



| | |
|------------------|---|
| Title | 氷の表面で凍結した水滴の構造と結晶方位 |
| Author(s) | 水野, 悠紀子; MIZUNO, Yukiko |
| Citation | 低温科学. 物理篇, 40, 11-23 |
| Issue Date | 1982-03-10 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/18434 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 40_p11-23.pdf |



氷の表面で凍結した水滴の構造と結晶方位*

水野悠紀子

(低温科学研究所応用物理部門)

(昭和56年10月受理)

I. 緒 言

多結晶雪の構造と、その発生機構を明らかにするため、氷の底面で凍結した過冷却水滴の主軸方位関係について多くの研究がおこなわれてきた。上田と菊地^{1,2)}は氷の底面で植氷した凍結水滴が多結晶になるばあい、種結晶と水滴中の個々の結晶粒の主軸間の角度関係が天然の多結晶雪で観測されたものと^{3,4)}よく一致することを見出し、過冷却水滴が多結晶化の核となり得ることを指摘した。一方、小林ら⁵⁾は多結晶の雪の各要素結晶のc軸間角度が70°に集中していることから、核生成時に立方晶構造(ダイヤモンド構造)をもった結晶胚芽が作られるのではないかと提案した。これに続き、小林と高橋⁶⁾は、核生成時の熱力学的考察をおこない、立方晶構造の水が作られる可能性があることを示した。立方晶氷の{111}面に六方晶氷の(0001)面が成長する機構を考えることは、多結晶雪の形態を説明することを可能にするばかりでなく、雪の結晶成長、特に、核の形成段階での結晶系に対して重要な意味をもつであろう。しかし、彼らの理論で核形成時に作られる立方晶氷は、その大きさから考えて、直接観察による実証はむずかしい。また、立方晶氷の出現する温度と確率に重要な意味をもつ積層欠陥のエネルギーについても、その値のとり方によっては凍結水滴の多結晶化に関する実験結果と一致しないことも考えられるため、従来の実験値⁷⁾を使うことが適当かどうか検討する必要がある。

凍結水滴の実験的研究は、多くの場合、多結晶化の温度や各結晶粒の主軸間の角度を測定することが主で、構造や組織、a軸関係などはほとんど調べられていない。これらを明らかにすることは、多結晶雪の形成核や接合面⁸⁾の構造の実験的な裏付けとしても必要である。

ここでは、200~300 μmの微小な水滴が氷の表面で凍結する時、その結晶組織の温度依存性、基盤結晶方位との結晶学的な関係を偏光顕微鏡とX線ラウエ法で調べた結果を報告する。

底面で凍結した水滴中の個々の微結晶の主軸と副軸の方位関係は、多結晶の雪の外形から得られたものと一致する。しかしながら、凍結水滴の結晶組織は、過冷却水中で大きな異方性を示す樹枝状又は、針状の成長形態を反映している。

凍結水滴の結晶組織と方位関係は、固液界面に於ける強い温度勾配の逆転のもとで成長する樹枝状結晶の成長方向と界面の核の成長過程に於ける相互作用によって説明される。

* 北海道大学低温科学研究所業績 第2386号

II. 実 験

a. 過冷却水滴の凍結

底面 (0001) と柱面 (10 $\bar{1}$ 0) をそれぞれ凍結面とする厚さ 0.5~1 mm の氷板を -8°C ~ -23°C の低温室におき、各々の温度で、室温と平衡に達した後、その上方約 2 m の位置から霧吹で水滴を飛ばした。水滴の大きさは、およそ、200~300 μm であった。水滴が自由落下して、氷の表面に到達するまで数秒を要したが、霧吹にはあらかじめ 0°C まで冷却した蒸溜水を入れたので、この間に室温まで過冷却していると考えてよい⁹⁾。

凍結面が底面となるような試料表面は、角板の霜の結晶と水中で樹枝状成長した氷の薄板を、また柱面のばあいには人工単結晶から切り出し成形した表面を使用した。

b. 観察方法

氷の表面で凍結した水滴の形は球の一部をなし、過冷却度が大きい程その割合は大きい。顕微鏡観察のために、凍結水滴の表面を、基盤氷の表面と平行になるように削った。

また X 線ラウエ法により凍結水滴と基盤結晶の方位関係を決定した。このばあい、凍結水滴の表面を削る必要はないが、試料全体の昇華蒸発を防ぐため、マイラー膜で表面を覆った。

X 線の入射方向は常に水滴が凍結した表面に垂直な方向である。従って、凍結面が底面のばあいは [0001] であり、柱面では [10 $\bar{1}$ 0] の方向となる。どの試料についても、水滴のない基盤結晶の部分のラウエ写真を撮り、基準のラウエ斑点を得た後、水滴部分に X 線を照射した。凍結水滴部分のラウエ斑点は、したがって水滴と基盤結晶の両方から得られたものとなる。

III. 結 果

a. 結晶組織と過冷却度

ここでは、基盤結晶の温度と結晶方位による凍結水滴の構造の変化を偏光顕微鏡で観察した結果を報告する。

先に述べたように、凍結面は、底面 (0001) と柱面 (10 $\bar{1}$ 0) であるが、柱面で凍結した水滴は -8°C ~ -20°C の範囲ではほぼ 100% が基盤結晶と同じ結晶方位を持つ単結晶になった。 -20°C 以下で多結晶化するが、結晶の方位関係に規則性はみられなかった。したがって、以下では主に、結晶底面で凍結した水滴について述べる。多結晶化、基盤結晶方位との違いは直交ニコル状態で鋭敏色板を入れ、顕微鏡のステージを水平面内で回転することによる干渉色の変化から判別した。

いま、結晶底面に平行な氷の板をステージに置いたばあい結晶の c 軸と顕微鏡の光軸が一致するので、ステージを回転しても、干渉色は変化せず、鋭敏色板の赤紫色を呈する。したがって底面に凍結した水滴の c 軸が基盤結晶に一致しているばあい干渉色は表われない。しかし、主軸方位が異なるばあいにはステージの回転に伴う 4 回の消光位以外では常に基盤結晶と異なる干渉色を示す。

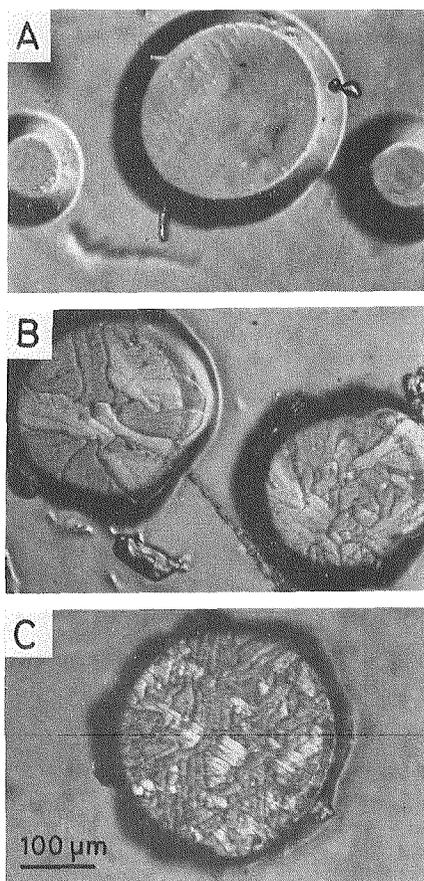
底面で凍結した水滴の構造は、第 1 図 A~C に示したように、温度により顕著な変化をする。すなわち、 -8°C ~ -10°C では凍結水滴の 100% が基盤結晶と主軸の方向が一致する単結晶になる (第 1 図 A)。 -11°C ~ -12°C で約 50% の凍結水滴に多結晶化が起きるが 1 個の水

中に含まれる結晶粒は2~3個である。ただし、この温度では約半分の水滴は主軸が基盤結晶と一致する単結晶となっている。しかしa軸方位については一致しないものがしばしば見られる。これについては後述する。

-14°Cで、過冷却水滴は100%多結晶化して凍結する。第1図Bは-14°Cで凍結した水滴の偏光顕微鏡写真であるが、1個の水滴中の結晶粒の数が増加したばかりでなく、いずれの結晶も、そのc軸方向は基盤結晶とは異なる。ただし、この温度では幅の広い樹枝状晶が特徴である。

底面に凍結した水滴の結晶組織に著しい変化が表われるのは、基盤結晶の温度が-18°C以下になったばあい、このばあいは常に第1図に示したように、水滴中の結晶粒が小さくなると同時に、それまで見られた幅の広い樹枝状結晶に変わって60°で交わる特定の三方向に伸長した細長い微結晶の集合組織になる。微結晶は、幅10~15 μm 、長さ、約100 μm のほぼ均一な大きさで、伸長方向によって、青、黄、赤紫色の干渉色を示すいずれかの結晶粒に属する。これを模式的に示したのが第2図で、a, b, cはそれぞれ干渉色の異なる結晶粒を示す。ポラライザー、アナライザー、及び、鋭敏色板の方向を図のようにとると、伸長方向の異なるa, b, cの結晶粒はそれぞれ、赤紫、青、黄の干渉色を示す。ステージの

回転による干渉色の変化を観察すると、微結晶の伸長方向がポラライザー、又はアナライザーの方向と一致したときに基盤結晶と同じ赤紫色を示す。このことから、この位置にある結晶粒は消光位にあるということが出来る。第2図に於ては、a結晶粒がこれに相当する。顕微鏡の光軸と結晶の光軸とが一致しないばあいで消光を呈するのは、結晶の光軸を含む面がポラライザー、又はアナライザーの振動方向と一致する時のみである。そのいずれかを決定するために、孫野と鈴木¹⁰⁾が雪結晶の光軸を決めるためにおこなった方法にしたがった。結晶の厚さdは一定であるから、干渉色の変化は鋭敏色板の方向と、結晶の光軸のなす角度 θ だけによる。c軸を含む面が鋭敏色板の振動方向と一致するばあい($\theta=0$)には、レターデーションは $530(\text{nm})+d(n_2-n_1)$ となり、 $\theta=90^\circ$ で $530(\text{nm})-d(n_2-n_1)$ である。第2図に於て、微結晶の伸長方向にc軸を含む面があると仮定すれば、伸長方向が互いに60°で交わる結晶粒bとcの光軸を含む面と鋭敏色板の振動方向とのなす角度は、それぞれ75°と15°になる。このため、結晶粒cの方がレターデーションが大きくならなければいけない。しかし、結晶粒bとcの干渉色はそれぞ



第1図 結晶底面で凍結した水滴の偏光顕微鏡写真、基盤結晶の温度により、結晶組織は変化する

A; -8°C, B; -14°C, C; -22°C

れ青と黄であり、厚さが一定であれば、レターデーションは青の方が大きいことはいうまでもない。このことから各々の結晶粒に於て、光軸を含む面は伸長方向ではなく、第2図に小矢印で示したように、伸長方向に対して、垂直な方向になければならない。

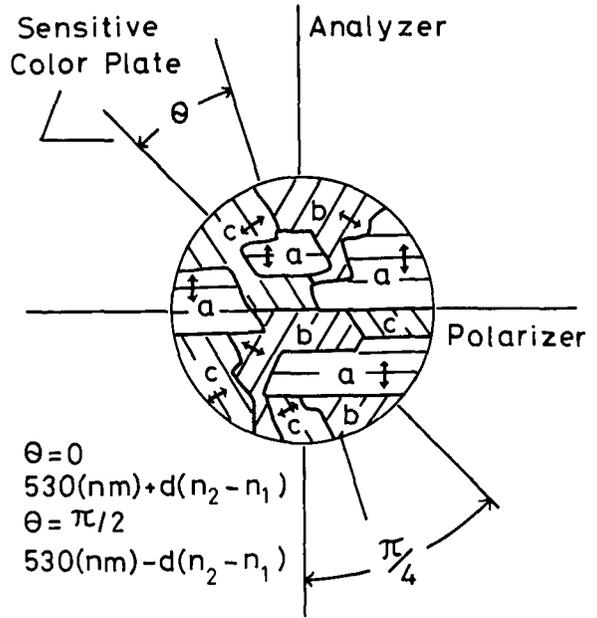
b. 基盤結晶の温度と結晶粒の数

前節で述べたように、結晶底面で凍結した水滴は、 -11°C で多結晶化が始まり、 -14°C では100%多結晶になる。このとき、一個の水滴に含まれる結晶粒の数は、基盤結晶の温度が低くなる程増加する。直径がおおよそ $300\mu\text{m}$ の水滴中に含まれる結晶粒の数を種々の温度で、それぞれ50個の凍結水滴について平均した値と、基盤結晶の温度の関係を示したのが第3図である。

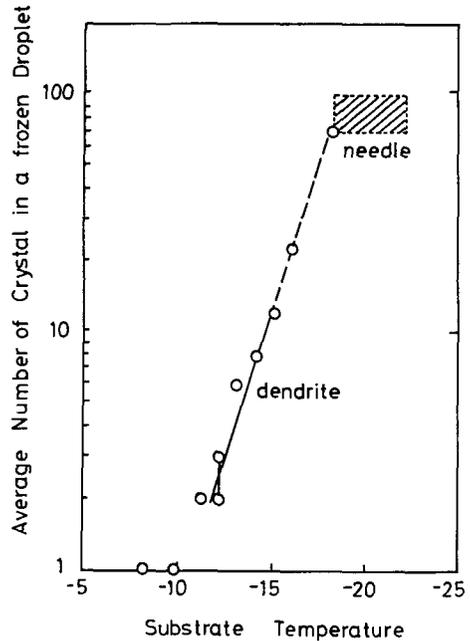
c. 凍結水滴の結晶方位

1. 凍結水滴の透過ラウエ写真

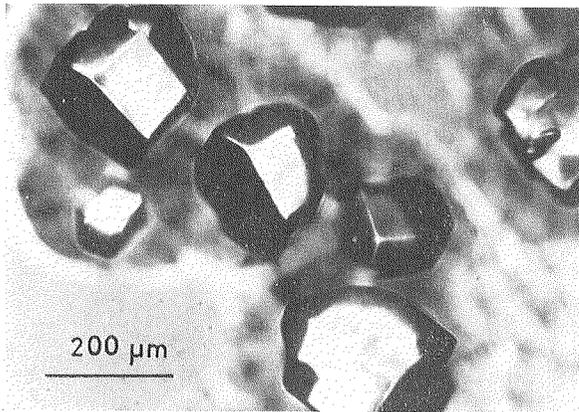
氷結晶の底面で凍結した水滴がある温度以下で基盤結晶の方位と異なることを指摘したのは Hallett¹¹⁾ であるが、その後 Higuchi と Yosida¹²⁾, Magono と Aburakawa¹³⁾ 及び Levi¹⁴⁾ なども類似の研究をした。いずれも水滴を核として気相成長した結晶の形から方位関係を論じたものである。しかし、通常、水滴から成長する結晶の数は、凍結水滴中の結晶の数とは異なる。第4図に示した写真は、 -15°C の(0001)面上で凍結した水滴から気相成長した結晶である。どの水滴に於ても1~2個の結晶しか成長せず、第1図B、及び第3図に示した結晶粒数より、はるかに少ない。これは凍結水滴内の結晶のうち、最も成長しやすい条件のもの



第2図 -18°C 以下の底面で凍結した水滴の結晶組織、結晶粒の伸長方向はa軸、小矢印は光軸を含む面に平行な方向を示す



第3図 基盤結晶の温度と、1個の凍結水滴中の結晶粒の数、 -18°C 以下でほぼ一定である



第4図 -15°C の底面に凍結した水滴から気相成長した結晶，水滴中の結晶粒の1~2個だけが成長する

だけが残った結果であることはいうまでもない。このため凍結水滴を核として成長した結晶が凍結水滴と基盤結晶の方位関係を十分反映しているとは限らない。

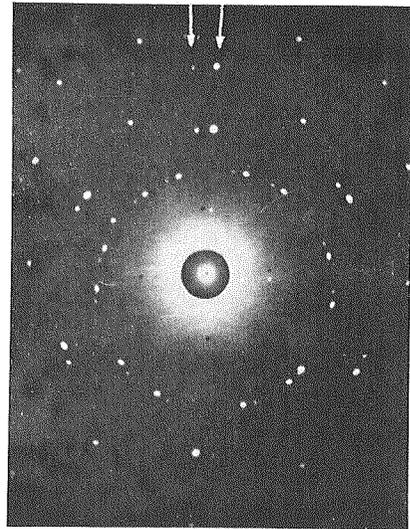
又，上田と菊地²⁾は，凍結水滴そのものの結晶方位を

偏光顕微鏡で調べたが，そのばあい a 軸については知ることができない。この意味で X 線による方法は基盤結晶と凍結水滴の方位関係を知るためには最もよい。

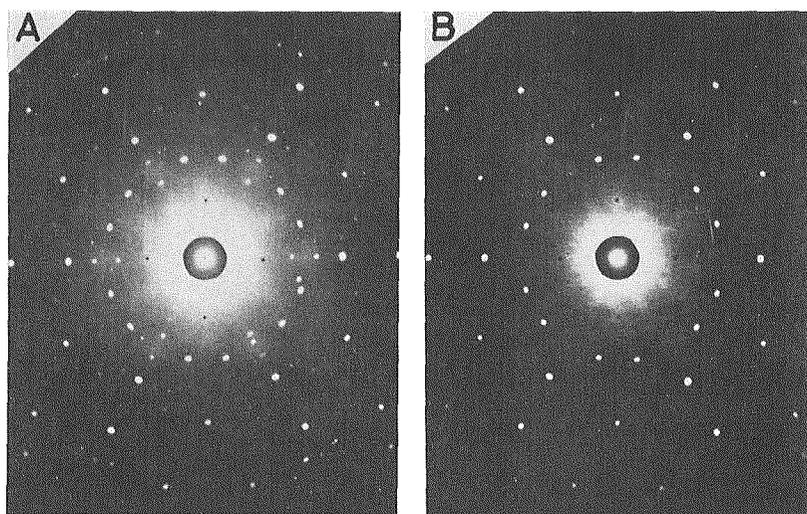
第5図のラウエ写真は -11°C で (0001) 面に凍結した水滴と基盤結晶の両方から得られた斑点である。X 線の入射方向はほぼ基盤結晶の c 軸の方向である。偏光顕微鏡による観察ではこの水滴の c 軸は基盤結晶のそれと完全に一致する単結晶であったが，ラウエ写真では明らかに a 軸方位が異なっている。第5図では凍結水滴は c 軸を中心に底面内で 8° 回転した角度関係にある。このように， -11°C ~ -12°C の間ではたとえ c 軸が基盤結晶と一致しているものでも a 軸方位が異なるものがみられた。ただし多くの場合，回転角は 10° 以内で，Kobayashi と Furukawa¹⁵⁾ が12花の雪結晶で得た角度より小さい。c 軸が一致し，a 軸方位だけが異なるものは，基盤結晶の温度が， -11°C ~ -12°C の範囲内で単結晶として凍結したものの中にだけ見られた。又，基盤結晶と c 軸方向が一致しない凍結水滴はいずれも多結晶であった。

X 線ラウエ法は単結晶の方位を決めるためには便利であるが，ビーム内に2個以上の結晶が存在するばあいには，各々の斑点がどの結晶に属するかを分離し，それぞれの結晶方位を決めるのは難かしくなる。ただし，今のように，底面に凍結した水滴については基盤結晶に属する斑点がその対称性から容易に他と区別できるために比較的簡単になる。

さて，前節では -14°C 以下では，結晶底面上の凍結水滴は100%多結晶になることを示した。この時，水滴内には平均10個以上の結晶粒が含まれ，特に -18°C 以下では約70~100個の重結晶粒がある。このため特定の1結晶粒にのみ X 線を照射することはできない。また，偏光顕微鏡の観察で示された結晶粒の規則的な配列は基盤結晶との間の特定の方位関係を予測させる。このような理由から凍結水滴全体に X 線が照射されるような条件でラウエ写真を撮った。第6図 A は -18°C で凍結した水滴と基盤結晶による透過ラウエ写真であるが，基盤結晶



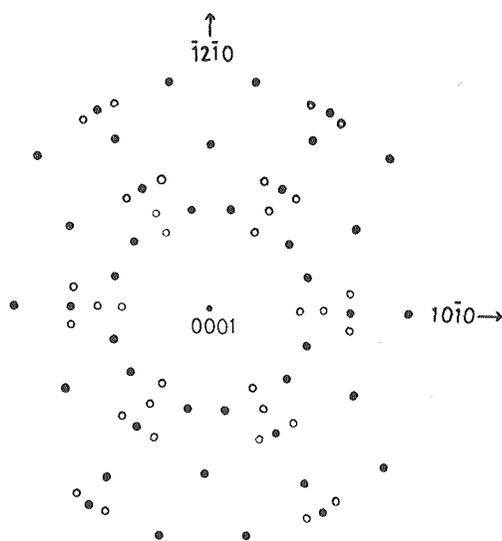
第5図 c 軸は基盤結晶と一致するが，a 軸の方位が異なる凍結水滴のラウエ写真，凍結水滴は，単結晶である



第6図 -18°C 以下で凍結した多結晶水滴と基盤結晶によるラウエ写真 (A), B は基盤結晶のみのラウエ斑点。多結晶水滴によるラウエ斑点はそれだけで六回対称性を示す

が -18°C 以下であれば常に同様の斑点配列を示した。第6図 B は、水滴のない基盤結晶のラウエ写真である。X線はc軸に平行な方向に入射した。Aの斑点からBの斑点を除去したものが凍結水滴によるラウエ斑点である。基盤結晶と水滴による斑点を区別して示すと第7図のようになる。ここで黒丸が基盤の結晶、白丸が凍結水滴による斑点である。第6図 A, 及び7図から明らかかなように、多数の結晶粒を含むにもかかわらず、凍結水滴全体から得られた斑点もまた六方対称性を示す。透過ラウエ写真で斑点が六回対称の配列をするのは、六方晶結晶のc軸方向、又は(111)面を双晶面とする立方晶結晶の[111]方向にX線を照射したばあいだけである。しかし偏光顕微鏡の干渉色から凍結水滴が立方晶結晶でないことは明らかである。さらに、凍結水滴による新たな六方配置は基盤結晶によるものとは異なる位置にあり、したがって、第5図のようにc軸が一致してa軸方位の異なるばあいのラウエ斑点とも違うことは明らかである。

光学的には多数の微結晶の集合組織であるにもかかわらず、第6図 A のように、対称性の良い見かけ上の六回対称性を持つためには、各々の結晶粒がどのような方位で配列しなければ



第7図 凍結水滴による斑点(○)と基盤結晶の斑点(●)を区別して示す。白丸だけで六回対称の配列をするが、単結晶のc軸方向にX線を入射しても黒丸の斑点しか表われない

ならないかを次節で示す。

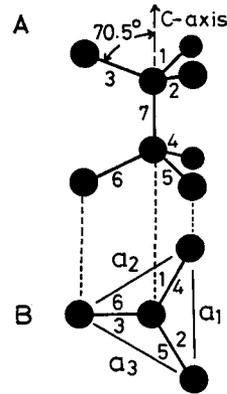
2. 多結晶水滴による六回対称性

氷 I_h における酸素原子は第8図に示したように4面体の頂点と中心に位置し、それぞれが結晶底面内では1~6と記した6方向の水素結合によって結ばれていることはよく知られている。X線の散乱には水素はほとんど寄与しないから、Oの位置、すなわち、O-O結合の方向だけが問題になる。氷の単結晶の透過ラウエ写真で、斑点が六方対称に配列するのは、c軸方向すなわち第8図Aで7と記したO-O結合の方向にX線を照射したばあいである。Bでは紙面に垂直な方向である。これに対して4面体の中心から頂点に向かう1~6までのO-O結合の方向にX線を照射すると、どのように斑点が配列するかを調べてみた。c軸と、これらのO-O結合の間の角度は 70.5° (109.5°)である。

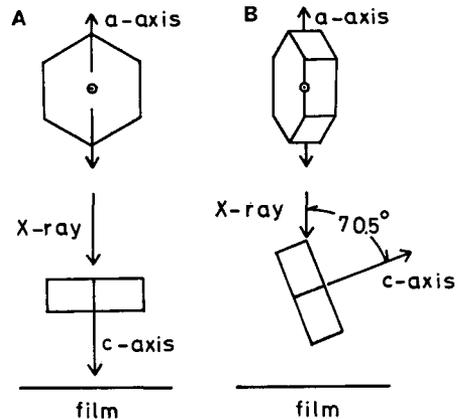
これは又多結晶雪の各要素結晶のc軸間の角度および上田らの凍結水滴と母結晶のc軸間の角度とも一致する。

一つのO-O結合の方向とX線の入射方向とを完全に一致させるのは次のような方法によった。結晶方位とX線の入射方向の関係を、結晶底面に平行な氷の板を用いて、模式的に表わしたのが第9図である。A、Bとも入射方向と鉛直方向に於ける位置関係を示してある。まず最初にa軸の1本がゴニオメータの鉛直軸と一致し、かつc軸とX線の入射方向が一致するように結晶を取付けた(第9図A)。これを基準として鉛直軸の囲りに 70.5° 回転するとBのようになる。このような結晶とX線の位置関係は、1本のO-O結合の方向にX線を照射することである。すなわち、第9図Bは、第8図Aに於いて、3と記したO-O結合の方向にX線を照射するのと同様である。この条件で撮ったラウエ写真を第10図Aに示す。これはX線のビーム幅に比べて十分大きい単結晶によるものである。しかし、凍結水滴内の個々の結晶粒はビームの幅に比べてはるかに小さい。

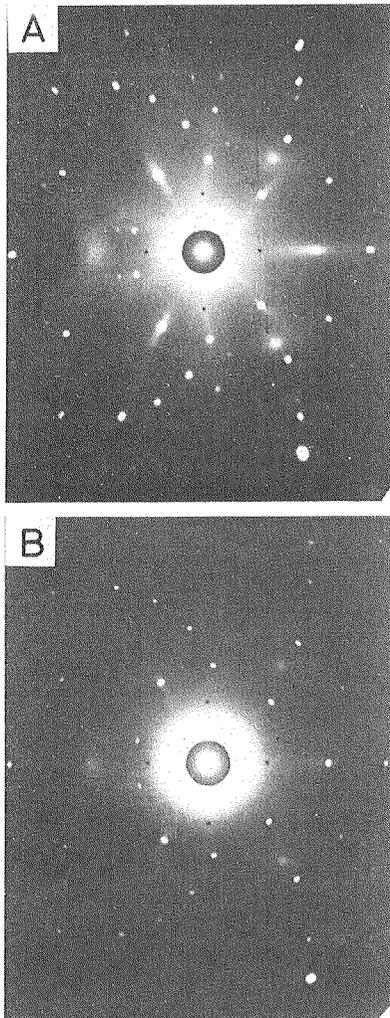
X線の回折強度は、照射される体積に比例するから、結晶を小さくすると、露出時間が同じであれば強度は減少し、強度の弱い斑点は表われないことになる。この関係は第10図Bのラウエ写真から明らかである。結晶方位やX線の照射時間はAと同一であるが、結晶の幅はビームの幅の半分以下にした。更に結晶が小さくなれば斑点の数は一層減少する。第11図は、



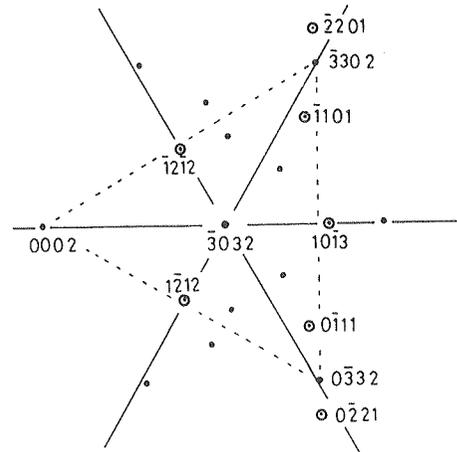
第8図 氷 I_h での酸素原子の位置、酸素-酸素結合の方向はc軸と 70.5° である



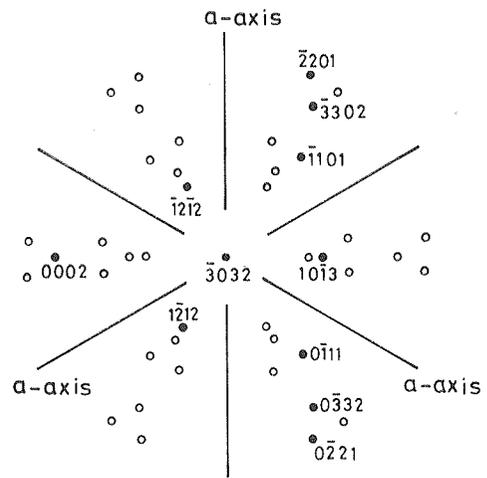
第9図 a軸の1本をゴニオメータの鉛直軸にとりc軸とX線の入射方向を一致させる(A)、さらに鉛直軸を中心に 70.5° 回転すると、X線の入射方向はc軸以外のO-O結合の1つと一致する



第10図 上下方向がa軸とc軸と70.5°の方向にX線を入射した時のラウエ写真, A; X線のビーム幅に比べ結晶が十分大きいばあい, B; ビーム幅の約半分の結晶露出時間は, A, Bとも同じ



第11図 約100 μm の結晶で表われる斑点, X線の入射方向は $30\bar{3}2$ でO-O結合の1本が入射方向と一致し上下方向は $[11\bar{2}0]$



第12図 X線ビーム内に, c軸以外のO-O結合の方向をそれぞれのc軸とする6個以上の結晶があるばあいに予想されるラウエ斑点(黒丸は1個の結晶による斑点)

直径がおおよそ100 μm の結晶で表われたラウエ斑点の位置と、比較的強い回折強度を生じる面指数を示した。

1本のa軸を中心にして, c軸を70.5°回転すると, X線の入射方向は, 結晶学的に $\langle 30\bar{3}2 \rangle$ となる。はたしてこの方向にX線が入射したかどうかは, 11図に示したように(0002), (3302), (0332)の斑点を結ぶと正三角形になることで証明される。すなわち, 第8図における7, 1, 2のO-O結合の方向がそれぞれ, 正三角形の頂点である上記の斑点に対応するから, X線はO-O結合3の方向, 即ち $[30\bar{3}2]$ 方向と完全に一致したことになる。

今までは c 軸に対して 70.5° をもつ 6 方向の O-O 結合のうちの 1 方向から X 線を入射したばあいを考えてきた。いま第 8 図の 1~6 の O-O 結合の全ての方向が X 線の入射方向と一致するような結晶のラウエ写真を撮るといづれのばあいにも第 11 図の斑点と同等なものが得られることは容易にわかる。ただし、それぞれ、X 線の入射点を中心に面内で 60° ずつ回転した位置関係を示すだろう。したがって、もしも X 線ビーム内に 1~6 の O-O 結合の方向と c 軸が一致するような 6 個の結晶が存在すれば、これらの微結晶による斑点は、第 12 図に示したようになる筈である。これは明らかに六方対称性を示し、第 7 図の凍結水滴によるラウエ斑点(白丸)そのものであることがわかる。このことは、微結晶の集合体である凍結水滴全体のラウエ斑点が、見掛け上六回対称に配列するのは、基盤結晶の c 軸が第 8 図 A に於て、O-O 結合 7 の方向であるのに対し、凍結水滴中の各結晶粒の c 軸方向が O-O 結合 1~6 のいずれかと一致し、かつ、6 方位の結晶が均等に存在するばあいに限る。したがって、水滴中の結晶が 6 個以下のばあいにはラウエ斑点は六回対称を欠くことになる。実際に -14°C 以上で凍結した水滴のラウエ写真には、しばしば六方対称の一部が欠けたものがみられた。このような現象は又、結晶数が十分でも六方位全ての方向に c 軸を持った結晶が存在しないばあいにもおこる。ただし、 -18°C 以下で凍結した水滴のラウエ写真はすべて六回対称性を示した。このことは、 -18°C 以下では凍結水滴内に第 8 図の 1~6 の O-O 結合の方向をそれぞれ c 軸とする結晶の全てが存在することを示している。

3. 結晶組織と方位

凍結水滴のラウエ写真と、単結晶の特定の方向に X 線を入射したときのラウエ写真との比較から、水滴中の個々の結晶粒の c 軸は基盤結晶の c 軸と 70.5° の角度をなし、 a 軸の 1 本を基盤結晶のそれと共有する関係にあることがわかった。この節ではさらに結晶の組織と方位との関係を述べる。

第 2 図は直交ニコルの状態で観察した凍結水滴の結晶組織を模式的に描いたものである。結晶の伸長方向と直交する小矢印は、消光位とレターデーションから求めた c 軸を含む面の方向である。ただし、面内での角度は不明であった。しかし、前節に示した X 線の結果を考慮すると、 c 軸は結晶の伸長方向に垂直な面内で且つ紙面に垂直な方向と 70.5° の角度をなすことがわかる。ここで紙面に垂直な方向とは基盤結晶の c 軸の方向である。それと同時に結晶の伸長方向は、 a 軸の方向であり、基盤結晶の a 軸方向と一致する。したがって第 2 図の a , b , c の結晶の伸長方向は、それぞれ、とりもなおさず基盤結晶の 3 方向の a 軸、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向をと一致することになる。

凍結水滴内の結晶粒はいずれも、干渉色の違いにより光学的には第 2 図の a , b , c のいずれかに分けられる。しかし、X 線によると同一の干渉色を示すものの中に 2 方向の c 軸方位をもつ結晶が存在することになる。2 方向とはそれぞれ、第 8 図に於ける O-O 結合 1 と 4, 2 と 5 及び 3 と 6 の関係で示される方向である。

IV. 考 察

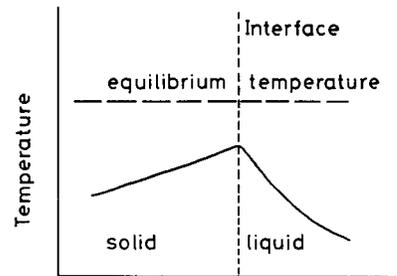
氷の底面で凍結した水滴が柱面よりも高い温度で多結晶化すること、また、凍結水滴の

結晶主軸関係が多結晶雪の各要素結晶のそれと一致することから、小林と高橋⁶⁾は、多結晶雪の発生は、過冷却水滴が氷の(0001)面で凍結するとき、立方晶構造の核が作られるためであると結論した。これは六方晶氷の底面での2次元核形成を考えるばあいに立方晶氷を作る方が、系のエネルギーを下げるために、核生成の初期の段階では高頻度で立方晶氷が作られるというものである。彼らはその実験的根拠として、多結晶雪の形が立方晶核の存在によって説明できることと、水滴の多結晶化の起こる温度が、小黑⁷⁾の求めたエネルギー値を使って計算される立方晶氷核の生成温度に等しいことをあげている。しかし立方晶氷核の直接的証拠はない。又核生成時の積層欠陥のエネルギーとして、小黑の値を使えるかどうか検討の必要がある。

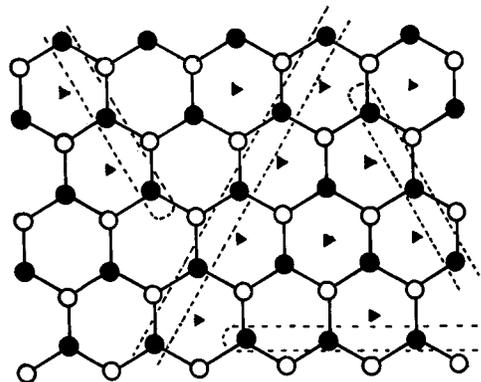
我々の観察によると凍結水滴中の結晶の数は過冷却度と共に増した。このことは、過冷却度が増せば固液界面での核の形成確率が増すことを意味する。融液成長に於て、固液界面が前進を続けるためには界面は多少とも過冷却していなければならない。

今のように、周囲温度と平衡にある過冷却水滴が氷の表面に付着して凍結するとき、系の温度分布は付着凍結した瞬間には界面で最も高い。第13図には付着後時刻 t に於ける界面近傍での温度分布を示した。水滴中の温度勾配 $\left. \frac{dT}{dx} \right|_L = \frac{L}{K_L}$ は固体の温度勾配 $\left. \frac{dT}{dx} \right|_S = \frac{L}{K_S}$ より大きくかつ成長方向に対して温度勾配は逆転している。 K_L , K_S はそれぞれ水と氷の熱伝導率、 L は潜熱である。このような条件のもとでは平滑な界面に突起を生じたばあい、突起部分の成長が助長される。このため結晶は樹枝状(dendrite)の成長をする¹⁶⁾ 樹枝状成長の方向は結晶に固有で、氷では $[11\bar{2}0]$ の方向であることはよく知られている。

過冷却度が小さいばあい、界面の前進は2次元核の形成と横方向への連続的な成長によっておこなわれると考えてよいだろう。いま界面は(0001)面であるから底面に平行な層状の成長がおこなわれ、その結果凍結水滴の c 軸は基盤結晶と同じ方向を持つ。ただし、過冷却度が大きくなると、界面での核の数が急激に増大するばかりでなく、温度勾配の逆転の割合も増す。このようなばあい、核の成長は相互に影響し合う。界面で形成された核はそれぞれ樹枝状の成長をするが、界面に平行な面内での成長は隣接する核のため全ての $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に一様な成長をすることはできない。その結果、特定の $[11\bar{2}0]$ 方向にだけ優先的に成長した細長い結晶を形成するだろう。この様子を底面内の分子配列で模式的に



第13図 周囲温度まで過冷却した水滴が氷の表面に付着凍結する時の界面近くの温度分布



第14図 過冷却度が大きくなると界面での核の成長は多数核による相互作用で特定の $[11\bar{2}0]$ に成長した針状結晶になる

表わしたのが第14図である。黒丸と白丸とはそれぞれ酸素原子を示し、黒丸がジグザグな網面の上側にあるとする。底面に平行に一層だけ成長するばあいを考えると、酸素は黒丸と同じ位置にくる。ただし、多数の核から特定の $[11\bar{2}0]$ 方向に成長するため、点線で囲んだように、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に平行な針状の結晶になる。(便宜上、図には1つの結晶粒を特定の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の分子の列で示した)。

過冷却度が大きいばあいには、界面の形は不安定になり突起の多い荒れた状態になる。その中でもしも水中の方向に $[11\bar{2}0]$ 成分を持つものがあれば水滴の内部に向かって樹枝状成長をすることができる。第14図に於て2層目の分子が白丸の位置にきて通常の六方晶配列をする代りに▲印で示した位置に配列するようなことが起これば上述の成長が可能になる。即ち界面と水中の2方向に樹枝状成長が可能分子配列は積層欠陥を一層だけ含む結果になるが何層も積み重なる必要はない。その結果底面で凍結した水滴が前章で述べたように特徴的な結晶組織を示すようになる。

凍結水滴内の各結晶粒と基盤結晶、及び結晶粒相互の方位関係は多結晶雪に於ける方位関係と一致する。

V. ま と め

氷の(0001)面と $(10\bar{1}0)$ 面で凍結した直径200~300 μm の水滴の結晶組織と方位関係を偏光顕微鏡とX線透過ラウエ法によって調べた。

$(10\bar{1}0)$ 面に凍結した水滴は -20°C 以下にならなければ多結晶化しないのに対し、(0001)面上では -11°C ~ -12°C で多結晶になる。凍結水滴中の結晶粒の数は、第3図に示したように基盤結晶の温度の低下とともに急激に増加する。各結晶粒の方位は基盤結晶とa軸のうちの1本を共通にし、c軸が互いに 70.5° をなす関係になる。又基盤結晶の底面内では共通にしたa軸方向が結晶の伸長方向と一致する。

X線解析の結果、凍結水滴は、基盤結晶のc軸以外の6方向のO-O結合の方向をそれぞれc軸とする結晶の集まりであることがわかった。特に -18°C 以下では、1個の水滴中にこの6方向をc軸とする結晶が全て存在する。

この論文の推敲にあたり鈴木義男教授の御指導を受けた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) Uyeda, H. and Kikuchi, K. 1976 On the orientation of the principal axis of frozen water droplets. *J. Meteor. Soc. Japan*, **54**, 267-275.
- 2) Uyeda, H. and Kikuchi, K. 1980 Measurements of the principal axis of frozen hemi spheric water droplets. *ibid.* **58**, 52-58.
- 3) Lee, C. W. 1972 On the crystallographic orientation of spatial branches in natural polycrystalline snow crystals. *ibid.* **50**, 171-179.
- 4) Uyeda, H. and Kikuchi, K. 1976 Remeasurement of the axial angle between spatial branches of natural polycrystalline snow crystals. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser VII* **5**, 21-28.
- 5) Kobayashi, T., Furukawa, Y., Takahashi, T. and Uyeda, H. 1976 Cubic structure models at the junction in polycrystalline snow crystals. *J. Crystal Growth* **35**, 262-268.

- 6) 小林禎作・高橋 徹 1979 多結晶雪の構造と発生機構. 日本結晶成長学会誌 **6**, 65-74.
- 7) 小黒 賢 1979 低転位密度氷単結晶の育成に関する研究. 北海道大学工学部博士論文
- 8) Kobayashi, T., Furukawa, Y., Kikuchi, K. and Uyeda, H. 1976 On twinned structure in snow crystals. *J. Crystal Growth* **32**, 233-249.
- 9) Kuhns, I. E. and Mason, B. J. 1968 The supercooling and freezing of small water droplets falling in air and other gases. *Proc. Roy. Soc. A*, **302**, 437-452.
- 10) Magono, C. and Suzuki, S. 1967 A study of crystal axes of snow crystals with complicated shapes utilizing a polarization microscope. *J. Fac. Sci. Ser. VII*, **3**, 27-35.
- 11) Hallett, J. 1964 Experimental studies of the crystallization of supercooled water. *J. Atmos. Sci.*, **21**, 671-681.
- 12) Higuchi, K. and Yosida, T. 1966 Crystallographic orientation of frozen droplets on ice surfaces. *In Physics of Snow and Ice, Part I* (H. Ōura, ed.) 79-93.
- 13) Aburakawa, H. and Magono, C. 1972 Temperature dependency of crystallographic orientation of spatial branches of snow crystals. *J. Meteor. Soc. Japan*, **50**, 166-170.
- 14) Levi, L., Nasello, O. B. and de Achaval, E. M. 1980 Crystal structure of droplets frozen on an ice substrate after low speed collision. *J. Crystal Growth*, **48**, 121-130.
- 15) Kobayashi, T. and Furukawa, Y. 1975 On twelve-branched snow crystals. *J. Crystal Growth*, **28**, 21-28.
- 16) Weinberg, F. and Chalmers, B. 1952 Further observations on dendritic growth in metals. *Can. J. Phys.*, **30**, 488-502.

Summary

In an environment with a temperature ranging from -8° to -23°C , water kept at about 0°C was spread out through an atomizer to make droplets 200 to 300 μm in radius, which in turn impacted with a slow speed the surface (either prismatic (10 $\bar{1}$ 0) or basal (0001)) of an ice piece 0.5 to 1 mm in thickness and 10 mm in the major dimension of the surface. The droplets were so small and travelled for such a sufficiently long time that they were supposed to be supercooled to the environmental temperature. On the impaction supercooling came to break and the droplets froze up on the ice surface. Structure and orientation of ice crystals in the frozen droplets were investigated by means of polarized microscopy and X-ray Laue photography.

On a prismatic surface, the droplet always froze in a single crystal with the same orientation as that of the ice substrate when the environmental temperature was at -20°C and above it. Below -20°C , polycrystallization sometimes occurred but without any regularity in structure or orientation of the crystals.

On a basal plane, not only the structure and orientation but also the form and the number of the crystals in the frozen droplet depended strongly on the temperature. Remarkable changes with temperature in the texture of the frozen droplet were seen in polarized microphotographs shown in Fig. 1, A, B and C, representing respectively samples frozen at -8 , -14 , and -22°C . Above -10°C the droplet always froze in a single crystal, while polycrystallization occurred in a half number of the droplets at -11°C and in all the number below -14°C , the number of the crystals increasing with a decrease in temperature as shown in Fig. 3. The form of the crystal changed from dendrite to needle at -18°C , below which the texture was such that the tiny needle crystals each 10 μm in width and less than 100 μm in length were arranged parallel to one of the a-axes of the ice substrate, causing each grain to be composed of a few numbers of parallel needle crystals as schematically shown in Fig. 2.

Polarized microscopy revealed that in all cases of monocrystallization the *c*-axis of the crystal coincided with that of the substrate and except a few cases at -11 to -12°C the *a*-axis of the crystal also coincided with that of the substrate and that in all cases of polycrystallization the *c*-axis of any crystals did not coincide with that of the substrate.

A Laue photograph of the exceptional case at -11°C by a beam parallel to the *c*-axis of the substrate is shown in Fig. 5. It was easily recognized that the spots consist of those in a well-known hexagonal pattern by the substrate and those in the same pattern rotated clockwise by 8° . Namely, the single crystal was rotated around the *c*-axis by 8° relative to the substrate in this case.

Typical arrangement of Laue spots of a frozen droplet on the substrate in case of freezing below -18°C is shown in Fig. 7, compiled from a Laue photograph of a frozen droplet on the substrate (Fig. 6-A) and that of the substrate only (Fig. 6-B) taken in the same geometry as shown in the left side of Fig. 9. Solid and open circles in Fig. 7 represent the spots due to the substrate and those due to the droplet, respectively. The latter also make a hexagonal pattern but quite different from the pattern by the former.

Now, oxygen atoms in ice I_h make a tetrahedral configuration as illustrated in Fig. 8. In case of Fig. 6-B, the X-ray beam was along the *c*-axis, that is, the direction of the O-O bond labelled 7 in Fig. 8. By rotating the ice sample around its *a*-axis by 70.5° as shown in the right side of Fig. 9, one of O-O bonds other than #7 in Fig. 8 became parallel to the X-ray beam. Photographs in Fig. 10 were taken in this arrangement. The size of the ice sample was larger than that of the beam in case of A, while in case of B as small as half the size of the beam. Naturally the smaller the sample size, the smaller the number of spots; of a sample of the order of $100\ \mu\text{m}$ in linear dimension only the spots with index in Fig. 11 are expected in our photographs such as Fig. 6-A. A rotation around the same *a*-axis by 70.5° in the reverse direction will give a mirror image of Fig. 11. Combined with rotations around other *a*-axes, a six-fold symmetric pattern of Fig. 12 will be obtained, which is obviously the same as the pattern of the open circles in Fig. 7.

This means that in case of Fig. 6-A, the orientation of each grain coincided with one of six possible orientations obtained by the rotation of the substrate around its *a*-axis by 70.5° in either way and that the six possible orientations were actually realized by some of the grains. In case of polycrystallization above -18°C , only some of the six possible orientations were realized because of the small number of crystals. Anyway, in the case of polycrystallization one of *a*-axes of any crystal in a frozen droplet coincided with that of the substrate while the *c*-axis of the former tilted by 70.5° from that of the latter, regardless of the form of the crystal.