

雪の結晶成長のシミュレーション*

東京工業大学 理学部 覚 井 真 吾

(1989年5月 受付)

1. 序

雪の結晶はその六方対称の美しさから長い間人々の興味をひいてきたわけであるが、六方対称性をもつ理由は、水の結晶、すなわち氷は六方晶系に属すること、それゆえに、表面張力の異方性が六方対称性をもつことの2点である。また、結晶が成長するときには次の3つの過程が関係している(黒田(1984))。

- ① 成長する界面へ分子、原子を補給する過程。すなわち、粒子の拡散過程。
- ② 成長する界面で発生した結晶化熱の輸送過程。すなわち、潜熱の拡散過程。
- ③ 界面に分子、原子などが組み込まれる動的過程。すなわち、表面拡散過程。

結晶の成長速度はこれらの過程のうち、いずれが律速段階となるかではほぼ決まるが、特に、①および②の過程が樹枝状成長に大きく寄与していることがこれまでの研究で示されている(Nittmann and Stanley (1987), Family et al. (1987))。

2. 樹枝状成長 (Nittmann and Stanley (1987), Family et al. (1987), Langer (1980), 本田 (1987), 本庄 他 (1987))

潜熱または分子の拡散現象は、次のように考えることができる。まず、いずれの場合も拡散方程式は

$$\text{潜熱: } D_T \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (T: \text{絶対温度}, D_T: \text{拡散係数})$$

$$\text{分子: } D_C \nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (C: \text{濃度}, D_C: \text{拡散係数})$$

となるが、界面の移動が十分遅いとして準定常的に取り扱い、次のように書く。

$$\text{潜熱: } \nabla^2 T = 0, \quad \text{分子: } \nabla^2 C = 0$$

これはラプラス方程式にほかならない。

次に、界面での連続条件を考える。潜熱であれば、界面で発生した潜熱が気相および固相に流れていくことを考えて、

$$Lv_n = [D'_T C'_v (\text{grad } T)_{\text{solid}} - D_T C_v (\text{grad } T)_{\text{vapour}}]_n$$

一方、分子の拡散の場合には、

* 本稿は、統計数理研究所 共同研究 (63-共会-51) における発表に基づくものである。

$$(C_0 - C_s)v_n = (D_c \text{grad} C)_n$$

ここで、 v_n は界面の成長速度、 L は潜熱、 C_v は比熱、 C_0 は固相の濃度、 C_s は界面での平衡濃度である。これらの式において固相の温度は一定とし、また、 $C_0 \gg C_s$ として界面での連続条件を次の形に書く。

$$\text{潜熱: } Lv_n = -[D_T C_v (\text{grad} T)_{\text{vapour}}]_n$$

$$\text{分子: } C_0 v_n = (D_c \text{grad} C)_n$$

すなわち、これらの式によって界面の成長速度が与えられる。最後に境界条件としては次のものを用いる。

$$r \rightarrow \infty \text{ で } T=0 \quad \text{または} \quad C=C_\infty$$

$r =$ 界面では Gibbs-Thomson の境界条件によって

$$T = T_M \left(1 - \frac{\gamma}{L} \kappa\right), \quad C_s = C_e \left(1 + \frac{\gamma \omega_0}{k_B T} \kappa\right).$$

ここで、 T_M は平面界面の平衡温度(融点)、 C_e は平面界面の平衡濃度、 γ は表面張力、 ω_0 は分子1個当りの体積、 κ は曲率である。

以上のことからわかるように、突出部のように温度、濃度の勾配がきついところでは成長が速くなるが、表面張力はその効果を相対的に抑制する方向に働く。すなわち、これらの効果が複雑にからみあって樹枝状結晶として成長するのである。

3. 吸着エネルギーによる成長確率の変化 (黒田 (1984))

結晶表面に吸着された分子が結晶相に組み込まれる過程を考える。表面吸着分子は気相分子と比べて吸着エネルギー E_a だけエネルギーの低い状態にある。この分子は熱ゆらぎによって E_a のエネルギーを受けると気相へ離脱するが、それまでの間は表面上を拡散している。 ν を代表的な分子振動数とすると、離脱までの平均滞在時間は

$$\tau = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

となるが、 τ が大きいほどその分子は結晶相に組み込まれる率が高いとみることができる。

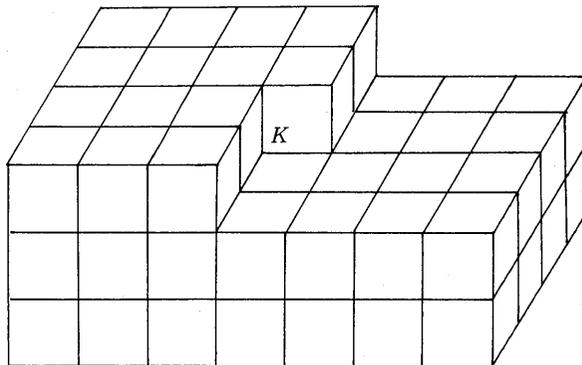


図1. kink 位置 K では $\phi_{1/2}$ のエネルギー減少がある。

ところで、 $N (\gg 1)$ 個の分子が凝集してバルク ($N \gg 1$ だからすべての分子が結晶内部にあると考え、表面の存在を無視する) の結晶をつくる時、1 分子当りのポテンシャルエネルギーの減少量は

$$\frac{\Delta E}{N} = \frac{1}{2} \sum_i n_i \psi_i \equiv \psi_{1/2}$$

となる。ただし、 ψ_i は着目した分子と第 i 近接位置の分子との結合エネルギー、 n_i は着目した分子に対する第 i 近接分子数である。このように、1 つの分子が表面上の格子点に入ったときに $\psi_{1/2}$ のエネルギー減少が起こった場合、その分子は結晶相に完全に捕獲されたとみなすことができる。すなわち、結晶表面の kink 位置 (結晶表面上の一分子層の厚みの段差に沿って存在する折れ曲がりの場所、図 1 参照) では分子は必ず捕獲され、エネルギー減少が kink 位置より少なければそれに応じて付着確率が変化すると考えることができる。

4. シミュレーションの方法

結晶が六方晶系であることと表面張力の異方性を反映させるために、三角格子を用いる。さらに、拡散過程の律速段階としては潜熱の拡散を考える。すると、結晶成長の規則は次のようなものになる。

- ① 三角格子上で温度場を決定。
- ② 界面での $\text{grad } T$ を求め、さらに、 $\text{grad } T$ の大きさに応じた成長確率を与える。
- ③ 吸着エネルギーの効果を考え、それに応じた成長確率を与える。
- ④ ② および ③ により、条件を満たした点を同時に成長させる。
- ⑤ ① に戻って繰り返す。

三角格子上で温度場を決定するには次のようにする。すなわち、図 2 のように点 i での温度を T_i とし

$$T_0 = \frac{1}{6} (T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6)$$

とする。これを気相となっているすべての点で平衡状態になるまで続ける。ただし、境界条件として

$$r \rightarrow \infty \text{ で } T = 0$$

$r =$ 界面で曲率に応じた平衡温度 (Gibbs-Thomson の境界条件を次のように評価する)

$$T = T_M \left(1 - \frac{4 - N_n}{3} \sigma \right)$$

をとる。ここで、 T_M は平面界面の平衡温度、 N_n は最近接点 6 個のうち、固相となっている点の数 (図 3 参照)、したがって、 $(4 - N_n)/3$ は曲率を表し、 σ は表面張力の大きさを表すパラメータである。

各点の成長は次のようにして行なう。界面での $\text{grad } T$ のうち、大きさが最大のものを選んで、それを $|\text{grad } T|_{\max}$ とし、また、kink の位置 (最近接点 6 個のうち、半分が固相となっている点) では $N_n = 3$ だから、次の条件を満たしたときその点を成長させる。

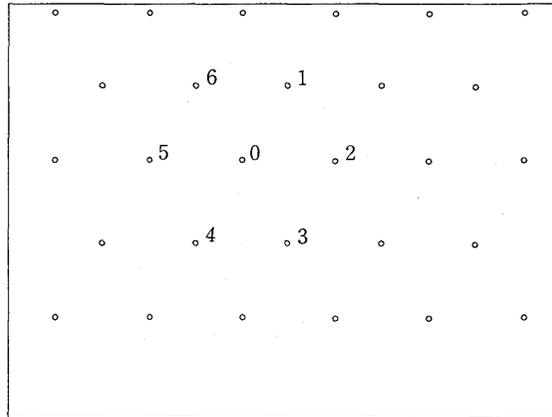


図2. $T_0 = \frac{1}{6} (T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6)$ とする.

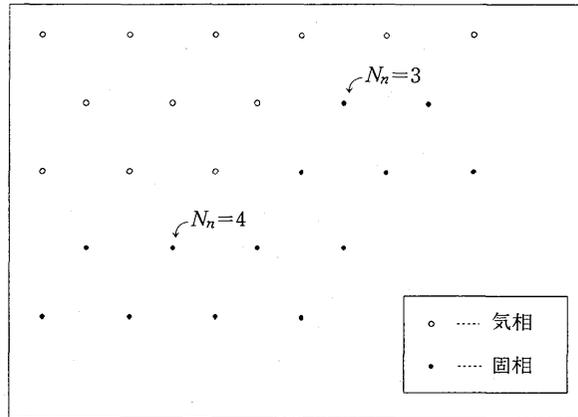


図3. N_n の値に応じて平衡温度を変える. $N_n=4$ のとき平面界面, $N_n>4$ で凹, $N_n<4$ で凸と考える.

$$\begin{aligned} (|\text{grad } T| / |\text{grad } T|_{\max})^\eta &\geq \text{一様乱数} \\ \exp(N_n \cdot \alpha) / \exp(3\alpha) &\geq \text{一様乱数} \end{aligned}$$

ここで, η は異方性のパラメータ (大きいほど異方性が強く評価される), α は吸着エネルギーのパラメータである. すなわち, $\text{grad } T$ が大きいほど, また, エネルギー減少が大きいほど界面は成長しやすい.

5. 結果とまとめ

パラメータが

$$\begin{aligned} \eta=2.0 \quad \sigma=0.015 \quad \alpha=0.1 \\ \eta=2.0 \quad \sigma=0.03 \quad \alpha=0.1 \end{aligned}$$

の場合についての結果を図4および図5に示した. 表面張力の値が同じであっても様々なパターン(樹枝状あるいは角板状)が得られたが, 実際の雪の結晶と見比べてみても非常に似通っ

た形をしている。すなわち、

- (1) 拡散過程を考えることにより、樹枝の成長が示される。
- (2) 吸着エネルギーの効果をとり入れることによって、同一のパラメータ（表面張力など）でも樹枝状成長と角板成長とが起こり得る。

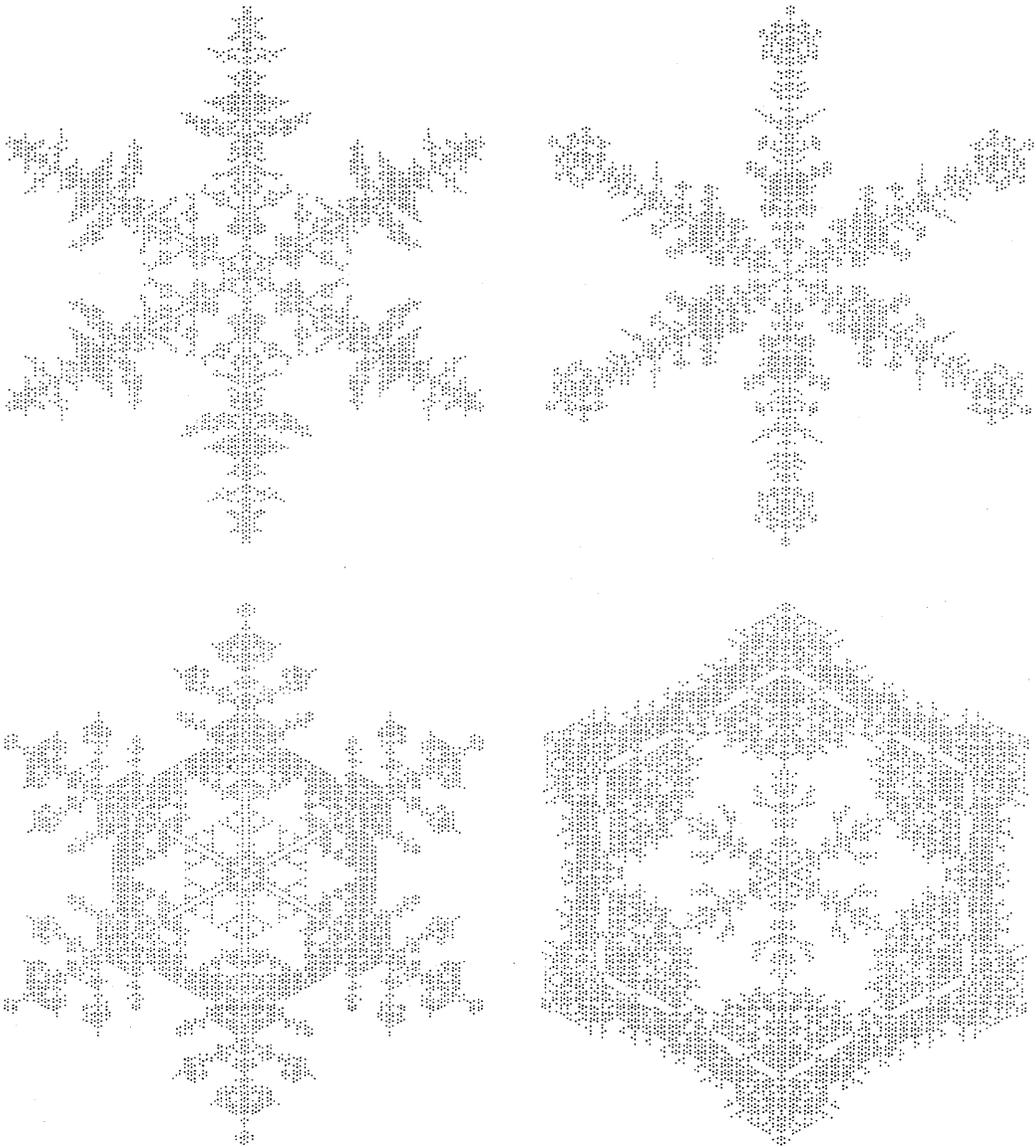


図4. $\eta=2.0, \sigma=0.015, \alpha=0.1$ の場合.

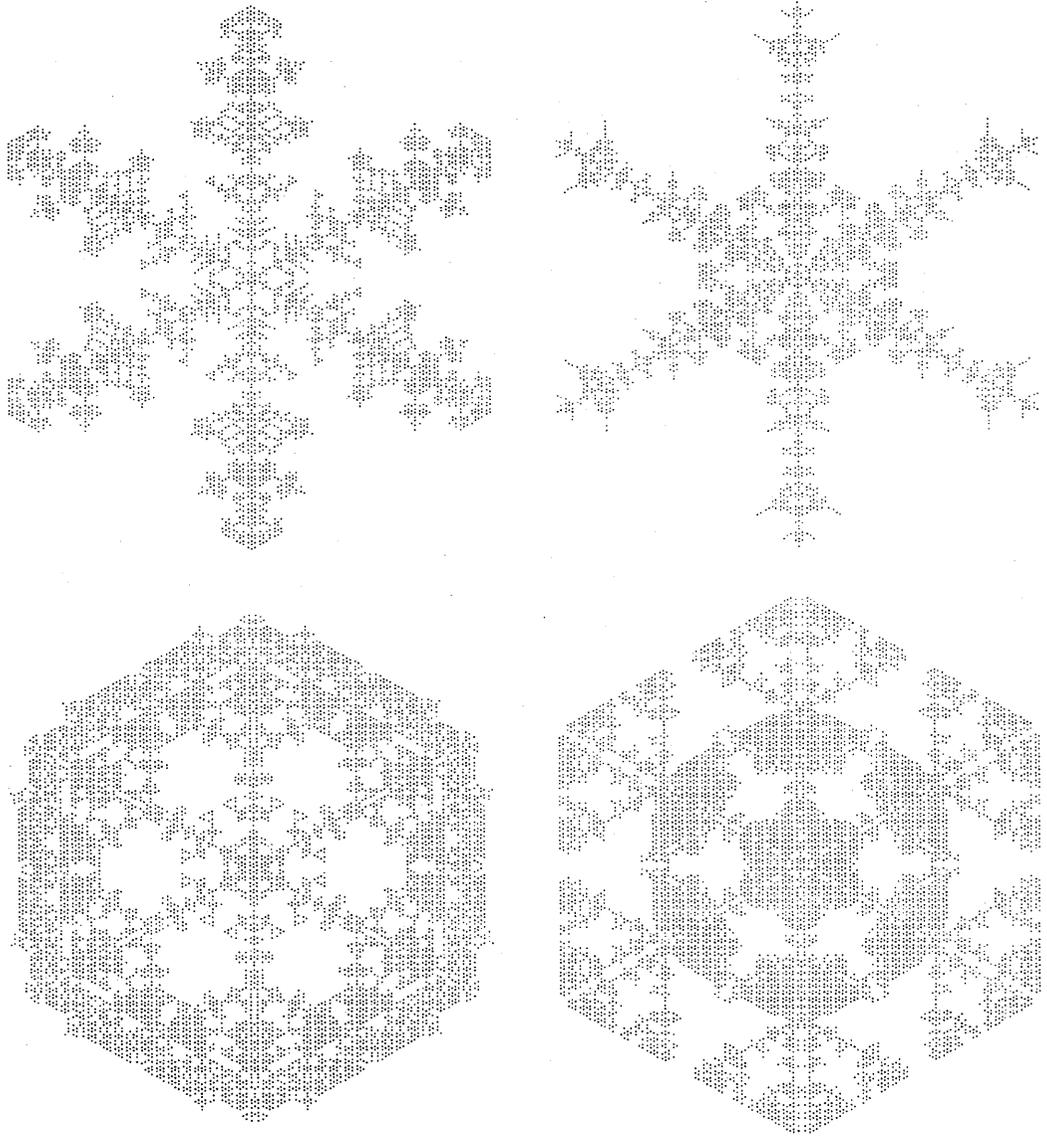


図5. $\eta=2.0, \sigma=0.03, \alpha=0.1$ の場合.

参 考 文 献

- Family, F., Platt, D.E. and Vicsek, T. (1987). Deterministic growth model of pattern formation in dendritic solidification, *J. Phys. A*, **20**, L1177-1183.
- 本田勝也 (1987). 結晶成長とフラクタル, 『フラクタル科学 (高安秀樹 編)』, 5-57, 朝倉書店, 東京.
- 本庄春雄, 太田正之輔, 松下 貢 (1987). 樹枝状結晶とフラクタル結晶, *固体物理*, **22**, 958-967.
- 黒田登志雄 (1984). 結晶の成長機能と形 (その 4), *固体物理*, **19**, 682-692.
- Langer, J.S. (1980). Instabilities and pattern formation in crystal growth, *Rev. Modern Phys.*, **52**, 1-28.
- Nittmann, J. and Stanley, H.E. (1987). Non-deterministic approach to anisotropic growth patterns with continuously tunable morphology: The fractal properties of some real snowflakes, *J. Phys. A*, **20**, L1185-1191.

Numerical Simulation for Growth Process of Snow Crystals

Shingo Kakui

(Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)

We carried out numerical simulations to investigate the processes of dendrite crystal growth. The essential processes of crystal growth are as follows: (1) diffusion of particles, (2) diffusion of latent heat and (3) surface diffusion.

We assumed that the rate-limiting step in the growth of a crystal from its supercooled vapour is the process (2)—the diffusion of latent heat away from the moving interface to a cold bath. The temperature field is determined by solving the lattice Laplace equation, and the effects of the anisotropy are induced by the lattice. Moreover, we introduced a probability of growth depending on the absorption energy to consider the process (3). Namely, the interface grows deterministically at a rate depending on the local gradient and on the surface shape. As a result, we obtained a wide variety of patterns (similar to real snowflakes), that is sector plate or dendrite, at the same parameters.