

ヘリウム気体中のアンモニア結晶の成長*

吉 永 泰 祐**

要 旨

木星大気の大気圏最上層部にあると考えられるアンモニアの絹雲の様子を知る基礎研究として次のような実験を行なった。

-80°Cから-180°Cの温度のヘリウムガス中に、特別に種をまかないでアンモニアの雪の結晶をつくることができた。また同じ範囲の温度でアンモニアの結晶を低温槽内壁に作り、それにアンモニア蒸気を供給して、数 cm の大きさに成長させることができた。これを顕微鏡写真に撮ることができたので、結晶の形状、成長の様子、結晶の枝分れの状態等について報告する。

1. 序 論

木星は WEIDENSCHLLING, LEWIS (1973) が熱力学および流体力学的平衡条件から計算したところによると、 H_2O の水滴と H_2O の氷と NH_4SH の結晶と NH_3 の結晶からなる厚い雲の層を有している。このうち最上部の雲は NH_3 の結晶からなり、厚さは 10km、温度は -140°C、気圧は 1 気圧である。また読売新聞科学欄 (1974) が米航空宇宙局の発表として報道したものによれば、木星の大気圏表層部約 1000km の大気成分は水素 82%、ヘリウム 17%、その他すなわちメタン、アンモニア、硫化水素などで 1% である。

本研究は木星の雲頂と同様の条件下でアンモニアの結晶を成長させ、それを顕微鏡写真撮影することを目的とし、木星のアンモニアの雲の様子を知る基礎研究である。本実験では -80°C から -180°C の温度範囲の気圧のヘリウムガス中にアンモニアの結晶を成長させた。本来ならば水素ガス中で実験すべきであろうが、水素ガスとヘリウムガスは共に拡散係数や熱伝導率が大きく、アンモニアに対して不活性であるので、水素ガスをヘリウムガスで代用してもさしつかえないと考えられる。

なお本論文中には「霜」と「雪」という言葉が使われるが、ここでそれらの定義を著者なりに明らかにしておく。霜とは結晶の生成が他の固体の表面に付着して行なわれたものをいい、雪とは結晶の生成が空中で行なわれたもの、ならびに霜が十分細長く成長して、蒸気の供給および凝固熱の拡散が空間のあらゆる方向に行なわれる

ものをいう。

アンモニアは沸点 -33.4°C、融点 -77.7°C、三重点は -77.9°C (圧力は 44.9mm Hg) である。アンモニア固体は立方晶形で格子定数 $a=5.15\text{\AA}$ である。

2. 実験装置

第 1 図に装置全体の構成図を示す。装置はヘリウム冷却装置、温度測定装置、アンモニア供給装置、顕微鏡写真装置の 4 つのブロックから成立している。

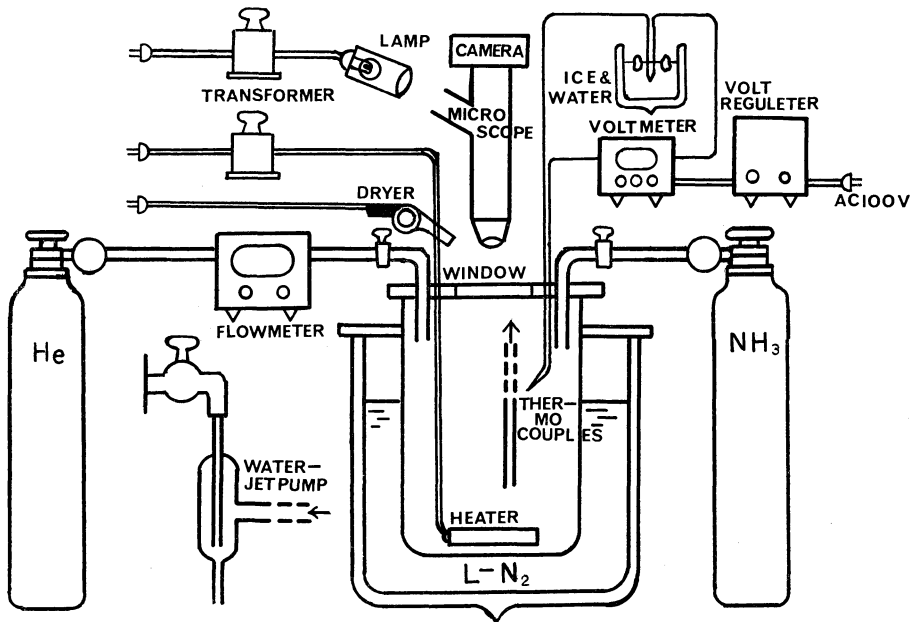
ヘリウムは液体窒素につけたガラス容器中に導いて -160°C 位に冷却する。温度測定は自作の銅-コンスタンタン熱電対と、定電圧電源に接続したミリボルトメーターを使用して行なったが、銅線がアンモニアに腐食されないように保護管に入れた。顕微鏡は結晶の温度が -100°C 以下の低温のために、対物レンズとの距離を十分にとらないと融けてしまうので実体顕微鏡を使用した。今回使用した実体顕微鏡は対物レンズと物体の距離を 8 cm にとって 80 倍まで観察できる。

アンモニア供給装置は本実験で最も苦勞したものであるが、初期の装置では第 1 図に示されているヒーターは用いなかった。つまり十分冷えているヘリウムガス中にアンモニア蒸気を流入させるだけであった。この方法では直径 1 ミクロン位のアンモニアの結晶を多数作ることができた。次にこの結晶を大きく成長させる方法を考えた。問題点は 2 つあった。1 つはアンモニア蒸気を長時間にわたって安定して供給できるようにすること、もう 1 つは生成される結晶の数を少なくして、それぞれの結晶に供給される蒸気の量を多くすることである。1 つ目の問題については次のようにすることで解決した。つまりまず低温槽内にアンモニア蒸気を流入させて、管壁に

* Growth of Ammonia Crystals in Helium Gas

** Y. Yoshinaga 青森地方気象台

—1975年6月30日受理—



第1図 実験装置

霜を作り、同時に直径1ミクロン位の結晶を空間に生成させて、この結晶が底にふりつものを待つ。次に底の部分に組み込んであるヒーターを20ワット程度に作動させて、ふりつもった結晶の温度をやや上昇させて、あたたかい結晶から冷たい霜への蒸気拡散を対流にのせて能率的に行なった。2つ目の問題については特にむずかしく中谷(1949)が水の雪の製作の時に行なったように、ウサギの毛に結晶がまばらに生成され、それが成長していくのを期待するより他はないように思われた。しかし実験してみると管壁の霜の1部が成長したので核になるものは必要なくなった。

顕微鏡写真撮影には2つの問題があった。1つは顕微鏡観察用の窓が冷えるので、実験室内の水蒸気でくもること、もう1つは照明方法を工夫しないと白い霜を背景に白い雪の写真を撮ることになり、コントラストのない写真になってしまうことである。1つ目に対してはヘアードライアーを使って温風を窓にあてることによってくもりを除去できた。窓はひずみのないガラスを用いる必要があったので直径55mmの写真用UVフィルターを使用した。2つ目の問題に対しては撮影しようとする結晶だけにスポット照明をあてればよいわけなので次のよ

うにした。今回使用した顕微鏡は3眼式なので1眼分の接眼レンズをはずしてそこから顕微鏡光源を入れた。電車やバスの振動によるカメラブレがおこるのを防ぐために実験は深夜に行なわれていたので実験室の明りを全部消して実験すれば、撮影したい部分だけが照明されることになりコントラストのよい写真がとれる。

第1図に示した装置にはヘリウムポンプやアンモニアポンプに含まれているかもしれない不純物を取除く工夫がほどこされていないのが、これは予備実験によって各ポンプには不純物がほとんど入っていないことを確認したからである。

実験装置の本体となったガラス容器は内径10cm、深さ20cmの円柱形であり、液体窒素の液面付近の管壁で -160°C 、管の中央部で -120°C 位である。管の底に近い部分は管壁から管中央部にかけて、液体窒素の沸点と同じ温度の -193°C であった。管最上部の観察用窓の部分はプラスの温度を保たないと実験室内の水蒸気のために曇ったり、凍ったりするので、ヘアードライアーで加熱した。また内部の温度分布は液体窒素の液面の位置に依存しているので、液面を一定に保つよう、蒸発しただけの液体窒素を常に補給した。

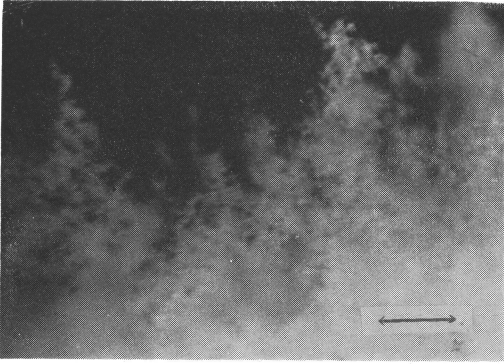


写真1 杉の木状のアンモニアの雪片
-130°C
矢印の長さ 0.2mm

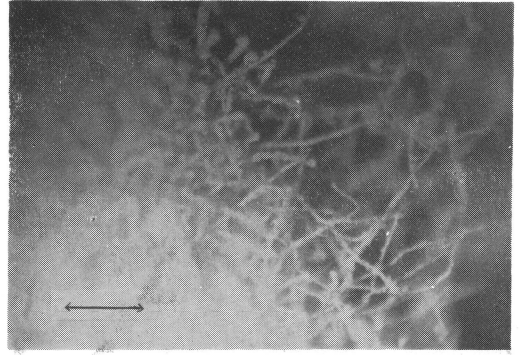


写真2 管壁から成長始めた結晶
-160°C
写真2~8の矢印の長さは1.0cm

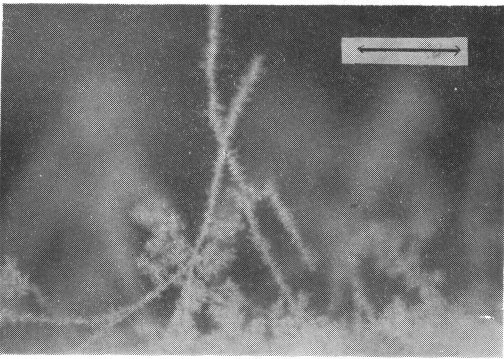


写真3 管壁から成長し始めた結晶
-150°C

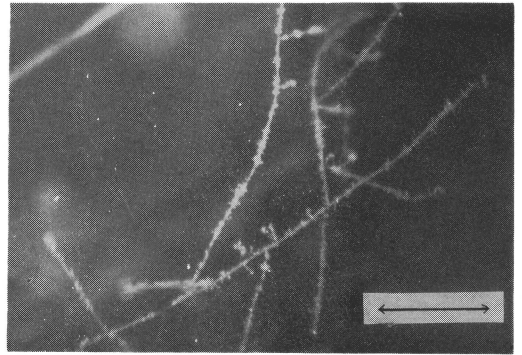


写真4 糸状の雪
-130°C

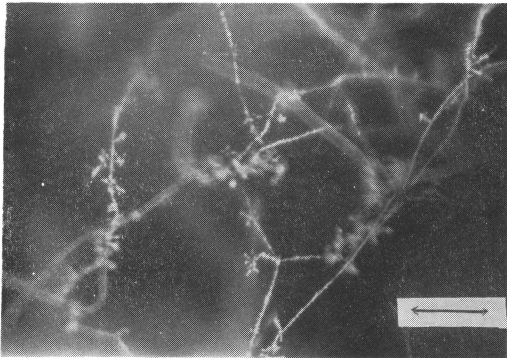


写真5 くもの巣状の雪
-130°C

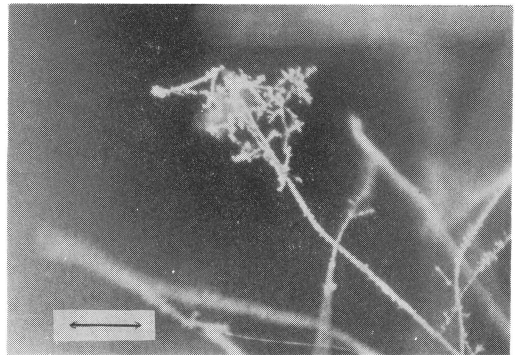


写真6 ある点から多くの枝分れをした例
-120°C

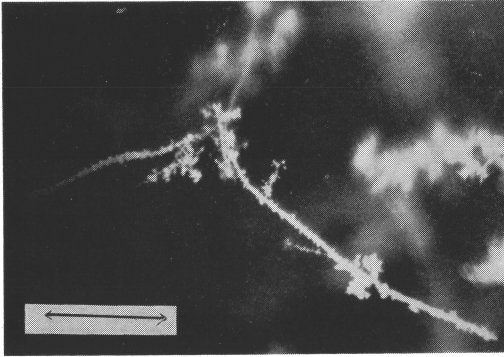


写真7 2種類の太さの雪
-130°C

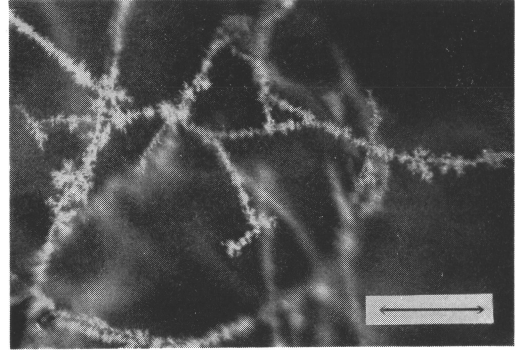
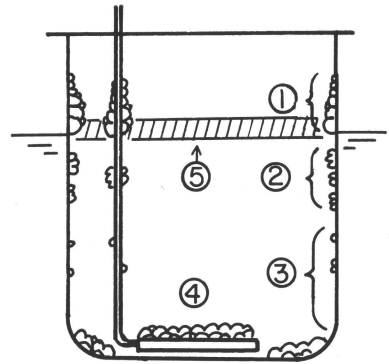


写真8 雪の結晶が付着した例
-130°C

3. 実験

実験の手順は次のとおりである。

1. ポンプとヘリウム冷却装置本体間のホースの中の空気をヘリウム、アンモニアで置換する。
2. 流水式真空ポンプで本体下部から空気を排気しながら、本体上部よりヘリウムを送り、本体内部を置換する。
3. 本体の入っているマホービンに液体窒素を入れる。
4. 本体内の気体の置換が不完全だと液体酸素や水の霜が内部にできるので、そのようなことがないことを確認する。
5. 内部のヘリウムが十分に冷えるのを待ってアンモニアを送り本体内壁に霜を作り、また空中で小さな雪の結晶となったものは底に2~3mm降りつものを待つ。
6. ヒーターのスイッチを入れ、可変変圧器（スライダック）によ20リワット程度に調節する。やがてふりつもった雪の温度が上昇し、暖かい雪から冷たい霜への蒸気拡散が対流によって能率よく行なわれ、霜が成長し始める。このとき肉眼でみ限り底部にはアンモニアの液相は存在しない。40ワットにすると液相が現われる。
7. ヒーターのために液体窒素の蒸発が激しくなるのでたえず液体窒素を補給して液面を一定の高さに保つ。
8. 霜が成長を始めるので、ヘアドライヤーで観察窓のくもりをとり除き、顕微鏡光源からのビームが、うまく顕微鏡の視野内を照明するようにセットする。
9. 写真にコントラストがつくように実験室の照明を消してから顕微鏡写真撮影する。
10. 封入してある3本の熱電対から結晶の温度を推定す



第2図 管壁の霜のつき方

る。

4. 実験結果

十分冷えたヘリウムガス中にアンモニア蒸気を導入させると、空中で1ミクロン位の結晶が生成され、管壁には霜がつく。この1ミクロン位の結晶が多数付着した状態を示すのが写真1であり、管壁の霜のつき方を示すのが第2図である。第2図の状態からヒーターを作動させ、底にふりつもった雪の温度を上昇させるとアンモニア蒸気が対流に乗って上方へ輸送される。すると-160°C位の温度の霜が成長を開始する。その成長開始の状態を示すのが写真2と3である。その状態から10分位すると霜は数cmの長さにも成長する。結晶形は針状が基本であるが、枝分れをくり返しながらか成長するので「くもの巣状」になる。この状態を示すのが写真4~8である。なお写真4~8はあらかじめ糸のようなものを張っておいてその上に結晶を付着させたものではなく、何もない空間に結晶が数cmも成長してこのような形状になったものである。

第2図は管壁の霜の状態を示したものである。霜の状態は液体窒素の液面の位置に依存している。液体窒素の液面付近の管内壁の温度は -160°C であり、ここより上方には一面に霜がついている。霜は -160°C 付近で直径2mm位であり、温度上昇と共に直径は小さくなる。 $-160^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 付近には直径2mm位の霜がまばらについており、 -180°C 以下の所には霜はほとんどつかない。ヒーターを入れたときに成長したのは -160°C 位の霜だけで、他の温度の霜は成長しなかった。

写真1は直径1ミクロン位のアンモニアの結晶が絹糸の上に多数付着して杉の木状になったものである。下方の明るくみえるところが絹糸で、そこから水平に付着して成長していった様子である。この雪片のある場所の温度は -130°C である。

写真2は管壁から成長し始めた結晶の様子を示すものである。左下の真白に写っている所が管壁で、太さ50ミクロン位の結晶が数ミリの長さで成長した写真である。温度は -160°C である。

写真3は霜の成長と共に直径1ミクロン位の結晶の付着もおこっていると思われるものである。結晶の太さ約70ミクロン。温度は -150°C 下の白い所が管壁である。

写真4は著者が仮に「糸状の雪」と名づけた状態のものである。これは太さ約30ミクロンの雪であるが、枝分れた後のそれぞれの枝がまだ十分成長していない。温度は -130°C である。

写真5は「くもの巣状」の雪と名づけた状態のもので、3次の枝位までの成長がみられる。雪の太さは約50ミクロン。温度は -130°C 。

写真6はある点で急に多くの枝分れをして花びらのような形状になった例である。雪の太さ60ミクロン。温度 -120°C 。

写真7は太さ約50ミクロンの雪から太さ約5ミクロンの雪を生じさせている写真。細い方の雪の先端が花びら状になっている。このような例は写真5にもみられる。またスケールは違うが、写真6も先端が花びらのようになっている。温度 130°C 。

写真8は結晶の成長と共に雪の結晶の付着もおこっている例である。結晶の太さ約70ミクロン。写真3と似た写真である。温度 -130°C 。

5. 考察

-80°C 以下に冷えているヘリウムガス中にアンモニア蒸気を供給すると、一部は空中で直径1ミクロン程度の結晶になり、顕微鏡の倍率20倍程度で観察していると

キラキラ光るので判別できるようになる。また一部は霜となって本体内壁に付着する。空中で形成される結晶は特別に種まきをしなかったが、これが均質な核生成によるものであるか、あるいは微量の氷などが核として作用したものであるかは現在のところわからない。この結晶がいかなる形状をしているかは大変に興味深い事であるが、今回使用した実体顕微鏡の最高倍率80倍では、その形状を識別することは不可能であった。この結晶が絹糸に多数付着した状態を示したのが写真1であるが、この写真は次に述べるような2つの問題点を含んでいる。その1つは、この写真は小さな結晶がたくさん付着した状態のものでしかない、これらの結晶は -80°C から -180°C 位までのさまざまな温度のもとで生成されたものが、いっしょに付着しているので、付着している場所の温度は知り得ても、結晶が生成された場所の温度は分らないのである。もう1つは、このようにたくさんの結晶が凝着しては結晶同志の妨害があって、1つの結晶を浮遊に近い状態で完全に発達させることはできないという事であった。

そこでアンモニア供給方法に工夫をしたのが、第1図に示した実験装置であるが、この装置の管壁に第2図のようについた霜のうちで 160°C 位の所の霜は50回位の実験のうち10回位においては成長した。残りの約40回では成長しなかったが、どのような条件がこれをきめているかはまだ明らかではないが、一旦成長するとその管壁の霜が融けないかぎり、何度でも成長させることができた。成長の様子は次のようなものであった。空中で成長された雪片が底にふりつもった後にヒーターを作動させる。数分後に霜が成長を開始して管壁にコケがはえたようなリング状の領域ができる。やがて霜の中の幾本かは枝分れをしながら成長し、10~20分もすると3~4cmにもなる。その途中で多くの枝を派生させるので、管の中はくもの巣がはったような状態になる。このような場合でも今回私が作った装置では他の温度領域の霜は成長しなかったので、くもの巣のような領域の厚みは2~3cmであった。枝分れするときの角度の規則性は今回観察した範囲では認められないようであった。

下から送られてくる蒸気が途中で凝固して雪の結晶になってしまうと、雪の成長と共に雪片の付着もおこるようである。この例は写真8にみられる。

雪の太さには写真7にみられるように2種類もあった。1つは50ミクロン位の雪で、もう1つは5ミクロン位の太さの雪である。細い方の雪はこの写真にみられる

ように、枝分れしたときに現われることが多いが、枝分れするときにも必ずしも細い雪が現われるとは限らず、2種類の雪の関係は明らかにはできなかった。

霜が成長を開始する温度は -160°C 位であるが、成長していくうちに管中央の暖かい場所に向かって伸びていく。管中央付近ではヘリウムの温度は -130°C 位になっている。このように温度が -160°C から -130°C まで変化するうちに雪の形状がどのように変化するかについては、はっきりとしないが大差はないと思われる。ただ単位長さ当りの枝分れの回数は温度が高い時に多いようであった。

今回できた雪結晶は機械的強度が大変に強いものであると考えられる。直径50ミクロンの雪が枝分れしながらほぼ水平に3 cm 伸びたので、総延長は10 cm 位に達すると考えられる。するとこの雪は直径の2000倍の長さのものを支えていることになる。雪自体の重量がいかに軽いとはいえ、これは驚異的である。このような力学強度の強い結晶として「ウィスカー」が知られている。これは中心に一本の格子欠陥があって、そのまわりをらせん型に発達していく細長い結晶であるが、本実験でみいだされた結晶は外観はウィスカーに似ているが、ウィスカーであるかどうかは今後に残された課題である。

もし、このように極端に発達したアンモニアの針状結晶が、木星大気中に絹雲の形で浮遊していたとすれば、アンモニア固体の誘電率が大きいので、マイクロ波程度の電磁波に対する散乱の効果が大きいものと思われる。特に長さ数 cm の針状結晶がほぼ水平に浮遊しているならば、電磁波を反射、回折などの散乱を行なう際に直線偏波を誘導する可能性が考えられる。木星の電磁波的観測にとって本論文でみいだされた性質は意義があると思われる。

6. 結論

本実験の成果は以下の通りである。

1. 特別な種まきを行なわないで直径1ミクロン程度の結晶を作ることができた。その温度範囲は -80°C から -180°C である。
2. -80°C から -180°C の温度範囲内で霜を作ることが

できた。その様子は第2図に示した通りである。

3. 霜の中で -160°C 位の温度のものは、これを成長させることができた。この成長した結晶は糸状であったが、多くの枝分れをしてくものす状となった。枝分れの角度の規則性は認められず、結晶の形状の温度による差もないようであった。雪の太さには大きく分けて2種類あり、直径50ミクロン位のもの5ミクロン位のものがあった。細い方の雪は太い雪が枝分れするときに現われやすいが、必ずしもそれだけとは限らず、両者の関係は明らかにはならなかった。

4. 長さ数 cm の針状結晶が容易に発達したことは、木星の電磁波的観測にとって注目すべき性質になる可能性がある。

7. 謝辞

最後に、本実験は気象大学の昭和49年度の卒業研究として行なわれたものであり、遂行にあたり御指導願った大学の駒林誠教授に深く感謝いたします。また装置の製作ならびに実験技術の面で助言をいただいた大学の鈴置哲郎教授（現在気象庁海洋課）とアンモニア減圧弁の便宜をはかっていただいた東京理科大学の権田武彦講師に感謝いたします。

文献

- Hall, C.F., 1974: Pioneer 10. Science, 183, 301~324.
- Komabayasi, M., 1970: Shape instability of crystals of ice, carbon dioxide and ammonia grown in a cold chamber. J. meteor. Soc. Japan, 48, 270~286.
- 中谷宇吉郎, 1949: 雪の研究. 岩波書店, 158 p.p.
- Roth, W.A und K.Scheel., 1927: Landolt=Börnstein Physikalisch=Chemische Tabellen I. Springer, Berlin, p726 290b.
- Weidenschilling, S.J. and J.S. Lewis, 1973: Atmospheric and cloud structures of the Jovian Planets. Icarus 20, 465-476.
- 読売新聞 東京版 科学欄, 1974年9月18日夕刊: なぜ液体水素のポーと判断したか.