

基本解近似解法を用いた雪の結晶成長モデルに対する数値計算

明治大学大学院 理工学研究科 数学専攻
下地優作 (Yusaku SHIMOJI)*
明治大学大学院 理工学研究科 数学専攻
沖野祥則 (Yoshinori OKINO)

1 導入

「雪は天から送られた手紙である」

この言葉は、世界で初めて人工的に雪の結晶を作り出すことに成功した科学者、中谷宇吉郎が残した言葉である。地上に降りてくる雪の結晶はおよそ上空 3000m で作られる。その形状は六角板、針状結晶、樹枝状結晶など、実に様々であり、それは上空の気象条件によって決定される。つまり中谷宇吉郎の言葉に表現されているように、地上に降り注いだ雪の結晶の形状から、はるか上空の気象状況等を窺い知ることができるのである。

雪の結晶は、温度と過飽和度というパラメータを用いて中谷小林ダイアグラム (図 2) にあるように分類ができることが知られている。雪の結晶成長を記述したモデルは多く存在するが、そのほとんどはこの中谷小林ダイアグラムを再現することを一つの目標としている。本レポート上で紹介する横山黒田モデルは、ダイアグラム (図 2) の中央あたりにある六角板状の結晶から樹枝状の模様への縦の変化を、一部再現することができるモデルである。縦方向の変化は、過飽和度を変化させることに



図 1 雪の結晶 (沖野撮影)

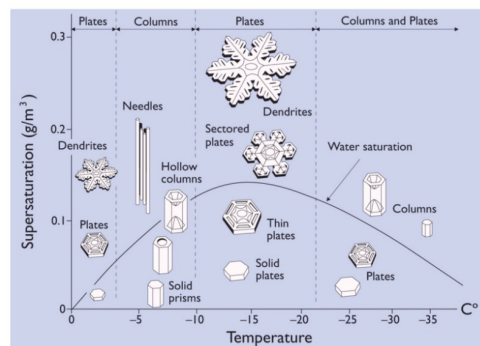


図 2 中谷小林ダイアグラム [3]

* 講演者

対応している。さらに、多くのモデルが結晶の形状に焦点を当てているのに対し、横山と黒田は結晶成長の素過程から今回紹介するモデルを導出している [2]。ここではその結晶成長の素過程の概要、モデルの導出、さらにそのモデルの数値計算に用いる基本解近似解法について紹介し、その数値計算の結果の一部を紹介する。

2 結晶成長の仕組み

結晶が「成長する」という言葉を用いているが、この言葉の意味についてもう少し詳しく言及する。例えば水が固まって氷になる、もしくは氷が溶けて水になるといったような状態変化のように、ある物質が1つの相と呼ばれる均質な状態から他の相に移り変わる現象を一般に相転移と呼ぶ。この相転移がなぜ生じるかについて考える。

物質が温度や圧力を指定されたとき、どのような状態をとるかを決定するには、大きく分けて次の2つの傾向がある。1つ目は力学的なエネルギー E を低くしようとする傾向であり、もう1つは原子や分子の熱運動によって無秩序な状態を取ろうとする傾向である。後者の無秩序さについては、熱力学ではエントロピー S という概念で表現することができ、 S は

$$S = k \log W \quad (1)$$

と表すことができる。ここで $k = 1.380 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ はボルツマン定数であり、 W は取りうる微視的状态数の総数である。これらの相反する2つの傾向の競合により、物質は次のように定義される(ヘルツホルム)自由エネルギー G を最小にするときに熱力学的に安定な状態をとる：

$$G = E - TS. \quad (2)$$

ここで E は物質のエネルギーであり、 T は絶対温度である。(2)において、 T が非常に小さいときには右辺第2項の影響が小さいので、エネルギー E を小さくすることで G 全体として小さな値をとることになる。一方で T が大きいときには第2項の影響が強くなるので、エントロピー S を大きくする、つまり無秩序な状態をとることで G が小さくなり、物質は安定な状態に向かうことになる。

液相と固相の2相が共存しているときは、結晶粒子を1つ受け取ったときの自由エネルギーの増分がどちらの相においても等しいときである。このときの自由エネルギーの増分を化学ポテンシャルと呼び、液相の化学ポテンシャルを μ^L 、固相の化学 μ^C とするとき、これらの大小関係によって相転移の向きが定まる。例えば、融液の温度 T が平衡温度の T_e よりも低い過冷却状態のとき、 $\mu^L > \mu^C$ となる。したがって、融液相から固相に粒子が1つ移動したとき、

$$\Delta\mu = \mu^L - \mu^C > 0$$

だけ自由エネルギーは減少する。このように、化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ が相転移の駆動力となる。気相成長、つまり水蒸気の中で水の結晶が成長する場合、この化学ポテンシャルの差は過飽和度 σ が高いほど大きい。それは蒸気圧が平衡蒸気圧を超えると、水蒸気量が空気が蓄えられる量を超え、それが結晶となるからである。過飽和度 σ は実際の蒸気圧 p と平衡蒸気圧 p_e を用いて

$$\sigma = \frac{p - p_e}{p_e} \quad (3)$$

と表される。雪の結晶成長においても、この過飽和度が重要な役割を担う。

3 横山黒田モデル

雪の結晶成長は、大きく分けて

1. 界面カイネティクス過程
2. 結晶の周りの水分子の拡散過程

の2つで説明することができる。それぞれについて詳しく見ていく。

3.1 界面カイネティクス過程

界面カイネティクス過程とは、空気と結晶表面の境界上で水分子が結晶表面に組み込まれていく過程のことである。結晶は自身を構成する分子の種類等により、面心立方格子や体心立方格子など、その結晶格子構造が異なる。またその構造によって、どの切断面が構成原子が最稠密になっているか（最も原子が詰まっているか）などの性質が変わってくる。雪の結晶は水分子から成り、それらは六方最密格子の構造を持つことが知られている。これにより、雪の結晶は六角形の方に成長しやすい異方性を持つ結晶構造となっている。

さて、気体中の水分子が結晶の表面に取り込まれる過程を考える。単位面積の結晶表面に単位時間あたりに入射する水分子の数 j_{imp} は周りの水分子の個数が多いほど多くなる。したがって j_{imp} は水分子の分圧 p に比例し、

$$j_{\text{imp}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (4)$$

と表すことができる。ここで m は分子の質量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。もし入射分子が入射とともに全て結晶相に組み込まれるとすれば、 j_{imp} は単位面積あたり単位時間あたりに結晶に組み込まれる分子数 j_{in} に一致する。したがって、

$$j_{\text{in}} = j_{\text{imp}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (5)$$

となる。もし結晶相と蒸気相が平衡状態にあれば、単位面積あたり単位時間あたりに結晶表面から出ていく分子数 j_{out} と結晶相に組み込まれる分子数 j_{imp} は等しくなる。つまり、平衡蒸気圧 p_e を用いて

$$j_{\text{out}} = j_{\text{imp}} = \frac{p_e}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (6)$$

と書ける。したがって、もし過飽和な状態であれば、 $j_{\text{imp}} > j_{\text{out}}$ となり、単位時間あたりに増加する結晶表面の分子数 dN_C/dt は

$$\frac{dN_C}{dt} = \frac{p - p_e}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (7)$$

と書くことができる。このとき、水分子1つあたりの体積を v_c とすれば、界面の成長速度 V_{max} は

$$V_{\text{max}} = v_c \frac{dN_C}{dt} = v_c \frac{p - p_e}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (8)$$

と表される。(8)は Hertz-Knudsen の式と呼ばれる。しかし、入射した水分子が全て結晶相に取り込まれるという仮定を与えていたが、実際は取り込まれることもあれば、そのまま蒸発してしまうこともある。したがって、実際の界面の成長速度 V は

$$V = \alpha V_{\max}, \quad \alpha \in [0, 1] \quad (9)$$

と書けるだろう。ここで α は凝縮係数と呼ばれる。この凝縮係数 α は、実際には過飽和度 σ に依存する。見通しを良くするために、カイネティック係数 β を導入する。 β は

$$\beta = \frac{\alpha_1 v_c p_e}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (10)$$

と定義される。こちらの $\alpha_1 \in [0, 1]$ も凝縮係数であるが、都合上添字の 1 をつけておく。すると (9) は

$$V_k = \beta \sigma \quad (11)$$

と書くことができる。ここで、添字の k は界面カイネティクスによる界面成長速度であることを示している。

3.2 水分子の拡散過程

結晶界面の成長速度は、結晶の周囲の水蒸気、つまり水分子の拡散の速さに比べて十分に小さいとみなすことができる。それゆえ、結晶の周りで過飽和度は準定常的に拡散分布しているとみなすことができる。したがって、結晶の周りで過飽和度 σ は

$$\Delta \sigma = 0 \quad (12)$$

を満たす。(12)を解くための境界条件として、結晶界面の十分遠方での過飽和度に関する関係式

$$\sigma = \sigma_\infty \quad (13)$$

を与える。また、体積拡散により定まる界面の成長速度 V_d は濃度、つまりここでは過飽和度の勾配に比例する。したがって、 V_d は界面上で

$$V_d = \gamma \frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{n}} \quad (14)$$

と書くことができる。ここで、 γ は定数、 \mathbf{n} は界面での外向き単位法線ベクトルである。さらに質量保存則を考慮すれば、界面カイネティクス過程で考えた V_k と拡散過程による成長速度 V_d は等しくなる。したがって、結晶の界面の成長速度 V は結晶界面上で $V = V_k = V_d$ を満たす。つまり結晶界面上での境界条件として

$$\beta \sigma = \gamma \frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{n}} \quad (15)$$

を得る。

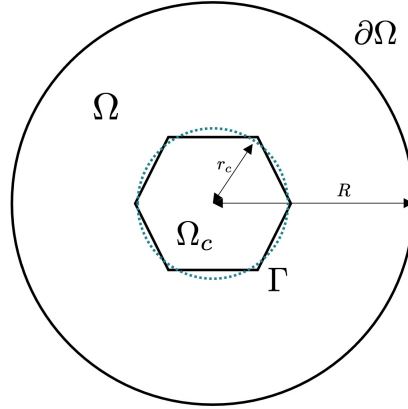


図3 横山黒田モデルの状況設定

3.3 横山黒田モデル

ここで、今までの議論を数理モデルとしてまとめておく。考えている問題の状況は、図3のような設定である。 Ω_c は固相、つまり結晶が占める領域を表し、 Ω は気相、つまり結晶の周りを水蒸気が満たす領域である。また、 Γ は結晶の界面、 $\partial\Omega$ は気相の境界を表し、 Γ から十分遠方で定義されるとする。この設定において、雪の結晶成長を表す横山黒田モデルは次のような方程式系で表される：

$$\begin{cases} \Delta\sigma = 0 & \text{in } \Omega(t), \\ \beta(\theta, \sigma)\sigma = \gamma \frac{\partial\sigma}{\partial\mathbf{n}} & \text{on } \Gamma(t), \\ V = \beta(\theta, \sigma)\sigma & \text{on } \Gamma(t), \\ \sigma = \sigma_\infty & \text{on } \partial\Omega(t). \end{cases} \quad (16)$$

各値は、次のように定義される：

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{p - p_e}{p_e}, \\ \beta(\theta, \sigma) &= \alpha_2 \beta_{\max}, \\ \beta_{\max} &= \frac{\alpha_1 v_c p_e}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad \alpha_2 = \frac{\eta}{\eta_1} \tanh \frac{\eta_1}{\eta}, \\ \eta = \tan \theta &= \frac{d}{\lambda}, \quad \eta_1 = \frac{d}{2x_s}. \end{aligned}$$

ここで、 $\alpha_1 \in [0, 1]$ は凝縮定数、また、 α_2 も $x \tanh x^{-1}$ の形をしているので、 $\alpha_2 \in [0, 1)$ であるので、こちらも一種の凝縮定数とみなせる。その他の値については、図4をもとに考えていく。図4にあるように、 d は結晶界面のステップの高さ、 λ は平均ステップ距離、 x_s は界面に吸着した水分子が表面に固定されるまでに表面拡散する平均距離、 θ はステップ面とプリズム面のなす角度である。前述したように、凝縮定数 α は過飽和度に依存するはずであり、結晶構造に関する異方性も有するはずである。したがって、 $\alpha = \alpha_1 \alpha_2$ としたときの(9)が(16)の V の式になる。

そのことについてもう少し詳しく考えると、各ステップが一様に前進速度 v で λ だけ前進したとすると、その時間 λ/v で図4における直線 l は距離 $d \cos \theta$ だけ V の方向に進む。つまり速度

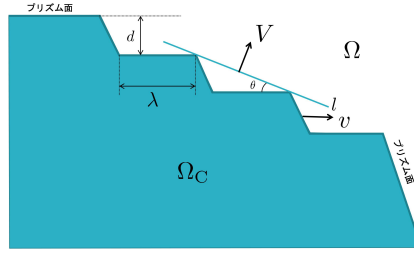


図4 成長する結晶の表面

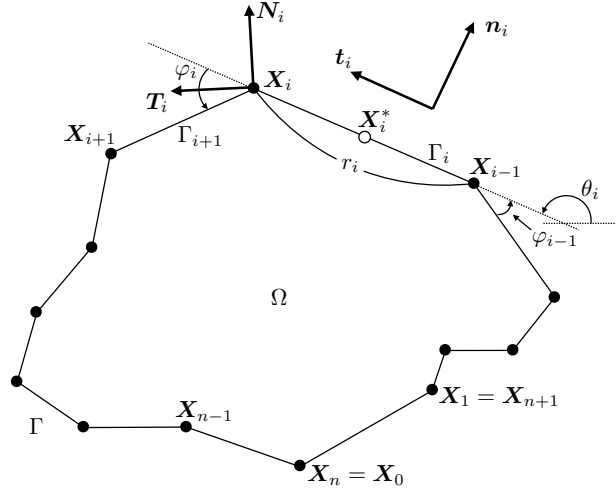


図5 空間の離散化

$V = dv \cos \theta / \lambda$ を得る. BCF 理論 ([1] などを参照) から, 関係式

$$v = v_{\infty} \tanh \frac{\lambda}{2x_s}, \quad v_{\infty} = \frac{2x_s}{d} \alpha_1 V_{\max}$$

が得られ, それらを代入すると $V = \alpha_1 \alpha_2 V_{\max}$, つまりモデル方程式 (16) の V を得る. また, モデル方程式 (16) の第 2 式に現れる γ については, ここでは拡散係数 D を用いて

$$\gamma = \frac{v_c p_e}{k_B T} D$$

とした.

4 数値計算

4.1 数値計算スキームの概要

境界 $\Gamma(t)$ を $\Gamma(t) = \bigcup_{i=1}^N \Gamma_i(t)$ のように N 個の辺からなる多角形で近似する (図 5). ここで $\Gamma(t)$ の第 i 辺 $\Gamma_i(t)$ は次のように定義される:

$$\Gamma_i(t) = (\mathbf{X}_{i-1}(t), \mathbf{X}_i(t)) = \{\lambda \mathbf{X}_{i-1}(t) + (1 - \lambda) \mathbf{X}_i(t) \mid \lambda \in (0, 1)\}.$$

ここで、 $\mathbf{X}_i(t)$ は $\Gamma(t)$ の第 i 頂点である ($i = 1, 2, \dots, N$). 境界 $\Gamma(t)$ の運動は次のような発展法則に従う:

$$\dot{\mathbf{X}}_i(t) = V_i(t)\mathbf{N}_i(t) + W_i\mathbf{T}_i(t), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad t \in (0, T). \quad (17)$$

\mathbf{N}_i と \mathbf{T}_i はそれぞれ頂点 \mathbf{X}_i における単位外向き法線ベクトルと単位接線ベクトルであり、 V_i と W_i はそれぞれ頂点 \mathbf{X}_i における法線速度と接線速度である.

第 m 時間で与えられた多角形曲線 $\Gamma^{(m)}$ に対して、発展法則 (17) の右辺を次の手順で計算していく:

1. 頂点 $\mathbf{X}_i^{(m)}$ における単位接線ベクトル $\mathbf{T}_i^{(m)}$ を、隣接する 2 辺上の単位接線ベクトルのちょうど中間の方向を向くように定義する. その接線ベクトルを $-\pi/2$ だけ回転させることにより、 $\mathbf{X}_i^{(m)}$ における単位外向き法線ベクトル $\mathbf{N}_i^{(m)}$ を定義する.
2. 基本解近似解法を用いて、境界条件付きのラプラス問題 (16) を解く. 基本解近似解法を用いて得た近似解 $\sigma^{(m)}$ と頂点 $\mathbf{X}_i^{(m)}$ における単位外向き法線ベクトル $\mathbf{N}_i^{(m)}$ を用いて、頂点における法線速度 $V_i^{(m)}$ を求めることができる.
3. 漸近的一様配置法を用いて、頂点における接線速度 $\{W_i^{(m)}\}_{i=1}^N$ を求める.

上記の手順を踏むことにより、(17) の右辺を計算することができる. その値を用いて常微分方程式 (17) を数値的に解くことにより、時刻 $t + 1$ における多角形曲線 $\Gamma^{(m+1)}$ が得られる.

4.2 基本解近似解法

基本解近似解法とは、主にポテンシャル問題 (Laplace 方程式の境界値問題) に対するメッシュフリーの数値解法である. 基本解近似解法の基本的な考え方は、対象としている問題の近似解を、基本解 (ここでは Laplace 方程式の基本解) の線型結合で表す、というものである. 具体的に、今回対象としている問題 (16) に対して基本解近似解法を用いて近似解を構成していく.

(16) の近似解 σ は、次のような形で与えられる:

$$\sigma(\mathbf{x}) = Q_0 + \sum_{j=1}^{2N} Q_j E_j(\mathbf{x}), \quad E_j(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x} - \mathbf{y}_j).$$

ここで、 $E(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-1} \log |\mathbf{x}|$ は Laplace 方程式の基本解である. また、 $\{\mathbf{y}_j\}_{j=1}^{2N}$ は特異点であり、領域 $\Omega^{(m)}$ の外部で定義される. この特異点は基本解近似解法の計算精度を左右する重要な役割を果たし、適切に配置されることが必要とされる. σ は線型結合の係数 $\{Q_j\}_{j=0}^{2N}$ によらず Laplace 方程式を確かに満たす. そこで、 $\{Q_j\}_{j=0}^{2N}$ は σ が与えられた境界条件を満たすように決定する. ここでは、境界条件を多角形曲線の各辺の中点 $\mathbf{X}_i^* = (\mathbf{X}_i + \mathbf{X}_{i-1})/2$ を選点とし、選点法を用いて近似する. つまり、 $\{Q_j\}_{j=0}^{2N}$ は以下の制約条件

$$\sum_{j=1}^{2N} Q_j = 0 \quad (18)$$

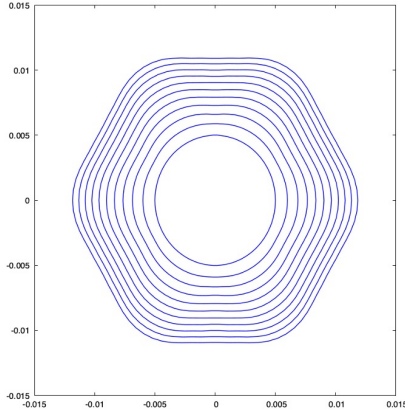


図6 正円からの結晶成長

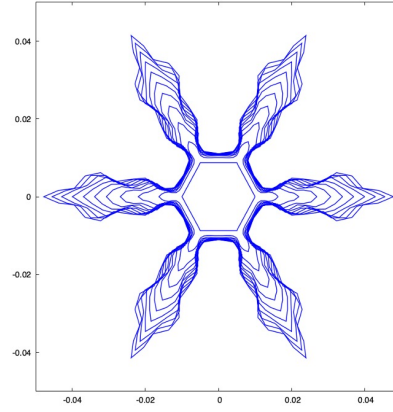


図7 正六角形からの結晶成長

のもと，次の線型方程式系の解として与えられる：

$$\beta(\mathbf{X}_i^*)\sigma(\mathbf{X}_i^*) - \gamma \frac{\partial \sigma(\mathbf{X}_i^*)}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (19)$$

$$\sigma(\mathbf{X}_i^*) = \sigma_\infty, \quad i = N + 1, \dots, 2N. \quad (20)$$

ここで， \mathbf{n}_i は多角形曲線の第 i 辺上の単位外向き法線ベクトル， r_i は第 i 辺の長さである．また， $i = N + 1, \dots, 2N$ のときは， $\partial\Omega$ 上の境界条件を表している．

こうして求めた第 i 辺上の $\sigma(\mathbf{X}_i^*)$ を用いて，第 i 辺上の法線速度 v_i を次のように計算することができる：

$$v_i = \beta(\mathbf{X}_i^*)\sigma(\mathbf{X}_i^*). \quad (21)$$

この $\{v_i\}_{i=1}^N$ から，関係式

$$V_i = \frac{v_i + v_{i+1}}{2\cos_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (22)$$

を用いて $\{V_i\}_{i=1}^N$ を得ることができる．ここで， $\cos_i = \cos(\varphi_i/2)$ であり， φ_i は多角形曲線の第 i 辺と第 $i+1$ 辺の間の外角である．

制約条件 (18) は，基本解近似解法の計算において，スケール変換に対する不変性を与えるために用いた条件式である．詳細は [7] などを参照されたい．

4.3 数値計算結果

最後に，基本解近似解法を用いたモデル方程式 (16) に対する数値計算結果を紹介する．図 6 は結晶の初期の形を正円として，時間発展を追跡したものである．時間が経過するにつれて六角形に近づいていくことが見て取れる．一方，図 7 については初期の形を正六角形とし，時間発展を追跡したものである．こちらは時間が経過するにつれて，樹枝状の模様を形成することが見て取れる．現状，横山黒田モデルを用いた場合には正円から計算を始めた際に丸みを帯びた六角形上のパターンより先のパターン（図 7 のような樹枝状パターンなど）は確認できていない．これは恐らくモデルを導出する際にベルグ効果と呼ばれるものを考慮していないことが原因ではないかと考えられるが，結論には至っていない．この辺りは，今後の課題としている．

参考文献

- [1] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **243**(1951) 299-358
- [2] E. Yokoyama & T. Kuroda, Pattern formation in growth of snow crystals occurring in the surface kinetic process and the diffusion process, *Physical Review A* **41** (1990)
- [3] J. W. Barrett, H. Garcke and R. Nürnberg, Numerical computations of faceted pattern formation in snow crystal growth, *Physical Review E* **86** (2012)
- [4] M. Beneš, MATHEMATICAL AND COMPUTATIONAL ASPECTS OF SOLIDIFICATION OF PURE SUBSTANCES, *Acta Math. Univ. Comenianae* (2001)
- [5] James G. Kelly & Everett C. Boyer, Physical Improvements to a Mesoscopic Cellular Automaton Model for Three-Dimensional Snow Crystal Growth, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014)
- [6] 矢崎成俊, 『界面現象と曲線の微積分』, 共立出版, 2016
- [7] 矢崎成俊, 『動く曲線の数値計算』, 共立出版, 2019
- [8] D. Ševčovič, Daniel & S. Yazaki, Evolution of plane curves with a curvature adjusted tangential velocity, *Jpn. J. Ind. Appl. Math.*, **28**(2011), 413-442
- [9] K. Sakakibara & S. Yazaki, Structure-preserving numerical scheme for the one-phase Hele-Shaw problems by the method of fundamental solutions, *Comput. Math. Methods*, **1**(2019), e1063, 25
- [10] K. Sakakibara & S. Yazaki, Method of fundamental solutions with weighted average condition and dummy points, *JSIAM Lett.*, **9**(2017), 41-44
- [11] K. Sakakibara & S. Yazaki, Bidirectional numerical conformal mapping based on the dipole simulation method, *Eng. Anal. Bound. Elem.*, **114**(2020), 45-57
- [12] M. J. Shelley, F. -R. Tian, and K. Wlodarski, Hele-Shaw flow and pattern formation in a time-dependent gap, *Nonlinearity*, **10**(1997),1471-1495
- [13] M. Katsurada & H. Okamoto, A mathematical study of the charge simulation method. I., *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo Sect. IA Math.*, **35**(1988), 507-518
- [14] K. Amano, D. Okano, H. Ogata and M. Sugihara, Numerical conformal mappings onto the linear slit domain, *Jpn. J. Ind. Appl. Math.*, **29**(2012), 165-186