

理科教材のための氷(雪)結晶の成長過程

Growth of ice (snow) crystals for science teaching material

神戸映里^{a)}, 佐藤節子

岐阜大学教育学部理科教育講座(化学)

KANBE Eri^{a)} and SATO Setsuko

Science Education, Faculty of Education, Gifu University

Abstract

Crystal growth of ice on a glass plate at high supersaturations from 0.7 to 3.5 g/m³ was examined to apply the phenomena to science teaching materials for primary and junior high school students. At -8, -10, and -16 °C, incompletely bonded crystals, namely fan-like crystals, were observed. At -12 and -14 °C, completely partitioned crystals usually called dendrite crystals like a six-petaled flower were observed. At -18 and -20 °C and at rather lower supersaturations below 1.2 g/m³, incompletely bonded crystals were observed again. These results agree well with the morphology diagram examined for the snow crystals grown in a three-dimensional free space and at lower supersaturations below 0.3 g/m³ in a laboratory by Kobayashi et al. In addition, we observed completely bonded crystals or plate-like crystals at supersaturations higher than 2.0 g/m³ at -18 and -20 °C.

キーワード

氷結晶, 雪結晶, 樹枝状結晶, 過飽和水蒸気, 顕微鏡観察

1. はじめに

冬の寒い日に空から舞い降りてくる様々な形態の雪の結晶には、子どもたちのみならず、大人でも興味をそそられる。記録に残っているその雪の結晶の観察は、遠く紀元前の中国にまでさかのぼり¹⁾, この自然の美が、何千年にもわたって私たち人間を魅了してきたことがわかる。紀元前から比べれば近く感じる17世紀に、J. KeplerやR. Descartesらが、科学的な視点で雪結晶を観察した²⁾。1833年には下総古河の城主土井利位が雪結晶のスケッチ図説を³⁾, そして1930年にはW. Bentleyらが19世紀に開発された写真技術を用いて雪結晶を撮影して、その写真集を刊行している^{2,4)}。中谷宇吉郎は、様々な形態の雪結晶を作り出す自然を理論的に解明するために、実験室で人工雪結晶を作成し⁵⁾, それを引き継いだ研究者たちは、より詳しい温度と水蒸気の過飽和量に依存した人工雪結晶形態図(小林

ダイアグラム)を報告している^{6,7)}。この雪結晶の成長過程は今もって完全に解明されてはおらず、現在もその研究は続いている^{2,8)}。

結晶の成長の様子は、雪にかかわらずいづれも興味深い。氷は特に身近なものであり、また小学校4年理科で「水のすがた」を学び始めることから、教材化すると、小学生や中学生に自然現象の面白さをより気づかせることができるかもしれない。本研究では教材化の前段階として、まず氷(雪)結晶の成長過程を調べた。雪結晶の成長過程は、前にも述べたように中谷やそれに続く小林らが研究して報告しているが、私たちは彼らの方法とは異なる手持ちの冷却装置で、結晶成長を試みた。

2. 実験

中谷は下部に水蒸気源をもち、上部で結晶を成長させる対流型人工雪装置を用い、小林らは

a) 現: 青井映里(AOI Eri), 岐阜市立本荘中学校

上部に水蒸気源があって下部に行くほど温度が低くなり、対流を起こさず、精度の高い過飽和度を実現できる拡散型人工雪装置を用いて、人工雪を成長させた。いずれも3次元空間で結晶を成長させている。本研究では、図1に示すように、顕微鏡観察用冷却加熱ステージ内の温度可変ブロック上にスライドガラスより肉薄のカバーガラス (MATSUNAMI GLASS 22×32 mm 厚さNo.1 0.12~0.17mm) を置き、この上で結晶を成長させて観察した。

炎色反応実験用の白金線を用いてヨウ化銀をバーナーの炎の中で熱し、その上にカバーガラスをかざして、カバーガラス上に結晶ができやすいように、結晶核となるヨウ化銀を蒸着させた。

温度可変ブロックは、冷却加熱ステージ容器内中央に位置し、図1はその上蓋を開いた状態を示している。このブロックの中心の穴 (約2.3φ) が顕微鏡観察のための透過光進入口であり、この上に結晶育成用カバーガラスを置いた。温度可変ブロックは、冷却装置と急冷ユニット (LINKAM TC-600PMとL-600A) により冷却用液体窒素からの気化窒素ガスの吸引量とヒータへの出力が制御されて、温度調節されている。図1に示すように、温度可変ブロックを通った

後の窒素ガスの一部 (②) を、ピンチコックで経路Aを遮断して、経路Bに導き、水あるいは水水の間を通して水蒸気を含ませ、ステージ内に送り込んだ。ステージ内を乾燥させる時は、経路Bを遮断して経路Aから乾燥した窒素ガスを送った。この窒素ガスは窒素ガス排出口 (③) から外に排出される。

水蒸気用水の温度は、寒剤として用いた氷と水と塩化ナトリウムの量の割合を変えて調節した。これ以降、この温度を供給温度と呼ぶ。

ガラス面上で成長する水結晶の様子は、顕微鏡 (Olympus BH, 100倍 (接眼レンズ10倍, 対物レンズ10倍)) にセットしたカメラ (OlympusカラーカメラFCD-724) を用いて撮影した。この画像をパソコン (SONY VAIO PCV-RZ75P, ソフトウェアGiga Pocket) に取り込み、パソコン画面上で観察するとともに記録した。

冷却装置で設定した温度は、温度可変ブロックの温度であるので、この上に置いたカバーガラス表面の温度は、銅-コンスタンタン熱電対で測定した。

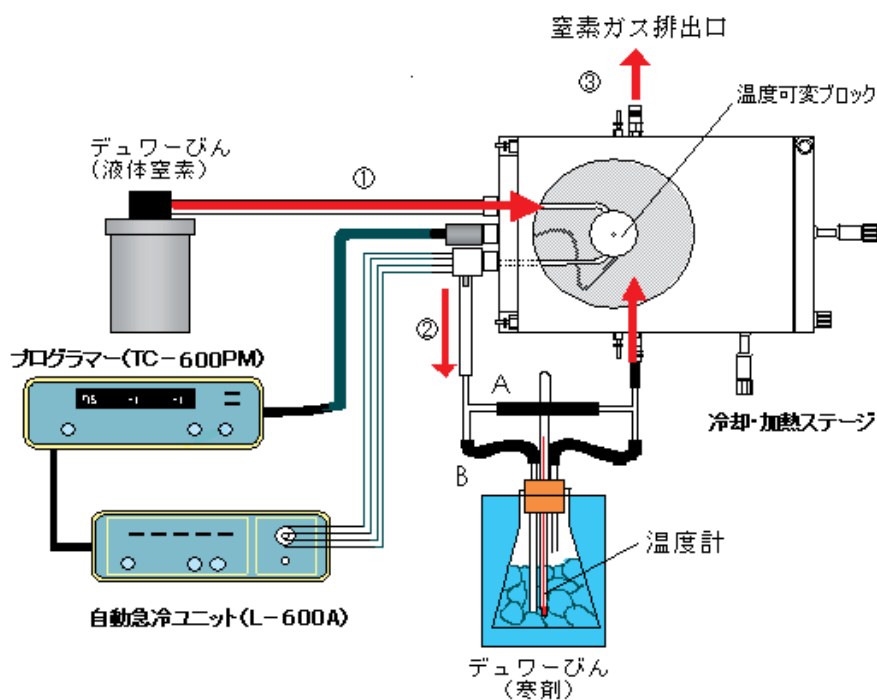


図1. 顕微鏡観察用冷却装置

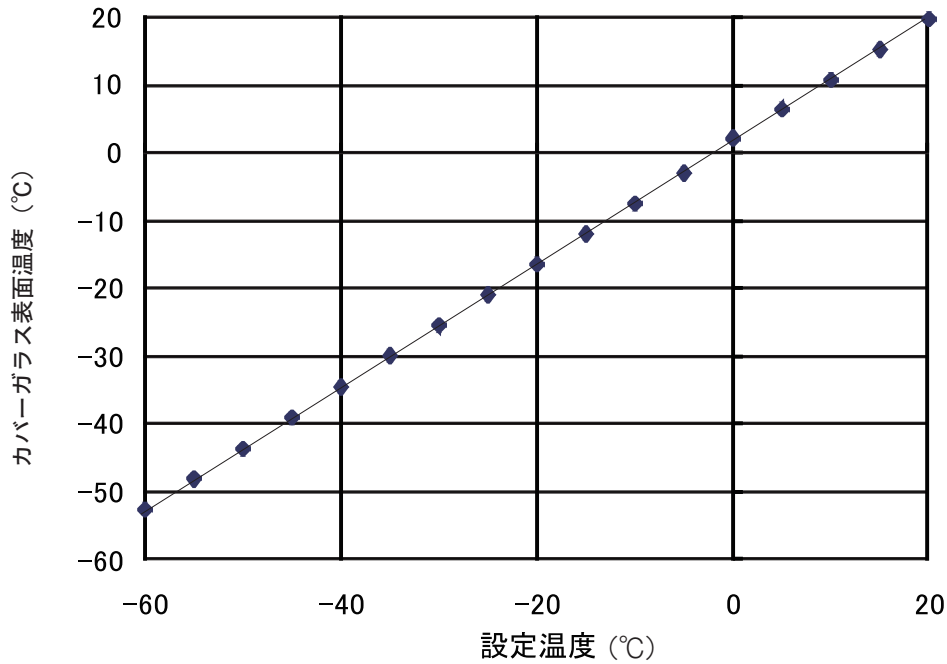


図2. 冷却ブロック設定温度とその上に置いたガラス表面温度

3. 結果と考察

A. ガラス表面温度

冷却装置の設定温度に対する測定したカバーガラス表面温度を図2に示す。これらの測定点はよく直線に乗っている。本研究での設定温度範囲(-10~-25°C)におけるガラス表面温度は、この直線から求めた。

B. 結晶形

以下に様々なガラス表面温度と水蒸気供給温度で観察された結晶を示す。これらを、完全に六角形の形をしている(i)完全結合型(写真5), 6枚の花弁状に分かれている(ii)完全分離型(写真3, 4), 部分的に分かれている(iii)不完全

結合型(写真1, 2)の三つに分類した。

各表面温度と供給温度で観察視野内で観察されたそれぞれの結晶形の個数を表1に示す。上記の(i)(ii)(iii)に当てはまらないコップ型等の結晶は、(iv)その他として数えた。これらの個数は、同じ条件で数回の測定を繰り返して数えた合計である。その他以外の最もよく現れた結晶形の個数を太字で示し、また全体の結晶数に対する太字の結晶形の出現率(%)を下段に示した。

各条件における水蒸気の過飽和度(σ)は、ガラス表面温度の飽和水蒸気圧(p)と供給温度の飽和水蒸気圧(P)から次のように計算できる。

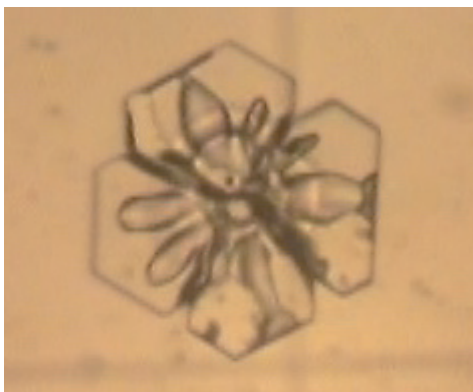


写真1. 不完全結合型(扇形)結晶
表面温度-8°C 供給温度 0°C

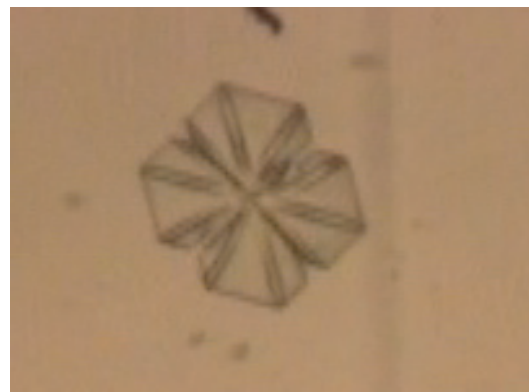


写真2. 不完全結合型(扇形)結晶
表面温度-16°C 供給温度 -6°C



写真3. 完全分離型（樹枝状）結晶
表面温度 -12°C 供給温度 0°C



写真4. 完全分離型（樹枝状）結晶
表面温度 -14°C 供給温度 -8°C

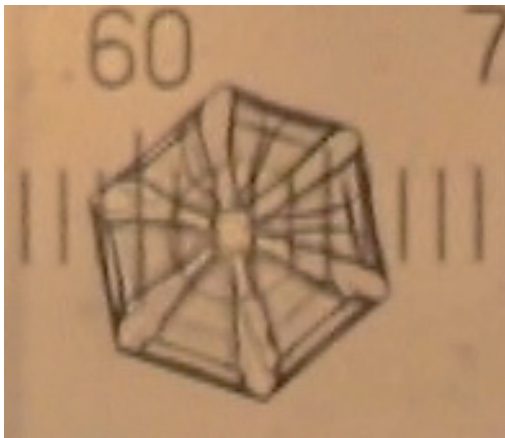


写真5. 完全結合型（六角板状）結晶
表面温度 -18°C 供給温度 -3°C

$$\sigma = \frac{P-p}{p} = \frac{\Delta p}{p} \quad (1)$$

小林が報告した人工雪結晶形ダイアグラム⁷⁾では、過剰な水蒸気量を過飽和量 ($\Delta\rho(\text{g}/\text{m}^3)$)として示しているので、比較のため次の式により過飽和量を計算した。

$$\Delta\rho = \frac{18}{RT}\Delta p \quad (2)$$

ここで18は水1 molの質量 (g), T はガラス表面温度 (K), R は気体定数である。蒸気圧をPa, 体積を m^3 で表した場合, 気体定数 R は通常の単位 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ の数値である。

各温度での飽和水蒸気圧は、報告されている

表1. 各表面温度と過飽和量で出現した結晶の個数と太字の結晶形の出現率

表面温度($^{\circ}\text{C}$)	-8			-10				-12					-14					
供給温度($^{\circ}\text{C}$)	0	-1	-3	0	-1	-3	-5	0	-1	-3	-5	-7	0	-1	-3	-6	-7	-8
過飽和量(g/m^3)	2.3	1.9	1.3	2.7	2.3	1.6	1.1	3.0	2.6	2.0	1.4	0.9	3.2	2.9	2.2	1.4	1.2	1.0
完全結合型	0	0	5	7	0	8	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	4	0
完全分離型	0	0	0	0	0	0	0	27	40	35	26	3	79	20	31	23	47	8
不完全結合型	8	13	28	22	20	48	24	5	0	1	0	0	5	0	0	0	0	0
その他	1	2	29	0	0	15	2	7	0	5	3	24	12	0	7	3	14	1
合計	9	15	62	29	20	71	27	39	40	42	29	27	91	20	38	26	65	9
出現率 (%)	89	87	45	76	100	68	89	69	100	83	90	11	87	100	82	88	72	89

-16							-18							-20								
0	-1	-3	-4	-6	-8	-9	-1	-3	-4	-6	-8	-9	-10	-12	-1	-3	-4	-6	-9	-10	-12	-13
3.4	3.1	2.4	2.1	1.6	1.2	1.0	3.3	2.6	2.3	1.8	1.4	1.2	1.0	0.7	3.4	2.8	2.5	2.0	1.3	1.2	0.8	0.7
3	0	5	7	0	5	0	17	11	25	0	22	0	0	0	33	21	49	30	7	0	1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	29	24	14	15	12	10	6	6	0	12	0	20	19	10	9	9	0	16	18	24	7	15
4	0	4	4	1	0	0	4	20	13	5	16	4	3	3	46	34	13	27	13	4	2	3
57	29	33	25	16	17	10	27	37	38	17	38	24	22	13	88	64	62	73	38	28	10	18
88	100	73	56	94	71	100	63	30	66	71	58	83	86	77	38	33	79	41	47	86	70	83

値⁷⁾を用いた。

図3は、各ガラス表面温度を横軸とし、過飽和量を縦軸として、最もよく現れた結晶形を图示したものである。小林ダイアグラムでは、過飽和量が 0.3 g/m^3 以下の低過飽和量領域の実験結果を示しているが、私たちの実験では、過飽和量が 0.7 g/m^3 以上の高い過飽和領域を観察している。

水は 0°C 以下でも過冷却水として存在することがあるので、小林ダイアグラムには、その場合の高い蒸気圧と氷の蒸気圧との差により生じる過飽和量線(− 16°C 付近で過飽和量が極大値約 0.17 g/m^3 をもつ放物線)が示してある。後にLibbrechtも彼らのダイアグラムを参考にして、ダイアグラムと過飽和量線を示しているが、その過飽和量は小林らのものより小さい²⁾。しかし実際に報告されている飽和蒸気圧⁷⁾から計算すると、小林らの過飽和量線も過小に見積もられている。

小林らは、この過飽和量線以上ながら過飽和量線近傍の領域で、 0 から -10°C まででは高温側から角板、針状、コップ状が観測され、 -10 から -22°C では扇形、そしてとくに -12 から -16°C までで過飽和量 0.19 g/m^3 付近以上で樹枝状、 -21°C 以下でコップ状結晶が現れることを報告している。本研究の不完全結合型結晶は小林らの

扇形結晶に、完全分離型結晶が樹枝状結晶に相当する。表2に示すように、 -10°C ではこの不完全結合型(扇形)結晶の出現率が68%以上であったが、 -8°C で過飽和度 1.3 g/m^3 の場合にはその出現率は45%となり、この領域でコップ状の結晶も含むその他の結晶形がむしろ多くなっている。この -8°C で過飽和量の低い領域では、扇形とともにコップ状がかなり混在していて、小林らの結果と同様であることがわかる。

六花弁状の樹枝状(完全分離型)結晶が現れている -12 、 -14°C では、その出現率は、 -12°C で過飽和量が 0.9 g/m^3 の場合の11%を除いては、すべて69から100%という高い値である。 -12°C 付近が樹枝状結晶出現の境界になっているものと思われる。

-16°C の過飽和量 1.0 g/m^3 以上、 -18°C の過飽和量 1.8 g/m^3 付近以下、 -20°C の過飽和量 1.2 g/m^3 付近以下では、不完全結合型(扇形)結晶が主に現れていることは、小林らの結果と一致している。 -18°C の過飽和量 2.3 g/m^3 以上、 -20°C の過飽和量 2.0 g/m^3 以上で、私たちは六角板状の完全結合型結晶を確認した。小林らもLibbrechtもこのような高過飽和量の領域の観察は行っていないので、そのような報告はない。 -18°C において 1.4 、 1.8 g/m^3 で結果が逆転しており、六角板状の結晶の出現の境界がこの辺り

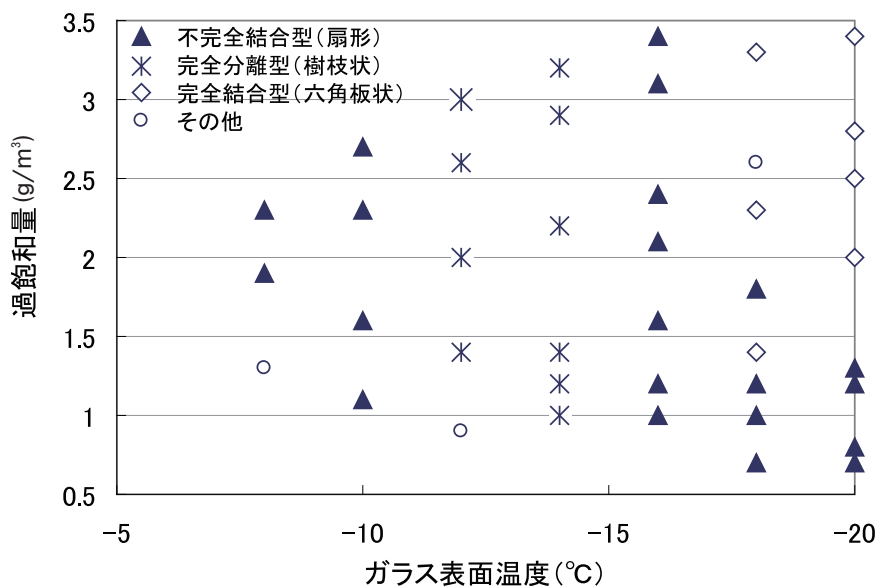


図3. 各温度、過飽和量で最も出現率の高い結晶形

にあるものと思われる。

4. まとめ

3次元的に自由な空間で結晶を育成する対流型人工雪装置や拡散型人工雪装置ではなく、冷却したガラス面上(−8~−20°C)で、高過飽和度(0.7以上)条件で人工雪を成長させた。

高過飽和量においてガラス面上に現れた結晶の形は、−8°Cの1.3 g/m³の比較的低い過飽和量では、コップ状を含むその他の結晶形が多く、−10°Cでは不完全結合型(扇形)結晶、−12, −14°Cでは完全分離型(六花弁状の樹枝状)結晶、−16, −18, −20°Cでは不完全結合型(扇形)結晶が多くなり、3次元自由空間での氷結晶の成長を示す小林ダイアグラムと一致することが明らかになった。−8°Cから−16°Cまでは、0.7から3.5 g/m³の高過飽和量の全域において、低過飽和量の小林らの結果と同じであったが、−18, −20°Cにおける2.0 g/m³以上の高い領域では、新たに完全結合型(六角板状)結晶が成長することがわかった。

以上のように、手持ちの実験機器での氷(雪)結晶の成長過程が明らかになったので、今後、視覚的により興味をひきつける六花弁状の樹枝状結晶の成長等の動画を取り込み、教材化を試みる予定である。

参考文献

- 1) P. V. Hobbs, in *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1974, pp. 524.
- 2) K. G. Libbrecht, *Rep. Prog. Phys.*, 2005, **68**, 855.
- 3) 黒田登志雄, 結晶は生きている その成長と形の変化のしくみ, ライブラリ物理の世界3, サイエンス社, 2001.
- 4) W. A. Bentley, H. J. Humphreys, in *Snow Crystals*, Dover Publications, Inc., New York, 1962.
- 5) U. Nakaya, in *Snow crystals-Natural and Artificial*, Harvard Univ. Press, 1954.
- 6) T. Kobayashi, *Phil. Mag.*, 1961, **6**, 1363.
- 7) 前野紀一, 黒田登志雄, 雪氷の構造と物性, 基礎雪氷学講座 I, 古今書院, 1994.
- 8) J. Warren, *Nature materials*, 2006, **5**, 595.