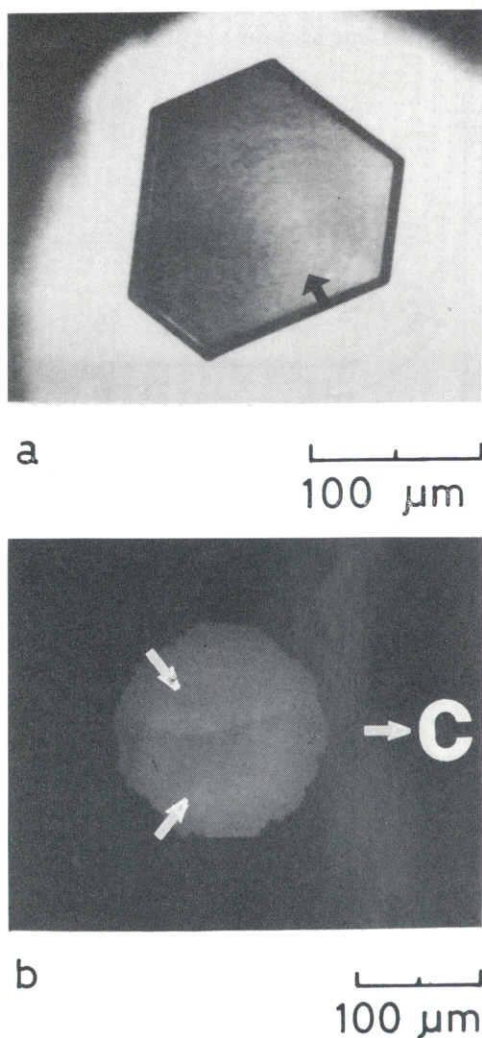


Fig. 7. Surface micromorphology of the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces of ice crystals grown in air at 4.0×10^4 Pa at -30°C . (a) and (b) show the (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces, respectively; the arrow \uparrow is a spiral center.

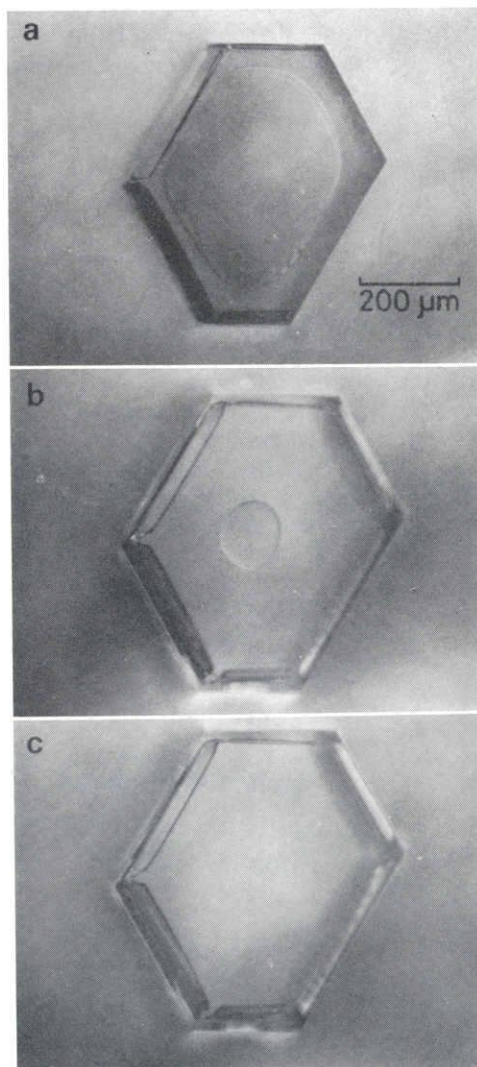


Fig. 8. Surface micromorphology of the (0001) face of ice crystals grown in air at 3.3×10^4 Pa at -30°C and a supersaturation of 11.9%: (a) 0, (b) 45.5, (c) 58.2 min.

and $(10\bar{1}0)$ faces of ice crystals grown in air 4.0×10^4 Pa at -30°C and supersaturations of 0.4 and 2.7%, respectively. In Fig. 7a, it seems that there is a spiral center from which thin circular steps with equal separation are generated and advance successively toward each edge of the crystal. In Fig. 7b, part of the $(10\bar{1}0)$ face of an ice crystal is photographed to show the spiral center in detail. In Fig. 7b, a curved line which is seen at the center of the $(10\bar{1}0)$ face is the line dividing giant colliding steps originating from the two spiral centers shown by arrows; it runs in the direction along the c -axis. Such surface micromorphology as shown in Fig. 7 is always observed at the surface of ice crystals growing under the growth condition described above, so it is recognized that ice crystals growing at a supersaturation below about 2% grow by a screw mechanism when screw dislocations emerge on ice surfaces.

Figure 8 shows an example of surface micromorphology of the (0001) face of an ice crystal growing in air at 3.3×10^4 Pa at -30°C and a supersaturation of 11.9%. In Fig. 8a, duplicate circular macro-steps can be seen. The circular step advances towards a center of the crystal (Fig. 8b); and when the step reaches the center of the crystal, the smooth (0001) face is formed (Fig. 8c).

4. Discussion

Ice crystals have been grown in air at 4.0×10^4 , 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C and various constant supersaturations, and normal growth rates and surface micromorphology of ice crystals have been studied. As a result, the habit of ice crystals grown at -30°C varies markedly not only with supersaturation and crystal size but also with air pressure. The air pressure dependence of the habit of ice crystals means that the three-dimensional diffusion field of water molecules and the absorption of air molecules on ice crystal surfaces are important factors in the habit change of ice crystals. It is seen from Fig. 5 that the ratio of axial lengths c/a of ice crystals increases with increasing air pressure. This means that air molecules restrain the growth of the $(10\bar{1}0)$ face more than that of the (0001) face of ice crystals. This experimental result supports the results obtained by KURODA and GONDA (1984).

The instability limits of the (0001) face of ice crystals growing at -30°C depend not only on supersaturation and crystal size but also on air pressure. This result means that the three-dimensional diffusion field of water molecules depends not only on supersaturation and the external form of ice crystals but also on air pressure. Because the morphological instability is concerned with two-dimensional nucleation at the corners of ice crystals, Fig. 6 means that the two-dimensional nucleation at the corners of ice crystals is easily formed when the air pressure becomes high. That is, when the air pressure becomes high, the gradient of water vapor pressure at the corners of the crystal becomes steep and lines of constant vapor pressure around the crystal become dense. In this growth condition, water vapor is concentrated onto the corners of the crystal and two-dimensional nucleation occurs at the crystal corners.

Because such surface micromorphology as shown in Fig. 7 is always observed at the surface of ice crystals grown at -30°C and a supersaturation below about 2%, it is considered that ice crystals growing in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C grow by a screw

mechanism at a supersaturation below about 2% when screw dislocations emerge on the crystal surfaces. On the other hand, from studies of the morphological instability (Figs. 4 and 6) and many observations of surface micromorphology of ice crystals growing in air using a video tape recorder (not shown in this paper), it is considered that ice crystals grow by a nucleation mechanism at a supersaturation above about 10%.

On the basis of experimental results described above, it is inferred that many solid snow crystals forming in the polar regions at a supersaturation below about 2% (SHIMIZU, 1963; HIGUCHI, 1968; KIKUCHI and HOGAN, 1979) grow by a screw mechanism, while many snow crystals with skeletal structures (SATOW, 1983) forming in the polar regions at a supersaturation above about 10% grow by a nucleation mechanism.

5. Conclusions

Single ice crystals have been grown in air at 4.0×10^3 , 3.3×10^4 and 1.0×10^5 Pa at -30°C and various constant supersaturations, and measurements of normal growth rates of the ice crystals and *in situ* observations of their surface micromorphology have been made. The results are as follows.

(1) The habit of ice crystals growing at -30°C varies markedly not only with supersaturation and crystal size but also with air pressure. This fact means that the three-dimensional diffusion field of water molecules and the adsorption of air molecules on crystal surfaces play an important role in habit change of ice crystals.

(2) The morphological instability of ice crystals growing at -30°C depends markedly not only on supersaturation and crystal size but also on air pressure.

(3) It is considered that ice crystals growing in air at 1.0×10^5 Pa at -30°C grow by a screw mechanism at a supersaturation below about 2%, and by a nucleation mechanism at a supersaturation above about 10%.

(4) Therefore, it is inferred that many solid snow crystals formed in polar regions (SHIMIZU, 1963; HIGUCHI, 1968; KIKUCHI and HOGAN, 1979) grow by a screw mechanism at a supersaturation below about 2%, while many snow crystals with skeletal structures (SATOW, 1983) formed in the polar regions grow by a nucleation mechanism at a supersaturation above about 10%.

Acknowledgments

The authors wish to express their thanks to Prof. A. YAMASHITA of Osaka Kyoiku University, who was the chief of the cooperative research project, for his hospitality and encouragement. The authors are also grateful to Mr. WADA of the National Institute of Polar Research for giving us a sample of snow crystals observed in Antarctica.

References

- GONDA, T. (1977): The growth of small ice crystals in gases of high and low pressures at -30 and -44°C . *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **55**, 142–146.
- GONDA, T. (1980): The influence of the diffusion of vapor and heat on the morphology of ice crystals grown from the vapor. *J. Cryst. Growth*, **49**, 173–181.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1982a): Morphology of single snow crystals growing in air at low temperatures. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **24**, 148–156.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1982b): Growth rates and growth forms of ice crystals grown from the vapor phase. *J. Cryst. Growth*, **56**, 259–264.
- GONDA, T. and KOIKE, T. (1983): Growth mechanisms of single ice crystals growing at a low temperature and their morphological stability. *J. Cryst. Growth*, **65**, 36–42.
- HIGUCHI, K. (1968): Kyokuchi ni furu yuki (Snow crystals forming in polar regions). *Shizen (Nature)*, **23**(8), 38–46.
- KIKUCHI, K. and HOGAN, W. (1979): Properties of diamond dust type ice crystals observed in summer season at Amundsen-Scott Pole Station, Antarctica. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **57**, 180–190.
- KURODA, T. (1982): Growth kinetics of ice single crystal from vapor phase and variation of its growth form. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **60**, 520–534.
- KURODA, T. and GONDA, T. (1984): Rate determining process of growth of ice crystals from the vapor phase. Part II; Investigation of surface kinetic process. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **62**, 563–572.
- KURODA, T. and LACMANN, R. (1982): Growth kinetics of ice from the vapor phase and its growth forms. *J. Cryst. Growth*, **56**, 189–205.
- SATOW, K. (1983): Observations on the shapes of snow crystals in the summer season in Mizuho plateau. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **29**, 103–109.
- SHIMIZU, H. (1963): “Long prism” crystals observed in precipitation in Antarctica. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **41**, 305–307.

(Received April 2, 1984; Revised manuscript received July 17, 1984)

ICE CRYSTALS GROWN FROM THE VAPOR AT TEMPERATURES LOWER THAN -15°C

Akira YAMASHITA, Asaharu ASANO, Takayuki OHNO

*Department of Earth Science, Osaka Kyoiku University,
4-88, Minamikawabori-cho, Tennoji-ku, Osaka 543*

and

Makoto WADA

National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173

Abstract: By analyzing photomicrographs, the nature of ice crystals grown at temperatures lower than -15°C was studied first. It was found that in the initial stage of growth, the frequency of occurrence of single-crystalline ice decreases as the temperature decreases although the type of nuclei and method of seedings affects it considerably, and that at temperatures below about -17°C , the lower the temperature the greater the growth rate of polycrystalline ice as compared to that of single-crystalline ice. Second, large ice crystals were grown in an unforced air flow cloud chamber and the nature of polycrystalline ice growing at temperatures lower than about -20°C was investigated with the following findings: the most prominent polycrystals are those with a sharp growing tip and having a few or many side branches; the most abundant polycrystals are those having a smaller growth rate than the former and being composed of a single or several radially grown branches of assemblages of plates, columns or irregular crystals; radially grown polycrystals are very fragile.

1. Introduction

Polycrystalline snow crystals have attracted interest in the study of cloud physics and crystal growth only in the last fifteen years, in spite of their frequent occurrence in natural clouds; as a result, experiments focusing on growing polycrystalline ice from the vapor have been tried quite recently (TAKAHASHI, 1983; SATO and KIKUCHI, 1983). However, little is known about the effect of nuclei or seeding method on the formation of ice polycrystals; detailed features of various polycrystals of ice, their growth rates and individual growth mechanisms have also been little investigated.

In previous experimental studies YAMASHITA (1971, 1973, 1974) has shown the crystal habit of single crystalline ice quantitatively and has shown several types of nonhexagonally shaped single-crystalline or polycrystalline ice. Most of photomicrographs of these ice crystals and other polycrystals, however, have not been analyzed. The present paper first describes analyses of ice crystals in these previous experiments, and second ice crystals grown in an unforced air flow cloud chamber, which was designed by YAMASHITA and OHNO (1984), at comparatively low temperatures.

In situ observation of the surface morphology
of ice crystals growing from the vapour phase

Takehiko Gonda and Tadanori Sei

Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278

Abstract

The surface of ice crystals growing from the vapour phase is observed in situ in order to clarify experimentally the growth mechanism of the ice crystals. As a result, it is concluded that ice crystals growing at a temperature below -2°C and at relatively low supersaturation grow by a screw dislocation mechanism.

1. Introduction

The experimental studies on the growth mechanism of ice crystals have been carried out in order to clarify the mechanism of the habit change of ice crystals with temperature^{1), 2)}, but they have been insufficient up to the present. On the other hand, Kuroda and Lacmann³⁾ have theoretically interpreted the mechanism of the habit change of ice crystals with temperature which is called as Kobayashi's diagram⁴⁾ on the basis of the anisotropy of the growth mechanism of ice crystals and its temperature dependence. Recently, Gonda and Sei⁵⁾, and Sei and Gonda^{6), 7)} have proposed the mechanism of the habit change of ice crystals growing in low air pressure at relatively low supersaturation with temperature. It has been clarified from this study that ice crystals growing at a temperature below about -2°C grow by a screw dislocation mechanism, while those at a temperature above about -2°C grow by a V-QL-S mechanism⁸⁾. This conclusion has been drawn from the comparison of the experimental values of the normal growth rate versus supersaturation with the theory and from in situ observation of ice crystal surface. However, we must wait for more detailed study of in situ observation of ice crystal surface because they are insufficient up to the present.

The purpose of this paper is to confirm the growth mechanism of ice crystals growing at a temperature below -2°C on the basis of in situ observation of ice crystal surface which was recently observed.

2. Experimental

A growth chamber and the method of its measurements are described in detail in a previous paper⁶⁾. Accordingly, in this paper, we describe only essential items on in situ observation of ice crystal surface. Ice crystals were grown on a glass substrate in air of 40Pa and at a temperature below -2°C and at various constant supersaturations, where the resistance of

volume diffusion of water molecules is ignored. Ice crystals grown above several hundred μm were observed in situ by the use of a reflected differential interference microscope. The bottom surface of the glass substrate is blackened with the black oily ink in order to remove the light reflected from the glass substrate. A video tape recorder is used through an image processing equipment in order to observe continuously ice crystal surface.

3. Experimental results

It has been concluded from the comparison of the experimental values of the normal growth rate versus supersaturation with the theory that polyhedral ice crystals growing at a temperature below about -2°C grow by a screw dislocation mechanism, while those above about -2°C grow by a V-QL-S mechanism. The purpose of this paper is to confirm the growth mechanism of ice crystals growing at a temperature below -2°C on the basis of more detailed in situ observation of ice crystal surface.

Figure 1 shows an example of in situ observation of the (0001) face of a polyhedral ice crystal grown in air of 40Pa and at -30°C . In the figure, a~c is the growth process at 2.5% supersaturation, while d~f is the growth process at 0.4% supersaturation. As shown in the figure, at 2.5% supersaturation, only one growth hillock is seen on the (0001) face. On the other hand, when the supersaturation is decreased to 0.4%, the circular growth steps are formed instead of the growth hillock. This fact means that a screw dislocation emerges on the (0001) face. That is to say, the ice crystal grows by a screw dislocation mechanism at low supersaturation described here.

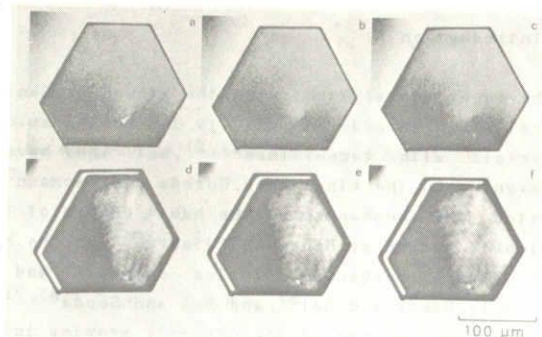


Fig.1 : The surface micromorphology of the (0001) face of an ice crystal growing in air of 40Pa and at -30°C .

Figure 2 shows an example of in situ observation of the (0001) face of polyhedral ice crystal grown in air at 40Pa and at -7°C . In the figure, a~b is the growth process at 2.0% supersaturation, while c~f is the evaporation process at 6.0% subsaturation. The bold lines running obliquely from the top of the left to the bottom of the right are the video scanning lines. In the growth process (a~b), only one growth hillock is seen on the (0001) face, while in the evaporation process (d), a v-shaped evaporation pit is observed at the same position as the growth hillock. A new evaporation pit (e) is observed after further evaporation. It is seen that the evaporation steps are formed with further evaporation (f).

These facts mean that screw dislocations emerge on the (0001) face of the crystal. That is to say, the crystal grows by a screw dislocation mechanism at low supersaturation described here.

Figure 3 shows the advance rate of macrosteps (step velocity) on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of polyhedral ice crystals grown in air of 40Pa and at (a)-7, (b)-15, (c)-30°C versus supersaturation. The solid and open circles show the experimental values of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively. In the figure, the solid and dotted curves are the BCF theoretical ones of the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces, respectively. From the comparison of the experimental values with the theory, it is concluded that the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown at each temperature grow by a screw dislocation mechanism at measured supersaturations. The same conclusion was also obtained in regard to ice crystals grown at a temperature between -2 and -7°C.

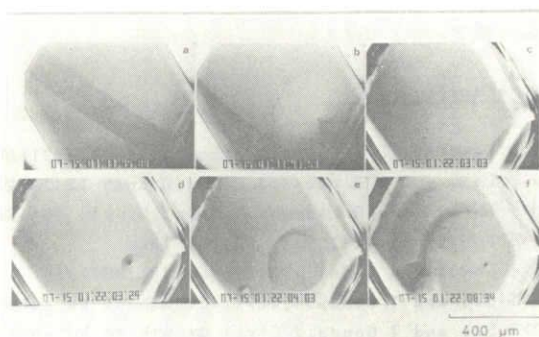


Fig. 2 : The surface micromorphology of the $\{0001\}$ face of an ice crystal growing and evaporating in air of 40Pa and at -7°C.

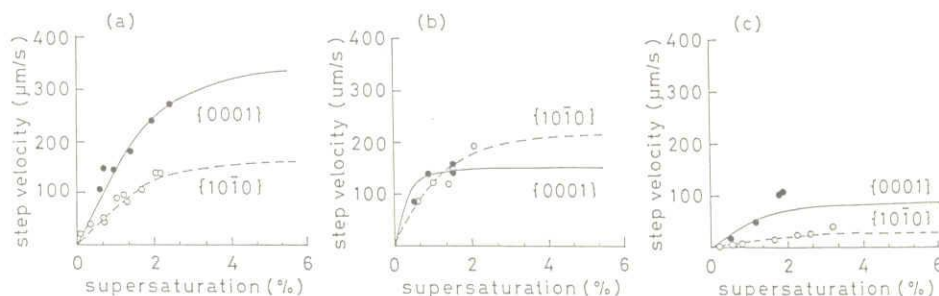


Fig. 3 : Advance rate of macrosteps on the $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}0\}$ faces of ice crystals grown in air of 40Pa and at (a)-7, (b)-15 and (c)-30°C versus supersaturation.

4. Discussion and concluding remarks

The growth mechanism of polyhedral ice crystals will be estimated from the comparison of the experimental values of the normal growth rate versus supersaturation with the theory. Moreover, in situ observation of ice crystal surface is important to determine the growth mechanism of the ice crystals. As shown in Figs. 1 and 2, the growth hillocks are equivalent to the sources of circular growth steps at low supersaturation and those of evaporation steps at subsaturation. Accordingly, it is concluded that these crystals grow by a screw dislocation mechanism. This fact is also supported from the comparison of the step velocity versus supersaturation with the theory. That is to say, it is concluded that ice crystals growing at a temperature below -2°C and at relatively low supersaturation grow by a screw dislocation mechanism.

tion mechanism.

References

- 1) D. Lamb and P. V. Hobbs: J. Atmos. Sci. 28(1971)506.
- 2) D. Lamb and W. D. Scott: J. Cryst. Growth 12(1972)21.
- 3) T. Kuroda and R. Lacmann: J. Cryst. Growth 56(1982)189.
- 4) T. Kobayashi: Phil. Mag. 6(1961)1363.
- 5) T. Gonda and T. Sei: J. de Phys. 48(1987)355,
- 6) T. Sei and T. Gonda: J. Cryst. Growth, to be submitted.
- 7) T. Sei and T. Gonda: J. Cryst. Growth, to be submitted.
- 8) T. Kuroda and R. Lacmann: J. Cryst. Growth, to be published.

解説

特集「原子レベルでの結晶成長機構」

気相から成長する氷結晶の成長機構と形

Growth Mechanism and the Habit Change of Ice Crystals
Growing from the Vapour Phase

権田武彦・清 忠師 東京理科大学理工学部, 同大学基礎工学部

Takehiko Gonda and Tadanori Sei*

Faculty of Science and Technology, *Faculty of Industrial
Science and Technology, Science University of Tokyo

(received for publication September 5, 1988)

The growth mechanism of ice crystals growing at low air pressure is experimentally studied and the mechanism of the habit change with temperature of ice crystals is discussed. By repeating the growth and the evaporation of the same ice crystal at a constant temperature, the normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of the ice crystal versus supersaturation are measured and compared with the various growth theories. The surface structure of an ice crystal growing or evaporating at a constant temperature is studied in situ. It is found from the present experiments that at a temperature of 0 to -2°C , the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals growing at low air pressure grow by the V-QL-S mechanism, while at a temperature of -2 to -30°C , they grow by the BCF mechanism. The mechanism of the habit change with temperature of ice crystals is discussed in terms of the temperature and surface orientation dependences of condensation coefficient α_1 .

§1 はじめに

結晶の形の問題は古くて新しい問題である。最近、結晶の形の問題がパターン形成の立場から再びクローズアップされてきた。多面体結晶にみられる晶癖と晶相変化^{1,2)}、骸晶、針状、樹枝状結晶^{3~6)}にみられる形態不安定性は特に興味のある問題である。気相から成長する氷結晶の形態変化の機構の研究^{7~9)}は比較的少ない。特に原子レベルでの氷結晶の成長機構に関する研究は今後の研究に待たなければならない。黒田・Lacmann¹⁰⁾は気相から成長する氷結晶の晶癖変化に関する理論的研究を行い、気相から成長する氷結晶の成長機構と晶癖変化に関して重要な提言を与えた。そこで筆者ら²⁾は、その場観察法を用いて水分子の体積拡散と潜熱の抵抗を無視できる環境相の中で、一定過飽和度(1.9%)の下で、単一氷晶の成長と蒸発を繰り返して、多面体氷晶の晶癖変化の温度依存性を研究した。多面体結晶の晶癖変化や成長機構の定量的研究には、成長結晶のその場観察が不可欠である。なぜならば、その場観察法は成長結晶のミクロとマクロの時々刻々の変化をとらえることができるからである。この報告では、気相から成長する氷結晶の成長機構と晶癖変化について得られた筆者らの最近の実験的研究^{11,12)}を紹介する。

東京理科大学理工学部, 基礎工学部

〒278 千葉県野田市山崎2641

Faculty of Science and Technology, Faculty of Industrial
Science and Technology, Science University of Tokyo
2641, Yamazaki, Noda, Chiba 278, Japan

§2 実験装置

Fig. 1 は気相から成長する氷結晶の、その場観察用の実験装置である。熱の流入を防ぐために、成長槽はウレタンフォーム製の断熱材(A)で覆ってある。上側のサーモパネル(B)と循環型恒温槽(Z)の間はシリコンゴムチューブで接続し、このチューブをスポンジ状のチューブで断熱した。下側のサーモパネルも同様のシリコンゴムチューブを使用した。用いた断熱材はできるだけ厚くし、また配管を短くするように努めた。

(a)は、水蒸気補給用の水板(F)と成長基板(ガラスステージ; G)の間の温度差を測定するためのデジタルボルトメータであり、(b)は、成長基板の温度を測定するためのデジタル温度計である。

温度測定用(i)と温度差測定用(h)の熱電対はいずれも直径0.1 mmの銅-コンスタンタン線を使用した。氷結晶の成長温度は、成長基板上(G)に接着した熱電対(i)とデジタル温度計(d)を用いて

測定し、デジタルボルトメーター(b)のGP-IB (General Purpose Interface Bus; g)を介して、マイクロコンピュータ(d)に記録した。水蒸気補給用の氷板(F)と成長基板上(G)の温度差は、銅-コンスタンタン-銅熱電対(h)の2つの接点を氷板(F)と成長基板(G)上に接着し、その熱起電力の差をデジタルボルトメーター(a)で測定し、GP-IBを介してマイクロコンピュータに記録した。

反射型微分干渉顕微鏡(H)の光源部分を改良し、50 W のハロゲンランプ(I)とヘリウムネオンレーザー(またはストロボライト) (J)をレバー操作で切り換えできるように工夫した。この顕微鏡の光源にレーザー光を使用するときには、(K)に取り付けた光学的に平坦なガラス面を参照波面とするトワイマン・グリーン干渉計として使用できる。また氷結晶は、35 mm スチールカメラ(L)あるいは2/3 インチテレビカメラ(M)を使用して記録した。

氷結晶表面以外の場所からの反射光を取り除く

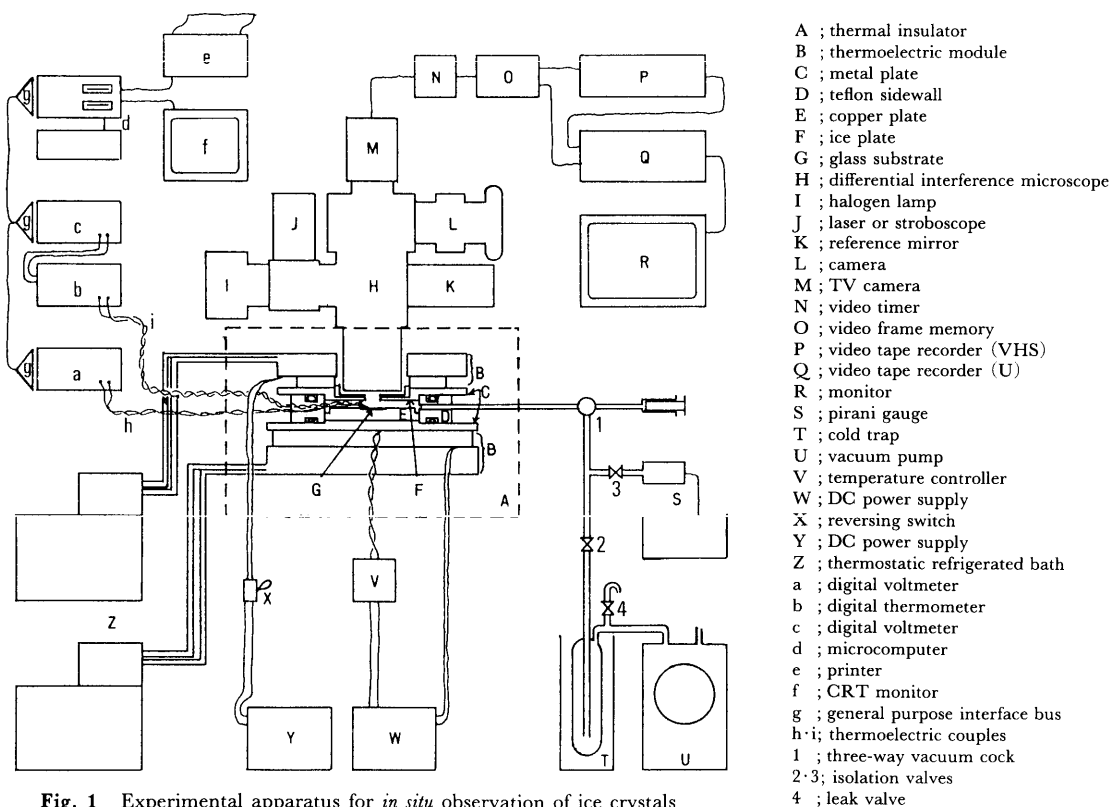


Fig. 1 Experimental apparatus for *in situ* observation of ice crystals growing from the vapour phase.

ために、成長基板(G)の裏面を黒く塗り、また観測窓には、反射防止用のコーティングを施してある。顕微鏡(H)には2/3インチ高感度(最低照度0.3 Lux)、高解像度(中央部で水平に650本分解)のテレビカメラ(M)を取り付けた。ハロゲンランプ(I)による結晶の昇温を防止し、また像の解像度を高めるために、断熱フィルターと緑の干渉フィルターを使用した。

排気用の真空ポンプ(U)の到達圧力は 10^{-3} Torrであるが、氷の飽和蒸気圧が高いので、成長槽内の全圧は 10^{-2} Torr以下に下がることはない。

真空ポンプと成長槽の間には、水や油の逆流を防ぐために低温トラップ(T)が取り付けられている。

バルブ(1)はガラス製の3方コックで、核入れ、排気、リークに使用する。

氷結晶の成長実験はバルブ(2)を閉じ、成長槽を排気系から孤立させて、40 Paの空気圧中で行った。

氷結晶の成長速度を測定する場合、過飽和度を正確に制御し、測定することが重要である。本実験では、水蒸気補給源と成長基板の間の温度差のゆらぎを 0.01°C 以下に抑えた。

また、各測定ごとに一定温度、一定過飽和度で氷結晶を成長させた後に過飽和度をゆっくり下げて、氷結晶が昇華し始める過飽和度(氷飽和点)を確かめた。融点近くの温度での測定では、測定後に温度をゆっくり上昇させて、氷結晶が融解し始める温度(融点)を確かめて、測定温度の検定を行った。

§3 法線成長速度の過飽和度依存性

3-1 融点直下の成長速度

結晶の成長機構を推定する1つ

の方法として古くから結晶面の法線成長速度(R)の表面過飽和度(σ)依存性を調べて、理論と比較する方法がある。しかし、この方法のみでは結晶の成長機構を決定することは難しく、同時に成長結晶の表面観察と、できれば結晶内部の欠陥観察も行う必要がある。またできればミクロステップの前進速度の過飽和度依存性も測定する必要がある。以前に氷結晶の R - σ 関係を測定し、その成長機構を議論した研究^{8),13)}もあるが、それらはすべて固体差を持つ多くの結晶の平均値について議論しており、また成長条件も変動しているので測定値の誤差はかなり大きい。また R - σ 曲線の測定温度の範囲も狭く、 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ にわたって生ずる氷結晶の晶癖変化の機構を説明することはできなかった。そこで筆者らは広範囲の温度領域で、種々の一定過飽和度で、単一氷結晶の成長と蒸発を何度も繰り返して、各過飽和度で一定サイズの多面体氷晶の成長速度を測定することを試みた。Fig. 2は(a) -1.0°C と(b) -1.9°C 、40 Paの低圧

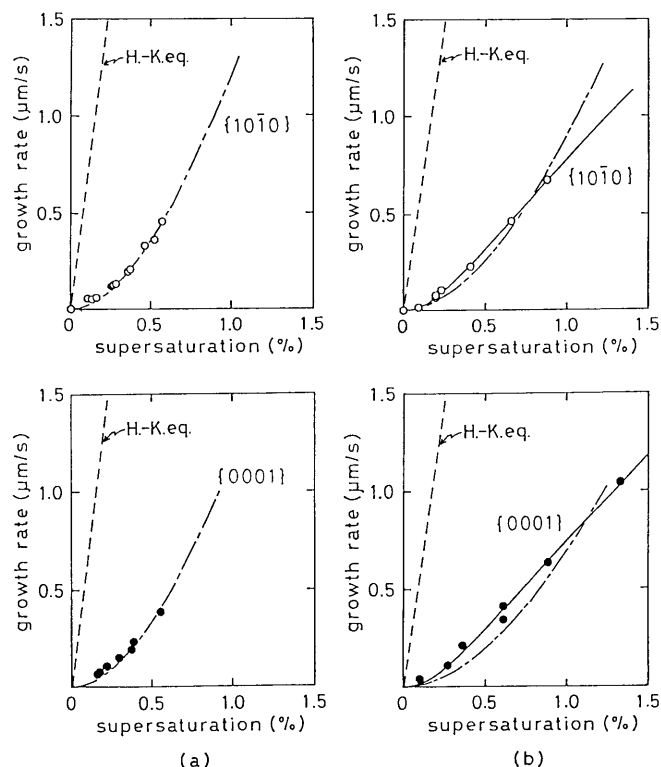


Fig. 2 Normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of an ice crystal grown in air at 40 Pa versus supersaturation (a) -1.0°C , (b) -1.9°C .

空気中で気相から成長した単一氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面の法線成長速度(R)の過飽和度(σ)依存性を示す。ここで、40 Paの空気中で氷結晶を成長させた場合には、水分子の拡散抵抗を無視することができるので、バルクの過飽和度は表面過飽和度に等しいと見なすことができる。この図からわかるように、種々の一定過飽和度で成長と蒸発を何度も繰り返して単一氷結晶の成長速度を測定しているので、成長速度のバラツキはほとんどない。図中、点線はHertz-Knudsenの最大成長速度を示す。また一点鎖線は、結晶表面上に疑似液体層が存在し、かつ固液界面にらせん転位が露頭している場合の理論曲線(V-QL-S機構¹⁴⁾)を示す。また実線は裸の結晶表面上にらせん転位が露頭している場合の理論曲線(BCF機構¹⁵⁾)を示す。図中の理論曲線のうち、前者は D_{ql}/γ_{ql} (D_{ql} は疑似液体層中の自己拡散係数、 γ_{ql} は疑似液体層中の固液界面におけるステップエネルギー)をパラメーターとして実験値にフィットするように描いた。また後者は α_1 (気相から裸の結晶表面へ水分子が衝突する場合の凝結係数)と σ_1 (BCF理論の中の臨界過飽和度)をパラメーターとして、これらを少しずつ変化させて実験値にフィットするように描いた。理論と実験値の比較から、 -1.0°C 、40 Paの空気中で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面は共にV-QL-S機構で成長しているものと推定される。一方、 -1.9°C 、40 Paの空気中で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面は、V-QL-S機構とBCF機構のどちらの機構で成長しているかは、ここに示した理論と実験の R - σ 曲線の比較からは判定できない。この面の成長機構の判定は、成長結晶の表面観察を待たなければならない。また、 -1.9°C で成長す

る氷結晶の $\{0001\}$ 面は、理論と実験の R - σ 曲線を比較するとBCF機構で成長していると推定される。

3-2 裸の結晶面の成長速度

Fig. 3は(a) -3.1°C と(b) -7.0°C 、40 Paの低压空気中で成長した単一氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面の法線成長速度の過飽和度依存性を示す。この図の中で、点線、一点鎖線、実線は、Fig. 2と同様に、それぞれHertz-Knudsenの最大成長速度、V-QL-S機構、BCF機構の理論曲線を示す。また、 -7°C の図の中で、残りの点線はBCF理論曲線の漸近線である。理論と実験値の比較から、 -3.1°C と -7.0°C の温度で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面は、共にBCF機構によって成長しているものと推定される。

Fig. 4は(a) -15°C と(b) -30°C 、40 Paの低压空気中で成長した単一氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面の法線成長速度の過飽和度依存性を示す。図の中

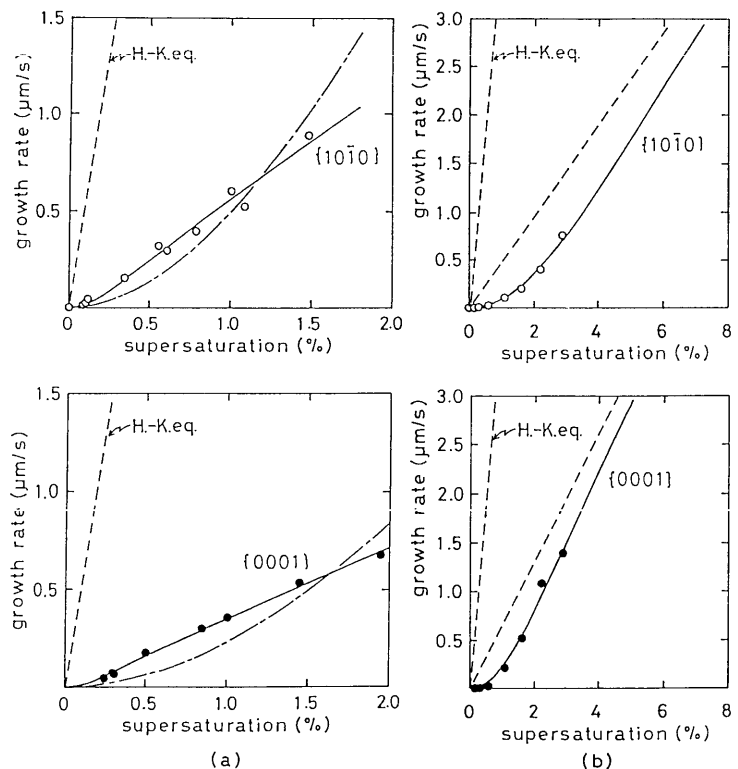


Fig. 3 Normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of an ice crystal grown in air at 40 Pa versus supersaturation (a) -3.1°C , (b) -7.0°C .

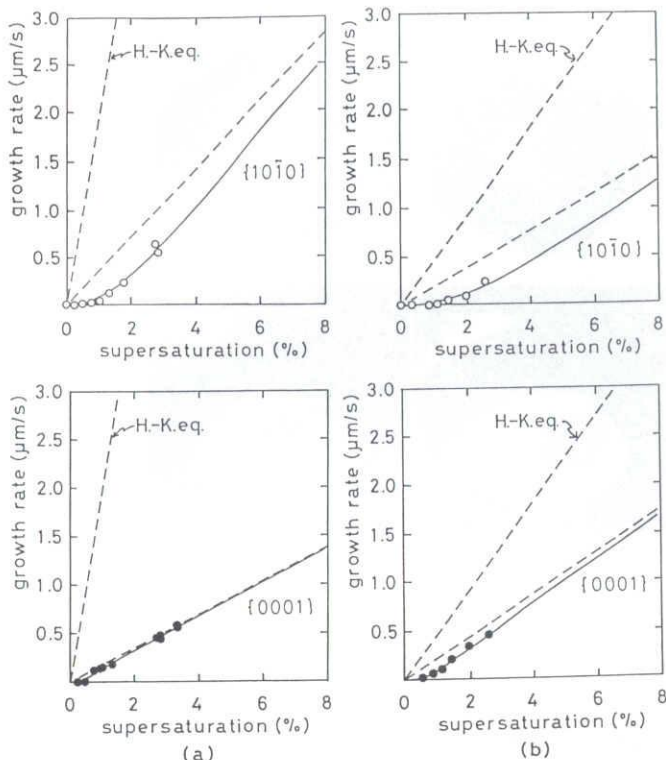


Fig. 4 Normal growth rates of the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of an ice crystal grown in air at 40 Pa versus supersaturation (a) -15°C , (b) -30°C .

で、点線と実線はそれぞれ Hertz-Knudsen の最大成長速度、BCF 機構の理論曲線を示している。また残りの点線は BCF 理論曲線の漸近線である。理論と実験値の比較から、 -15°C と -30°C の温度で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面は、共に BCF 機構で成長しているものと推定される。これらの成長機構の決定は、次節で述べられる結晶表面のその場観察にゆだねられる。

§4 成長結晶の表面構造

4-1 表面融解層を持つ結晶の表面構造

既に述べたように、結晶の成長機構を決定するためには、 $R-\sigma$ 曲線の他に、成長結晶の表面観察を行って、実際に成長を支配している結晶表面上の成長丘とその傾き、転位の中心から前進するステップの速度や

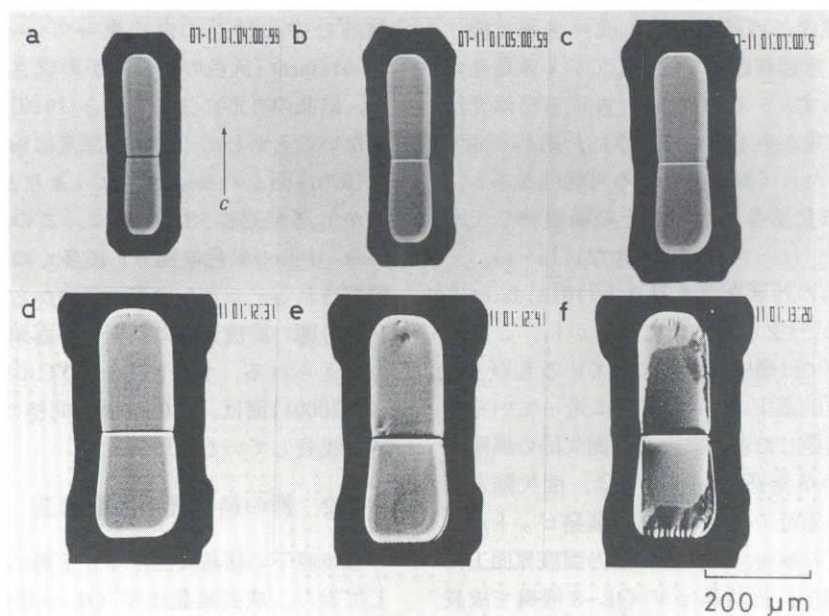


Fig. 5 Surface microstructure of the $\{10\bar{1}0\}$ face of an ice crystal growing or evaporating in air at 40 Pa at -1.4°C .

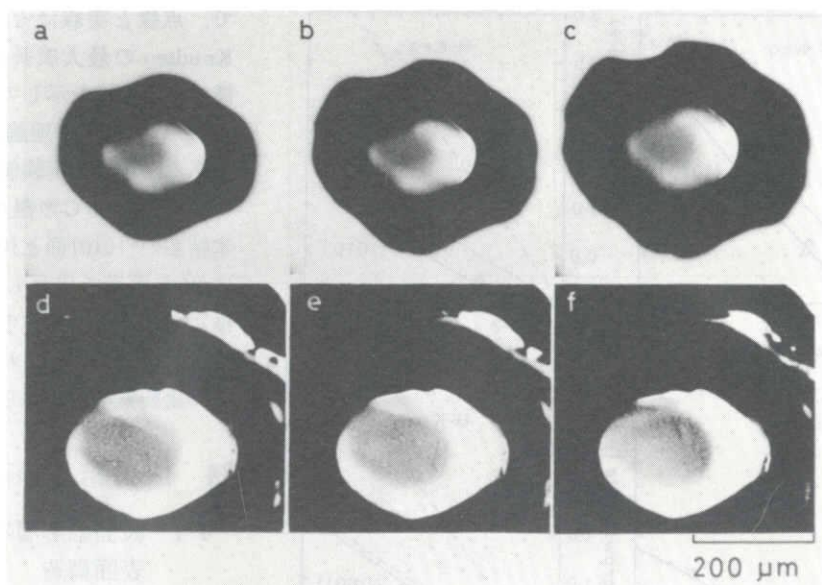


Fig. 6 Surface microstructure of the {0001} face of an ice crystal growing or evaporating in air at 40 Pa at -1.0°C .

高さなどを測定する必要がある．ここでは定性的ではあるが，成長結晶の表面構造を記述する．

Fig. 5 は -1.4°C ，40 Pa の低圧空気中で成長，または蒸発している氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面構造を示す．a～c は 0.5% の過飽和度で成長している氷結晶，d～f はこの結晶を更に成長させた後，この温度で，氷飽和近くで蒸発している氷結晶の表面構造を示す． -1.4°C では，古川らの偏光解析¹⁶⁾の測定結果からもわかるように，結晶表面は多分子層にわたって融解している可能性がある．このとき，成長結晶の表面をその場観察しても step の進行は，はっきり確認できない(a～c)．一方，この結晶の外形を良く見ると $\{10\bar{1}0\}$ facet と $\{0001\}$ facet が形成されていることから，この結晶の固液界面では層成長が起こっているものと思われる． $\{10\bar{1}0\}$ 面上に， a 軸方向に走っている溝は，結晶が蒸発したときに生じる面欠陥の痕跡である．結晶の蒸発過程 (d～f) では，面欠陥と転位が露頭する場所では，蒸発溝，蒸発ピットが生じている．この事実は，成長結晶の固液界面上には転位が露頭し，氷結晶は V-QL-S 機構で成長していると思われる．

Fig. 6 は -1.0°C ，40 Pa の低圧空気中で成長，

または蒸発している氷結晶の $\{0001\}$ 面を c 軸方向から見たものを示す．a～c は，過飽和度 0.9% で成長している結晶，d～f は，この結晶を更に成長させた後に，0.2% の未飽和度で蒸発している結晶である．融点直下 (-1.0°C) で成長している結晶の中心付近に白く光っている部分には， $\{0001\}$ facet (灰色の部分) が形成されている．一方，結晶の外形に注目すると $\{10\bar{1}0\}$ 面は存在していないことがわかる．この温度における成長結晶の $\{0001\}$ 面上の step は，はっきりとは見えない．しかし蒸発過程 (d～f) では，この結晶の $\{0001\}$ facet (中心の灰色の部分) に多くの蒸発ピットが観察される．これらの表面観察から，この結晶の $\{0001\}$ 面の固液界面には転位が露頭しているものと考えられる．すなわち -1.0°C で成長する氷結晶の $\{0001\}$ 面は， $\{10\bar{1}0\}$ 面と同様に V-QL-S 機構で成長していると思われる．

4-2 裸の結晶面の表面構造

融点直下の結晶表面は多分子層にわたって融解しており，成長結晶は V-QL-S 機構で成長していることを指摘した．しかしながら，表面融解層の厚さは温度低下と共に薄くなり，ついには成長

結晶の表面は裸の表面になる。このとき、界面は固気界面となる。

Fig. 7は -7°C 、40 Paの低圧空气中で成長、または蒸発している氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面構造

を示す。a~bは氷飽和近くで蒸発している結晶であり、c~fは氷飽和近くで成長している結晶である。蒸発過程(a~b)では1つの面欠陥と数多くの転位が結晶表面に露頭し、それらの場所に

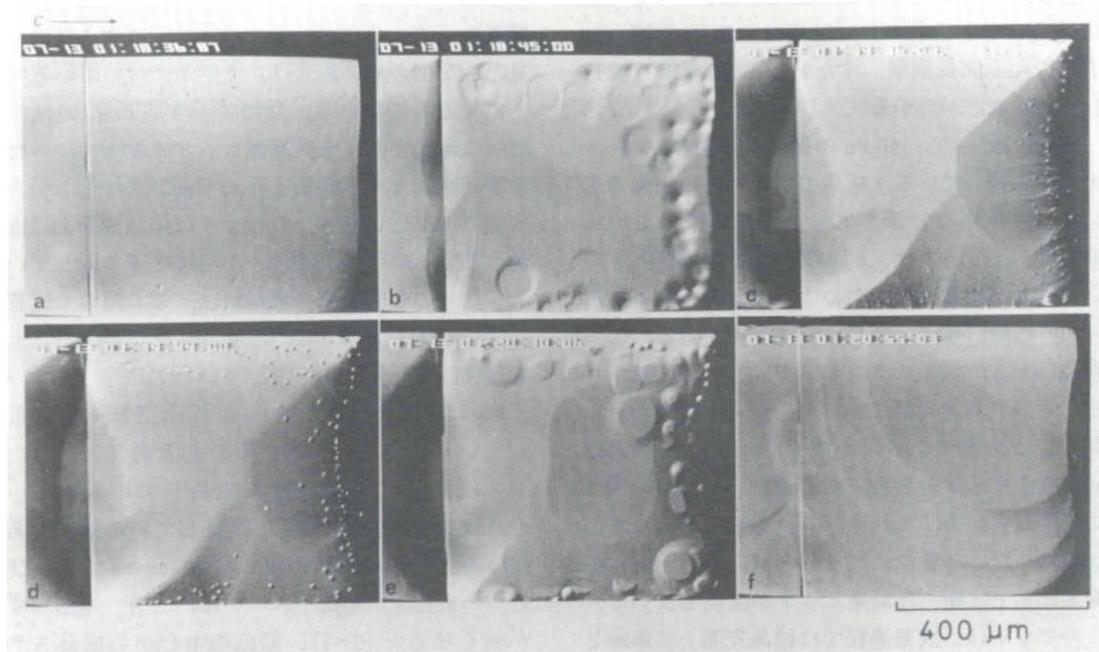


Fig. 7 Surface microstructure of the $\{10\bar{1}0\}$ face of an ice crystal evaporating or growing in air at 40 Pa at -7°C .

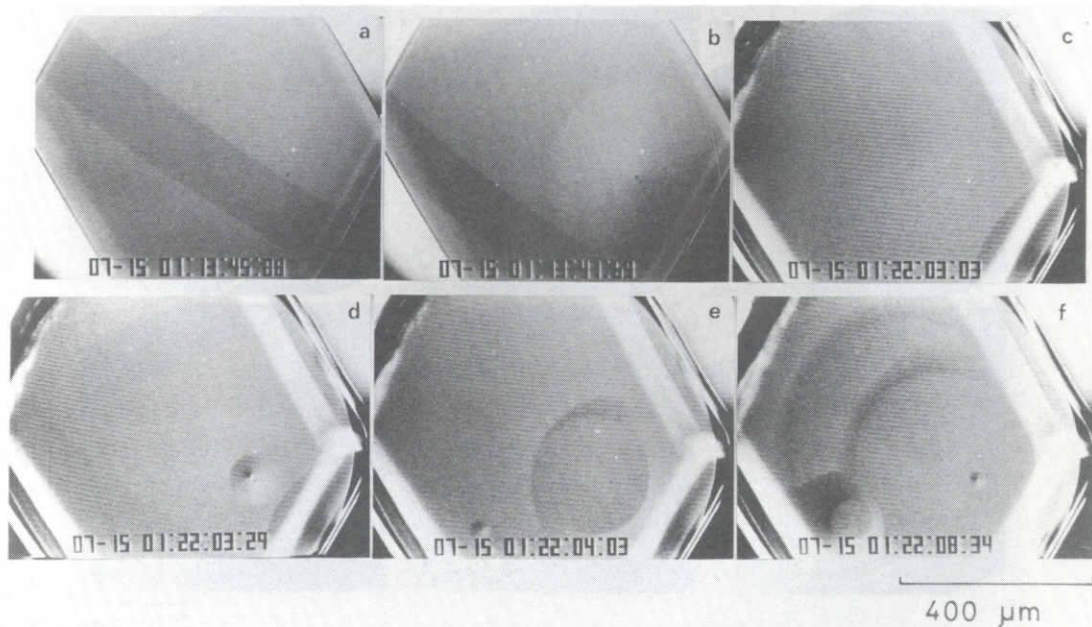


Fig. 8 Surface microstructure of the $\{0001\}$ face of an ice crystal growing or evaporating in air at 40 Pa at -7°C .

は、蒸発溝と蒸発ピットが形成されている。一方、成長過程(c~f)では、小傾角境界と無数の成長丘が形成されている。蒸発過程と成長過程の表面構造を比較すると、蒸発ピットと成長丘は良く対応している。これらの結果から、 -7°C で成長している氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面は、 $R-\sigma$ 曲線から予想される成長機構、すなわちBCF機構で成長していることがわかる。

Fig. 8 は -7°C 、40 Paの低圧空气中で成長、または蒸発している氷結晶の $\{0001\}$ 面の表面構造を示す。a~bは、過飽和度2%で成長している結晶であり、c~fは、6%の未飽和度で蒸発している結晶である。この図の中で左上から右下に走っている黒い帯は、ビデオの走査線である。成長過程(a~b)では、ひとつの成長丘が観察される。一方、蒸発過程では、蒸発ピットの中心から前進する蒸発ステップが観察される。成長過程bの成長丘と蒸発過程dの蒸発ピットは、1対1に対応している。これは、成長過程で $\{0001\}$ 面上に露頭している転位によるものである。一方、蒸発過程eでは新たな蒸発ピットが出現している。このピットは、成長過程では結晶表面上に露頭していない転位である。いずれにしても、これらの

表面その場観察は、 -7°C で成長している氷結晶の $\{0001\}$ 面は、BCF機構で成長していることを裏付けている。

Fig. 9 は -14.3°C 、過飽和度3.7%の40 Paの低圧空气中で成長している氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面の表面構造を示す。この図の中で $\{10\bar{1}0\}$ 面の中心付近に見える2個の黒い斑点は、光学系に付いているゴミによるものである。矢印で示す成長丘(b)は、時間の経過と共に成長過程(c),(d)の段階でいったん不活性になり、成長過程(e)で再び活性化し勢力を盛り返している(f)。このように結晶表面上に露頭している転位は、活性、不活性を繰り返している。これらの表面その場観察は、この温度で成長している氷結晶はBCF機構で成長していることを裏付けている。

Fig. 10 は -30°C 、40 Paの低圧空气中で成長している氷結晶の $\{0001\}$ 面の表面構造を示す。a~cは2.5%の過飽和度で成長している結晶、d~fは0.4%の過飽和度で成長している結晶である。過飽和度の比較的高い場合(a~c)には、ひとつの成長丘が形成されている。一方、過飽和度が低くなると(d~f)、転位の中心から成長ステップが連続的に前進しているのがわかる。また

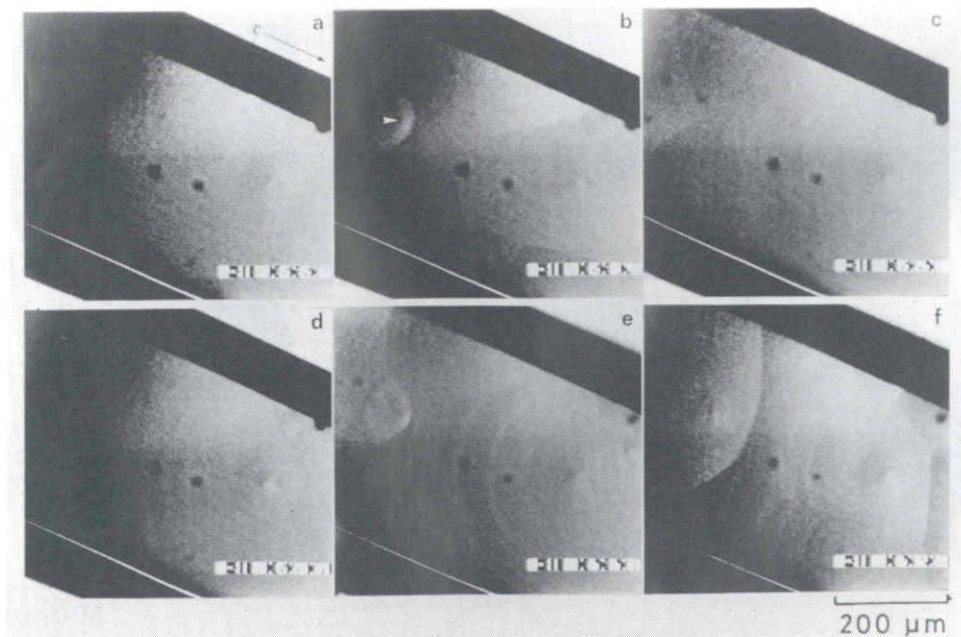


Fig. 9 Surface microstructure of the $\{10\bar{1}0\}$ face of an ice crystal growing in air at 40 Pa at -14.3°C .

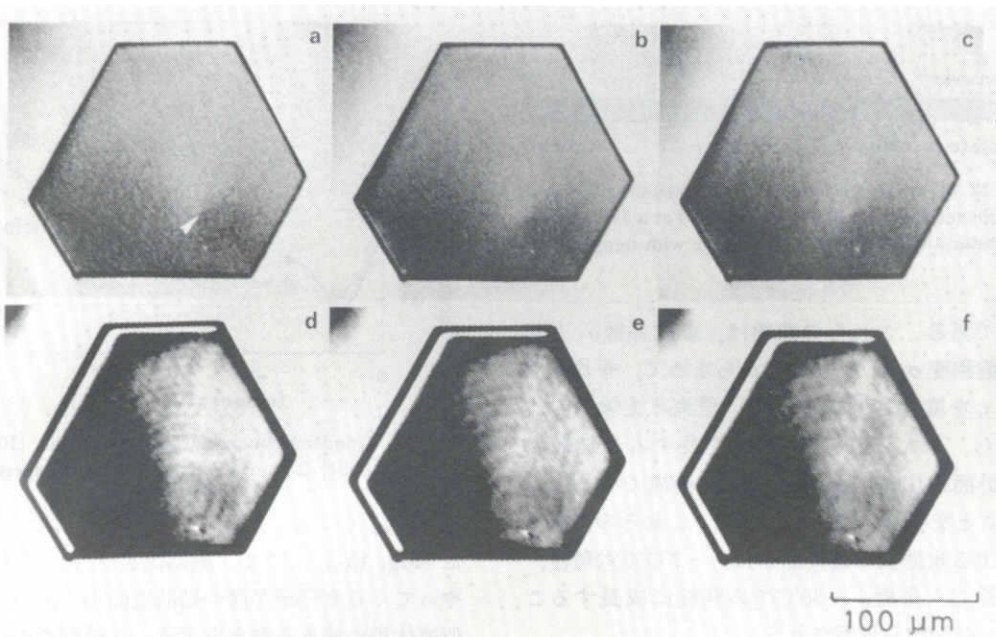


Fig. 10 Surface microstructure of the $\{0001\}$ face of an ice crystal growing in air at 40 Pa at -30°C .

Fig. 7～Fig. 9の表面観察と比較するとわかるように、低温になるに従って転位密度が少なくなっている。いずれにしても、以上の表面その場観察から、成長結晶の表面には転位が露頭し、これらの結晶はそれぞれBCF機構で成長していることがわかる。

§5 ステップの前進速度の過飽和度依存性

氷結晶の成長機構を決定するためには、結晶面

の法線成長速度の過飽和度依存性、成長結晶の表面観察に加えて、成長結晶上のステップの前進速度の過飽和度依存性を測定することが必要である。

Fig. 11は -7 、 -15 、 -30°C 、40 Paの低圧空气中で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面上に露頭している転位の中心から前進するステップの前進速度の過飽和度依存性を示す。ステップの高さは必ずしも一定ではないが、できるだけ高さの等しいものを選んである。この図の中の点線と実線は、それぞれ $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面上のBCF理論

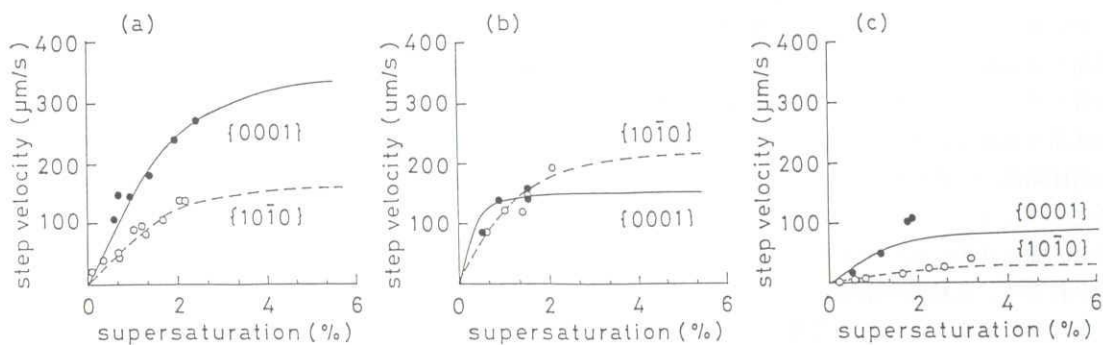


Fig. 11 Advance rate of steps on the $\{10\bar{1}0\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals grown in air at 40 Pa versus supersaturation (a) -7°C , (b) -15°C , (c) -30°C .

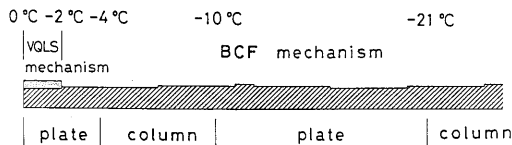


Fig. 12 Growth mechanism of ice crystals growing at the temperature of 0 to -30°C and at a few% supersaturation and their habit change with temperature.

曲線である。これらの曲線は、凝結係数 α_1 と臨界過飽和度 σ_1 を R - σ 曲線から求めて、平均拡散距離 x_s を変化させて描いた。理論と実験値の比較から、 -7°C 、 -15°C 、 -30°C で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面は共にBCF機構で成長していることを裏付けている。また、これらの温度で成長する氷結晶の最終晶癖は、 -7°C で六角柱、 -15°C で六角板、 -30°C で六角柱に成長することもこの図から理解される。

§6 氷結晶の晶癖変化のしくみ

氷結晶の晶癖変化のしくみを研究するためには、種々の一定温度で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面の成長機構を研究しなければならない。結晶面の法線成長速度の過飽和度依存性、成長結晶の表面構造、結晶面上のステップ前進速度の過飽和度依存性の研究から、 $0\sim-30^{\circ}\text{C}$ 、数%の過飽和度、40 Paの低圧空気中で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面の成長機構と晶癖変化の温度依存性をFig. 12に示す。この図からわかるように、 $0\sim-2^{\circ}\text{C}$ の温度で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面は共にV-QL-S機構で成長している。また $-2\sim-30^{\circ}\text{C}$ の温度で成長する氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面は、共にBCF機構で成長している。一方、 $0\sim-30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、氷結晶の晶癖は温度低下に伴って、六角板結晶 \rightarrow 六角柱結晶 \rightarrow 六角板結晶 \rightarrow 六角柱結晶へと交互に変化している。これらの温度範囲で、氷結晶の $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{0001\}$ 面の成長機構が同じであるにもかかわらず、氷結晶の晶癖が3度も変化するのはいかなる理由であろうか。この晶癖変化の温度依存性の説明は大変難しいが、その第1段階として、氷結晶の凝結係数 α_1 の温度と面方位依存性を考え

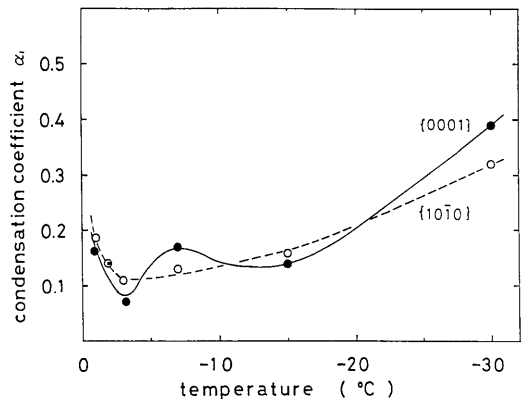


Fig. 13 Condensation coefficient α_1 on the $\{10=10\}$ and $\{0001\}$ faces of ice crystals versus temperature.

た(Fig. 13)。ここで、凝結係数 α_1 は、気相からやってくる水分子が裸の結晶表面上、あるいは疑似液体相に捕まる割合を示す。この図の中の黒丸と白丸は、それぞれ氷結晶の $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の凝結係数 α_1 の値を示す。Fig. 13からわかるように、 $0\sim-4^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では、柱面の凝結係数 $\alpha_1^{\{10\bar{1}0\}} > \alpha_1^{\{0001\}}$ となって、氷結晶は六角板状に成長する。次に $-4\sim-10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では、 $\alpha_1^{\{0001\}} > \alpha_1^{\{10\bar{1}0\}}$ となって、氷結晶は六角柱状に成長する。また $-10\sim-21^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では、 $\alpha_1^{\{10\bar{1}0\}} > \alpha_1^{\{0001\}}$ となって、氷結晶は再び六角板状に成長する。更に -21°C 以下の温度では、 $\alpha_1^{\{0001\}} > \alpha_1^{\{10\bar{1}0\}}$ となって、六角柱状に成長する。このように、40 Paの低圧空気中で成長する氷結晶の晶癖変化は、数%の過飽和度では、凝結係数 α_1 の温度と面方位依存性で説明できる。しかしながら、凝結係数 α_1 の温度と面方位依存性の機構は、原子レベルで見た氷結晶の表面微細構造に関係していると思われる。たとえば、氷結晶の表面上に露頭している転位によって作られる成長丘の傾きの温度と面方位依存性などを測定する必要がある。これは今後に残された問題である。

§7 あとがき

気相から成長する氷結晶の晶癖変化の機構に関する研究は古くから行われているが^{7,8,9)}、現在で

もはっきりしない。1 気圧の空气中で、水飽和に相当する高過飽和度で成長する氷結晶の晶癖変化の機構については、黒田・Lacmann の研究¹⁰⁾がある。この場合は、主に表面構造の温度と面方位依存性で説明されている。しかしながら、筆者らが測定したように、低圧空气中で、低過飽和度、すなわち数%の過飽和度で成長する氷結晶の晶癖変化は、このメカニズムでは説明できない。これは前節までに述べた通りである。現段階では、とりあえず凝結係数 α_1 の温度、面方位依存性で説明したが、この詳細は今後に残された問題である。今や、雪や氷結晶の晶癖変化の研究も、原子レベルの観点から見た理論や実験が必要な時代に入ってきた。

〔参考文献〕

- 1) T. Gonda and T. Yamazaki: J. Crystal Growth, **45** (1978) 66.
- 2) T. Gonda and T. Sei: J. Physique, **48** (1987) 355.
- 3) T. Gonda and T. Yamazaki: J. Crystal Growth, **60** (1982) 259.
- 4) T. Gonda and T. Koike: J. Crystal Growth, **65** (1983) 36.
- 5) T. Gonda and H. Gomi: An. Glac., **6** (1985) 222.
- 6) T. Irisawa, T. Kuroda and A. Ookawa: Presented at 7th Int. Conf. Crystal Growth, Stuttgart (1983).
- 7) B. J. Mason: J. Atmos. Sci., **30** (1973) 501.
- 8) D. Lamb and D. Scott: J. Crystal Growth, **12** (1972) 21.
- 9) D. Lamb and P. V. Hobbs: J. Atmos. Sci., **30** (1973) 504.
- 10) T. Kuroda and R. Lacmann: J. Crystal Growth, **56** (1982) 189.
- 11) T. Sei and T. Gonda: J. Crystal Growth (in press).
- 12) T. Sei and T. Gonda: J. Meteorol. Soc. Japan (to be published).
- 13) W. Beckmann and R. Lacmann: J. Crystal Growth, **58** (1982) 433.
- 14) T. Kuroda and R. Lacmann: J. Crystal Growth (to be published).
- 15) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. London A**243** (1951) 299.
- 16) Y. Furukawa, M. Yamamoto and T. Kuroda: J. Crystal Growth, **82** (1987) 665.

In-situ observation of skeletal ice crystals growing from the vapor phase

Takahiko Gonda and *Tadanori Sei

Faculty of Science and Technology,*Faculty of Industrial Science and
Technology, Science University of Tokyo, Noda, Chiba 278

Abstract

The morphological instability of polyhedral ice crystals growing from the vapor phase is studied on the basis of the microscopic standpoints. The morphological instability takes place not only by the two-dimensional nucleation at each corner of the crystal but also by the outcrop of the dislocation with screw component at the periphery of the crystal. It is estimated that the critical step height to take place the morphological instability is the order of several hundred Å.

1. Introduction

The morphological instability of polyhedral ice crystals is one of the important problems together with the habit change of ice crystals grown from the vapor phase. In the present days, there are some studies on the morphological instability of polyhedral crystals growing from the vapor and liquid phases. For example, the theoretical studies on this problem have been done by Kuroda et al.¹⁾, Irisawa et al.²⁾ and Nanev³⁾.

On the other hand, the experimental studies on this problem have been done by Gonda et al.⁴⁾⁻⁶⁾. It has been clarified by the experiments that the morphological instability of ice crystals grown from the vapor phase depends not only on supersaturation but also on crystal size, air pressure, size ratio c/a and the ratio of growth rates R_a/R_r . However, the mechanism of the morphological instability of the crystals has been unsolved until now. The purpose of this paper is to clarify the mechanism of the morphological instability on the bases of in-situ observations of ice crystal surface growing from the vapor phase.

2. Experimental

The whole apparatus for ice crystal growth is shown in Figure 1. The apparatus is composed of four systems, that is, the growth chamber for ice crystals(a), cooling units(b), a vacuum system(i, j, l) and an optical system(o, p, m, n).

The dimension of the growth chamber is 8cm in outer diameter, 4cm in inner diameter, 5cm in height and 0.3cm in the distance between a water vapor supplier and the growth substrate.

In order to cool the growth chamber at a desired temperature, an electric current below 2A was flowed to the thermoelectric modules which were stuck on the upper plate for the water va-

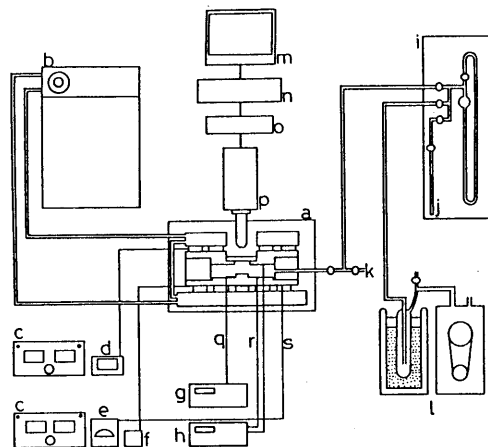


Fig.1 : Whole systems for ice crystal growth.

por supplier and on the lower plate for the growth substrate. Water vapor was supplied by making the temperature difference between the ice plate and the growth substrate. Ice crystals are nucleated in air at a desired temperature and supersaturation by inserting a very small amount of diluted silver iodide smoke into the chamber. Only one ice crystal was grown by evaporating the other ice crystals fallen on growth substrate. The surface topography of the ice crystal was observed in situ using a differential interference microscope(p) and was recorded by the video tapes(m,n) through a video booster(o).

3.Experimental results

Depending on the origin of growth steps, the morphological instability of the crystal is divided into the two-dimensional nucleation mechanism at higher supersaturation and the dislocation mechanism at lower supersaturation.

Figure 2 shows the time sequence of a macrostep formed by the two-dimensional nucleation at each corner of the polyhedral ice crystal grown in air of 2.9×10^4 Pa at -15.3°C . The supersaturation was estimated to be several ten %. Six circular nuclei formed at each corner of the crystal are transformed to a large circular macrostep by the coalescence of them after further growth of two-dimensional nuclei. After that, the macrostep advances from the periphery of the crystal to a center of the crystal. In this growth stage, the central part of the crystal is lower by a step height than the periphery of the crystal.

As shown in the figure, the macrostep on this crystal sweeps up the crystal surface for about 30sec.

Figure 3 shows the time sequence of a macrostep formed by the dislocation with screw component outcropped at the periphery of the polyhedral ice crystal grown in air of 5.3×10^3 Pa at -15.5°C and at 1.1% supersaturation. The macrostep formed by the outcrop of the dislocation firstly advances along the periphery of the crystal where the surface supersaturation is higher, after that, the curvature of the macrostep is turned around. When the external form of the macrostep became circular, the macrostep advances toward a center of the crystal. The macrostep on this crystal sweeps up the crystal surface for about 40sec.

From the comparison of Figs.1 and 2, it is understood that the external form of the macrostep formed by the two-dimensional nucleation is considerably different from that formed by the out-

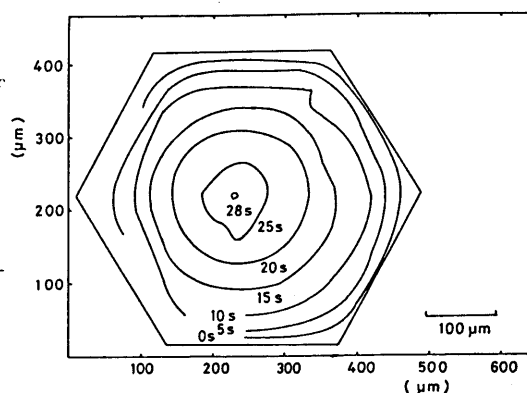


Fig.2 : Time sequence of a macrostep formed by the two-dimensional nucleation mechanism in air of 2.9×10^4 Pa at -15.3°C .

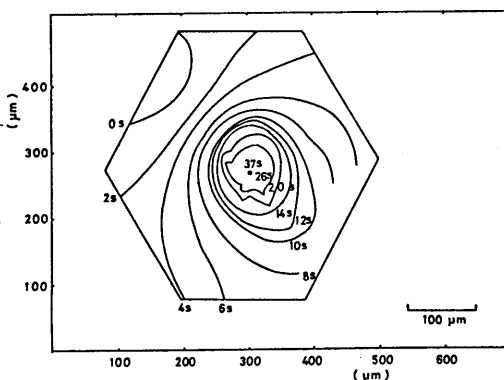


Fig.3 : Time sequence of a macrostep formed by the dislocation mechanism in air of 5.3×10^3 Pa at -15.5°C .

crop of the dislocation with screw component in the early stage of growth. Moreover, the advance rate of the macrostep formed by the two-dimensional nucleation is larger than that formed by the outcrop of the dislocation with screw component.

Figure 4 shows the morphological instability of polyhedral ice crystals grown in air of 6.6×10^3 Pa at -15°C versus supersaturation and crystal size, which was formed by the outcrop of the dislocation with screw component. In the figure, □, ▨ and ▩ show the cases where the dislocation with screw component outcrops at the periphery, at both a center and the periphery and at a center of the {0001} face, respectively. ↔ show the size range which causes the morphological instability.

It is understood that the morphological instability depended on the outcrop of the dislocation with screw component causes only when the dislocation outcrops at the periphery of the crystal. Moreover, the dislocation is apt to outcrop at the periphery of the crystal when the supersaturation becomes high.

4. Discussion and conclusions

The morphological instability of the polyhedral ice crystals grown in air at about -15°C and at various constant supersaturations was studied.

It was found that the morphological instability of polyhedral ice crystals was formed not only by the two-dimensional nucleation at higher supersaturation but also by the outcrop of the dislocation with screw component at the periphery of the crystal at lower supersaturation. Moreover, the morphological instability caused by the dislocation is easy to be formed when the supersaturation is higher because the dislocation is easy to be outcropped at the periphery of the crystal when the supersaturation is higher. However, the stable growth often takes place even when the dislocation outcrops at the periphery of the crystal at higher supersaturation. In this case, it is because the height of macrostep formed by the dislocation mechanism does not reach to enough height to take place the morphological instability. In the present stage, it is estimated that the critical step height to take place the morphological instability is the order of several hundred Å.

References

- 1) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Okawa: J. Cryst. Growth 42(1971)41.
- 2) T. Irisawa, T. Kuroda and A. Okawa: 7th Intern. Conf. on Cryst. Growth, Stuttgart, 1983.
- 3) C. N. Nanav: Cryst. Res. Technol. 22(1987)157.
- 4) T. Gonda and T. Yamazaki: J. Cryst. Growth 60(1982)259.
- 5) T. Gonda and T. Koike: J. Cryst. Growth 65(1983)36.
- 6) T. Gonda and H. Gomi: An. Glac. 6(1985)222.

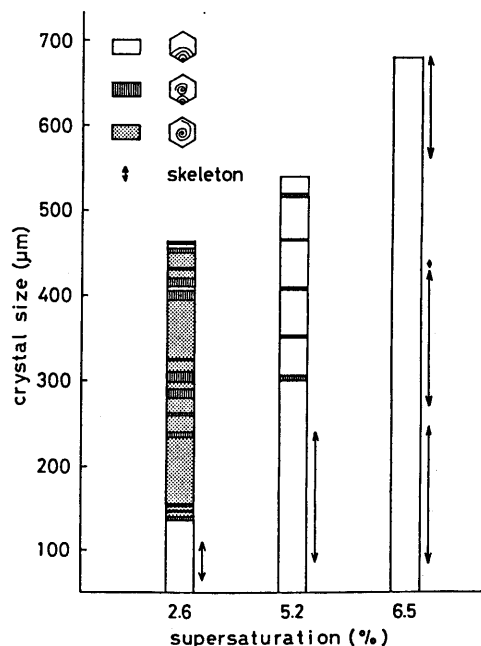


Fig.4 : Morphological instability of polyhedral ice crystals grown in air of 6.6×10^3 Pa at -15°C versus supersaturation and crystal size.

