

希土類フッ化物の氷晶核化能力について*

元 木 敏 博**

要旨

キド類フッ化物13種類について、それを低温槽内にたねまきして砂糖溶液で計数する方法と、微分干渉顕微鏡下で冷却した試料の上に直接に氷晶をつくる直接法により、氷晶核化能力を調べた。その結果、化合物の氷晶核化能力は中程度であるが、原子番号順に化合物を並べた場合、氷晶核化能力に3個の山と2個の谷があることがわかった。この性質は、採用した二つの実験方法の両方で確かめられた。

1. はじめに

氷晶核として有効と思われる金属化合物や有機化合物、特に結晶構造と格子定数が氷に似ている AgI 、 Pb_2I_3 などについては多くの研究がなされて来ている。

Sano et al. (1957) は、化合物、単体、鉱物115種類について、Condensation method か、あるいは dispersion method を使用して氷晶核化能力を調べ、結晶構造と格子定数、水分子の表面吸着が重要であると報告した。また、有機化合物については駒林、池部 (1961) が実験し、水分子と核物質の水素結合の可能性が重要であると指摘した。一方希土類元素は最外殻の電子配列が同じであり、内側の電子配列が原子番号順に違っているために、物理的・化学的性質が全体としてよく似ている上に、細かい性質が原子番号順に周期性をもって変化していることが知られているが、松原 (1973) はその希土類の酸化物について氷晶核化能力を調べた。実験は Robert et al. (1968) の装置にならって温度と湿度を制御できる装置を製作し、希土類酸化物のうち7個の化合物 (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3) についてなされ、 La_2O_3 が一番有効で、 Gd_2O_3 が一番劣ると報告している。

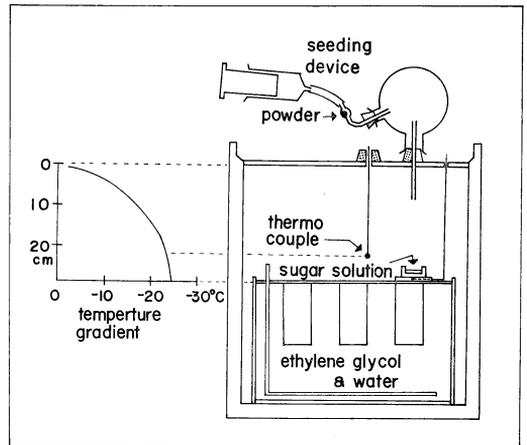
筆者は同様に希土類化合物の中で、水に溶け難く、吸湿性のないフッ化物13種類について、砂糖溶液法と松原と同様に微分干渉顕微鏡による直接法を使用して氷晶核化能力を試験した。

2. 実験装置

a) 砂糖溶液法

Bigg (1957) による砂糖溶液法では、濃い蔗糖水溶液

中に、氷晶が落下すると、六角板状の不透明な結晶が成長し大きくなる。この場合、氷晶1個に六角板状の結晶1個が対応するので、容易に結晶数を数えることができる。このことから、アイスボックス内に砂糖溶液を過冷却状態に置き、ボックス内の温度を適当に制御して種まきすれば、また核の氷晶核化能力温度がわかる。



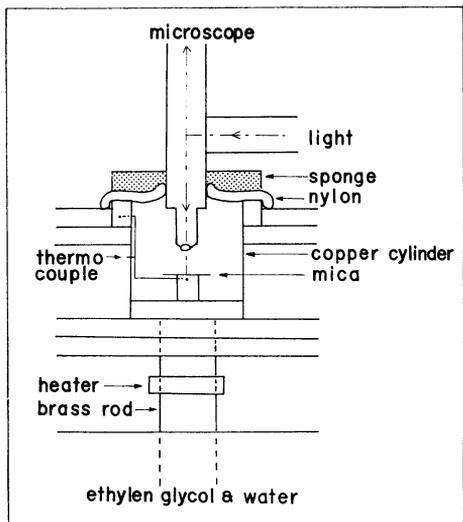
第1図 砂糖溶液法の実験装置

本実験では斎藤 (1973) と同様の実験装置を使用した。第1図に示す様に、アイスボックス内にエチレングリコールと水の混合液を満たした水槽を置き、その上にしんちゅう板のふたがしてある。また、写真撮影を容易にするために黒塗りの銅板が置いてあり、銅板の中に蔗糖水溶液の冷却温度を調べるための熱電対がはさまり込んでいる。種まき装置は、図の様なフラスコに注射器とくぼみのついたガラス管をゴム管で接続してある。くぼみには、耳かきで1杯程度の化合物の粉末を入れて静かに注射器の空気を送って粉末をフラスコ内に導き、次にガ

* Nucleation ability of the rare earth fluorides

** T. Motoki, 札幌管区気象台

—1974年3月20日受理—



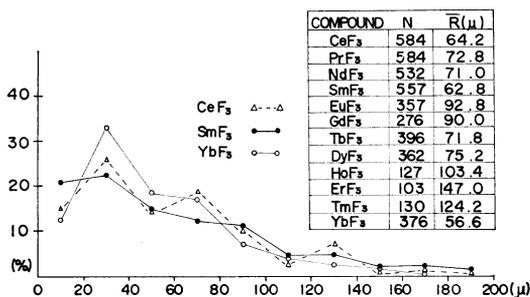
第2図 微分干渉顕微鏡による直接法の実験装置

ラス管を通して粒径の小さい粉末をアイスボックス内に拡散させる。気温測定用の銅、コンスタンタン熱電対はアイスボックス内に固定した。砂糖溶液は、蔗糖 120g に対して水 100g のものを使用した。アイスボックス内の温度は、冷却する時はアイスボックスのコンプレッサーの外側の放熱板を扇風機で冷却し、上昇させる時はスライダックにより試験槽内のヒーター電圧を変化させることにより、 $-10^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ くらいまで制御した。

b) 微分干渉顕微鏡による直接法

実験装置は第2図に示す様な、松原(1973)と同一の装置をアイスボックスの上に設置して使用した。冷却液はエチレングリコールと水の混合液である。しんちゅう製の試料台(以下試料台とする)につながるしんちゅう棒は直接冷却液に浸されている。試料室の側面を構成する銅面の周囲には、循環ポンプを使用して冷却液が循環させてある。この銅面には、水蒸気の補給源となる水の壁がつくられる。この実験では試料の温度を直接測定するのが困難なので、試料を冷却する試験台面から0.5mmの深さの所に直径1mmの穴を棒の中心部まであけて、その中に熱電対感部を入れて試料台の温度を測定した。銅面上には水蒸気供給源の水と試料台の温度差を測定するために熱電対が取り付けられてあり、温度差の制御は冷却液の循環速度を調節することでおこなった。試料台ならびに試料台と銅面の温度差は、熱電対を用いてスポットガルバノメーターで測定され、それから試料に対する周囲の水蒸気の過飽和度が求められる。次に、試料台の上には自然に霜のつくことが少なくかつ透明なこ

SIZE DISTRIBUTION



第3図 実験に使用した希土類フッ化物の粒度分布

とから、インド白雲母を薄く様な厚さにして敷き、その上に試料である希土類フッ化物の粒子をのせた。

氷晶の様な透明な結晶を立体的に観察するのに便利な微分干渉顕微鏡を実験に用いた。但し顕微鏡のワーキングディスタンスが短いので、微分干渉顕微鏡を直接試料室内に入れて使用し、カメラで撮影した。顕微鏡を直接試料室に入れることによる外部との熱的影響を避けるために、ナイロンとスポンジでパッキングした。希土類フッ化の粉末は吸湿性も粘性もなく、さらさらしているので、種まきにはよく乾燥した毛筆を使用して、大きい粒子はあらかじめ払い落としの上で雲母板の斜め横から散布した。用いた試料は希土類フッ化物 13 種類、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm であり、すべて粉末状で、純度99.9%である。第3図に実験に使用した化合物の平均直径と CeF₃, SmF₃, YbF₃ の粒度分布を示す。これは雲母板上に種まきした化合物の顕微鏡写真から求めたものであり、4 μ 以下の粒子は判別できなかった。

希土類フッ化物の結晶構造は、六方晶系(Hexagonal)と斜方晶系(Orthorhombic)の両者の混合物から成っている。第1表に各化合物の結晶構造、格子定数、氷の格子定数からの不適合度(mis-fit)、化合物の色を示す。表から、結晶は白色またはうすい有色であり、六方晶系の化合物についてはC軸方向の不適合度が一般に小さいが、原子番号順に増加している。

3. 実験

a) 砂糖溶液法

実験準備として、アイスボックス内部の霜、氷を除去し、さらにグリセリンを塗って霜の発生を防止した。最初に、実験室内の自然核の影響を知るためにブランクテストを行った。シャーレに蔗糖水溶液を入れ、アイスボックス内の銅板上に置く。過冷却になるまでの時間を測

第1表 希土類フッ化物の結晶構造と氷からの不適合度

Compound	Crystal Symmetry	Lattice Constant			Misfit (%) Along		Color
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	a-axis	c-axis	
ICE	Hexagonal	4.523		7.367	—	—	—
LaF ₃	"	4.148		7.354	-8.29	-0.81	White
CeF ₃	"	4.107		7.273	-9.20	-1.28	White
Ce, La tysoite	"	4.113		7.280	-9.06	-1.18	White
NdF ₃	"	4.054		7.196	-10.37	-2.32	Slightly Violet
PrF ₃	"	4.085		7.234	-9.68	-1.81	Slightly Green
SmF ₃	"	4.016		7.120	-11.21	-3.35	White
β -EuF ₃	"	3.993		7.091	-11.72	-3.75	White
β -HoF ₃	"	3.945		6.984	-12.78	-5.20	Slightly Orange
β -TmF ₃	"	3.905		7.348	-13.66	-0.26	White
SmF ₃	Orthorhombic	6.669	7.059	4.405	47.45	-40.27	White
EuF ₃	"	6.662	7.019	4.396	46.41	-40.33	White
GdF ₃	"	6.570	6.984	4.393	45.26	-40.37	White
TbF ₃	"	6.513	6.949	4.384	44.08	-40.49	White
HoF ₃	"	6.404	6.875	4.379	41.59	-40.56	Slightly Orange
DyF ₃	"	6.460	6.906	4.676	42.83	-36.53	White
ErF ₃	"	6.354	6.846	4.380	40.48	-40.55	Slightly Pink
TmF ₃	"	6.283	6.811	4.408	38.91	-40.17	White
YbF ₃	"	6.216	6.786	4.434	37.43	-39.81	White

定し、所定の液温になった時に種まき装置を用いて実験室内の空気を静かに送り込み、5分間結晶の発生を確認し、カメラで撮影する。この結果から自然核の影響と、水溶液が過冷却するまでの時間がわかるので、実際に試料を種まきする時は、水溶液が過冷却する時間内にアイスボックス内の温度を希望する所定の値に制御しておく。種まきしてから温度の変化は5分間に $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であった。毎回の実験終了後は次回の実験に備えるため実験用シャーレ、フラスコの洗浄、乾燥に注意を払った。ブランクテストの結果、自然核の個数が多い場合には実験を中止するかまたはアイスボックス内の洗浄をやりなおした。

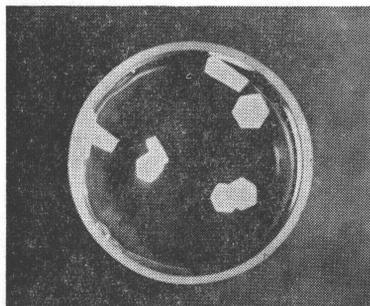
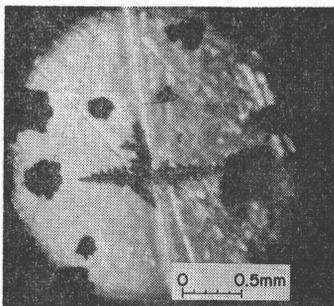
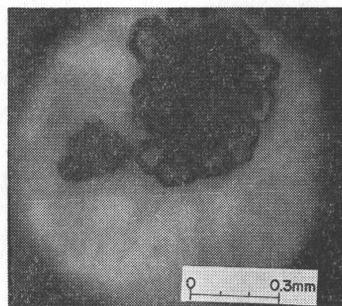
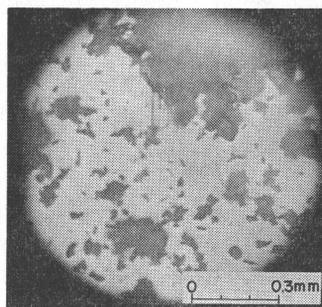
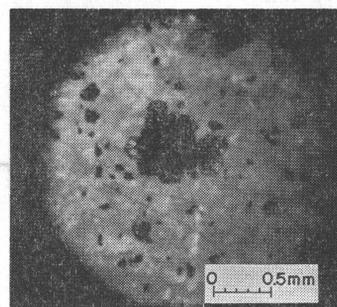
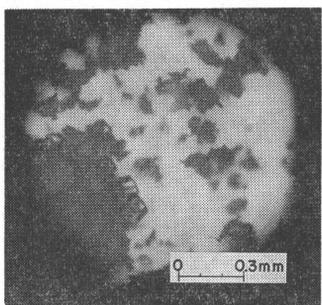
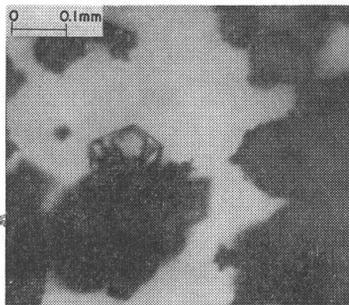
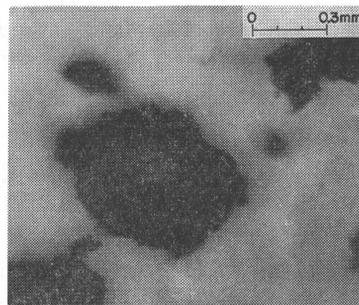
b) 微分干渉顕微鏡による直接法

第2図に示す装置をアイスボックス上に設置したのち、循環ポンプを使用して冷却液を最大に循環させ、試料室内の銅面上に蒸溜水を毛筆に含ませて幾度もぬりつけて、それを凍らせて氷の壁を作る。核をのせるしんちゅう棒の温度(T_s)と水蒸気供給源である氷面の温度(T_w)の差が大きく、かつ T_s が 0°C 前後の時に試料台の上に雲母板を置き、密着しているかを顕微鏡で確かめ、それから試料を散布する。ナイロンとスポンジのバ

ッキングをした顕微鏡により、試料の分布状態と異常の有無を確める。循環ポンプのモーターの出力を落とし、温度 T_s が氷面と同じ温度になるまで待つ。この間50分位であり、冷却液の循環に異常がなければほとんど $T_s = T_w$ の状態であり、 T_s は下らない。 $T_s = T_w$ になったら、循環ポンプの流量を調節して T_w を変化させ、顕微鏡により種まきした粒子の表面に氷晶の発生の有無、或は氷晶の成長を観察する。

4. 実験結果

砂糖溶液法で実験的に得られた希土類フッ化物の氷晶核化能力を氷晶が発生した最高温度をもって第4図に示す。縦軸は温度、横軸には化合物を原子番号順に並べた。図から希土類フッ化物では $-15^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ の間に分布し、氷晶核化能力としては、沃化銀(-4°C)や沃化鉛(-6°C)に比べると劣っており、中程度であると言える。化合物の中では、LaF₃(-18.5°C)、EuF₃(-18.2°C)、GdF₃(-19.1°C)、ErF₃(-15.5°C)、TmF₃(-16.3°C)の5個が高く、他の化合物は -20°C 以下であり、結果として原子番号順に並べた場合、3個の山と2個の谷になる。シャーレ内の溶液上に発生する氷晶の個数は実験ごとに数えられており、NdF₃、DyF₃、

写真 1 EuF_3 (-17.5°C)写真 2 EuF_3 (-17.4°C , 氷過飽和20.5%)写真 3 ErF_3 (-19.0°C , 氷過飽和10%)写真 4 LaF_3 (-19.0°C , 氷過飽和19.0%)写真 5 DyF_3 (-18.6°C , 氷過飽和24.3%)写真 6 GdF_3 (-19.0°C , 氷過飽和20.0%)写真 7 HoF_3 (-19.3°C , 氷過飽和10.0%)写真 8 GdF_3 (-19.0°C , 氷過飽和12.0%)写真 9 TmF_3 (-19.6°C , 氷過飽和11.5%)

YbF_3 は数が少なく5個以下, PrF_3 , EuF_3 , TbF_3 , HoF_3 , ErF_3 , TmF_3 は10個以上である。またブランクテストの結果は, 多い時で5個, 普通は1~2個程度である。写真1は EuF_3 (-17.5°C) であり, 実験終了後に撮影され, 六角板状の結晶が砂糖溶液上に成長している。

微干渉顕微鏡を使用した実験で得られた希土類フッ化物の氷晶核化能力を顕微鏡下で核の上に氷晶が発生した最高温度をもって第5図に示す。結果を原子番号順に並べると, 前者の実験結果と同様に LaF_3 (-17.5°C), EuF_3 (-17.0°C), GdF_3 (-18.5°C), ErF_3 (-15.7

$^\circ\text{C}$), TmF_3 (-15.5°C) の5種類が高い。他の化合物は -20°C 前後である。砂糖溶液法の結果よりも $4^\circ\sim 5^\circ\text{C}$ 高くなっており, 振幅が異っている。これは実験方法の差によると思われる。

次に, 実験で得られた氷晶の写真2~14を示す。温度と湿度を変化させることにより, いろいろな形の結晶が得られる。主な結晶型としては,

- (a) 角板に近い結晶型
- (b) 厚角板に近い結晶型
- (c) 角柱に近い結晶型

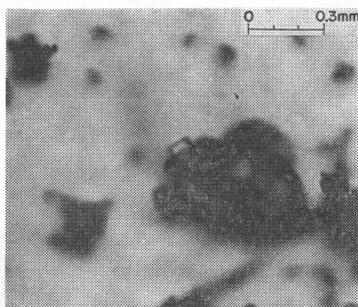


写真10 YbF_3 (-19.7°C, 氷過飽和7.5%)

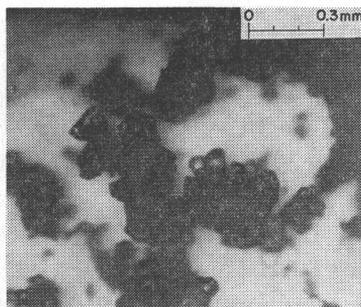


写真11 SmF_3 (-19.8°C, 氷過飽和8.5%)

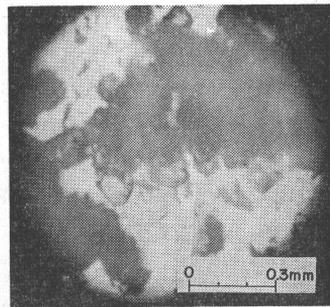


写真12 LaF_3 (-20.0°C, 氷過飽和12.6%)

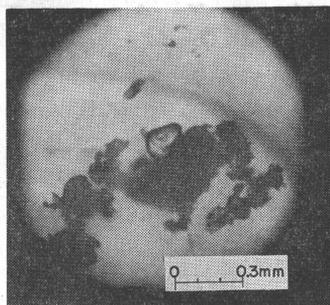


写真13 CeF_3 (-21.0°C, 氷過飽和4.0%)

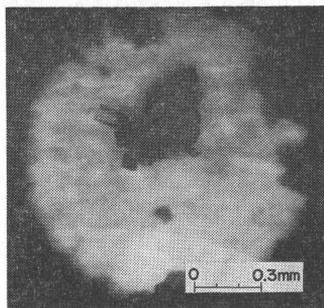
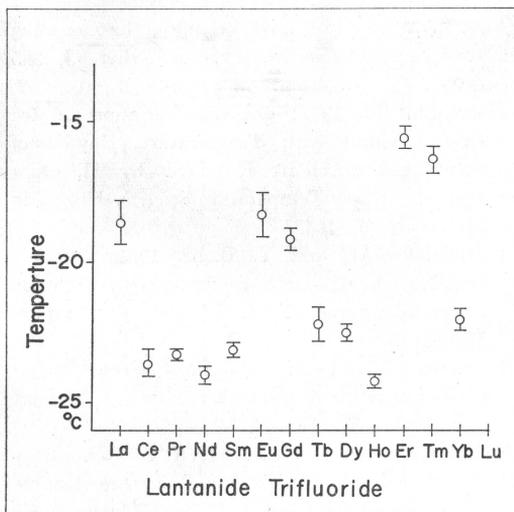
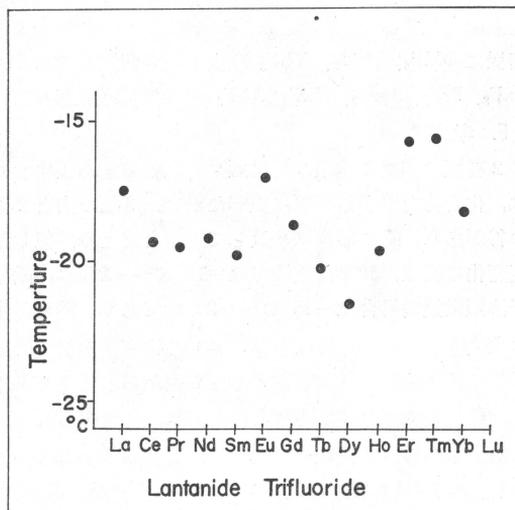


写真14 PrF_3 (-21.8°C, 氷過飽和4.0%)



第4図 希土類フッ化物の氷晶核化能力温度 (砂糖溶液法)



第5図 希土類フッ化物の氷晶核化能力温度 (微分干渉顕微鏡による直接法)

(d) 側面結晶に近い結晶型や不規則な結晶型が得られた。写真2は EuF_3 (-17.4°C, 氷過飽和20.5%) であり, 成長が速く, 骨晶に近い結晶 (Skeletal Ice Crystal) である。写真3は ErF_3 (-19.0°C, 氷過

飽和10.0%) で厚角板が1個の核からたくさん成長している。写真4は LaF_3 (-19.0°C, 氷過飽和19.0%), 写真5は DyF_3 (-18.6°C, 氷過飽和24.3%) であり, 条件を変化させた時に厚角板から発生した薄い角板で,

側面結晶に近いと思われる。写真6は GdF_3 ($-19.0^\circ C$, 氷過飽和20.0%) で、扇形に近い構造の角板が核の周囲に成長しており、本実験を通じて GdF_3 のみから得られたものである。写真7は HoF_3 ($-19.3^\circ C$, 氷過飽和10.0%) で、角柱に近い厚角板が大きな核の側面から成長している。写真8は GdF_3 ($-19.0^\circ C$, 氷過飽和12.0%) で立体的な構造をもつ結晶が得られた。写真9~12はそれぞれ TmF_3 ($-19.6^\circ C$, 氷過飽和11.5%), YbF_3 ($-19.7^\circ C$, 氷過飽和7.5%), SmF_3 ($-19.8^\circ C$, 氷過飽和8.5%), LaF_3 ($-20.0^\circ C$, 氷過飽和12.6%) で厚角板または角柱に近い角板が得られており、ほとんど同じ条件下で成長させたのであるが、結晶型が少しずつ異っている。実験ではこの様な厚角板が成長することが多かった。写真13は CeF_3 ($-21.0^\circ C$, 氷過飽和4.0%) で、厚角板に構造ができ始めており、角が少し丸味をおびている。写真14は PrF_3 ($-21.8^\circ C$, 氷過飽和4.0%) でC軸方向に成長している角柱であり、この様に成長した結晶は PrF_3 のみから得られた。但し、氷過飽和が10%前後の時は同時に異なる型の氷晶が発生することはなかったが、氷過飽和度が20%以上になると、同時に異なる型の氷晶の成長があり、水蒸気の安定供給にむらがあると思われる。また、雲母板上に種まきされた化合物上に発生する氷晶の数は、砂糖溶液法からの結果と同様に NdF_3 , DyF_3 , YbF_3 は少なく3個程度であり、 LaF_3 , PrF_3 , SmF_3 , EuF_3 , ErF_3 は10個程度であった。

5. 考察

2種類の実験の結果、希土類フッ化物の氷晶核化能力は、化合物を原子番号順に並べた場合、3個の山と2個の谷があり、その傾向は一致していると言える。但し温度変化の幅は、砂糖溶液法では $-15^\circ C \sim -25^\circ C$ 、微分干涉顕微鏡の場合は $-15^\circ C \sim -22^\circ C$ であり、前者が振幅は大きい。これは粉末を落下させて敏感な溶液で検出する実験方法と、粉末を固定して周囲から水蒸気を供給し、顕微鏡で確認する方法との差であると考えられる。

第1表から、希土類フッ化物は六方晶系 (LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3)、斜方晶系 (GdF_3 , TbF_3 , DyF_3 , ErF_3 , YbF_3) と、両者の混合 (SmF_3 , EuF_3 , HoF_3 , TmF_3) の3種類に分けられる。六方晶系結氷の格子定数より小さく、氷からの不適合度を見るとC軸方向については比較的小さく、原子番号順に増加している。氷晶核化能力温度は LaF_3 がこの中では高く、以下原子番号順に低くなっている。この傾向は松原の行った希土類酸化物中の5個 (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3) と同じで

あるが、酸化物の氷晶核化能力温度はフッ化物よりも高い。また斜方晶系の中で、 GdF_3 , EuF_3 , ErF_3 , TmF_3 が比較的氷晶核化能力温度が高いのは、種まきした化合物に六方晶系の化合物が混入していた可能性もあるが、格子定数以外の別の要因が関係していると思われる。

6. 結論

砂糖溶液法と微分干涉顕微鏡による直接法の2つの実験で、希土類フッ化物13種類の氷晶核化能力を調査した結果、化合物を原子番号順に並べた場合、3つの山と2つの谷があり、同じ傾向であった。また、その氷晶核化能力は全体として中程度であるが、 LaF_3 , GdF_3 , ErF_3 , EuF_3 , TmF_3 は $-15^\circ C \sim -18^\circ C$ 前後であり、他の化合物はそれ以下の温度であった。

7. 謝辞

最後に、本実験は気象大学の昭和46年度の卒業研究として行われたものであり、遂行にあたり御接導願った気象大学の駒林誠教授、荒井哲男助教授（現横浜地方気象台）、また、本論文をまとめるにあたり助言された札幌管区気象台内田英治技術部長、由田建勝技官に深く感謝します。

文 献

- Bigg E.K., 1957: A New Technique for Counting Ice-forming Nuclei in Aerosols, *Tellus*, **3**, 395-400.
- Kobayashi T., 1967: On the Variation of Ice Crystal Habit with Temperature, *Physics of Snow and Ice Part I*, edited by H. Ōura Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University. 95-104.
- Komabayasi M, and Y. Ikebe, 1961: Organic Ice Nuclei; Ice-forming Properties of Some Aromatic compounds, *J. Meteor. Soc. Japan*, **39**, 82-95.
- Matsubara K., 1973: Ice-forming Properties of Oxides of Some Rare Earth Element, *J. Meteor. Soc. Japan*, **51**, 54-60.
- Roberts P. and J. Hallet, 1968: A Laboratory Study of the Ice Nucleating Properties of Some Mineral Particles, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **94**, 25-34.
- 斉藤利男, 1973: 蔗糖・ブドウ糖・果糖の水溶液中の氷晶の成長について, *天気*, **20**, 187-196.
- Sano I., Y. Fujitani, and Y. Maena, 1956: An Experimental Investigation on Ice-Nucleating Properties on Some Chemical Substances, *J. Meteor. Soc. Japan*, **34**, 104-110.