



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	氷結晶表面での単位渦巻きステップの挙動と成長カインेटィクス
Author(s)	佐崎, 元; Sazaki, Gen; 猪股, 将弘 他
Citation	低温科学, 84, 57-65
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.57
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99017
Type	departmental bulletin paper
File Information	06_p057-065_LT84.pdf



氷結晶表面での単位渦巻きステップの挙動と 成長カイネティクス

佐崎 元¹⁾, 猪股 将弘¹⁾, 宮本 玄樹¹⁾, 村田 憲一郎¹⁾, 長嶋 剣¹⁾

2025 年 10 月 13 日受付, 2025 年 11 月 5 日受理

氷は地球上で極めて大量に存在し, その成長は様々な自然現象を支配する. そのため, 特に氷結晶の成長カイネティクスを明らかにしようとするさまざまな研究がこれまで行われてきた. しかしこれまでは, 氷結晶の大きさの経時変化を計測するのみであったため, どの成長素過程のカイネティクスがどう変化するかは不明のままであった. しかし, 我々と株式会社オリンパスエンジニアリングが共同で開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡に, その性能を極限まで引き出すべくさらに改良を加えることで, 過飽和水蒸気中で成長させた氷結晶(雪結晶と同じ)の表面で, 単位ステップ(結晶表面に遍在する分子層の端)を直接観察できるようになった. 本稿では, 過飽和水蒸気中で成長する氷結晶が持つ2つのファセット面(ベーサル面およびプリズム面: 図1参照)上で, 渦巻き成長ステップ(らせん転移により引き起こされる単位ステップ)の挙動や成長カイネティクスがどのように異なるかについて解説する.

Behavior and growth kinetics of elementary spiral steps on ice crystal surfaces

Gen Sazaki¹, Masahiro Inomata¹, Genki Miyamoto¹, Ken-ichiro Murata¹, Ken Nagashima¹

Due to the abundance of ice on the Earth's surface, the growth of ice plays a crucially important role in various natural phenomena. Hence, numerous studies have been conducted to elucidate the growth kinetics of ice crystals. However, only the time course of the size of ice crystals could be measured so far, and it has remained unclear which elementary processes govern the growth kinetics. To address this issue, we improved a laser confocal microscope combined with a differential interference microscope (LCM-DIM), which was developed by us and Olympus Engineering Co., Ltd. By using this LCM-DIM, we succeeded in directly visualizing elementary steps (the growing ends of ubiquitous molecular layers with the minimum height) of ice crystals and their dynamic behavior at air-ice interfaces. In this review, we explain how the behavior and growth kinetics of spiral growth steps (elementary steps induced by screw dislocations) differ between the two facets (basal faces and prism faces: see Fig. 1) of ice crystals growing in supersaturated water vapor.

キーワード: 雪結晶, 気相成長, 単位渦巻きステップ, 光学その場観察, 成長カイネティクス
snow crystals, vapor growth, elementary spiral steps, in-situ optical observation, growth kinetics

1. はじめに

水は地球上で極めて大量に存在するため、その成長は地球の寒冷圏で起こる様々な自然現象を支配する。例えば、スコールと呼ばれる熱帯地方での降雨を除くと、地球上での全ての降雨は上空で成長した氷結晶（雪）が地表付近で融けることで生成される。また、寒冷圏での積雪量は海洋の水位を左右する。そのため、気相から成長する氷結晶の成長カイネティクスを分子レベルで明らかにすることは、降雨量の正確な見積もりや海面上昇の予測など、幅広い分野で極めて重要である。

そのため、これまで気相から成長する氷結晶の成長カイネティクスを明らかにしようとするさまざまな研究が行われてきた (Hobbs, 1974)。しかし、これまでは氷結晶の大きさの経時変化を通常の光学顕微鏡を用いて計測するのみであり、どのような成長素過程が氷結晶の成長をどのように支配するかを明らかにすることは長らく技術的に困難であった。その原因は、結晶表面を高分解能で観察するために通常用いられる様々な顕微鏡の利用が、融点直下の氷結晶表面では極めて困難なことにある。例えば、電子顕微鏡は、1気圧の大気中では電子線を飛ばせないため、動作しない。また、カンチレバーと呼ばれる微小な針で試料表面を走査し、試料とカンチレバーの間に生じる原子間力を計測・調整することで、試料表面の微小構造を観察する原子間力顕微鏡も結晶の表面観察にはよく用いられる。しかし、氷結晶は融点直下では表面融解し、擬似液体層（固体と液体の中間の性質を有する層）が生成する。この擬似液体層がカンチレバーの横方向への走査を困難にするため、原子間力顕微鏡の利用も困難である。そのため、氷結晶表面の単位ステップ（結晶表面に遍在する分子層の端：氷結晶の場合には0.4 nm高さ）の可視化は長らく不可能とされてきた。

このような状況を打開するためには、試料表面に完全に非接触・非破壊であり、環境を問わない光学顕微鏡の高さ方向の検出感度を極限まで向上させる必要がある。そこで、我々と株式会社オリンパスエンジニアリングが2004年に共同で開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (LCM-DIM) (Sazaki et al., 2004) に、その性能を極限まで引き出すべくさらに改良を加えた。その結果、過飽和水蒸気中で成長させた氷結晶（雪結晶と同じ）の表面で、単位ステップを直接観察できるようになった (Sazaki et al., 2010)。これにより、氷結晶表面上の単位ステップの挙動やその成長カイネティクスをようやく研究することが可能となった。本稿では、気相成長する氷結晶が持つ2

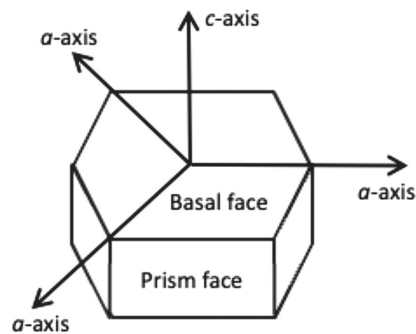


図1：過飽和な水蒸気中で成長する氷 I_h 結晶は、ベースル面およびプリズム面と呼ばれる2種類の平坦面（ファセット面）からなる。

Figure 1: An ice I_h crystal grown in supersaturated water vapor consists of two kinds of flat faces (facets) known as basal faces and prism faces.

種類の平坦面（ファセット面）、ベースル面 (Inomata et al., 2018) およびプリズム面 (Miyamoto et al., 2022) (図1)の上では、渦巻き成長ステップの挙動や成長カイネティクスがどのように異なるかについて解説する。

2. 実験

気相中で成長する氷結晶表面を、さまざまな水蒸気圧および温度下でその場観察するためのチャンバーの模式図を図2に示す。観察チャンバーは上部および下部の2つの銅板からできており、それらの温度 T および T_{bottom} は、ペルチエ素子を用いて独立に制御できる。上部銅板の下部中央には、氷結晶を不均一核形成させるための基板結晶を、熱伝導グリースを用いて貼り付けてある。氷結晶のベースル面を観察する際にはAgI結晶を、そしてプリズム面を観察する際にはCdSe結晶を基板として用いた。下部の銅板上には、観察用水結晶に水蒸気を供給するための氷結晶を成長させた。水蒸気供給用水結晶の体積は、観察用水結晶の体積に比べて十分に大きいため、観察チャンバー内部の水蒸気圧 P^o は下部銅板の温度 T_{bottom} によって制御できる。また、観察用水結晶の平衡水蒸気圧 P_e は上部銅板の温度 T によって決定される。そのため、チャンバー内部の水蒸気の過飽和度 σ は、 $\sigma = (P^o - P_e) / P_e$ とわかる。

観察用の氷結晶は、基板結晶上で以下の手順で成長させた。まず、上部および下部の銅板の温度をそれぞれ $T = 20.0$ °C, $T_{\text{bottom}} = -15.0$ °Cにセットし、チャンバー内部を1気圧の窒素ガスで満たした。次に、上部および下部の銅板の温度をそれぞれ $T = -15.0$ °C, $T_{\text{bottom}} = -13.0$ °Cとし、基板結晶上に観察用の氷結晶を核形成・成長させた。その後、観察

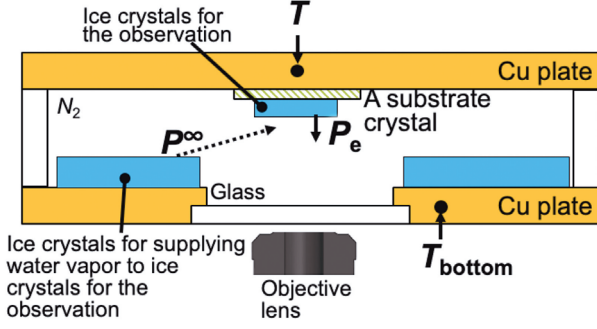


図2：観察チャンバーの断面図 (Inomata et al., 2018). 上部銅板の下部中央には氷結晶を核形成させるための基板結晶（ベール面の場合にはAgI, プリズム面の場合にはCdSe）が貼り付けられている。下部銅板には観察結晶に水蒸気を供給するための氷結晶が配置されている。

Figure 2: A schematic illustration of our observation chamber (Inomata et al., 2018). On a center of an upper Cu plate, a substrate crystal (AgI for basal faces and CdSe for prism faces) were attached. On a lower Cu plate, ice crystals were grown to supply water vapor to ice crystals for the observation.

用水結晶の幅と高さが約数100 μm になるまで, $T=-15.0^\circ\text{C}$, $T_{\text{bottom}}=-14.0^\circ\text{C}$ で氷結晶を成長させた。

気相成長では, 過飽和度が十分に小さい場合には, 結晶表面上でのステップの前進速度 V_{step} は, 以下のように表される: (Chernov, 1984; Markov, 1995)

$$V_{\text{step}} = \beta \frac{P_{\text{surf}} - P_e}{P_e} \approx \beta \frac{P^\infty - P_e}{P_e} = \beta \sigma \quad (1)$$

P_{surf} は観察用水結晶表面での水蒸気圧を示す。また, β はステップカイネティック係数と呼ばれ, その条件でのステップ前進速度を特徴づける。 P^∞ と P_e の値は ± 0.5 Paの精度で制御できるため, 水蒸気の過飽和度 σ は ± 0.001 の精度で決定できる。そして, $T=-25.0 \sim -2.0^\circ\text{C}$ の幅広い温度下で, ベール面およびプリズム面上での単位渦巻きステップの前進速度 V_{step} を計測し, V_{step} の σ 依存性から β を決定した。

なお, 気相から結晶が成長する際には, 結晶の成長は次の4つの素過程からなる: 1) 結晶を構成する分子(原子)の気相から結晶表面への体積拡散過程, 2) 結晶表面での吸着分子(原子)のステップ上のキンクへの表面拡散過程, 3) キンクでの吸着分子(原子)の取り込み過程, および4) キンクでの潜熱の吐き出し過程。これら4つの素過程は直列につながっている。気相からの結晶成長では, 潜熱の発生が潜熱の拡散よりも遅いため, 4) の過程は無視できる。 β は V_{step} vs. σ プロットの $\sigma=0$ における傾きであるため, 主に2) および (もしくは) 3) の素過程の速度を表している (Chernov, 1984; Markov, 1995)。

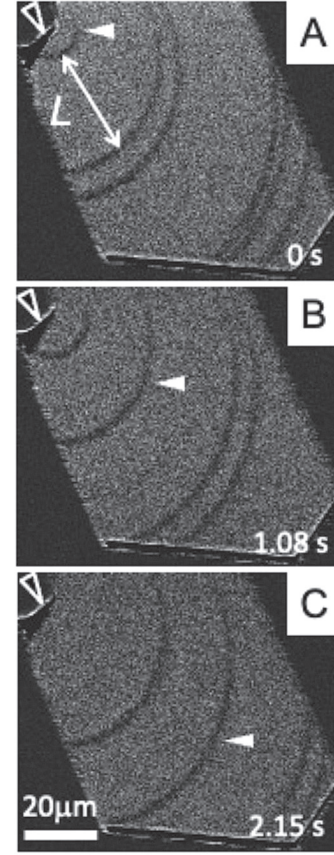


図3：氷結晶ベール面上での単位渦巻きステップの挙動を示すLCM-DIM像 ($T=-15.0^\circ\text{C}$, $\sigma=0.18$) (Inomata et al., 2018). 黒矢印頭はらせん転移の露頭点を, そして白矢印頭は同一の単位渦巻きステップを示す。らせん転移の露頭点が結晶のエッジに存在すること, およびとなりあった渦巻きステップの間隔(L)が大きくなばらつきを示すことがわかる。

Figure 3: LCM-DIM images of elementary spiral steps on an ice basal face at $T=-15.0^\circ\text{C}$ and $\sigma=0.18$ (Inomata et al., 2018). Black and white arrowheads respectively show an outcrop of a screw dislocation and an identical elementary spiral step. Outcrops of screw dislocations are always located at edges of basal faces. A distance L between adjacent spiral steps exhibits large variations.

3. 結果と考察

3.1 ベール面およびプリズム面上での単位渦巻きステップの挙動

過飽和な水蒸気中で成長する氷結晶のベール面を観察した一例を図3に示す。図中の白矢印頭は, 同一のステップを示す。ベール面の左上から同心円状のステップが次々と現れては, 右下方向に向けて成長していくことがわかる。図3に示した例のように, 観察した全てのベール面で, 同心円上のステップは常にエッジ部分から生成した。この結果は, ベール面ではらせん転位の露頭点 (黒矢印頭) が常に結晶面のエッジ部分に存在することを示す。この現象は, ベール面上では積層欠陥エネルギー

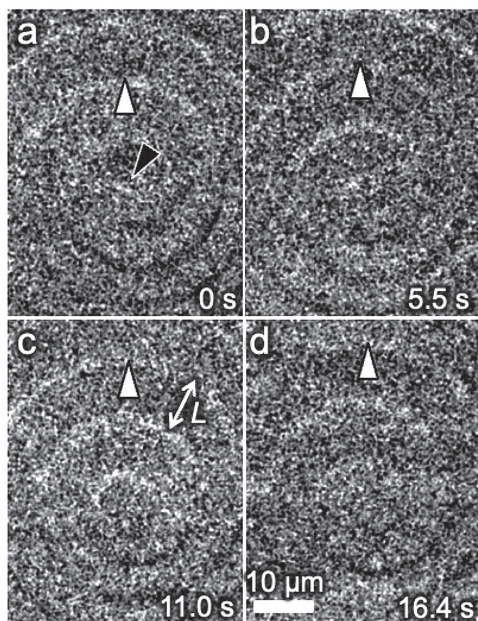


図4：氷結晶プリズム面上での単位渦巻きステップの挙動を示すLCM-DIM像 ($T=-6.3^{\circ}\text{C}$, $\sigma=0.02$) (Miyamoto et al., 2022). 黒矢印頭はらせん転位の露頭点を、そして白矢印頭は同一の単位渦巻きステップを示す。らせん転位の露頭点がプリズム面の内部に存在すること、およびとなりあった渦巻きステップの間隔 (L) がほぼ均一であることがわかる。

Figure 4: LCM-DIM images of elementary spiral steps on an ice prism face at $T=-6.3^{\circ}\text{C}$ and $\sigma=0.02$ (Miyamoto et al., 2022). Black and white arrowheads respectively show an outcrop of a screw dislocation and an identical elementary spiral step. Outcrops of screw dislocations are always located in the interiors of prism faces. A distance L between adjacent spiral steps is uniform.

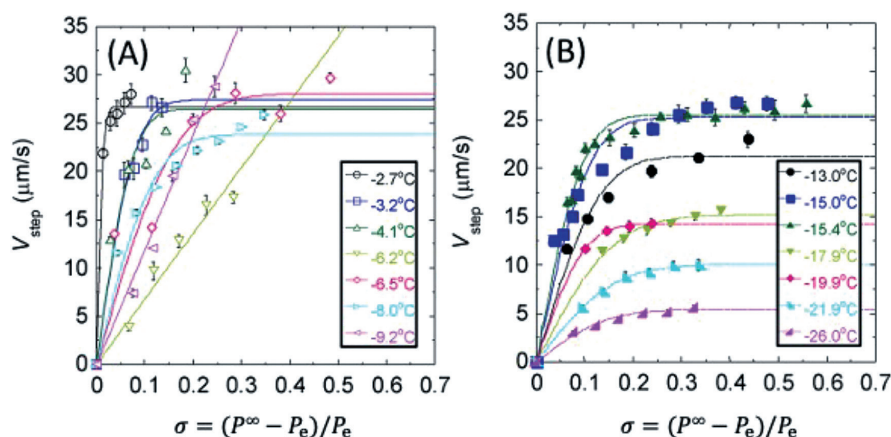


図5：氷結晶ベーサル面上での単位渦巻きステップの前進速度 V_{step} の過飽和度 $\sigma=(P^{\infty}-P_e)/P_e$ 依存性 (Inomata et al., 2018). (A) 温度領域 $-2.7^{\circ}\text{C} \geq T \geq -9.2^{\circ}\text{C}$. (B) 温度領域 $-13.0^{\circ}\text{C} \geq T \geq -26.0^{\circ}\text{C}$. 図中の曲線はハイパボリックタンジェント関数を用いた近似結果を、そして直線は原点を通る直線を用いた近似結果を示す。データ点数が多いため、温度領域によって2つの図に示されている。

Figure 5: Changes in the velocity V_{step} of elementary spiral steps on ice basal faces (Inomata et al., 2018). (A) In a temperature range of $-2.7^{\circ}\text{C} \geq T \geq -9.2^{\circ}\text{C}$. (B) In a temperature range of $-13.0^{\circ}\text{C} \geq T \geq -26.0^{\circ}\text{C}$. Curves and lines respectively show the results of the curve fittings using a hyperbolic tangent function and a linear function through the origine.

が非常に小さいために、転位はベーサル面に沿って長く伸びる (本堂武夫, 2005) ことと密接に関連すると考えられるが、機構の詳細はまだ不明である。また、となりあった渦巻きステップの間隔 L は、極めて大きなばらつきを示す (図3)。らせん転位の露頭点とエッジまでの距離が臨界二次元核サイズに比べて十分に小さい時には、ステップの間隔 L が顕著にばらつくことは、熱力学的な観点からも妥当であることがごく最近示された (三浦均, 佐崎元, 2025)。

一方、図4に氷結晶のプリズム面上で単位渦巻きステップを観察した一例を示す。図中の白矢印頭は、同一のス

テップを示す。ベーサル面とは異なり、プリズム面上ではらせん転位の露頭点 (黒矢印頭) は面内部に存在することがわかる。また、となりあう渦巻きステップの間隔 L も同じ成長条件下ではほぼ均一であることがわかる。そのため、プリズム面上の渦巻きステップは、一般的なBurton-Cabrera-Frank (BCF) 理論 (Burton et al., 1949; 1951) によく従うと予想される。

次に、氷結晶のベーサル面およびプリズム面上で単位渦巻きステップの横方向への前進速度 V_{step} を様々な過飽和度 σ のもとで計測した結果をそれぞれ図5および図6に示す。どちらの結晶面上でも、観察チャンバー内の水蒸気

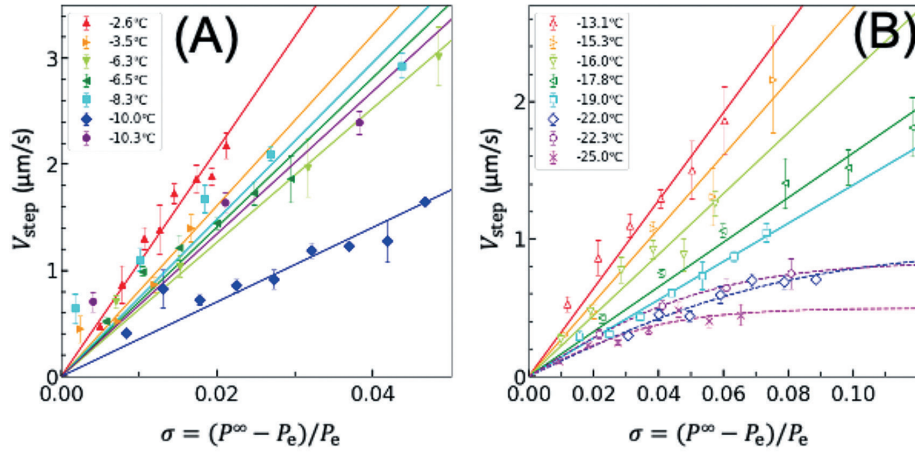


図6：氷結晶プリズム面上での単位渦巻きステップの前進速度 V_{step} の過飽和度 $\sigma=(P^\infty-P_e)/P_e$ 依存性 (Miyamoto et al., 2022). (A) 温度領域 $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) 温度領域 $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. 図中の曲線はハイパボリックタンジェント関数を用いた近似結果を、そして直線は原点を通る直線を用いた近似結果を示す。データ点数が多いため、温度領域によって2つの図に示されている。

Figure 6: Changes in the velocity V_{step} of elementary spiral steps on ice prism faces (Miyamoto et al., 2022). (A) In a temperature range of $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) In a temperature range of $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. Curves and lines respectively show the results of the curve fittings using a hyperbolic tangent function and a linear function through the origine.

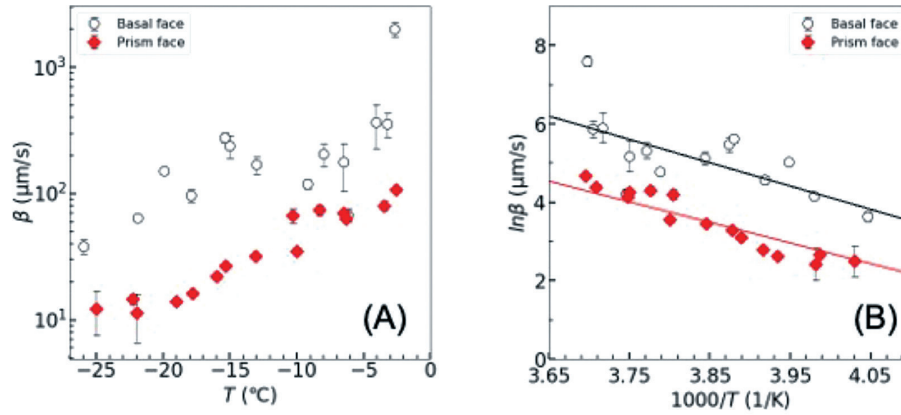


図7：ベーサル面およびプリズム面上でのステップキネティック係数 β の温度依存性 (Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022).

Figure 7: Temperature dependences of step kinetic coefficients β on basal and prism faces of ice crystals (Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022).

の過飽和度 $\sigma=(P^\infty-P_e)/P_e$ が十分に小さい時には、 σ が増加するにつれて V_{step} は直線的に増加した。また、 σ がさらに増加すると、 V_{step} vs. σ プロットは直線関係から外れて飽和し、上に凸の形状を示した。これは、 V_{step} の増大に伴い多量の水蒸気がステップ上のキンクに取り込まれるため、成長している氷結晶表面近傍では水蒸気が枯渇することを示す。すなわち、 $P_{\text{surf}} < P^\infty$ となり、水蒸気が氷結晶表面へ体積拡散する過程が律速段階になるためである (Chernov, 1984; Markov, 1995)。そのため、式(1)は $\sigma \approx 0$ の時のみ成立する。

図5, 6中の上に凸なカーブはハイパボリックタンジェント関数による近似曲線を示す。なお、 V_{step} が全ての σ 領域で直線的な場合には、図中の直線は原点を通る直線で

近似した結果を示す。 V_{step} vs. σ プロットの $\sigma=0$ での傾きより、各温度下での単位渦巻きステップのステップキネティック係数 β を求めた。その結果を図7 (A) にまとめた。ベーサル面上での β はプリズム面上での β に比べておよそ一桁近く大きかった。この結果は、ベーサル面上の単位渦巻きステップの方がプリズム面上のものに比べて、どの温度領域でも速く成長することを示す。一方、雪結晶の形が温度 T の低下とともに、板状($0 \geq T \geq -4$ °C)、柱状($-4 \geq T \geq -10$ °C)、板状($-10 \geq T \geq -22$ °C)、柱状($-22 \geq T \geq -25$ °C)と変化することはよく知られている (Nakaya, 1954)。しかし、この温度低下に伴う雪結晶の形の変化はより大きな σ のものと観察されたものであり、2次元核成長も考慮に入れ

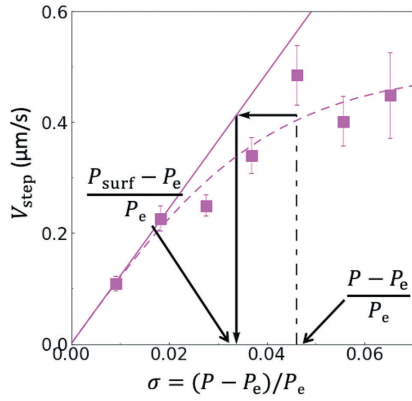


図8：ステップの前進速度 V_{step} の過飽和度 $\sigma=(P-P_e)/P_e$ 依存性の一例（プリズム面上， $T=-25.0^\circ\text{C}$ ）（Miyamoto et al., 2022）。直線（実線）は結晶表面近傍で水蒸気の枯渇がない場合の V_{step} を示す。曲線（破線）はハイパーボリックタンジェント関数を用いてデータ点を近似した曲線を示す。 P_{surf} の導出については、本文を参照されたい。

Figure 8: An example of changes in V_{step} as a function of σ on a prism face at $T = -25.0^\circ\text{C}$ (Miyamoto et al., 2022). The solid straight line presents V_{step} when there was no depletion of water vapor in the vicinity of the prism face. The broken curve shows the result of the curve fitting using a hyperbolic tangent function. For the deviation of P_{surf} , see the main text.

ねばならない。一方、 β は $\sigma=0$ で得られたものであり、渦巻き成長のみが関与する。そのため、ベーサル面上での β の方がプリズム面上での β に比べて全ての温度領域で大きいことは、雪結晶の形の変化とは矛盾しない。

また、図7 (A) に示したように、ベーサル面上では β は $T \approx -15^\circ\text{C}$ 近傍で極大値を持つように見える。これは、実験誤差を勘案すると真実であるように見えるが、どのような機構に基づくかはまだ不明である。ただし、永田らは氷結晶ベーサル面上で分子動力学計算を行い、 $-90 \leq T \leq -16^\circ\text{C}$ の温度領域ではベーサル面の最外1分子層が無秩序化するが、 $-16 \leq T \leq -0^\circ\text{C}$ の温度領域ではベーサル面の最外2分子層が無秩序化することを報告している（Nagata et al., 2015; Smit et al., 2017）。図7 (A) の結果は、この最外1分子層と2分子層の無秩序化に伴うベーサル面上の構造相転移を実験的に示している可能性がある。一方、プリズム面上では、 β は温度の低下とともに単調に減少した。

また、 β の温度依存性より、水分子がステップ上のキンクに取り込まれる際の活性化自由エネルギー ΔG を求めることができる。一般に、ステップカイネティクス係数 β は次のようなアレニウス型の式で表される：（Chernov, 1984; Markov, 1995）

$$\beta \propto \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right). \quad (2)$$

ここで、 k はボルツマン定数である。図7 (B) の直線は、

実験データを（2）式でフィッティングした結果を示す。ベーサル面の場合には $\Delta G=46 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ 、プリズム面上では $\Delta G=44 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ というほぼ同じ値が得られた。この44–46 kJ/molという値は、氷結晶が昇華する際の潜熱（51 kJ/mol）（Rossini et al., 1952）に非常に近い。そのため、式（2）を用いた解析はほぼ妥当であると考えられる。この結果は、ベーサル面とプリズム面では、式（2）の前指数項（比例項）が異なることを示すが、その正体については現在のところ不明である。

3.2 ステップレッジ自由エネルギー κ の算出

図3および図4に示したように、我々はとなりあった渦巻きステップの間隔 L を、LCM-DIM像より決定することができる。ベーサル面上では L は同一成長条件下でも大きなばらつきを示したが、プリズム面上ではほぼ一定の値を示した。そこで、我々は次に、実験的に得られた L をBCF理論（Burton et al., 1949; 1951）を用いて評価することが妥当であるかどうかを検討した。

水蒸気の過飽和度 σ が十分に小さな条件下では、となりあったステップの間隔は十分に大きく、となりあったステップ同士による吸着水分子の奪い合いは無視できる。そのような条件下では、ステップ間隔 L は次式で表される（Cabrera and Levine, 1956）

$$L = 19\rho_c = 19\frac{s\kappa}{\Delta\mu_{\text{surf}}}. \quad (3)$$

ここで、 ρ_c は臨界2次元核の半径を、 s は水1分子で占められる面積（ $s=8.30 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ）を（Hobbs, 1974）、 κ はステップレッジ（ステップの側面）の自由エネルギーを、そして $\Delta\mu_{\text{surf}}$ は結晶表面での結晶化駆動力（ $\Delta\mu_{\text{surf}}=kT\ln(P_{\text{surf}}/P_e)$ ）を示す。図5、6中の V_{step} vs. σ プロットが直線を示す時には、 $P_{\text{surf}}=P^*$ となる。また、 V_{step} vs. σ プロットが上に凸の曲線を示す場合には、 $P_{\text{surf}} < P^*$ である。後者の場合には、 P_{surf} の値を次に示す手順に従って決定した。

図8は、 -25.0°C でのプリズム面上での V_{step} vs. σ プロットの一例を示す。破線はハイパーボリックタンジェント関数を用いて近似した曲線を示す。また、直線（実線）はハイパーボリックタンジェント関数の $\sigma=0$ の時の接線を示し、結晶表面近傍での水蒸気圧の枯渇が全くない（ $P_{\text{surf}}=P^*$ ）ときの V_{step} を表している。そうすると、図8において $\sigma=0.046$ の時には、破線は $V_{\text{step}}=0.40 \text{ μm/s}$ を示すが、この値は直線（実線）が示す V_{step} の値に比べてかなり小さい。この結果は、結晶近傍の水蒸気が結晶表面まで体積拡散することが成長の律速段階になっており、結晶表面での過飽和度 $(P_{\text{surf}}-P_e)/P_e$ は0.033（これは直線（実線）の値が $V_{\text{step}}=0.40 \text{ μm/s}$ である時

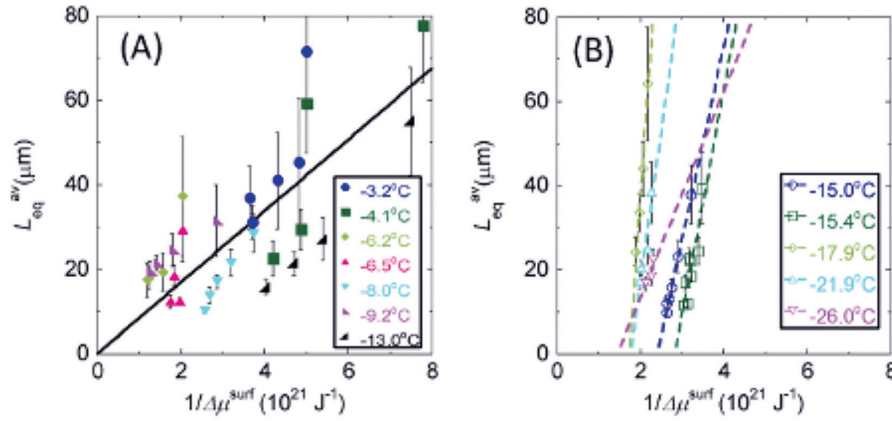


図9：氷結晶ベーサル面上でのとなりあった渦巻きステップの間隔 L の平均値 L_{eq}^{av} と、結晶表面での結晶化駆動力 $\Delta\mu_{surf}$ の関係 (Inomata et al., 2018). (A) 温度領域 $-3.2 \geq T \geq -13.0$ °C の場合には L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}^{surf}$ プロットは、大変大きなばらつきを示したが、原点を通る1本の直線 (式 (3)) でおおよそ現すことができた. (B) 温度領域 $-15.0 \geq T \geq -26.0$ °C の場合には、 L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}^{surf}$ プロットは原点を通る直線で現すことはできなかった.

Figure 9: Changes in average values L_{eq}^{av} of distances L of adjacent spiral steps on ice basal faces as a function of the inverse of the driving force $\Delta\mu_{surf}$ at ice crystal surfaces (Inomata et al., 2018). (A) In a temperature range of $-3.2 \geq T \geq -13.0$ °C, all data can be approximately expressed by the solid straight line through the origine, irrespective of T . (B) In contrast, in a temperature range of $-15.0 \geq T \geq -26.0$ °C, all data cannot be expressed by the solid straight line through the origine, irrespective of T .

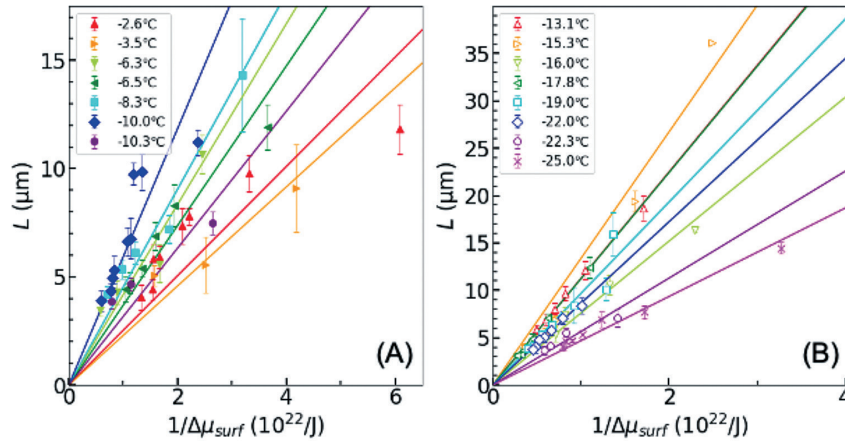


図10：氷結晶プリズム面上でのとなりあった渦巻きステップの間隔 L と、結晶表面での結晶化駆動力 $\Delta\mu_{surf}$ の関係 (Miyamoto et al., 2022). (A) 温度領域 $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) 温度領域 $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. 全ての温度領域で、 L vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは原点を通る直線でよく現すことができた. データ点数が多いため、温度領域によって2つの図に示されている.

Figure 10: Changes in distances L of adjacent spiral steps on ice prism faces as a function of the inverse of the driving force $\Delta\mu_{surf}$ at ice crystal surfaces (Miyamoto et al., 2022). (A) In a temperature range of $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) In a temperature range of $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. Irrespective of T , all data can be expressed by the solid straight lines through the origine.

の横軸の値)まで減少していることを示す. そのため、直線の関係より、 P_{surf} は次式で得られる

$$P_{surf} = \left(1 + \frac{V_{step}}{\beta}\right) P_e. \quad (4)$$

そして、 P_{surf} よりさらに結晶表面での結晶化駆動力 $\Delta\mu_{surf} = kT \ln(P_{surf}/P_e)$ を決定することができる.

図9および図10に、ベーサル面上およびプリズム面上で得られた渦巻きステップ間隔 L の $1/\Delta\mu_{surf}$ 依存性 (式 (3)) を示す. ただし、 L の値が大きな分散を示したベーサル面の場

合には (図3)、20~30本のステップについて L を計測し、平均をとった値 L_{eq}^{av} が縦軸に取られている. ベーサル面の場合には、図9 (A) に示したように、 $-3.2 \geq T \geq -13.0$ °Cの温度領域では L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは極めて大きなばらつきを示したが、原点を通る1本の直線 (式 (3)) でおおよそ表すことができるようにも見える. この結果より、この温度領域では渦巻きステップの挙動は、極めておおよそではあるが標準的なBCF理論で説明しても大きな齟齬はないと考え、ステップレッジ自由エネルギー $\kappa = 5.0 \pm 1.9 \times 10^{-9}$ J/

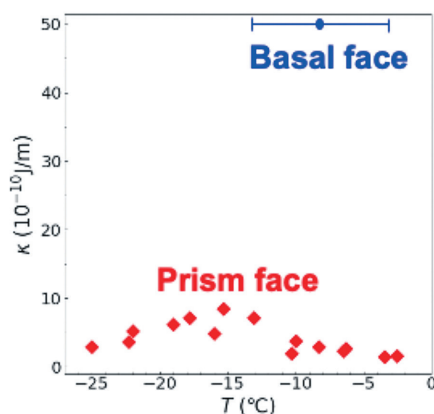


図11：氷結晶ベーサル面およびプリズム面上での単位渦巻きステップのレッジ（側面）自由エネルギー κ の温度依存性 (Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022). なお、プリズム面上では、 $T \geq -2^\circ\text{C}$ では $\kappa=0$ となることが知られている (Elbaum et al., 1993).

Figure 11: Temperature dependences of step ledge free energies κ of spiral steps on basal and prism faces (Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022). At $T \geq -2^\circ\text{C}$, κ on prism faces becomes zero (Elbaum et al., 1993).

m という値を得た。しかし、 $-15.0 \geq T \geq -26.0^\circ\text{C}$ の温度領域では、図9 (B) に示したように、 L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは原点を通る直線で現すことはできなかった。なぜ低温領域でそのような結果が得られたかについては、今後の検討課題であるが、らせん転移の露頭点がエッジに存在していたことが大きな要因であると考えられる。また、図9 (A) (B) に示した2つの温度領域と、セクション3.1で述べた温度低下に伴う雪結晶の板状、柱状、板状、柱状という形の変化との相関も現在のところ全く不明である。

一方、プリズム面の場合には、図10に示したように、実験に用いた全ての温度において、 L vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは原点を通る直線でよく現すことができた。この結果は、らせん転移の露頭点が結晶面の内部に存在し、ステップ間隔 L がほぼ均一な値を示すという、一般的なBCF理論から予見される性質をプリズム面上の渦巻きステップが備えているためであると考えられる。

図9 (A) および図10 (A) (B) から得られた、ベーサル面およびプリズム面上での渦巻きステップのステップレッジ自由エネルギー κ の温度変化を図11に示す。まず、プリズム面上の κ はベーサル面上での κ に比べて顕著に小さな値を示した。この結果は、ベーサル面は融点 (0°C) 直下の温度でも分子レベルで平らな表面形状を示すのに対して、プリズム面は約 -2°C 以上の温度ではサーマルラフニングを引き起こして $\kappa=0$ となり、丸い（分子レベルでラフな）形状を示す (Elbaum et al., 1993) ことと定性的に一致する。すなわち、ベーサル面上では、ステップレッジは表

面自由エネルギー (κ) が大きいいため、プリズム面上でのステップレッジに比べてより不安定である。そのため、ベーサル面上では、できる限り表面をフラットにして、結晶表面に現れるステップレッジ（側面）の面積を小さくしようとする効果が働く。一方、プリズム面上のステップは κ が小さいためより安定であり、ステップレッジの面積が大きいくとも支障がなく、約 -2°C 以上の温度ではむしろできるだけ表面を分子レベルで凸凹にしてエントロピーの寄与を稼いだ方が系の自由エネルギーが下がる結果となる。

さらに、図11に示したように、プリズム面での κ は $T \approx -15^\circ\text{C}$ で最大値を示した。 -15°C という温度は、ベーサル面上で β が極大値を示した温度と一致するが、これが何を示すのかについては、今後の研究を待たねばならない。しかしながら、 κ の変化はステップレッジの表面構造が変化することを意味しており、プリズム面についても分子動力学計算などを用いた詳細な研究が近い将来に行われなければならない。

4. 今後の展望

LCM-DIMを用いて氷結晶表面の単位ステップを可視化できるようになったため、氷結晶の成長カインेटクスを単位ステップのレベルで調べることが可能となった。本稿では、氷結晶のベーサル面とプリズム面では、らせん転移の露頭点や渦巻きステップの間隔 L が異なることを紹介した。また、ベーサル面とプリズム面では、ステップカインティック係数 β やステップレッジ自由エネルギー κ の挙動が大きく異なることを示した。しかし、本研究で得られた β は、吸着水分子の氷結晶上での表面拡散過程および（もしくは）吸着水分子のキンク上での取り込み過程の速度を表すため、両素過程のカインेटクスがまだ切り分けられていない。ベーサル面上ではとによりあうステップの間隔 L が顕著にばらつくことを利用して、同じ過飽和度 σ の下で、 V_{step} を L の関数として計測することで、吸着水分子の氷結晶上での表面拡散距離を決定することができる (Asakawa et al., 2014)。そのため、同様の実験を異なった温度下で行い、表面拡散距離の温度依存性から、両素過程のカインेटクスを切り分けることは重要なテーマとなろう。また、本研究での計測は全て1気圧の窒素雰囲気中で行ったが、異なった窒素圧力中で V_{step} を計測し、雰囲気ガスが結晶表面での成長カインेटクスに及ぼす影響を明らかにすることも、近い将来に検討すべきテーマであろう。

謝辞

株式会社オリンパスエンジニアリングの斎藤良治氏と小林茂氏には様々な技術的援助をいただいた。また、北海道大学名誉教授の古川義純先生、愛知学院大学の清忠師先生、鳥取大学の灘浩樹先生、および名古屋市立大学の三浦均先生には様々な議論をしていただいた。さらに、観察用チャンバーの作製などには、中坪俊一氏（現 JAXA）、斎藤史明氏、森章一氏をはじめとする北海道大学低温科学研究所技術部の皆様に多大なるご協力をいただいた。これらの方々に深く感謝いたします。なお、本研究は科学研究費補助金（Nos. 15H02016, 16K13672, and 19H02611）の支援を受けて行われました。

参考文献

- Asakawa, H., G. Sazaki, E. Yokoyama, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa (2014) Roles of surface/volume diffusion in the growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces grown from water vapor. *Cryst Growth Des*, **14**, 3210–3220.
- Burton, W. K., N. Cabrera, F. C. Frank (1949) Role of dislocations in crystal growth. *Nature*, **163**, 398–399.
- Burton, W. K., N. Cabrera, F. C. Frank (1951) The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London Series A-Math. Phys. Sci.*, **243**, 299–358.
- Cabrera, N., M. M. Levine (1956) On the dislocation theory of evaporation of crystals. *Philos Mag*, **1**, 450–458.
- Chernov, A. A., Modern Crystallography III. In *Springer Series Solid-State Sci*, Cardona, M.; Fulder, P.; Queisser, H.-J., Eds. Springer-Verlag: Berlin, 1984; Vol. 36.
- Elbaum, M., S. G. Lipson, J. G. Dash (1993) Optical study of surface melting on ice. *J Cryst Growth*, **129**, 491–505.
- Hobbs, P. V. (1974) *Ice Physics*. ed.; Clarendon Press, Oxford.
- Inomata, M., K.-i. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, G. Sazaki (2018) Temperature dependence of the growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces grown from water vapor. *Cryst Growth Des*, **18**, 786–793.
- Markov, I. V. (1995) *Crystal Growth for Beginners*. ed.; World Scientific Publishing, Singapore.
- Miyamoto, G., A. Kouchi, K. Murata, K. Nagashima, G. Sazaki (2022) Growth kinetics of elementary spiral steps on ice prism faces grown in vapor and their temperature dependence. *Crystal Growth & Design*, **22**, 6639–6646.
- Nagata, Y., T. Hasegawa, E. H. G. Backus, K. Usui, S. Yoshimune, T. Ohto, M. Bonn (2015) The surface roughness, but not the water molecular orientation varies with temperature at the water-air interface. *Phys Chem Chem Phys*, **17**, 23559–23564.
- Nakaya, U. (1954) *Snow Crystals, Natural and Artificial*. ed.; Harvard Univ. Press, Cambridge.
- Rossini, F. D., A. Wag, D.D., W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe (1952) Selected values of chemical thermodynamic properties. *National Bureau of Standards (U.S.) Circular*, **500**, 126–128.
- Sazaki, G., T. Matsui, K. Tsukamoto, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, K. Nakajima (2004) In situ observation of elementary growth steps on the surface of protein crystals by laser confocal microscopy. *J Cryst Growth*, **262**, 536–542.
- Sazaki, G., S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama, Y. Furukawa (2010) Elementary steps at the surface of ice crystals visualized by advanced optical microscopy. *Proc Natl Acad Sci USA*, **107**, 19702–19707.
- Smit, W. J., F. J. Tang, M. A. Sanchez, E. H. G. Backus, L. M. Xu, T. Hasegawa, M. Bonn, H. J. Bakker, Y. Nagata (2017) Excess hydrogen bond at the ice-vapor interface around 200 K. *Phys Rev Lett*, **119**, 133003–133001–133005.
- 三浦均, 佐崎元, I_h氷結晶ベール面に現れる非等間隔渦巻きステップに関する熱力学的考察, 第54回結晶成長国内会議, 金沢商工会議所会館, 2025.
- 本堂武夫 (2005) 氷の塑性異方性と転移：立方晶Ic構造がもたらす六方晶I_hの特異な物性. *低温科学*, **64**, 141–156.