



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ウィルソン霧函中の凝結核、昇華核
Author(s)	大浦, 浩文; OURA, Hirobumi
Citation	低温科学, 10, 27-37
Issue Date	1953-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17541
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_p27-37.pdf



ウイルソン霧函中の凝結核・昇華核*

大浦 浩文

(低温科学研究所 応用物理學部門)

(昭和27年9月受理)

I. ま え お き

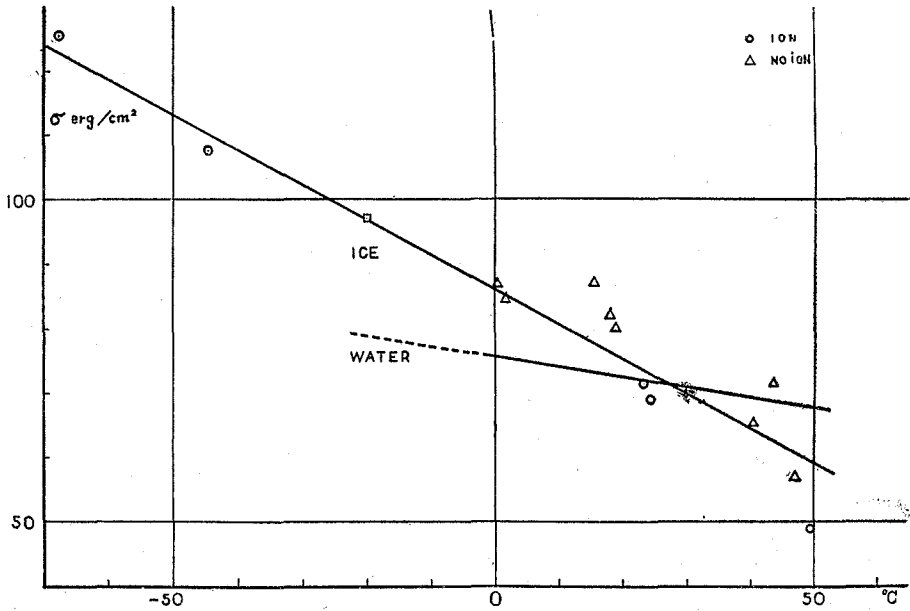
C. T. R. Wilson¹⁾が彼の考案した器械を使つて、水蒸気で飽和した空気を断熱膨脹させて霧を作る實驗をして以來、多くの人達が同じ様な器械で、ごみのない空気中で霧や氷晶を作る實驗をしている。彼等がやつた實驗の結果で、特に注意すべきことは、膨脹比がほぼ 1.25, 1.31, 1.37, をこえると急にあらたな霧が現われはじめることである。これは、膨脹比がこれ等の値を超えると、霧函中にあつた何か小さなもの、胚芽とでも稱すべきものが活性化されて霧粒や氷晶の核となるからだと考えられる。C. T. R. Wilson¹⁾は膨脹比 1.25 のときには一イオンが、1.31 のときには十イオンが活性化されるものと考えたが、1.37 では何が活性化されて核になるのか説明できなかつた。M. Volmer¹⁵⁾と彼の共同研究者達^{16), 18)}はイオンのある空気中では膨脹比 1.25 で霧ができ、電場をかけてイオンをとつてやると 1.27 にしなければ霧ができないうことを實驗的に示した。M. Volmer と C. Tohmfor²¹⁾は理論的な計算をして、膨脹比が 1.27 を超えると、空気中にイオン其他異物質で核になるようなものがなくても、過飽和した水蒸気中にひとりで核ができることを證明した。彼等は又理論的計算から、イオンのある空気中では膨脹比 1.21** でイオンが核として働きはじめることを證明した。その後 Volmer は水の電媒常数を 80 としないで 1.85 とすることによつてこの 1.21 とゆう値を 1.25 とあらためた。

核生成の理論は M. Volmer と A. Weber¹⁰⁾, L. Farkas¹¹⁾, R. Becker と W. Döring¹⁷⁾, J. C. Fisher と D. Turnbull²⁶⁾等多くの人達によつて發展させられてきた。先に述べた Volmer と Tohmfor の計算は Becker と Döring が提出した式を使つたものである。この報告では著者は Fisher と Turnbull の式を用いて、膨脹比がどれほどになつたら水の核、氷の核が***、イオンを含む空気中に或は含まない空気中にあらわれはじめるかを計算した。計算値を上述した實

* 北海道大學低温科学研究所業績 第174號、中央氣象臺歐文彙報、23, 4 號, 329.

** Volmer は過飽和度であらわしているが、著者が膨脹比にひきかかしてあらわした。

*** この報告では、水分子の何分子かが液体の水の中と同じような配列をして集まつているとき、その集りを水の胚芽と云い、水の胚芽が生長してそれ以上は自分でひとりで生長する様になつたときそれを水の核と云い、何分子かの集りが氷の中の分子配列と丁度同じ配列をするとき氷の胚芽と云い、氷の胚芽が生長して核となつたのを氷の核と云う。



第 1 圖

驗値と比べたら、膨脹比 1.37 で活性化されるのは電荷を持たない氷の胚芽であり、1.31 で活性化されるのは正の電気素量 $+e$ を持つ氷の胚芽であり、1.25 で活性化されるのは負の電気素量 $-e$ を持つ氷の胚芽であることがわかった。又電場をかけてイオンの数がずつと減れば Volmer と Flood が報告しているように膨脹比をふやして 1.27 にしなければ $-e$ を持つ氷の胚芽も核として働きはじめないであろうとゆうこともわかった。

又著者は $+e$ を持つ氷の核が水蒸気分子 1 分子をつかまえるに必要な勵起自由エネルギー (正確には $+e$ を持つ氷の核に関する勵起自由エネルギーと $-e$ を持つ氷核に関するものとの差) を求めて 1.0×10^{-12} erg/molecule なる結果を得た。以上のいろいろな計算に必要な氷の表面自由エネルギーの各温度での値は C. F. Powell¹³⁾, A. W. Brewer と H. P. Palmer²⁵⁾ の實驗値から得られた。(第 1 圖参照)

II. 計算に用いた公式

水蒸気で飽和している空気を斷熱膨脹させると冷えて過飽和の状態になる。膨脹前の空気の温度を絶對温度であらわして T_1 とし、そのときの飽和蒸気壓を P_1 とすると、斷熱膨脹後の温度 T_2 、蒸気壓 P は $T_2 = T_1 E^{\gamma-1}$ 、 $P = P_1 E^{-\gamma}$ であらわされる。ここに γ は定壓比熱と、定積比熱との比であり、 E は膨脹前の体積 V_1 と膨脹後の体積 V_2 との比で、 $E = V_2/V_1$ であらわされ、膨脹比と呼んでいる。過飽和蒸気の 1 分子の自由エネルギーは、その温度に於ける水 (或は氷)

の1分子の自由エネルギーよりも大きい。それで水分子は水蒸気の状態でいるよりは液体(或は固体)の状態にいるときのほうが安定である。しかし水(或は氷)になるには凝結(或は昇華)が必要であり、空気中に異物質はない筈であるから、水分子のみが集まって水(或は氷)の胚芽になり、胚芽から成長して核にならなければならない。ところが胚芽は非常に小さいのでその体積に較べて表面積が大きく、そのため表面自由エネルギーが全自由エネルギーの中に占める割合が非常に大きい。それで、水(氷)の胚芽が持つ自由エネルギーは、その胚芽と同じ数の水蒸気分子が持つ自由エネルギーよりも小さいとは必ずしも云えない。若し、胚芽が半径 r の球であるならば、その胚芽の自由エネルギーと、その胚芽と同数の水蒸気分子の自由エネルギーとの差 ΔF は次式であらわされる。

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{N}{V} \cdot kT_2 \ln \frac{P}{P_2} \dots\dots\dots (1)$$

ここに

- σ : 水(或は氷) 単位面積當りの表面自由エネルギー
- k : ボルツマン常數
- T_2 : 空気中に於ける水蒸気の分壓
- P_2 : 温度 T_2 での水(氷)上の飽和蒸氣圧力
- N : ロシュミット數
- V : 水(氷)の1モルの体積

(1) 式をみると、 ΔF は $r=0$ で零であり、 r をだんだん大きくすると増えてゆき、半径のある値 r_* で極大値 ΔF_* となり、あとは r が増えるにしたがつて單調に減少することがわかる。このことから半径が r_* よりも大きな胚芽はそれが持つている自由エネルギーを減らしつつ、ひとりで生長してゆくことがわかる。又半径が r_* よりも小さな胚芽は、その胚芽の持つている自由エネルギー ΔF に $(\Delta F_* - \Delta F)$ だけの自由エネルギーを與えられなければ、 ΔF_* の高さのエネルギーの土手を越えて生長してゆくことはできない。この足りないエネルギーは熱的揺動によつて與えられ、エネルギーの土手を越えてゆくことができるが、單位時間にこの土手を越える胚芽の數 n は次式であらわされる。

$$N \sim \frac{NkT_2}{k} \exp\left(-\frac{\Delta F_*}{kT_2}\right) \dots\dots\dots (2)^*$$

ここに N はここでは取扱つている分子全部の數である。 h はプランクの常數。

この式で $N \exp(-\Delta F_*/kT_2)$ は自由エネルギーの極大値 ΔF_* を持つている胚芽の數であり、 h/kT_2 はその胚芽が土手を越すのに要する時間である。

若しその胚芽が電荷 e を持つているときは自由エネルギーは増えて

* これは Fisher と Turnbull²⁶⁾ が提出した式である。

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{N}{V} kT_2 \ln \frac{P}{P_2} + \frac{e}{2r} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \dots\dots\dots (3)$$

ここに D は胚芽の電媒常数である。(3)式では $r=0$ ΔF は ∞ 。 r が増すと ΔF は減少し、 r_{min} で ΔF の極少値 ΔF_{min} になり、更に r が増すと r_{max} で極大値 ΔF_{max} に達し、 r がそれ以上大きいところでは単調に減少する。いま、電荷 e を持った胚芽のほとんど全部が自由エネルギー極小の状態にあるものとすれば、単位時間に ΔF_{max} のエネルギーの土手を越えて生長してゆく胚芽の数 n は次式であらわされる。

$$n \sim \frac{NkT_2}{k} \exp \left\{ -\frac{\Delta F_{max} - \Delta F_{min}}{kT_2} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

ここに N は電荷 e を持った胚芽の数、すなわち全イオン数である。

r_* , r_{max} , r_{min} の値は $\partial(\Delta F)/\partial r = 0$ から求めることができる。 r_* は次式

$$2\sigma/r = (NkT_2/V) \ln(P/P_2) \dots\dots (Thomson \text{ の式}) \dots\dots\dots (5)$$

の根として求められ、 r_{max} と r_{min} の値は次式

$$2\sigma/r - (e^2/8\pi r^4) (1 - 1/D) = (NkT_2/V) \ln(P/P_2) \dots\dots\dots (6)$$

の根として求められる。これ等の値を入れると

$$\Delta F_* = \frac{4}{3} \pi r_*^2 \sigma \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta F_{max} - \Delta F_{min} = \frac{4}{3} \pi \sigma (r_{max}^2 - r_{min}^2) + \frac{2}{3} e^2 \left(1 - \frac{1}{D}\right) \left(\frac{1}{r_{max}} - \frac{1}{r_{min}}\right) \dots\dots\dots (8)$$

こうして水蒸気で飽和した空気中にできる核の数 n はイオンの無い場合については (2), (5), (7) 式を使い、イオン化された場合には (4), (6), (8) 式を使つて算出できる。

III. 計 算 結 果

核のできる速度 n を、種々の T_1 , 種々の E について計算した。 T_2 と P とを算出するためには、 γ がわからなければならないが、 20°C 以下では $\gamma = 1.40$ として計算した。 T_1 が 35°C 以上では γ は $\frac{1}{\gamma-1} = \frac{M}{0.3} + \frac{1}{0.4} (1-M)$ によつて求めた。ここに M は水蒸気を含んだ空気 1 モル中にある水蒸気の量をモルであらわしたものである。温度 T_2 に於ける単位面積當りの氷の表面自由エネルギー σ_i は、 T_2 に於ける水の表面自由エネルギー σ_w に水と氷との界面の自由エネルギー σ_{iw} を加えたものに等しい。 0°C 以下の σ_w は International Critical Table の表にある -8°C 以上の値から外挿して得られる。 σ_{iw} としては先に著者が水の過冷却をしらべて 18.5 erg/cm^2 とゆう値を出してある。水の胚芽については σ_w を、氷の胚芽については $\sigma_i = \sigma_w + \sigma_{iw}$ を用いて計算した。

第 1 表から第 5 表までは $t_1 = 20^\circ\text{C}$ ($T_1 = 293^\circ\text{K}$) の場合について計算した結果である。第 1 表は 1 電荷素量を持つている氷の胚芽について、第 4 表は 1 電荷素量を持つた氷の胚芽について、

第5表は電荷素量の2倍の電荷を持つた氷の胚芽について計算したものである。これ等の計算では、イオンの總數は J. J. Thomson⁷⁾ や T. Glosios¹⁰⁾ に従つて $10^4/cc$ とした。Thomson は X 線を照射して霧函中にできた各イオンは斷熱膨脹によつてそれぞれ1個の水滴を生ずると假定して、水滴の數からイオンの數を推定した。彼は落下した水の全量を過飽和度から計算し、水滴の質量で割れば、水滴の數がわかり $4 \times 10^4/cc$ とゆう値を得た。T. Glosios は霧函に X 線を照射しながらイオンの飽和電流 I を觀測した。再結合係數 $\kappa = 1.5 \times 10^{-6} cm^3/sec$ を假定して $\sqrt{I/\kappa}$ からイオン數を算出した。彼は種々のイオン密度について實驗を行いイオン密度が $10^4/cc$ のときには $E=1.25$ で水滴があらわれはじめを觀測した。この報告では2電荷素量を持つたイオンの數は1電荷素量を持つたイオン數の約1%であるとして計算した。

各表に出ている n は1ccの空氣中に1秒間にできる核の數である。膨脹比が大きくなると急激に n がふえることがわかる。觀測では1cc中に1個程度の核が現われれば、即ち $\log n = 0$ 程度になれば見つけだすことができるであろう。それで $\log n$ が零に近い値を取るような膨脹比になつてはじめてその表のはじめに示してある種々の胚芽が核としてはたらき霧ができはじめるものと考えられる。

IV. 實驗結果の解釋

膨脹比がどんな値になると霧函の中に霧ができはじめるかとゆうことは多くの人々によつて報告されている。(今後霧ができはじめたときの膨脹比を臨界膨脹比と呼ぶことにする) それ等の値は非

常にばらついているが、大きく分けると大体4つの群になる。第1群に屬するものは膨脹比が1.37~1.40 (過飽和度が8.8~10.5), 第2群は1.30~1.32 (5.8~6.5), 第3群は1.25~1.28 (4.0~

第1表 電荷なしの氷の胚芽
 $t_1 = 20^\circ C.$

E	$t_2^\circ C$	P/P_2	$\sigma_t \frac{erg}{cm^2}$	$\log n$
1.38	-15.4	9.34		1.4
1.39	-16.1	9.87	96.5	0.8
1.40	-16.8	10.4		2.9

第2表 電荷なしの氷の胚芽
 $t_1 = 20^\circ C.$

E	$t_2^\circ C$	P/P_2	$\sigma_w \frac{erg}{cm^2}$	$\log n$
1.23	-3.3	3.65	76.15	3.2
1.24	-4.1	3.84	76.28	1.1
1.25	-5.0	4.06	76.42	1.1
1.26	-5.9	4.30	76.56	2.9

第3表 $\pm e$ を持つた氷の胚芽
 $t_1 = 20^\circ C. D = 94c.$

E	$t_2^\circ C$	P/P_2	$\sigma_i \frac{erg}{cm^2}$	$\log n$
1.27	-7.5	5.11		2.8
1.28	-8.3	5.42	95.7	2.2
1.29	-9.2	5.80		4.6
1.30	-10.0	6.16		7.1

第4表 $\pm e$ を持つた氷の胚芽
 $t_1 = 20^\circ C. D = 94c.$

E	$t_2^\circ C$	P/P_2	$\sigma_w \frac{erg}{cm^2}$	$\log n$
1.18	1.2	2.79		0.9
1.19	0.5	2.89	75.5	3.8
1.20	-0.6	3.04		6.6

第5表 $\pm 2e$ を持つた氷の胚芽
 $t_1 = 20^\circ C.$

E	$t_2^\circ C$	P/P_2	$\sigma_i \frac{erg}{cm^2}$	$\log n$
1.20	-0.6	3.05		0.4
1.21	-1.5	3.32	94.6	6.7
1.22	-2.4	3.53		11.3

5.5) である。第3群は霧函の中に人工的にイオンを作る様なことをしない場合か、人工的にイオン化しても電場をかけてイオンを取去つた場合である。イオン化されたままで、別に電場を掛けない場合は第4群に入り、膨脹比は1.22~1.25 (3.5~4.0) である。

第1群に含まれるような結果を報告しているのは、C. T. R. Wilson¹⁾, F. G. Donnan³⁾, E. Barkow⁵⁾, T. H. Laby⁶⁾, E. Besson⁷⁾, L. Andr n⁹⁾, C. F. Powell¹³⁾ であり、第2群に含まれるような結果を報告しているのは C. T. R. Wilson¹⁾, K. Prizibram⁴⁾, L. B. Loeb, A. F. Kip と A. W. Einarsson であり、第3群について報告しているのは、C. T. R. Wilson¹⁾, F. G. Donnan³⁾, H. Flood¹⁶⁾, L. Tronstad¹⁸⁾ である。第4群については C. T. R. Wilson¹⁾, K. Prizibram⁴⁾, E. Barkow¹⁵⁾, T. H. Laby⁶⁾, E. Besson⁷⁾, L. Andr n⁹⁾, F. Strieder⁸⁾, C. F. Powell¹³⁾, M. Volmer¹⁵⁾, H. Flood¹⁶⁾, L. Tronstad¹⁸⁾, T. Glosios¹⁹⁾, L. B. Loeb, A. F. Kip と A. W. Einarsson²⁰⁾, A. W. Brewer と H. P. Palmer²⁵⁾ である。

第1表から第4表までの表の中で $\log n$ がほぼ0 であるような膨脹比を上述した各群の膨脹比と比較すると、第1表で $\log n \sim 0$ を示す膨脹比は第1群に、第2表のものはほぼ第3群に、第3表のものは第2群に、第4表のものは第4群に對應させることができる。

第 6 表 (a)

(E 実験値)	核 (推定)	(E 計算値)	
第1群 (1.37~1.40)	電荷なしの水の胚芽	(1.38~1.40)	第1表参照
第2群 (1.30~1.32)	±e を持つ水の胚芽	(1.27~1.29)	第3表参照
第3群 (1.25~1.28)	電荷なしの水の胚芽	(1.24~1.26)	第2表参照
第4群 (1.22~1.25)	±e を持つ水の胚芽	(1.17~1.19)	第4表参照

すなわち第6表 (a) に示すように、第1群の霧の核は電荷なしの水の胚芽、第2群は電荷 ±e を持っている水の胚芽、第3群は電荷なしの水の胚芽、第4群は電荷 ±e を持つた水の胚芽が活性化されたものであると考えられる。第6表 (a) の (E 計算値) には推定された核がはたらかきだすのに必要な膨脹比すなわち $\log n \sim 0$ になるような膨脹比を示してある。

しかし、このような對應では都合が悪いことがある。上の對應どおりであれば電荷を持たない水の胚芽は約1.25の膨脹比で霧の核として働きはじめ、膨脹比を増すにつれて水の核は數が増してゆく。それで膨脹比をふやして水の核がいよいよできはじめる段階になつてもたくさんの水の核にかくされて水の核ができたことは目立たない筈である。しかし實際は膨脹比1.37程度で急に霧が濃くなることが観測されている。この矛盾をなくすためには、水か氷か何れか1種類の胚芽しかできないものとして實驗事實を説明しなければならない。著者は、そこにできる胚芽は電荷を持っているものも、いないものも、すべてが氷の胚芽であると考えた。そして核としては電荷なしの水の胚芽が生長したもの、+イオンを中心にして氷の胚芽が生長したもの、-イオンを中心にして氷の胚芽が生長したものと3つを考え、第6表 (b) に示すように、

実験によつて得られた臨界膨脹比を3つに分けて上3の種の核に對應させた。この場合、第6表(a)の第3群と第4群を一緒にして、ひとつの群とした。

Wilson や Powell 等第2群の存在を觀測した人達は + イオンと - イオンでは臨界膨脹比がちがうことを報告している。彼等は臨界膨脹比が 1.31 附近の霧は + イオンを核としてできたものであること、1.25 附近のものは - イオンによるものであること

を實驗でたしかめている。これを考慮して上述のような分け方をしたのである。この場合 + e を持つた胚芽がなぜ膨脹比 1.25 で核とならなかつたかとゆうことは、何等かの理由で + e を持つた胚芽が1つの水蒸氣分子をつかまえるためにはある勵起自由エネルギーを必要とするからであると考ればよい。但しこの理由については今のところ不明である。

今後、電荷を持たない氷の胚芽が核として働きはじめる臨界膨脹比を“cloud limit” + イオンが核として働きはじめる場合は“+ イオン limit”と呼び、- イオンの場合は“- イオン limit”と呼ぶことにする。

普通實驗は室温でされているので、膨脹前の温度は 20°C 前後であるから $E=1.25$ 程度の膨脹後の温度は 0°C 以下である。すなわち核は 0°C 以下で發生する。水が過冷却することはよく知られた事實であるが、0°C 以下で水蒸氣の相の中で水蒸氣分子が2つ、3つと集まつて新たに凝縮相が現われるときには、水分子は液体の状態に並べられると考えるよりも氷の結晶中と同じように並んでいると考える方が自然の様である。又たとえ温度が 0°C より少し位高くても、Stewart¹²⁾ のいわゆる“cybotactic group”の考え方から云つても 半径 8 Å 程度の胚芽は結晶構造をしている可能性は大きい。

この事は Powell のやつた霧函の實驗結果からも支持することができる。彼は膨脹後の温度 t_2 が 0°C 以上になるような高い初期温度 t_1 で實驗した。第7表には彼の實驗したときの條件 t_1, t_2 臨界膨脹比 E 及び t_2 における水の表面張力を示してある。5行目には以上の實驗條件から、水の胚芽が核として働きだす場合について、著者が計算した $\log n$ を示した。實際に胚芽が水の構造をしているものならば實驗と矛盾しない様に $\log n$ の値は 0 程度にならなければなら

ない筈である。しかし表にみられるように $\log n$ の値は 0 よりもはるかに大きく、0°C 以上の温度でさえ胚芽は氷の状態であると考えることがむつかしいことを示す。 $\log n$ の値を小さくするためには σ の値をもつと大きくしなければならぬ*。あまり温度が高くなければ 0°C 以上でも氷の σ_i の方が水の σ_w よりも大きい筈だから σ_i を

第6表 (b) 核の性質による
臨界膨脹比の組分け
($t_1=15\sim 25^\circ\text{C}$)

(E 實驗値)	核
1.36~1.39	電荷なしの氷の胚芽
1.31~1.32	+ e を持つた氷の胚芽
1.22~1.28	- e を持つた氷の胚芽

第7表 電荷なしの胚芽

E	$t_1^\circ\text{C}$	$t_2^\circ\text{C}$	$\sigma_w \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$\log n$
1.252	77	47.0	68.41	9.6
1.286	50	19.1	72.88	10.5
1.314	35	3.2	75.18	11.2

例えば $\log n$ は 0 に近づくとであろう。すなわち、胚芽は氷の状態である可能性が大きい。この問題は次の章で更に検討するつもりである。

著者は第 6 表 (b) で観測された臨界膨脹比の 1.22 から 1.28 までのものを一つの群に集めて負電荷 $-e$ をもつ胚芽が核として働くものとした。この群で大きな膨脹比を持つものの中には電場をかけながら膨脹させた場合の臨界膨脹比も含まれている。電場を掛ければ霧函の中のイオンはほとんど取去られるが尙いくつかイオンが残っていて膨脹の際に核として働いたものと考えられる。一方 L. Andrén⁹⁾ や T. Glosios¹⁰⁾ の実験によれば、又この報告の (4) 式からもわかるのであるが、核の数すなわち霧粒の数は、霧函中のイオンの数に比例し、膨脹比が大きくなると増すことがわかる。それで、電場をかけながら断熱膨脹した場合、膨脹比が充分大きくなれば、わずかに残っている $-$ イオンも氷の胚芽として成長し、遂に核として働くことができるわけである。これが電場をかけた場合の臨界膨脹比が、電場をかけない場合よりも大きい理由である。又第 3 群の中には人工的には全々イオン化しない場合の臨界膨脹比も含まれている。この場合には宇宙線とか、ピストンの摩きつとか、何か放射性物質でよごれているとか、或は何か他の原因でわずかではあろうが負イオンができたためではないかとおもう。

霧函の中でできる核が水であるか氷であるかを実験でたしかめることは最近まで成功しなかつた。B. M. Cwilong²⁹⁾ は膨脹後の温度が -41.2°C 以下になると氷の核ができることをたしかめた。しかし、E. M. Fournier d'Albe は γ 線でイオン化して膨脹比は 1.1 で実験してみたが、温度を -41.2°C より低くしても氷の核は見られなかつた。ここで著者が云いたいことは、温度だけを問題にするのは意味がないことで、今の場合はむしろ膨脹比とか氷の表面自由エネルギーを問題とすべきだとゆうことである。Fournier d'Albe の場合は膨脹比が小さすぎたから氷の核ができなかつたので、膨脹比が 1.2 以下ならばどんなに温度を下げてでも氷の核はできないであろう。同様に Schaefer²⁴⁾ が冷蔵庫中の霧を -39°C 以下の棒でかきまわすと氷晶ができたことを報告しているが、この場合も最初の霧の温度が變れば、 -39°C とゆう臨界値も又變つてくるのではないかと思う。

V. 氷の胚芽の表面自由エネルギー

これまで臨界膨脹比を計算するのに必要な氷の表面自由エネルギーは、水の表面エネルギーと、 -20°C における水と氷の界面自由エネルギーとの和を用いてきた。水と氷の界面自由エネルギーについてはこの温度の値しかわかつていないので自由エネルギーの値は温度が變つても變らないものと假定して計算した。

C. F. Powell A. W. Brewer と H. P. Palmer は実験的に臨界膨脹比——“cloud limit”,

* R. C. Tolman²⁷⁾ によれば、曲率の大きな曲面の表面張力は、平面の表面張力よりも小さいことを報告している。若しこの結果を考慮に入れると、正確な数字をあげるわけにはゆかないが第 7 表の $\log n$ の値は更に大きくなり、胚芽が氷の状態であることの可能性は益々小さくなる。

“—イオンlimit”——を広い温度範囲で決定した。

これ等の値を使つて、臨界膨脹比のところでは $\log n = 0$ であるとして (2) 式或は (4) 式から逆に σ_i を計算したものが第 8 表と第 1 圖に示してある。 σ_i は温度に對して一定ではなく、温度が下ると大きくなるのがわかる。

第 9 表、第 10 表には、第 1 圖の曲線から得られた σ_i を使つて $\log n$ を計算しなおしたものを示してある。實驗から得られる臨界膨脹比に對應する $\log n$ の値は第 1 表、第 3 表の場合にくらべてずつと 0 に近いことがわかる。

第 8 表

E	t_1 °C	r (M)	t °C	$\sigma_i \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	核	報告者
1.254	77	1.364 (0.30)	49.4	49.0	イオン	Powell
1.252	"	1.400 (0.0)	47.0	57.0	イオンなし	"
1.367	"	1.353 (0.40)	43.4	71.7	"	"
1.320	"	1.364 (0.30)	40.6	65.3	"	"
1.240	50	1.386 (0.113)	24.3	69.2	イオン	"
1.252	"	1.375 (0.20)	23.3	71.4	"	"
1.286	"	1.400 (0.0)	19.0	80.2	イオンなし	"
1.309	"	1.387 (0.10)	18.1	81.9	"	"
1.350	"	1.375 (0.20)	15.6	87.2	"	"
1.350	35	1.387 (0.10)	1.6	84.6	"	"
1.420	"	1.375 (0.20)	0.4	86.7	"	"
...	-20.0	97.0	過冷却水の凍結温度から求めた (28)	
1.290	-20	1.400 (0.0)	-44.5	107.6	イオン	Brewer と Palmer
1.370	-40	1.400 (0.0)	-67.6	125.3	"	"

第 9 表 電荷なしの氷の胚芽

(新たに得られた σ_i を使つた) $t_1 = 20^\circ\text{C}$.

E	t_2 °C	p/p_2	$\sigma_i \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$\log n$
1.36	-13.9	8.31	93.8	1.20
1.37	-14.7	8.85	94.2	0.45
1.38	-15.4	9.34	94.6	1.26
1.39	-16.1	9.87	94.9	2.13

第 10 表 $-e$ を持つた氷の胚芽

(新たに得られた σ_i を使つた) $t_1 = 20^\circ\text{C}$

E	t_2 °C	p/p_2	$\sigma_i \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$\log n$
1.24	-4.1	3.99	88.9	2.9
1.25	-5.0	4.26		1.8
1.26	-5.9	4.55		4.8
1.27	-6.7	4.82		7.4

VI. 昇華に要する勵起自由エネルギー

電荷を持たない核、負電荷 $-e$ を持つ核について n を計算する場合には一つの分子が胚芽にくつつくための勵起自由エネルギーは 0 として計算した。しかし正電荷 $+e$ を持つ核については第 6 表 (b) の分け方を採用するかぎり、勵起自由エネルギーは 0 ではあり得ない。

$+e$ の氷の胚芽は $E = 1.31 \sim 1.32$ で核として働きはじめることから勵起自由エネルギーを計

算することができる。この場合 (4) 式は次のように改められなければならない。

$$n \sim \frac{NkT_2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{max} - \Delta F_{min} + \Delta f}{kT_2}\right) \dots\dots\dots (9)$$

ここで Δf は $+e$ を持つ氷の胚芽が水蒸気 1 分子をつかまえるのに必要な勵起自由エネルギーである。 $(-e)$ を持つ氷の胚芽の勵起自由エネルギーが零でないかもしれないから、 Δf は $+e$ の氷の胚芽の場合の勵起エネルギーと $-e$ の氷の胚芽の場合のものとの差と云つた方が正確である)。この式を使つて $n=1\sim 10$ として Δf を求めると $(0.9\sim 1.1)\times 10^{-12}$ erg/molecule となつた。この計算には第 1 圖の σ を用いた。

VII. あとがき

1. 核として可能性のありそうなものすなわち電荷なしの氷及び水の胚芽、 $\pm e$ を持つ氷及び水の胚芽、 $\pm 2e$ を持つ氷の胚芽について、核の生成速度を理論的に計算した。そしてそれ等のものが核として働きはじめる臨界膨脹比をしらべた。

2. この計算の結果を實驗と較べることによつて、核は水の胚芽ではなくて氷の胚芽であることがわかつた。又實驗で得られた臨界膨脹比の種々の値を 3 つに分け、電荷なしの氷の胚芽が核となる場合、 $+e$ を持つ胚芽が核となる場合、 $-e$ を持つ胚芽が核となる場合にそれぞれ對應させた (第 6 表 (b) 参照)。

3. 種々の溫度における氷の表面自由エネルギーを計算した (第 8 表, 第 1 圖参照)。

4. $+e$ を持つ氷の胚芽に水蒸気分子 1 分子がくつつくときに必要な勵起自由エネルギーを計算し、約 1.0×10^{-12} erg/molecule なる値を得た。

最後にこの仕事に對して親切に忠告や激勵して下さつた吉田順五教授にお禮を申し上げる。

文 献

- 1) Wilson, C. T. R. 1897 Phil. Trans. 189, 265.
 ———— 1899 On the condensation nuclei produced in gases by the action of Röntgen rays, ultraviolet light and other agents. Phil. Trans., 192, 403.
 ———— 1900 On the comparative efficiency as condensation nuclei of positively and negatively charged ions. Phil. Trans., 193, 289.
- 2) Thomson, J. J. 1898 On the charge of electricity carried by the ions produced by Röntgen rays. Phil. Mag., (5) 46, 528.
- 3) Donnan, F. G. 1902 Condensation of the vapours of organic liquids in presence of dust free air. Phil. Mag., (6) 3, 305.
- 4) Przißram, K. 1906 Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierter Luft. Sitz. Kais. Akad. Wiss. Wien. Math-Nat. Wiss., 115, 33.
- 5) Barkow, E. 1907 Versuche über Entstehung von Nebel bei Wasserdampf und einigen Dämpfen. Ann. Phys., 23, 317.
- 6) Laby, T. H. 1908 The Supersaturation and nuclear condensation of certain organic vapours. Phil. Trans., 208, 445.
- 7) Besson, E. 1912 Sur la condensation de la vapeur d'eau par détente dans une atmosphère de

- gaz carbonique. C. R., 154, 342.
- 8) Strieder, F. 1915 Über den Einfluss der Röntgenstrahlen auf die Kodensaion des Wasserdampfes nach Versuchen von C. Leibfried und W. O. Conrad. Ann. Phys., 46, 987.
 - 9) Andren, L. 1917 Zählung und Messung der komplexen Moleküle einiger Dämpfe nach der neuen Kondensations Theorie. Ann. Phys., 52, 1.
 - 10) Volmer, M. und A. Weber, 1926 Nucleus formation in supersaturated systems (Chem. Abs. より) Z. Phys. Chem., 119, 227.
 - 11) Farkas, L. 1927 Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen. Z. Phys. Chem., 125, 236.
 - 12) Stewart, G. W. and R. M. Morrow, 1927 X ray diffraction in liquids: primary normal alcohols. Phys. Rev., 30, 232.
 - 13) Powell, C. F. 1928 Condensation phenomena at different temperature. Proc. Roy. Soc., 119, 553.
 - 14) Anderson, E. X. und J. A. Froemke, 1929 Keimbildung bei der Kondensation von Dämpfen in nicht ionisierter staubfreier Luft. Z. Phys. Chem., 142, 321.
 - 15) Volmer, M. and H. Flood, 1934 Tröpfchenbildung in Dämpfen. Z. Phys. Chem., 170, 273.
 - 16) Flood, H. 1934 Tröpfchenbildung in übersättigten Äthylalkohol-Wasserdampfgemischen. 170, 286.
 - 17) Becker, R. und W. Döring, 1935 Ann. Phys., 24, 719.
 - 18) Flood, H and L. Tronstad, 1936 Tröpfchenbildung in übersättigtem D₂O-Dampf. Oberfläche-n spannung von D₂O. Z. Phys, Chem., 175, 347.
 - 19) Glosios, T. 1937 Die Keimbildung an Ionen in übersättigten Dämpfen. Kolloid. Z., 80, 269.
 - 20) Loeb, L. B. and A. F. Kip, and A. W. Einarsson, 1938 On the nature of ionic sign preference in C. T. R. Wilson cloud chamber condensation experiments. J. Chem. Phys., 6, 264.
 - 21) Tohmfor, G. und M. Volmer 1938 Die Keimbildung unter dem Einfluß elektrischer Ladungen. Ann. Phys., 33, 109.
- Volmer, M. 1939 "Kinetik der Phasenbildung". Dresden und Leipzig (Theodor Steinkopff) p.p. 121-152.
- 22) Cwilong, B. M. 1947 Sublimation in a Wilson chamber. Proc. Roy. Soc., (A) 190, 137.
 - 23) Fournier d'Albe, E. M. 1948 Nature, 162, 921.
 - 24) Schaefer, V. J. 1949 The formation of ice crystals in the laboratory and the atmospher. Chem. Rev., 44, 291.
 - 25) Brewer A. W. and H. P. Palmer, 1949 Condensation processes at low temperatures and the production of new sublimation nuclei by the splintering of ice. Nature., 164, 312.
 - 26) Turnbull D. and J. C. Fisher, 1949 Rate of nucleation in condensed systems. J. Chem. Phys., 17, 71.
 - 27) Tolman, R. C. 1949 The Effect of droplet size on surface tension. J. Chem. Phys., 17, 333.
 - 28) Oura, H. 1951 On the rate of nucleation of ice. J. Phys. Soc., Jap., 5, 227

Résumé

1. The rate of nucleation n /sec. cc. was calculated theoretically for the various possible nuclei and the expansion ratios at which these nuclei were activated were examined.

2. By these calculations, it become clear that the nuclei are ice embryos rather than water embyos, and the expansion ratios experimentally found were classified into three groups, the author taking the view that there were ice embryos with no charge and those with positive and negative elementary electric charges. {cf. Table 6 (b)}

3. The surface free energy of ice at various temperature was calculated. (cf. Table 9., Fig. 1).

4. The activation free energy necessary for an ice embryo with $+e$ to grasp one molecule of water vapour was calculated. Its value is about 1.0×10^{-12} erg/molecule.