



Title	海氷の誘電的性質に関する研究
Author(s)	藤野, 和夫; FUJINO, Kazuo
Citation	低温科学. 物理篇, 25, 127-169
Issue Date	1967-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18066
Type	departmental bulletin paper
File Information	25_p127-169.pdf



海水の誘電的性質に関する研究*

藤野和夫

(低温科学研究所 海洋学部門)

(昭和42年8月受理)

目 次

緒 論	127
I. 一般の誘電体に於ける誘電異常現象	128
1) 誘電異常現象	128
2) 誘電率の周波数特性	129
3) 誘電異常及び誘電率の異常分散の機構	131
II. 純水の誘電的性質	134
1) 純水の誘電率の周波数特性	134
2) 純水の誘電率及び緩和時間の温度特性	137
III. 海水の誘電的性質	138
1) 海水の構造	138
2) 測定の方法及び試料の作製	140
3) 測定結果	142
4) ϵ' 及び σ の特性曲線の温度による組分け	147
5) ブライン細胞の形状及び配列	149
6) 海水の誘電機構	150
IV. 人工塩水の誘電的性質	155
1) 測定の方法及び試料の作成	156
2) 測定結果及びそれに対する考察	157
V. 液相を含む模型誘電体の誘電的性質	161
1) 測定の方法及び試料の作成	161
2) 測定結果及びそれに対する考察	163
結 語	166
文 献	167

緒 論

氷は我々の周囲にある身近な物質の一つであるが物理化学的には極めて興味ある物質として知られている。すなわち、氷は水素結合よりなる分子結晶の代表的物質として多くの研究者の興味を集め、その物理的、化学的諸性質の異常性に関する数多くの研究がなされて来た^{1),2)}。特に水素結合が関与する誘電的性質の特異性から、氷は通常の誘電体に比べて非常に大きな誘電率の値をもつと同時に可聴周波数域で異常分散を示す。この異常分散は氷の分子構造及び結晶構造、特に氷の格子欠陥と関連させて解明が推し進められて来た^{3)~5)}。しかしながら、それ

* 北海道大学低温科学研究所業績 第842号

等の研究の対象とされた氷は天然の氷ではなく、研究室で計画的に注意深く作られた人工的な純氷である。天然に存在する氷の電気的、誘電的性質の研究は純氷のそれと比べると数少ないが^{6)~8)}、この原因は勿論研究者の興味の対象の相違もあるであろうが、天然氷は一般に多くの不純物を含んでいるのでそれ等の影響を受けて電気的、誘電的性質が複雑になり、現象の解析が困難になると云うことも主な原因の一つであろう。しかし天然に存在する氷のそれ等の諸性質を明らかにしておくことは純学理的な見地からも、又実用的な見地からも充分に意義のあることと考えられる。

海水は天然氷の中でも淡水から生成される河水や湖水又は氷河水の様な陸氷とは異なり、海水の凍結によって生成される。それ故他の天然氷に比べて桁違いに多量の不純物を内部に液体ブラインの形で含んでいるので、巨視的に見たその結晶構造は他の天然氷とは非常に異なっている。海水の一個の結晶粒は薄板状の純氷が層状に並んでおり、その純氷の層と層との間に球状、円柱状又は薄膜状の多様な形状のブラインが液胞となっはさまっている。この様なブライン層は通常ブライン細胞と呼ばれているが、ブライン細胞は結晶粒内部のみではなく、結晶粒界にも存在し、それ等が相互に連結し合って3次元的な網目を形成している。この意味で海水は純氷とブライン細胞との混合物であると云うことが出来る。ブライン細胞は海水が生長する際に母液の海水が結晶内部に封じ込まれたものであるから、細胞液は NaCl を主成分とする濃縮された高塩分の多成分系の強電解質溶液とみることが出来る。海水の温度が変化すると、ブライン細胞はその温度に対応する平衡濃度を保つために、その体積、形状及び組成を変化させる。海水の物理的、機械的諸性質はブライン細胞のこの様な温度変化に対応して著しく変化することが知られている⁹⁾。したがって、海水の電気的、誘電的性質も他の諸性質と同様に温度変化の影響を大きく受けるであろうと予測出来る。

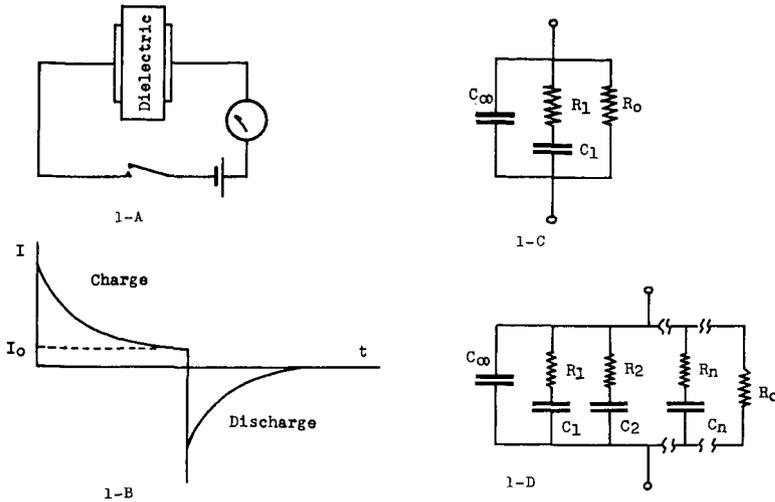
海水の電気的、誘電的性質は上に述べた様な巨視的結晶構造に見られる純氷とブライン細胞の混合物としての不均質性と内部に含まれる多成分系強電解質溶液のブラインのために純氷単結晶の電気的、誘電的性質とは著しく異った複雑な様相を示すのである。又この複雑さは結晶構造の不均質性とブライン細胞の挙動とをぬきにして理解することは困難であろう。

この論文は海水の結晶構造とその誘電的性質との関連を明らかにするもので、第 I 章では海水の誘電異常現象を理解するための準備として、一般の誘電体の誘電異常現象及び誘電率の測定方法について述べる。第 II 章では、不純物を含まない純氷の誘電的性質について、今迄に得られた結果を簡単に述べる。第 III 章では海水の誘電的性質の測定結果について詳説する。第 IV 章では NaCl の単純溶液をブラインとして含んだ、人工塩水の誘電的性質について述べる。第 V 章では海水の誘電機構を明らかにするために氷以外の物質と水とで作った模型混合誘電体について、その不均質構造にもとづく誘電異常現象について述べる。

I. 一般の誘電体に於ける誘電異常現象

1. 誘電異常現象

一般に幾何学的静電容量 C_0 の蓄電器の極板の間に絶縁物 (誘電体) をはさむと、その蓄電



第1図 A: 一般の誘電体の測定回路, B: 一般の誘電体に電場を印加した時の電流の時間的変化, C: B 図の様な特性を示す誘電体を表す等価回路, D: 緩和時間が分布を示す時の等価回路

器の電気容量は増加する。絶縁体を入れた時の蓄電器の容量を C とすれば、その容量比 $C/C_0 = \epsilon$ は極板間にはさんだ誘電体の性質によって特定の値をとり、その ϵ を誘電率と呼ぶ(第1図-A)。通常誘電率の値は実用絶縁体ではパラフィンで2.1, マイカで4.5~7.5程度の小さな値であるが、水の誘電率は80, 更に純水では90~100と云う非常に大きな値を示す。

この様な誘電体を含む蓄電器に直流電圧をかけ、蓄電器を通して流れる電流の時間的変化を観測すると、通常第1図-Bに見られる様な瞬間的に流れる充電電流とこれに続いて時間と共に指数函数的に減衰してゆく吸収電流と呼ばれる電流が観測される。この電流は長時間の後には $I = I_0$ と云う定常電流に落ち着く。充電した蓄電器を放電させる場合には大きさが等しく、逆向きの電流が流れるのが普通である。

吸収電流は単純な指数函数で表わされる場合もあるが、多くの物質ではいくつかの指数函数の和として表わされる場合が多い。定常電流は伝導電流とも呼ばれ、誘電体固有の直流抵抗にもとづく電流である。誘電体が吸収電流を示すことを誘電異常現象と云う。

誘電体を極板間にはさんだ時の蓄電器の容量の増加とそれにとりなり誘電異常現象は第1図-Cに示す様な簡単な等価回路で表わすことが出来る。ここで C_∞ は瞬間的な充電電流に寄与する完全な蓄電器であり、抵抗 R_1 と容量 C_1 の直列結合は時間と共に指数函数的に減衰してゆく吸収電流、 $V/R \cdot e^{-t/R_1 C_1}$ を表わし、抵抗 R_0 は定常電流 V/R_0 を表わす直流抵抗である。吸収電流が単一の指数函数で表わされない場合には第1図-Dの様な C と R の直列回路素子をいくつか附加することによって等価的に表わすことが出来る。又、誘電体をはさんだ時の蓄電器の容量の増加は、 $C = C_\infty + C_1 + C_2 + \dots + C_n$ として表わすことが出来る。

2. 誘電率の周波数特性

誘電異常現象を示す誘電体が交流電場に置かれた時、誘電率がどの様になるかを考える。

簡単のため前節で示した第1図-Cの蓄電器の等価回路を用い、これに角周波数 ω の交流電圧 $V^* = V_0 e^{-j\omega t}$ をかけた場合を考える。この場合、この回路の ω に対するアドミッタンス Y^* は交流理論から容易に

$$Y^* = j\omega C^* = j\omega C_\infty + \frac{j\omega C_1}{1 + j\omega C_1 R_1} + \frac{1}{R_0} \quad (1)$$

で与えられる。ここで $j = \sqrt{-1}$ である。

幾何学的静電容量を C_0 、 $C_1 \cdot R_1 = \tau_1$ とすれば誘電率 ϵ^* は定義によって

$$\epsilon^* = C^*/C_0 = C_\infty/C_0 + \frac{C_1/C_0}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{1}{j\omega C_0 R_0} \quad (2)$$

となって複素数で表わされる。ここで $C_\infty/C_0 = \epsilon_\infty$ 、 $C_1/C_0 = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ と書き換え R_0 を誘電体の体積比抵抗 ρ に置き換えて(2)式を書き直すと

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_1} - j \frac{3.6\pi \times 10^{12}}{\omega\rho} \quad (3)$$

となる。ここで $3.6\pi \times 10^{12}$ は実用単位に関する係数である。(3)式を実数部分と虚数部分に分けると誘電率は

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \left(\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_1^2} \right) - j \left(\frac{\omega\tau_1(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{3.6\pi \times 10^{12}}{\omega\rho} \right) \quad (4)$$

又は

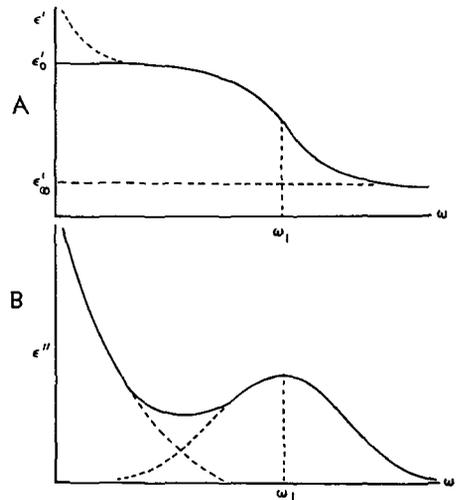
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (5)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega\tau_1(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{3.6\pi \times 10^{12}}{\omega\rho} \quad (6)$$

とかける。

したがって複素誘電率の ϵ' 、 ϵ'' は共に周波数の函数として表わされる。又 ϵ_∞ 、 ϵ_0 は数学的にはそれぞれ $\omega \rightarrow \infty$ 、 $\omega \rightarrow 0$ に於ける ϵ' の極限值で高周波誘電率、静電誘電率と呼ばれる。 τ_1 は時間の次元をもち緩和時間と呼ばれ、吸収電流が $1/e$ に減少するのに要する時間である。一般に誘電体が比抵抗の大きな絶縁体である時には(6)式の ϵ'' の右辺第2項は第1項に比べて無視出来る。

(5)及び(6)式で与えられる複素誘電率の実数部 ϵ' 及び虚数部 ϵ'' を ω の函数として模式的に表すと第2図-A、Bの様になる。 ϵ' は $\omega \rightarrow 0$ の時は ϵ_0 、 $\omega \rightarrow \infty$ と共に ϵ_∞ と一定値に近づくが、ある特定の周波数 $\omega_1 = 1/\tau_1$ の付近の周波数域で急激な変化を示す。一方 ϵ'' は $\omega_1 = 1/\tau_1$ の



第2図 誘電体の誘電率 ϵ' (第2図-A)及び電損失 ϵ'' (第2図-B)の周波数特性

一方 ϵ'' は $\omega_1 = 1/\tau_1$ の

周波数で極大値を示し、その前後の周波数域で凸型となる。したがって交流測定によって ϵ'' の極大値を求めればその極値を示す周波数の逆数として緩和時間 τ が求められる。このような誘電率の周波数に対する急激な変化を誘電率の異常分散と云う。

一般に誘電異常を示す誘電体は等価的に第 1 図-C 及び D で与えられることを述べた。しかし $C_\infty, C_1, C_2 \dots, R_0, R_1, R_2 \dots$ などを同時に互に分離して測定することは困難である。それで実際の測定では誘電体を一つの蓄電器とみなして、その電気容量 C_p とこれに並列に Conductance G_p が連結されたものとして、複素誘電率の実数部及び虚数部をそれぞれ

$$\epsilon' = C_p/C_0, \quad \epsilon'' = G_p/\omega C_0, \quad \sigma = G_p A/t$$

と定義する。ここで C_0 は蓄電器の幾何学的静電容量、 A 及び t はそれぞれ電極の面積及び間隔である。したがって測定周波数を変えながら試料の C_p, G_p を同時に測定すれば、それから試料の誘電率 ϵ' 、誘電損失 ϵ'' 及び等価導電率 σ の周波数特性を求めることが出来る。

3. 誘電異常及び誘電率の異常分散の機構

今迄に述べた誘電体の誘電異常現象及び誘電率の周波数特性は第 1 図-C に示した様な等価回路で表される模型誘電体についての現象論的説明にすぎない。したがって、模型に示された C_∞, C_1 及び R_0, R_1 は誘電体固有の如何なる量と関連するか、又誘電体内部の如何なる機構によって誘電異常現象が引き起されているのかは別の考察によらねばならない。

蓄電器の極板間に誘電体をはさんだ時、その容量が増加する現象は静電気学の立場からは印加された電場のもとで、誘電体が電氣的に変位して電氣能率を生じ、そのため過剰な電荷が極板上に蓄積されるとして理解される。又蓄電器の充、放電の際の吸収電流は電氣変位の発生、消滅に一定の時間を要することを意味する。

このような誘電体の電氣変位の機構を分子論的に説明しようとする試みは Clausius-Mosotti によってなされた。彼等は電場が誘電体に印加されると原子内部の電荷の分布に変化が起り、電氣能率を生じ、そのため極板に過剰の電荷が発生すると考えた。この様な電氣変位にもとづく分極を変位分極と云う。単位体積当りの分極の強さを表わす分極率 α は物質により異なると考え、分極率 α と誘電率 ϵ との関係を表わす次の式を導いた。

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \alpha N \quad (7)$$

ここで M は分子量、 d は密度、 N は Loschmidt 数である。しかしこの関係式は全ての物質に通用するものではなく、有極性誘電体の示す大きな誘電率の値、又その交流電場での異常分散などを変位分極だけで説明するのは困難であった。

Debye¹⁰⁾ は極性物質は分子が固有の双極子能率をもっていて、電場が印加されない時にはその向きは乱雑であるため、全体としては分極は見られないが、電場をかけると双極子が電場方向に配列し、そのため大きな電氣能率を生ずると考えて Clausius-Mosotti の式に分子の永久双極子による配向分極の項をつけ加えた。しかし双極子の電場方向への配向は抵抗を受けるので、一定の時間 τ を必要とする。したがって極性物質に交流電場をかけた時、その周波数の周

期が双極子の配向に要する時間に近ずくと、双極子の配向は電場の変化に追従出来なくなり、配向分極は減少すると考えた。これ等を考慮に入れて、Debye は極性物質の (7) 式に相当する式として次の式を与えた。

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{1}{1+j\omega\tau} \frac{\mu^2}{3RT} \right) \quad (8)$$

ここで μ は双極子能率、 R は Boltzman 常数、 T は絶体温度である。(8) 式の緩和時間 τ は若し分子を液体中で粘性抵抗に抗して回転する半径 a の球と仮定すると

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{RT} \quad (8')$$

で与えられる。ここで η は液体の粘性係数である。(8) 式で $\omega = 0$ とすれば静電場での誘電率 ε_0 は

$$\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3RT} \right) \quad (9)$$

となり、 $\omega \rightarrow \infty$ では双極子の配向分極は消滅し高周波誘電率 ε_∞ は

$$\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (10)$$

で与えられる。(8) 式の誘電率 ε は複素誘電率である故これを ε^* として

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

とにおいて (9), (10) 式の関係を用いて実数部分と虚数部分とに分けると

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{\omega \tau (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

の関係が導かれる。(11) 式は形式的には (5), (6) 式と全く同じであるが、常数 ε_0 , ε_∞ , τ については分子論的立場での物理的意味が明確に与えられている。すなわち Debye の式と前節の第 1 図-C の模型を対応させると C_∞ は原子内部の電荷の変位による変位分極にもとづく容量、 C_1 は双極子の配向分極にもとづく容量増加、 R_1 は双極子の配向を遅らす粘性抵抗を意味し、したがって時定数 $C_1 R_1$ は双極子の配向に要する緩和時間と考えることが出来る。なお極性誘電体が直流伝導をしない場合には $R_0 = 0$ である。

以上は第 1 図-C の模型誘電体の誘電異常現象及び誘電率の周波数特性を永久双極子をもつ均質な極性誘電体と考えて分子論的な説明を行なったものである。しかしながら、誘電率が測定周波数に対して異常分散することそれ自体は極性誘電体に固有のものではない。

誘電体が誘電率及び導電率の異なる 2 種以上の物質の不均質な混合誘電体である時には、その誘電率は見掛け上、(5), (6) 式に似た周波数による異常分散を示すことが知られている¹¹⁾。

第 3 図-A の様な誘電率 ε_1 , ε_2 , 導電率 σ_1 , σ_2 で厚さが等しい 2 層誘電体を蓄電器の極板間にはさんだ時、この蓄電器に交流電場をかけると、この複合誘電体の見掛け誘電率 ε^* は

$$\epsilon^* = \epsilon \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (12)$$

の形で表されることが Maxwell-Wagner の考えによって容易に導かれる。ここで

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (13)$$

$$k = \frac{(\epsilon_1 \sigma_2 - \epsilon_2 \sigma_1)^2}{\epsilon_1 \epsilon_2 (\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{4\pi \times 9 \times 10^{11} (\sigma_1 + \sigma_2)} \quad (15)$$

である。

(12)式は誘電率の値が静電場での値, $\epsilon(1+k)$ から高周波での値, ϵ 迄周波数の増加と共に分散することを表わし, その分散は交流電場の周期が(15)式で与えられる緩和時間に近づく時に現れる。

この異常分散現象は双極子の配向の様な微視的な分子論的な機構によるのではなく, 2層

誘電体が $\epsilon_1/\sigma_1 \neq \epsilon_2/\sigma_2$ と云う誘電的不均質構造の条件を満足しておれば良い。以上は2層の層状誘電体について述べたが, この考えは一般に第1誘電体 (ϵ_1) が第2誘電体 (ϵ_2) の中に体積分率 p で分散している, 第3図-C の様な混合誘電体に対しても拡張される。

一般に混合誘電体の見掛け誘電率 ϵ^* は第1誘電体が第2誘電体のなかに分散している場合, その体積分率を p とすると

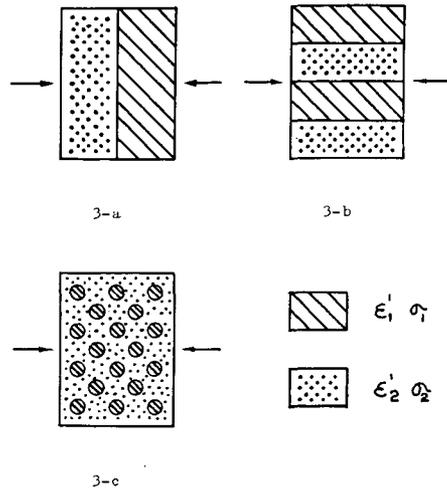
$$\epsilon^* = p \epsilon_1 + (1-p) \epsilon_2 \quad (16)$$

で与えられる筈であるが, 実際には分散相の体積分率 p だけでは決まらず, 分散相の幾何学的形状, 分散相と分散媒の誘電的性質の相互関係などに大きく支配され, 同じ体積分率でも見掛け誘電率の最小値は

$$\epsilon^* = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 (1-p) + \epsilon_2 p} \quad (17)$$

となる。この式は(13)式と同じ式で, 2種類の誘電体が第3図-Aの様に電場に垂直に分布している場合である。これに反して混合誘電体の誘電率が(16)式で与えられる場合は第3図-Bの様に2相の誘電体が電場と平行にならんでいる場合で, これが混合誘電体のとり得る最大値である。この Maxwell-Wagner の2層誘電体の考えは更に Wiener¹²⁾, Sillar¹³⁾ などによって分散相が球形, 楕円体, 円柱などの色々な形状の場合に拡張されて来た。

最近, 花井¹⁴⁾ は分散相が球である時のエマルジョン型の2相誘電体について研究し, 分散相の導電率が分散媒の導電率に比べて小さい時と大きい時では同じ体積分率の混合体でもその誘電的性質には大きな差があることを見出した。例えば, 水 ($\epsilon=80$) と油 ($\epsilon=2$) とのエマル



第3図 Maxwell-Wagner 型の誘電異常を示す2層混合誘電体

- A 図 2層が電場に対して垂直に配列した場合
- B 図 2層が電場に対して平行に配列した場合
- C 図 第1誘電体が均質に第2誘電体に分布した場合

ゼオンの場合、水が分散媒の時には見掛け誘電率は単に(16)式によって与えられる分散相の体積分率の函数として表わされるに過ぎないばかりか、誘電率の異常分散は観測されないが、油が分散媒で水が分散相の場合には事情が異なり、異常分散が観測されるばかりではなく、誘電率の値も異常に増加する。例えば体積分率が50%の場合を例にとると、(16)式で与えられる、 $\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) = \frac{1}{2}(80 + 2) = 41$ の値をはるかに上廻り、130~140と云う値になる。この値は水それ自身の誘電率の値よりはるかに大きな値である。更に体積分率80%になると見掛け誘電率の値は 10^3 と云う異常に大きな値となることを報告している。

この様に不均質混合物の誘電的性質は複雑で、2相の界面での界面分極とその時間的特性が、この様な混合誘電体の誘電異常現象を引き起すものと考えられる。

以上で誘電体の誘電異常現象及び誘電率の周波数特性を説明するための代表的考え方として、分子構造論からの解釈と巨視的な不均質構造の立場での解釈とを説明した。

しかし海水は典型的な極性物質である純水と強電解質溶液のブラインからなる不均質な混合誘電体であるので、上に述べた2種類の現象が重畳して現れると考えられ、その誘電的性質は更に複雑になる。

II. 純水の誘電的性質

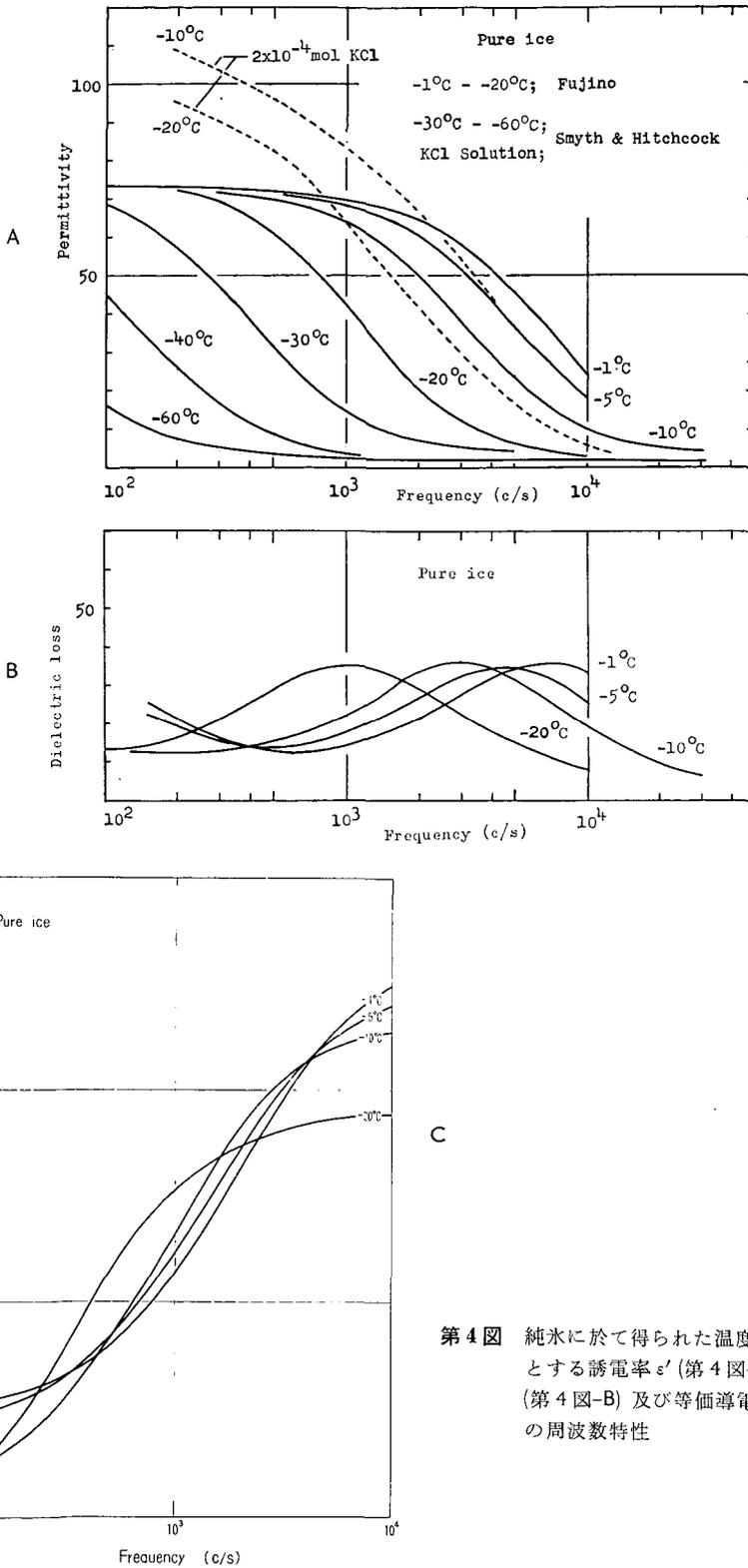
海水は純水結晶粒のなかに強電解質溶液のブラインが分散している一種の混合誘電体とみなすことが出来る。したがってその誘電的性質を理解するためには、先ず分散媒としての純水の誘電的性質を理解しておかねばならない。それで先ず、純水の誘電率の周波数特性を測定してみた。この章では、著者の得た結果と従来多くの研究者によって得られた結果とを比較検討し純水の誘電的性質を明らかにする。

1. 純水の誘電率の周波数特性

第4図にわれわれが得た純水の誘電率 ϵ' 、誘電損失 ϵ'' 及び等価導電率 σ の周波数特性曲線を温度をパラメーターとして図示する。なお同じ図に参考のために Smyth と Hitchcock¹⁵⁾によって得られた結果を点線で示した。

-1°C から -20°C に於けるわれわれの測定曲線から明らかな様に、純水の ϵ' は低周波域での 10^2 程度の値から周波数の増加と共に急激に減少し、高周波域では4程度のほぼ一定の値となり、典型的な Debye 型の異常分散を示す。この温度域での ϵ'' の周波数特性は ϵ' の異常分散が起る周波数域で極大値をもち、又低周波域で増大する横 S 型の分散曲線となる。又等価導電率 σ は低周波域での 10^{-9} 程度の低い値から周波数の増加と共に急激に増加し、 ϵ' と逆相関の曲線となる。温度の低下と共に ϵ' 、 ϵ'' 、 σ の分散域は次第に低周波側へと移行する。 -60°C では図から明らかな様に、分散域は数百サイクル程度の低周波域に迄移行する。

純水のこのような誘電緩和現象の機構は、水分子が大きな永久双極子能率をもっている事実から Debye の極性誘電体の分散式、(11)式で形式的に表すことが出来るであろう。すなわち、水分子は電場が印加されると電場方向に配向し、電場の振動数が低いうちは水分子の配向は完全に電場の変化に追従しているが、振動数が高くなるにつれて双極子の配向が遅れて分極は減



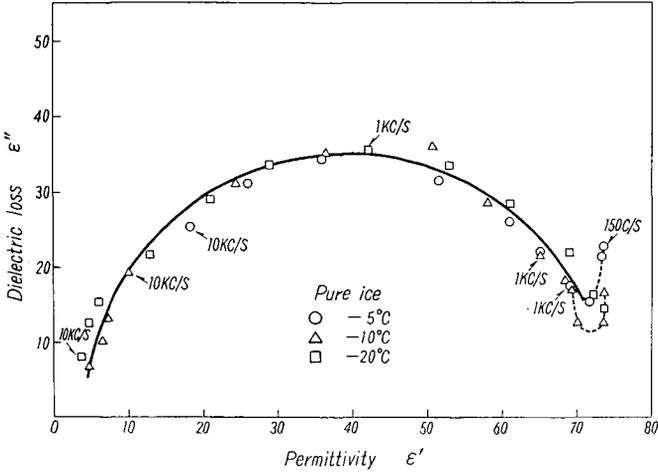
第4図 純氷に於て得られた温度をパラメーターとする誘電率 ϵ' (第4図-A), 誘電損失 ϵ'' (第4図-B) 及び等価導電率 σ (第4図-C) の周波数特性

少し、高周波域ではもはや配向分極は消失して、分子、原子内部の電荷の変位にもとづく変位分極のみとなり、誘電率の値は4程度の小さな値になると解釈される。しかし Debye の考えは、元来有極性の液体誘電体に対して導かれたものであり、双極子は周囲の媒質の粘性抵抗に抗して電場方向に配向すると云う考えから出発している。したがってこの考えをそのまま氷の様な固体誘電体に適用するのは異論があると思われる。事実、氷の誘電異常に関する研究は、水素結合部に於けるある種の欠陥を媒介としての水素原子の挙動にもとづいて説明が試みられて来た。しかし氷に電場が印加された時、仮りに水分子が結晶格子のなかで回転して配向するものと考えよう。われわれの測定によると、低周波域での ϵ' の値は約 80 であるが、もし、この値が双極子の配向によって生じたものとする、水分子全部が同時に電場方向に配向する必要はない。このことは簡単ないくつかの仮定をおいて (9) 式を用いて計算すると大体 500 万個について 1 個の割合で双極子が電場方向に配向すれば良いことが分る。(Debye¹⁰, 有極性分子 § 20) しかし、もし氷の結晶格子の内部で 1 個の分子が回転してその向きを変えたとなると、酸素と酸素との間には水素原子は 1 個しか存在し得ないと云う Pauling の規則¹⁶⁾を破らないためには周囲の分子は次ぎ次ぎと回転を起し、やがて結晶全体に波及してゆかねばならないことになる。これには巨大な活性化エネルギーを必要とするので、その様なことが容易に起るとは思われない。したがって熱的擾乱によって正常格子のなかには Pauling の規則が最初から破られている様な場所、すなわち格子欠陥が 500 万個に 1 個位の割合で存在していると考えた方が自然であり、又この様な点欠陥の存在は熱力学的にも安定であることが証明される。この様な考え方に立って、最近の純氷の誘電的性質は理解されつつある¹⁷⁾。

(11) 式から $\omega\tau$ を消去すると

$$\left\{ \epsilon' - \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right\}^2 + \epsilon'' = \left\{ \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right\}^2 \quad (19)$$

が導かれる。この式は ϵ' , ϵ'' に関する円の方程式である。それ故各周波数で得た ϵ' , ϵ'' の値を直角座標にプロットすれば、それ等は直径が $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ で中心が ϵ' 軸上にある半円を描く。これを Cole-Cole の円弧と云う。もし試料の誘電緩和機構が単一の緩和時間, τ_1 をもつ場合には半円は ϵ' 軸上に中心をもつが、第 1 図-D の様に緩和機構が幾種もあって、緩和時間 τ がある分布をもつ場合には半円ではなく、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ を弧とする円の劣弧となることが知られている(松原武生¹⁸⁾, 第 4 章)。われわれの測定から得た純氷の ϵ' , ϵ'' をこの様な複素平面にプロットすると第 5 図の様になる。図から明らかな様に純氷で得られた $\epsilon' \sim \epsilon''$ 曲線 (Cole-Cole Plot) は大体 ϵ' 軸上に中心をもつ半円上の上のっているから、単一緩和機構をもつ分散式をほぼ満足していると云える。低周波側に見られる半円からのずれは、多分試料の作製上除去し得ない微量の不純物の影響と氷固有の直流伝導に起因するものと思われる。とくに不純物が氷内部に含まれると、温度が融点に近い時は結晶粒界が液体に近い状態になっていると考えられ、この液状の部分でのイオンの挙動が直流伝導に寄与すると考えられる。したがって $\omega \rightarrow 0$ とすれば、見掛け上 ϵ'' は増大し円弧からはずれてゆくものと思われる。又不純物は氷の電気伝導度に寄与するばかりではなく、誘電率にも大きな影響を与える。Smyth と Hitchcock は氷に僅か 2×10^{-4} mol



第5図 純水の複素誘電率を表す Cole-Cole 図形

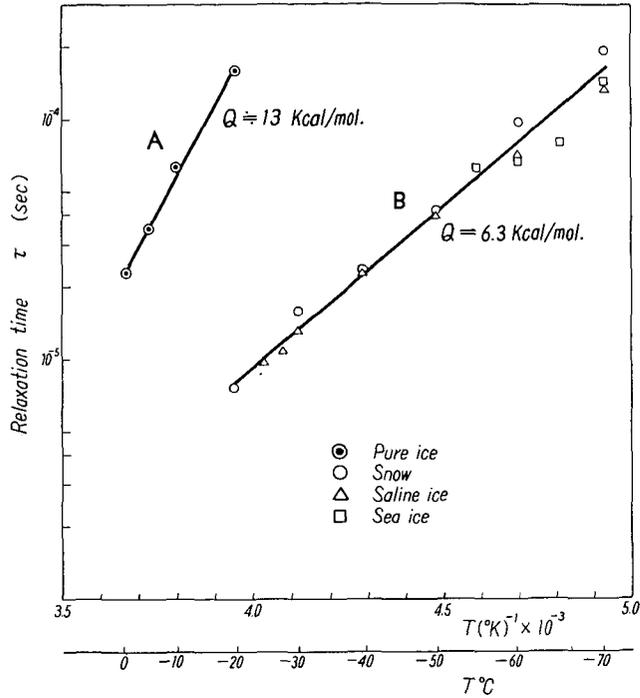
の KCl を不純物として含ませると -10°C での水の ϵ' は第4図-A に点線で示した様に低周波側で増大することを見出した。なぜ不純物が微量含まれただけで水の誘電率を増大させるかは明らかではないが、われわれのこれから調べる海水は NaCl を主成分とする塩分を多量に含んでいる氷であるから当然その影響は大きく現れるであろう。今後の理解のために氷が不純物を含むとその誘電率の周波数特性が Debye の式から大きくはずれることを注意しておこう。

2. 純水の誘電率及び緩和時間の温度特性

第4図の温度をパラメーターとした純水の誘電率 ϵ' 、誘電損失 ϵ'' 及び等価導電率 σ の周波数特性曲線より明らかな様に ϵ' 、 ϵ'' 、 σ の分散域は温度の低下につれて低周波側へ移行する。このことは温度の低下と共に双極子の配向に要する時間が長くなることを示している。すなわち、 ϵ'' の周波数特性曲線で ϵ'' の極大値を与える周波数、 ω_{max} の逆数から緩和時間 $\tau=1/\omega_{\text{max}}$ を求め、その対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると第6図の直線 A で示した様に、 $\ln \tau \sim T^{-1}$ の関係は直線で表わされることが分る。したがって、 τ の温度特性は形式的に

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{Q}{RT}\right] \tag{20}$$

として表わすことが出来る。ここで R は気体常数 τ_0 、 Q は常数であるが、 Q は (20) 式より明らかな様にエネルギーの次元をもち、特に活性化エネルギーと呼ばれる。 $\ln \tau \sim T^{-1}$ の関係を表わす直線の傾斜からこの活性化エネルギー、 Q を求めることが出来る。Anty, Cole¹⁹⁾ は純水の活性化エネルギー、 Q の値として 13.25 kcal/mol を与えたが、われわれの測定した純水の活性化エネルギーの値もほぼそれに等しい。活性化エネルギー、 Q は双極子が電場方向に配向する時に越えねばならないポテンシャルの山の高さとして解釈されている。なお第6図の直線 B はわれわれの測定した雪、海水、塩水の $\ln \tau \sim T^{-1}$ の関係を示したもので、これについては後で述べる。



第6図 純氷 (A) 及び他の天然氷 (B) について得られた緩和時間と絶対温度の関係

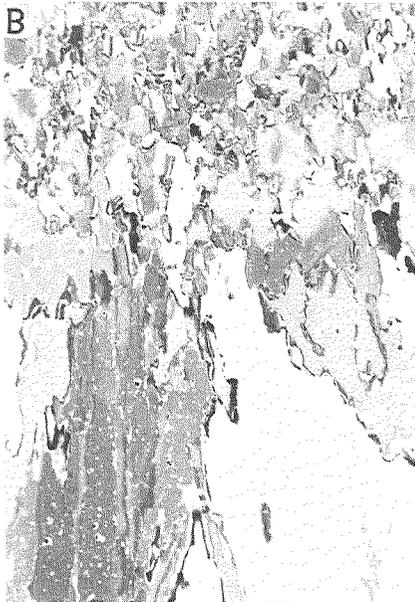
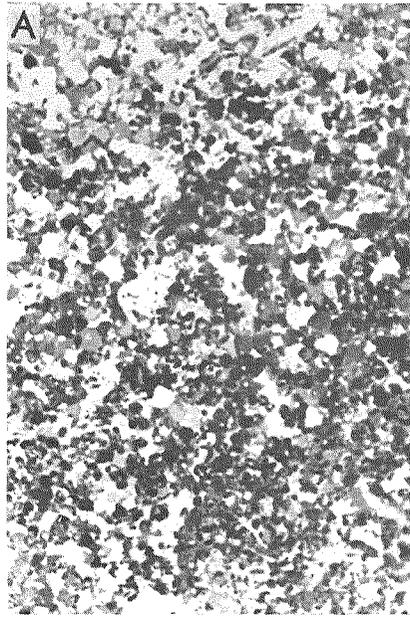
III. 海水の誘電的性質

1. 海水の構造

既に述べた様に、天然の海水は純氷や他の天然氷と異なり、純氷結晶粒のなかに液状のブラインが入っている不均質な構造をもっている。海水の誘電的性質の説明に入る前に、天然の海水の成長機構とその結晶構造について詳しく説明しておこう。

冬期気温が低下し海面が冷却されると対流混合を生じ、やがて或る深さの層全体が結氷温度に達すると、水面に無数の微小な樹枝状結晶が浮び始める。水面がこれ等の微結晶で覆われると、やがて氷は鉛直方向への成長を始める²¹⁾。海水は NaCl を主成分とする塩溶液であるが、最初に表面に出来る個々の微結晶は塩分を含まない純氷とみる事が出来る。これ等の微結晶で形成された表層氷の結晶粒の主軸 (*c* 軸) の分布は、始めは水面に対してほぼ垂直なものが優勢であるが、厚さが増加するにつれて *c* 軸が水平な結晶粒が優勢となって行く。この *c* 軸の垂直から水平への遷移は極めて薄い厚さで起るのが普通である。氷の成長にもなって排除された塩分は、氷の成長前面に塩分濃度の高い層を形成するが、この高塩分層がいわゆる構造的過冷却 (Constitutional Suppercooling) を引き起して氷の薄膜状の成長をうながすと考えられている。すなわち、*c* 軸が水平になっている氷は鉛直方向、すなわち、副軸方向に薄い板状に成長し、薄板と薄板の間に高塩分の海水をはさんで行く。氷の薄板にはさまれた海水は、氷の成

第7図-A 海水の granular layer の
水平断面



第7図-B 海水の granular 及び mosaic
layer の垂直断面

第7図-C 海水の mosaic layer の
水平断面



長につれて一部は外部に押出されるが、一部は氷の内部に封じ込まれて、いわゆるブライン細胞を形成する。

第7図に典型的な海氷の水平(A, C図)及び垂直(B図)断面を示す。B図の垂直断面に見られる様に表層部分とそれより下の部分とでは明瞭な結晶構造の相異が見られる。通常この表層部分は granular layer (第7図-A), その下部の c 軸がほぼ水平になった部分を mosaic layer (第7図-C) と呼ぶ。granular layer は結氷初期に生成される微結晶の層であるが、その上に降り積った積雪に海水が浸み込んで凍結することもあるので、厳密には海氷と云えない場合もある。その結晶構造は第7図-Aの水平断面に見られる様に、結晶主軸が任意方向にばらついた純氷の結晶粒と、それを囲む様にブライン細胞が3次元網目状に分布している。一方 mosaic layer では c 軸がほぼ水平な薄板状の純氷結晶が層状にならび、その純氷の薄板の間にはさまって球、円柱又は薄膜などの多様な形態のブライン細胞が分布している(第7図-C)²²⁾。

ブライン細胞の内部を満たしているのは母液の海水が濃縮されたものであるから NaCl を主成分とし、 $MgCl_2$, Na_2SO_4 , $CaCO_3$ などの幾種類もの塩分を含む多成分系の強電解質溶液である。したがってその平衡濃度は温度に強く依存し、温度が高くなると細胞周囲の水を融かして濃度を低めて体積を増加し、逆に温度が低まると氷を析出して濃度を高め、体積を減少させる。この様な海氷の内部構造の特異性はその誘電的性質の温度特性を理解するために極めて重要である。事実われわれが行なった現場での比抵抗法による海氷の電気的性質の測定結果^{23), 24)}では、成層構造による明瞭な相違が見られた。すなわち、海氷の比抵抗値は mosaic layer の値が granular layer の値よりほぼ一桁高く、mosaic layer では垂直方向と水平方向の比抵抗値に $\rho_2/\rho_1 \approx 4$ の異方性があることが分った。又海氷の比抵抗値は温度によって著しく変化することも知られた。

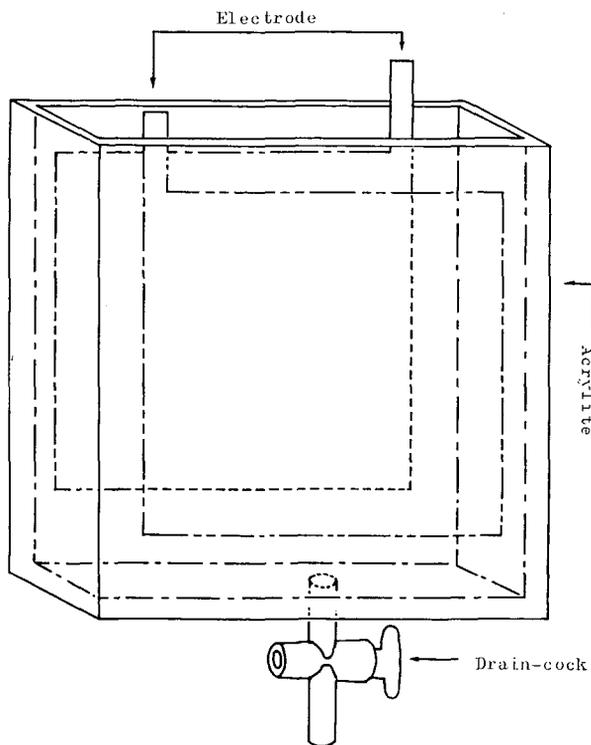
これ等の結果から見て、海氷の誘電的性質はその特有の結晶構造に影響されるだけでなく、内部に存在するブライン細胞の分布とその熱的挙動によって著しい影響を受けるであろうと想像される。

2. 測定の方法及び試料の作製

第1章で述べた様に、海氷の試料を2枚の平行な平板電極ではさみ、蓄電器を構成し、その蓄電器の等価並列容量 C_p と等価並列 Conductance G_p を同時に測定し、それから試料の誘電率 ϵ' , 誘電損失 ϵ'' , 等価導電率 σ を求めた。

通常固体誘電体の誘電率を測定する場合には、平行な面をもつ薄板状の試料の表面に電極を固着して、その容量及び Conductance を測定するが、海氷の様に試料内部に液相のブラインを含んでいるものでは、その様な方法で蓄電器を作ると内部のブラインが流出して試料の状態に変化を起し、正確な測定は困難である。それで測定には箱型の蓄電器を用いて試料の周囲をブラインで飽和し、試料からのブラインの流出を防いだ。この箱型蓄電器は第8図に示した様なアクリルライト製で、内容寸法は $18 \times 18 \times 3$ cm である。その内壁に厚さ 0.5 mm の 15×15 cm のクロームメッキした銅板を固着して電極とした。

この蓄電器に海氷試料を入れ、それを低温槽に移して温度を -5°C から -70°C 迄下げな



第8図 測定に用いたアクリルライト製の箱型蓄電器

から所定の各温度で交流ブリッジ法で周波数 10^2 c/s から 5×10^4 c/s の範囲で測定を行なった。

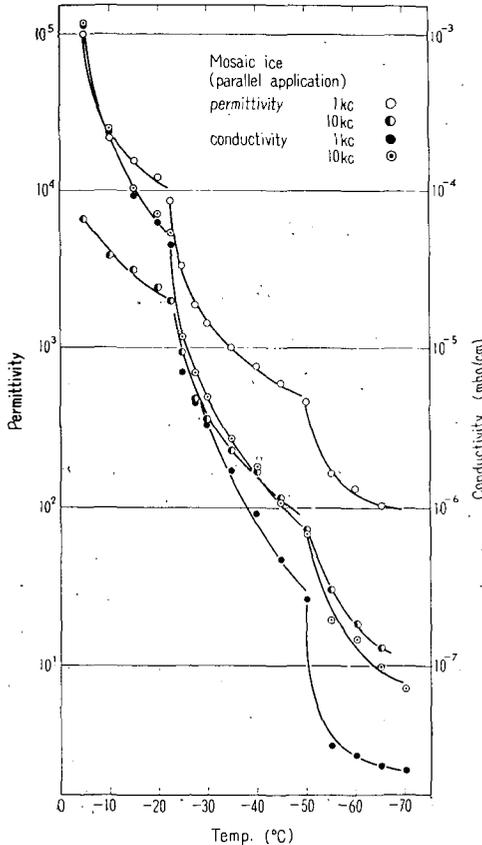
前節で述べた様に、海氷は異なる結晶構造とブライン細胞の配列をもつ2つの層、すなわち granular layer と mosaic layer からなっており、それぞれ異なる特質を持つことが予期されたので、測定は先ず層別に行ない、更に mosaic layer については、ブライン配列による異方性を確かめるために、凍結方向に垂直な試料と水平な試料に分けて別々に測定した。測定に用いた試料のうち、mosaic layer の試料は、冬期に北海道オホーツク沿岸に於いて採集した一年生の天然海水から切り出したものと、低温室内で直径 44 cm、深さ 55 cm のポリエチレン製のタンクに天然の海水 ($S=32\%$) をみだし、タンクの周壁を断熱して表面から凍結した人工海水とから、それぞれ凍結方向に垂直及び水平の試料を切り出して用いた。なお granular layer の試料については天然の海水から適当なものを得ることが出来なかつたので積雪に結氷温度の濃縮海水をしみこませて凍結させ、天然のものと極めて良く似た結晶構造の試料を作り、それを用いた。

これ等の試料はブラインの流出を防ぎながらほぼ蓄電器と同じ寸法に成型して蓄電器に挿入し、更に電極と試料を固着するため、及び内部からのブラインの流出を防ぐために、その僅かの隙間に凍結温度の濃縮海水を静かに注入して凍着させた。この蓄電器を低温槽に移し、 -5°C から -70°C 迄ゆっくり温度を下げながら測定を行なった。測定を行なった温度では、

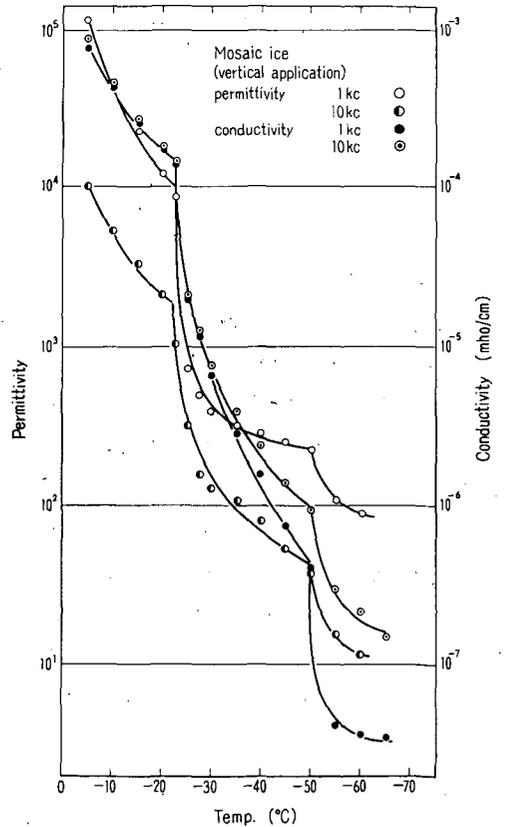
少なくとも5時間以上その温度に保ち、低温槽の温度と試料の温度が完全に平衡に達した後測定を行なった。-70°Cでの測定終了後、低温槽の温度を再び-20°Cに上げ、再びその温度で測定を行ない、温度履歴による試料の状態の変化の有無を確かめた。その後蓄電器から試料を抜き取り、その一部は偏光で結晶構造を調べるため薄片に成型し、残りは融解して電気塩分計でその含有塩分量を測定した。

3. 測定の結果

測定によって得られた海水の誘電的性質の温度及び周波数特性について述べる。最初に測定周波数を1 kc/s及び10 kc/sに固定し、その周波数での ϵ' 及び σ が温度によってどのように変化するかを見よう。第9図-A, Bは顕著な不均質構造を示す mosaic ice の ϵ' 及び σ の温度特性を示すもので、A図は電場に結晶粒の成長方向に平行に、又B図は垂直に加えた時に得られた結果である。C図は結晶主軸が任意の方向に分布している granular ice に対するもので、特に結晶粒の軸方向と印加電場の方向は問題にならない。これ等の図から明らかな様に ϵ' 及び σ は温度の低下と共に対数的にその値を減じて行くが、どの曲線も-22.5°C及び-50°C付近の



第9図-A 海水の mosaic layer に平行に電場を印加した場合の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の温度特性曲線

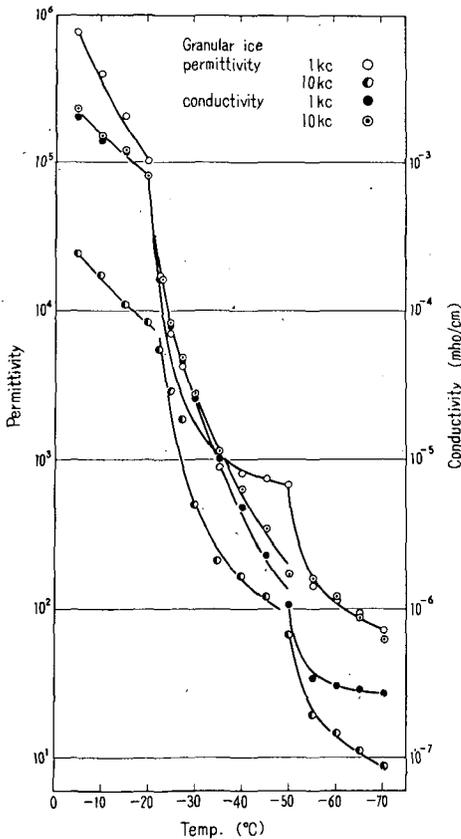


第9図-B 海水の mosaic layer に垂直に電場を印加した場合の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の温度特性曲線

温度で不連続な減少を示すのが特徴的である。又 mosaic ice と granular ice とでは、結晶粒の大きさとその配列が著しく異なっているが、 ϵ' 及び σ の値にはその内部構造の差異から期待された程の差は見られない。しかし不連続の現われる温度は、内部構造の如何によらず3種類の試料とも、いずれも -22.5°C 及び -50°C である。したがって、これ等の温度では巨視的構造とは無関係に ϵ' 及び σ に影響を与える何等かの変化が起っているに違いない。

第10, 11 及び12図の A, B はそれぞれ mosaic ice と granular ice の ϵ' 及び σ の周波数特性を温度をパラメーターとして図示したものである。第10 及び11 図に示した印加電場の方向の平行、垂直はそれぞれ mosaic ice の結晶粒の成長方向に対する電場の方向を指示するものである。図から明らかな様に、 ϵ' は周波数の増加と共に急速に減少し、 σ は逆に増加して行くが、その値は何れも温度の低下と共に減少する。しかし明らかに -22.5°C 及び -50°C とを境にして曲線群には不連続があり、3つのグループに組合せ出来ることが分かる。今後 -5°C から -22.5°C の温度域の曲線群を第1グループ、 -22.5°C から -50°C の温度域の曲線群を第2グループ、 -55°C 以下の温度域の曲線群を第3グループと呼ぶことにする。

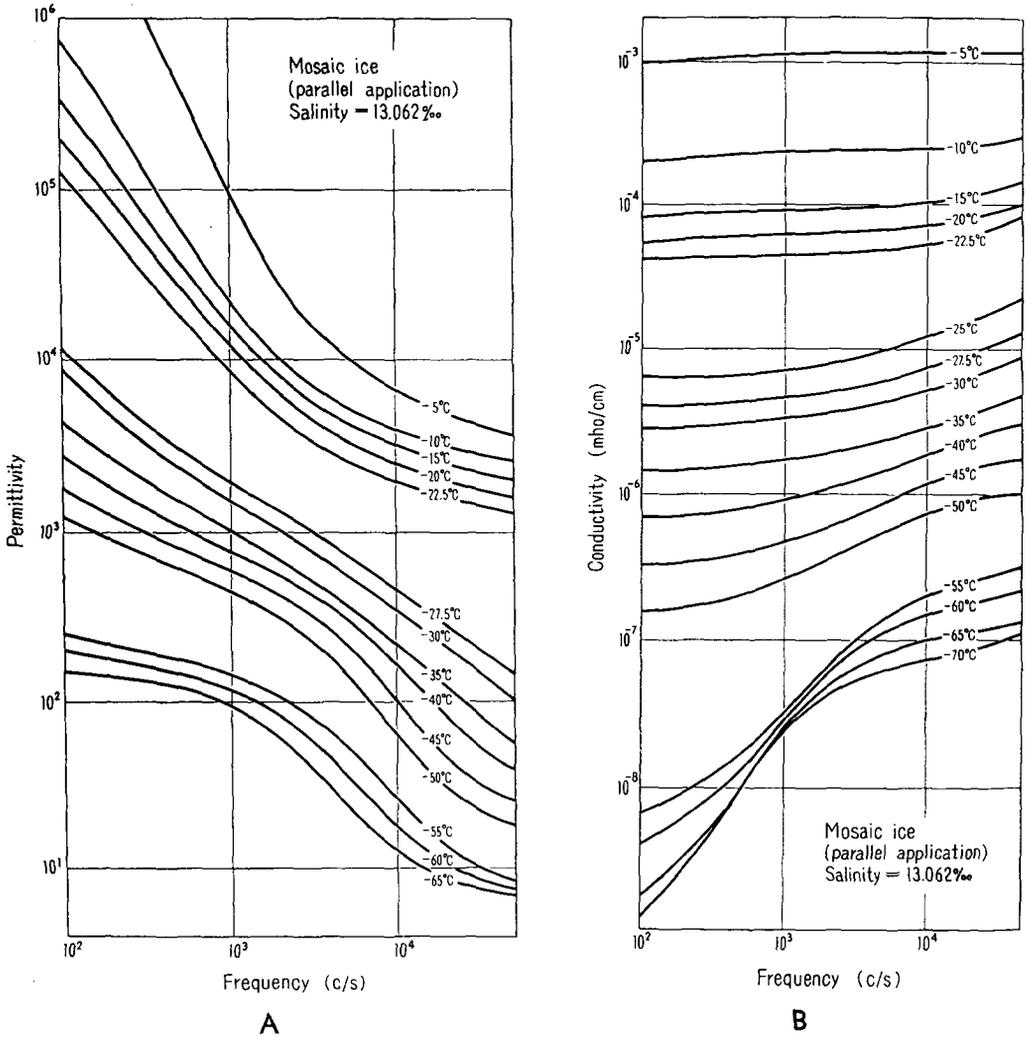
各グループでの ϵ' 及び σ の周波数特性を調べる。先ず第10図-Aの mosaic ice の ϵ' の周波数特性と第4図-Aの純水のそれを比較して見よう。 -10°C に於ける純水と海水の特性曲線を比べると、純水の曲線は1 kc以下の低周波域と50 kc以上の高周波域では ϵ' は周波数に対してほぼ平らな特性を示しているが、1~50 kc/sの周波数域では ϵ' の値は80から4と急激な分散を示す。この ϵ' の周波数に対する異常分散曲線の形は、双極子の誘電緩和を仮定した Debye の分散式(11)で良く近似されることは既に述べた。一方、海水の -10°C での ϵ' の周波数特性曲線は測定周波数範囲は純水と同じであるにもかかわらず、その型は Debye 型の分散曲線と全く異なっているばかりではなく、 ϵ' の値も異常に大きく、同じ周波数域で 8×10^5 から 3×10^3 と云う分散を示す。われわれの測定周波数域は 10^2 c/s から 5×10^4 c/s の範囲であったから、それ以下の低周波域で ϵ' がどの位増加したか、又それ以上の高周波域で ϵ' がどの様に減少して行ったかは知ることが出来なかったが、Addison, Pounder²⁵⁾ の測定によれば15.8%の塩分を含む -22°C の海水の ϵ' は100 kc/s で約



第9図-C 海水の granular layer の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の温度特性曲線

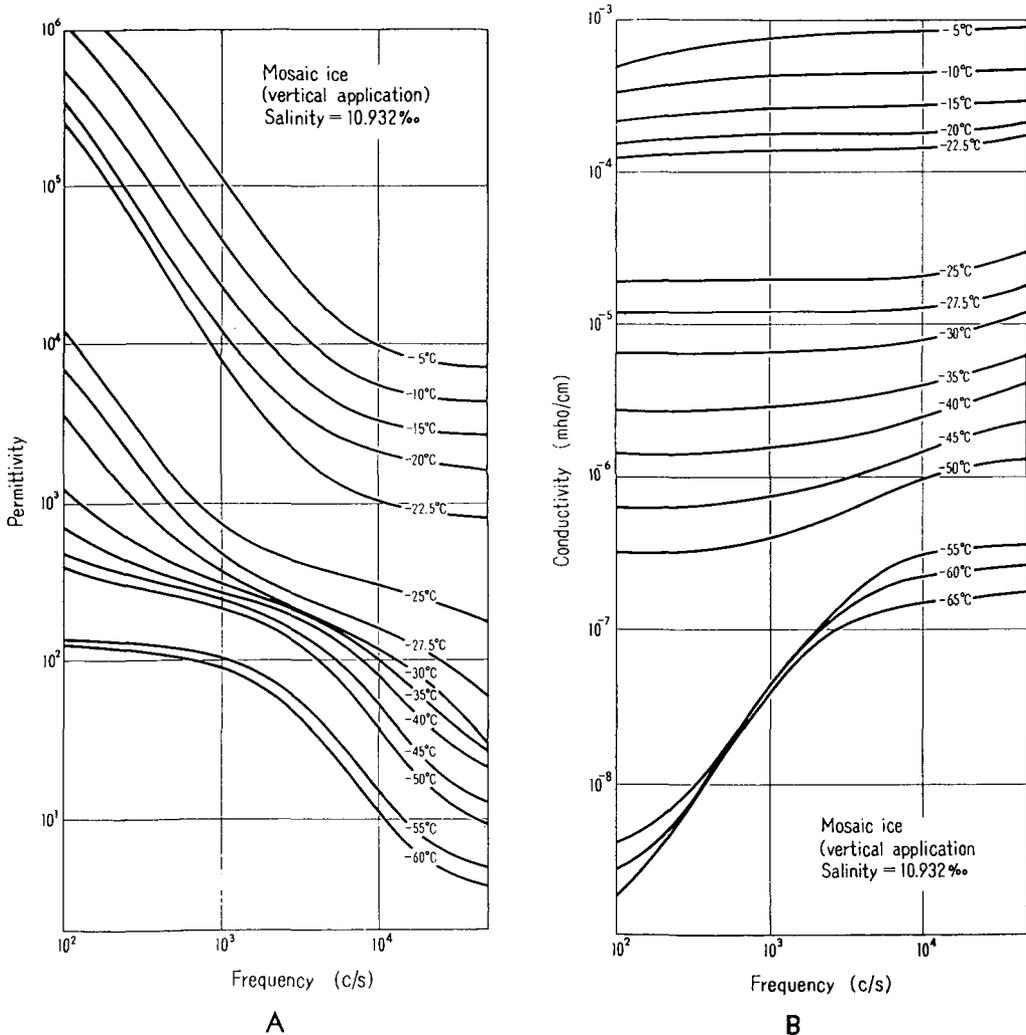
200, 10 Mc/s で約 10 と云う値になると云う。このことから第 1 グループの ϵ' の分散域は非常に広い周波数域にわたると見るべきであろう。

われわれは第 II 章で、氷が微量の不純物を含むと ϵ' の周波数特性が低周波域で大きく Debye 型の分散式からずれることを述べた。すなわち, Smyth, Hitchcock によれば, 氷が僅か 2×10^{-4} mol の KCl を含んだだけで, -10°C , 300 c/s に於ける ϵ' の値は純水の場合よりも約 50% も多い, 120 と云う値となる。含有不純物が極めて微量の場合, それが氷の結晶格子のなかに均質に分布していると云う保証はないから, 見掛け誘電率が不純物の量に比例して増大するとは単純には云えないが, われわれの測定した海水は全体として約 1% の NaCl を主成分とする塩分を含む氷である。これ等の塩分のうち極めて微量の塩分は海水全体にわたって均質



第 10 図 海水の mosaic layer に平行に電場を印加した場合の温度をパラメーターとする誘電率 ϵ' (A 図), 及び等価導電率 σ (B 図) の周波数特性曲線 (測定点はほぼ線の幅に入る程度であったので特に記入していない以下同様)

に固溶体の形で含まれているかも知れないが、大部分はブライン細胞となって結晶粒内部や結晶粒界に析出しているのである。したがってこの第1グループの分散曲線の異常な周波数特性は、氷の内部に液胞の形で含まれている塩分の存在に起因することは疑いない。これを裏付ける一つの実験事実として次の様なことを考える。第10, 11及び12図の ϵ' の周波数特性曲線を見ると、低周波域では $\log \epsilon'$ と $\log f$ との間に直線関係がある様に見える。すなわち、 $\epsilon' = Af^n$ と云う関係がある。この様な比例関係はゼラチンに水を分散させたり、又はパラフィンに吸湿性のよい粒子を分散させた混合誘電体の場合にも成り立つことがFricke²⁹⁾, Oncley³⁰⁾によって報告されている。この事実から判断しても、低周波域での ϵ' の分散曲線はブライン細胞の存在にもとづく分極によることは疑いないであろう。この $\log \epsilon' \sim \log f$ が直線で表される部分の分

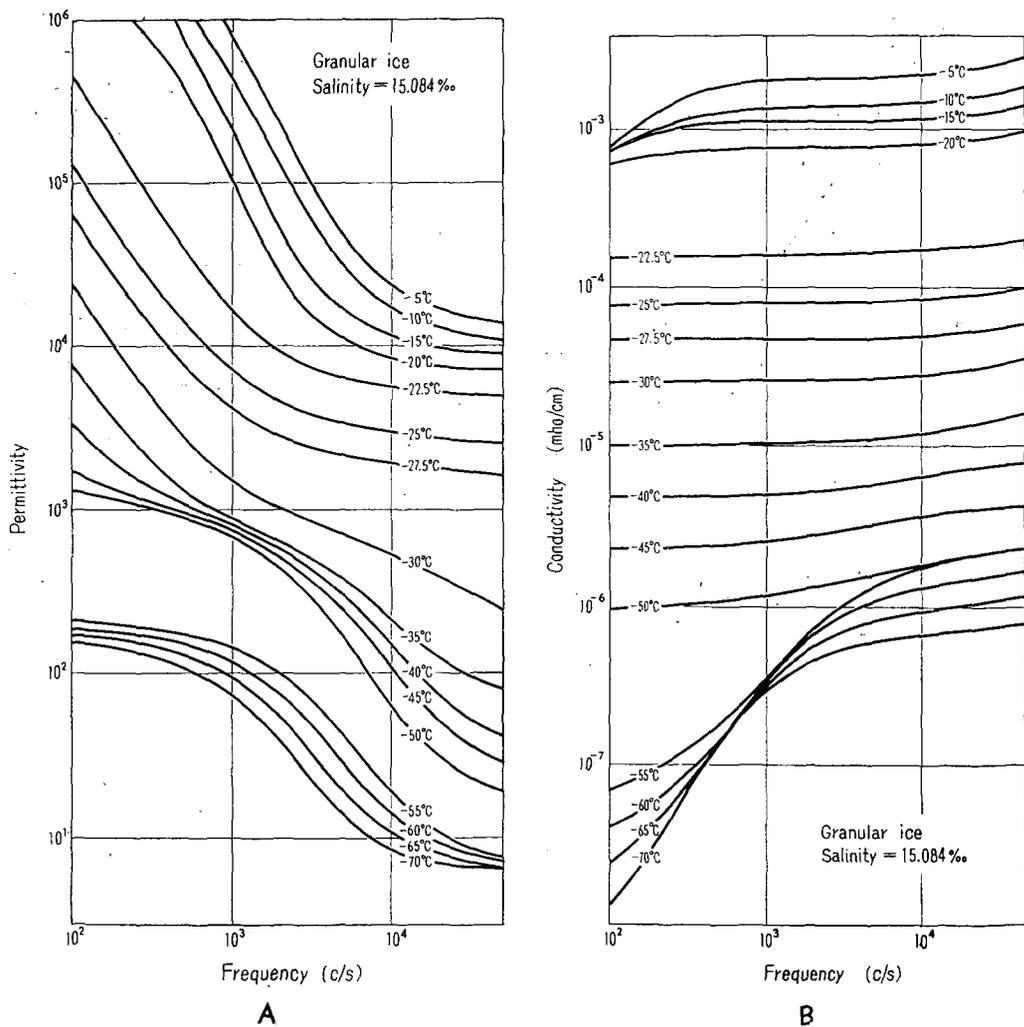


第11図 海氷の mosaic layer に垂直に電場を印加した場合の温度をパラメーターとする誘電率 ϵ' (A 図), 及び等価導電率 σ (B 図) の周波数特性曲線

散を、今後第1異常分散と呼ぶことにする。

一方 ϵ' と対をなす σ の周波数特性は、この温度域でどのような特性を示すかを見よう。第10図-Bから明らかな様に、 σ の周波数特性曲線群も ϵ' の場合と同様に -22.5°C 及び -50°C の温度を境にして3つのグループに分けすることが出来る。第1グループの特性曲線群は測定周波数に対してほぼ平らな周波数特性を示し、 ϵ' の様な急激な分散は現われない。しかもその値は 10^{-3} mho/cm 程度の著しく高い値を示している。温度の低下と共にその値は減少するが、 -22.5°C でも 10^{-4} mho/cm 程度の値である。このことから第1グループの温度域では海水は通常の意味では絶縁体と云うより、むしろ導体と云った方が良いであろう。

再び第10図-Aに戻って第3グループの特性を見よう。第3グループでは -55°C 以下の



第12図 海水の granular layer の温度をパラメーターとした誘電率 ϵ' (A 図)、及び等価導電率 σ (B 図) の周波数特性曲線

温度範囲であるが、 ϵ' は低周波ではほぼ平で、その値も 10^2 の程度の値で純水の値に近く、第 1 異常分散はほぼ完全に消失している。しかし高周波域では第 1 グループに見られなかった異常分散が現われている。この分散を今後第 2 異常分散と呼ぶ。第 2 異常分散曲線の形は最早直線ではなく、(5) 式で表現される性質のものである。この第 2 異常分散域も温度の低下につれて次第に低周波側へと移行する。

第 10 図-B で σ の第 3 グループの周波数特性を見よう。第 3 グループの低周波域では σ の値は極めて低く、 10^{-9} mho/cm 程度の値であるが、周波数の増加と共にその値は急激な増加を示す。 σ の分散は ϵ' のそれとは逆相関ではあるが、分散域は温度の低下と共に ϵ' の場合と同様低周波側へと移行する。第 3 グループでの ϵ' 及び σ の周波数特性は第 4 図に示した純水の ϵ' 及び σ の特性曲線と良く似ている。又この温度域ではもはや海水内部には液状のブラインは存在せず、完全に乾いた海水の誘電特性を示すものと云えよう。

第 2 グループの ϵ' 及び σ の周波数特性は上に述べた第 1 グループ及び第 3 グループの中間領域を示すものとして理解することが出来よう。

上に述べた 3 つのグループの ϵ' 及び σ の周波数特性は第 11 及び 12 図に示した様に、結晶構造の著しく異なる granular ice でも mosaic ice でも共に見られることから、印加電場の方向や結晶粒の主軸の方向やブライン細胞の配列の方向との相対的な関係はあまりない様に思われる。このことは、海水が純水とブライン細胞の混合誘電体であると言う観点からすると、混合誘電体の見掛け誘電率は両者の体積分率だけでは定まらず、分散の形状やその誘電的性質の相互関係に著しく左右されると言う立場から考えて、当然各種の試料の間で ϵ' や σ に差が現れることが期待されたが、この測定では巨視的な内部構造の差にもとづく ϵ' 及び σ の差異は明確には見られなかった。

以上の結果をまとめると、海水の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の温度特性及び周波数特性として、i) 周波数特性曲線群は -22.5°C 及び -50°C の温度を境にして 3 つの明瞭なグループに組分けが出来る。ii) 巨視的な結晶構造及びブライン配列が異なっている試料でも、各特性には有意な差は現われない。iii) ϵ' には低周波域と高周波域に 2 種類の異常分散が観測される。などを挙げる事が出来よう。なぜこの様な特質が見られるかについて、以下にその考察をすすめる。

4. ϵ' 及び σ の特性曲線の温度による組分けについて

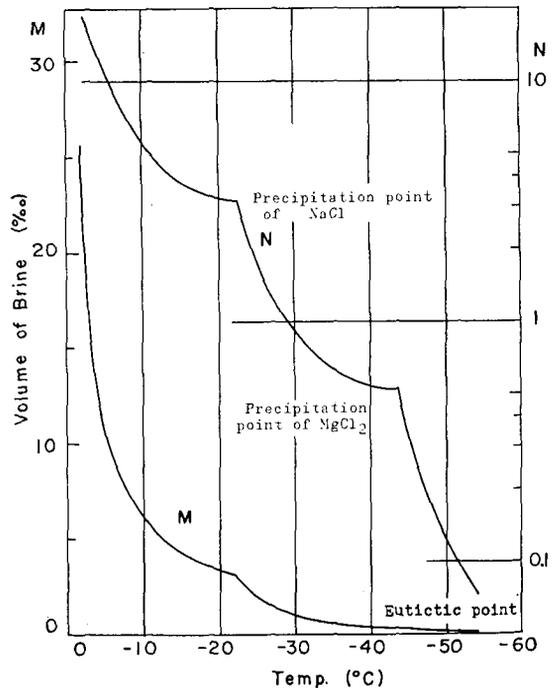
前節で述べた様に、海水の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の周波数及び温度特性は周波数をパラメーターとして温度の函数で表すと、 -22.5°C 及び -50°C の 2 つの特定温度で ϵ' 及び σ は明瞭な不連続を示し (第 9 図)、又温度をパラメーターとして周波数の函数として図示すると曲線群は -22.5°C 及び -50°C を境として明瞭な 3 つのグループに組分けされる (第 10, 11, 12 図)。

この様な ϵ' 及び σ の温度の低下による不連続な変化の可能な原因の一つとして先ず考えられるのは、金属極板と海水の熱膨脹率には大きな差があるから、温度を下げると試料と極板の固着部分が剥離したり、又試料内部に割れ目が発生したりして、 ϵ' の値に不連続を生ずるの

ではないかと云う心配である。もし、この様なことが起ったとしても、それ等の現象が全ての試料について、ある特定温度で起るとは考えられない。又、測定装置や電気回路にも特定温度で異常を引き起す様な欠陥は全く見られなかった。したがってこの ϵ' 及び σ の不連続の原因は試料自体の温度特性によると考えざるを得ない。しかもこの様な特定温度での不連続は純水や他の天然氷の誘電的特性には全く見られなかったから、この現象は海水に特有のものと考えることが出来る。

既に述べた様に、海水の巨視的な結晶構造は純水の薄板からなる結晶粒とその薄板の間や結晶粒界に封じ込まれた濃縮海水のブライン細胞からなりたっている。ブライン細胞は複雑な形の液胞として海水内部に分布しているが、海水自体の温度変化に対応して液胞周囲の水を融解したり、又その内部に氷を析出したりして平衡濃度を保っている。ブラインの主成分は NaCl であるが、他に $MgCl_2$, Na_2SO_4 , $CaCO_3$ などの多くの成分を含む多成分系の強電解質溶液である。したがって温度を下げて行くとブラインはそれが含む成分にそれぞれ固有の析出温度にしたがって、その高いものから順次沈澱を起して、遂にはある特定の温度で全ての成分は析出して固体となり、いわゆる共融混合物をつくる。天然の海水のブラインでは、その組成の約 30% を占める Na^+ イオンが $-22.9^\circ C$ で $NaCl \cdot 2H_2O$ の抱水結晶の形で析出し、更に共融点の $-55^\circ C$ ではブラインの成分は全て固体となって析出してしまうことが知られている²⁶⁾。したがって、 $-55^\circ C$ の共融点以上の温度域ではブライン細胞は必ず液胞であり、その体積や形状は温度によって変化するが、共融点より低い温度域ではブライン細胞は完全に固体となっているから、もはや液相は存在せず、したがって細胞自体の体積及び形状の温度変化は無視出来ると考えられる。

第 13 図に海水のブライン細胞の体積の温度による変化を示す。図に示したブライン細胞の体積は、各温度に於ける平衡濃度から計算されたものである。図から明らかな様に、ブライン細胞の体積は温度の低下と共に急激に減少するが、その減少の仕方は連続ではなく、ある特定の温度で明瞭な不連続が見られる。すなわち、NaCl の析出温度の $-22.9^\circ C$ 及び $MgCl_2$ の析出温度の $-43.2^\circ C$ でブライン細胞の体積は不連続な減少を示す。これは NaCl や $MgCl_2$ が固体となって析出する際に、それぞれ $NaCl \cdot 2H_2O$ 及び $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ の様な抱水結晶となって



第 13 図 海水内部のブライン細胞の体積の温度特性曲線 (Assur による)

結晶水をともなって析出するため細胞内の液体が不連続に減少するためと考えられる。

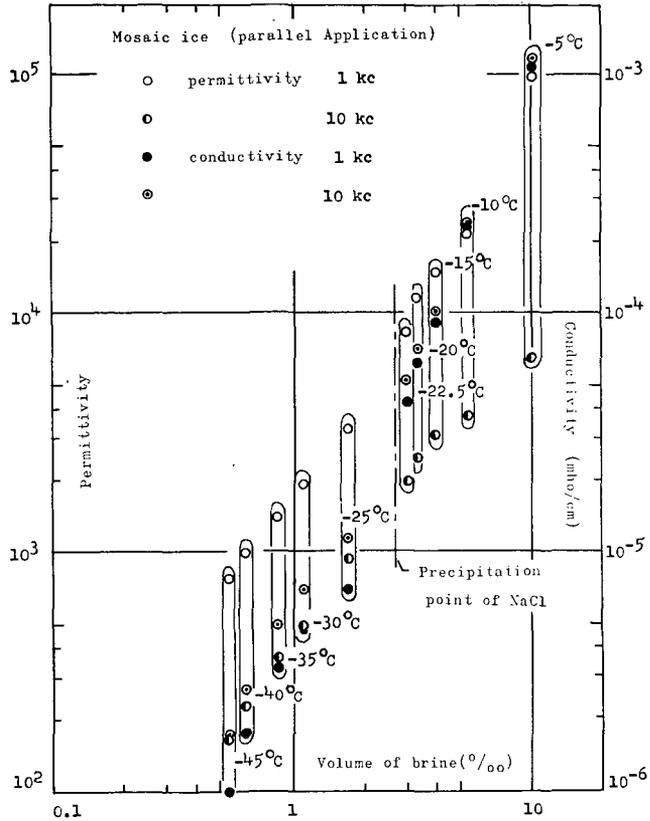
第14図に海水の ϵ' 及び σ と海水内部に含まれるブライン細胞の全体積との関係を、温度をパラメーターとして図示する。図から明らかな様に、液相のブラインが存在する共融点以上の温度域、すなわち第1及び第2グループでの ϵ' 及び σ の温度低下による減少の様相はブライン細胞の体積の減少とはほぼ平行的な関係にあることが分かる。

以上のことから海水の ϵ' 及び σ の温度特性に見られる2つの不連続は、1つはブラインの組成の30%を占めるNaClの析出温度の -22.9°C に、又他の一つは全ブラインが固体となって変態する共融点の -55°C に対応するものと考えられる。又周波数特性に見られる曲線群の組分けは、海水内部に液相のブラインが含まれる時には第1及び第2グループの様な特性を示し、共融点以下の温度でもはや液相が存在しない温度域では第3グループの様な特性を示すと考えられる。

すなわち、海水は純氷とブラインの混合誘電体であるから、その誘電特性は強電解質溶液のブラインの存在によって大きな影響を受けることは疑いない。海水の誘電機構については後節で詳説するが、液体ブラインは海水特有の不均質構造とあいまって大きな構造分極を引き起し、更に母相の氷及びブラインの溶媒である水の分子分極が付け加わって、既に述べた様な複雑な誘電特性を示すのである。したがって液体ブラインの存在する温度域では、海氷のみかけの誘電率はその内部に存在する液体ブラインの全体積と緊密に関連するのである。しかしながら、全体積が一定でもブライン細胞個々の大きさや形状及び分布の様相が見掛け誘電率に如何に寄与するかは、又別に考察しておく必要がある。

5. ブライン細胞の形状及び配列について

海水の薄片試料による観察では、海氷内部のブライン細胞の配列は granular ice では3次元網目状に薄膜のブライン細胞が分布しているが、mosaic ice では球、円柱又は薄膜状のブ



第14図 温度をパラメーターとする海水内部のブライン細胞の体積と誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の関係

イン細胞が一見方向性をもって分布している様に見える (第7図)。又現場での張りつめた海水の Wenner 4 極法による氷厚測定の際に得られた海水の比抵抗値は granular layer と mosaic layer では比抵抗の値が異なり、又 mosaic layer を均質等方な層と仮定したのでは氷厚値の解析に誤差を生ずるので、少なくとも水平方向と垂直方向との比抵抗値には $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp} \approx 4$ と云う異方性を考慮せねばならなかった。これ等の事実から誘電率の測定結果にも当然各試料のブライン細胞の配列の相違による異方性が観測されることが期待されたが、得られた結果には特に有意の差は見られなかった。

一般に 2 相からなる混合誘電体の見掛け誘電率は、混合比が一定の場合でも分散相の形状及び分布の仕方によって大きく変ることは既に述べた。すなわち、同じ体積分率に対する見掛け誘電率は第3図-A の様な分布の時に最小値を示し、(17)式で与えられ、又第3図-B の様な分布の時に最大値を示し、(16)式で与えられ、第3図-C の様な分布の時には両者の中間の値をとる。海水を氷のなかにブライン細胞が分散している混合誘電体とみなすと、mosaic layer の凍結方向が電場に平行な場合、すなわちブライン細胞が電場に平行に分布している場合に、ブライン細胞を孤立した円柱又は薄膜と考えれば見掛け誘電率は最大値を示し、mosaic layer の凍結方向に垂直に電場を掛けだ場合、すなわちブライン細胞が電場に垂直に分布している場合には最小値を、又 granular layer の場合の様に特定の方向性をもたず一様に分布している場合には両者の中間の値をとることが期待される筈である、しかしながら既に述べた様に、これ等 3 種類の試料の間には有意の差は見られなかったのである。

海水中のブライン細胞は純水の薄板と薄板の間にはさまれて凍結方向に分布しており、外見上、方向性をもっている様に見えるが、しかし電気的にはこの様な異方性が観測されなかったと云う事実から判断すると、ブライン細胞の配列は従来考えられていた孤立した円柱又は薄膜状のものではなく、互に連結されていて、電気的には granular layer で考えられていた様な 3 次元網目状の配列と等価であると考えらるべきであろう。

現場の観測で考慮された mosaic layer の比抵抗の異方性はブライン細胞の配列の影響ばかりではなく、内部での温度差による異方性についても考慮せねばならないであろう。

6. 海水の誘電機構について

われわれは既に海水の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の温度特性曲線には試料の巨視的な構造に大きな相異のある mosaic ice, granular ice のいずれにも -22.5°C 及び -50°C 付近の特定の温度で明瞭な不連続が見られること (第9図)。又 ϵ' 及び σ の周波数特性曲線はこれ等の温度を境にして 3 つのグループに組分けされること。又 ϵ' の周波数特性曲線には第1グループに見られる、 ϵ' の値が $10^6 \sim 10^3$ と云う巨大な値と広い分散域をもつ第一異常分散域が観測され、第3グループではそれとは別の分散機構の存在によって生じたと思われる第2異常分散が観測されることを示した (第10, 11, 12図)。

温度特性に見られる 2 つの不連続な変化は、ブラインが組成変化を起す析出温度及び共融点に一致する。したがって析出温度ではブライン細胞の体積に不連続な変化が起り、又共融点ではブラインの液相から固相への相変態が起るためその様な不連続を生ずると考えられる。又

周波数特性に見られる2種類の異常分散のうち、 $\epsilon' = Af^n$ の型の分散を示す第1異常分散は氷と液体ブラインの界面での構造分散によるもの、又 Debye 型の分散を示す第2異常分散は水分子の配向分極などの分子分散機構によるものと考えられることを述べた。

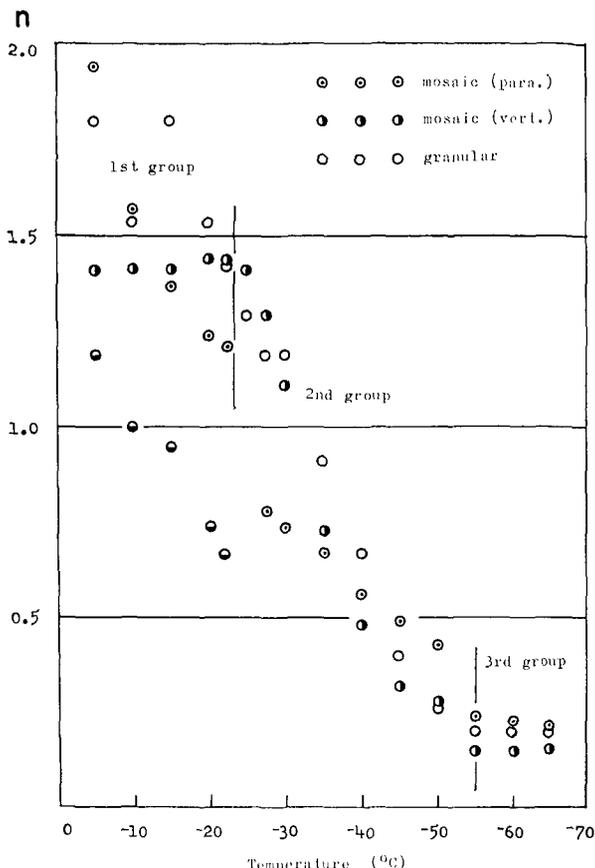
Smyth, Hitchcock は 2×10^{-4} mol の極めて微量の KCl を含む氷の誘電率は純氷のそれを約 50% も上廻ることを示した。もし KCl の分子が氷の正常格子の中に固溶体に似た形で均質に含まれていると仮定すると、KCl の濃度は水分子 278000 個に対して1個の割合になる。彼等はなぜ微量の KCl 分子が氷に含まれると誘電率が增大するかについては説明を与えていないが、恐らく KCl 分子の存在は氷分子の永久双極子能率を変化させたのではなく、電場方向に配向する双極子の数を増加させる様に働くものと想像される(第 II 章参照)。現在のところ不純物を含む氷の見掛け誘電率の増加に対する明確な説明は与えられていない様である。

天然の海氷は通常 10% 前後の塩分を含んでいるが、この量は Smyth, Hitchcock の実験した氷に含まれていた不純物と比べると桁違いに大きな量である。もし塩分の一部が固溶体の形で氷の結晶格子の中に入っていると、それは極めて微量であると考えられ、大部分はブライン細胞の形で純氷の薄板の間や結晶粒界に析出していると考えるのが妥当である。海氷を第1誘電体 (ϵ_1) であるブラインが第2誘電体 (ϵ_2) の純水のなかに体積分率 p で一様に分散している混合誘電体とみなし、Maxwell-Wagner の理論がなりたつとすると、海氷のとり得る誘電率の最大値は(16)式で与えられる筈である。(16)式は第3図-Bの様に第1誘電体が層状をなして電場と平行に配列した場合であることは既に述べた。もしブラインが層又は薄膜の形で電場と平行に分散している理想的な場合を仮定しても、海氷中のブラインの体積分率は 10% 程度であるから、われわれが測定で得た様な 10^6 にも及ぶ巨大な値になるとは考えられない。なぜなら Pearce²⁷⁾ の実験によれば、油の中に海水を分散させた混合誘電体の誘電率を 10^3 c/s の固定周波数で測定した結果では、体積分率が 30% の時、油だけの場合より約 10 倍大きな値を得た。この場合、(16)式がなりたつとして油の $\epsilon_2 = 3$ 、海水を ϵ_1 として計算すると $\epsilon = \epsilon_1 p + \epsilon_2 (1-p)$ から $\epsilon_1 = 100$ と云う値になる。海氷の誘電率が 100 程度の値であるとすれば、Pearce の場合より体積分率のずっと少ない海水では 10^6 と云う巨大な見掛け誘電率を与えることは先ず不可能である。ましてブラインが層状でなく他の分散形をしている場合には誘電率はますます小さくなるであろう。又花井の実験によれば、水と油のエマルジョン型の混合誘電体では水の体積分率 50% で 126.5、80% で 754 と云う見掛け誘電率の値を得たと報告されている。この事実は油-水分散系に対しては、もはや(16)式が成り立たないことを意味している。

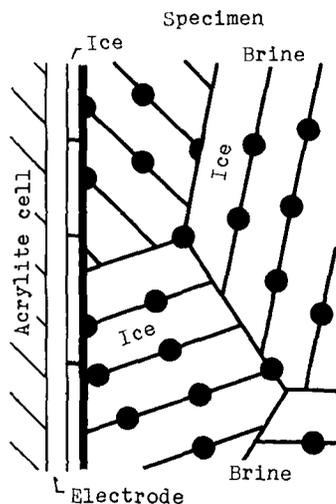
前節で述べた様に、この様な巨大な ϵ' の値を生ずる第1異常分散域では、周波数の増加と共に ϵ' の値は急激に減少するが、その減少の仕方には $\epsilon' = Af^n$ の関係がある。第 10, 11, 12 図から明らかな様に $\log \epsilon' \sim \log f$ の傾斜は温度の低下と共に小さくなって行く。このことは周波数 f にかかる指数 n が温度の函数であることを意味している。各試料について、 n の値と温度との関係を第 15 図に示した。図から明らかな様に n は温度の函数で、 n の値は温度の低下と共に減少して行くが、 ϵ' 及び σ の温度特性と同様に NaCl の析出温度及び共融点で明らかな不連続が見られる。すなわち、NaCl の析出温度以上の温度域の第 1 グループでは、各試料によ

って異なるが、大体温度と共に減少する傾向が見られる。更に共融点以上の温度域の第2グループでは温度の低下と共に n の値は急速に減少する。しかし共融点以下で、もはや液相のブラインが存在しない温度域では n の値は温度に対してほぼ一定の値となる。このことは第1異常分散を引き起す機構に液体ブラインが関与していることを裏付けているが、同時に n が温度の函数であると言うことは液体ブラインの温度による体積の減少及び電解質溶液のブラインの温度の低下による粘性抵抗の増加がこの機構で重要な役割を果していることを示していると思われる。

海氷内部のブライン細胞の配列の模型としては、電気的には孤立した薄膜、円柱又は球が純水結晶の内に分布しているとするよりも、むしろ、その様な形のブライン細胞が相互に連結し合った3次元網目状の配列の模型を考えた方が妥当なことを既に述べた。しかもこの様なブライン細胞の配列は granular ice, mosaic ice のいずれに於いても成り立っていると考えられる。この様なブライン細胞の配列をしている試料に電場が印加された場合について考察してみよう。第16図は試料の極板付近の構造を模型的に画いたものである。試料の海水を蓄電器の極板間に挿入する際に、既に述べた様にブラインの外部への流失を防ぐためと試料と極板を固着するために両者の隙間にブラインを注入して凍結させた。それ故、蓄電器の極板は海氷内部のブライン網目とは、大部分は極板表面に生成される純水の薄膜を介して、又一部は結晶粒界などに出来るブライン細胞を介して接触していることになる。



第15図 海水の誘電率 ϵ' の周波数特性にみられる第1異常分散に於ける周波数にかかる指数 n と温度の関係



第16図 海氷内部のブライン網目の極板附近での様相を表す模式図

この様な状態の試料に電場が印加された時の分極の様子を考えてみよう。先ず電場が印加された瞬間には ($t=0$, 周波数 $\rightarrow\infty$ に相当する。) 原子, 分子の内部での電荷の変位分極にもとづく電荷が現われる。次に氷の双極子の緩和時間に等しい時間が過ぎると氷分子の双極子の配向分極にもとづく電荷が現われる。一方ブライン細胞の内部では, 先ず溶媒である水分子の配向分極が起る。しかし水分子の配向の緩和時間は水分子のそれよりもはるかに短かいから, 氷分子の配向よりも先立って起ることになる。次に溶質の塩類は解離して正及び負のイオンとなっているから, それぞれの固有の緩和時間にしたがって, 順次移動し氷との界面に集って分極する。しかしそれ等のイオンの一部は, ブライン細胞を互に3次元網目状に連結している電導路を通して極板付近に集り, 一種の空間電荷を形成し充分長い時間の後には ($t\rightarrow\infty$, 周波数 $\rightarrow 0$ に相当する。) 平衡状態に達するであろう。イオンによる空間電荷の一部は, 極板表面の薄い氷のなかのブライン細胞や結晶粒界を通して極板に流れ込み伝導電流となるが, 大部分の電荷はブラインと氷の界面に抱束され, 見掛け誘電率の巨大な値を引き起す原因となると考えられる。この様なブラインと氷の界面に抱束される電荷によって引き起される界面容量も瞬時に達成されるものではない。したがって試料に印加される電場が交流の場合には上に述べた様な分極現象が全て平衡に達する訳ではなく, それぞれの固有の緩和時間にしたがって電場の周波数の増加につれて消失して行く。一般に溶液中の電解質イオンの易動度は小さく, 緩和時間は大きいから, 比較的低周波域でイオンによる界面分極は消失する。又氷分子の配向の緩和時間は第1グループの温度域では 10^{-4} sec 程度であるが, 氷分子の緩和時間は 10^{-10} sec 程度で極めて短かい。したがって氷分子の配向分極が消失した後でも, 氷分子の配向分極は極めて高い周波数迄起り得る。

この様な機構を第1図-C の様な模型回路で説明すると, 各回路素子に対応する機構としては, C_0 は蓄電器の幾何学的静電容量, C_1 は氷及び水分子の変位分極にもとづく容量, $C_1 R_1$ はその緩和時間, C_2, C_3 は氷及び水分子の配向分極にもとづく容量, $C_2 R_2, C_3 R_3$ はそれぞれの緩和時間を表わす。又 $C_4 \sim C_n$ はブライン中に含まれる各種イオンの氷との界面に於ける分極にもとづく界面容量, $C_4 R_4 \sim C_n R_n$ はそれぞれの緩和時間である。 R_0 は氷及びブラインのイオン伝導を表わす。したがって回路の等価容量及び等価 Conductance の周波数特性は, それぞれ

$$C_p = C_0 + \frac{C_1}{1 + (R_1 C_1 \omega)^2} + \dots + \frac{C_n}{1 + (R_n C_n \omega)^2}$$

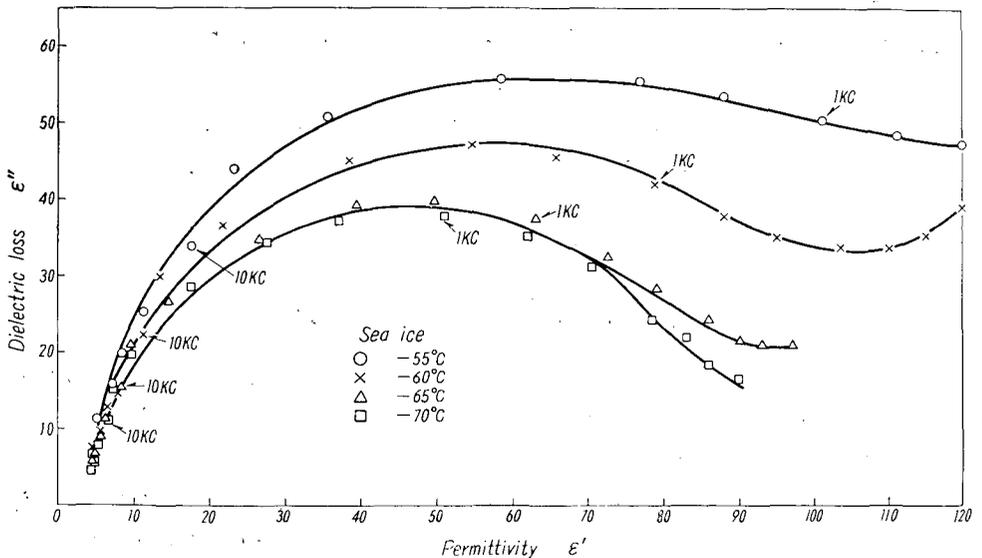
$$G_p = \frac{1}{R_0} + \frac{R_1 (C_1 \omega)^2}{1 + (R_1 C_1 \omega)^2} + \dots + \frac{R_n (C_n \omega)^2}{1 + (R_n C_n \omega)^2}$$

となり, 各々の回路素子の寄与を表わすことが出来る。しかし, われわれの測定した周波数範囲は $10^2 \sim 5 \times 10^4$ c/s であったから, 緩和時間で云えば約 1.5×10^{-3} sec から 3×10^{-6} sec の間で誘電率に寄与している素子の知識が得られるだけである。しかしながら, これ等の素子がブラインを構成している成分の電気的挙動と如何に結ばれるかは直ちに知ることは出来ない。温度の低下と共にブラインは平衡濃度を保つために氷を析出して, その量及び体積を減じて行くのでブラインによる3次元網目は次第に切れ切れになり, ブライン細胞はそれぞれ孤立して氷の

中に封じ込まれた形となる。したがって直流伝導は減少する。一方、ブラインの体積の減少は平衡濃度を高め電解質イオンの易動度を減少させる。又温度の低下によって電解質溶液の粘性抵抗が増大しイオンの緩和時間を大きくする。したがって、ブラインの量及び体積の減少は界面分極及び水分子の配向分極を減少させることになる。云い変えると温度の低下と共に分散相としてのブラインの見掛け誘電率に対する寄与は次第に減少し消滅する。この様に考えると、海水の -55°C 以上の温度域での誘電緩和機構は定性的に説明出来るであろう。

次に測定温度が共融点の -55°C 以下に於ける第3グループに見られる第2異常分散の機構について考察しよう。既に述べた様に、この温度域では全てのブラインは固体となって析出しており、液体ブラインは海水内部には一応存在しないと考えられる²⁸⁾。したがって液体ブラインの分極への寄与は一応ないと考えて良いであろう。事実、第3グループに属する ϵ' 及び ϵ'' の分散曲線の形は周波数の範囲が異なるが、(11)式で説明される純水のそれに極めて良く似ている。しかし曲線の形が(11)式で表されるからと云って、この第2異常分散域での機構が水の双極子の配向による Debye 型の分子分散であると断定するのは必ずしも妥当ではない。何故なら、第I章で述べた様に混合誘電体ならば永久双極子を有しない無極性分子からなる物質でも不均質構造に起因する誘電率の分散が起り、その形は Debye 型の分散曲線に相似の形を示すことがあり得るからである。

第3グループでは海水内部のブラインは全て抱水結晶となって析出しており、それ自体の誘電率は純水の値と比較すれば非常に小さいし、又導電率も低い。しかも、それ自体の占める体積分率も 0.1% 以下であるので、それ等の塩類の混在による構造分極への寄与はほとんど無視出来ると考えられる。したがって、この温度域では海水は純水の場合と同じく分子分散を示していると考えて良いであろう。



第17図 海水の複素誘電率を表わす Cole-Cole 図形

海水の -60°C の ϵ' の分散曲線と純水の同じ温度に於ける分散曲線とを比較して見よう(第4図及び第10図)。 -60°C での純水の ϵ' の値は 10^2 c/s で約 25, 500 c/s で約 6, 10^3 c/s 以上の周波数域では約 4.5 位の一定値となる。したがって、分散域は 10^2 c/s 付近にある。一方、海水の ϵ' の値は 10^2 c/s で 150 位の値で分散域は $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4 \text{ c/s}$ の周波数域である。又第17図に海水の第3グループの複素誘電率を表わす Cole-Cole Plot を示したが、これと第5図の純水の Cole-Cole Plot を比較してみる。図から明らかな様に純水の複素誘電率は中心がほぼ ϵ' 軸上にある半円で表わされるが、海水の場合には中心が ϵ' 軸からかなりはずれた円の劣弧となっている。このことは海水の分子分散の機構が純水の場合の様に単一の緩和時間をもつものではなく、緩和時間にある分布をもつことを意味している。

海水が -55°C 以下の温度になると、ブラインは全て固化して固体となって純水の中に物理的に包含された形となっている。この様な固体の微粒子が、これに接触している純水の双極子の配向に大きな影響を与えるかどうかは明らかではないが、少なくとも分子の尺度での分散を考えるためには塩の分子が固溶体の形で水の結晶格子の中に均質に分散していて、周囲の水分子の配向に必要な活性化エネルギー、 Q を低める働きをしているであろうと考える方が妥当である。もしそうだとすれば、(19)式に示される様な双極子の配向に要する緩和時間は短くなり、したがって分散域も高周波側に移る可能性もあり得るであろう。

事実、われわれが測定した第3グループの分散曲線から緩和時間を求め、それを絶対温度の逆数に対して Plot してみると、第6図のBグループに示される直線となり、この直線の傾斜から求めた活性化エネルギー、 Q の値は約 6.3 kcal/mol となる。この活性化エネルギーの値は純水の値の約 $1/2$ であることが第6図から明らかである。ただし現在までのところ、不純物がいかなる機構で活性化エネルギーを低めるかは明らかではない。

以上に海水の誘電機構に関する考察を述べた。これ等の機構は多分に推論的ではあるが、定性的には海水の有する2つの誘電緩和機構を説明し得るであろう。

IV. 人工塩水の誘電的性質

天然の海水は純水と NaCl を主成分とするブラインとの混合結晶である。ブラインは温度の低下と共に平衡濃度を保つために、その体積を減じ -22.9°C で $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を析出し、更に -55°C で全ての塩類は固化して純水と共融混合物をつくる。それ故、天然の海水の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の温度特性曲線には、それ等の特定温度で不連続がみられ、又温度をパラメーターとする周波数特性曲線はそれ等の温度を境とする3つのグループに組分けされた。この事実は海水の誘電特性を論ずる上で見落すことの出来ない重要な因子である。

しかし、天然の海水に含まれているブラインは多成分系の強電解質溶液であり、したがって析出温度、共融点も組成によって一定しない。又多成分系ブラインの誘電緩和機構への寄与も複雑である。それで NaCl のみの単純溶液をブラインとして含む人工塩水をつくり、上述の誘電特性が観測されるかどうかを確かめてみることにしよう。単純成分のブラインならば析出温度、共融点は明確に定まっているから問題が明確化されるであろう。

1. 測定の方法及び試料の作製

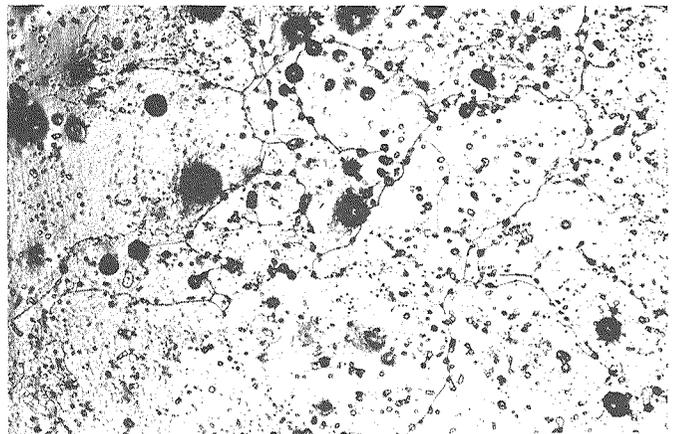
測定に用いた試料は NaCl の 0.1 mol 溶液 70 l を直径 44 cm、深さ 55 cm のポリエチレン製のタンクに入れ、 -15°C の低温室に放置し、側壁及び底部を断熱して上方から凍結させ、出来た厚さ約 20 cm の塩水の氷塊から試料の氷板を切り出す。試料は海水の場合と同様に凍結方向に垂直なものと同様に凍結方向に水平なものとの 2 種類を作った。試料の寸法は厚さ 3 cm、縦横 18 cm の氷板で、それを蓄電器の極板の間に挿入する。蓄電器は海水の測定に用いたのと同様のアクリルライト製の箱型のものである。試料を蓄電器の極板間に挿入した後、ブラインの流出を防ぐためと極板と試料を完全に固着するために結氷温度の濃縮 NaCl 溶液を注入して凍結させた。

この様にして出来た塩氷入り蓄電器を低温槽に移し -5°C から -70°C 迄温度を下げながら、 2°C 又は 5°C の間隔で測定を行なった。測定をある所定の温度で行なう場合には試料をその温度に 5 時間以上保持し試料の温度と低温槽の温度が平衡に達した後行なった。全温度域での測定終了後試料を蓄電器から抜き取り一部で構造観察のための薄片を作り残りの部分は融解してその含有塩分量を電気塩分計で測定した。これ等の手順は海水の場合と全く同様である。

第 18 図に人工塩氷の結晶構造を示す。図から明らかな様に、巨視的な結晶構造は含有塩分量及び組成の相異にもかかわらず、天然の海水の mosaic ice と同様に (第 7 図参照) 凍結方向に平行な薄板状の純水結晶粒とその間にはさまれたブライン細胞が観察された。



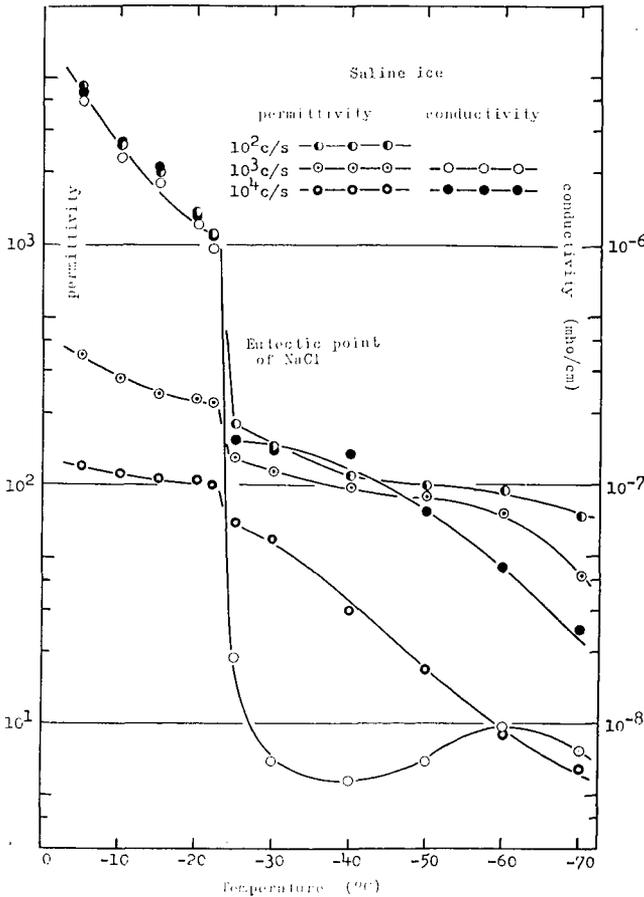
第 18 図-A 人工塩氷の垂直断面



第 18 図-B 人工塩氷の水平断面

2. 測定の結果及びそれに対する考察

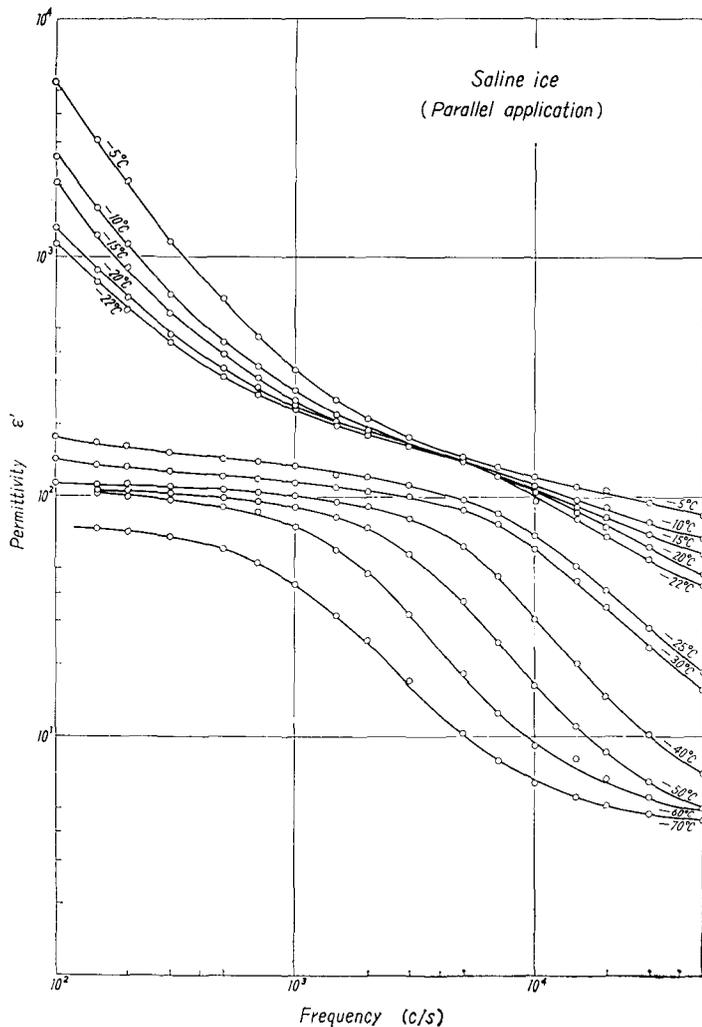
第 19 図は周波数を 10^2 , 10^3 及び 10^4 c/s に固定し、温度の函数として表わした人工塩水の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の特性を示したものである。図から明らかな様に塩水の ϵ' 及び σ の温度特性は、温度の低下と共にその値は減少するが、 -22°C で明瞭な不連続が観測され、その温度を境にして特性は全く異なる。天然の海水の場合には (第 9 図) -22.5°C 付近の外に -50°C 付近でも同様の不連続が観測されたが、NaCl 氷の場合には -22°C 付近でのみ不連続が表われ、他の温度では不連続は観測されなかった。この -22°C と云う温度は良く知られている様に、NaCl の共融点とほぼ一致する。したがって、この温度より高い温度域では塩水内部には濃縮された NaCl 溶液がブラインとして存在するが、この温度以下では NaCl は全て析出して $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の固体粒子となって純水中に包含される。天然の海水の場合には -22.9°C は NaCl の析出温度であって共融点ではなく、海水の共融点は -55°C であった。したがって、析出点及び共融点に対応する不連続がそれぞれ現れ、その温度を境にして ϵ' 及び σ の周波数特性曲線は 3 つのグループに組分けされたのである。しかし、人工塩水の場合には不連続が誘



第 19 図 人工塩水の誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の温度特性曲線

電特性に表われるのは共融点だけであるから、温度をパラメーターとした ϵ' 及び σ の周波数特性曲線は、その温度を境にして2つのグループに組分けされるに違いない。第20図は人工塩水の誘電率 ϵ' 、誘電損失 ϵ'' 及び等価導電率 σ の周波数特性を、温度をパラメーターとして図示したものであるが、予期した様にこれ等の曲線群は -22°C を境とする2つのグループに組分けされている。 -22°C 以上の曲線群を第1グループ、それ以下の温度域の曲線群を第2グループと呼ぶことにする。

第20図-Aの ϵ' 周波数特性曲線から明らかな様に、第1グループは全測定周波数域にわたって $\epsilon' = Af^{-n(f)}$ 型の分散が起っているが、第2グループでは(5)式であらわされる型の分散を生じている。第10, 11, 12図に示した天然の海水の周波数特性に比べると人工塩水の第1グループの特性は海水の第1及び第2グループの特性に、又人工塩水の第2グループの特性は海水

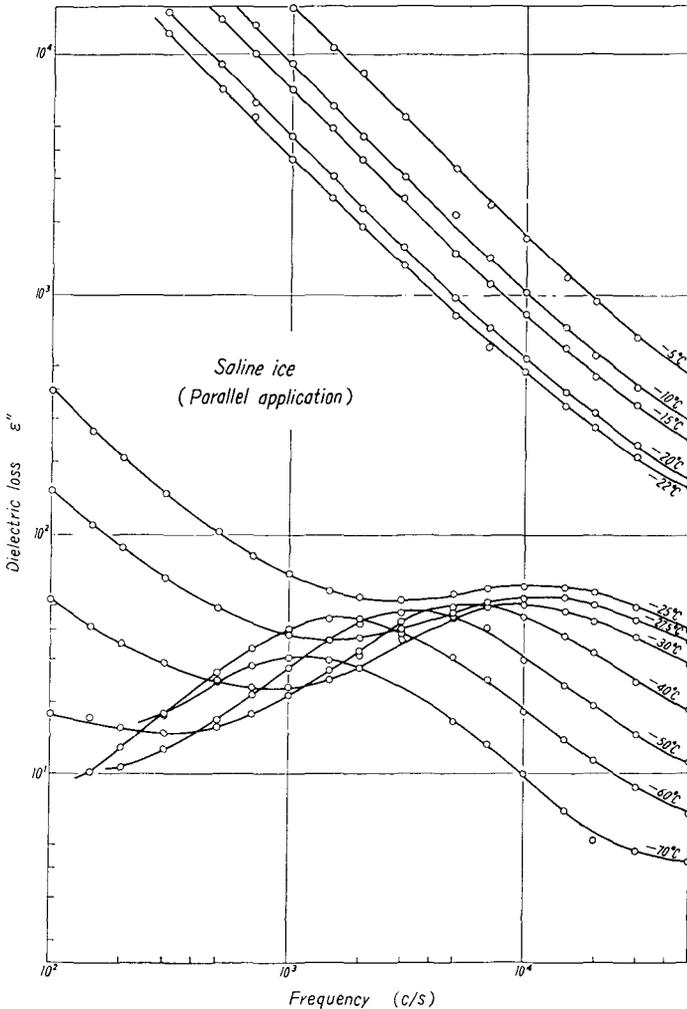


第20図-A 人工塩水の温度をパラメーターとする誘電率 ϵ' の周波数特性曲線

の第3グループの特性に対応していると考えられる。

人工塩氷の第1グループは、上に述べた様に海氷の第1及び第2グループと同じカテゴリーに属するもので、低周波域での見掛け誘電率は極めて大きく 10^3 程度の値を示し、周波数の増加と共に急激に減少し、 $\epsilon' = Af^{-n(f)}$ の型を示す。塩氷の場合にも海氷で見られたと同様に温度の低下と共に周波数にかかる指数 n が減少して行くことが図から明らかである。ここで重要なことは、この第1グループの属する温度域では液状のNaClブラインが氷の内部に存在すると云うことである。したがって、塩氷に於ける第1グループでの巨大な誘電率の値及びそれを引き起す分散機構は海氷の場合と同様にNaCl溶液、すなわち電解質溶液と氷との界面分極にもとづく構造分散であると考えて良いであろう。

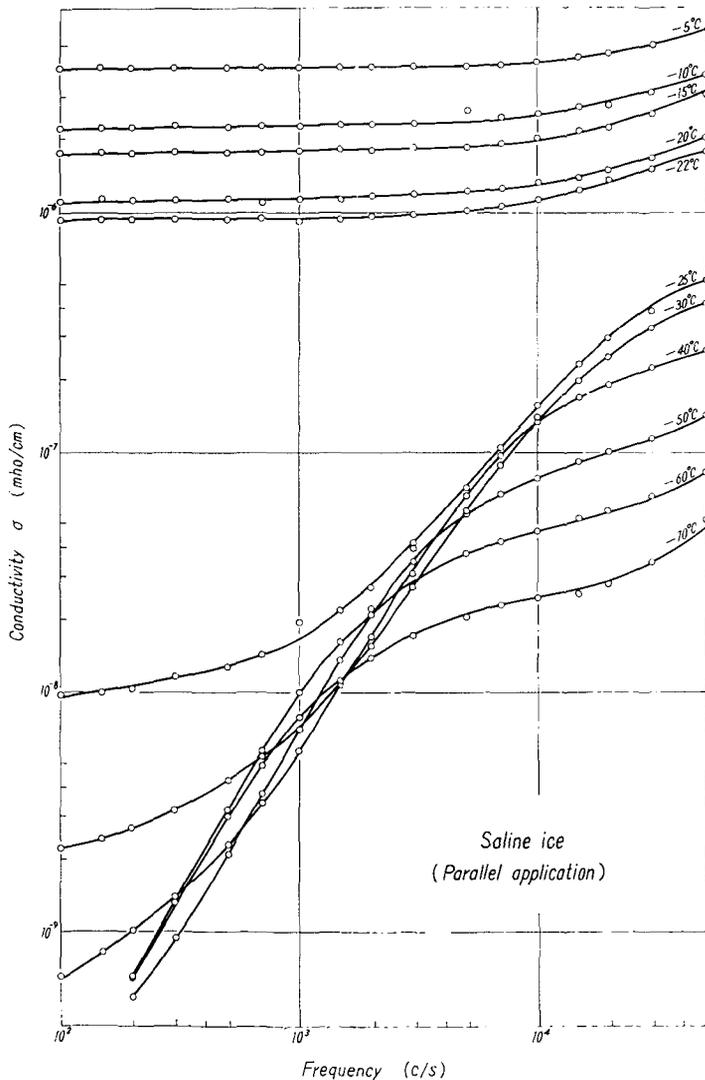
共融点以下では、もはや液体ブラインは氷の内部には存在しない第2グループでは、第21



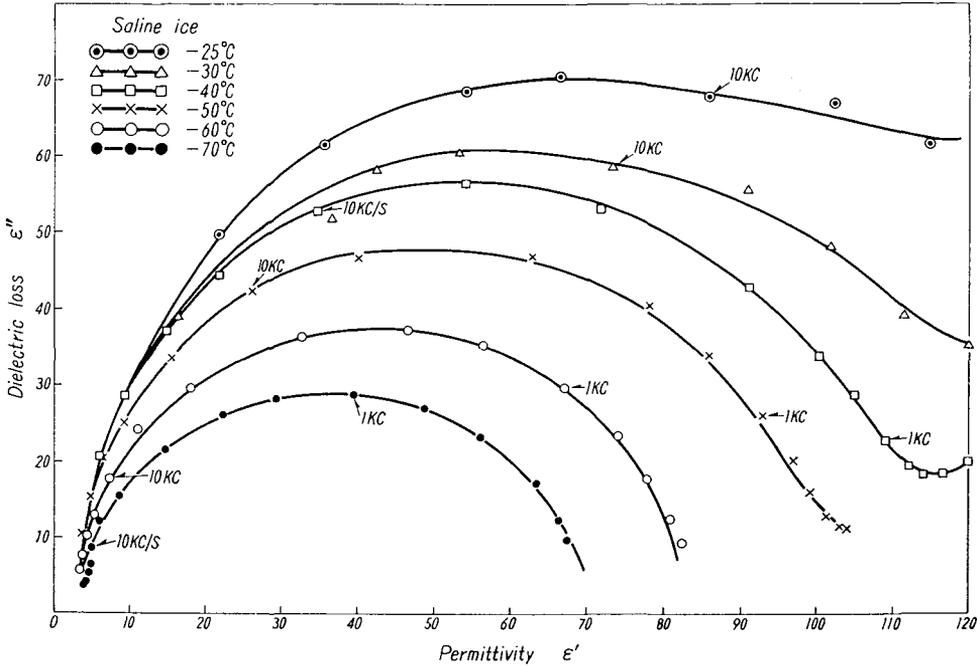
第20図-B 人工塩氷の温度をパラメーターとする誘電損失 ϵ'' の周波数特性曲線

図に示した様な複素誘電率が得られる。図から明らかな様に、塩氷の Cole-Cole Plot の円弧の中心は ϵ' 軸上にはなく、海氷の場合と同様に緩和時間がある分布を有する分散機構であることがわかる。又第 6 図の B グループに示した様に、塩氷の場合の配向の活性化エネルギーは海水の場合と同様に約 6.3 kcal/mol となる。したがって塩氷の第 2 グループの分散機構も天然の海氷の第 3 グループの分散機構と同じカテゴリーに於いて説明されるであろう。

この人工塩氷に関する実験で確実にになった最も重要な結果は NaCl と云う化学組成と共融点のはっきりと分っている電解質を不純物として含む氷の誘電的性質を調べることによって、氷が液体の電解質溶液を内部に含む時には、その見掛け誘電率を異常に増大させると云う点である。



第 20 図-C 人工塩氷の温度をパラメーターとする等価導電率 σ の周波数特性曲線



第 21 図 人工塩水の複素誘電率を表す Cole-Cole 図形

第 20 図 B および C に示した ϵ'' 及び σ の周波数特性についても、 ϵ' の場合と同様の説明がなされるが省略する。

V. 液相を含む模型誘電体の誘電的性質

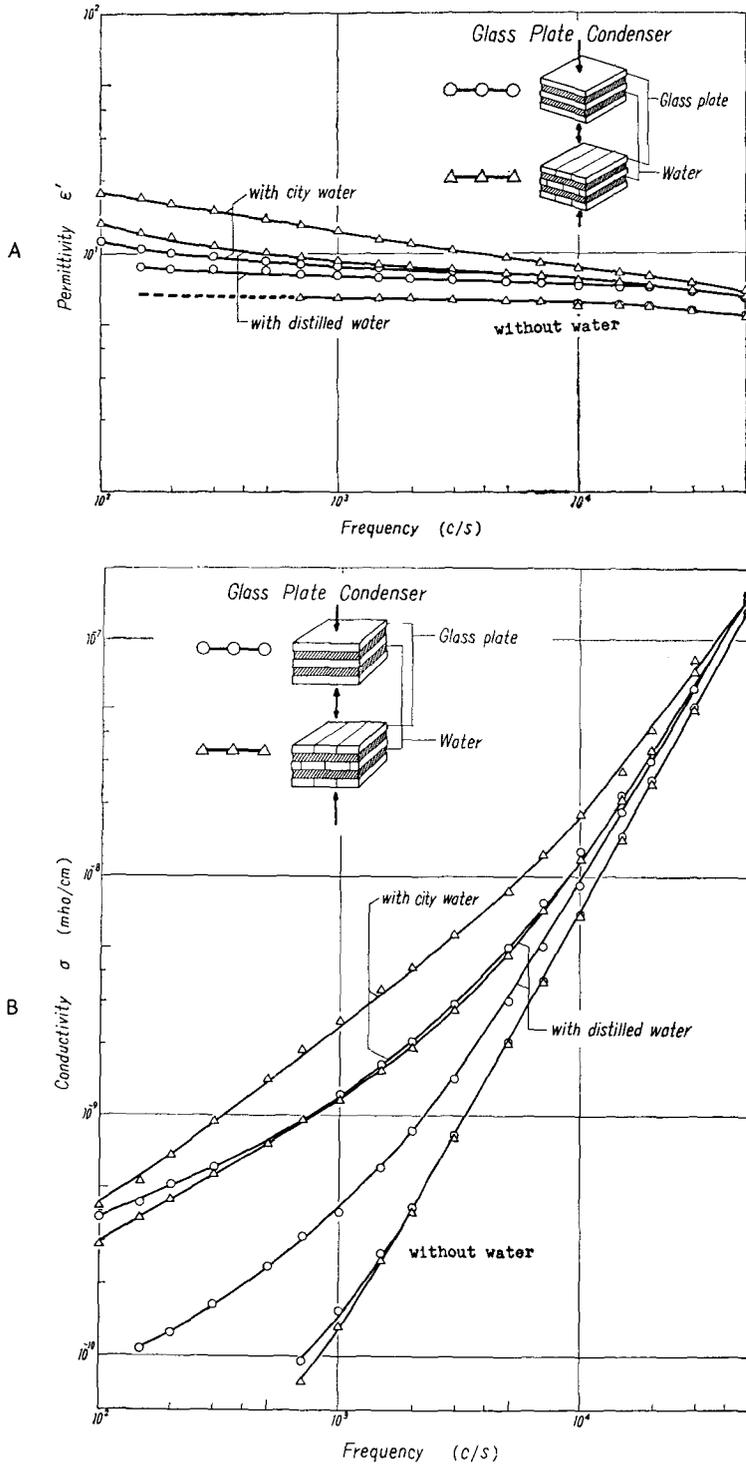
前章の人工塩水の誘電的性質の測定によって、氷の内部に液相が存在する時には見掛け誘電率が低周波域で極めて大きな値をとることが分った。しかし、この様な不均質性にもとづく誘電分極は氷に特有な現象なのか、それとも一般の固体誘電体が水を含む場合にもなりたつかどうか、又固体誘電体に含まれる液相が純粋の水の場合と、不純物を含む導電性の水の場合とではどの様に違うのかは、一応調べておくべき問題である。

そこで、この様な液相を含む混合誘電体の分極機構を明らかにするために、氷以外の固体誘電体に純粋な水と不純物を含む水とを含ませた模型誘電体を作り、分散相の見掛け誘電率に及ぼす影響について調べてみた。

1. 測定の方法及び試料の作製

測定には固体誘電体としてガラス板及びアクリルライト板を用いた。これ等の板を 2 枚の電極ではさんで蓄電器を作り、それに蒸留水、水道水及び 0.1 mol NaCl 溶液などを含ませて見掛け誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の周波数特性を求めた。

ガラス蓄電器は市販の厚さ 1.5 mm のソーダガラスを 18×18 cm に切ったものを 5 枚重ねた積層構造のものと、5 枚のガラス板のうち両端の 2 枚を除き、内側の 3 枚を幅 3 cm に切り、



第 22 図 ガラス-水による模型混合誘電体の誘電率 ϵ' (A 図), 及び等価導電率 σ (B 図) の周波数特性曲線

それを重ねて煉瓦状の積層構造にしたものの2種類を用いた。アクリルライトの蓄電器は厚さ1 cm, 幅3 cm, 長さ18 cmのアクリル板を積み重ね、それを極板ではさんだ。したがって、2種類のガラス蓄電器の積層構造のものでは隙間は電場に垂直であり、アクリルライト蓄電器では隙間は電場と平行である。これ等の蓄電器に蒸溜水 (3.8×10^{-6} mho/cm), 水道水 (4.2×10^{-4} mho/cm), 及び0.1 molのNaCl溶液 (7.5×10^{-2} mho/cm)などの導電率の異なる水を含ませた。含ませた水の体積分率はガラス蓄電器で約5%, アクリルライト蓄電器で約10%である。測定を行なった温度は、ガラス蓄電器は $+15^{\circ}\text{C}$, アクリルライト蓄電器は極板及び隙間に生成される氷の薄層の影響を知るために $+15^{\circ}\text{C}$ から -30°C 迄の種々の温度に於いて行なった。

2. 測定の結果及びそれに対する考察

第22図に2種類のガラス蓄電器の見掛け誘電率 ϵ' 及び等価導電率 σ の周波数特性を示した。図から明らかな様に、いずれの模型も水を含まない場合には ϵ' の値はほぼ等しく、又周波数に対して平らな特性を示して分散は見られない。又 σ の値は周波数の増加と共に急激な増加を示している。しかし、導電率の異なる水を含ませると各模型はそれぞれの特性に応じた構造分散を示す様になる。図から明らかな様に、 ϵ' の値は高周波域での5~10の値から低周波域での10~20の値にゆるやかに増大し、 $\log \epsilon' \sim \log f$ の関係はほぼ直線で表わされるが、その傾斜は水道水を含む場合の方が、蒸溜水を含む場合に比べて大きい。このことは固相に含まれる水の導電率によって見掛け誘電率が影響されることを暗示している。又ガラス板に切れ目のある煉瓦構造の模型の値は、切れ目のない積層構造の模型の値を上廻り、その差は低周波域で増加している。

切れ目をいれない単純な積層構造の模型は第3図-Aに示したMaxwell-Wagnerの模型と同等のもので、2相の誘電体は電場方向に垂直に分布しており、合成された見掛け誘電率は(17)式
$$\left(\epsilon^* = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1(1-p) + \epsilon_2 p} \right)$$
で与えられる筈である。たとえば 10^3 c/sに於いて水とガラスの誘電率をそれぞれ $\epsilon_1=80$ (水), $\epsilon_2=7$ (ガラス)とし体積分率 $p=0.05$ として見掛け誘電率を求めると

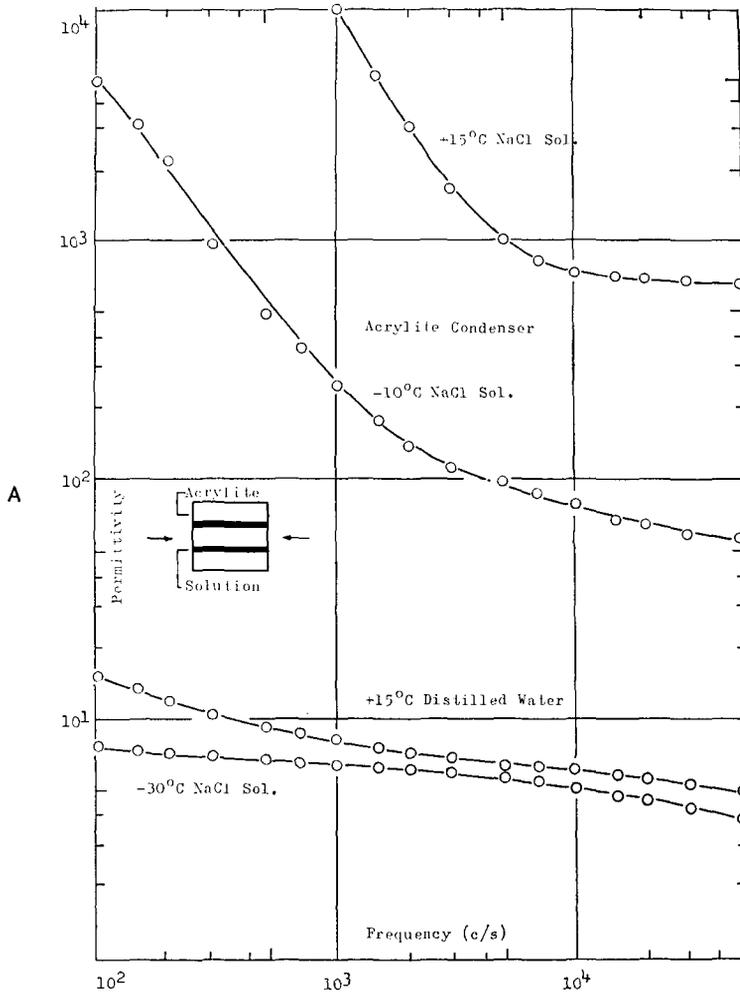
$$\epsilon^* = \frac{80 \times 7}{80(1-0.05) + 7 \times 0.05} = 7.4$$

となる。測定された値は低周波域で10~12, 高周波域で6~7の値であるので、大体(17)式の間係を満足していると云えよう。蒸溜水とガラスの模型は測定周波数範囲では、ほとんど分散を示さないが、低周波域で値がわずかに増大している。これは水の中に含まれる避けられない微量の不純物の影響によるものと思われる。ガラスに切れ目を入れた煉瓦構造の模型の場合には、切れ目に水が入って電場に平行な層を形成するから、見掛け誘電率の値は単純積層構造の値を上廻るのは当然であると考えられる。

水と固体誘電体の配列が電場に平行になった場合(第3図-B)の見掛け誘電率はMaxwell-Wagnerの考えに従うとすれば(16)式 $(\epsilon^* = p\epsilon_1 + (1-p)\epsilon_2)$ となり、 p が一定の場合には、この値を上廻ることは出来ない筈である。ところがMaxwell-Wagner型の単純な2相の混合誘電体でさえ、その誘電機構は複雑で(16)式や(17)式で完全に表わすことは困難であることが知られて

いる。すなわち、第1誘電体が球で第2誘電体の中に均質に分散して(第3図-C), 体積分率が50%の場合には、分散媒と分散相の関係を逆にしても誘電率は変らない筈であるが、実際には大きな差を生ずることが、花井の実験によって示されている。われわれの実験に於いても固体-液体が同じ体積分率で同じ配列をもつ場合でも、不純物を含むと考えられる水道水の場合には ϵ' の値は大きくなる。特にそれは低周波域で著しい。このことを更に次の実験で示そう。

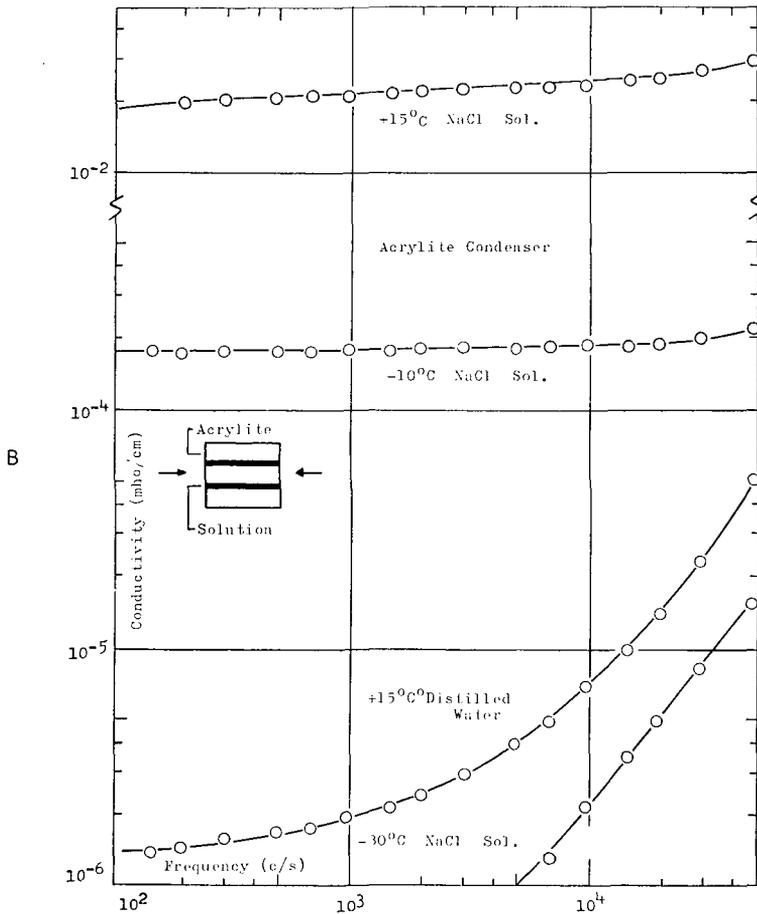
第23図は第22図の場合とは異なり、固体誘電体の間にはさまれる水の薄膜が電場に対して平行に第3図-Bの様に配列した場合の誘電特性を示したものである。実験の都合上、固体誘電体はガラスではなく、アクリルライト板 ($\epsilon' = 3$) を用いた。先ずアクリルライト板にはさまれた水が蒸溜水の場合について見よう。 ϵ' の値は低周波域で約15、高周波域で約6程度の値であるが、この場合見掛け誘電率 ϵ^* は(16)式で与えられる筈であるから $\epsilon_1 = 80$ (水), $\epsilon_2 = 3$ (アク



第23図 アクリルライト-水による模型混合誘電体の温度をパラメーターとした誘電率 ϵ' (A 図), 及び等価導電率 σ (B 図) の周波数特性曲線

リル) $p=0.1$ としてその値を計算すれば, $\epsilon^*=10.7$ となる。高周波域で計算値が実測値を上廻っているのは誘電体と極板の間に水が入って接触不良となったための測定誤差と考えられる。又低周波域で実測値が計算値を上廻っているのは除去し得ない不純物の影響と考えられる。

事実, 不純物の見掛け誘電率に与える影響は極めて大きい。第 23 図に 0.1 mol NaCl 溶液を水膜としてはさんだ場合の $+15^\circ\text{C}$ に於ける特性曲線を示したが, これは天然の海水で見られたと同様, 低周波域で極めて大きな値を示し, $\log \epsilon' \sim \log f$ の関係は広い範囲にわたって直線で表わされ, $\epsilon' = Af^{-n}$ とした時の n の値は約 1.6 である。又第 23 図-B に見られる σ の特性も全測定周波域でほぼ平らで, その値も極めて大きな値である。この場合に $p=0.1$ として 10^3 c/s での 0.1 mol の NaCl 溶液の誘電率を (16) 式から推定すると, 10^5 程度の大きな値でなければならないことになる。この模型を凍結させて得た周波数特性曲線を同じく第 23 図に示した。先ず -10°C での特性を見よう。この温度は NaCl の共融点より高いから, 氷は一部析出しているが, 未だ液体の NaCl ブラインが薄膜となってアクリルライト板の間に存在している筈である。このブラインの体積は NaCl 溶液の平衡濃度をその氷点降下から求めると -10°C



では氷を析出してその体積は 80% 減少していることになる。したがって -10°C で、模型の中に含まれている液体ブラインの体積分率は 2% となる。 10^3 c/s に於ける見掛け誘電率の実測値は 2.5×10^2 であるから、(16) 式から濃縮 NaCl ブラインの誘電率を推定すると 10^4 程度の値となる。(この場合析出した氷の寄与は無視する。) $+15^{\circ}\text{C}$ での 0.1 mol NaCl 溶液の 10^3 c/s での ϵ' の推定値は 10^5 程度の値であることは既に述べたが、Pearce が油の中に分散した海水について得た推定値 10^2 に比べると桁違いに大きい。このことは不純物、特に電解質イオンを含む液相と同相とからなる混合誘電体の構造分散は、分散相の体積分率及び幾何学的形状や分布だけではきまらないことを示している。われわれが第 III 章の海水の誘電機構を説明した際に述べた様に、固体と液体の界面、特に電極付近にイオンが拘束され、それにもとづく界面容量の増加が見掛け誘電率に大きな寄与をしていることが、この実験事実からも明らかであろう。一方、共融点以下の温度の -30°C に冷却した場合には液体ブラインがもはや存在しないために、その値は極端に減少し、特に低周波域での液体ブラインの寄与による見掛け誘電率の増加は見られなくなる。この場合には単純に (16) 式がなり立ち、見掛け誘電率は約 7 程度の値となり、分散は見られない。

上に述べた実験によって、固体と液体とからなる混合誘電体の場合には、液相に含まれる電解質イオンの寄与が、分散相の体積分率やその分布状態などの幾何学的条件よりも更に重要な影響を見掛け誘電率に与えることが明らかにされた。又この実験での、模型誘電体内部での液体の分散の様相から考えて、海氷内部でのブライン細胞の配列は液体ブラインの存在する温度域では、細胞は相互に連結して 3 次元網目を形成していると考えるのが妥当なことを示している。

結 語

天然の海水の複雑な誘電的性質を人工的に作った塩氷と、氷以外の固体誘電体と水溶液からなる模型混合誘電体に関する実験とによって明らかにした。

測定によって得られた天然の海水の誘電的性質の温度特性及び周波数特性を要約すると以下の様になる。温度特性はその内部に含まれるブラインの温度特性に支配される。すなわち、ブラインの温度による体積及び組成の変化に対応して $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の析出点、及び液相ブラインが全て固化する共融点でそれぞれ不連続な変化を示し、その温度を境として温度をパラメータとする周波数特性曲線群は 3 つのグループに組分けされる。又周波数特性は共融点以上の液体ブラインの存在する温度域では、それ以下の温度域と著しく異なる特性を示す。すなわち共融点以上の温度域では氷と電解質溶液である液体ブラインとの界面での構造分散が支配的であり、それ以下の液体ブラインが存在しない温度域では電解質ブラインの寄与は消失し、氷分子自体の分子分散が支配的になると考えられる。

この研究を推めるに際し、田畑忠司教授を始めとする海水研究グループの諸氏。吉田順五、黒岩大助両教授、鈴木義男、若浜五郎両助教授から数々の有益な御批判、御指導及び御協

力をいただいた。特に黒岩大助教授には御多忙中に論文の校閲をしていただいた。又酒井昭教授の御好意によって超低温槽を使用させていただいた。併せて心から深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 関 集三 1959 氷及び水. 最近の物性論に於ける特に興味ある物質 (下) 物理学講座 (有山兼孝他編), 共立出版, 東京, 135-224.
- 2) Runnels, L. K. 1966 Ice. *Sci. Amer.* 215, No. 6, 118-126.
- 3) Auty, R. P. and Cole, R. H. 1952 Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.
- 4) Gränicher, H. 1958 Lattice disorder and physical properties connected with the hydrogen arrangement in ice crystals. *Proc. Roy. Soc.*, **A 247**, 453-461.
- 5) Onsager, L. and Dupuis, M. 1960 The electrical properties of ice. *Rendiconti S. I. F. Xcorso*, 294-315.
- 6) 黒岩大助 1951 積雪の誘電的性質. 低温科学, 物理篇, **8**, 1-57.
- 7) 小沢保知・黒岩大助 1958 氷, 雪, 過冷却水滴の誘電的性質. 北海道大学応用電気研究所彙報, **8**, 175-202.
- 8) Dichtel, W. J. and Lundquist, G. A. 1951 An investigation into the physical properties and electrical properties of sea ice. *Bull. Nat. Res. Council U.S.A.*, 122.
- 9) Assur, A. 1958 Composition of sea ice and its tensile strength. *In Arctic Sea Ice, Nat. Acad. Sci.-Nat. Res. Council., Publ.* **598**, 106-138.
- 10) Debye, P. 1929 Polare Molekeln. Reinhold Pub. Co.; 中村輝太郎・佐藤弘一共訳 1952 有極性分子. 白水社, 東京, 231 pp.
- 11) Wagner, K. W. 1913 Erklärung der Dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwell'scher Vorstellungen. *Arch. Elektrotech.*, **2**, 371-378.
- 12) Wiener, O. 1910 Zur Theorie der Refraktions Konstanten. Breichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zur Leipzig. *Mathematisch-Physikalische Klasse*, **62**, 256-268.
- 13) Sillars, R. W. 1937 The properties of a dielectric, containing seme-conducting particles of various shape. *J. Instn. Elect. Engrs.*, **80**, 378-394.
- 14) Hanai, T. 1960 Dielectric properties of emulsions III. *Kolloid-Zeitschrift*. **177**, 57-61.
- 15) Smyth, C. P. and Hitchcock, C. S. 1932 Dipole rotation in crystalline solid. *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4631-4647.
- 16) Pauling, L. 1935 Structure and entropy of ice and other crystal with randomness of atomic arrangement. *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2608-2684.
- 17) Gränicher, H. and others 1957 Dielectric relaxation and electrical conductivity of ice crystals. *Disc. Faraday Soc.*, **23**, 50-62.
- 18) 板原武生 1951 固体の原子論, 固体論. (水宮健夫他編), 共立出版, 東京, 254-330.
- 19) Auty, R. P. and Cole, R. H. 1952 Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.
- 20) Humbel, F. and others 1953 Anisotropie der Dielektrizitäts Konstante des Eiscs. *Helv. Phys. Acta*, **26**, 17-32.
- 21) 藤野和夫 1951 静水面に於ける氷殻形成の観察. 低温科学, 物理篇, **18**, 149-156.
- 22) 田畑忠司・小野延雄 1957 海水の結晶構造について. 低温科学, 物理篇, **16**, 197-210.
- 23) 藤野和夫 1960 比抵抗法による海水氷厚測定の試み (I). 低温科学, 物理篇, **19**, 203-213.
- 24) 藤野和夫・鈴木義男 1963 比抵抗法による海水氷厚測定の試み (II). 低温科学, 物理篇, **21**, 151-157.
- 25) Addison, J. R. and Pounder, E. R. 1966 Electrical properties of sea ice. *In Physics of Snow*

- and Ice, Part 1 (H. Ôura, ed.), Inst. Low Temp. Sci., Sapporo.
- 26) Lewis, G. J. and Thomson, T. G. 1954 Deposition of salts from sea water by frigid concentration. *J. Marine Res.*, **13**, 166-182.
 - 27) Pearce, C. A. R. and others 1954 The electrical conductivity and permittivity of mixtures, with special reference to emulsions of water in fuel oil. *Brit. J. Appl. Phys.*, **6**, 113-120.
 - 28) Richardson, C. and Keller, E. E. 1966 The brine content of sea ice measured with nuclear magnetic resonance spectrometer. *J. Glaciol.*, **6**, 89-101.
 - 29) Fricke, H. and Curtis, H. J. 1937 The dielectric properties of water-dielectric interphases. *J. Phys. Chem.*, **41**, 729-745.
 - 30) Ferry, J. D. and Oncley, J. L. 1941 Studies of dielectric properties of protein solution. *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 272-278.

Summary

In order to investigate the relation between the geometrical structure of brine cell in sea ice and its dielectric properties, the measurements of the permittivity (ϵ') and the equivalent parallel conductivity (σ) of sea ice were made in the frequency range from 100 c/s to 50 kc/s and in the temperature range from -5 to -70°C .

The characteristics features of the dielectric properties of sea ice may be summarized as followings;

Two kinks were observed in the curves of the permittivity, the conductivity versus temperature (Figs. 9-A, B, C.). The temperature of these kinks are considered to be corresponding to the precipitation point of sodium chloride and the eutectic point of brine. These facts may be explained that the kink which corresponds to the precipitation point of sodium chloride is derived from the discontinuous decrease of liquid brine volume and the kink which corresponds to the eutectic point is also derived from the phase change of brine from liquid to solid in brine cell. Therefore, the curves of the permittivity, the conductivity versus frequency can be divided into three groups corresponding to the temperature of these points (Figs. 10, 11, 12).

Two anomalous dispersions in the permittivity were observed in low frequency, high temperature range and in high frequency, low temperature range (Figs. 10, 11, 12). The first anomalous dispersion is observed in the temperature range above the eutectic point where the liquid brine exists in sea ice and may be characterized by the $\epsilon' = Af^{-n(t)}$. This anomalous dispersion may be explained by the interfacial polarization which is derived from the interface between ice and brine of electrolyte and between electrode and brine of electrolyte. The second anomalous dispersion is observed in the temperature range below the eutectic point where the phase of the brine changes from liquid to solid and the liquid brine is not presented, and may be characterized by the Debye's dispersion formula. This anomalous dispersion may be explained by the orientation polarization of ice molecules which is considered to be the same mechanism as in pure ice (Figs. 5, 17). But the obtained relaxation time τ in sea ice is shorter than that in pure ice (Fig. 4, 10) and the activation energy Q in sea ice is only a half of that in pure ice (Fig. 6). These facts may suggest that the interaction between ice molecules and impurities which may exist in the molecular structure of ice plays an important role in this anomalous dispersion.

No remarkable difference is found between the parallel and the vertical application of the electric field to the brine cell in mosaic ice, (Figs. 10, 11) and between mosaic and granular layer in sea ice (Figs. 10, 11, 12). These results may suggest that, from the electrical view point, the arrangements of brine cell in sea ice may not be such simple models of arranging in parallel and isolating like cylinders and layers, but may be expressed by the complex models of three dimensional network.

These considerations were confirmed by the obtained results from other experiments, that is, the measurements of the characteristics of artificial saline ice which has a single component brine of sodium chloride and the characteristics of the dielectric mixtures which are composed of solid dielectrics and liquid of different conductivities (Figs. 19-23).