

アイソトープ効果は雪結晶に影響を与えるのか ～中谷ダイヤグラムへの挑戦～

Does the isotope reaction have an effect on the snow crystal? ～Challenges to Nakaya diagram～

八木 航 (北海道札幌啓成高等学校), 倉知 恒太 (北海道札幌啓成高等学校),
堀内 信哉 (北海道札幌啓成高等学校), 内田 努 (北海道大学院 工学研究院)
Wataru Yagi, Kota Kurachi, Shinya Horiuchi, Tsutomu Uchida

1. はじめに

水素には質量数 1 の H(99.9885%)と質量数 2 の重水素 D(0.0115%)が存在する¹⁾が、水に含まれる水素同位体の存在比は地球の緯度や上空の高度によって大きく変化する。ほぼ同じ時期に同じ場所で降った天然雪のサンプリングを行い、形状と同位体比率を分析したところ、形状と重水素比が異なっていた(表 1)。この結果は、気温と湿度の影響が起因していると推測されるが、同位体の存在が雪結晶の形状に影響を及ぼす可能性も排除できないと考え、検証することにした。なお、表 1 にある $\delta D(\text{‰})$ とは試料に含まれている水素同位体の量と標準物質に含まれている水素同位体の量の差を千分率で表したものである。

表 1 サンプリングされた雪の形状と同位体比

日付と採取地	形状	$\delta D(\text{‰})$
2014.12/31 (恵庭)	樹枝状 	-81.2781
2015.1/5 (恵庭)	星状六花 	-69.0297

2. 中谷ダイヤグラム

中谷宇吉郎は、人工雪の実験を行い、世界ではじめて人工的な雪結晶を作り出した²⁾。低温研究室での実験によって得られた結果から中谷は、雪結晶の形状は、気温と湿度(過飽和度)で決まることを発見した。その結果をもとに気温と過飽和度と結晶の形を表したものを中谷ダイヤグラムという。その後、小林禎作が水蒸気量に注目してより詳細に計測し、中谷ダイヤグラムの修正を行った³⁾。これを中谷・小林ダイヤグラムという⁴⁾。本研究では雪結晶の形状を「角柱」、「角板」、「角柱と角板」の三つに分類した中谷・小林ダイヤグラムを用いる。

また、中谷は人工霜の研究において重水を用いた実験も行っており、そこでは「霜の結晶形は普通の水も重水も本質的に異なる点は見當らなかつた」と述べている²⁾。しかし、重水がダイヤグラムに及ぼす影響等については述べられていない。そこで本研究では、軽水 H_2O と重水 D_2O を用いて雪結晶を人工的に生成し、その形状の比較を行った。

3. 実験方法

(1) 試料

本研究で用いた軽水 (H_2O) は通常の蒸留水(脱イオン水)を、重水 (D_2O) は購入したもの(和光純薬工業、純度 99.9%)を用いた。

(2) 人工雪発生装置の製作

人工的に雪の結晶を生成する方法として平松式人工雪発生装置⁵⁾を用いた。より定量的に雪結晶の生成条件を求めめるため、私たちはその改良版を作製した(図1の下線部参照)。具体的にはまず、同一の生成条件でH₂OとD₂Oを用いた実験を同時に観測するため、2本のペットボトルを並べて観測できるようにした。また、鉛直方向の温度分布を均一にするため、冷媒に液体窒素を用いてその液面から一定の距離にペットボトルが保たれるようにした。そして吊り下げた糸のどの位置で雪結晶が生成してもその温度がわかるように、サーモテープ(日油技研工業社製、デジタルサーモテープ、測定精度±1℃)をペットボトル内部に貼りつけた。実際には1回の実験で複数の形状の異なる雪結晶を観察できたので、結晶形状とその場所の温度との関係を調べた。雪結晶の観察は、ペットボトルの上方から観測する従来の方法と、雪結晶をより詳しく観測するため装置内にスネイクカメラ(YASHICA製,SNC30)を挿入して観測する方法とを併用した。

(3) 過飽和度の調整

雪を生成させるには、容器内を過飽和状態にする必要があるが、従来の方法では特に重水の場合、雪結晶がほとんどできないことがわかった。そこで私たちは超音波洗浄機(NEY製,ULTRA sonic)を用いて一定条件で十分な水を蒸発させる方法を用いた。ペットボトルの中に0.50 mLの水(H₂OまたはD₂O)を入れて密閉し、超音波洗浄機に10分間かけた。この方法は、流動による加熱と、圧力差によるキャビテーションといわれる現象を利用している。この方法により水を蒸発させる条件を一定とし、ペットボトル内の過飽和度を実験毎に異ならぬようにした。

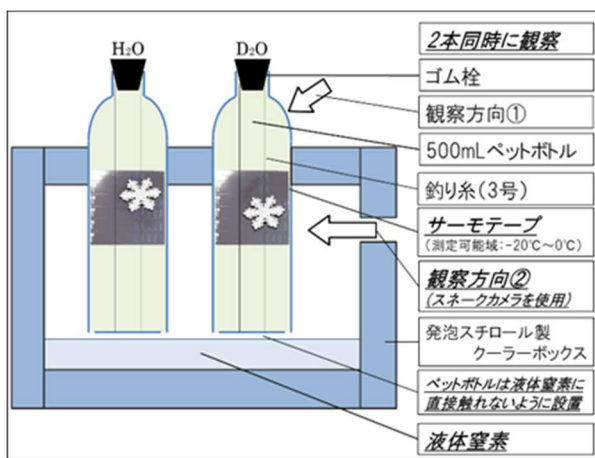


図1 改良版平松式人工雪発生装置



図2 スネイクカメラで観察された結晶画像例(左上:樹枝状, 右上:扇状, 左下:星状, 右下:針状)。釣り糸の直径は約0.3 mm.

4. 実験結果

D₂O水を用いて作成された人工雪結晶の例を図2に示す。私たちが観察できた結晶種は、「角柱」の中では針状の1種類,「角板」の中では樹枝状, 星状, 扇状の3種類,「角柱と角板」の中では、樹枝状の1種類であった。観測された雪結晶の形状

表2 H₂O 結晶個数

H ₂ O	記号	個数
樹枝状		18個
星状		10個
扇状		2個
針状		1個

表3 D₂O 結晶個数

D ₂ O	記号	個数
樹枝状		12個
星状		9個
扇状		1個
針状		1個

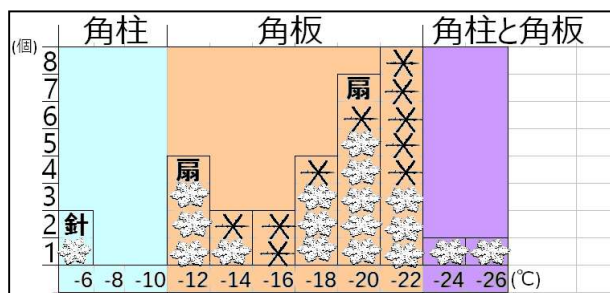


図3 H₂O 結晶の形状と温度

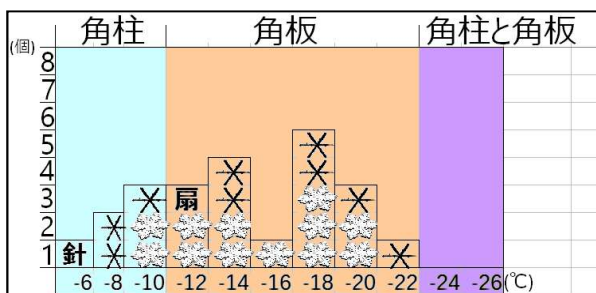


図4 D₂O 結晶の形状と温度

と数を観測し、それぞれの結晶ができた位置の温度をサーモテープから読み取った。実験結果を表2,3, 図3,4に示す。図3,4では、結晶ができた位置の温度を横軸にし、結晶種を記入して度数分布表を作成した。図中のそれぞれの結晶種は、表1,2の記号を用いている。

5. 考察

私たちが作製した改良版平松式人工雪発生装置によって、H₂OとD₂Oのどちらを用いても雪結晶を作製できた。中谷・小林ダイヤグラムより、本研究で得られた結晶は比較的過飽和度の高い領域で観測される形状であることがわかった。また中谷・小林ダイヤグラムの形状分類を図3,4に当てはめてみると、H₂Oではほぼダイヤグラムと一致することがわかった。ただし唯一、-6°Cの樹枝状1個のみがダイヤグラムに当てはまらなかった。

図3と4とを比較した結果、H₂O雪とD₂O雪とではほぼ形状の温度分布に違いが見られなかった。そのことを定量的に示すため、観測された4種の結晶種ごとの個数を表4にまとめた。このデータIを χ^2 検定にかけたところ $\chi^2 = 0.410$ となり、有位水準0.05のとき7.81 $> \chi^2$ という結果となった。つまり、H₂O雪とD₂O雪との形状分布の間に有意差は認められない。したがって、「重水を用いることで雪の形状が変化するという仮説」につながる根拠を確認できなかった。また、氷中でのD₂O分子の形状は Peterson and Lavy⁶⁾によって詳しく調べられた。H₂O氷でも陽子の位置がポテンシャルの違いや運動の振幅の違いによって若干異なるものの、結合角はほとんど変わらないだろうと予想される⁷⁾。従ってH₂O分子とD₂O分子の形状については有意な差が見られないと考えられる。このことから、同位体効果によって雪結晶の形状が変化しないという結果が支持される。

表4 データI

観測度数	樹	星	扇	針	計
H ₂ O	18	10	2	1	31
D ₂ O	12	9	1	1	23
計	30	19	3	2	54

本研究で得られた雪結晶の形状分布と中谷・小林ダイヤグラムとの整合性を調べるため、ダイヤグラム上の3つの大きな分類である「角柱」、「角板」、「角柱と角板」に収まる結晶数を表5にまとめた。このデータIIを χ^2 検定にかけたところ $\chi^2 = 8.07$ となり、有意水準0.05のとき5.99 $< \chi^2$ でH₂OとD₂Oで有意差が認められた。つまり、H₂Oがダイヤグラムにあてはまっているとき、D₂Oはあてはまっていないことを示している。その理由はH₂OとD₂Oの凝固点が違うからだと考えられる。D₂Oの凝固点は

表5 データII

観測度数	角柱	角板	角柱と角板	計
H ₂ O	2	27	2	31
D ₂ O	6	17	0	23
計	8	44	2	54

表6 データIII

観測度数	角柱	角板	角柱と角板	計
H ₂ O	2	27	2	31
D ₂ O +4°C	1	18	4	23
計	3	45	6	54

+3.8°Cで D₂O の方が凝固しやすい⁸⁾。よって 3 つの大きな分類の境界線の温度が高温側へ 3.8°Cシフトしていることが予測される。そこで、D₂O の境界線の温度を+4°Cシフトさせ、「角柱」、「角板」、「角柱と角板」に収まる結晶数を表 6 にまとめた。このデータⅢを χ^2 検定にかけたところ $\chi^2=2.94$ となり、有意水準 0.05 のとき $5.99 > \chi^2$ で H₂O と D₂O で有意差が認められなかった。つまり、H₂O の雪結晶を表すダイアグラムの境界線を凝固点の違い分だけシフトさせると、D₂O の雪結晶を表すダイアグラムになるといえる。

6. まとめ

以上のことから、H₂O を D₂O に置き換えることにより起こるアイソトープ効果とは、雪結晶の形状の変化ではなく、その形状の雪結晶が形成される温度がシフトすること、すなわち中谷・小林ダイアグラムにおける境界線の温度変化であると結論した。この結果は、中谷宇吉郎が行った重水を用いた人工霜の研究結果と一致しているといえる。以上のことから私たちは、重水の雪結晶を表すことのできる啓成式 D₂O 版ダイアグラム(図 5)⁹⁾を提唱する。

今後はこのダイアグラムの過飽和量軸に対する検討を行っていきたい。

謝辞

表 1 の同位体組成は、北海道大学大学院地球環境科学研究院の根岸淳二郎准教授に測定していただいた。また発表内容について北海道大学低温科学研究所の佐崎元教授、北海道教育大学の油川英明名誉教授からは有益な助言をいただいた。

【参考・引用文献】

- 1)馬淵久夫, 2013: 同位体環境分析, 丸善出版, 19-23.
- 2)中谷宇吉郎, 1949: 雪の研究:結晶の形態とその生成, 岩波書店, 79-83.
- 3)小林禎作, 1983: 雪の結晶 一冬のエフェメラル, 北海道大学出版会, 26-27.
- 4)油川英明, 中埜渡美佳, 2006: 雪結晶のダイアグラムに関する一考察, 北海道教育大学 紀要. 自然科学編 56(2), 1-14.
- 5)平松和彦, 1997: ペットボトルで雪の結晶をつくる, 北海道の雪氷, No. 16, 23-26.
- 6) Peterson, S.W., Levy, H.A., 1957: A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice, Acta Cryst. 10, 70-76.
- 7) Fletcher, N.H. (前野紀一: 訳), 1974: 氷の化学物理, 共立出版, 20-29.
- 8)対馬勝年, 2015: 氷雪物理学 2015, 195-200.
- 9)以下の文献中の図を参考に作成した: Libbrecht, K., Rasmussen, P. (でがわあずさ, 広田敦郎: 訳), 2010: スノーフレイク, 山と溪谷社, 34-41.

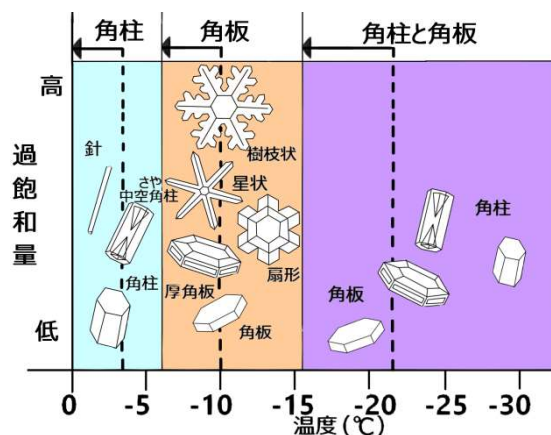


図 5 啓成式 D₂O 版ダイアグラム⁹⁾ 点線が H₂O の境界線, 実線が D₂O の境界線を示す。