

氷晶の研究(Ⅲ)

レプリカ溶液についての2, 3の注意

小林 禎 作

I. ま え が き

V. J. Schaefer⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ が降雪のレプリカを作るための極めて手軽な方法を案出して以来、この方法は我が国においても、実験室内あるいは野外の実験に広く使われてきている。とりわけ降雪又は人工氷晶の、形(大きさ)と数とに関する統計的な取扱いのためには、この方法はなくてはならぬものであろう。⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ 又レプリカは、その薄い膜を通して水を昇華させた後にもなお氷晶核はそのままに残しているから、これは電子顕微鏡による氷晶核の観測にも直ちに役立てることが可能である。⁽⁷⁾⁽⁸⁾

レプリカ法とは、一口にいって次のようなものである。まず目的とする氷の結晶を、適当な溶剤に溶かした薄い合成樹脂溶液で包む。溶液は勿論0°C以下に保たねばならない。溶剤を蒸発させた後には薄いプラスチックの膜が氷のこまかい表面の構造そのままに残るから、更に中の氷をゆっくりと昇華させれば、そこにはプラスチック製の“ぬけがら”が出来るわけである。このレプリカは出来上ってしまつてからは、勿論融けたり変形したりする心配はないから、後からゆっくり温い室内で顕微鏡によって詳しく調べればよいのである。

2塩化エチレン100部に対し1~3部の polyvinyl formal (Formvar) を溶かした溶液は、Schaefer によって提唱されたものであるが、雪片・霜・その他微細な氷晶のレプリカを作るためのすぐれたものである。四手井氏⁽⁹⁾ は又 Methalack* を用いて雪のレプリカを作つたが、筆者も-10~-20°Cの間でこれを窓霜の観測に用いて好結果を得ている。

レプリカ法は今日まで多くの人々によって広い範囲に用いられているにかかわらず、それが忠実にもとの形を再現しているかどうかということについては、未だ厳密な批判はほとんど行われていないようである。昨年実験気象の国際コロキウム(Zurich, 4~6, October 1954)において、山本義一氏のなされた cubic ice crystal に関する報告に対し、それが六角柱の1側面がレプリカとして残されたのではないかとの批判がなされたように、レプリカ法そのものに対して今一度注意を喚起することも必要と思われる。

筆者は低温室において観察された興味ある現象にもとずいて、自明ではあるがとすれば忘れがちなレプリカ法に対する必要な2, 3の注意について述べようと思う。

II. レプリカ溶液中に現れる雪片状結晶について

1954年1月、旭川の人工降雪実験においては、過冷却した蒸発霧に対して地上の沃化銀発生装置から種播きがなされた。降つて来た氷晶は風下方向に適当に配置された観測員により、10分ごとに Formvar 溶液を塗ったガラス板上に受け取められ、そのままレプリカとして残された。このようにして得られた沢山のレプリカは後から顕微鏡写真に撮られて、結晶形と降雪数とが詳しく調べられた。

写真1はこのレプリカの顕微鏡写真の例であるが、もとの氷晶の精緻な構造を充分よく再現していると思われる。従つて最良の条件のもつて作られたレプリカについては、その原形に対する忠実度に疑問の余地はないようである。

実験期間中気温は-16°Cから-31°Cの間で経過したが、寒さの厳しい朝には Formvar 溶液の中にモヤモヤしたゲル状沈澱がしばしば見られ、これは溶媒の蒸発後にも繊維状の残滓としてガラス板上に残つた。この現象は Formvar 溶液が温度の低下すると共にシネリシスを起したものと考えられる。写真2は、スライドガラス上の繊維状残滓を示すが、この残滓が氷晶のレプリカをひどく汚損しているものもある。

その後筆者は低温室内に放置した溶液について甚だ興味ある現象に遭遇した。すなわち

(i) 0.5%の Formvar 溶液(約300cc)を瓶に入れて密栓し-20°Cの低温室内に数日間放置した所、その表面近くに雪片(spacial hexagonal)と全く同様な結晶が多数浮んでいるのが観察された。その溶液を更に-30°C近くまで冷すと、底の方に前述のゲル状沈澱が現れてきた。この雪片状結晶は溶液ぐるみそつとシャーレーに移され顕微鏡写真にとられた。(写真3)

Polyvinyl formal については、Schaefer の用いた、Formvar 15-95 (Shawinigan Prod. Corp. Shawi-

* メタクリリック酸樹脂液(藤化成株式会社)

nigan Falls, Ontario, Canada) を入手する機会を得なかつたので、筆者は東北大学地球物理学教室及び塩沢町雪実験所荏田氏より寄贈されたものと関東化学 Co. より入手のものについて試験を行った。これらの中で荏田氏より贈られたものが、雪や氷晶のレプリカ作製のためには最もよい結果を与えた。又これらの間には二塩化エチレンに対する溶解、膨潤の仕方、粘性等の上にかかなりの相違が認められ、これは製造過程の上の違い、すなわち重合度、不純度等によるものであろうが、低温度において雪片状結晶が現れるという点では全く同じであった。

(ii) これらの結晶を含む少量の溶液を静にスライド上に流すと、溶媒の蒸発後に結晶のレプリカが残った。

(iii) 結晶の現れる温度を決めるため、常温で濾過した 0.5% の Formvar 溶液を低温室に移し顕微鏡下のシャーレーに入れた。天井の冷却管から霜の破片がとびこんでくるのを防ぐため、二枚のスライドをきれいなガーゼで拭ってシャーレーの蓋とした。観察中液温は細い熱電対と反照ガルバーを用いて測定された。

蓋をするや否や、ガラスの上には一様に“霜”が現れてきた。写真4はこのガラス上の“霜”が針状結晶に属することを示している。この時溶液の中にも同じ様な結晶が沢山浮遊しているのが認められた。液温は -16°C $\sim -20^{\circ}\text{C}$ 、ガラスの温度はほぼ室温に等しく、すなわち -22°C 位であったと思われる。引続いてガラスは新しいものと取換えられたが、今度は液温がやや低い (-21°C) だけであつたにかかわらず、意外なことに、星状、角柱状の結晶が観察された。(文献(6)参照のこと)

(iv) この霜の付着しているスライドガラスはシャーレーに入れて翌日まで置いた上、常温の室内で顕微鏡によって調べた所、この霜は原形そのままにレプリカとして保存されていることがわかつた。この事実は上の敘述通りのものとすれば極めて不可解なことであるが、これは使用されたスライドガラスがあらかじめ Formvar の薄膜で被われていたことを確かめることによってうまく諒解がつく。すなわちガラス面に霜が付き始めると同時に二塩化エチレンの蒸気もそこに凝結して薄い液膜をなし(二塩化エチレンの融点は -35°C であるから)、Formvar を溶かしながら霜の全表面をすっかり包んでしまうものと考えられる。

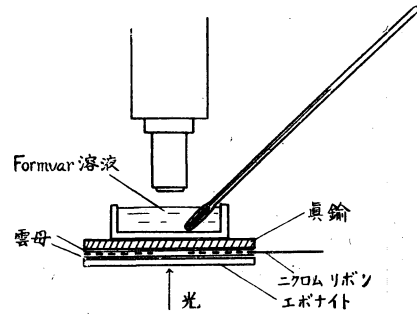
それはそれとしてこの様にして霜のレプリカが作られるということは、レプリカ作製上大へん興味深く且実効的な効用をもつものと考えられる。(IV, (3)を参照のこと)

(v) 二塩化エチレンを半分程容れた瓶(全容50cc)を低温室(-25°C)に移し周囲から冷やして行く。二塩化エチレンと器壁の上部との間には、ある温度差が存在するから、しばらくすると瓶の口近くの内壁には、点々と

“spiral hoar” がやはり凝結した二塩化エチレンの液層に包まれて現れてくる。これは Formvar 溶液を入れた瓶についても全く同様のことが観察される。

III. 結晶状物質をきめるための手続

これまで述べてきた観察事実から、Formvar 溶液中に現れた雪片状あるいは雪状の結晶は、二塩化エチレン中に不純物として含まれていた水が析出してきて凍ったものに外ならぬことが予想される。そこでまずこれらの結晶が果して氷の結晶そのものであるか否かを確かめることが問題である。この見地から筆者は次のような二、三の試みを行った。



第1図

a) 融点の測定 -22°C に保たれた 1% Formvar 溶液の中には表面近くに多数の微結晶と、底の方にはゲル状の沈澱とが観察された。ここで二塩化エチレンの比重が 1.25 ($20^{\circ}\sim 4^{\circ}\text{C}$) であることから、表面近くの微結晶の比重は 1.25 より小さいこと、すなわち氷のそれに近いことがいえる。これらの結晶は一見樹枝に似ているが通常の樹枝構造とはかなりの相違が認められた。一例として写真5を示す。

結晶の融点を測るための加熱装置としては、第1図に見られるようにアイロンヒーターを利用しスリダックで調整されるものである。

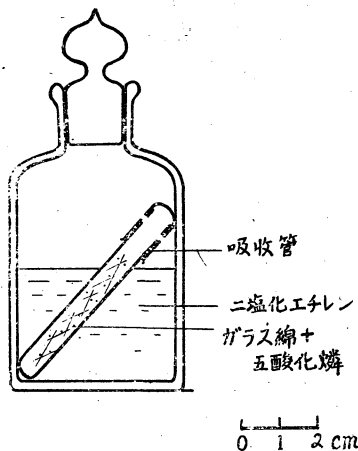
底の方から加熱されるにつれて、表面近くの結晶はシャーレー内の対流によってゆっくりと動き廻り、やがて器壁の方にくつつきがちである。器壁に付着した適当な結晶を顕微鏡の視野内に捕えたら、液温 (T_s) を細い温度計によって測りながらこれらの結晶の瘠せ細って行く過程を追った。加熱をはじめて約10分、細くなった樹枝はみるみる融けて幾つかの小さな水滴となった。その時の温度計の示度は -2.4°C であつた。別の実験例においてスライド上につまみ出された結晶の集りについて融点を細い熱電対で測つたが、 $+1.1^{\circ}\text{C}$ であつた。(写真6) これらの実験の精度からいって、以上の値は恐らく氷の融点を示すものと考えてよいであろう。

b) 五酸化燐による吸収試験 明らかに見られるような微小な結晶を多数浮べているシャーレー内の溶液に、

少量の五酸化リンを投入しておく。18時間後溶液中には全然結晶は見当らず、僅かばかりのゲル状沈澱と赤褐色に変わった五酸化リンの塊が残っているだけであった。これは勿論観察された結晶が水の凍結したものであることを更に確めたものである。

このような溶液中では、水分子の拡散速度は小さいから五酸化リンの水に対する反応も遅く、従って反応熱の発生に伴う液温 T_s の上昇はほとんど影響がないと思われる。たとえ液温上昇による結晶の消失が起ったとしても事情は全く同じであって、熱の発生自体が水と五酸化リンとの反応を示すものだからである。

c) 二塩化エチレン及び polyvinyl formal に含まれる水分の測定 次に析出してきた氷が二塩化エチレンに起因するものか、Formvar によるものかを決めることが望ましいと考えられるので、まず二塩化エチレン内の水の含有量を調べた。二塩化エチレンは常温で約 0.5% の水を溶かし得るので、市販の製品ではなおかなりの水を含んでいるものと思われる。



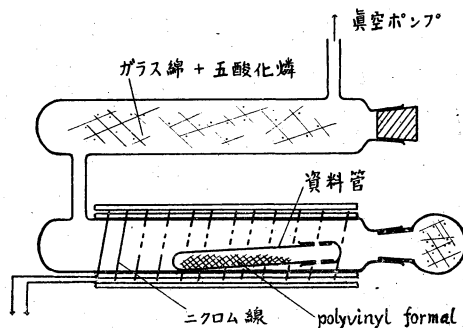
第2図

五酸化リンを入れた小さな吸収管を作り、第2図のように二塩化エチレンの瓶中に斜に入れ、充分の時日をおいて液内の水分を完全に吸収させる。吸収管の重量増加をみると結果は第1表のとおりであった。

第1表

資料番号	含水量 (8日間の乾 ける吸収管の増量)	二塩化エチ レンの重量	含水率 (%)
1	34 mg	30 g	0.11
2	70 mg	30 g	0.23
3	29 mg	30 g	0.097

今溶液中の結晶が溶液の冷却に伴う溶解度の低下のために析出してきた水の凍ったものとするなら、これらの結晶の重量は第1表に示された含水量の更に数%位のものであろう。実際に観察された結晶の量はこの値と、order についてよく一致していると思われる。



第3図

一方 polyvinyl formal も他の高分子化合物と同様に幾らかの水を吸着水あるいは吸蔵水といった形で含んでいることが懸念される。polyvinyl formal から水を追出すためにその少量を取って小さな資料管に入れ、これを第3図のような五酸化リン入りの真空乾燥器に納めて約 70°C で充分乾燥してみた。乾燥前後の資料管の重量減少を調べたところ結果は第2表のとおりであった。

第2表

資料管番号	polyvinyl formal	重量の減少
1	0.1437 g	0.0000 g
2	0.1301 g	0.0004 g
3	0.1256 g	-0.0001 g

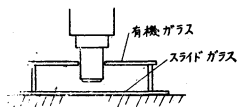
かくして polyvinyl formal に含まれる水は無視される位に少ないものであることがいえる。若しそうでないにしても、この結果は polyvinyl formal から水を追出すことが実際には不可能であることを示している。

d) 脱水処理をした Formvar 溶液との比較 60g の二塩化エチレンと 0.5g の polyvinyl formal とをいずれも前述の方法で脱水処理した後瓶に入れて密栓し、約 70°C に加熱溶解せしめる。かくして得られる透明な溶液を資料Aとする。別に脱水処理をしないAと同濃度の(0.84%)溶液を用意し、これを資料Bとする。

これら二つの資料は -22°C の部屋に入れた。16時間後資料Aには何の変化も起っていないが、Bの中には多くの綿状の氷の結晶が浮いているのが認められた。更に両者を -31°C の低温室内に移し5時間放置したけれども、Aの中には氷の結晶は全く見られず、ただほんの僅か乳白色に濁ったかに見えただけであった。

かくて Formvar 溶液中の結晶は氷の結晶以外の何者でもないことが再び確かめられ、それと同時にレプリカ液を準備する上に五酸化リンによる脱水が不可欠のものであることがわかる。

氷の結晶を浮べている溶液(資料B)の一滴をスライド上に落とすと、あるいはその結晶を直接細いピンセットでつまみ上げるかして、その結晶形を第4図のような装置を使って顕微鏡写真にとった。溶液のような高分子溶液の中での氷の結晶の成長は、それ自体又極めて興味



第4図

も 0.84 % の Formvar 溶液について得られたものである。

(1) 平面樹枝状

a) 八花：多くの小枝をつけた八本の枝が中心から放射状に伸びているもの。これの変形としては、一つの枝を欠いたものも又しばしば観測された。(写真7) 対称的に二つの枝を欠いたものもこの型に属するものであろう。(写真8)

b) 十字花：写真8はこの型のみごとな一例を示すものである。

c) 六花：雪の結晶にみられる普通の六花であるが Formvar 溶液の中ではむしろ稀な例に属する。(写真8)

(2) 立体樹枝状 この型は樹枝状の枝が中心から立体的に放射しているもので、最もしばしば見られるものである。写真9はこれらの結晶とその集りとを示す。

(3) 孤立した樹枝状 その枝からは更に沢山の小枝が垂直にあらゆる方向に伸びている。

(4) “ひげ状” 樹枝状結晶の尖端その他から、溶液の中へ向って異常に伸び出た“ひげ”が複雑に入り組んでいる。(写真9) この“ひげ”の尖端は時として丸く捲いており、又根本の方の太い部分では小さな枝の生えているのが普通である。(写真11)

(5) 六角柱状 微細な六角柱もまた他の結晶の中に散らばっているのがみられる。(写真12)

(6) 針状 この種の結晶はごく稀にしかみられなかった。

IV. 微量の水を溶かし得る有機溶剤中における

氷の結晶の生成

二塩化エチレンは 20°C で 0.5 % の水を溶解し得るから、市販のものは“extra pure”と呼ばれるものでもなお不純物として水を含んでいる。これを冷やして行く場合、水に対する溶解度は減少するであろうからやがて飽和に達し、しかもこの飽和の温度が氷点よりも十分に低い時には、過飽和分の水は自発的に結晶化することが予想される。我々の実験においてはこの結晶化は -10°C から -20°C の間で起ったが、最初を含む水の量が少なければ少い程自発結晶化の起る温度は低いであろう。同様な現象は何も二塩化エチレンに限らず、微量の水を溶解し得るものなら、他の有機溶剤について予想される。

今度は逆に、こういう溶剤中に浮いている氷の結晶を

ゆっくりと温めるなら、それらは水分子の溶剤中への拡散によって“昇華”してゆく。ところが若しもその温度を 0°C まで急激に高めると、それらは溶剤中へ拡散して行くだけの充分な時間がないので、融解して球状の水滴となるであろう。

(1) 二塩化エチレン中に現れる氷の結晶 低温室に放置された二塩化エチレン中には無数の微細な結晶が現れるが、これを静にシャーレーに移し顕微鏡で観察する。

表面近くに浮遊する結晶は互にくっつき合い、あるいは器壁へ付着する傾向があるが、これは強い顕微鏡光源による液温の上昇に原因するものであろう。24°C で観察された針状結晶は、-20°C の Formvar 溶液中にみられたものと同じである。又 -16°C で細い繊維状構造の集りが得られたが Formvar 溶液中でみられる様な雪片状結晶は、二塩化エチレンについては今の所まだ得られていない。

(2) 二塩化エチレンの存在のもとにおいて作られる霜の結晶 二塩化エチレンを容れたシャーレーをあらかじめ -32°C の室温に冷やした清浄なガラスで蓋をするとそこには直ちに沢山の霜の結晶が点点と無数の微細な液滴を伴って現れてくる。この微細な液滴は疑いもなく二塩化エチレン蒸気の凝結によるものである。

二塩化エチレンの蒸気と共存する場合霜の結晶形が著しい変形をこうむるであろうことは、中谷氏⁽¹²⁾ がアルコールの蒸気の影響のもとで窓霜の成長について行った観察から当然予期されることである。事実この実験を通じて観察された結晶形はすこぶる奇妙なもので、いわば“翼を上げた鳥”といった様なものか、あるいは、角柱状結晶又は“脊椎状”結晶からなる不規則な集りかである。“鳥状”のものもやはり角柱状結晶の不規則な集合であることはおもしろい。

スライドガラスを裏返すと、凝結していた二塩化エチレンの滴はすぐに消えてしまつて後に霜の結晶だけが残る。液滴が完全に蒸発したら、0.5°C/sec の割合で加熱しながら、その融解する過程を顕微鏡で調べ、一方融解する温度を熱電対で測つた。

(3) 二塩化エチレンと共存しながら polyvinyl formal の上に作られる霜の結晶 (新しいレプリカの方法について) polyvinyl formal の薄い膜をあらかじめ coating したスライドガラスを被膜を下向きにして二塩化エチレンの上にかぶせ同時に清浄なガラスを並べた。前に述べたと同じ様にして得られた霜の結晶は写真に示されるが、被膜上の霜で清浄なガラスの上にも見られる。

二塩化エチレンがすっかり蒸発してしまつてから、二枚のスライドは塩化カルシウム入りのデシケーターに入れ約24時間そのままに置いた。すると polyvinyl formal の上にできた霜は完全なレプリカとなつて残り、一方清浄なガラスの上には何物も認められなかった。

前節 I, (iv) で述べた新しいレプリカの方法についての可能性はこれではっきり認められたわけである。つまりこの方法によれば、ガラスの表面にあらかじめ薄い Formvar の膜を作ってこの上に水晶又は小さな雪片を受けた後、それを二塩化エチレンの蒸気で充たされた小さな箱の中に入れておきさえすればよいのであって、特に微細な水晶のレプリカ作製に適したものと思われる。この時二塩化エチレンの蒸気が 0°C 以下に保たれねばならぬことはいうまでもない。二塩化エチレンの蒸気はすぐに薄い被膜の上に凝結して Formvar を溶かし、氷の表面をきわめて忠実に包むであろう。かくして Formvar 溶液を直接滴下したり、あるいは水晶をその中に浸すことによって生ずる水晶の微細構造の機械的な損傷は充分にのげられるであろう。

(4) クロロホルム中に現れる氷の結晶 クロロホルムは 22°C で0.15%の水を溶かし、又その氷点はかなり低く -65°C である。従ってクロロホルムについても二塩化エチレンにおけると全く同様に、氷の結晶が形成されることが予想される。事実、約 -30°C に保持されたクロロホルムの中には、何か花に似た結晶が浮んでいるのが観察された。

それらの結晶はシャーレーに移され、融点を測るためにゆっくり加熱された。器壁にくっついてきた結晶がある。温度を上げてゆくとそれらはだんだん細くなっていくが、 -0.3°C ではなお結晶形を保っていた。しかしながらその直後にそれらは突然消えてなくなり、その時の温度は細い熱電対の測定によると $+0.3^{\circ}\text{C}$ であった。

V. 結 論

上に詳しく述べた観測事実から、我々は Formvar 溶液中に不純物として含まれる水のレプリカに及ぼす影響として、次のように結論することができる。

Formvar 溶液がおよそ -10°C 以下の温度でレプリカ作製に用いられる場合——例えば、寒い日におけるダイヤモンドダストの観測とか、cold box の中で作られる水晶の観測などにおいては——含まれている水は溶媒が蒸発しつくすまで次々と析出してきて結晶化し、調べようとする水晶の identification や観察の上にきわめて好ましからざる影響を与える。

この影響は Schaefer の観測の場合の如く、 0°C 近くの比較的高い温度で降ってくる大きな雪の結晶に対しては無視されるであろう。しかしこれらの場合においても多かれ少かれレプリカ溶液中に含まれる水は、若しも水晶形成の定量的な取扱いが要求される際には重要な問題となってくる。

かくして我々は最後に、レプリカ溶液にとつて五酸化リンなどによる充分な脱水処理が絶対的に必要なことを強調しよう。

Methalack とそのシンナーとは、これが雪のレプリカを作るのに適当な樹脂液であることは既に述べたが、これらについても同様な実験を試みた。そして約 -22°C 以下の温度では氷の結晶と、その他に美しい正方両錐体の結晶形をしたある結晶とが現れるのが観察された。(写真14) 五酸化リンを投入した所、氷の結晶はまもなく消えたが、他のものは幾分変形を受けたもののいぜんとして残った。更にその一片をつまみ上げて純硫酸の中に投じてその温度上昇を調べた所、何らの上昇も認められなかった。この奇妙な結晶性物質については今の所まだ何も調べられていない。

本稿の終りにあたって、著者は実験の過程において数々の御教示を下さつた東北大学非水溶液化学研究所、絹巻丞教授に厚く御礼申し上げます。又北海道大学低温科学研究所堀健夫教授、黒岩大助助教授、その他この研究に興味をもって討論に加わって下さつて方々にも深甚な感謝を呈します。本研究に要した費用の一部は北海道電力株式会社の御好意によるものであります。

文 献

- (1) Schaefer, V. J. 1941 A Method for Making Snowflake Replicas. *Science*, **93**, pp. 339~240.
- (2) Schaefer, V. J. 1942 Use of Snowflake Replicas for Studying Winter Storms. *Nature*, **149**, p. 81.
- (3) Schaefer, V. J. 1951 Compendium of Meteorological Society, Boston, Massachusetts. pp. 221~222.
- (4) Okita, T and K. Kimura 1954 Ice Crystal Growth in the Atmosphere. *Journ. Met. Soc. Japan*, **32**, pp. 11~24.
- (5) Kobayashi, T. 1954 The Ice Crystal of Rectangular Plane Form. *Contri. Insti. Low Temp. Sci.*, No. 5.
- (6) Kobayashi, T. 1954 On the Ice Crystals Formed on the Hydrophobic Substances: A General Survey. *Contri. Insti. Low Temp. Sci.*, No. 6.
- (7) Isono, K. 1953 An Electron-Microscope Study of Ice Crystal Formation. *Journ. Met. Soc. Japan*, **31**, pp. 318~322.
- (8) 伊東鹽白・丸山晴久・浜吳一 1954 沃化銀の電子顕微鏡的研究 電力技術研究所応用部
- (9) 四手井綱英 1951 雪のレプリカ 雪氷, **13**, pp. 20~22.
- (10) Dessens, H. 1954 Comptes Rendus de Deux Congres Internationaux. *Bull. de L'observa. du Puy de Dome*, **3**, p. 81.
- (11) 山本義一・三浦晃・大竹武 1954 氷晶の成長の初期段階について 日本気象学会講演
- (12) Nakaya, U., M. Hanazima and K. Dezuno 1939 Experimental Researches on Window Hoar Crystals, a General Survey. *Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ.*, **11**, **3**, pp. 1~14.

(北大 低温科学研究所)

