Zyungo YOSIDA 1954 A Quantitative Study on Metamprphosis of Snow Crystal. *Low Temperature Science, Ser. A, 13.* (With English résumé p. 26)

雪の結晶の昇華變形についての定量的考察*

吉 田 順 五

(低溫科學研究所 應用物理學部門)

(昭和29年12月受理)

I.

雪の結晶は0°C以下の温度でも昇華によつて変形する。その変形の経過を小島賢治[1]がくわしく研究しているが，樹枝状の雪の結晶についてみると，結晶の，はじめは短形の断面の，細長い枝のおのおのは，第1図の写真にみられるような断面が円みをおびた棍棒の形にかわり，それと同時に枝の根もとはくびれて細くなり，ついにそこで切断される。切断された枝のおのおのはそのあとしだいに球の形にちかずいていく。このような結晶の変形は，水蒸気が，結晶のある部分で蒸発し，空気中を拡散によつて移動し，他の部分に凝結することによつて起ることに疑いはない。そしてこのような結晶表面での水蒸気の蒸発，凝結に対して一般には，つぎのような説明がおこなわれている。

結晶表面の曲率 K は表面の各点でちがう。表面上のある点で，そこでのふたつの主曲率半径を R_1, R_2 とし，R_1, R_2 はそれぞれの曲率円の中心が表面より内がわにあるときには正，外がわにあるときには負にとることにすると，この点での表面の曲率 K は

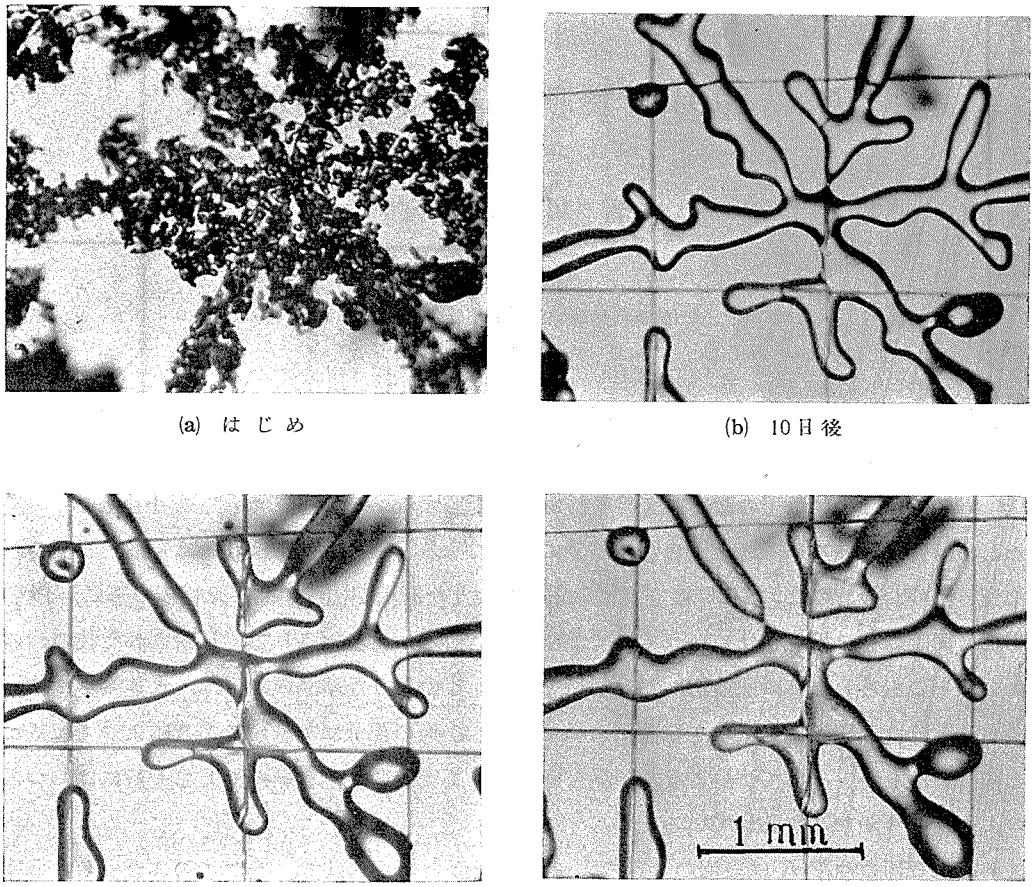
$$K=\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2} \qquad \cdots\cdots (1)$$

で与えられる。表面が平らな所では $K=0$ で，表面が凸のところでは $K>0$ である。表面が凹になつていると，そこでは $K<0$ であるが，馬の鞍のように，前後の方向には凹であるが左右の方向には凸であるというばあいには，K は正にも負にも，あるいは0にもなりうる。

氷の表面張力は，表面が凸のところでは表面のうちがわにある氷を押しつけ，凹のところでは，逆に外の方に引つぱりだそうとする。そのため凸のところでは，表面のうちがわにある氷に，結晶のまわりの空気が及ぼす圧力のほかに，余分の圧力がはたらく。凹のところでは，余分の負の圧力がはたらく。この余分な圧力を ΔP とすると，ΔP は一般に

$$\Delta P=aK \qquad \cdots\cdots (2)$$

* 北海道大學低溫科學研究所業績 第268號



(a) はじめ　(b) 10日後

(c) 15日後　(d) 21日後

第1圖　雲粒付の雪の結晶の昇華變形
(a) から (b) までは −5°C，以後 −0.1°C (小島賢治による)

によつて表わされる。ここに a は氷の表面張力で，大浦浩文[2]によると，その値は 87 dyne/cm である。

氷と平衡をたもつ水蒸気，すなわち氷の蒸気圧 p_s にひとしい圧力をもつた水蒸気の1モルがもつている自由エネルギー F_v は

$$F_v = RT \log p_s + \text{const} \quad \cdots\cdots (3)$$

であらわされるが，これはつねに氷の1モルの自由エネルギー F_i に等しくなければならないことが，熱力学によつて要請される。(この1モルあたりの自由エネルギー F_i は，化学ポテンシャルとして考えるのが適切である。) 平らな表面，すなわち $K=0$ の表面をもつた氷の蒸気圧を p_0 とし，(3) 式の p_s のかわりに p_0 をいれたときの F_v の値を F_{v0} とすれば，平らな表面のうちがわにある氷は，その1モルについて，F_{v0} とひとしい値の自由エネルギー F_{i0} をもつて

いるわけである。ところが，氷の自由エネルギー F_i は，氷にかかる圧力 P が変るとかわる。その変化の関係は，氷1モルの体積を V とすれば

$$\frac{\partial F_i}{\partial P} = V \quad \cdots\cdots (4)$$

であらわされる。したがつて，$K=0$ でないような表面では，表面のうちがわの氷の F_i は，(4) 式と (2) 式とにより，F_{i0} よりも

$$\Delta F_i = VaK \quad \cdots\cdots (5)$$

だけ大きくなる。すると，この表面と平衡をたもつ水蒸気の F_v，すなわこの表面の蒸気圧にひいしい圧力をもつた水蒸気の F_v は，ΔF_i だけ F_{v0} よりも大きくなければならないことになる。そのためには，いま温度 T は一定のばあいを考えているので，p_s が増大しなければならず，その増加分 Δp_s は (3) 式から

$$\Delta p_s = p_0 \frac{\Delta F_i}{RT} = p_0 \frac{V}{RT} aK \quad \cdots\cdots (6)$$

となることがわかる。すなわち，曲率が K なる表面の部分では，$K=0$ の部分にくらべて (6) 式で与えられるだけの蒸気圧の増大 ($K<0$ のときは減少) があるわけである。

結晶の表面に，蒸気圧の高い部分と低い部分とが接近して存在すれば，水蒸気が前者から蒸発し空気中を拡散して後者にいたり，そこで凝結する。はじめ短形の断面をもつていた雪の結晶の枝が，しだいに円い断面にかわつていくのは，短形の角では $K>0$ で，短形の面では $K=0$ であるため，前者では蒸気圧が高くて，そこで蒸発した水蒸気が蒸気圧の低い後者で凝結する結果である，とするのが一般の説明である。この立場からすれば，枝の根もとがくびれて細くなるのも，そこでは K が他の部分よりも大きいためであると考えることになる。しかし，根もとのところの表面はちようど，馬の鞍の形になつていて，K が正か，負か，さらに正であつたとしても他の部分の K にくらべて大きいかどうか，すぐにはわからない。

II.

雪の結晶の矩形の断面が円形にかわることのほか，根もとで切れた枝が球の形にちかずいていくことなど，曲率 K の差異によつて説明されることがらは非常に多い。しかし，これはみな定性的な説明であつて，たとえば理論的に変化の速さをもとめ，それと実際の変化の速さとが一致するかどうかを検討するというような定量的な考察は，いままでに行われていないようである。定性的には説明がついたとしても，それが定量的に事実とあわなければ，その説明は正しいものではない。たとえば，スケートが氷の上をすべるときの摩擦が小さいのは，スケートが加える圧力によつて氷の融解点がくだつて水が現われ，その水が滑剤の役をするからだとの定性的な説明が古くから行われてきた。しかし，定量的に考えると，それには大きな疑問がある。[3)]

III から VII までは，断面が円形になつた雪の結晶の枝が根もとでくびれていく現象を，結晶表面の曲率 K の差異によるものとして扱つた理論的考察である。いろいろな假定をもうけての理論なので，もとより不完全なものではあるが，その結果はあまりにも数量のうえで実際とくいちがう。それゆえすくなくとも，枝の根もとのくびれに対して，表面の曲率による説明はあたつていないと考えないわけにはいかない。それと同時に，ほかのいろいろな変形に対しても，一般におこなわれているような表面の曲率による説明は正しくはないのでないかとの疑いをもつわけである。

曲率による説明が枝の根もとのくびれに対してなりたたないことを知つたあと，VIII で別の説明を試みた。それは，枝自身の重さのために，枝の根もとにはかなり大きな弾性歪が存在するはずなので，この弾性歪のために氷の自由エネルギー F_i が増加し，それにつれて蒸気圧があがつてその部分が蒸発するという考えである。氷にかかる歪力（ストレス）を S，歪（ストレイン）を ϵ，氷1モルの体積を V とすれば，(1) 式に相当する式として

$$\frac{\partial F_i}{\partial S} = V\epsilon \qquad \cdots\cdots (7)$$

がなりたつ。したがつて，歪がないときにくらべると，歪をうけた状態では

$$\Delta F_i = \frac{VE\epsilon^2}{2} \qquad \cdots\cdots (8)$$

だけ氷の自由エネルギーは大きい。(8) 式は，また，等温可逆変化において，外部からなされた仕事を自由エネルギーとする定義にしたがつても求められる。この式の E は弾性係数で $S=E\epsilon$ の関係がある。前節でのべたのとおなじ理由で，F_i のこの増加のために氷の蒸気圧は

$$\Delta p_s = p_0 \frac{V}{RT} \frac{E\epsilon^2}{2} \qquad \cdots\cdots (9)$$

だけのぼることになる。

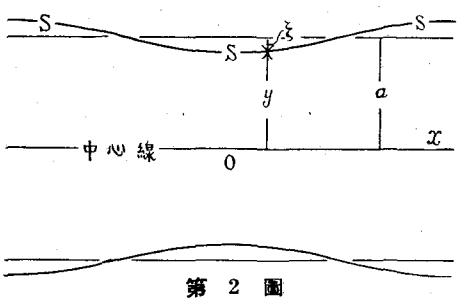
しかし，VIII でわかるように，このような考えによつても，曲率によるばあいと同様に，枝の根もとのくびれを定量的に説明することは，全くできないのである。

III.

雪の結晶の枝の根もとのくびれを曲率 K の差異によるとしての理論をたてるため，準備として次のことからはじめる。

半径 a の無限に長い氷の円柱を考え，柱のまわりの空気中の水蒸気圧は，柱の表面の曲率 $K=1/a$ に相当する圧力 $p_a=p_0+p_0(Va/RTa)$ になつているとする。そうすれば，氷の柱はそのままの形を保つていることができる。しかし，なんらかの原因で，柱の表面に小さな変形がおこつたとしたら，この変形のために生じた表面の曲率 K の変化のために水蒸気の蒸発凝結がはじまつて，その結果，変形がますます助長されることも起りうるであろう。つぎに

このような変形のひとつの場合をとりあつかう。



第 2 圖

第2図は氷の柱の縦断面をあらわすものとして，ある時間 t だけたつたのち，はじめ一様に半径 a の円柱であつたのが，SSS なる母線をもつたシリンダーに変つたとする。表面の形はいつも柱の中心線について対称を保ちつつ変るものとしているわけである。中心線にそつて x 坐標をとり，中心線から表面までの距離を y として，

$$\xi = a - y$$

として，ξ が a にくらべては非常に小さいばあいを考えることにする。

坐標 x のところでの表面のふたつの主曲率 $(1/R_1)$, $(1/R_2)$ は，$\xi \ll a$ の条件によつて

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{y}, \quad \frac{1}{R_2} = -\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

とすることができるから，曲率 K は

$$K = \frac{1}{y} - \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

となる。したがつて，ここの氷の蒸気圧は p_a よりも

$$\Delta p = \frac{Va}{RT} p_0 \left(\frac{1}{y} - \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{a} \right)$$

だけ高くなるが，この式は

$$\Delta p = \frac{Va}{RT} p_0 \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\xi}{a^2} \right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (10)$$

とかきなおされる。

$\Delta p > 0$ のところでは蒸発がおこり，$\Delta p < 0$ のところでは凝結がおこるわけである。それでその蒸発凝結速度は Δp に比例するものと假定する。この假定は物理的にみて自然な假定であろう。すると，ξ は蒸発とともに増し，凝結とともにへるから，$\partial \xi / \partial t$ は蒸発凝結速度に比例することとなる。したがつて，λ を比例の常数とすれば

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\xi}{a^2} \right), \quad \lambda > 0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (11)$$

なる関係がなりたつことになる。この比例常数 λ は物質の性質だけできまる常数ではなく，表面の形に関係のある量にも依存するが，その値はあとになつて求められる。微分方程式 (11) の解のひとつとして

$$\xi = \xi_0 e^{\lambda k^2 t} \cos\left(x \sqrt{(1/a)^2 - k^2} \right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (12)$$

がえられる。k は任意にえらんでよい実数の常数である。$t=0$ とすると $\xi=\xi_0\cos(x\sqrt{(1/a^2-k^2)}$ となるが，これがなんらかの原因によつて，はじめに表面に与えられた変形にあたる。これをきつかけとして，変形がしだいに増大していくばあいを考えているのであるが，(12)式は，まさに ξ が時間 t とともにその絶対値を増大させていくことを表わしている。

IV.

つぎに，氷の柱のまわりの空気中での水蒸気の移動を考える。表面上 $\Delta p>0$ になつているところでは空気中の水蒸気圧 p は p_a より高く，$\Delta p<0$ になつているところでは p は p_a より低いので，水蒸気が前者から後者にむかつて空気中を拡散していく。

氷の柱の中心線から空気中の任意の点までの距離を r とすると

$$u = p-p_a$$

は r, x, t の函数であるが，この u は明かに，$r=\infty$ では 0 となり，柱の表面では Δp と一致しなければならない。すなわち

$$u_{r=a-\xi} = \Delta p$$

なる条件を満足しなければならないが，$\xi \ll a$ なる条件をつかつて，この条件を

$$u_{r=a} = \Delta p \qquad \cdots\cdots (13)$$

で近似することとする。

柱の表面のところで，拡散によつて外の方に流れていく水蒸気の量は，単位面積，単位時間あたり

$$-\beta D\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=a-\xi}$$

であらわされる。D は空気中での水蒸気の拡散係数，β は水蒸気の密度と水蒸気の圧力との比である。一方，この量は蒸発する氷の量にひとしいはずで，それは ρ を氷の密度とすれば

$$\rho\frac{\partial \xi}{\partial t}$$

で与えられる。これらふたつのものが等しくなければならないという条件は，再び $\xi \ll a$ の条件により，

$$\rho\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\beta D\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=a} \qquad \cdots\cdots (14)$$

と表わされる。

空気中での水蒸気の拡散については，それを準定常的とみて $\partial u/\partial t$ の項を無視すると，u ついて

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=0 \quad \cdots\cdots (15)$$

なる微分方程式がなりたつ。それでまず，この微分方程式の解で(13)式，(14)式の条件を満すような函数 u を求めることにしよう。このばあい(13)式の Δp は(10)式の ξ に(12)式の ξ をいれてえられる。

$$\Delta p=\frac{Va}{RT}\xi_0 p_0 k^2 e^{\lambda k^2 t}\cos\left(x\sqrt{(1/a)^2-k^2}\right) \quad \cdots\cdots (16)$$

であり，(14)式の $\partial\xi/\partial t$ は(12)式からえられる

$$\frac{\partial \xi}{\partial t}=\xi_0\lambda k^2 e^{\lambda k^2 t}\cos\left(x\sqrt{(1/a)^2-k^2}\right) \quad \cdots\cdots (17)$$

である。

(15)式の解で，$r=\infty$ で 0 になるものとして

$$u=u_0\frac{iH_{1,0}(ilr)}{iH_{1,0}(ila)}\cos(lx) \quad \cdots\cdots (18)$$

がある。H は Hankel の円筒函数で，l は任意にえらびうる常数である。i は $\sqrt{-1}$ である。(18)を r で微分すると

$$\frac{\partial u}{\partial r}=u_0\frac{lH_{1,1}(ilr)}{iH_{1,0}(ila)}\cos(lx) \quad \cdots\cdots (19)$$

となる。

ここで

$$l=\sqrt{(1/a)^2-k^2} \quad \cdots\cdots (20)$$

$$u_0=\frac{aV}{RT}p_0\xi_0 k^2 e^{\lambda k^2} \quad \cdots\cdots (21)$$

$$\lambda=\frac{a\beta DVp_0}{\rho RTa}\cdot\frac{-(la)H_{1,1}(ila)}{iH_{1,0}(ila)} \quad \cdots\cdots (22)$$

とすると，(18)式の u が(13)，(14)，(16)，(17)の条件を満足していることがわかる。こうして，ここに求めようとしていた函数 u がえられたわけである。

V.

以上のように，すべての条件に合致する u が求められたことは，(12)式の

$$\xi=\xi_0 e^{\lambda k^2 t}\cos\left(x\sqrt{(1/a)^2-k^2}\right) \quad \cdots\cdots (12)$$

によつて与えられるような表面の形の変化が，氷の柱に実際におこりうることを示すものである。この変形のため，氷の柱の断面は，$x=0$ 附近でくぼんだ，第2図の曲線 SSS の形になり，この形が週期的にくりかえされる。

k と l とはどちらも任意にえらびうる常数であるが，互いに (20) 式でむすばれているので，一方が定れば他方も定まる。しかし，l は実数でなければならないことから，k は，

$$0<k<\frac{1}{a}$$

の範囲の値しかとることができない。そして l もまたおなじ範囲に制限されている。(12) 式は

$$\xi=\xi_0 e^{\lambda k^2 t}\cos(lx)$$

とかかれるが，このことは柱の変形した表面の母線が余弦曲線で，その山と山，あるいは谷と谷とのあいだの長さ L が

$$L=\frac{2\pi}{l} \qquad \cdots\cdots (23)$$

にひとしいことを示している。l のとりうる最大値は $1/a$ なので，L の最小値は $2\pi a$ となる。すなわち，山と山とのあいだの距離は，柱の直径の 3 倍（正確にいえば π 倍）より小さい値はとれないわけである。

この $L=2\pi a$ は $k=0$ のばあいに相当する。このばあいには $e^{\lambda k^2 t}$ は 1 となり，ξ は時間的に変化しない。すなわち，はじめに与えられた変形 $\xi_0\cos(x/a)$ はそのまま保持されることになる。実際にこのような変形が与えられたとしても，III の K の式からわかるように，表面の曲率はすべての点で $1/a$ にひとしく，半径 a の円筒面の曲率とかわらない。しかし，L が $2\pi a$ よりも大きく，k が 0 でないときには，はじめに与えられた変形は助長され，変形の進む速さは λk^2 が大きければ大きいほど大きくなる。

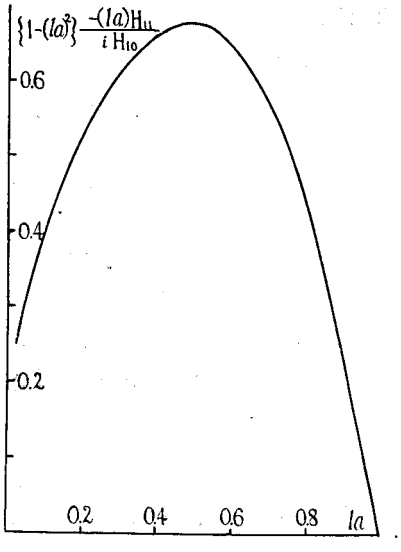
変形の速さをきめめる λk^2 は，(22) 式により，

$$f(la)=\{1-(la)^2\}\frac{-(la)H_{1,1}(ial)}{iH_{1,0}(ila)} \qquad \cdots\cdots (24)$$

なる函数をつかつて

$$\lambda k^2=\frac{a\beta DV}{\rho RT}\cdot\frac{p_0}{a^3}\cdot f(la) \qquad \cdots\cdots (25)$$

と表わされる。$f(la)$ の図を第 3 図に示したが，$f(la)$ は $la=0.5$ のとき極大値をとる。すなわち，$L=4\pi a$ のときに変形の速さは最大になる。$la=1$ のとき $f(la)=0$ であるが，これはさきにのべた $k=0$ のばあいにあたる。la が 0 に近くなるときも $f(la)$ は 0 にちかずき，変形の速さは小さくなるが，これはそれにつれて L が大きくなり，ξ の山や谷がなだらかになつていくためである。



第 3 圖

VI.

ここで棍棒状になつた樹枝状の雪の結晶の枝が，その根もとでくびれて細くなつていくことに，うえの結果をあてはめてみよう。雪の結晶のばあい，枝の長さは無限でもないし，また変形のしかたも軸の方向に週期をもつているわけでもない。しかし，うえに考えた無限に長い氷の柱におこる変形のうちの1週期にあたる部分，すなわち $x=0$ を中心として軸方向の長さ L のなかにある部分をとつて，それが結晶の根もとのくびれに相当するものとしても，それほどひどい違いはないであろう。

変形の速さをあらわす λk^2 の数値をもとめるために(25)式の右辺の最初の分数の値を計算すると，

$$\frac{a\beta DV}{\rho RT} = 1.92\times10^{-14}/\mathrm{cm^3\cdot sec\cdot mm\ Hg}$$

となる。この計算には，つぎのような0°Cに於ける物質常数の値をつかつた。すなわち M を氷の1モルの値18 grとして，$M/RT=\beta=1.06\times10^{-6}\,\mathrm{gr/cm^3\cdot mm\ Hg}=8.0\times10^{-10}\,\mathrm{gr/erg}$，氷の表面張力 $a=87\,\mathrm{dyne/cm}$，水蒸気の拡散係数 $D=0.22\,\mathrm{cm^2/sec}$，氷の密度 $\rho=0.92\,\mathrm{gr/cm^3}$，$V=M/\rho=19.6\,\mathrm{cm^3}$。

棒状になつた雪の結晶の枝の直径 $2a$ を0.01 cm，p_0 を0°Cでの水蒸気圧4.6 mm Hg，$f(la)$ をその最大値0.675として，結局

$$\lambda k^2 = 3.8\times10^{-9}/\mathrm{sec} = 3.2\times10^{-4}/\mathrm{day}$$

がえられる。この値は，くびれの幅 L が直径 $2a$ の 2π 倍のばあいの，λk^2 としては最大のものである。しかし，この最大速度をもつてしても，ξ の値が2倍になるためには

$$\tau = \log_e 2/(\lambda k^2) = 2.2\times10^3\,\mathrm{day},$$

すなわち，6年かかることになる。はじめ半径 a の1%にあたる ξ が何らかの原因で与えられたとしても，それが a の2%となるのには6年かかるという結果である。しかし，第1図の写真にみられるたくさんの枝の根もとのくびれの進行の速さは，どれも ξ が2倍になるのにはせいぜい数日でたりることを示している。このように変形の速さの実際の値と理論的な値とのあいだに1000倍にも達するくいちがいがあるということは，理論の主要な出発点であるところの「結晶の表面の曲率の差異によつて変形がおこる」という假定に誤りがあるとしなければなるまい。

VII.

雪の結晶の枝のくびれる速さが全然あわないことのほか，くびれの幅も理論と実際とで合わない。くびれの幅は，うえの理論では，氷の柱の表面の母線の山と山との間隔 L に相当するわけで，L は，すくなくとも，柱の直径の3倍（正確には π 倍）以上でなければならないのであ

つた。しかるに第1図でみると，実際のくびれの幅は，枝の直径にだいたい等しいか，せいぜいそれの2倍ぐらいしかない。

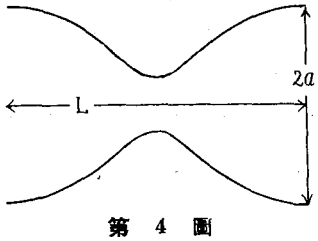
うえの理論では，$L>2\pi a$ のばあいだけを考えたが，$L<2\pi a$ のときはどうなるであろうか。微分方程式(11)の解として(12)式を求め，それによつて議論をすすめてきたわけであるが，(11)式の解としては

$$\xi = \xi_0 e^{-\lambda k^2 t} \cos\left(x\sqrt{(1/a)^2+k^2}\right) \quad \cdots\cdots (26)$$

も存在するのであつて，このばあい L はあきらかに $2\pi a$ よりも小さい。(26)式をもとにして，まえとおなじ取扱いをすると，λ の値として(22)式と全くおなじものがえられる。(26)式は，はじめに与えられた変形が $\xi_0 \cos\left(x\sqrt{(1/a)^2+k^2}\right)$ のときの ξ の変化を表わしているが，この変形は $e^{-\lambda k^2 t}$ の因子のため，時間 t が大きくなるとともに減少していく。したがつて，$L<2\pi a$ なる変形は，それがなにかの原因であたえられたとしても，しだいに消えてしまつて，氷の柱の形はもとにかえるわけである。いいかえれば，氷の柱の円筒面は，$L<2\pi a$ のようなこまかい変形に対しては安定であり，$L>2\pi a$ のような粗い変形に対しては不安定なわけである。こまかい変形では ξ が減少すること，つまり，くびれたところに水蒸気の凝結おがこることは，うえの理論によれば，そこの曲率 K が負になるためである。これは，変形がこまかくなると，氷の柱の表面の母線の負の曲率，すなわち III の $1/R_2$ が強くなり，柱の横断面の円周の正の曲率 $1/R_1$ をしのいで，面の曲率 K を負にすることによるのである。

以上は，すべて $\xi \ll a$ のばあい，つまり変形の初期のことを論じたのであるが，初期にうまくいかなければその後のことは起りえないのであるから，くびれの可能不可能の判定だけの問題とすれば，以上のことで充分である。しかし，かりに，なにかの事情で相当大きなくびれが起つたとしたばあいのことを，すこし考察してみよう。

うえの理論で，$L=2\pi a$ のときは，氷の柱の表面の曲率 K がどこでも円柱面の曲率 $1/a$ にひとしいことをみた。そして，このような等曲率面は，変形が増大するか減少するかの境にあたる曲面として大きな意味をもつている。等曲率面の一般のばあいは，しやぼん玉の形として古くから研究されている。しやぼん玉の内部の空気の圧力は，外部の空気の圧力より一定な値 Π だけ高いので，Π としやぼん玉の面の曲率 K とのあいだには



第 4 圖

$$\Pi = 2aK$$

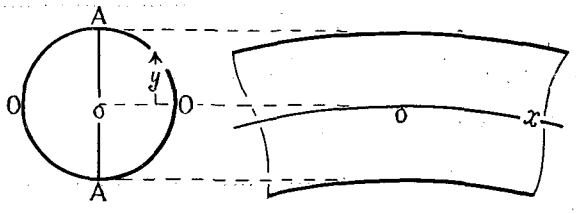
なる関係がなければならず，(しやぼん玉では膜の裏表の表面張力がきくので，係数2がかかる。)このために，しやぼん玉の表面の K は，どこでもおなじ値をもつのである。第4図は unduloid といわれる等曲率面である。[1] このようにくびれが大きくなると，くびれの幅 L は，いちばん太いところの直径 $2a$ の1.6倍である。unduloid の形のくびれが氷の柱にできたとしても，そのくびれはそのままの形

で保持されるわけで，このように大きなくびれが増大するためには，$L>1.6(2a)$ という条件が必要になつてくる。この条件は，前の条件 $L>\pi(2a)$ にくらべればよほどゆるやかである。しかし，たとえこの条件にあうくびれが生じたとしても，その増大速度の点で，理論と実際とは到底一致しないであろう。

VIII.

氷の表面の曲率を原因と考える理論では，結晶の枝のくびれの幅が小さいとくびれが消えてしまうこと，それにもかかわらず，実際にみられるくびれの幅は小さいこと，これらふたつの点から考えて，幅がせまいほどくびれを助長させるような事情がほかにないかとの疑問が生れる。III で説明した弾性歪による蒸気圧上昇は，まさにこのような性質のものである。なぜならば，常に，くびれて細くなつたところほど弾性歪は大きいからである。そしてくびれの幅がせまくて，細くなつた所と細くならないところとがちかいと，水蒸気の拡散が速かに行われ，くびれが助長されやすくなるからである。

この節では，このような弾性歪をもととして，くびれの考察をするのであるが，結果は，まえにものべたとおり，定量的に事実とあわない。また，この節の議論では，曲率の影響は全く無視する。



第 5 圖

まず，半径 a の無限に長い氷の円柱を考え，全体にわたつて一様なたわみのモメント G がかかつているとする。すると，柱は一様にまがつて，中心線は円形になる。中心軸にそつて x 坐標を，x 軸に垂直に，G のはたらく面内で外の方にむかつて y 軸をとる（第5図）。すると，氷の柱に生ずる歪は

$$\epsilon=\frac{4G}{\pi Ea^3}\cdot\frac{y}{a} \qquad \cdots\cdots (27)$$

で与えられる。弾性係数 E は，この場合，氷のヤング率である。これから，II の (8) 式によつて，氷の自由エネルギー F_i は

$$\Delta F_i=\frac{8G^2}{\pi^2E}\frac{y^2}{a^8}$$

だけ増加し，蒸気圧は (9) 式により

$$(\Delta p)=p_0\frac{8VG^2}{\pi^2RTE}\cdot\frac{y^2}{a^8} \qquad \cdots\cdots (28)$$

だけ上昇することになる。

(Δp) は y の函数なので，おなじ横断面のところでも，表面のうえの位置によつて (Δp) の

値はちがう。第5図についていえば，A，A点で (Δp) は最大であり，表面にそつてO，O点に近ずくにしたがい小さくなつていく。したがつて，水蒸気はA，A点附近からO，O点の附近にむかつて移動し，柱の形は円から楕円にかわつていくであろう。しかし，このことを考慮にいれると事情が非常に複雑になるので，円周にそつて (Δp) の平均値

$$\overline{(\Delta p)} = p_0 \frac{4VG^2}{\pi^2 RTE} \cdot \frac{1}{a^6} \quad \cdots\cdots (29)$$

をとり，これだけ，氷の円柱の表面の蒸気圧が，一様に全体にわたつて，上昇したと考える。つまり，x 軸に対して対称になつているとするわけである。そして，柱のまわりの空気中の水蒸気は，$p_0+\overline{(\Delta p)}$ の圧力をもつて，歪をうけた円柱と平衡をたもつているとする。

さて，氷の柱のあるところで，半径が ξ $(\ll a)$ だけ減つたとすると，(29)式に示されたとおり，圧力上昇は半径の6乗に逆比例するので，他の部分にくらべて圧力がのぼる。その圧力上昇は，やはり柱の周辺についての平均値として考えると，(29)式によつて

$$\begin{aligned} \Delta p &= p_0 \frac{4VG^2}{\pi^2 RTE} \left\{ \frac{1}{(a-\xi)^6} - \frac{1}{a^6} \right\} \\ &= p_0 \frac{24VG^2}{\pi^2 RTE} \frac{\xi}{a^7} \end{aligned} \quad \cdots\cdots (30)$$

となり，ξ に比例する。それで，こゝでもまた，水蒸気の蒸発凝結速度が Δp に比例すると仮定すると，λ を比例常数として

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \lambda \xi \quad \cdots\cdots (31)$$

がなりたち，その解として

$$\xi = \zeta(x) e^{\lambda t} \quad \cdots\cdots (32)$$

がえられる。$\zeta(x)$ は，なんらかの原因によつて，はじめに与えられた変形である。

(31)，(32)式は，それぞれ，IIIの(11)，(12)式に相当するものであつて，このあとの考えかたは，曲率による理論のばあいとまつたくおなじに進めることができる。そして，(32)式の $\zeta(x)$，λ として

$$\zeta(x) = \xi_0 \cos lx \quad \cdots\cdots (33)$$

$$\lambda = \frac{24\beta DVG^2 p_0}{\pi^2 \rho RTEa^8} \cdot \frac{-(la) H_{1,1}(ila)}{iH_{1,0}(ila)} \quad \cdots\cdots (34)$$

がえられる。l は任意にえらびうる正の実数であるが，その値の範囲についてなんの制限もない。λ の式のうち，(la) の函数になつている部分は，ほぼ，$0.5+(la)$ で表わされ，(la) の増大とともに大きくなる。したがつて l が大きいほど，すなわち $L=2\pi/l$ が小さいほど λ は大きくなる。そして(32)式から明かなように，λ が大きいほど ξ の増加は速かに行われる。曲率によるばあいとちがつて，どんな L に対しても ξ は増大し，L が小さいほどその増大速度は大きい。

まえの曲率のばあいと同様に，雪の結晶の枝の根もとのくびれを，氷の柱に周期的におこるくびれのひとつに等しいと考える。そして，λ の値を数値で考えるために，くびれの幅が直径 $2a$ にひとしいとする。すなわち $la=2\pi$ にとる。また，たわみのモメント G としては，直径 0.1 mm，長さ 1 mm の氷の棒の重さによる 3.5×10^{-4} dyne·cm を用い，氷のヤング率 E には 10^{10} dyne/cm^2 の値をつかう。その他のものの値には，まえの曲率のばあいのとおなじものを使つて計算すると

$$\lambda = 5\times10^{-13}/\text{sec} = 4.3\times10^{-8}/\text{day}$$

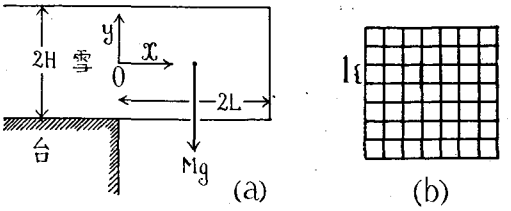
となる。ξ が 2 倍になるまでの時間 τ は 50 万年という，全く問題にならない結果である。

IX.

以上のようにして，雪の結晶の枝の根もとが昇華によつてくびれることを，結晶の表面の曲率の差異によつて説明することは，定量的にみると誤りであることがわかつた。雪の結晶のほかのいろいろな変形についても，それを表面の曲率に帰することに対して疑いをいだかざるをえない。さらに，結晶の枝の根もとのくびれを，枝の自重によつておこされる弾性歪によつて説明しようとする試みも全く失敗した。このようなことから考えて，雪の結晶の昇華による変形の原因は，結晶を作つている氷自身の内部構造に求むべきではないかと思う。雪の結晶は非常に速かにできあがる結晶であるから，内部にたくさんの結晶欠陥をふくんでいるにちがいない。そして，その欠陥の性質も数も，結晶の部分部分でちがうであろう。そうすれば，結晶の表面の異る箇所は異る蒸気圧をもつはずである。

X.

弾性歪による結晶の枝のくびれの説明は，孤立した雪の結晶については全くあてはまらなかつたが，積雪をなしている雪の結晶のばあいには，大きな弾性歪が起りうるので，昇華に対する弾性歪の効果もまた相当なものになりうるであろう。ひとつの例として，つぎのようなばあいを考えてみる。



第 6 圖

第 6 図 (a) のように，厚さ $2H$ の積雪の板が，$2L$ の長さだけ台の縁からはりだしているとする。x, y 坐標を図のようにとり，歪の大きい $x=0$ の鉛直面附近の事情を考えることにしよう。簡単のために，はりだした部分には，その部分の重量 Mg (雪の板の z 方向の単位長さについての質量を M とする) なる力が $x=L$ のところで鉛直下方にはたらき，雪自身は質量のない，弾性だけをもつた物質と假定する。このようにしても，$x=0$ の附近では，実際のばあいと，弾性関係については，ほとんどちがいがない。こうして，$x=0$ での歪力の成分を求めると

$$X_x=-\frac{3LMg}{2H^3}y,\quad Y_y=0,\quad Y_x=X_y=\frac{3Mg}{4H^3}(H^2-y^2) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (35)$$

となる[5]。X_x は雪の板の中心では 0 で，上下の表面で最大となり，X_y は中心で最大値をとり上下の表面では 0 となる。すなわち x 面，y 面にはたらく歪力についてみれば，上下の表面附近では，x 方向にはたらく張力，圧力のみがあり，中心部では，剪断力だけがある。それで中心部，すなわち $y=0$ の点と，上下の表面，すなわち $y=\pm H$ の点とについて考えることにしよう。

積雪の構造を，簡単のために，第6図(b)のように，氷の柱が x，y，z 軸に平行に，間隔 l をもつて配列したものとする。つまり，長さ l の氷の橋が，x，y，z 方向につながつた構造のものとするわけである。$y=0$ では，x 面，y 面にそつて

$$(X_y)_0=\frac{3Mg}{4H} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (36)$$

の剪断力が作用している。それゆえ，N を氷の橋に垂直な単位面積内にある氷の橋の数，すなわち，$1/l^2$ とすると，鉛直な氷の橋のふたつの根もとには，左右の方向に

$$f=\frac{(X_y)_0}{N} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (37)$$

なる力がはたらき，x 方向に平行な氷の橋の根もとには，おなじ力が上下の方向にはたらく。そして，いずれのばあいにも，fl なるモメントで氷の橋を回転させようとしている。そのため氷の橋の根もとには，弾性による

$$G=\frac{fl}{2} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (38)$$

なるたわみのモメントがあらわれる。氷の橋のたわみのモメントは，両端の根もとで最大値たるうえの値をとり，橋の中央では 0 となる。したがつて，事情は前節で考えた雪の結晶の枝の根もとが，枝の自重によつてくびれるばあいと全くおなじである。それで，ここにえた G の値を前節の結果にあてはめてみよう。

XI.

台からはりだした積雪の密度を 0.3 gr/cm^3，$L=25$ cm，$H=20$ cm とすると，$Mg=5.9\times10^5$ dyne/cm，$(X_y)_0=2.2\times10^4$ dyne/cm^2 となる。氷の橋の長さ l を 1 mm とすれば，$N=100$/cm^2 で，これらの値をつかうと，

$$f=2.2\times10^2\ \text{dyne},\quad G=11\ \text{dyne}\cdot\text{cm}$$

がえられる。前節では，$G=3.5\times10^{-4}$ dyne·cm をつかつて $\lambda=5\times10^{-13}$/sec をえた。λ は G^2 に比例し，こんどの G は前節の G の 3.14×10^4 倍なので，λ は 10×10^8 倍となり，

$$\lambda=5\times10^{-4}/\text{sec}=1.8/\text{hr}$$

なる値がえられる。ξ が2倍になるまでの時間 τ は23分という短い時間である。単独の雪の結晶の τ は数日であるから，それにくらべると著しくみじかい。したがつて，このばあい，弾性歪の効果は非常に大きいといわなければならない。しかし，すべての氷の橋の根もとが，このような速さでくびれていくというわけではない。いま考えている積雪の密度 0.3 gr/cm^3 に対して，第6図の構造は，氷の橋の直径として 0.3 と 0.4 mm との中間の値を与える。しかるに，うえにえた τ の値は直径 0.1 mm のの橋についてのものである。τ は直径の8乗に比例するので，直径が2倍，3倍になると，256倍，6500倍というように非常に急激に増大していく。ところで，実際の積雪の構造は非常に複雑なので，第6図(b)のような構造を假定するとしても，氷の橋には，太いもの細いもの，いろいろな直径のものがあるとしなければならない。また，うえにえた G の値も平均値であつて，実際の G の値は，氷の橋のひとつひとつについてちがう。したがつて，細い氷の橋が大きな G をもつばあいもありうるわけである。上の計算は細い氷の橋に平均値の G が生じたばあいである。ただ，細い氷の橋に大きな G が生じうるとしても，それには限度がある。G が大きいと氷の橋が破壊するからである。うえに求めた $f=2.2\times10^2$ dyne の力が直径 0.1 mm の氷の橋にはたらくと 2.8 kg·wt/cm^2 の剪断力になるが，これは氷の破壊剪断力にちかい値である。

雪の板の上の表面附近では張力，下の表面附近では圧力がはたらいているが，歪力の絶対値の点では上，下の面ともにおなじである。したがつて，弾性歪が昇華におよぼす影響に関するかぎりでは，上下の面で差はない。それで，(35)式によつて X_x の絶対値を計算すると

$$(X_x)_{x} = 9\times10^5 \text{ dyne/cm}^2$$

となり，一本の水平な氷の橋にかかる張力（または圧力）f は

$$f = 9\times10^3 \text{ dyne}$$

となる。氷の円柱の軸の方向に力 f がかかつているときにおこるくびれについても，いままでに行つてきたのと全くおなじ取扱いができるわけで，その結果，

$$\xi = \xi_0 e^{\lambda t}\cos lx \qquad (39)$$

$$\lambda = \frac{2\beta DVf^2 p_0}{\pi^2\rho RTEa^6}\cdot\frac{-(la)H_{1,1}(ila)}{H_{1,0}(ila)} \qquad (40)$$

がえられる。直径 0.1 mm の円柱にうえの値の f が作用すると

$$\lambda = 6.8\times10^{-4}/\text{sec} = 2.4/\text{hour}$$

となり，$\tau=17$ 分という結果になる。したがつて，弾性歪の影響は非常に大きい。しかし，このばあいも，やはり，すべて氷の橋がこのような速さでくびれるというわけではない。

実際の積雪の構造は非常に複雑であつて，それを構成している氷の橋の太さは短い距離のあいだにも非常に大きな変化をしめす。したがつて，積雪に力がかかれば，弾性歪の異る部分が接近して存在することになり，歪の大きい部分から小さい部分に水蒸度が移動し，積雪の

構造を変化させるはずである。そして，その速さも，うえにえた例から考えて，相当に大きなものになるであろうと想像される。

終りにのぞみ，この論文を書くにあたつて杉田元宣博士から助言をいただいたことを記し，あつく感謝の意をあらわす。

なお，この研究は文部省科学研究費によつて行つたものである。

文 献

1) 小島賢治 1953 雪の結晶の變形 II. 低溫科學, **9**, 187-203.
2) Oura, Hirobumi 1952 Condensation and Sublimation Nuclei in Wilson Chamber. Geophysical Magazine. **23**, 329-340.
3) Bell, A. E. 1948 Theory of Skating. Nature, **161**, 391-392.
4) Lamb, H. 1924 Statics. p. 284.
5) たとえば，松澤武雄 1929 彈性論 (岩波物理學講座), p. 80.

Résumé

The cause of metamorphosis by sublimation of snow crystal below the melting point of ice is commonly believed to be the non-uniformity of curvature of the crystal surface. At those parts of the surface, such as points or edges of the crystal which have positive curvatures, the vapour pressure of the crystal surface is higher than at ditches or pits engraved on the snow crystal surface which have negative curvatures. The tension of the surface in conjunction with positive curvature brings about a local pressure acting on the ice lying under the surface in addition to the atmospheric pressure acting uniformly on the whole surface of the crystal. This local additional pressure causes an increase in the chemical potential (free energy per gramme molecule) of the ice lying under the surface which increases in its turn the vapour pressure of that part of the surface by an amount proportional to the increase in chemical potential. In the same way negative curvature of the surface brings about a decrease in the vapour pressure. Water vapour then evaporates from those parts of the snow crystal surface where the curvature is positive, diffuses through the air surrounding the crystal and condeneses on those parts where the curvature is negative. Such a transfer of water vapour evidently makes the surface of the crystal smooth. This concept seems to accord with the mode of metamorphosis observed on an actual snow crystal.

The smoothing of the surface of crystal is not the only process observed to occur during metamorphosis, but the branches and twigs of the dendritic type crystal become thin at their roots and finally are cut off there. Usually the branches and twigs begin to thin at their roots when they have changed to rod-like pieces with smooth surfaces. The author made a mathematical study on this thinning process of the roots under the assumption that the phenomenon is due to the curvature of those thinning parts of the crystal.

Let a long circular cylinder of ice with radius a be in equilibrium with water vapour having a pressure corresponding to the curvature of the cylindrical surface and let the radius be slightly changed by any cause to

$$a-\xi_0 \cos(lx),$$

where x is length measured along the axis of the cylinder. The change ξ in radius is found to increase according to the formula

$$\xi = \xi_0 e^{\lambda k^2 t} \cos(lx) \qquad (\xi \ll a)$$

in the case when the condition

$$al < 1$$

is satisfied, that is, the period $L=(2\pi/l)$ of the change in radius along the axis of cylinder is greater than π times the diametr $2a$ of the cylinder. λk^2 is

$$\lambda k^2 = \frac{a\beta DV}{\rho RT} \cdot \frac{p_0}{a^3} \cdot \left\{1-(al)^2\right\} \frac{-(al)\,H_{1,1}(ial)}{iH_{1,0}(ial)},$$

where

a: surface tension of ice
β: ratio of density and pressure of water vapour
D: diffusion coefficient of water vapour through air
V: volume of one gramme molecule of ice
ρ: density of ice
R: universal gas constant
T: absolute temperature
p_0: vapour pressure of ice at temperature T
$H_{i,j}$: Hankel's cylindrical function
i: imaginary unit $\sqrt{-1}$.

λk^2 takes its maximum value when $(la)=0.5$, that is, when the period L is 2π times as large as the diameter $2a$ of the cylinder.

One pericdical length of the ice cylinder between $x=-(L/2)$ and $x=+(L/2)$ is assumed to corresponed to the thinning parts at the roots of branches and twigs of snow crystal. Then the decrease of radius at the centre of the thinning part of the crystal is given by

$$\xi = \xi_0 e^{\lambda k^2 t},$$

which means that ξ is multiplied by the same amount for each definite amount in increase of time t. The time τ necessary for ξ to double is given by $\tau=(\log_e 2)/\lambda k^2$ and numerical calculation yields, for the case $2a=0.1$ mm and $L=2\pi(2a)$

$$\tau = 6 \text{ years},$$

while τ was experimentally observed by K. Kozima to be not more than several days in metamorphosis of the actual snow crystal.

Discrepancy between theory and experiment is found not only in the rate of change of ξ but also in the length L of thinning part. As described above ξ can increase only when $L>\pi(2a)$, but it was shown by experiments that L was less than twice the diameter $2a$. The theory gives

$$\xi = \xi_0 e^{-\lambda k^2 t} \cos(lx)$$

in the case when L is smaller than $\pi(2a)$ with the same formula for λk^2 as above, showing that ξ must be decreased as time geos on. In the case of $L=\pi(2a)$, λk^2 vanishes and ξ does not change.

The author considers that these discreprncies between theory and experiment are enough to prove wrong the assumption that the thinning of the roots of branches is

caused by the curvature of the crystal surface. Furthermore he is doubtful of the opinion that the smoothing of snow crystal surface is due to its curvature.

If elastic stress S, such as tensile stress or shear stress, is produced in ice, its chemical potential is raised by

$$S^2/2E \quad (E: \text{ coefficient of elasticity})$$

and its vapour pressure is increased by the amount

$$p_0 \frac{V}{RT} \frac{S^2}{2E}.$$

The branches and twigs of snow crystal are striving to bend themselves by their own weight and the bending moment G is greatest at their roots. A small change $\xi_0 \cos(lx)$ produced by any cause in the radius of a long circular cylinder of ice bent uniformly by a constant bending moment G is promoted by water vapour transfer; the change ξ in radius at time t is given by

$$\xi = \xi_0 e^{\lambda t} \cos(lx)$$

$$\lambda = \frac{24\beta DVG^2}{\pi^2 \rho RTE} \cdot \frac{p_0}{a^3} \cdot \frac{-(la) H_{1,1}(ila)}{iH_{1,0}(ila)}$$

with no restriction on the value of l. E is here the Young's modulus of ice. The larger λ becomes, the larger is la, that is, the smaller is the period L, contrary to the former case of λk^2. This result was applied to the case of the root of a branch of snow crystal with diameter of 0.1 mm and length of 1 mm in the same way as before. The weight of the branch produces at its root a bending moment G of the value 3.5×10^{-4} dyne·cm and the time $\tau = (\log_e 2)/\lambda$ turns out to be one half million years for the case $L = 2a$, which result show that elastic stress has entirely no effect upon the metamorphosis.

Although elastic stress has no effect on the metamorphosis of a single independent snow crystal, large stresses appearing in such a deposited snow layer as one hanging over the edge of a terrace or roof are expected to be sufficiently effective to promote the metamorphosis of ice grains composing the snow layer. Calculation gave, in the case of a sheet of deposited snow of density 0.3 gr/cm^3 and thickness 40 cm projecting out 50 cm horizontally over an edge, value of less than one hour for τ for a rod-like ice grain of diameter 0.1 mm on the vertical plane standing on the edge. Here the snow layer was considered to consist of rod-like ice grains of length 1 mm and of various diameters whose mean value was about 0.35 mm. Elastic stress is effective only on those grains of small diameter since its effect is reduced very rapidly with increasing diameter as shown by the fact that τ is proportional to the 8th power of the radius a.