



Title	塩化カリウム氷の誘電分散 : 低温領域における誘電分散
Author(s)	前野, 紀一
Citation	低温科学. 物理篇, 28, 17-22
Issue Date	1971-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/18134
Type	bulletin (article)
File Information	28_p17-22.pdf



Instructions for use

塩化カリウム氷の誘電分散 II*

低温領域における誘電分散

前野 紀 一

(低温科学研究所)

(昭和 45 年 8 月受理)

I. 序 論

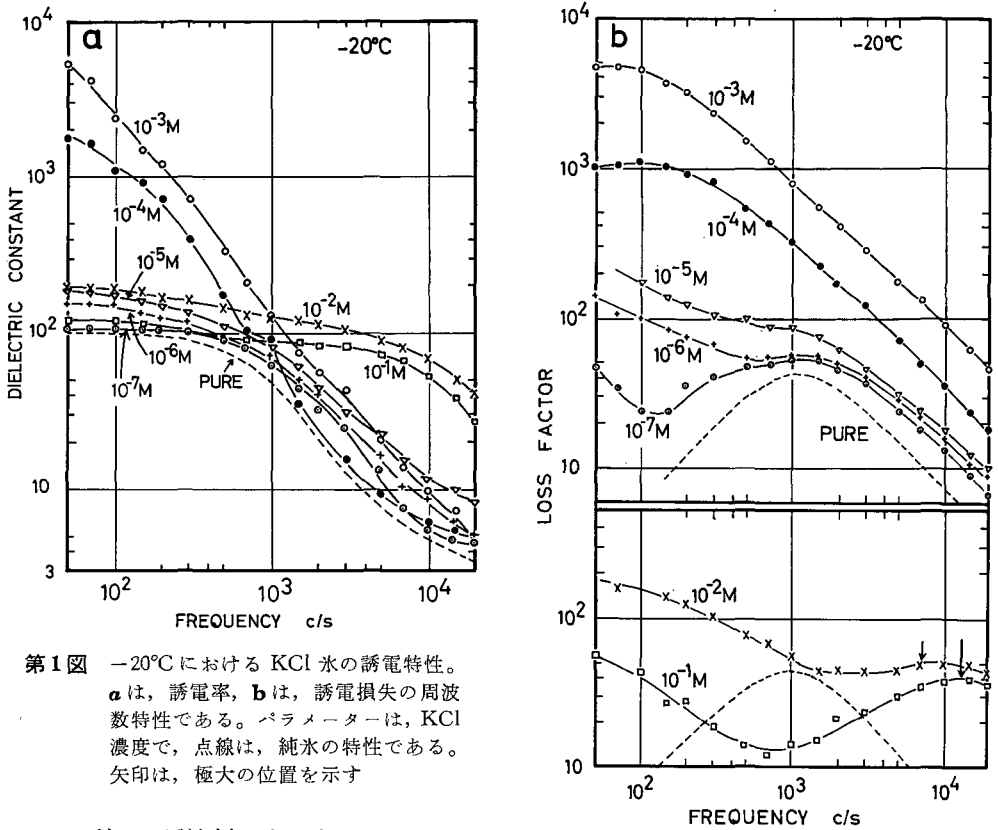
この研究論文の第 1 部¹⁾ (以後、論文 I と呼ぶ) では、KCl 氷の、特に、共融点 (-10.7°C) 以上の温度領域における誘電的性質を調べた。このような高温領域では、濃縮された KCl 水溶液が液泡の形で氷の中に偏析している。液泡の体積は、温度や濃度によって変化し、KCl 氷の誘電的性質に大きな影響を及ぼしていることが明らかにされた。また、液泡の影響が誘電的性質に強く現われるのは、KCl 濃度が $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 以上の時であり、この値以下の氷の誘電的性質は、むしろ、HF 氷の場合に似ていることが示された。

共融点以下の低温領域では、もはや、液相は存在し得ず、KCl は固体粒子となって氷の中に偏析、分散している。この研究論文の第 2 部である本稿では、このような低温領域における KCl 氷の誘電的性質の測定結果を報告する。測定装置、および試料は、論文 I の場合と全く同様である。

II. 測定結果

KCl-H₂O 系の共融温度 -10.7°C より低い温度領域において、KCl は液相で存在することができない。この温度領域における KCl 氷は、氷の中に少量の固体 KCl が分散した混合誘電体と考えることができる。第 1 図 **a**, **b** は、このような KCl 氷について得られた誘電特性を示す。測定温度は -20°C で、パラメーターとして、氷に含まれている KCl の濃度が選んである。この温度領域の KCl 氷の誘電特性は、一般的傾向として、KCl 濃度が低いほど純氷の特性に近い形をとる。KCl は、完全な固相となって氷の中に分散しているにもかかわらず、氷の誘電的性質に大きな影響を与えているのである。図において点線で描いたのは、純氷の誘電率と誘電損失の周波数特性で、この分散は、H₂O 分子の双極子配向分極によるものとして、デバイの単一緩和の式で完全に説明されている²⁾。 -20°C における純氷の誘電損失に極大を与える分散周波数は、Auty と Cole³⁾ によれば、 $f_m = 980 \text{ c/s}$ である。KCl 氷の誘電損失曲線 (**b** 図) のなかで純氷の f_m に近い 10^3 c/s 付近に極大がみられるのは、 10^{-7}M 氷、 10^{-6}M 氷および 10^{-5}M 氷である。しかし、その極大は、純氷のようにはっきりした左右対称的な山形を示し

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1081 号



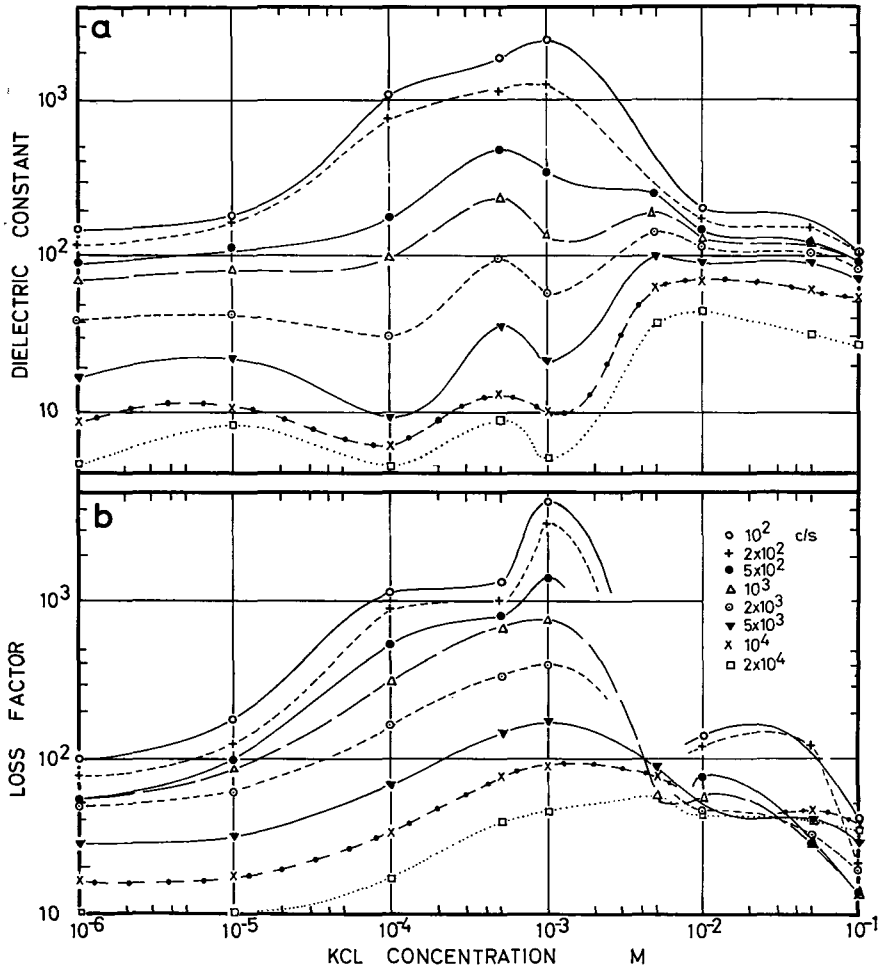
第1図 -20°C におけるKCl水の誘電特性。
aは、誘電率、**b**は、誘電損失の周波数特性である。パラメーターは、KCl濃度で、点線は、純氷の特性である。矢印は、極大の位置を示す

てはおらず、低周波側で立ち上っている。

KCl濃度を次第に高めていくと、誘電率と誘電損失の濃度依存性には、注目すべきことが起った。**a**図に見られるごとく、濃度が 10^{-4}M 、 10^{-3}M と増すにつれて、誘電率は低周波領域で急に大きくなっていく。濃度を更に増して、 10^{-2}M 、 10^{-1}M とすると、誘電率は再び小さくなり、 10^{-5}M 以下の氷の値とほとんど同じ値になったのである。このことを**b**図の誘電損失曲線で見ると、KCl濃度が 10^{-4}M 、 10^{-3}M と増えるに従って、誘電損失はどんどん増大していく。この時、誘電損失の 100 c/s 以下の周波数特性は、平らになっている。 50 c/s 以下の測定値がないのははっきりしたことは言えないが、これ以下の周波数で誘電損失は再び増大するものと想像される。濃度が更に 10^{-2}M 、 10^{-1}M と高くなると、**b**図の下に示すように、低周波側での誘電損失は突然小さくなり、高周波側には新たな極大が現われた。高周波での測定は、誘電率、誘電損失ともに $2 \times 10^4\text{ c/s}$ までしかできなかったため、これ以上の高周波領域での曲線の形は解らないが、誘電損失を示す曲線の上には矢印で示すような極大が存在する。この誘電損失の山が、もしも、純氷の場合の双極子の配向に起因する極大(点線)に対応するものと仮定すると、KClを添加することによって、極大を与える分散周波数がだんだんと高周波側にずれていったことになる。

論文Iの第4図に示したように、KClが液相の形で氷の中に偏析している場合、誘電率も誘電損失も、添加したKCl濃度とともに増大した。しかし、KClが固相で偏析している場合、

誘電率と誘電損失は、濃度とともに増す傾向にはあるが、濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 付近の値を越えると、逆に減少していくのである。この有様を更に解り易く図示したのが第2図である。誘電率と誘電損失は、横軸の濃度に対して描かれており、パラメーターは周波数である。



第2図 誘電率(a)と誘電損失(b)のKCl濃度依存性。パラメーターは、測定周波数である。測定温度は -20°C

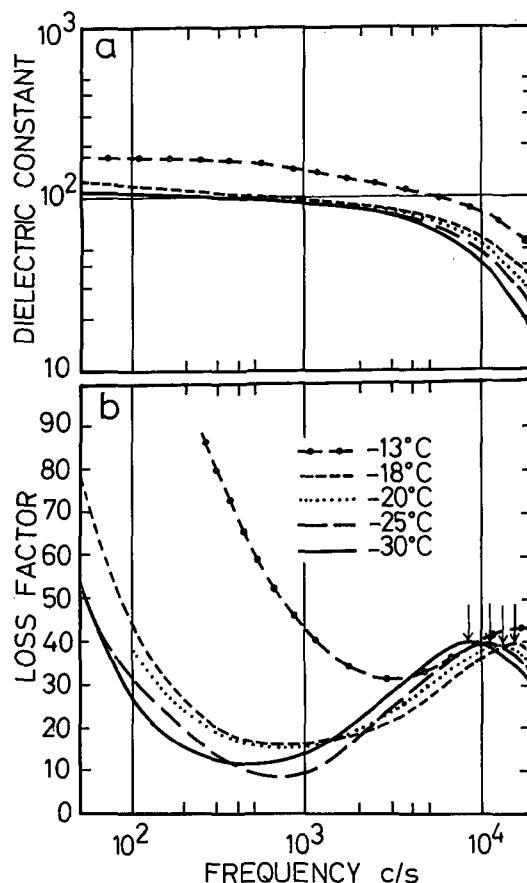
次に、KCl濃度が最も高い 10^{-1} M 氷の誘電率および誘電損失の周波数特性を、いろいろの温度で測定した結果を示そう。第3図 **a**に見られるごとく、誘電率は 10^4 c/s 付近で分散を示し、周波数が低くなるに従って、一定値に近づく。 -13°C の時、約200という値になるが、 -18°C 以下では、大体100位の値に漸近している。誘電損失は、**b**図に示すごとく、 10^4 c/s 付近に明瞭な極大を持ち、低周波になると急に増大する。 10^4 c/s 付近の山の位置は、温度の上昇とともに高周波側にずれていく。

III. 見かけの活性化エネルギー

共融点より低い温度領域における KCl 氷の中に、液相が存在しないことは、KCl-H₂O 系の状態図 (論文 I の第 2 図参照) から予想される。いま、全ての KCl が、固体微粒子として氷の中に一様に偏析していると仮定しよう。そうすると、KCl 氷は、純粋な氷の中に KCl 結晶が分散した混合誘電体と考えることができる。ところが、KCl 結晶の誘電率と電気伝導度は、それぞれ 4.7 および $2 \times 10^{-5} \text{ mho} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度であり、また、体積分率は 0.01 以下であるから、その存在のために、氷の誘電的性質がそれほど大きな影響を受けるとは考えられない。

しかしながら、実験事実、第 1 図 **a** および **b** に示したように、誘電率も誘電損失もともに大きな影響を受け、純氷の値から大きくずれているのである。純氷の誘電分散は、双極子に基づく配向分極として良く説明されているが、分散域の中心周波数を意味する分散周波数 (f_m) は、温度によって変わり、温度が低下す

ると、低周波側にずれていく。誘電分極の緩和時間は、 $\tau = 1/(2\pi f_m)$ と定義されているが、温度 (T) との間には、一般に $\tau \propto \exp [E/RT]$ という関係がある⁴⁾。 R は、気体定数、 E は、活性化エネルギーである。氷の結晶に電場を印加すると、双極子は周りの分子との相互作用に打ち勝って、電場の方向に配向しようとする。その時必要な、氷 1 モルあたりのエネルギーが、 E である。第 1 図に示したように、KCl を $10^{-7} \text{ M} \sim 10^{-5} \text{ M}$ 添加しただけで、KCl 氷の誘電損失の周波数特性曲線は、純氷の場合の、 f_m に関して、左右対称的な形からずれてしまう。純氷の曲線からのずれは、添加した KCl によって、双極子の配向分極が影響を受けたものである。この山形の温度変化から、見かけの活性化エネルギーを求めることができる。 f_m の決定には多くの誤差を伴うが、誘電損失と周波数との関係を片対数方眼紙に図示すると、誘電損失の極大の位置をやや正しく決定することができる。このようにして、 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 10^{-6} M および 10^{-7} M の KCl 氷の緩和時間を求め、 $\log \tau$ と T^{-1} との関係を図示したのが第 4 図の直線 C である。この直線の上には、論文 I の第 4 図に示した高温領域 (-5°C と -10°C) における KCl 氷の緩和時間も描き入れてある。この直線の傾きから活性化エネルギーを求めると、 $E = 13.5$



第 3 図 10^{-1} M 氷の、温度をパラメーターとした誘電特性。**a** は、誘電率、**b** は、誘電損失の周波数特性。矢印は、極大の位置を示す

kcal/mole となる。この値は、純氷について求められた値、 $E = 13.25$ kcal/mole³⁾ と一致している。

次に、KCl 濃度が 10^{-2} M 以上の高濃度の試料について、誘電損失曲線の高周波側に現われた山形の極大 (第 1 図 **b** および第 3 図 **b** に矢印で示す) の温度依存性から緩和時間を求めて図示すると、第 4 図の直線 A (10^{-1} M) および直線 B (5×10^{-2} M) を得る。直線の傾きから活性化エネルギーを求めると、約 6.6 kcal/mole となる。この値は、藤野⁵⁾ が NaCl 氷、海水および雪について求めた値、6.3 kcal/mole と似ている。

このようにして求められた活性化エネルギーの値には、かなりの実験誤差が含まれている。また、KCl 氷の誘電率と誘電損失の分散曲線の形も、単一緩和機構に基づく純氷のそれから大きくずれている。したがって、このようにして求めた活性化エネルギーの値は、一つの緩和機構に対応するものではなく、二つ、あるいはそれ以上の緩和機構が重畳した誘電分極に対応するものであると考えるべきである。

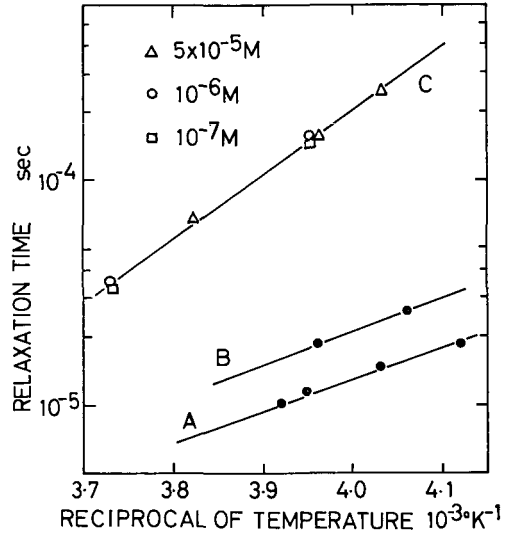
このように、KCl 氷の誘電緩和に関する見かけの活性化エネルギーの値は、KCl 濃度の増加とともに、13.5 kcal/mole という純氷の場合に似た値から、6.6 kcal/mole という小さな値に減少していくように見える。これは、KCl 氷の添加が氷の双極子の配向分極にどのような影響を与えるかを解明する有用な手がかりの一つになるであろう。

IV. 結 語

共融点以下の温度領域における KCl 氷の誘電特性を調べたところ、濃度が低い時には、純氷に似た特性が得られた。すなわち、 10^{-5} M 以下の低濃度 KCl 氷の誘電損失曲線には極大が現われ、その分散周波数は純氷のそれに大体一致し、また、その温度依存性から得られた活性化エネルギーは、13.5 kcal/mole となり、純氷の値と一致した。しかし、分散曲線は、純氷のような対称形を示さなかった。

KCl 濃度が増加すると、誘電率も誘電損失も次第に増大したが、 10^{-3} M 付近を越えると測定値は逆に減少した。そして、 10^{-2} M 以上の高濃度の KCl 氷には、あらたな分散が高周波側に現われ、その見かけの活性化エネルギーは、6.6 kcal/mole という小さな値を示した。

この研究は、著者が 1967 年から 2 年間、カナダの McGill 大学物理学教室で行なった仕事



第 4 図 KCl 氷の誘和時間と温度の逆数との関係

- A: 10^{-1} M の KCl 氷, 活性化エネルギー $E = 6.4$ kcal/mole
 B: 5×10^{-2} M の KCl 氷, 活性化エネルギー $E = 6.7$ kcal/mole
 C: 10^{-7} M ~ 10^{-5} M の KCl 氷, 活性化エネルギー $E = 13.5$ kcal/mole

の一部である。お世話になった E. R. Pounder 教授と M. P. Langleben 教授に感謝します。また、有益な論議をして下さった低温科学研究所の諸氏と、原稿の校閲をして下さった同研究所の黒岩大助教授、木下誠一教授、鈴木義男助教授に、心からの謝意を表します。

文 献

- 1) 前野紀一 1970 塩化カリウム氷の誘電分散 I. 低温科学, 物理篇, **28**, 1-15.
- 2) Gränicher, H., Jaccard, C., Scherrer, P., Steinemann, A., 1957 Dielectric relaxation and the electrical conductivity of ice crystals. *Disc. Faraday Soc.*, **23**, 50-62.
- 3) Auty, R. P., and Cole, R. H. 1952 Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.
- 4) Kauzmann, W. 1942 Dielectric relaxation as a chemical rate process. *Revs. Mod. Phys.*, **14**, 12-44.
- 5) 藤野和夫 1967 海氷の誘電的性質に関する研究. 低温科学, 物理篇, **25**, 127-169.

Summary

It has been shown in a previous paper (Paper I) that the dielectric properties of KCl ice are greatly modified by a presence of liquid inclusions at the temperatures above the eutectic point of KCl-H₂O system (-10.7°C, 3.3 M). The present paper (Paper II) reports the dielectric property of KCl ice observed at temperatures lower than the eutectic point.

The phase diagram indicates that the solute must be segregated in a form of solid particle in ice and no liquid inclusions exist at these temperatures. Our measurements, however, show that the addition of KCl changes strongly the dielectric properties of ice as seen in Figs. 1-a and 1-b. The values of dielectric constant and loss factor of KCl ice seem to deviate from those of pure ice (dotted lines) with the increasing concentration of KCl. They showed maxima at the concentration around 10⁻³ M (Fig. 2). At higher concentrations they decreased again, and a new dielectric dispersion was noted. The dispersion frequency at which the loss factor shows its maximum is indicated by an arrow in Fig. 1-b. Figure 3 shows the dielectric properties of 10⁻¹ M ice as functions of frequency and temperature.

Assuming a relaxation time of the dielectric dispersion is given by the reciprocal of the dispersion frequency, the apparent activation energy was obtained. Figure 4 shows a semi-logarithmic plot of the relaxation time against the reciprocal of absolute temperature. The value of the apparent activation energy was found to be 13.5 kcal/mole for 10⁻⁷ M-10⁻⁶ M ice and 6.6 kcal/mole for 10⁻² M-10⁻¹ M ice.