



Title	塩化カリウム氷の誘電分散 I : 高温領域における誘電分散
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu
Citation	低温科学. 物理篇, 28, 1-15
Issue Date	1971-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18133
Type	departmental bulletin paper
File Information	28_p1-15.pdf



塩化カリウム氷の誘電分散 I*

高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

海氷は、氷の中に濃縮した細胞状の塩水（ブライン）と空気を包含する複雑な混合誘電体である。その誘電的測定は、直流と高周波領域における若干の測定^{1)~4)}を除いてほとんど皆無の状態であったが、1966年に開催された低温科学国際会議には、この問題を取り扱った二つの論文^{5),6)}が機を同じくして提出された。その二つの仕事は、天然および人工の海氷の誘電的性質を、周波数、温度、塩分量などをパラメーターにして調べたものである。その報告によると、海氷の誘電率、誘電損失、電気伝導度などはいずれも純水に比べて非常に大きい。また、この傾向は特に低周波領域において著しい。たとえば、誘電率の値は、 -10°C 、 100 c/s で 10^6 にも達する。しかし、誘電率のこのような大きな値は、温度の低下に伴って次第に減少し、純水の値に近づいていく。また、海氷の誘電率は -22.9°C ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の析出温度)と -55°C (海氷の共融温度)という特定の温度で不連続な変化を示す。このようなことから、海氷の誘電的性質には、氷の中に包含されているブラインが大きな影響を与えていることが結論された。ブラインの中のイオンは、印加交流電場が低周波ならば電場変化に追従し電極に向かって移動する。そして、海氷の複雑な組織の中に存在する多くの界面に蓄積し、界面分極を生じて見かけの誘電率が増加すると考えられた。しかし、海氷の誘電分極機構を定量的に明らかにした理論は現在のところまだ知られていないようである。

海氷に含まれる不純物は NaCl を主成分とする電解質で、これらは氷の結晶格子に取りこまれることなくブライン液泡となり別の相をなして存在すると考えられてきた。しかし、氷の結晶格子の中に入りこんで、氷と、いわゆる固溶体を作るような化合物、たとえば、弗化水素酸 (HF) を添加した氷においても、海氷の場合と同じような誘電異常が見い出される。Gränicher 達は、HF 氷の誘電特性を調べ、明瞭に區別できる二種類の分散が観測されることを報告した⁷⁾。一つは、純水の誘電特性において現われる分散と同じ性質のものであり、これは試料が単結晶の場合⁸⁾でも多結晶の場合⁹⁾でも正確にデバイの単一緩和の式で表現される。他の一つは、もっと低周波領域に現われる分散である。この低周波分散は、HF 濃度が $3\times 10^{-4}\text{ M}$ (M

* 北海道大学低温科学研究所業績 第1080号

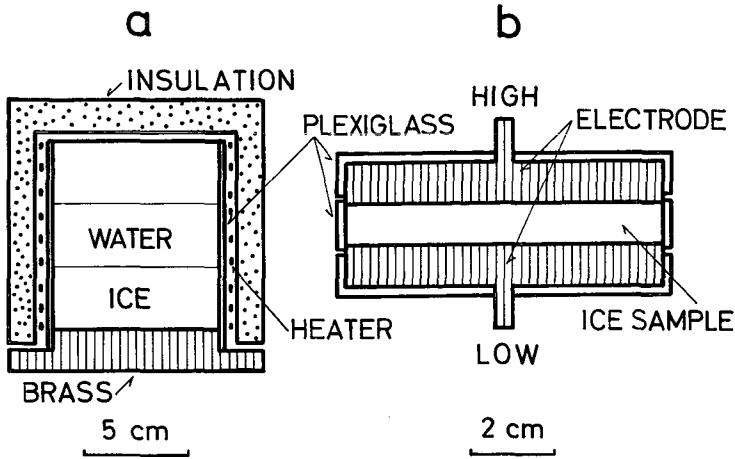
はモル濃度、すなわちグラム分子/リットル)より低い時に現われ、その時、誘電率の値は 10^4 以上にもなる。彼等は、HFの導入によって氷の結晶格子の中に生じたイオン性欠陥が低周波交流電場において空間電荷を形成し、それがこの低周波分散の原因になっていると考えた。そして、Macdonaldの空間電荷による分極理論¹⁰⁾の適用を試みたが、詳しい説明はまだ与えられていない。空間電荷が原因と考えられるこの種の低周波分散は、純氷の誘電的性質の解明のために、是非解決されねばならない問題の一つである。

上述したように誘電率が異常に大きな値を示す低周波領域での分散は、海水においてもHF氷においても現われる。しかし、海水における不純物の濃度は、主成分のNaClだけ考えても0.1Mという大きな値であって、Gränicher達が実験したHF氷に比べると桁違いに大きい。したがって、見かけの誘電的性質は類似していても、その内部の誘電分極および電気伝導機構が同じであるとはいえないであろう。一方、海水を構成する板状の氷は、不純物を一切含まない純氷であると一般に考えられているが¹¹⁾、その確実な実験的証拠は少ない。黒岩¹²⁾が行なったNaCl氷の内部摩擦の実験では、氷がNaClとある程度固溶体をつくり得ると考えた方が説明に都合のよい事実が見出されている。したがって、塩分濃度の低い海水の場合には、微量の化学成分が、むしろ、板状結晶の内部に固溶体の形で入りこみ、HF氷の場合のような誘電異常を起している可能性が考えられる。この論文の目的は、海水に比べはるかに単純な塩化カリウム(KCl)氷の誘電的性質を調べ、それを、海水とHF氷の場合と比較することによって、海水の誘電機構に関する知見を得ようとするものである。KCl氷の共融点は比較的高温領域(-10.7°C)にあり、誘電率の温度依存性を容易に観測できる。この論文は二部に別れていて、第1部(本論文)では、主に高温領域(約-11°C以上)のKCl氷の誘電分散に関する実験結果を報告し、-11°C以下の測定結果は第2部¹³⁾に報告する。

II. 測定装置と試料

測定に使用する氷は、50~300 ccのKCl水溶液を有機ガラス容器に入れて凍結して作った。容器は、第1図aに示すごとく、直径7.5 cmの透明な円筒で、底には真鍮の板が張り付けてある。この円筒の囲りには電熱テープが巻きつけてあるので、流れる電流の強さを加減することによって氷の成長速度を調節することができる。この有機ガラス容器に、あらかじめ氷点の近くまで冷やしたKCl水溶液を入れ、囲りを断熱材で覆って低温槽の中に置くと、KClを含んだ氷がゆっくりと底から成長する。この実験では、容器の中の溶液を全部凍結させて生じたKCl氷全体を一回の測定の試料とするので、氷の中のKCl濃度は、母液のそれと等しいと考えられる。成長条件はKCl濃度の分布ができるだけ一様になるように調節した。

KCl水溶液の濃度が 10^{-3} M以下の時注意深く成長させた氷は、通常透明で、海水のようにKCl水溶液が局所的に液泡の形で包含されているようなことはなかった。しかし、水溶液の濃度が 10^{-3} M以上の時には、一般に不透明なKCl氷が生じた。これは、溶液の濃度がこの程度に高くなると、成長しつつある固・液界面で、いわゆる構造過冷却現象が起り樹枝状成長が行なわれからである。このような結晶は、見かけ上海氷に似ていて、液泡と気泡は成長方向に配列しているように見える。



第1図 KCl 氷を作る有機ガラス製の容器 (a) と、電極 (b) の略図

このようにして作製したいろいろな濃度の KCl 氷を容器から取り出し、その上面と下面に電極を装着する。電極は、表面に金を蒸着した厚さ 1 cm、直径 7.5 cm の銅円板である (第1図 b)。ガード・リングは使用しなかった。あらかじめ電極の表面を 0°C 近くに暖ためておいて -20°C の KCl 氷に軽く接触させると、氷は接触面で僅かだけ融けた後すぐ凍結し、電極は氷の試料にしっかりと固着する。この時、試料と電極は、図に示すように、氷の成長の際使用したと同じ径の有機ガラス円筒で囲まれているので、接触面で融けた僅かの溶液が流れたことはない。また、この円筒は、長時間の測定に対して試料からの蒸発を防ぐのに役立つ。

試料を入れた恒温槽の温度は $0 \sim -33^{\circ}\text{C}$ の間で変えて測定した。電極を装着した氷の試料は、一定温度に約 10 時間放置し、電極を氷に十分なじませてから電気測定を行なった。温度を変えて測定する時は、試料を破壊ないように温度変化はゆっくり行なった。

誘電率、誘電損失、電気伝導度の測定は、 $50 \sim 2 \times 10^4$ c/s の周波数範囲で行なわれた。使用した主な測定器は、General Radio 社の 1603-A 型 Z-Y ブリッジと 1232-A 型零点検出器である。測定された等価電気容量 (C_x) と等価コンダクタンス (G_x) とから、誘電率 (κ')、誘電損失 (κ'')、電気伝導度 (σ) などを次の定義式から算出した。

$$\kappa' = C_x/C_0 \quad (1)$$

$$\kappa'' = G_x/\omega C_0 \quad (2)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 G_x/C_0 \quad (3)$$

ここで、 ω は印加交流電場の角周波数 ($=2\pi f$)、 ε_0 は真空の誘電率 ($=8.854 \times 10^{-12}$ farad \cdot m $^{-1}$)、 C_0 は電極の間が真空の時の幾何学的静電容量である。 κ' 、 κ'' は、複素誘電率 κ^* の実数部および虚数部で、 $i = \sqrt{-1}$ とすれば、

$$\kappa^* = \kappa' - i\kappa'' \quad (4)$$

と書き表わすことができる。

III. KCl-H₂O 系の状態図

海水は、主成分 NaCl のほかに数種類の溶質が溶けこんでいる多成分系水溶液である。従って、海氷の中には、温度によって複雑に変化する電解質溶液（ブライン）、固体塩類などが含まれており、海氷が純粋にブラインと氷との混合物であり得るのは、厳密に言えば、最初の結氷温度 -1.8°C から、 $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が析出を始める -2.2°C までのごく狭い温度範囲に限られる¹⁴⁾。

これに比べて、KCl 氷の相関係は、第 2 図に示すごとく極めて単純である。図の上で、共融点 (-10.7°C , 3.3 M)¹⁵⁾ には明確な熱力学的意味がある。すなわち、共融点では氷と 3.3 M の KCl 溶液および KCl 結晶の三つの相が共存できる。従って、KCl 氷の中には、温度が共融温度以上の時のみ KCl が液相の状態 で存在できる。

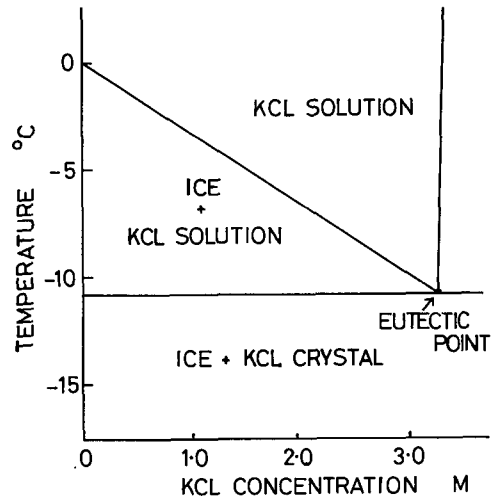
KCl 氷の中に液泡の形で包含された KCl 溶液は、温度が下がるとその温度での平衡濃度になるまで氷を析出して体積を縮小し濃縮する。共融温度より高い任意の温度で平衡状態にある N モル濃度の KCl 氷の中に存在する液泡の体積分率、 v は、この氷の中に気泡が入っていないと仮定すれば、

$$v = \frac{N/N_0}{N/N_0 + (\rho - \rho_0 N/N_0 + 0.0746N)/\rho_i} \quad (5)$$

と書くことができる。 N_0 と ρ は、考えている温度における KCl 水溶液の平衡濃度 (M) および密度 (kg/l), ρ_i はその温度における氷の密度 (kg/l) である。

IV. 測定結果

前節でみたように、KCl 氷の内部構造は共融温度を境にして全く異質のものとなる。このことは、誘電的性質においても明瞭に現われる。第 3 図に示したのは、 10^{-1} M の KCl 氷を固定周波数 2×10^2 , 2×10^3 , 2×10^4 c/s で測定した誘電率と電気伝導度の温度依存性である。この試料は、KCl 溶液が氷板と氷板との間に挟まれて存在する海水型の氷である。図に示すように、誘電率も電気伝導度も温度が高くなるに従って増加する傾向があるが、共融温度に近い -11°C 付近には明確な不連続が存在し、この点を境にして高温側の値は大きく低温側の値は小さい。また、この傾向は、低周波の値に特に顕著に現われている。KCl-H₂O 系の状態図から予想されるように、 -11°C 以下の温度領域では液相の KCl が存在し得ないために、誘電率と電気伝導度の値は純氷のそれと大体等しい。ところが、 -11°C 以上の温度領域における大きな

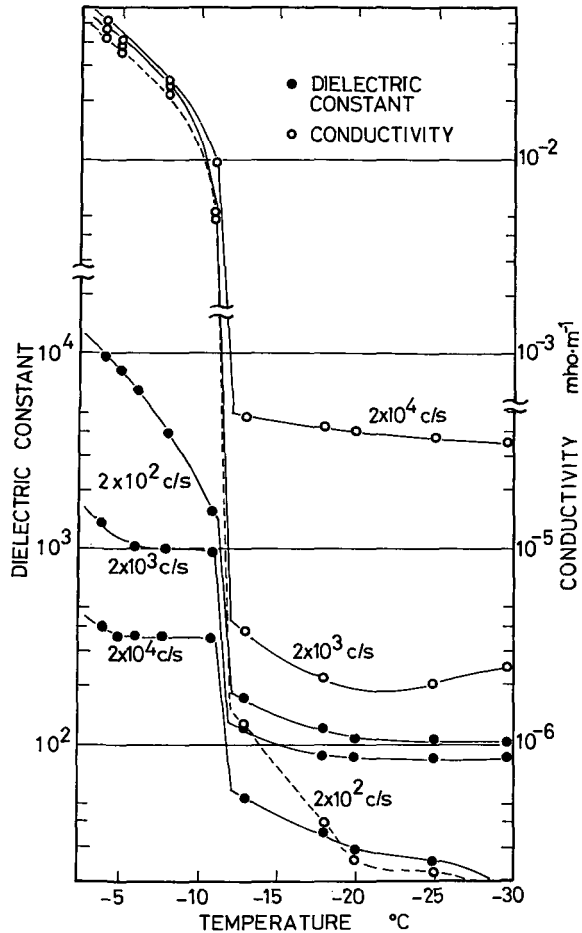


第 2 図 KCl-H₂O 系の状態図。図には、主成分が H₂O の部分だけを示してある

誘電率，電気伝導度の値は，これまでの著者達が測定した海水の値と同程度であり，氷の中に存在している KCl 溶液の寄与を示している。このように KCl 氷でも，共融点に近い温度 -11°C を境にしてその誘電的性質が大きく異なることがわかる。この論文では，液相の存在する $0 \sim -11^{\circ}\text{C}$ の間での KCl 氷の誘電的性質を取り扱う。

KCl 氷の中に存在する KCl 液相の量は，温度が一定ならば，試料の中に含まれている KCl 濃度に比例する。第 4 図 **a**, **b**, **c** は，それぞれ -5°C における KCl 氷の誘電率，誘電損失および電気伝導度の周波数特性を，KCl 濃度が 10^{-1}M から 10^{-7}M までのいろいろの氷について描いたものである。図を見ると明らかなごとく，KCl 濃度が高い氷の値は，低濃度の氷の値に比べて非常に大きい。たとえば， 100 c/s における 10^{-1}M の KCl 氷の誘電率，誘電損失，電気伝導度は， $\kappa' = 1.27 \times 10^4$ ， $\kappa'' = 6.53 \times 10^6$ ，および $\sigma = 3.63 \times 10^{-2}\text{ mho}\cdot\text{m}^{-1}$ である。これらの値は KCl 濃度が減ると大幅に減少し，また，後述するように，温度が低くなるとやはり減少する。このようなことから，共融点以上の温度領域における KCl 氷の誘電率は，KCl 濃度に強く依存することがわかる。一般に高濃度の KCl 氷ほど液相の量も多いから，その量が誘電特性に大きな影響を与えているのである。

濃度が低い KCl 氷の誘電特性は，高濃度の場合とは大分様子が異なる。まず，一番濃度の低い 10^{-7}M 氷の場合を見よう。第 4 図 **a** において， 10^{-7}M 氷の誘電率の値は，一般に純氷より幾分大きいだけで，その周波数特性はおおよそ純氷に似ている。**b** 図に示した 10^{-7}M 氷の誘電損失の周波数特性曲線には， $5 \times 10^3\text{ c/s}$ 付近に明瞭な極大が現われている。この極大は，デバイの分散式で説明される H_2O 分子の双極子分極の分散に起因するものと考えられるが⁷⁾，この極大を与える周波数（以後，分散周波数 f_m と呼ぶ）から計算される緩和時間， $\tau = 1/2\pi f_m = 3.3 \times 10^{-5}$ 秒は， -5°C における純氷の測定値と良く一致する⁹⁾。この誘電分極は，氷の結晶に電場が印加された時，主に，格子欠陥の一つである D 欠陥を介して達成される双極子能率



第 3 図 KCl 氷の誘電的性質と温度との関係。
黒丸が誘電率で，白丸が電気伝導度である。KCl 濃度は， 10^{-1}M

の配向によって生じると考えられている。このような誘電損失の極大は、 10^{-6} M 氷、 10^{-5} M 氷においても 5×10^3 c/s 付近に観測することができる。濃度が更に高くなると、KCl 液泡の誘電損失への寄与が大きくなり、双極子の分極に基づく誘電損失の極大は、かくされて観測できなくなる。

10^{-7} M 氷は、水分子 5.6×10^8 個に対して一対のカリウムおよび塩素イオンという極めて稀薄な溶液から作られた氷である。溶液の中で氷が成長する場合、大抵の不純物は固・液界面に排除されつつ凍結が進行する。しかし、微量の溶質は、結晶格子の中にも捕捉されると考えることができる。事実 **b** 図、あるいは **c** 図にはっきり現われているように、 10^{-7} M というごく微量の KCl が添加されただけで、低周波領域における誘電分極は純水のそれと大きく異なるのである。このような低周波領域における誘電分散は、一般の誘電測定において、取り除くことのできない不純物による影響と

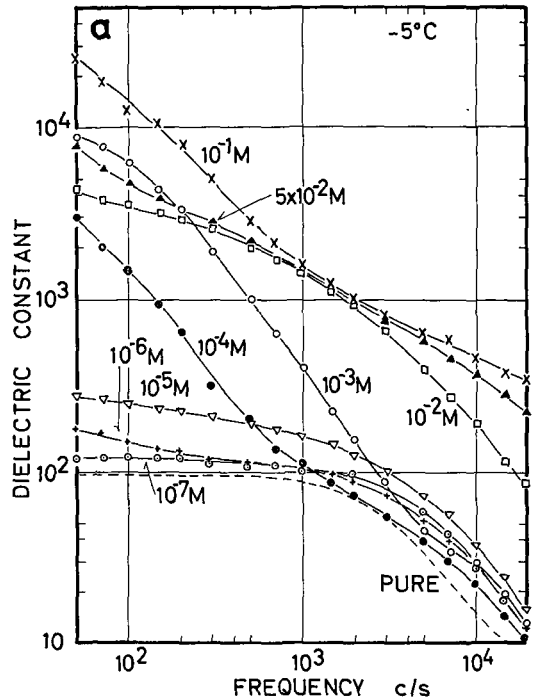
考えられてきた。しかし、KCl 氷の場合、微量の KCl の添加によって、低周波領域での分極に寄与する未知の格子欠陥が導入されたと考えられることもできるが、その詳細は明らかでない。

次に、KCl 氷の中に液泡が確実に共存する高濃度の場合の温度依存性を示そう。第 5 図は、 10^{-1} M の KCl 氷の誘電特性を、温度をパラメーターにして描いたものである。低周波領域の誘電率は、温度が上昇するに従って増加する (**a** 図)。また、誘電損失と周波数との間には、 $\epsilon'' \propto f^{-1}$ (λ は定数) という関係があり、定数 λ は温度の増加とともに 1 に近づく。このような誘電的性質の温度特性は、KCl 濃度をパラメーターとした時の様相に良く似ている。

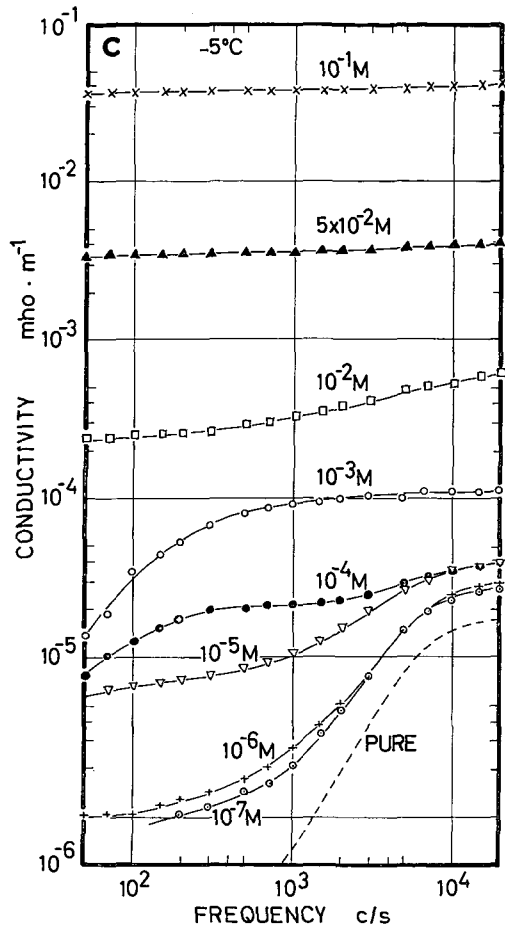
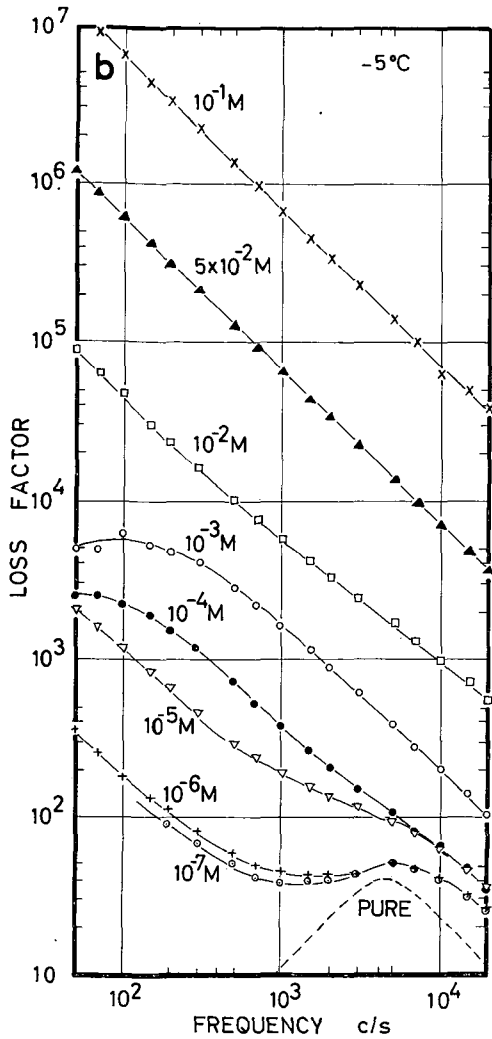
V. KCl 液泡を人工的に入れた模型氷の誘電特性

氷の中に存在する KCl の状態が液相であるか固相であるかによって、KCl 氷の誘電的性質が大きく二つに類別されることが上の測定でわかった。しかし、一般に混合誘電体の誘電特性は、混合物の濃度のみならず、その形や分布の様子によって大きく変化する。KCl 液泡の形が、球状か、または薄い板状か、あるいは電場の方向に対してどのように配列しているか等等が、KCl 氷の誘電特性を決定する重要な要素になるのである。

上に述べた測定に使用した KCl 氷では、濃度が 10^{-3} M 以下の時液泡の存在は観測されず、ほとんど均質と考えてよかった。しかし、 10^{-3} M 以上の高濃度の氷では、液泡や気泡が



第 4 図 -5°C における KCl 氷の誘電特性。
a, **b**, **c** は、それぞれ、誘電率、誘電損失、および電気伝導度の周波数特性を示す。パラメーターは、濃度で、点線は、純氷の特性である。



包含されていた。そして、これらは、氷の成長方向に長く伸びた結晶粒の間に捕捉されていることが多い。液泡や気泡の配列の方向性が海水の誘電的性質にどのように反映されるかを調べるため、藤野¹⁶⁾は、海水を成長方向とその垂直方向とに切り取った試料について調べた結果、海水の誘電的性質には期待されたような方向による相異が見出されなかったと報告している。すなわち、液泡は、見かけ上、氷の成長方向に配列しているように見えるが、電気的には三次元的につながっていて方向性がないと考えることができる。

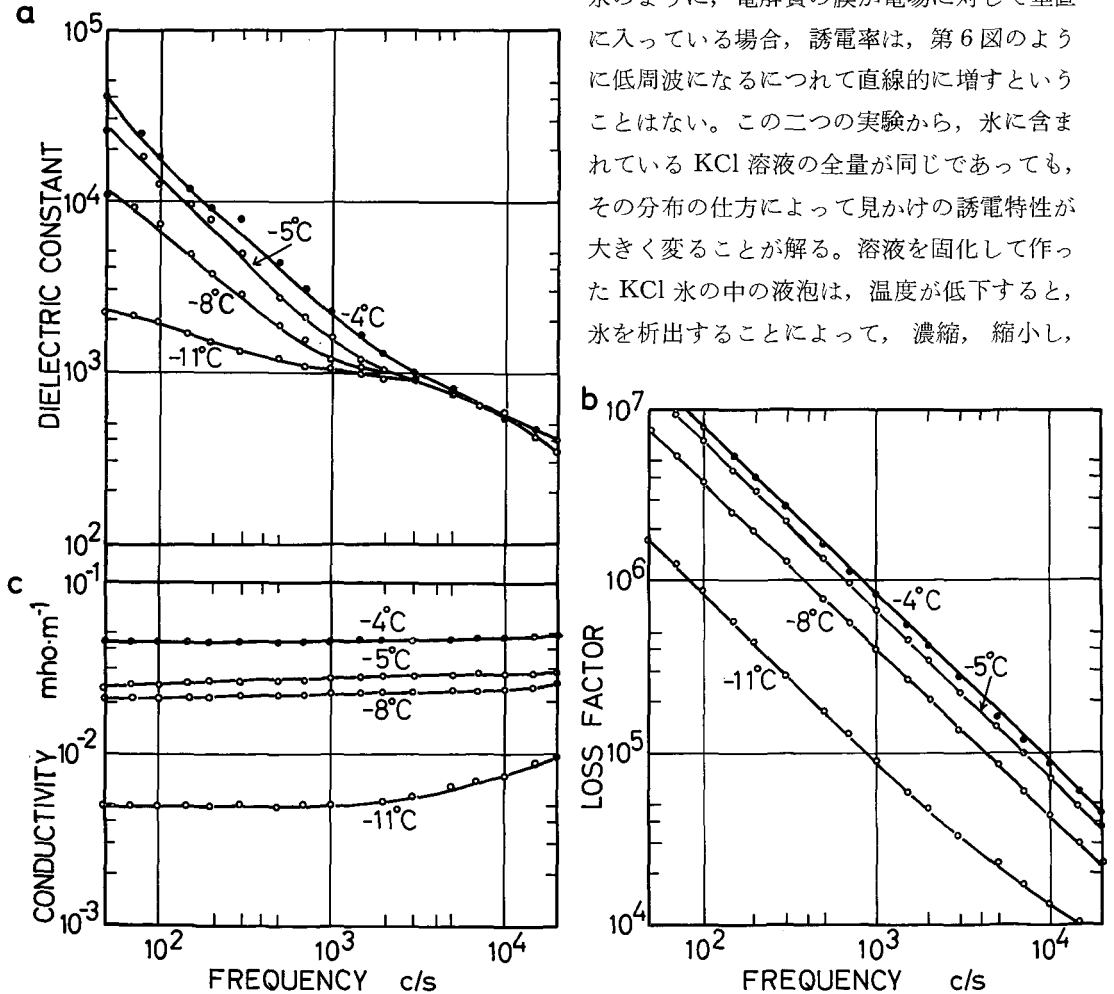
藤野が測定した海水の塩分濃度は、非常に高い。それは、この実験で使った最大のモル濃度に匹敵する。従って、液泡と液泡とは溶液の薄膜によって空間的につながっている可能性がある。しかし、もっと低い濃度の場合には、液泡同士のつながりがもっと粗くなる可能性が生じるであろう。次に述べるのは、形と分布状態のわかった KCl 液泡を含む氷の試料を作り、その誘電特性を調べた実験である。

厚さ 1 cm の純粋な円板状氷に、電流を通して暖ためた細いニクロム線を使って、平行な 5 本の溝を刻み、これに 3.0 M の KCl 溶液を封じこむ。5 本の溝に封じこんだ溶液の全量は、

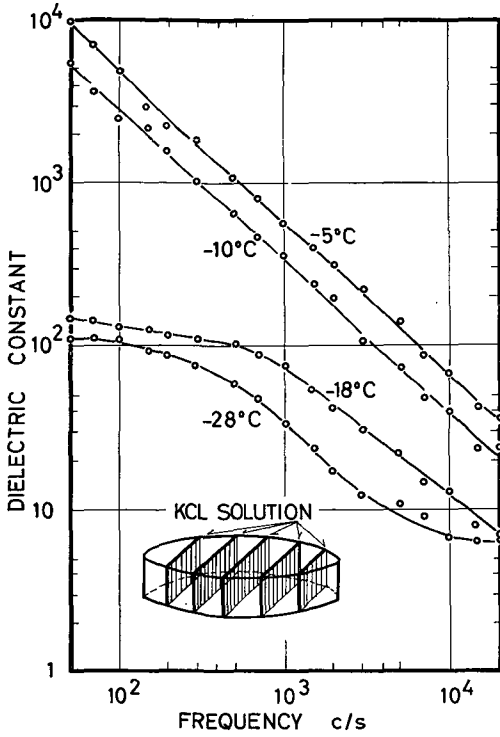
0.5 ccである。第6図は、これら5本の溝に平行に電場をかけた試料のスケッチと、その時得られた誘電特性である。第7図には、同じ大きさの水試料の中程に一枚の膜を電場方向に対して垂直に入れ、やはり3.0 MのKCl溶液0.5 ccを満たした試料のスケッチとその測定結果が示してある。この二種類の模型氷は、両方とも全体のKCl濃度は同じで(約 3.6×10^{-2} M)、液泡の体積分率は、 -5°C で $v=0.0230$ 、 -10°C で $v=0.0116$ と計算される。

これらの模型氷の誘電特性は、既に述べたKCl氷と同様、共融温度によって、はっきり二つに区別されることがわかる。すなわち、温度が共融点以上の時、溝の中のKCl溶液は、固化することがないので、電気を良く導く伝導路の役割をする。たとえば、溝が電場と同じ方向に並んでいる第6図の試料の場合、電気伝導度は 10^{-4} mho $\cdot\text{m}^{-1}$ 以上の値を示し、誘電率は低周波に向って直線的に増加している。このような誘電特性は、既に述べた、溶液の固化によって作ったKCl氷の共融温度以上における特性と良く似ている。ところが、第7図の模型

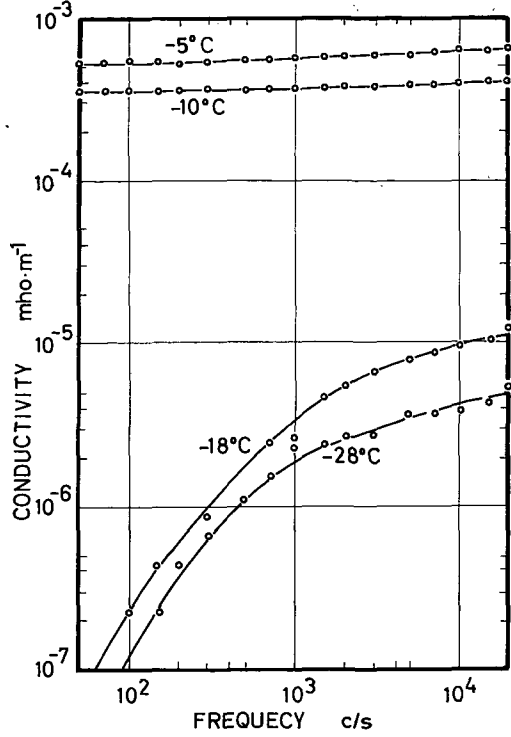
氷のように、電解質の膜が電場に対して垂直に入っている場合、誘電率は、第6図のように低周波になるにつれて直線的に増すということはない。この二つの実験から、水に含まれているKCl溶液の全量が同じであっても、その分布の仕方によって見かけの誘電特性が大きく変ることが解る。溶液を固化して作ったKCl氷の中の液泡は、温度が低下すると、氷を析出することによって、濃縮、縮小し、



第5図 10^{-1} M 氷の誘電特性。誘電率 (a), 誘電損失 (b) および電気伝導度 (c) は、温度をパラメーターにして描いてある

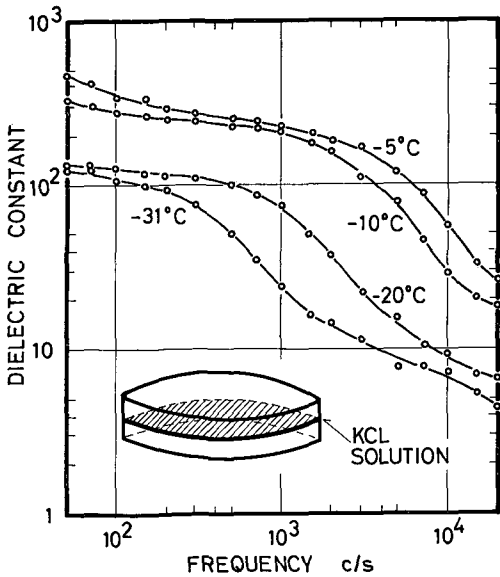


a

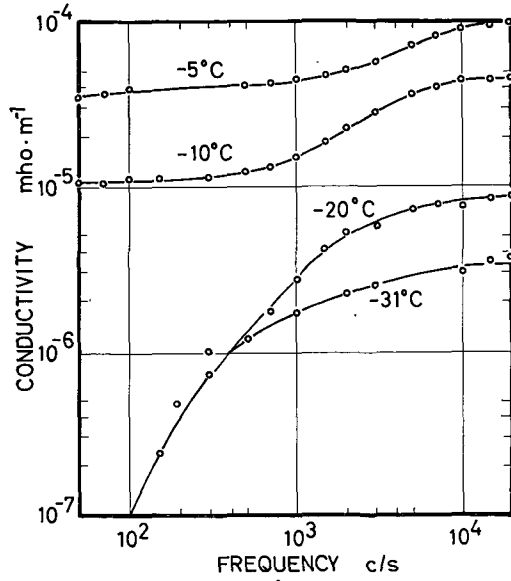


b

第6図 KCl 溶液の溝を、電場の方向に含んだ人工模型氷の誘電特性。**a**は、誘電率、**b**は、電気伝導度である



a



b

第7図 KCl 溶液の膜を、電場と垂直の方向に含んだ人工模型氷の誘電特性。**a**は、誘電率、**b**は、電気伝導度である

液泡同士の連絡が断たれると、誘電率と周波数の間の直線性は失われて、第7図の模型と同じようになると考えられる。

前述の測定において、共融温度を境として KCl 氷の誘電特性にこのような顕著な相異が現われるのは、KCl 濃度が約 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上の氷に対してであった。KCl 濃度がこの値以下の場合には、温度が共融点以上であっても、液泡の数は少なく液泡同士は互いに孤立して存在すると考えられる。従って、このような氷の誘電特性には、低周波領域での誘電率の立上りは見られず、むしろ第7図のような特性が現われた。この実験でも、第6図の模型氷の5本の溝に、 3.0 M に比べればはるかに稀薄な $6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ の KCl 溶液を満たし、溝と平行に電場をかけてみた。その測定結果は図示してないが、誘電特性は、第6図よりもむしろ第7図の場合に近い形になった。

一方、共融点以下の温度においては、溝の方向が電場に対して平行であっても、垂直であっても、低周波領域における誘電率や電気伝導度の急な増加は見られない。これは、もはや液相は存在し得ず、KCl は導電性の少ない単なる固体粒子として、氷の中に含まれているからである。また、その体積分率は極めて小さいために、誘電特性への寄与も小さい。

VI. 考 察

温度が共融点以上で、しかも濃度が比較的高い時の KCl 氷においては、海水や NaCl 氷などの場合と同じように、非常に大きな誘電率、電気伝導度が測定された。このような傾向は、測定周波数が低くなるに従って顕著になること、また誘電損失と周波数との関係、 $\kappa'' \propto f^{-1}$ の定数 λ が、KCl 濃度あるいは温度の増加とともに1に近づくことなどから、この温度および濃度領域における KCl 氷の誘電的性質には、電解質溶液中のイオンが大きな効果を与えていることが推測された。また、模型 KCl 氷の実験から、温度が段々と低くなる時、KCl 氷の中の液泡の連絡が減少し、その結果、電場方向の電気伝導路が減る現象は、模式的に、第6図の模型から第7図の模型への変化と考えることができた。

$\kappa'' \propto f^{-1}$ という関係は、電気的には第6図の模型のように、電気伝導度 (σ_2) の大きな KCl 溶液が両電極に接触していることを意味する。いま、KCl 溶液が、全て柱状の液泡として両電極に連結していると仮定すると、全体の誘電損失は、 $\sigma_2 \gg \sigma_1$ (σ_1 は氷の電気伝導度) という条件のもとで、

$$\kappa'' = \frac{\nu \sigma_2}{\epsilon_0 \omega} \quad (6)$$

と与えられる。 ν は、KCl 溶液の体積分率である。 -5°C における KCl 溶液の平衡濃度 $N_0 = 1.55 \text{ M}^{15)}$ 、電気伝導度 $\sigma_2 = 9.4 \text{ mho} \cdot \text{m}^{-1}$ (Landolt-Börnstein の定数表¹⁷⁾ に出ている値から、外挿法によって求めた)、および、(5) 式を使って求めた体積分率 ν を (6) 式に入れると、第8図の $\log \kappa''$ と $\log f$ とに関する直線関係を得る。この図と第4図 **b** とを比較すると解るように、含有 KCl 溶液が全部電気伝導に関与しているとしたこのモデルで計算された誘電損失の値は、実際に測定された値よりも大きい。たとえば 10^{-1} M 氷では約 20 倍、もっと低濃度の氷では 100 倍以上にも達する。このことは、電気伝導による誘電損失に関係しているのは、KCl 氷に

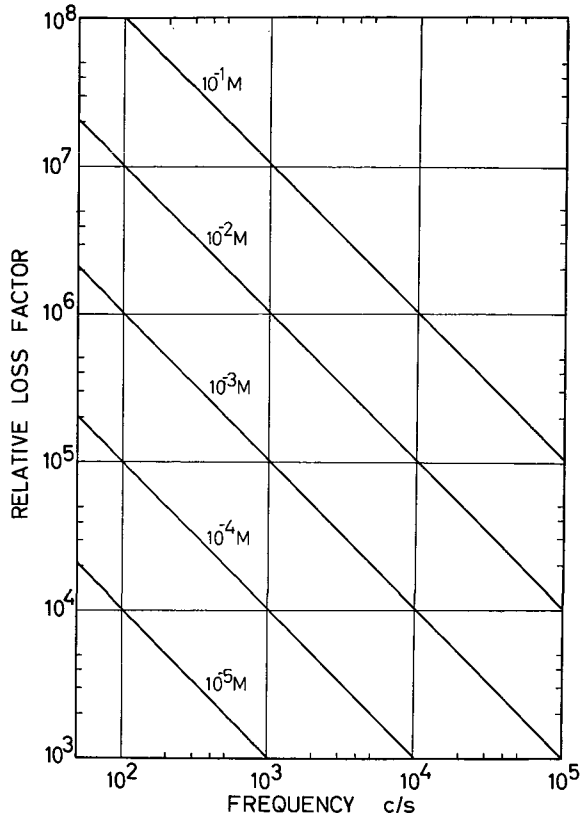
含まれている液泡のうちのほんのわずかであることを意味する。すなわち、実際の KCl 水あるいは海水、NaCl 水において観測された誘電損失の値は、含有液泡のうちの 20 分の 1、あるいはそれ以下のほんの微量がお互いに連絡し電気伝導に寄与していると考えれば理解される。そして、残りの大部分の溶液は、水の中に孤立した液泡の形で包含されていると考えられるのである。これらの孤立液泡が、誘電率の大きな実測値を生じ得ることを、次に示そう。

不均一混合誘電体における誘電分散の理論的研究は、Maxwell¹⁸⁾ と Wagner¹⁹⁾ によって初めて行なわれて以来、種々の分野で別個に数多く知られているが、その基本的概念は同じであって、それは一般に、Maxwell-Wagner の界面分極効果と呼ばれている。いま、誘電率、電気伝導度が、それぞれ κ_1 および σ_1 という第一誘電体の中に、第二誘電体 (κ_2, σ_2) が体積分率 v という割合で含まれている不均一混合誘電体を考えよう。第一誘電体と第二誘電体の界面が電氣的に不連続である時、すなわち $\kappa_1/\sigma_1 \neq \kappa_2/\sigma_2$ という条件が存在する時、電場をかけると、その界面には一般に電荷が蓄積して見かけ上分極が生ずる。これが、Maxwell-Wagner の界面分極である。この分極は、第二誘電体の形状や分散の様子にも依存する。Sillars²⁰⁾ は、第二誘電体として、電場方向に並んだ軸比 c/a の楕円体を仮定し、 $\sigma_1 \ll \sigma_2$ という条件のもとで Wagner の考えに従って計算を行なった。その結果、誘電率と誘電損失は次の式で与えられる。

$$\kappa' = \kappa'_\infty + \frac{\kappa'_0 - \kappa'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7)$$

$$\kappa'' = \frac{(\kappa'_0 - \kappa'_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (8)$$

ここで、 $\kappa'_\infty, \kappa'_0$ 、および τ は、 $\kappa_1, \kappa_2, \sigma_1, \sigma_2, v, c/a$ などによって決まる定数である。 κ'_∞ と κ'_0 は、それぞれ $\omega \rightarrow \infty$ 、および $\omega \rightarrow 0$ における誘電率、 τ は一般に緩和時間と呼ばれる量で、作用している外部電場を取り除いた時、分極の値がもとの値の $1/e$ に減少するのに要する時間に対応する。(7) と (8) の二式は、均質な極性液体に関して分子論的に求められたデバイの単一緩



第 8 図 全ての KCl 溶液が電気伝導に寄与していると仮定して得た誘電損失の周波数特性。温度は、 -5°C で、パラメーターは、水の KCl 濃度である

和の式²¹⁾と形式的に一致する。このデバイの式は、第二誘電体の形が楕円体の時のみでなく、一般に任意の形の時にも成りたつことは、注目すべきである²²⁾。 κ'_{∞} , κ'_0 , τ は、 $\sigma_1 \ll A\sigma_2$ の時、

$$\kappa'_{\infty} = \kappa_1 \left\{ 1 + \frac{(\kappa_2 - \kappa_1)v}{\kappa_1 + A(\kappa_2 - \kappa_1)} \right\} \quad (9)$$

$$\kappa'_0 = \kappa_1 \left\{ 1 + \frac{v}{A(1-v)} \right\} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{\epsilon_0}{A\sigma_2} \left\{ \kappa_1 + A(\kappa_2 - \kappa_1) \right\} \quad (11)$$

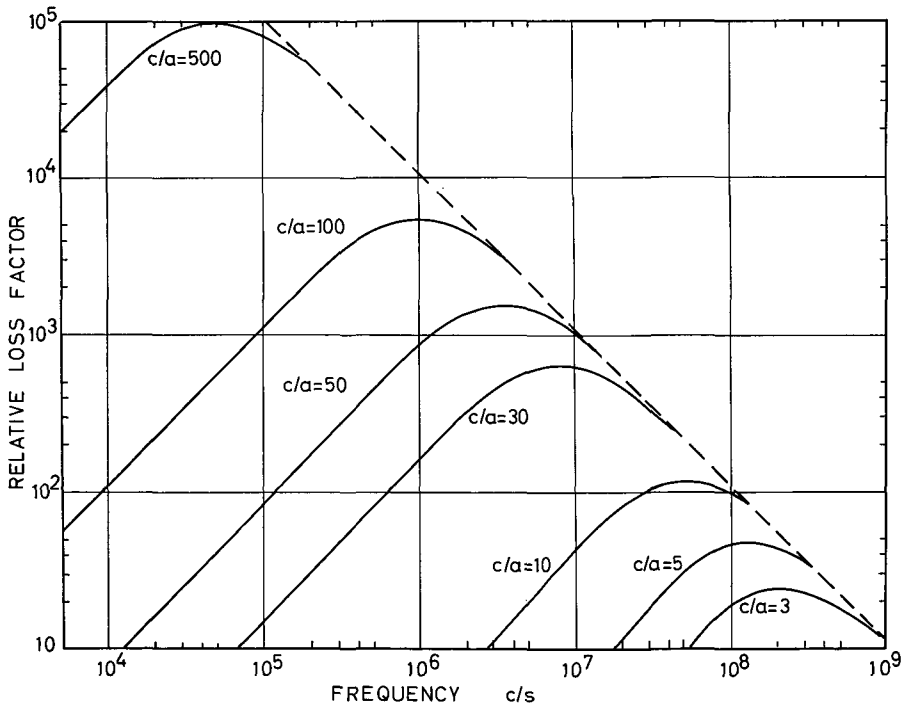
と書かれる。ここで、 A は、電場方向、すなわち楕円体の c 軸に沿っての反分極因子 (Depolarizing Factor) と呼ばれる量で、その値は、軸比 c/a によって次のように変化する。

$$c/a > 1 \text{ の時, } A = \left(\frac{a}{c} \right)^2 \left\{ \ln \left(\frac{2c}{a} \right) - 1 \right\}$$

$$c/a = 1 \text{ の時, } A = \frac{1}{3}$$

$$c/a < 1 \text{ の時, } A \approx 1$$

いま、 -5°C の 10^{-1}M 氷において、含有 KCl 溶液が全部電場方向と長軸が平行な楕円体液泡の中に含まれていると仮定し、(7)~(11) 式を使って誘電損失の周波数特性を計算してみよう。第 9 図に示した曲線がその結果で、図には軸比が、3, 5, 10, 30, 50, 100, 500 の場合が描



第9図 10^{-1}M 氷の誘電損失の周波数特性。計算は、温度を -5°C とし、液泡の形を決める軸比を適当に与えて ($c/a=3\sim 500$)、(7)~(11) 式から求めた。点線は、(6) 式に対応する

いてある。計算には、 $\nu=0.0596$, $\kappa_1=73.6$, $\kappa_2=63.5$ および $\sigma_2=9.4 \text{ mho}\cdot\text{m}^{-1}$ の値を使い、氷と KCl 溶液は、全周波数域で分散が無いと仮定した。これらの曲線を見ると、さきに述べた (6) 式は、第二誘電体の形や分布の様子にかかわらず、各周波数における誘電損失の上限を示していることが理解される。KCl 溶液の電気伝導度が大きいため、計算された KCl 氷の緩和時間は非常に短い。たとえば、軸比が 1, すなわち液泡が球形の場合、 τ は 1.985×10^{-10} 秒で、これは、分散周波数 $f_m=8.019 \times 10^8 \text{ c/s}$ に相当し、図に現われていない。軸比が大きくなるに従って、分散は低周波領域に及ぶようになる。そして、誘電損失の値も増加する。この時、(10) 式から解るように、誘電率の値も増大し、静誘電率は、軸比が $c/a=30$ の時 $\kappa'_0=1431.7$, $c/a=50$ の時 $\kappa'_0=3237.7$, $c/a=100$ の時 $\kappa'_0=10689.1$, そして、 $c/a=500$ の時 $\kappa'_0=19758.1$ という大きな値をとる。実際の KCl 氷の中で、電解溶液を含んだ液泡の形は極めて複雑である。従って、その誘電特性には、液泡の種々の形で決まる各々の誘電分散が重畳されて現われるであろう。軸比が 100 あるいは 500 という値は、液泡の太さが 0.1 mm であると考え、長さが 1 cm あるいは 5 cm に相当する。両電極の距離は、通常 1 cm あるいはそれ以下であったから、数 cm の長さの液泡による誘電分極が生じるためには、KCl 氷の中で何本かの液泡が直列に連なっていなければならない。このような構造は、KCl 氷の中で容易に生じ得るであろう。KCl 氷の広い周波数領域にわたる誘電分散は、このように Maxwell-Wagner の界面分極効果として説明される。

IV 章の測定結果によると、誘電的性質が共融温度ではっきり変わるのは、KCl 濃度が約 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ より高い時のみであり、比較的濃度の低い KCl 氷においては、純氷の場合と似た誘電分散が観測された。このことから、誘電的性質に寄与する有効な KCl 液泡が存在するためには、濃度がおおよそ $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上でなければならないことがわかる。濃度がこの値以下の時、KCl は非常に細かな液泡として氷の中に偏折しているのか、あるいは、HF 氷のように、固溶体の形で氷の中に溶けこんでいるのかは明らかでない。しかし、その誘電特性は、むしろ、HF 氷、あるいは、次の論文 II で報告する共融温度以下における誘電特性に似ている。

VII. 結 論

濃度が、 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上の KCl 氷が、共融点以上の温度にある時、非常に大きな値の誘電率と誘電損失が観測された。これは、特に低周波領域において著るしく、値は、温度あるいは KCl 濃度を増すと急増し、誘電損失と周波数との間には $\kappa'' \propto f^{-1}$ という関係が見いだされた。逆に、温度と KCl 濃度を減らすと、値は減少し、純氷のそれに近づいた。この誘電特性は、氷の中に複雑な形をして分散している KCl 液泡による Maxwell-Wagner の界面分極効果として説明された。

KCl 氷の濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以下の時観測される誘電特性は、むしろ、HF 氷のように固溶体として不純物を含む氷の誘電特性に似ている。

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謝意を表します。

文 献

- 1) Ditchel, W. J. and Lundquist, G. A. 1951 An investigation of the physical and chemical properties of sea ice. *Bull. Nat. Res. Council*, **122**, 122.
- 2) Pounder, E. R. and Little, E. M. 1959 Some physical properties of sea ice. I. *Canad. J. Phys.*, **37**, 443-473.
- 3) Cook, J. C. 1960 RF properties of salty ice and frozen earth. *J. Geophys. Res.* **65**, 1767.
- 4) Ragle, R. H., Blair, R. G. and Persson, L. E. 1964 Ice core studies of Ward Hunt ice shelf, 1960. *J. Glaciol.* **5**, 39-59.
- 5) Fujino, K. 1967 Electrical properties of sea ice. In *Physics of Snow and Ice*, part 1 (H. Ôura, ed.), Inst. Low Temp. Sci., Sapporo, 633-648.
- 6) Addison, J. R. and Pounder, E. R. 1967 The electrical properties of saline ice. In *Physics of Snow and Ice*, part 1 (H. Ôura, ed.), Inst. Low Temp. Sci., Sapporo 649-660.
- 7) Gränicher, H., Jaccard, C., Scherrer, P. and Steinemann, A. 1957 Dielectric relaxation and the electrical conductivity of ice crystals. *Disc. Faraday Soc.*, **23**, 1309-1314.
- 8) Humbel, F., Jona, F. und Scherrer, P. 1953 Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des Eises. *Helv. Phys. Acta*, **26**, 2-32.
- 9) Auty, R. P. and Cole, R. H. 1952 Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.
- 10) Macdonald, J. R. 1953 Theory of ac space-charge polarization effects in photoconductors, semiconductors, and electrolytes. *Phys. Rev.*, **92**, 4-17.
- 12) Kuroiwa, D. 1965 Internal friction of H₂O, D₂O and natural glacier ice. *CRREL Res. Rept.*, **131**, 1-45.
- 13) 前野紀一 1970 塩化カリウム氷の誘電分散. II. 低温科学, 物理篇, **28**, 17-22.
- 14) Assur, A. 1958 Composition of sea ice and its strength. In *Arctic Sea Ice*, *Nat. Acad. Sci.-Nat. Res. Council. U.S.A. Publ.*, **598**, 106-138.
- 15) Int. Crit. Tables 1928 McGraw Hill Book Co., New York, Vol. **IV**.
- 16) 藤野和夫 1967 海水の誘電的性質に関する研究. 低温科学, 物理篇, **25**, 127-169.
- 17) Landolt-Börnstein 1960 Springer-Verlag Ohg., Berlin, II. Band.
- 18) Maxwell, J. C. 1892 *Electricity and Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, Vol. **1**.
- 19) Wagner, K. W. 1924 *Die Isolierstoffe der Elektrotechnik*. Springer, Berlin.
- 20) Sillars, R. W. 1937 The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes. *J. Instn. Elect. Engrs.*, **80**, 378-394.
- 21) Debye, P. 1929 *Polar Molecules*. Dover Pub., Inc., New York, 77 pp.
- 22) van Beek, L. K. H. 1967 Dielectric behaviour of heterogeneous systems. In *Progress in Dielectrics* (J. B. Birks and others, ed.), London Heywood Books, London, **7**, 71-114.

Summary

The dielectric properties of KCl ice were studied in detail as functions of frequency, temperature and concentration. The dielectric behaviour was different above and below the eutectic temperature of KCl-H₂O system (-10.7°C) as shown in Fig. 3. The values of dielectric constant and conductivity increased with temperature, but a sharp discontinuity was observed at the eutectic point. When the temperature was higher than -10.7°C the dielectric properties of KCl ice showed very large values;

while below it they showed small ones. The dielectric properties observed above the eutectic temperature are discussed in the present paper (Paper I).

The dielectric constant, loss factor and conductivity of KCl ice at -5°C are shown as functions of frequency and KCl concentration in Figs. 4-a, 4-b and 4-c, respectively. \mathbf{M} denotes a molar concentration. Figure 5 shows the dielectric properties of 10^{-1}M ice as functions of frequency and temperature. As seen in these figures the values of dielectric properties increase with the solute concentration. These results indicate that the dielectric properties of KCl ice may be greatly modified by liquid inclusions segregated in ice. The frequency dependence of loss factor κ'' is expressed as $\kappa'' \propto f^{-\lambda}$ where λ is a numerical constant. According to our measurement, the value of λ was found to be unity at higher temperatures and concentrations (Figs. 4-b and 5-b). The relation $\kappa'' \propto f^{-1}$ may suggest an increase of electric conducting paths in KCl ice. When two electrodes of a capacitor of KCl ice are connected electrically with the segregated solutions in ice, the capacitor may become more conductive than capacitive. This situation was proved by making simulated capacitors which consisted of pure ice and liquid film of a known concentration of KCl (Figs. 6 and 7). Using Eq. (6), the loss factor of KCl ice at -5°C was calculated as a function of frequency and concentration (Fig. 8). A comparison of the calculated and measured values of loss factor has led to the following conclusion: The measured loss factor may be attributed to an electric conduction caused by a very small portion of KCl solution segregated in ice. The rest of the solution may exist as isolated liquid inclusions in ice and give rise to an interfacial polarization. The Maxwell-Wagner type loss factor of 10^{-1}M ice was calculated at -5°C using a Sillars' model for complex dielectrics (Fig. 9). The dielectric behaviour of KCl ice observed above the eutectic temperature may be explained by a Maxwell-Wagner's theory on mixture dielectrics.