

沃化銀煙の氷晶核としての性質におよぼす 粒子半径、温度および混在油脂性物質の影響

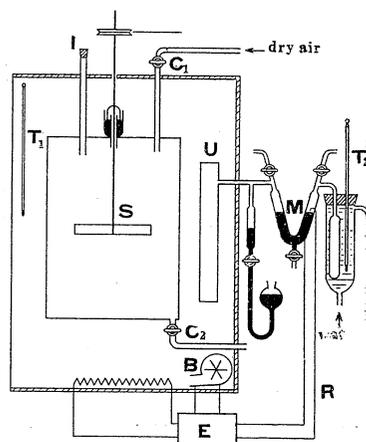
佐野 慥* 福田 矩彦*

1. 緒 言

数年前 Bolton および Qureshi¹⁾により沃化銀煙の氷晶生成能力におよぼす温度と圧力の影響が調査され、温度が上昇すると沃化銀粒子は異常に、速かに活性を失うと報告されたが、最近 Warner および Bigg²⁾はこの結果を追試し、煙が稀薄な場合には温度が上昇しても有効粒子数の減少は認められず、濃厚な場合にのみ凝結速度が増すことにより減少が著しくなることを明かにした。筆者らも先きに紫外線照射に対する水蒸気、アンモニアおよび硫化水素の保護作用³⁾を観察した際、稀薄な煙を試料として水蒸気などを混合せず、紫外線も照射しないときには粒子数の減少が沈降速度より推定されるものとかかなりよく一致するので Bolton らの結果に疑いをもっていたが、今回これに関して実験したところ、Warnerらのおおりの煙が稀薄な場合には温度の影響は認められないとの結果を得、あわせて沃化銀煙が空気中に微量浮遊する油脂性物質などによって汚染され、核能力を低下させられる可能性のあることを知ったので、つぎに一例として蒸気状のパラフィンを選び沃化銀煙の有効性に与えるその影響を探究した結果、これが吸着することによって煙物質の核作用に顕著な変化が現われる場合のあることを明かにした。またパラフィンを含む沃化銀煙の活性減衰曲線の解析からその内部に氷晶芽1コが形成され、成長するために必要な粒面上の最小有効面積を算出した。これらの実験およびその結果についてここに報告する。

2. 実験方法

実験装置は第1図のごとく、空気恒温槽中へ煙箱を入れた型のものである。空気恒温槽は容積 $85 \times 75 \times 65 \text{cm}^3$ の木製の箱で、温度調節器 (R) により $1^\circ \sim 50^\circ \text{C}$ の間で温度を一定 (精度、 $\pm 0.5^\circ \text{C}$) に保つことができる。この中にガラス製で、容積 $40 \times 38 \times 29 \text{cm}^3$ の煙箱が入っている。コンプレッサーからの空気をガラスウールの戸層で戸越し、ついで塩化カルシウム管および濃硫酸



第1図 活性度の減衰速度の測定装置

- C: コック.
- I: 煙口.
- R: 銅製円筒 (U), 水銀接点.
(M), 電源 (E) および空気ブロワー (B) よりなる温度調節器.
- S: 攪拌器.
- T: 温度計.

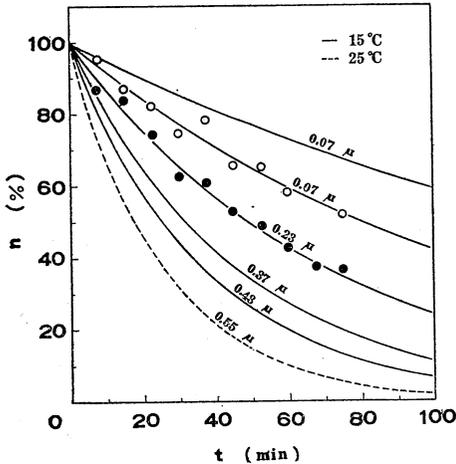
洗気塔で乾燥し、20 l の空気溜を経てコック (C₁) から煙箱中へ導き、コック (C₂) と煙口 (I) を開いてガラス製攪拌器 (S) を回転しつつ煙箱中の空気と置き換える。つぎに前報³⁾と同様に電気炉を使い、炉内の温度と空気の流速を調節して発生させた煙を注射器で10~20 cc 煙口より煙箱の中へ粒子数濃度が 10^3 cc 前後にとどまるように注意して混合し、同時に同じ煙について限外顕微鏡の視野での粒子の沈降速度を読み、その結果から後述の Stokes-Cunningham の式にしたがい粒度を算出する。煙箱内の煙は10分以上攪拌した後、その一部を前報の電気冷凍器式のアイスボックス (-15°C) の中に移し、5分間の氷晶数を測定しこれを有効粒子数として記録する。この時を時間の原点とし、以後同様の測定を時間とともにくりかえして有効粒子数の減少速度を追跡する。

* 名古屋大学理学部化学教室

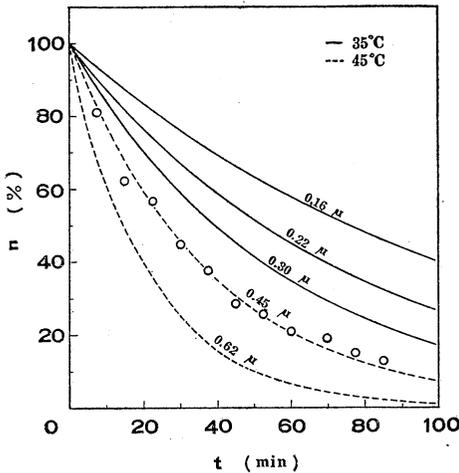
3. 実験結果および考察

(A) 沃化銀煙粒子の氷晶核としての能力におよぼす温度の影響

実験結果は第2図および第3図のとおりである (縦軸: 粒子数濃度 (%), 横軸: 経過時間 (分)).



第2図 沃化銀煙の活性減衰速度におよぼす粒子半径および温度の影響



第3図 沃化銀煙の活性減衰速度におよぼす粒子の半径および温度の影響

第2図は煙箱の温度をそれぞれ15°および25°Cとし、この中で煙が攪拌されている場合に氷晶核としての活性粒子が消滅する状況を表わしたもので、粒子半径 0.07 および0.23μの場合について測定値が示してある。図より粒子が大となるにつれ、減少速度も増すことが認めら

れる。第3図は煙箱の温度を 35° および 45°C とした場合のものである。

前報によると、沃化銀煙を攪拌しながら紫外線を照射した場合、その活性の減少は次式で与えられる。

$$-\frac{dn}{dt} = (k_p + k_m)n + k_c n^2 \dots\dots\dots (1)$$

n : 経過時間 t における煙の濃度 (粒子数百分率)

k_p : 紫外線照射による活性減衰の速度定数

k_m : 沈降および器壁、攪拌器などへの附着による濃度減少の速度定数

k_c : 粒子間の衝突に原因する凝結の速度定数

今回は紫外線照射がないので $k_p=0$ であり、また粒子は大に失することなく攪拌もゆるやかに行われているために器壁、攪拌器などへの附着を無視することができるので k_m はこの場合沈降に由来する濃度減少の速度定数を意味するものになる。以下これを k_s とし、その測定値を $(k_s)_0$ と呼ぶことにする。つぎに粒子数濃度が現在のように 10^3 コ/cc 以下の場合には $k_s n \gg k_c n^2$ とみなして差し支えない* ので上式の k_p および第2項をはぶき積分すると下のごとくなる。

$$\ln \frac{n_0}{n} = k_s t \dots\dots\dots (2)$$

(2) にしたがひ、濃度の対数 $\log n$ を時間 t に対して目盛ると、實際上、直線が得られるのでその勾配より $(k_s)_0$ を求めると結果は第1表のとおりである。

第1表によると速度定数 $(k_s)_0$ は粒子半径 r と並行

* 粒子間の衝突にもとづく凝結の速度定数は Smoluchowski (1917) によると次のとおり書き下すことができる。

$$k_c = \frac{\nu_0}{100} \cdot \frac{4RT}{3N\eta} \left(1 + \frac{A}{r}\right)$$

ν_0 : 煙の初濃度

R : 気体定数

T : 温度

N : Avogadro の定数

η : 空気の粘性係数

A : Stokes-Cunningham の定数

l : 空気分子の平均自由行程

r : 煙粒子の半径

今たとえ $T=293$ (°K) とし、 $\eta=1.8 \times 10^{-4}$ (poise), $Al=0.9 \times 10^{-5}$ (cm), また $\nu_0=10^3$ (コ/cc) と置いて $r=0.1$ (μ) の場合を計算すると $k_c=6 \times 10^{-9}$ (sec⁻¹)となる。これに対し、 k_s は第1表中の $(k_s)_c$ を参照すると、 $r=0.1$ (μ) の場合、 5×10^{-5} (sec⁻¹) と得られるので $n=100 \sim 10$ (%) の範囲において $k_s n / k_c n^2 = 10^2 \sim 10^3$.

第1表 粒子半径と種々の温度における速度定数

radius (μ)	temperature ($^{\circ}\text{C}$)	$(k_s)_o$ (10^{-2}min^{-1})	$(k_s)_c$ (10^{-2}min^{-1})	$(k_s)_o/(k_s)_c$	k_u (10^{-2}min^{-1})
0.07	15	0.53	0.12	4.4	0.41
0.07	15	0.88	0.12	7.3	0.76
0.16	35	0.92	0.44	2.9	0.48
0.22	35	1.34	0.68	2.0	0.66
0.23	15	1.43	0.77	1.9	0.66
0.30	35	1.76	1.12	1.6	0.64
0.37	15	2.20	1.68	1.3	0.52
0.43	15	2.72	2.20	1.2	0.52
0.43	45	2.61	2.03	1.3	0.58
0.55	25	3.90	3.50	1.1	0.40
0.62	45	4.56	4.06	1.1	0.50

$(k_s)_o$: 沈降による濃度減少の速度定数 (実測値)
 $(k_s)_c$: " " (計算値)
 k_u : $(k_s)_o - (k_s)_c$

に変化しているが、同一の半径では温度にかかわらずほぼ一定で、したがって有効粒子数の減少速度は Warner らの報告するように温度により影響されないことがうかがわれる。さらに今回のように煙が攪拌されて濃度を均一に保ちながら沈降しつつある場合には沈降に原因する濃度の減少速度は次式

$$-\frac{dn}{n} = \frac{v}{h} dt$$

n : 時間 t の時の煙の濃度

v : 煙を静置した際の粒子の沈降速度

h : 煙箱の高さ

すなわち

$$n = n_0 e^{-\frac{v}{h}t}$$

n_0 : 煙の初濃度

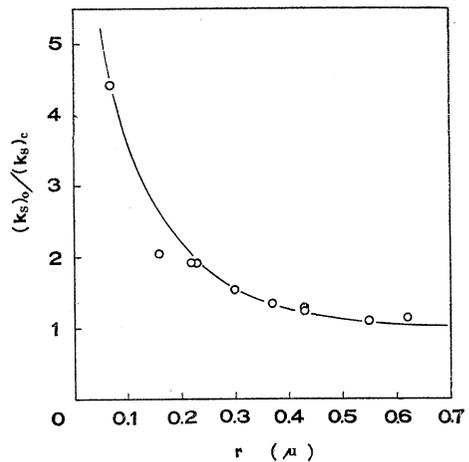
によって表わされるが、式中の v/h は沈降にもとづく濃度減少の速度定数にほかならないもので、その値は v を Stokes-Cunningham の式

$$v = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta} \left(1 + A\frac{l}{r}\right)$$

ρ : 煙粒子の比重

ρ_0 : 空気の比重

を使い、各粒子半径および各温度毎に求めることによって知ることができるので以下 v/h を $(k_s)_c$ と置くことにすると $(k_s)_o$ と $(k_s)_c$ は元来一致するはずのものであるが、表に見られるとおり前者の方が後者より大きく得られている。また両者の比 $(k_s)_o/(k_s)_c$ は表の第5行お



第4図 種々の温度における速度定数の比と粒子半径との関係

よび第4図のごとくで、半径が小さくなるにつれ、1との開きが著しい。しかし両者の差

$$k_u = (k_s)_o - (k_s)_c \dots \dots \dots (3)$$

は表の最後の行のように粒子半径に無関係で、その大きさは $0.56 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$ である。また煙が保存されていた温度にも関係がないのでこれからも Warner らの結果の妥当であることがうなずかれる。(3)を参照すると

(2)は下式

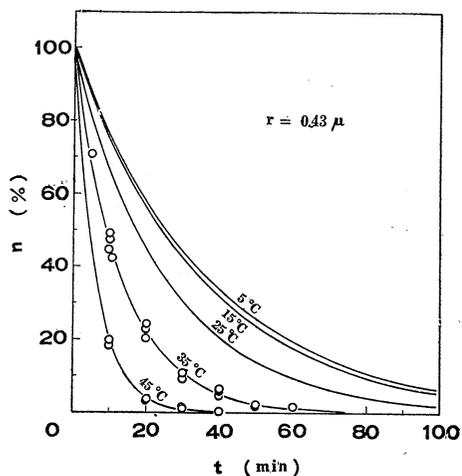
$$\ln \frac{n_0}{n} = (k_s + k_u)n$$

のとおりに書き改められるが、これはすなわち粒子の沈降以外に煙の活性を低下させる何者かが存在することを意味するものにほかならない。一般に生成直後の煙粒子の表面は清浄で汚染され易いことから考えるとおそらく空気中に微量ながら浮遊する油性物質が沃化銀面上に吸着されてその核能力を減退させるので上のように k_u が結果するのではなからうかと思われる。

この点を追究するために疎水性で氷晶核の作用を阻害するものと考えられるパラフィンが油性物質として選り、その蒸気の下で沃化銀煙の有効性がどうかを確かめるかを実験した。

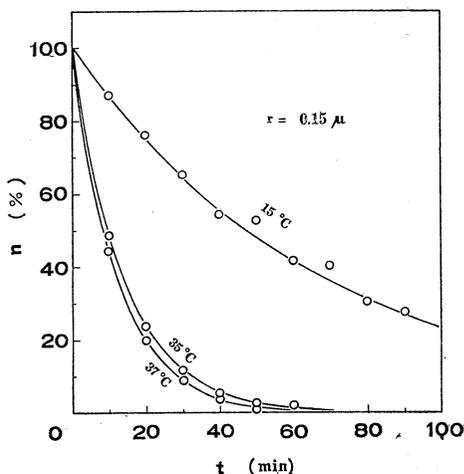
(B) パラフィン蒸気による沃化銀煙の活性減衰

パラフィンを煙箱の内部全面に塗布し、5°ないし45°Cの間の温度に保ちながら有効粒子数の減少速度を上と同



第5図 沃化銀煙の活性減衰速度におよぼすパラフィン蒸気の影響

様に測定した。その結果は第5図のとおりであるが、この場合、平均半径はすべて 0.43μ で、 35° (4回) および 45° (2回) の各測定値がそれぞれ示してある。図より明かであるようにパラフィンが混在する場合には温度の上昇とともに有効粒子数が急激に減少する。平均半径 0.15μ の場合には第6図の結果が得られた。



第6図 沃化銀煙の活性減衰速度におよぼすパラフィン蒸気の影響

パラフィンの飽和蒸気が存在する場合、沃化銀煙の活性減衰速度は附着、凝結による粒子数濃度の減少を無視すれば、實際上、次式

$$-\frac{dn}{dt} = (k_s + k_i + k_u)n \dots \dots \dots (4)$$

n : 煙中の有効粒子数

k_s : 沈降に関する定数

k_i : パラフィンの阻害にもとづく定数

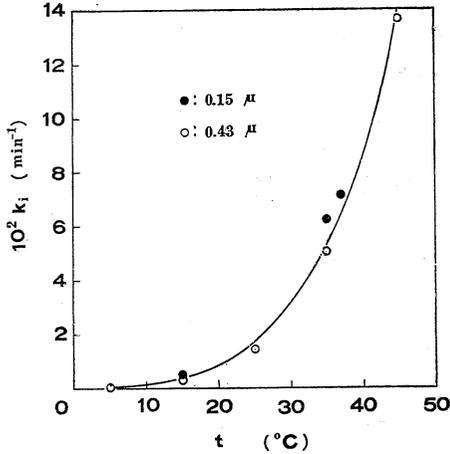
第2表 パラフィン蒸気の下における沃化銀煙の活性減衰速度

radius (μ)	temperature ($^\circ\text{C}$)	$(k_s)_o$ (10^{-2}min^{-1})	$(k_s)_c$ (10^{-2}min^{-1})	(k_i) (10^{-2}min^{-1})
0.43	5	2.90	2.26	0.08
//	15	3.06	2.20	0.30
//	25	4.11	2.13	1.42
//	35	7.67	2.09	5.03
//	45	16.24	2.03	13.7
0.15	15	1.47	0.42	0.49
//	35	7.19	0.40	6.23
//	37	8.08	0.40	7.12

k_i : パラフィン蒸気の阻害にもとづく活性減衰の速度定数 (実測値)

k_u : 空気中の夾雑分に原因する定数

によって表わされる。 $(k_s + k_i + k_u)$ の値は実験より決定することができ、 k_s は半径および温度の函数として算定され、また k_u は前記のとおり得られているので k_i を種々の半径および温度に対し知ることができる。その結果は第2表および第7図のごとくである。図によると



第7図 パラフィン蒸気存在下における沃化銀煙の活性減衰速度と温度との関係

粒子半径 0.43 および 0.15 μ の各場合をつうじ、測定値がほとんど同じ曲線上にのっているので k_i は粒子の大きさに無関係であると思われる。したがってパラフィン蒸気に原因する煙の変質速度は k_i を使い、

$$-\frac{dn}{dt} = kn \dots \dots \dots (5)$$

と表わされるが、ここに k_i は、上に述べたように、粒子半径に左右されない定数である。

一方、沃化銀煙の変質速度をパラフィン蒸気の吸着による活性の減衰から結果するものと考えて次式

$$-\frac{dn}{dt} = k_f \cdot \frac{dm}{dt} \cdot n \dots \dots \dots (6)$$

n : 煙中の有効粒子数

k_f : 定数

m : パラフィンの吸着量

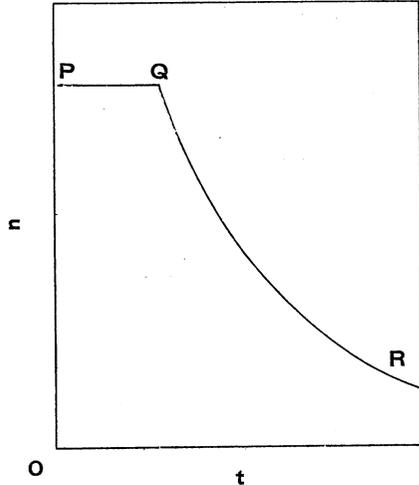
のように書き下すならばこれら二式から次の関係

$$k_i = k_f \cdot \frac{dm}{dt} \dots \dots \dots (7)$$

が得られるが、これに関し、さらに考察を進めると下のとおりである。

(1) パラフィンの吸着量が小さく、したがって氷晶

芽の形成に必要な最小有効区画が沃化銀面上に1コ以上残っている限り粒子は氷晶核として有効であると仮定すると、この状況の下では半径および温度に關せず $k_i = 0$, すなわち、煙はパラフィン蒸気の影響を受けることがなく、氷晶核として働く有効粒子数は一定値にとどまっている(第8図, PQ部分). 上記の最小有効区画面



第8図 夾雑分存在の下における、ただし沈降の影響を考慮しない場合の沃化銀煙の変質速度。

夾雑分の吸着が少ない間活性は一定にとどまっているが(PQ部分), 吸着が進行するにつれ、やがて急激に落ち始める(QR部分)。

は粒子面上のどこにでも現われる可能性をもっているが、その内部にパラフィン分子が吸着すればもはやこの区画面は氷晶芽をつくり得ないものとする。したがって

(2) 粒子面上にただ1コ残っている最小有効区画面へパラフィン分子の吸着する速度がすなわち煙の実際上の変質速度で(QR部分), この段階に対し(7)が成立する。

ところで沃化銀面上へのパラフィン分子の吸着速度は元来つぎのように表わされるはずのものである。

$$\frac{dm}{dt} = k_a \mu e^{-\Delta A_a / RT} \cdot (N-x) - k_d \cdot x \cdot e^{-\Delta A_d / RT} \dots \dots \dots (8)$$

m : 半径 r の沃化銀粒子1コによる吸着量

μ : 単位時間内に粒子の単位面積に衝突するパラフィン分子の数

ΔA_a : 吸着の活性化エネルギー

ΔA_d : 脱着の活性化エネルギー

N : 半径 r の沃化銀粒子上の吸着活性点の総数

x : 吸着パラフィン分子によって覆われた活性点の数

k_a, k_d : 定数

上式に下の関係 (Knudsen-Hertz の式)

$$\mu \propto p / \sqrt{T}$$

$$= k_{\mu} \cdot e^{-\Delta H / RT} / \sqrt{T}$$

p : 温度 T の下でのパラフィンの飽和蒸気圧

k_{μ} : 定数

ΔH : パラフィンの気化潜熱

を代入すると

$$\frac{dm}{dt} = k_a k_{\mu} \cdot e^{-\frac{\Delta A_a + \Delta H}{RT}} / \sqrt{T} \cdot (N - x) - k_d \cdot x \cdot e^{-\frac{\Delta A_d}{RT}}$$

ここでパラフィン分子は吸着され易くしかも一旦吸着されると脱着しにくいので、したがって ΔA_a 小, ΔA_d 大で、また x を小と仮定すると

$$\frac{dm}{dt} = k_a k_{\mu} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \cdot e^{-\frac{\Delta A_a + \Delta H}{RT}} \cdot N$$

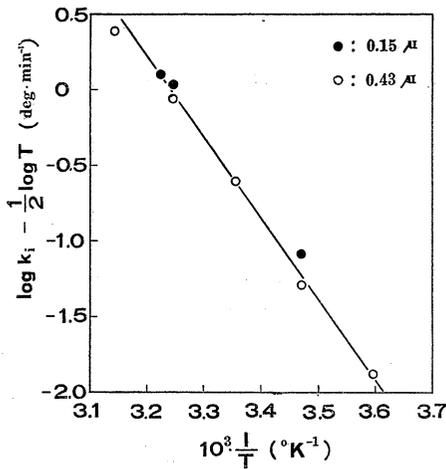
が得られる。これを (7) と比べると

$$k_i = k_f k_a k_{\mu} N e^{-\frac{\Delta A_a + \Delta H}{RT}} / \sqrt{T}$$

今 $k_f k_a k_{\mu} N = K$ と置くと

$$\ln k_i + \frac{1}{2} \ln T = \ln K - \frac{\Delta A_a + \Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

故に左辺を縦軸とし、 $\frac{1}{T}$ を横軸として図を描くと直線

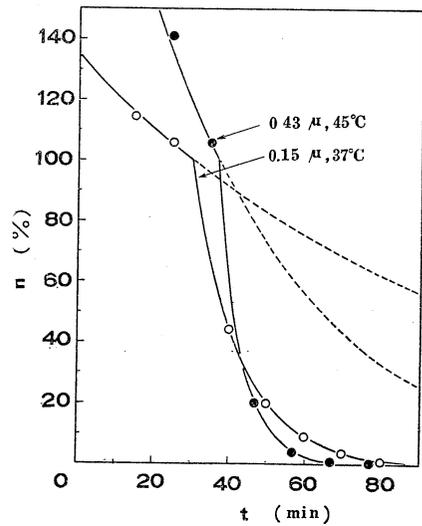


第9図 減衰速度定数と絶対温度との関係

関係が成り立ち、その勾配より $\Delta A_a + \Delta H$ を求めることができるはずであるが、実際にも第2表から第9図をつくることができ、これより $\Delta A_a + \Delta H$ の値として 24 kcal/mole が得られた。この値は ΔA_a が数 kcal 以下の大きさであるならば炭素数16~20附近のパラフィン系炭化水素の気化熱に相当する⁵⁾。パラフィンは通常分子量の高い炭化水素を主とする混合物であるが、その蒸気圧は分子量の低い成分によって支配されるのでこの程度の炭素数のものが蒸気となって煙箱中に存在し、沃化銀粒子の核能力に影響を及ぼしていたのではなかろうかと考えられる。

(C) パラフィン蒸気による沃化銀煙の活性減衰曲線より最小有効面積の計算

前述のように最小区画面が1コになるまで粒子は有効である。パラフィン蒸気が少量の場合には毒作用が現われにくく、解析も困難であるが、毒作用の大きい場合には曲線に実際上折れ目を生ずる。第10図は粒子半径0.15



第10図 沃化銀粒子の活性減衰過程

および 0.43μ, 温度 37°および 45°の場合の例で、折れ目より上の部分は

$$-\frac{dn}{dt} = k_s n$$

にしたがい、また下の部分は既記の(4)によって表わされるものである。したがって今パラフィンおよび空気中に含まれているなんらかの夾雑分によって沃化銀面がしだいに汚染され、ついに粒子1コにつき有効区画面もまた1コの状態に達したものとするとここに到るまでの

これら区画面の数の減少速度は下のよう

$$-\frac{dv}{dt} = (k_i + k_u) v$$

すなわち

$$\ln \frac{v_0}{v_1} = (k_i + k_u) t_1$$

v_0 : 1コ粒子上に最初存在した最小有効区画面の数

v : 時間 t における最小区画面の数

v_1 : 時間 t_1 における区画面の数 ($v_1=1$)

t_1 : 煙を煙箱内へ入れて後曲線に折れ目を生ずるまでの時間

と与えられる。ただしパラフィンなどの濃度はこの間一定にとどまっているものとする。図から t_1 を読み、第2表より k_i を知ってこれらを上式に代入し、また $k_u = 0.56 \times 10^{-2}$ (第1表) および $v_1=1$ と置くと v_0 、すなわち1コ粒子上の最小有効区画面の数が得られ、したがって区画面の広さ a を $\frac{4\pi r^2}{v_0}$ として、およびこれに等価の球の半径 r_a を $\sqrt{\frac{a}{4\pi}}$ により、それぞれ求めることができる。その結果は第3表のとおりである。

第3表 沃化銀粒子上の氷晶芽の形成に必要な最小有効面積

radius of particle (μ)	narrowest effective area		radius of a-equivalent sphere (μ)
	number per particle, v_0	extent, $a(\mu^2)$	
0.43	192	0.012	0.03
0.15	10	0.028	0.05

Vonnegut⁶⁾によると沃化銀煙の核能力は粒子の大きさに依存し、直径 1μ の粒子では -4°C においても有効であるが、 0.01μ のものでは -8°C に落ちると云われ

ている。筆者らも粒子の大きさに対する核化温度の依存性を cloud chamber 法により実験し、半径が 0.1μ 以下になると急激に活性が衰えることを認めたが、今回最小有効面積をもつ粒子半径を計算した結果は上のように $0.03, 0.05\mu$ などで、これらの実験値を相当によく説明しているように思われる。

以上は人工降雨実験に関する基礎的研究の一部で、中部電力株式会社の経済的援助の下に行われた旨を記し、同社に謝意を表する。

参考文献

- 1) Bolton, J. G. and N. A. Qureshi, 1954: The Effects of Air Temperature and Pressure on the Decay of Silver Iodide. Bull. Am. Met. Soc., **35**, 395-399.
- 2) Warner, J. and E. K. Bigg, 1956: The Effects of Air Temperature and Pressure on the Decay of Silver Iodide. Bull. Am. Met. Soc. **37**, 94-95.
- 3) Sano, I. and N. Fukuta, 1956: Effects of Water Vapor, Ammonia and Hydrogen Sulfide Against the Decay of Silver Iodide Smoke Under Irradiation of Ultraviolet Light. J. Met. Soc., Japan, **34**, 34-40.
- 4) Adam, N. K., 1949: Physics and Chemistry of Surfaces. p. 174, Oxford.
- 5) Petroleum Research Laboratory (Carnegie Institute of Technology), 1953: Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds.
- 6) Vonnegut, B., 1947: The Nucleation of Ice Formation by Silver Iodide. J. Applied Phys., **18**, 593-595.
- 7) Sano, I., Y. Fujitani and Y. Maena, 1956: An Experimental Investigation on Ice-nucleating Properties of Some Chemical Substances. J. Met. Soc. Japan, **34**, 104-110.