



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	雪の結晶の中の気泡
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu; 黒岩, 大助 他
Citation	低温科学. 物理篇, 24, 81-89
Issue Date	1966-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18036">https://hdl.handle.net/2115/18036</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	24_p81-89.pdf



## 雪の結晶の中の気泡\*

前野紀一・黒岩大助

(低温科学研究所 物理学部門)

(昭和40年9月受理)

### I. 序 論

水の凍結によって氷の結晶が成長する場合、その凍結面前面には、溶存空気の過飽和が生じる。そして、適当な核があると気泡が発生し、氷の中に包含されることを別に報告した<sup>1)</sup>。この論文では、水蒸気の昇華過程で出来た氷、すなわち、雪や霜の結晶の中にも気泡が存在することを報告する。

天然の雪の結晶の中に気泡 (gas enclosure または cavity) があるらしいということについては、二、三の簡単な記述がある<sup>2),3)</sup>。しかし、よく知られているように、天然の雪の結晶は小さく、薄く、しかもその表面には複雑な造形的模様がある。それ故、顕微鏡の観察だけで、結晶内部に含まれている気泡と表面構造とを区別することは難しい。しかしながら、雪の結晶表面の複雑な造形模様のうち、どれが表面構造で、どれが内部構造であるかは、納得のゆく方法で調べておく必要がある。

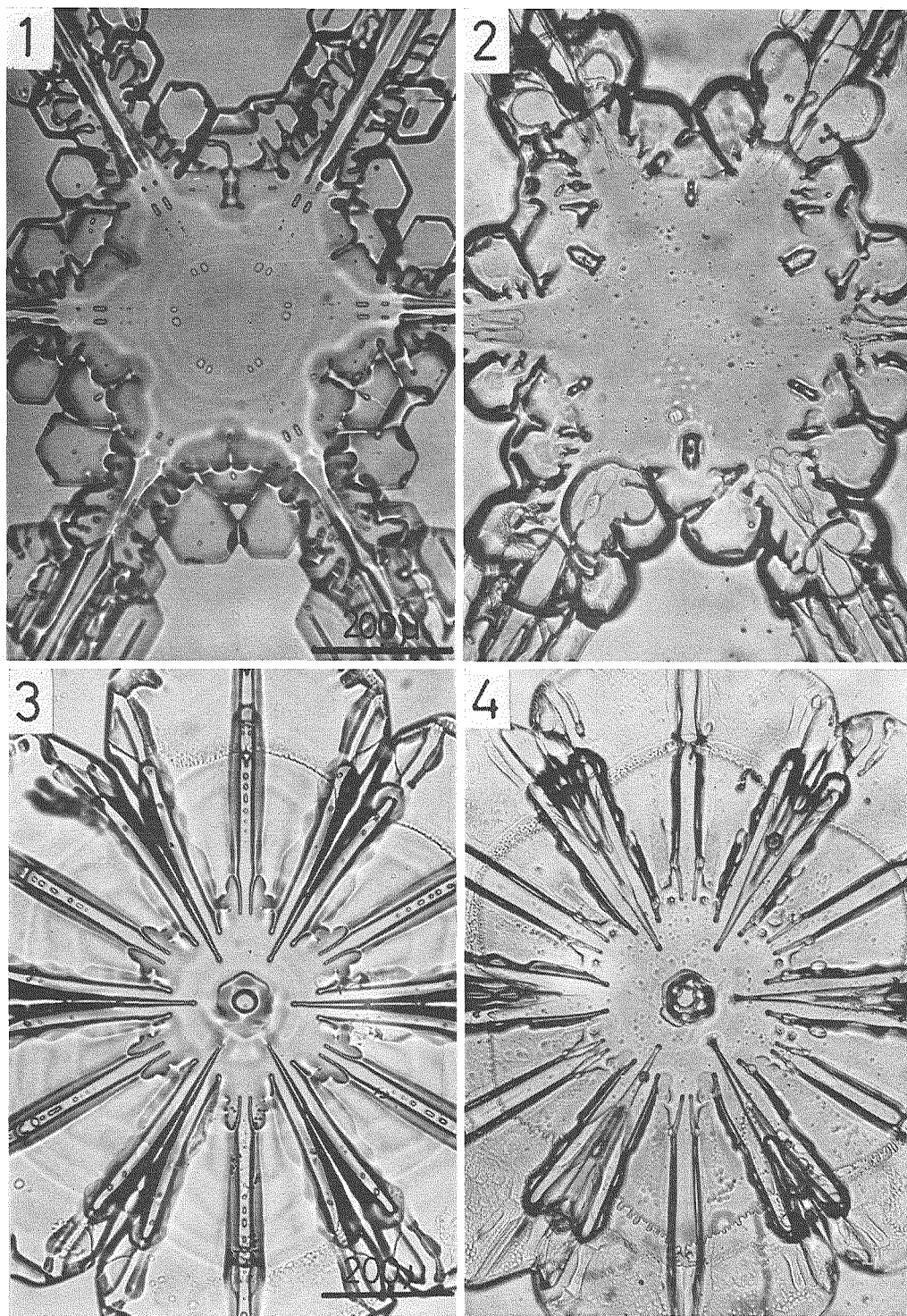
### II. 雪の結晶の中の気泡

雪の結晶の中に気泡が存在することを、はっきりと証明するのに、二、三の方法がある。一つは、雪の結晶のレプリカを作り、そのレプリカ像と元の結晶とを比較する方法で、一つは、雪の結晶を融点近い温度で融かすことなく昇華変形させる方法である。レプリカは雪の結晶の表面構造のみを忠実に記録するので、結晶内部の構造——気泡や気柱——はレプリカに記録されない。また、雪の結晶の複雑な形は、その形が熱力学的に不安定であることを意味する。それ故、雪の結晶を融かさないうちに昇華変形させると、表面構造は速かに消えるが、結晶内部の気泡はあまり変形しないで残るであろう。これが第二の方法である。第三の方法では、雪の結晶をケロシンに浸し、顕微鏡で観察しながら結晶をゆっくり融かしてゆく。もしも、結晶が気泡を含んでいると、気泡は融けた水と分離して浮上するであろう。

#### 1. レプリカ法による観察

0.5~1% のフォルムヴァールの二塩化エチレン溶液は、雪の結晶の形、およびその表面構造を忠実に記録出来るレプリカ液として知られている。第1図の1は、スライドガラスの上に置いた雪の結晶に一滴の1% レプリカ液をかけた直後の写真である。レプリカ液は表面張力の

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第758号



第1図 雪の結晶(左)とそのレプリカ(右)。結晶の副軸方向に配列していた模様は、レプリカに記録されていない

作用によって雪の結晶表面を濡らし、完全に結晶を包んでしまう。溶媒の二塩化エチレンは速かに蒸発するので、結晶はフォルムヴァールの薄膜で被われることになる。低温室で雪の結晶を融かさないように注意して昇華させた後の写真が2である。1に見られるごとく、結晶の副軸  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  の方向に規則正しく配列していた円形または円柱状の模様の列は、まさしく結晶内部に包含されていた気泡の列であって、結晶の表面にあったものではない。もしも表面構造ならば、それらはレプリカ膜に記録されて残る筈である。第1図の3も同じように1%レプリカ液をかけた直後の写真であり、4は結晶の実質部分が完全に昇華した後に残されたレプリカ像である。2の場合と同様に、結晶の副軸上に配列していた円柱状の気泡の列のみが、4では消失している。雪の結晶中心から放射状に走る筋は、表面構造であって気泡ではない。なお、4のレプリカ像に見られる微細な構造は、雪の結晶がレプリカ液によって腐蝕されて出来た腐蝕像である。

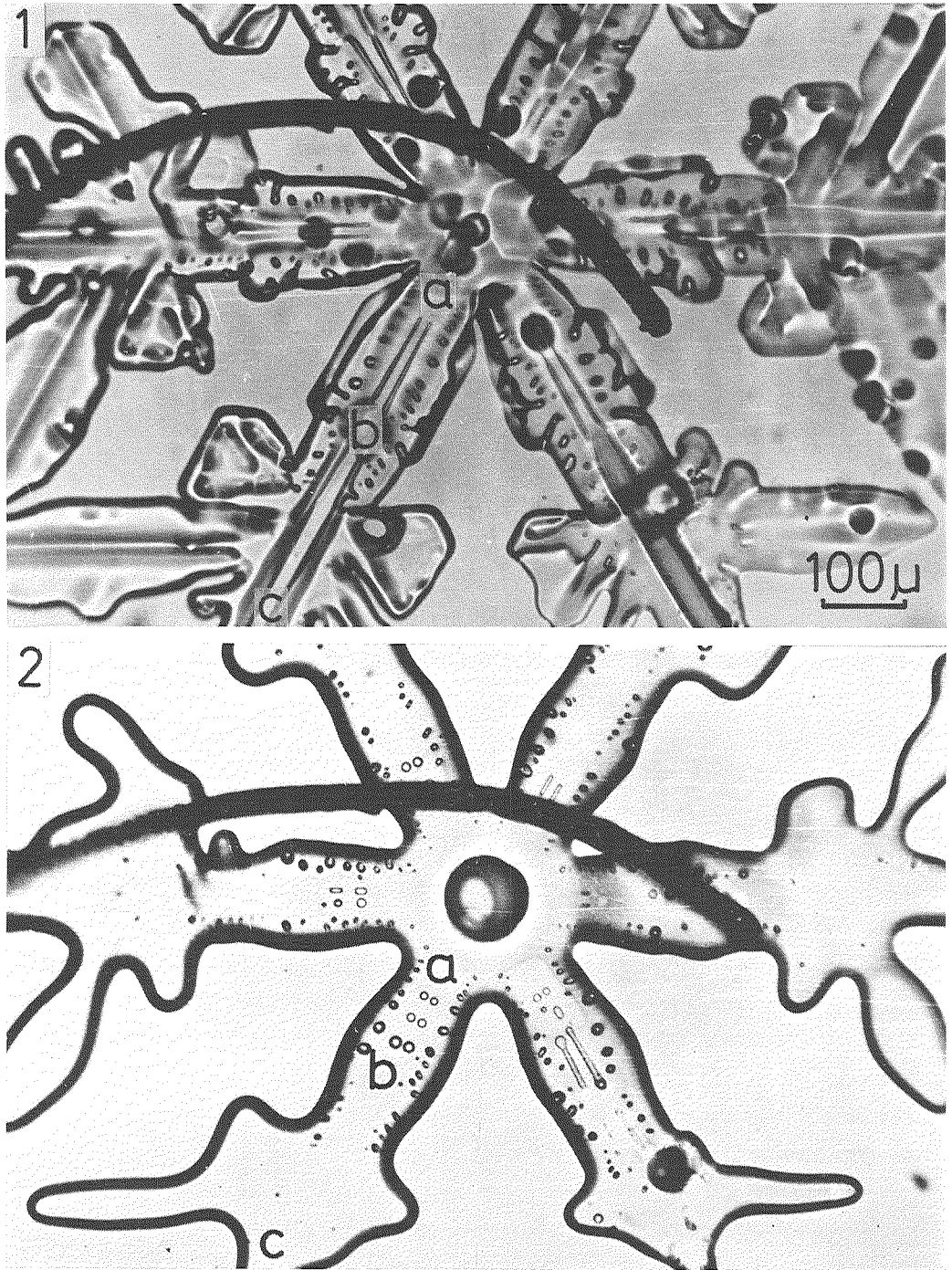
## 2. 昇華変形による気泡の検出

雪の結晶は出来た直後、非常に美しいが大変複雑な構造を持っている。このような表面積の広い構造は、一般に熱力学的には不安定なので、結晶はその表面積を減らして、より安定な丸い形になろうとする。それ故、もしも雪の結晶を水蒸気で飽和した容器に入れ、融かさないように注意して保存すると、複雑な表面構造は消えるが、結晶内部の気泡はほとんど変形しないで残るであろう。

厚さ1mmの真鍮板に直径1cmの孔をあけ、片面に薄いカバーガラスを張り付ける。孔の縁とカバーガラスの間は、空気の漏れることのないように氷で完全にシールする。この孔の中に雪の結晶を入れ、もう一方の面もカバーガラスで蓋をする。蓋を氷で厳重にシールするのはいうまでもない。金属板をスライドガラスの代りに使ったのは、結晶に温度勾配を与えないためである。このようにして雪の結晶を狭い空間に閉じ込め恒温箱の中に入れると、融点下のある温度で、氷についてほぼ完全に飽和した空気の中で、結晶は変態を続けることになる。第2図の1は雪の結晶を $-5^{\circ}\text{C}$ の水蒸気で飽和している空間に閉じ込めた直後の写真である。結晶の一本の枝の、**a-b-c**と印を付けた部分の構造に注目しよう。枝の付け根**a**から2本の平行な溝、または畝が枝の先端まで走っている。これら2本の筋は、一見したところでは、表面構造なのか内部構造なのか区別が付かない。しかし、 $-5^{\circ}\text{C}$ で15時間30分放置した後の写真2と比べてみると、**a-b**間の2本の筋は分裂して6個の円となって残っているが、**b-c**間の2本の筋は消滅している。このことから、**a-b**間の2本の筋は結晶内部に包含されていた「気柱」であり、**b-c**間の筋は「表面構造」であったことがわかる。

## 3. ケロシンの中での融解による観察

雪の結晶の中の気泡の存在を手取り早く確かめるには、結晶をケロシンの中でゆっくり融かし、その融解の過程を顕微鏡で観察すればよい。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 含有の $\text{SnO}_2$ を蒸着したスライドガラスの上に、窪みのある別のスライドガラスを置く、窪みの中にケロシンを入れ、その中に観察する雪の結晶を、空気を連れこまないように注意してからカバーガラスで蓋をする。空気が紛れこんでいないかどうかを、念のため顕微鏡で十分検査する。蒸着膜に約10mAの交



第2図 雪の結晶の昇華変形。1は $-5^{\circ}\text{C}$ で水飽和の空間に閉じ込められた直後、2はその15時間30分後の写真である。中央の曲った1本の筋は、結晶に付着したガーゼの繊維である

流電流を流して暖めると、雪の結晶は周辺からゆっくり融け始める。結晶の枝の部分にある筋状の模様や他の部分の円柱状の模様などを注意して見ていると、それらは雪の結晶が融けて液体になる瞬間、球状の気泡となり、融けて出来た水とケロシンとの界面を水平方向にフラフラ移動してゆくのが見えた。比較的大きい気泡は、浮力で界面を抜けて上方へ浮び上った。

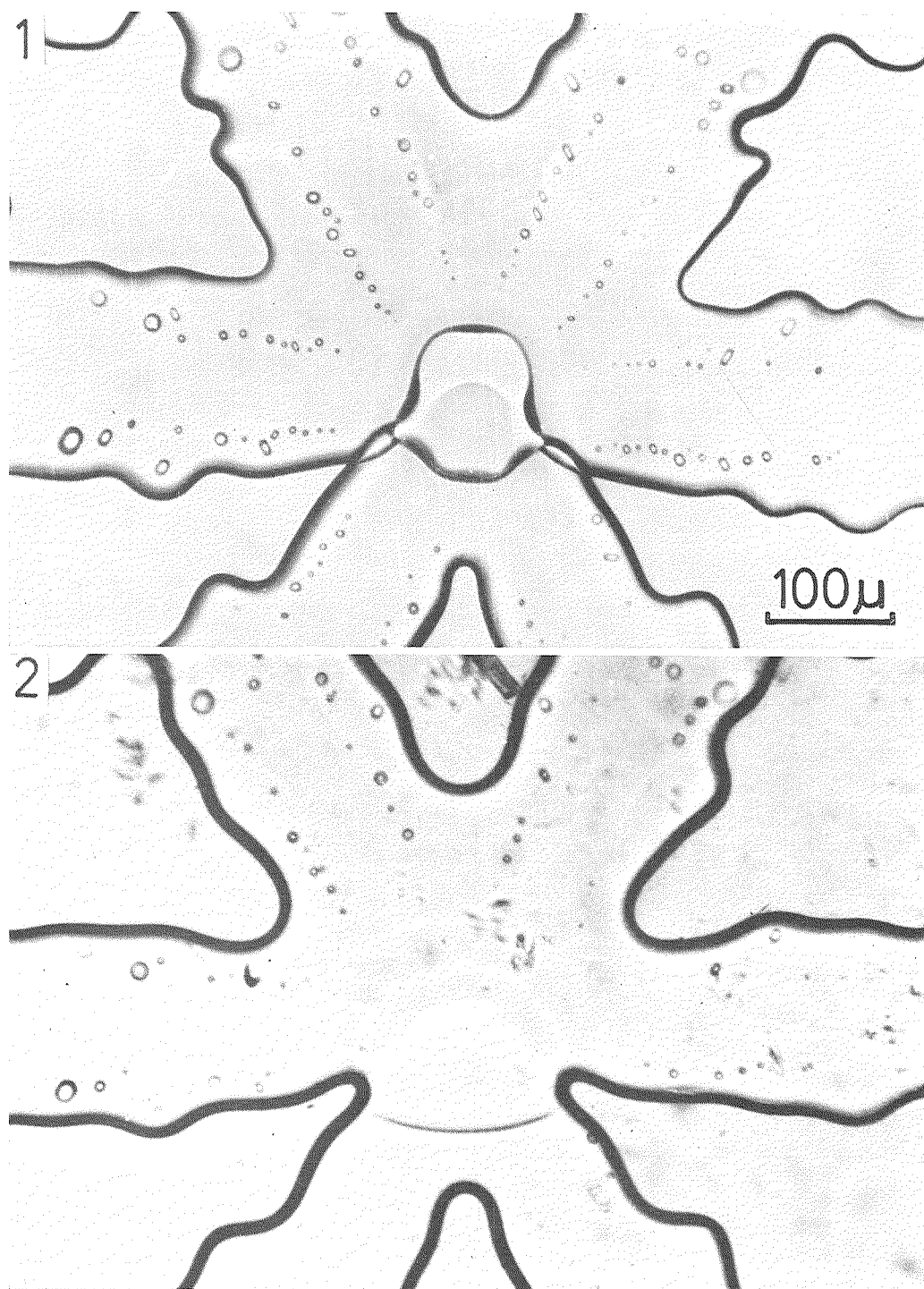
この簡単な観察からも、雪の結晶の構造に見られる筋状の模様のある部分と円柱状の模様は、気体で満たされた気泡であることに疑いない。多分、この気泡の中には、雪の結晶が出来つつあった上空の空気が、その場所の低い圧力のまま閉じこめられているものと想像される。分離された気泡のなかには、浮び上る途中顕微鏡の視野の中で消滅するものがあった。分離された気泡は非常に小さいので、これらは雪の結晶が融けて出来た水の中か、ケロシンの中に再び溶けこんだのであろう。

ところで、雪の結晶全体を完全に融かしてみると、水とケロシンとの界面、あるいはその上のカバーガラスの下面に、大抵の場合直径数ミクロンあるいは1ミクロン以下の気泡が多数見出された。また、外見上気泡やクラックを全く含んでいない、水の凍結で出来た氷や、完全に透明なアラスカの氷河の氷の一片を同じ装置で融かしてみると、やはり非常に細かい気泡が遊離してくるのが観測された。従って、氷の中には巨視的な気泡が含まれていなくとも、結晶格子の中に分散、または溶解した形で、かなり多量の気体が含まれているか、あるいは結晶の表面にかなり多量の空気が吸着されているように思われる。事実、氷河から採集された透明で光学的に完全に近い単結晶の中にも、化学分析の結果かなりの気体の含まれていることが知られている<sup>4)</sup>。

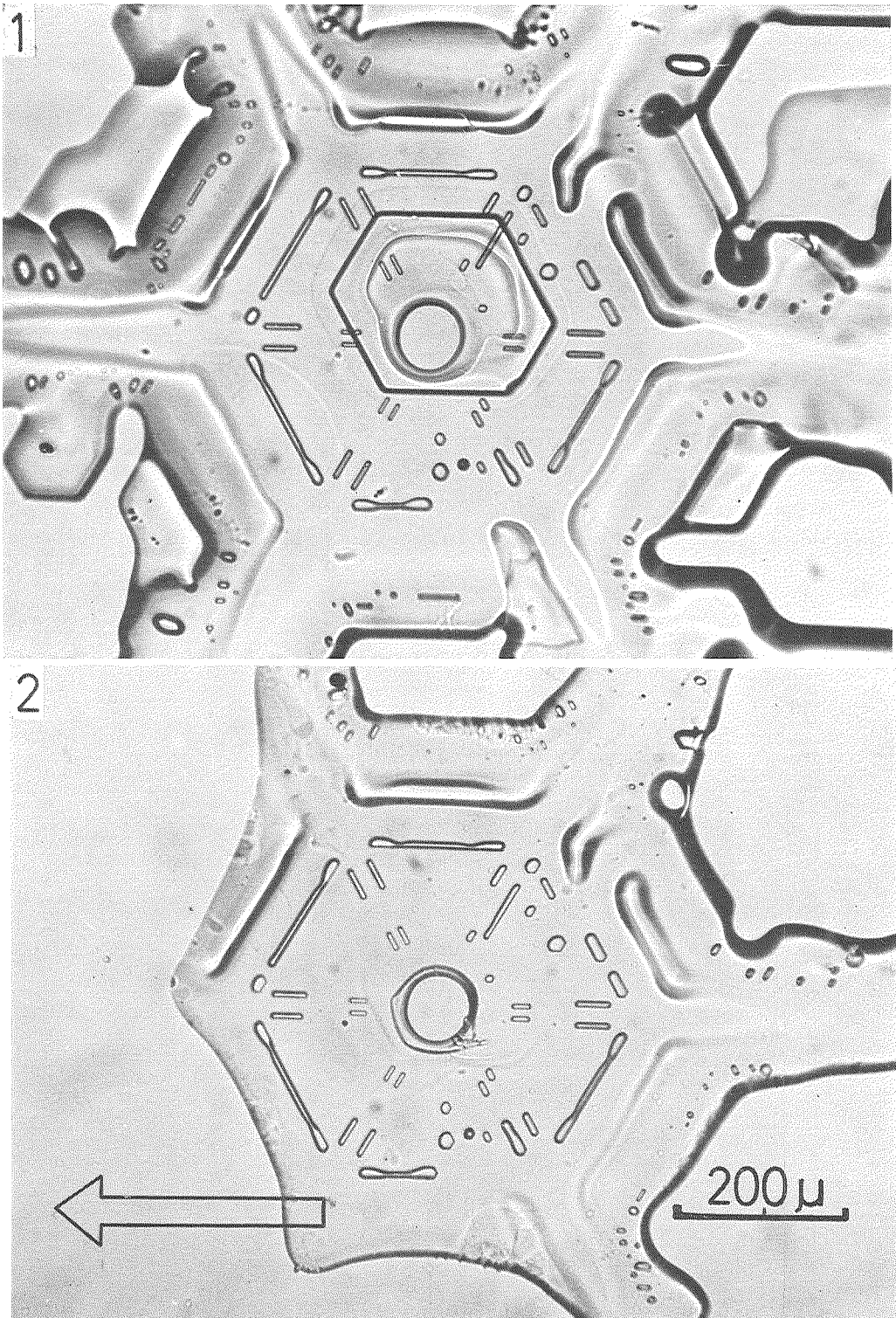
### III. ケロシンに浸した雪の結晶の中の気泡の変態

IIの2に示した実験では、雪の結晶は水蒸気で飽和した空間に閉じこめられていた。結晶の周りの空気が水蒸気で飽和していても、結晶の表面では水分子の移動、交換があり結晶の変態速度も大きい。このために、もしも結晶の周辺や枝の尖った部分の直下に気泡が包含されていたとすると、それらは変態中に結晶の外に出て消失してしまう恐れがある。また、結晶の内部に含まれている気泡の挙動を詳しく調べるためには、気相を通しての水蒸気の交換をなくし長時間をかけて観察する必要があるので、氷を溶かさないうケロシンの中に雪の結晶を浸して、ゆっくり変態させてみた。

第3図の1は結晶を $-5^{\circ}\text{C}$ のケロシンに漬けて、56時間30分放置した後の写真である。既に、複雑な構造は消えて表面はかなり滑らかになっている。結晶の中には気泡が包含されていて副軸方向に並んでいるのが見える。ところが、447時間経った後の写真2では、気泡は全体として丸みをおび、1の段階で結晶の中に包含されていた1~2ミクロンの微細な気泡は消失してしまったのである。小さな気泡の周りの結晶格子の中には、その曲率に比例して高い濃度の空孔(vacancy)が存在すると仮定すると、これらの空孔は曲率の小さい表面に向って拡散し、そのあとが氷の実質によって置き換えられるという過程で、小さな気泡が消失したと考えることが出来るし、また、空孔を媒介として気泡がゆっくりと結晶格子中にとけこんだとしても解



第3図 ケロシンに浸した雪の結晶の中の気泡の変態。1は $-5^{\circ}\text{C}$ のケロシンに56時間30分、2は447時間保存した雪の結晶である



第4図 温度勾配を与えられた雪の結晶の中の気泡の変態。1の雪結晶が $-6^{\circ}\text{C}$ で不均一に昇華したため、約10分後の2の状態、結晶の中には矢印の方向に温度勾配が生じている

積できる。しかし、氷の結晶の中での空孔の存在とその挙動については、まだよく解っていないから、詳しいことは将来の研究に待たねばならない。

#### IV. 温度勾配を与えられた雪の結晶の中の気泡の熱的変態

中谷<sup>5)</sup>は氷の単結晶の中に内部融解で生じるチンダル像の研究中、その不均一な再凍結によって氷の中に残された空像 (vapor figure) の形が、わずかな温度勾配によって変化することに注意した。すなわち、空像を氷の  $c$  軸に垂直な弱い温度勾配を持つ場に置くと、空像の温度の高い方の縁から蒸発が起り、低い方の縁に凝結が起る。空像は、もともと氷の底面にあるので、顕微鏡で調べてみると蒸発の起っている縁には六角形の結晶面があらわれるが、反対側の凝結の起っている縁は丸みをおびていて結晶面はあらわれない。このことから逆に、氷の底面にある空像の縁の一部に結晶面が見え、これと相対する縁が丸みをおびていたとすれば、結晶面の見える方から丸みの見える方向に温度勾配が存在していたことになる。

雪の結晶の中に含まれている気泡が、このような温度勾配の中でどのような変態を示すかは、一応調べておく必要がある。第4図は、不均一な昇華の起っている雪の結晶の中に包含されている気泡の変態を示す写真である。写真1から2に向って時間が経つと共に、雪の結晶の左側が右側に比べてはるかに速い速度で昇華している。従って、この雪の結晶の温度は、左側がより多くの潜熱を放出して低く、右側は高い。すなわち、この結晶全体には矢印で示すような、 $c$  軸に垂直な温度勾配が生じている筈である。中に含まれている気泡を注意して見ると、気泡の温度の高い側には明瞭な六角形の結晶面が見えるが、温度の低い側には見えない。雪の結晶に含まれている気泡は、内部融解の結果出来る空像とは異なって、空気を含んでいると考えられる。しかし、この場合にも水蒸気しか含まれていない空像の熱的変態と同じような現象が観測されたのである。

#### V. 結 論

雪の結晶の構造は複雑なので、外見上の知見のみから気泡の存在を指摘することは困難である。しかし、いくつかの方法により、どの模様が表面構造でどの部分が気泡であるかを、はっきりと区別することが出来た。これらの気泡は主に副軸  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方向に配列している。

雪の結晶の中に気泡が包含される機構は、水の中で氷が成長する時、気泡が凍結面で捕捉される機構とは根本的に違っているであろう。現在の段階では、その詳細な過程を解明することは出来なかったが、多分、雪や霜の結晶がいわゆる骸晶 (skeleton) となって空洞を含む過程と似ているであろう。なぜなら、天然の雪の結晶の大部分は、中谷ダイヤグラムの示すように、かなり高い過飽和領域で速い速度で成長しているから、その場所の空気を気泡として結晶の中に取りこむ可能性が大きいであろう。過飽和度が大きい時底面での成長は副軸  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方向の方が、これに垂直な  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  方向よりも速いから、気泡は主にこの方向に分布するものと思われる。しかし、広幅六花型や扇形型の結晶が成長する時、相隣る2つの扇形枝の間には溝が挟まれ、その後の成長によってこの溝が結晶の中に気柱または気泡の列となって包含されてしま

うことがある。この場合、これらは  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  方向に配列した気泡として見出されるであろう。実際、そのような例はいくつか観測された。

蒸発が起らないように雪の結晶を狭い空間に密封してその変態を観察したところ、結晶の中に包含されていた細長い気柱がいくつかの気泡に分裂したり、微小な気泡が長時間の後、消滅したりするのが見られた。これらは氷の結晶格子の中に空孔の存在とその拡散を仮定することによって説明されるであろう。

また、たまたまケロシンに浸した雪の結晶の融解過程を観察中、気泡を含んでいない無垢の部分の融けると突然非常に細かい気泡の発生するのが見られた。これは氷の結晶の中に格子間不純物として含まれていた気体、または表面に吸着されていた気体が、融解と同時に気泡化したものと推定される。

この研究のための費用の一部は、昭和39年度文部省科学研究助成金によって支払われた。

## 文 献

- 1) 前野紀一 1966 水氷界面における気泡の発生と捕捉. 低温科学, 物理篇, **24**, 91-109.
- 2) Bentley, W. A. and Humphreys, W. J. 1931 Snow Crystals. McGraw-Hill Book Company, Inc. (Reprint 1962 Dover Publication, Inc.).
- 3) Chalmers, B. 1959 How water freezes. *Sci. Am.*, **200**, No. 2, 114-122.
- 4) Scholander, P. F., Flagg, W., Hock, R. J. and Irving, L. 1953 Studies on the physiology of frozen plants and animals in Arctic. *J. Cell. Comp. Physiol.*, **42**, Suppl. **1**, 40 pp.
- 5) Nakaya, U. 1956 Properties of single crystals of ice, revealed by internal melting. *SIPRE Res. Rep.* **13**, 1-80.

## Summary

The surfaces of natural snow crystals are so complicated that it has been difficult to discern between their surface and internal structures. The existence of gas enclosures in natural snow crystals was proved clearly by the following three methods. 1) Replicas of snow crystals were produced in order to record their surface structures. The recordings were confined to surface structures only. The internal structures such as gas enclosures vanished after the complete evaporation of water molecules through the replica film (Fig. 1-2 and 4). 2) Next snow crystals were allowed to sublime in an atmosphere almost saturated with water vapor. Their surface structures vanished but the gas enclosures remained at their original locations in the snow crystals (Fig. 2). 3) When a snow crystal was melted in kerosene, gas enclosures were separated from the melt and floated up through the kerosene.

Several interesting phenomena were observed. The gas enclosures in snow crystals are usually oriented in  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  directions. Some of the long and hairlike gas enclosures split into spheres in an isothermal condition (Fig. 2) and vanished after twenty days or so (Fig. 3). When a thermal gradient was applied to a snow crystal by heterogeneous sublimation, the gas enclosures were modified in shape showing crystal faces on their warmer sides and rounded faces on their colder sides (Fig. 4). This phenomenon is similar to that of vapor figures produced by internal melting in ice.