



Title	塩素を含む単結晶氷の誘電的性質
Author(s)	前野, 紀一; MAENO, Norikazu
Citation	低温科学. 物理篇, 30, 9-21
Issue Date	1973-03-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18194">https://hdl.handle.net/2115/18194</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	30_p9-21.pdf



## 塩素を含む単結晶氷の誘電的性質\*

前野 紀 一  
(低温科学研究所)  
(昭和47年10月受理)

### I. 序 論

著者はこれまで KCl を含む多結晶氷の誘電的性質を温度、濃度、結晶粒径および周波数などの関数として調べてきた<sup>1)~5)</sup>。多結晶氷の場合結晶粒界に偏析した KCl が氷の誘電的性質に大きな影響を与えるのであるが、試料を構成する結晶粒の平均粒径が 8 mm 以下の場合誘電率の大きさは必ずしも粒界面積には比例しない。しかし、結晶粒が大きくなり試料全体が 2~3 個の結晶粒から成るような場合、誘電率の値は減り純水のそれよりも小さくなることに注意した (文献 5 の第 1 図の曲線 D)。

Steinemann<sup>6)</sup> と Jaccard<sup>7)</sup> は HF を含む氷の単結晶の誘電率が純水のそれに比べて小さくなることを示した。HF は氷の結晶格子の中に入りこみ、格子欠陥の一つである D 欠陥の数を減らす。純氷における双極子の回転は主に D 欠陥を介して行なわれると考えられるから、結果として誘電率の値は減少することになる。ところで、もしも KCl が氷の結晶格子の中に入りこみ、誘電分極の重要な担手である D 欠陥の有効濃度を減らすものとすれば、2~3 個の少数の結晶粒からなる試料の誘電率は、結晶粒が小さく粒界の多い試料に比べて小さくなるのみならず、純水の値よりも小さくなりうるであろう。この点を確かめるためには、KCl を含む単結晶氷を作り、その誘電的性質を調べる必要がある。

上の目的のために、著者は KCl の稀薄水溶液から注意して単結晶氷を製作した。そしてその中に含まれる KCl の量を定量してみた。ところが、どの単結晶の試料も Cl<sup>-</sup> は含んでいたが K<sup>+</sup> は分析誤差の範囲内でほとんど含まれていなかった。この事実は、単結晶氷の誘電的性質を考える際重要な意味を持つものと思われる。この論文では、第 II 節で先ず KCl 水溶液から氷の単結晶を成長させる方法について述べ、次に KCl 水溶液から成長した単結晶氷には Cl<sup>-</sup> が優先的にとりこまれ K<sup>+</sup> はほとんどとりこまれないことを各イオンの濃度測定によって明らかにする。第 III 節ではそのような単結晶氷の誘電測定の結果を述べ、第 IV 節ではその誘電分極機構についての考察を行なう。

### II. 単結晶氷の成長と K および Cl の分配係数

KCl 水溶液から組成の均一な単結晶氷を成長させるためには次の条件が満たされていなければならない。すなわち

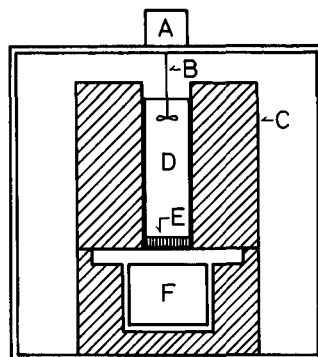
\* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1216 号

- (i) 水の成長速度は遅くかつ一定で、成長面は常に平滑面として進行し、固・液界面での溶質の蓄積は最小に保たれること。
- (ii) 母液の KCl 濃度は水の成長の進行とともにほとんど変化しないこと。

これらの二つの条件を満足する最も簡単な単結晶成長方法として第1図のような装置を作製した。装置は常温の部屋に置かれた 60 cm×42 cm×52 cm の木箱の中に設置されていて、断熱材 (C) で囲まれた内径 6.5 cm 深さ 20 cm の有機ガラス製の水槽 (D) は銅製の冷却箱 (F) の上に置かれている。冷却箱は細かく砕かれたドライアイスで満たされているから、水槽の中の KCl 水溶液はゆっくりと下から凍結する。(i) の条件を満足させるために水溶液は B で攪拌された (回転速度 60 r.p.m.)。水の成長速度は  $1.5\sim 2.5\ \mu\text{m}/\text{sec}$  であったが、この装置では原理的に凍結の進行とともに減少する傾向がある。(ii) の条件を満足させるために氷が 6~7 cm 成長したら凍結を中止した。この程度の凍結時間における成長速度の変化は極めて少なかったので、成長した氷の組成はほとんど均一であった。KCl 水溶液の濃度が約  $10^{-1}\text{M}$  以下の時、凍結界面では溶質蓄積による巨視的な樹枝状成長が完全に抑制され、気泡を含まない透明な氷が成長した。しかし、濃度が  $10^{-1}\text{M}$  以上になると透明な氷は成長しなかった。

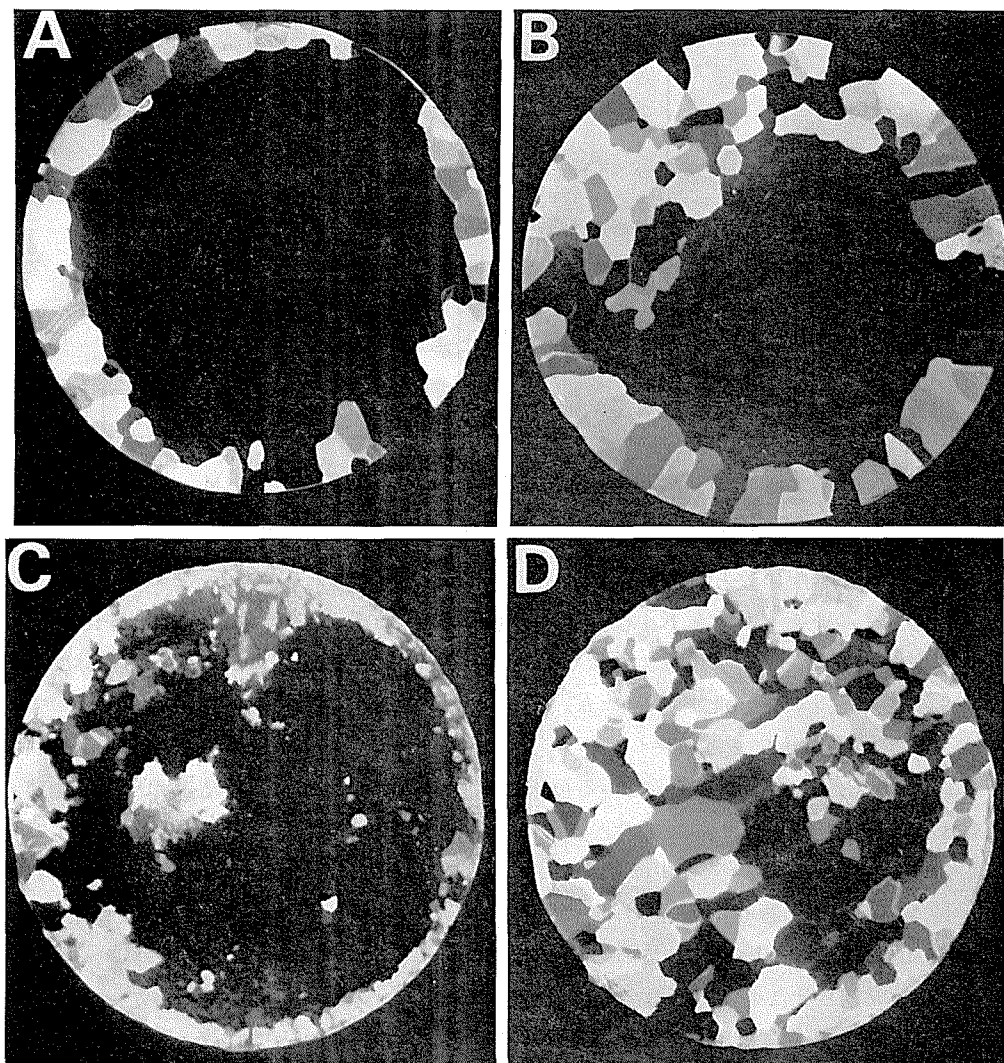
水槽の底には直径 6.5 cm 厚さ約 1 cm の不純物を含まない単結晶氷が種結晶として張り付けてある (E)。この種結晶にはアラスカのメンデンホール氷河から採集した単結晶氷を用いた。結晶方位には特別な注意を払わなかったが、多くの場合水の成長方向に対して c-軸がおおよそ平行になるように種結晶を成形した。第2図は、上のような条件で種結晶から単結晶を成長させる場合でも母液の濃度によっては多結晶になってしまうことを示す例として掲げた。写真 A は KCl 濃度が  $1.19\times 10^{-5}\text{M}$ , B は  $1.29\times 10^{-4}\text{M}$ , C および D は  $1.40\times 10^{-2}\text{M}$  の水溶液からほぼ同じ速度で成長させた氷の水平断面の偏光写真である。A に示したごとく、水溶液の濃度が低ければ水槽の側面から方位の異なる結晶粒の成長がわずか見られるだけで、中心部には種結晶の影響によって直径 5 cm 程の単結晶が成長しうる。濃度が増すと B に見られるごとく水槽側面から成長する異方位結晶の数が増える。母液濃度が  $1.40\times 10^{-2}\text{M}$  になると種結晶の上でも単結晶の成長は困難になる。C はそのような結晶の種結晶面から約 1 cm 上の部分の水平断面である。D は更に 5 cm 成長した部分の断面写真である。このように母液濃度が  $10^{-2}\text{M}$  程に濃くなると、種結晶を用いても単結晶を成長させることは難かしい。誘電測定に使う試料は、中心部の光学的に完全な単結晶部分から切りとった。

母液の KCl 濃度は、東亜電波社の CM-2A 型電気伝導度計で電気伝導度を計り標準液のそれと比較して推定した。しかし、KCl 水溶液から成長させた単結晶氷の KCl 濃度は、単結晶を融かして水溶液にしその中に含まれる  $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  とを最近開発されたイオン選択性電極法 (ion selective electrode method) によって別々に測定した。電極には Corning 社の液相イオ



第1図 単結晶氷の成長装置

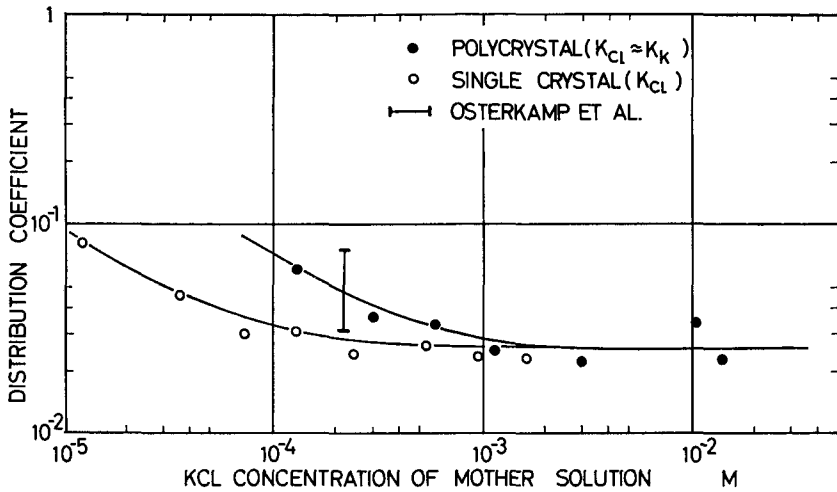
A: モーター, B: 攪拌棒, C: 断熱材, D: 水槽, E: 種結晶, F: 冷却箱 (ドライアイス)



第2図 試料の水平断面の偏光写真

A:  $1.19 \times 10^{-5} \text{M}$  の KCl 水溶液から成長した氷, B:  $1.29 \times 10^{-4} \text{M}$  の KCl 水溶液から成長した氷, C と D:  $1.40 \times 10^{-2} \text{M}$  の KCl 水溶液から成長した氷。D は, C の上に更に 5 cm 成長した部分の断面である。倍率は  $\times 0.98$  である

ン交換カリウム電極と固相塩素電極を使い、電極電位は柳本製作所の PH-7 型 pH メーターで測定した。この方法で測定してみると、単結晶水の中には  $\text{Cl}^-$  は検出されるが  $\text{K}^+$  は測定誤差の範囲内で検出されなかった。この分析法の測定限界は  $10^{-5} \text{M}$  (比較測定は  $10^{-6} \text{M}$  まで可能) であったから、 $\text{K}^+$  がこれ以下の濃度でとりこまれていてもそれは測定にかからないことになる。この意味で水の単結晶中には  $\text{Cl}^-$  が  $\text{K}^+$  よりも優先的にとりこまれたということが出来る。第3図の白丸は、種々の単結晶試料中に含まれていた  $\text{Cl}^-$  濃度をその単結晶を製作する時使用した母液の KCl 濃度で割った値 ( $K_{cl} = C_{cl}/C_{kcl}$ ) を母液濃度に対して目盛ったものであ



第3図 分配係数 ( $K_{Cl}$ ) と母液の KCl 濃度との関係

る。 $K_{Cl}$  は  $Cl^-$  の分配係数と呼ばれている。

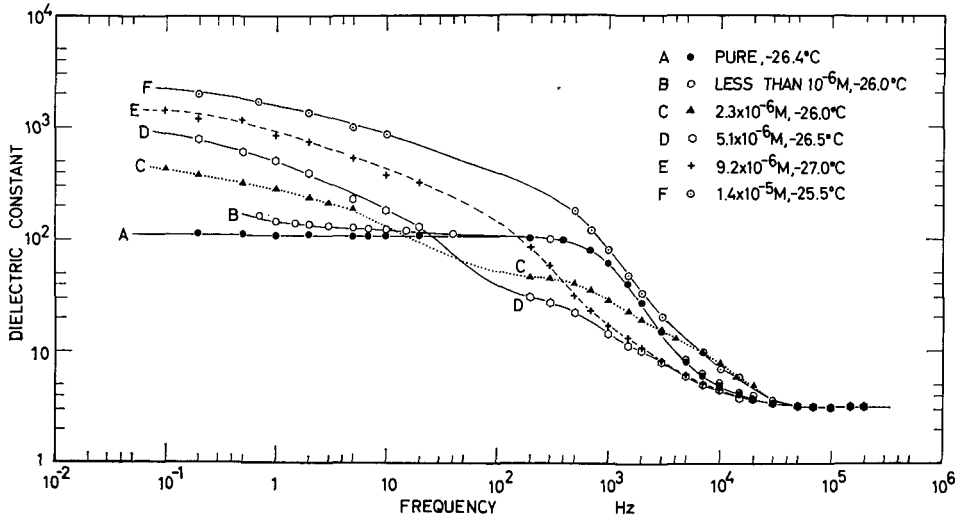
多結晶氷についても  $Cl^-$  と  $K^+$  とを別々に測定してみたが、特に  $Cl^-$  を優先的にとりこむという傾向はなく両イオンは等量含まれていた。したがって、多結晶氷の場合  $Cl^-$  の分配係数と  $K^+$  の分配係数とは相等しい ( $K_{Cl} \approx K_K$ )。第3図の黒丸はこの値をプロットしたものである。さて、多結晶氷といえども幾つかの単結晶氷の集合体である。そして、個々の単結晶氷は  $Cl^-$  を  $K^+$  よりも優先的にとりこんでいる可能性がある。したがって、多結晶の場合も全体としては  $Cl^-$  が過剰になっている可能性があるにもかかわらず  $K_{Cl} \approx K_K$  という分析結果が得られたのは、多結晶氷の場合氷の中にとりこまれる  $K^+$  と  $Cl^-$  は大部分が KCl の形で結晶粒界に偏析しているからであると考えられる。

第3図には、Osterkamp と Weber<sup>9)</sup> が濃度  $2.2 \times 10^{-4} M$  の KCl 水溶液から  $1.4 \sim 8.8 \mu m/sec$  の速度で成長させた単結晶氷について得た分配係数の値の範囲を示した。しかし、この値は単結晶中に含まれる溶質濃度を直接測定したのではなく、成長しつつある氷の前面の溶質分布を電気伝導度の測定から求め拡散方程式を使って推定したものである。したがって、単結晶氷の中に  $Cl^-$  が優先的にとりこまれることに特に注意を払わなかった。しかし、彼等は成長しつつある固・液界面で約 10 volt という凍結電位 (freezing potential) を測定している。このことは、 $Cl^-$  が優先的に氷の結晶格子中にとりこまれた結果、界面で電荷の分離を起したことの一つの証拠である。

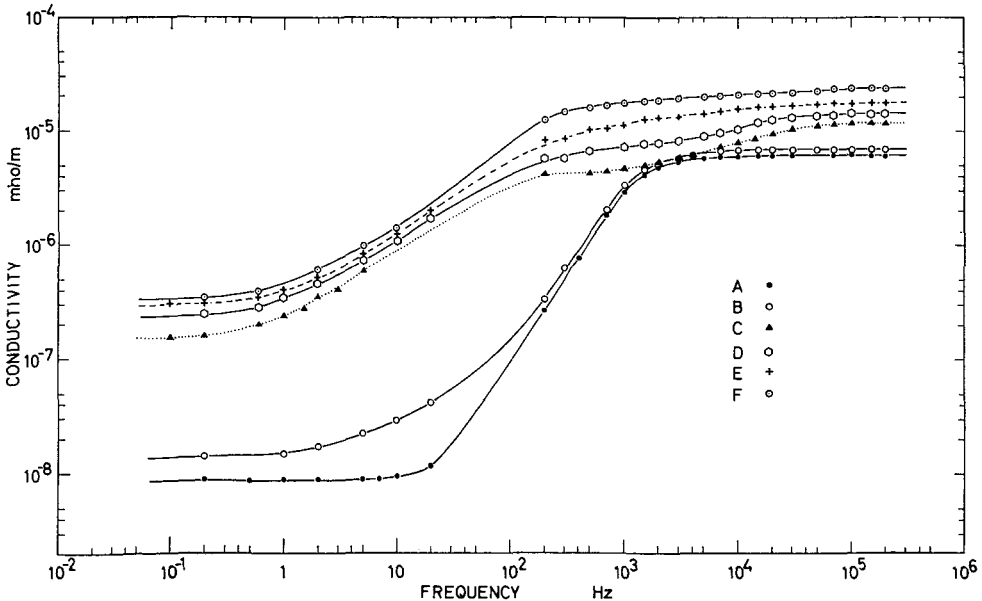
以上の結果から、KCl 水溶液から単結晶氷を成長させる場合  $Cl^-$  は第3図の分配係数で限定される一定量が氷中にとりこまれるが、 $K^+$  はほとんどとりこまれないことが明らかとなった。また、母液の KCl 濃度が  $3 \times 10^{-3} M$  以上になると事実上単結晶氷の成長は困難になる。すなわち、単結晶氷に入りこみうる  $Cl^-$  の最高濃度は約  $1 \times 10^{-4} M$  ということができる。このようにして単結晶氷にとりこまれた  $Cl^-$  は恐らく HCl の形で  $H_2O$  分子と置換しているであろう。

III. 塩素を含む単結晶氷の誘電的性質

誘電的性質の測定は  $0.1\text{ Hz} \sim 2 \times 10^5\text{ Hz}$  の周波数範囲および  $0 \sim -100^\circ\text{C}$  の温度範囲で行なわれた。温度範囲は必要に応じて  $-180^\circ\text{C}$  まで拡張した。測定法は既に述べたので<sup>4)</sup>、ここでは繰り返さない。単結晶氷の誘電測定については誘電率の結晶方位に対する異方性が問題になる。Humbel *et al.*<sup>9)</sup> の測定によると純氷単結晶の誘電率は  $c$ -軸に平行な方向の値が垂直な方向の値よりも約 12% ( $-20^\circ\text{C}$ ) 大きい。それで Cl を含む単結晶氷でも同じ氷塊から切り出し



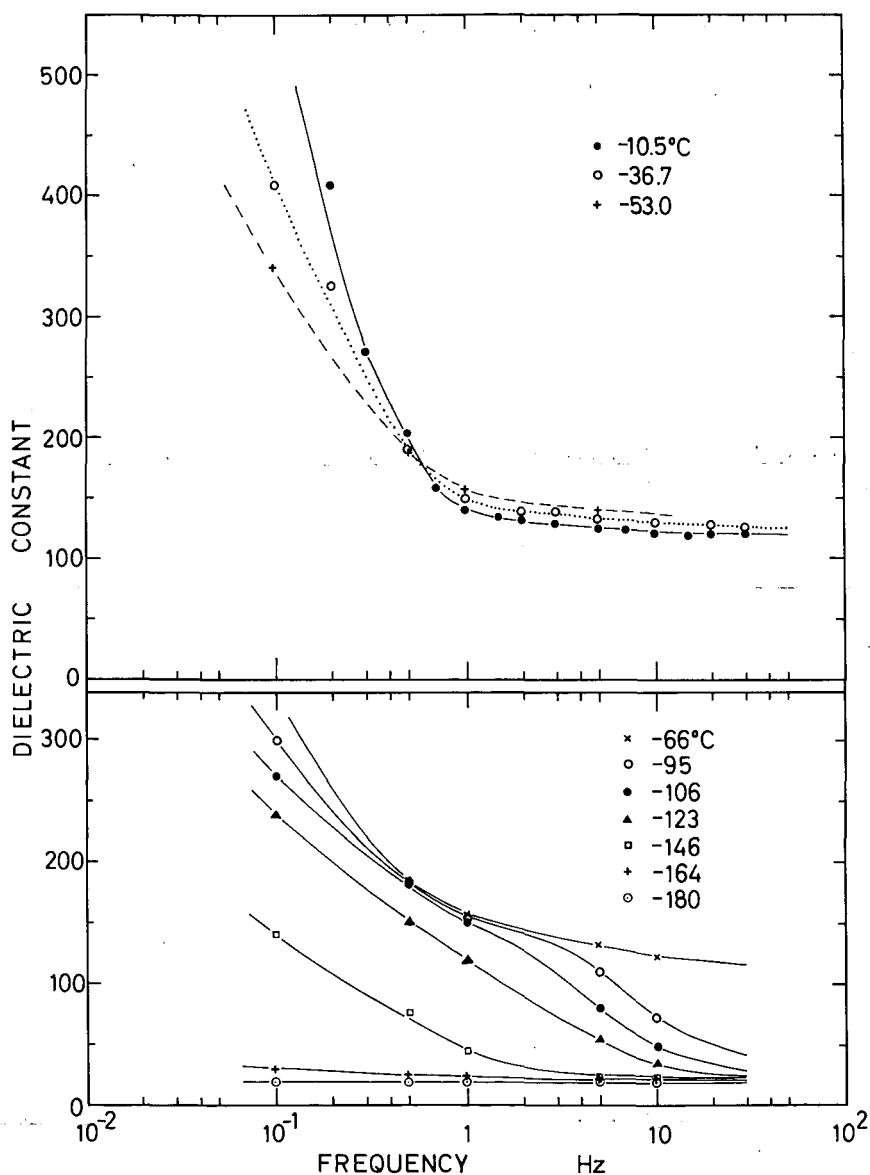
第4図 誘電率の周波数特性。パラメーターは塩素濃度である



第5図 電気伝導度の周波数特性。パラメーターは塩素濃度で、図の記号は第4図と同じである

た試料について電場を氷の  $c$ -軸と平行に印加した場合と垂直に印加した場合とで誘電率と電気伝導度を比較してみた。しかし、測定誤差以上の差異は認められなかった。それで、実験は主に電場が試料の  $c$ -軸と平行の場合について行なわれた。

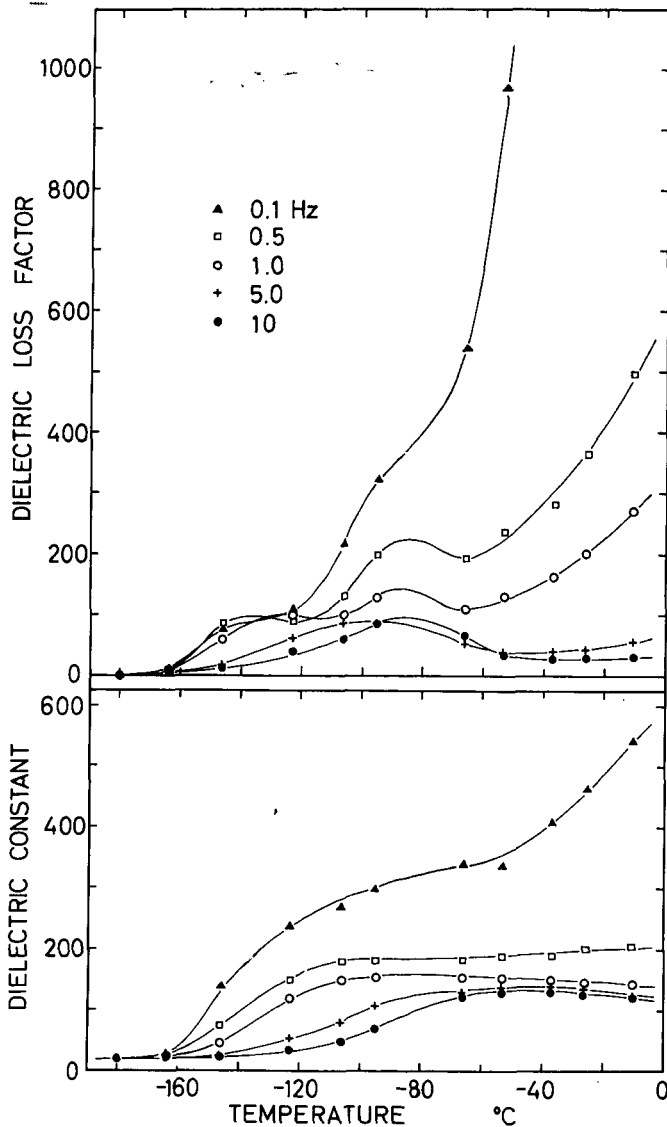
第4図と第5図は  $-26^{\circ}\text{C}$  付近で測定された単結晶氷の誘電率と電気伝導度の周波数特性である。曲線 A は純氷の単結晶 ( $c//$ ) の周波数特性である。第4図から理解されるように、純氷の誘電率の分散は  $10^2 \sim 10^4 \text{ Hz}$  の周波数範囲で起り低周波側の値はほぼ 110 の一定値になっている。しかし、Cl が極く微量 ( $< 10^{-6} \text{ M}$ ) 含まれただけで低周波誘電率は増え始める (曲線



第6図 低周波誘電率の周波数特性。パラメーターは温度で、 $-60^{\circ}\text{C}$  以上は上図に、 $-60^{\circ}\text{C}$  以下は下図に目盛ってある

B)。そしてそれは Cl 濃度の増加とともに大きくなっていく。ところで、 $10^2 \sim 10^4$  Hz の周波数領域の誘電率に注目しよう。著者のこれまでの測定によれば、多結晶氷の誘電率はたとえ微量であっても KCl が添加されれば必ず純氷の値よりも増大した。しかし、Cl を含む単結晶氷の誘電率は曲線 C, D, E に示されるごとく純氷の値よりも小さく現われている。これは、第 I 節で示唆したように氷の単結晶における水分子双極子の配向分極が Cl の添加によって大きな影響を受けたことを示しているものと考えられる。

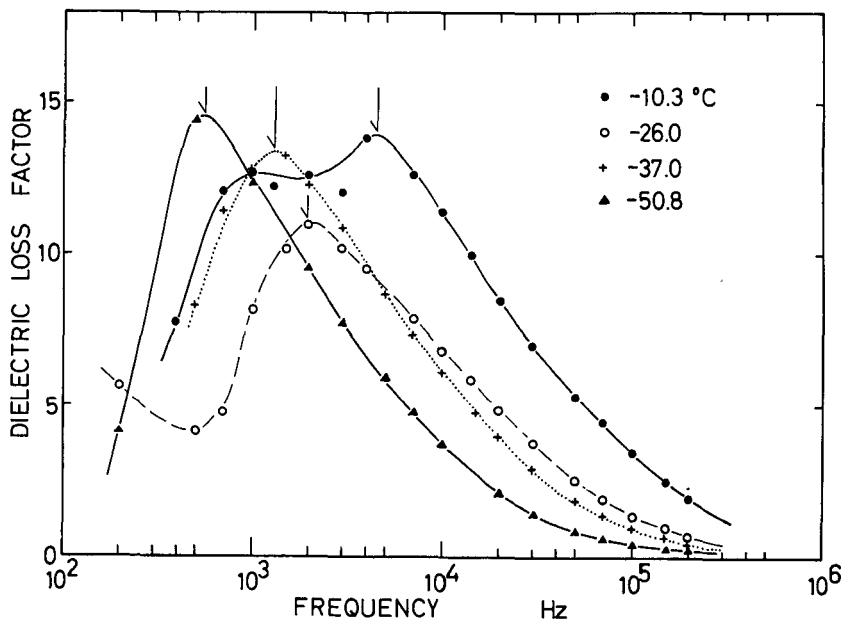
第 5 図に示したように、Cl を含む単結晶氷の電気伝導度は純氷の値よりも大きく、それは特に低周波領域で目立っている。これは次節で述べるように、添加された Cl が  $H_2O$  分子と



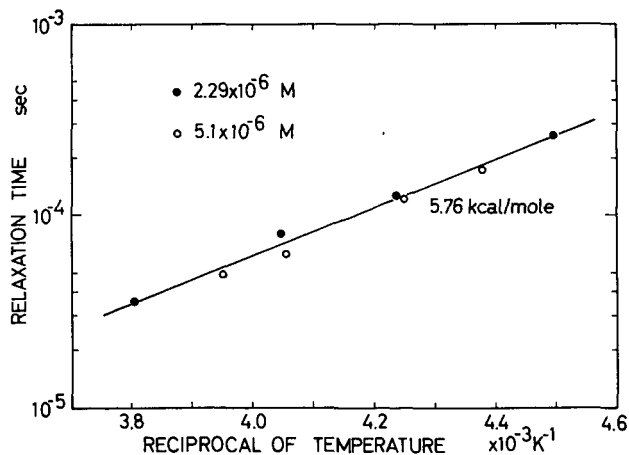
第 7 図 低周波誘電損失 (上图) および低周波誘電率 (下图) の温度依存性

解離反応を行なってある種の荷電体を作り出したためであると考えられる。この荷電体は主に直流電気伝導度を増加させるが、濃度が増すにつれて電極・試料界面に蓄積し低周波分極を引き起す。第4図の曲線 B のようにこの電極界面分極によって低周波側の見かけの誘電率も増加する。しかし、それは単結晶水固有の誘電率ではなくその値は試料の厚さに依存して決まるのである<sup>10)</sup>。この見かけの誘電率の増加は濃度の増大とともに高周波側に拡大していき、第4図の曲線 F に示されるように  $10^2 \sim 10^4$  Hz に現われていた双極子の配向に基づく誘電分散をおおい隠してしまう。

低周波領域に現われるこのような誘電分極が温度の低下とともにどのように変化するかを



第8図 直流損失分を差し引いた誘電損失の周波数特性。塩素濃度は  $2.3 \times 10^{-6}$  M で、矢印は極大の位置を示す



第9図 誘電緩和時間 ( $\tau$ ) と絶対温度の逆数との関係。活性化エネルギーは、 $E_{\tau} = 5.76$  kcal/mole

第6図と第7図に示した。第6図は低周波領域の誘電率の周波数特性で、第7図は誘電損失(上図)と誘電率(下図)の温度特性である。図から明らかなごとく、低周波誘電率は温度の低下とともにどんどん減少し、 $-180^{\circ}\text{C}$ では約20の一定値となっている。低温度における低周波誘電率と温度との関係は Ida 達<sup>11)</sup>によっても報告されている。彼等の使った KCl 氷試料は単結晶氷ではないが、温度特性は第7図とおおよそ一致している。

Cl を含む単結晶氷が示す誘電分散はその周波数特性曲線の形から予想されるように単純ではない。しかし、見かけの緩和時間を求めるために、測定された誘電損失から直流伝導に基づく損失を差し引いた量の周波数特性曲線を描きその極大位置から見かけの緩和時間を計算した。第8図は Cl 濃度が  $2.3 \times 10^{-6}\text{M}$  の単結晶氷の誘電損失である。計算に使った直流伝導度は便宜上 0.1Hz までの電気伝導度の測定から外挿して求めた。曲線の極大の位置は判別しにくい、このようにして見かけの緩和時間を求め絶対温度の逆数に対して目盛ると第9図のように大体直線になる。これから活性化エネルギーを求めると  $E_a = 5.76 \text{ kcal/mole}$  となった。これは純氷における値 ( $13.2 \text{ kcal/mole}$ )<sup>12)</sup> の約半分であり、Cl の添加によって誘電分極を担う格子欠陥の種類と機構が変化したことを示唆する。

#### IV. 考 察

KCl 水溶液から成長させた単結晶氷には微量の塩素イオンが結晶格子中に入りこみ、その誘電的性質に大きな影響を与えることが明らかにされた。Cl は氷と固溶体を作り易いと考えられている F と同じハロゲン族元素の一つであるから、有効イオン半径が多少大きいにもかかわらず F と同じように氷の結晶格子の O と置換する形でとりこまれると考えてもそれ程無理はないであろう。HF を含む単結晶氷でも誘電率は小さくなりかつ活性化エネルギーも小さくなることが観測され、これには次のような説明が与えられている<sup>6),7)</sup>。すなわち、氷の結晶格子の中で1個の HF 分子が1個の  $\text{H}_2\text{O}$  分子と置換すると1個の L 欠陥が形成される。純氷の中では L 欠陥は常に D 欠陥と同数だけ熱的に生成されているから、実質的に D 欠陥の数が HF 濃度に比例した量だけ減少することになる。ところで、水分子双極子の配向分極に寄与する格子欠陥は D 欠陥であると考えられるから、誘電率はそれだけ減少するという結果になる。

Cl を含む単結晶氷の場合、Cl は HCl という形で  $\text{H}_2\text{O}$  と置換していると考えられるから、HF と同じような説明を与えることができあろう。ここで、Debye<sup>13)</sup>が行なったと同じように(文献13の106頁)、双極子配向には電場に対して平行と反平行の只二つの場合しか許されないという仮定のもとで、測定された純氷単結晶の誘電率を説明するためには何個の水分子双極子が回転すればよいかを計算してみよう。 $-26^{\circ}\text{C}$ の純氷に  $1 \text{ volt/cm}$  の静電場を印加したとすると、測定された静電的誘電率の値は110であるから  $1 \text{ cm}^3$  の結晶の中には  $P = 2.68 \times 10^{-2} \text{ e.s.u.}$  の電気モーメントが現われているはずである。氷の中の水分子1個が有する実効双極子モーメントは  $\mu \doteq 3 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$  (気相の孤立水分子の双極子モーメントは  $1.84 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$ )<sup>14)</sup> であるが、 $3 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$  という値は氷中の隣接分子による場を考慮して求められた<sup>15)</sup> であるから、これだけの分極が起るためには  $P/2\mu = 4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の数の水分子が回転すればよいことになる。しかし、このような回転は完全結晶においては必要なエネルギーが大きすぎて起りえ

ない。実際には、これは Bjerrum<sup>16)</sup>が示したように D 欠陥の存在によって可能なのである。配向欠陥の形成エネルギーは 15.6 kcal/mole<sup>7)</sup>であるから、これから -26°C で純氷中に熱平衡で存在する D 欠陥の数を計算すると  $3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  となる。この値は先に求めた  $4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  と大体一致し、110 という誘電率が D 欠陥を介しての水分子双極子の回転によるとする考え方の正しいことを示している。さてこの純氷に HCl がたとえば  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  だけ添加されたとしよう。そうすると  $3.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の L 欠陥が形成されたことになるから、それに見合う数の D 欠陥が減少したことになる。すなわち、D 欠陥の数は約半数に減り、したがって誘電率の値もそれだけ減少するはずである。この様子は第 4 図に明瞭に現われている。

Cl が HCl の形で氷の結晶格子に置

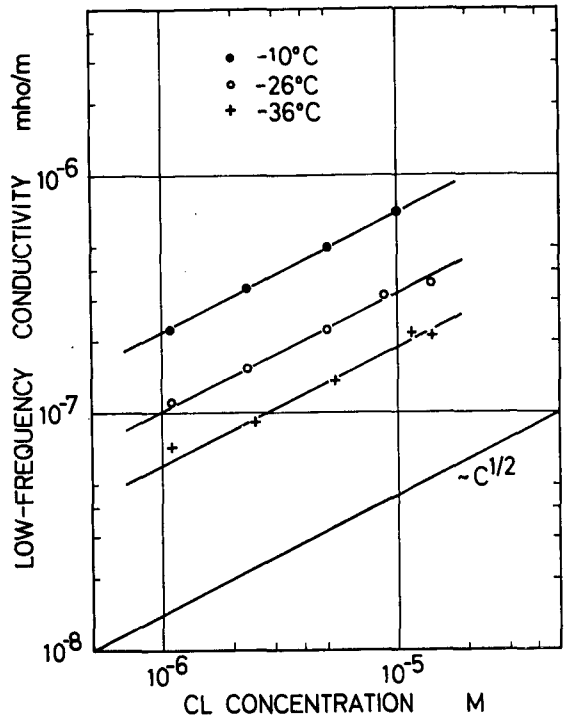
換型侵入していることの証拠は電気伝導度の実験からも得られる。第 10 図は超低周波領域の測定を外挿して得た低周波電気伝導度  $\sigma_{LOW}$  (これは近似的に直流電気伝導度とみなしうる) を Cl 濃度  $C_{Cl}$  に対してプロットしたものである。測定値はほとんど直線の上ののっている。直線の勾配は 1/2 である。すなわち、 $\sigma_{LOW}$  と  $C_{Cl}$  の間には  $\sigma_{LOW} \propto \sqrt{C_{Cl}}$  という関係がある。これは、Cl が結晶格子の中に HCl という形でとりこまれ、次に



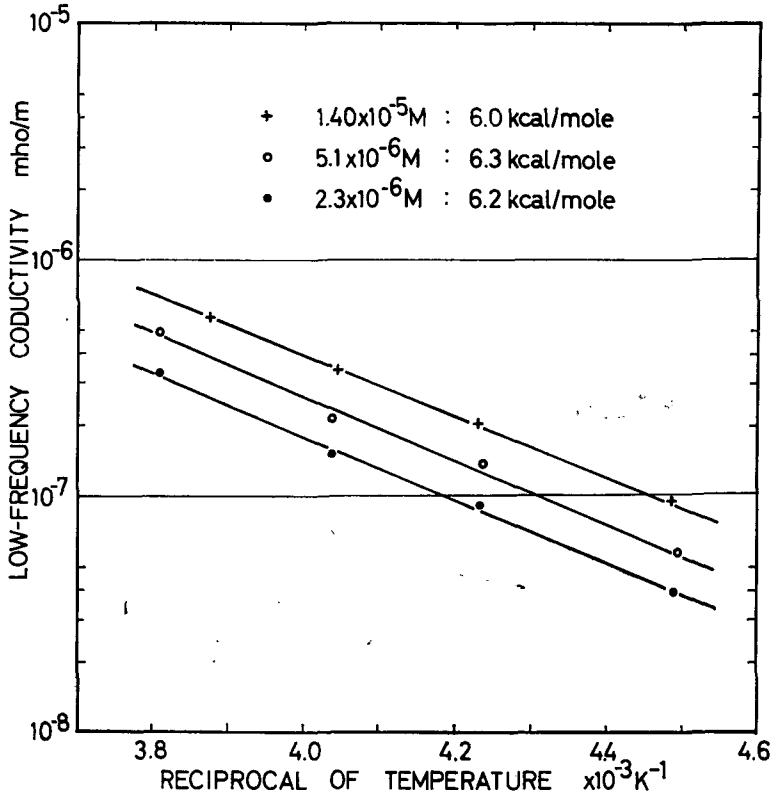
という解離反応を起したと仮定すれば説明されることを次に示そう。Jaccard<sup>7)</sup>の理論と実験によれば氷の直流電気伝導度  $\sigma_0$  は

$$\frac{1}{\sigma_0} = \frac{M_{\pm}}{\sigma_+ + \sigma_-} + \frac{M_{DL}}{\sigma_D + \sigma_L} \quad (2)$$

として与えられる。ここで、 $M_{\pm}$  と  $M_{DL}$  は各欠陥の有効電荷量で決まる定数、 $\sigma_+$ 、 $\sigma_-$ 、 $\sigma_D$  および  $\sigma_L$  はそれぞれ  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥、 $\text{OH}^-$  欠陥、D 欠陥および L 欠陥の移動に伴う電気伝導度である。この式から  $\sigma_0$  は  $(\sigma_+ + \sigma_-)$  と  $(\sigma_D + \sigma_L)$  のうちの小さい方によって決まることがわかる。純氷におけるイオン欠陥の形成エネルギー 28.1 kcal/mole<sup>7)</sup> からイオン欠陥の濃度を計算すると -26°C で  $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  となる。この値は同温度における配向欠陥の濃度  $3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  に比べるとはるかに小さい。すなわち、純氷の  $\sigma_0$  は實際上イオン欠陥の濃度、しかも特に易動



第 10 図 低周波電気伝導度 ( $\sigma_{LOW}$ ) と塩素濃度との関係。下部に示した直線は、塩素濃度の平方根に比例する関係を表わす



第11図 低周波電気伝導度と絶対温度の逆数との関係。活性化エネルギーの平均値は、6.1 kcal/mole である

度の大きな  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥の濃度で決定されているのである。ところが、 $\text{HCl}$  が氷に添加されると第(1)式の反応に従って多量の  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥が生成され直流電気伝導度が増加する。 $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥の濃度は、第(1)式に質量作用の法則を適用することによって容易に  $\text{HCl}$  濃度の平方根に比例することが示される。したがって、 $\text{Cl}$  を含む単結晶氷の直流電気伝導度および低周波電気伝導度  $\sigma_{LOW}$  は  $\sqrt{C_{Cl}}$  に比例するということになる。

最後にこのような  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥が形成されるための活性化エネルギーを求めてみよう。イオン伝導が起るために必要なエネルギーは  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥の解放エネルギー ( $E_+^f$ ) とその移動エネルギー ( $E_+^m$ ) の和  $\frac{1}{2} E_+^f + E_+^m$  と書き表わすことができる。第11図には  $\sigma_{LOW}$  と  $1/T$  をプロットした。直線の勾配から計算した  $\sigma_{LOW}$  の活性化エネルギーは平均すると 6.1 kcal/mole である。 $E_+^m$  は水素結合上の陽子の移動エネルギーであるから  $E_+^m = 0$  である<sup>7)</sup>。したがって、 $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥の解放エネルギーは  $E_+^f = 12.2$  kcal/mole となる。Gross<sup>17)</sup> は  $\text{HCl}$  水溶液を凍結して得た氷の直流電気伝導度の測定からその活性化エネルギーを 6.7 kcal/mole と与えた。これはわれわれの値と大体一致する。しかし、Young と Salomon<sup>18)</sup> は  $\text{HCl}$  水溶液から作製した単結晶氷の 50 Hz 以上の周波数における測定から  $\sigma_{LOW}$  を推定し、その活性化エネルギーは 2.3~5.8 kcal/mole の範囲で濃度とともに増加すると報告している。われわれの測定では、活性化エネ

ルギーのこのような濃度に対する依存性は観測されなかった。電気伝導度は一般に 50 Hz 以下でも一定にならないから、50 Hz までの測定から推定して求めた彼等の  $\sigma_{LOW}$  は正確には直流電気伝導度とはいえないであろう。

## V. 結 論

種結晶を使って KCl 水溶液からゆっくり成長させた単結晶氷の中には、 $K^+$  はほとんどりこまれないが  $Cl^-$  は一定量とりこまれることが明らかにされた。塩素は HCl 分子の形で氷の結晶格子の  $H_2O$  分子と置換し L 欠陥を形成すると考えられた。L 欠陥の相対的増加は誘電率の減少を導く。また、低周波電気伝導度が、塩素濃度の平方根に比例して増加することから、氷の直流電気伝導に寄与する  $H_3O^+$  欠陥が結晶格子に入りこんだ HCl 分子と  $H_2O$  分子との解離反応で生成されることが推論された。 $H_3O^+$  欠陥の解放エネルギーは 12.2 kcal/mole であった。

最後にこの論文に対する有益な議論および原稿の校閲をして下さった黒岩大助教授に感謝の意を表わします。

## 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) 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.
- 3) Maeno, N. 1972 Dielectric properties of KCl ice. *J. Appl. Phys.*, **43**, 312-316.
- 4) 前野紀一 1971 塩化カリウム氷の誘電分散 III. 低温科学, 物理篇, **29**, 1-10.
- 5) 前野紀一 1972 塩化カリウム氷の誘電分散 IV. 低温科学, 物理篇, **30**, 1-8.
- 6) Steinemann, A. 1957 Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen II. *Helv. Phys. Acta*, **30**, 581-610.
- 7) Jaccard, C. 1959 Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace. *Helv. Phys. Acta*, **32**, 89-128.
- 8) Osterkamp, T. E. and Weber, A. H. 1970 Electrical phenomena accompanying the phase change of dilute KCl solutions into single crystals of ice. *J. Glaciol.*, **9**, 269-277.
- 9) Humbel, F., Jona, F. und Scherrer, P. 1953 Anisotropie der Dielektrizitätskonstante des Eises. *Helv. Phys. Acta*, **26**, 2-33.
- 10) Macdonald, J. R. 1953 Theory of ac space-charge polarization effects in photoconductors, semiconductors, and electrolytes. *Phys. Rev.*, **92**, 4-17; 1971 Electrical response of materials containing space charge with discharge at the electrodes. *J. Chem. Phys.*, **54**, 2026-2050.
- 11) Ida, M., Nakatani, N. and Imai, K. 1966 Dielectric dispersion of impure ice at low temperatures. *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, **11**, 13-22.
- 12) Auty, R. P. and Cole, R. H. 1952 Dielectric properties of ice and solid  $D_2O$ . *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.
- 13) Debye, P. 1929 Polar Molecules. Dover Pub., Inc., New York.
- 14) Eisenberg, D. and Kauzmann, W. 1969 The Structure and Properties of Water. Oxford Univ. Press, London, Chapt. 1.
- 15) Onsager, L. and Dupuis, M. 1960 The electrical properties of ice. *Rendiconti S. I. F.*, **X Corso**, 294-315.
- 16) Bjerrum, N. 1952 Structure and properties of ice. *Science*, **115**, 385-390.
- 17) Gross, G. W. 1965 Ion incorporation and activation energies of conduction in ice. *Ann. New York Acad. Sci.*, **125**, 380-389.

- 18) Young, I. G. and Salomon, R. E. 1968 Dielectric behavior of ice with HCl impurity. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1635-1644.

### Summary

Single crystals of ice were grown from dilute KCl solution (Fig. 1) and the concentrations of  $K^+$  and  $Cl^-$  were measured separately after the ice specimens were allowed to melt. It was found that a limited amount of  $Cl^-$  was preferentially incorporated into the crystal lattice of ice, although the polycrystalline ice grown from KCl solution contained the same amounts of  $Cl^-$  and  $K^+$ . The distribution coefficients of  $Cl^-$  and  $K^+$  in single and polycrystalline ices are plotted as functions of KCl concentration of mother solution in Fig. 3. As seen in this figure single crystals could be grown only when the KCl concentration of mother solution was lower than about  $3 \times 10^{-3} M$ .

Frequency dependences of dielectric constant and conductivity of single crystals of ice containing various amounts of  $Cl^-$  are shown in Figs. 4 and 5, respectively. Unlike the case of polycrystalline ice containing KCl, the dielectric constants of the single crystals were smaller than those of pure ice, implying that their dielectric properties may be modified by the incorporation of chlorine ions. The activation energy of the dielectric dispersion of the chlorine-doped ice was estimated to be 5.76 kcal/mole (Fig. 9). The decrease of dielectric constant was explained by the decrease in number of D-defect which was caused by the substitutional incorporation of chlorine in the form of HCl molecule. Figure 10 shows that the low-frequency conductivity of the chlorine-doped single crystals of ice is proportional to the square root of  $Cl^-$  concentration. This suggests that the incorporated HCl dissociates into  $H_3O^+$  and  $Cl^-$  in the ice crystal lattice, which results in the higher electrical conductivity than that of pure ice. The estimated activation energy for the liberation of  $H_3O^+$  ion state was 12.2 kcal/mole.