



Title	氷の表面電気伝導度の測定
Author(s)	西村, 寛; NISHIMURA, Hiroshi; 前野, 紀一 他
Citation	低温科学. 物理篇, 36, 67-76
Issue Date	1979-03-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18356
Type	departmental bulletin paper
File Information	36_p67-76.pdf



氷の表面電気伝導度の測定*

西村 寛

(北海道大学大学院 理学研究科)

前野 紀一

(低温科学研究所)

(昭和53年10月受理)

I. ま え が き

氷の表面は、他の固体の表面に比べて著しく異なる特性を持っている。それは、氷の表面が、他の固体の表面のように、単なる固相と気相の境界ではなく、そこには、液体と固体の中間的性質を持った薄い膜が介在していると考えられるからである。この膜は融解点よりあまり低くない温度領域の氷の表面には常に存在し、擬似液体層 (quasi-liquid layer) あるいは遷移層 (transition layer) と呼ばれている。氷表面が擬似液体層で覆われていることを最初に示唆したのは、1950年に復氷の現象を発見した Faraday である。約100年後、Weyl¹⁾が、その存在の理論的可能性を定性的に証明して以来、その証拠となるような実験事実が続々と発表された²⁾。しかし、それらの研究は、融解点近辺になると氷の種々の物理的性質に、表面の効果が無視できなくなるという立場で進められたものが多く、体積効果を積極的に取り除き表面の物性のみを測定しようとした研究は少ない。

氷の直流電気伝導に関連して、Bullemer and Riehl³⁾は、 -20°C 以上の温度で氷の体積伝導の活性化エネルギーが0.37 eVであるのに比べて、表面伝導のそれは1.31 eVという、非常に大きな値であることを見つけ、融点に近づくにつれて、表面伝導が試料の電気伝導を支配するようになることを示した。Jaccard⁴⁾は、四電極法によって表面伝導度を測定し、その値が -11°C で $10^{-10} \Omega^{-1}$ の程度であることを明らかにした。更に、Maeno⁵⁾は三電極法によって単結晶氷の一定の結晶面の表面伝導度を測定し、Jaccardの得た値の妥当性を明らかにすると同時にその温度依存性から活性化エネルギー1.5 eVを得た。しかしながら、氷の表面電気伝導に関しては依然としてまだ多くの未解決の問題が残されている。

本研究の目的は、表面直流電気伝導度を、温度、結晶面、および表面の昇華蒸発速度の関数として測定することによって、氷表面の電氣的性質を調べ、氷表面の一般的特性を明らかにすることにある。

II. 試料と実験方法

実験に使用した試料は南極昭和基地大池で採取された天然の巨大単結晶氷 (直径約10 cm)

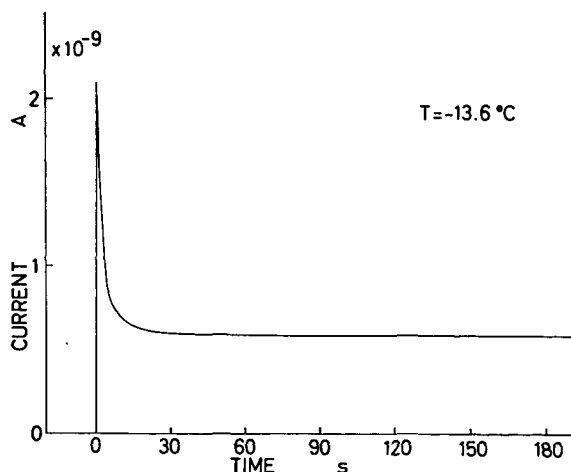
* 北海道大学低温科学研究所業績 第1948号

である。この氷の融解水の電気伝導度は $+25^{\circ}\text{C}$ で $(3\sim 4)\times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ であったから、イオン交換樹脂、あるいは蒸留によって精製された水と同程度の純度を持つ。氷試料は、厚さ約 0.2 cm 、直径約 5 cm の円板状に整形され、表面はきれいな綿ガーゼを使って滑らかな平面に仕上げられた。試料の結晶方位は、フォルムバールの二塩化エチレン溶液を使って形成される蒸発エッチ・ピットの観察から決定された。

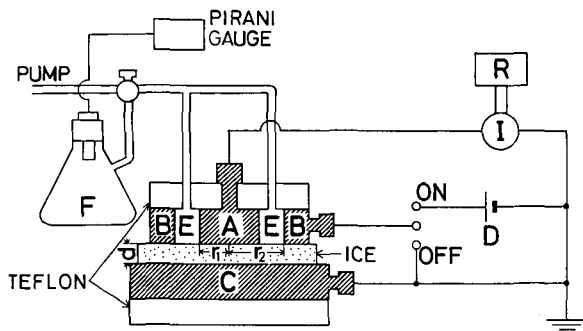
表面直流電気伝導度の測定装置を第1図に示す。装置はガード・リングを付した三つの電極からなり、電極の表面はすべてクロム・メッキで仕上げ

られた。氷試料の測定表面に、半径 $r_1=0.6\text{ cm}$ の円板状電極 A を、その外側に内側半径 $r_2=1.1\text{ cm}$ のガード・リング電極 B を同心円状にとりつけ、試料の裏側には半径 2.5 cm の円板状電極 C をとりつけた。試料と電極のとりつけは、電極表面をヒーターでほんの少し暖めて氷試料に接触させる、いわゆる凍着法で行われた。このようにして準備した電極と試料は厚さ 0.6 cm の真ちゅう容器 (容積 $11.5\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$) に入れられ、アルコール恒温槽の中で精度 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ の温度調節を行った。測定は $0\sim -30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行われた。

直流安定化電源 D (高砂製作所 GPO 50-2) により電極 A と B の間に 5.00 V の電圧をかけ、氷試料の表面を流れる電流をピコアンメーター I (タケダ理研 TR-8641) で測定した。電極



第2図 表面直流電流と時間との関係。この時の電圧は 5.00 V である



第1図 表面直流電気伝導度の測定装置

- A: 半径 $r_1=0.6\text{ cm}$ の円板状電極
- B: 内側半径 $r_2=1.1\text{ cm}$ のガード・リング電極
- C: 半径 2.5 cm の円板状電極
- D: 直流安定化電源
- E: 氷試料の測定表面上の空間
- F: E に比べて十分大きな容積をもつ耐圧フラスコ
- I: ピコアンメーター
- R: 記録計

C の電位を A と等しくし、かつ試料の厚さ (d) を $d < (r_2 - r_1)/2$ を満足するようにとれば、試料の体積中を流れる電流は回路 ABDI にほとんど流れこまないと考えられるから、表面直流電気伝導度 σ_s は次式により求めることができる。

$$\sigma_s = G \frac{r_2 - r_1}{\pi (r_1 + r_2)} \quad \Omega^{-1} \quad (1)$$

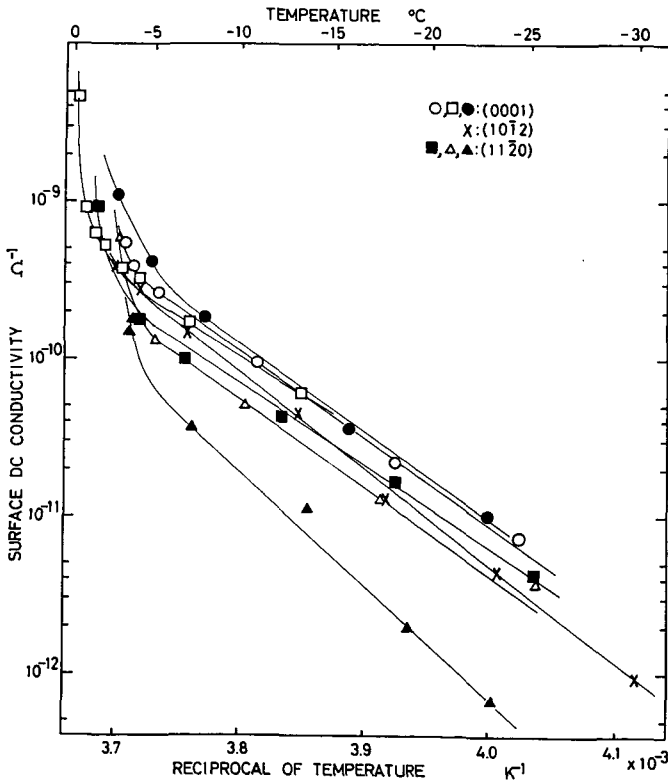
ここで、 G は測定されたコンダクタンスである。 G はアンメーターの指示を記録計 (横河 TYPE 3047) に記録して求めた。

第2図は、AとBの間に5.00Vの電圧をかけた時の、表面電流が時間と共に変化する様子を示したものである。電圧の印加と共に瞬間的に大きな電流が流れ、それは数十秒後に定常な値に落ちつく。本測定では、この定常電流値からコンダクタンス G を求め、さらに(1)式から表面直流電気伝導度 σ_s を求めた。

昇華蒸発しつつある氷表面の電気的性質を調べる時は、電極AB間の測定試料表面上の空間Eを減圧した。第1図において、Fは、空間Eに比べて十分大きな容積をもつ耐圧フラスコで、これは真空ポンプに接続してある。Fの中の圧力をピラー=真空計(若井田PG-2T)で測定し、同時に記録計で記録した。氷表面に定常電流が流れている時、氷表面上の空間Eを突然減圧し、表面電流の変化を測定するという手順をとった。真空ポンプを常に働かせておいた時、Fの中の最低圧力は15mmHgで一定に保たれた。したがって圧力は15~760mmHgの範囲で変えることができた。昇華蒸発測定においては、試料の表面は氷の基底面すなわち(0001)面のみを使用した。

III. 結 果

単結晶氷の表面直流電気伝導度(σ_s)を、温度(T)と結晶面の関数として目盛ったものが、第3図である。ただし、 σ_s は絶対温度の逆数($1/T$)に対して目盛っており、パラメーターは結晶面の違いである。 σ_s は一般に温度上昇と共に増加するが、約 -6°C より低温の領域では



第3図 表面直流電気伝導度と温度および結晶面との関係

$\log \sigma_s$ と $1/T$ の間にはほぼ直線関係があり、次式で表される。

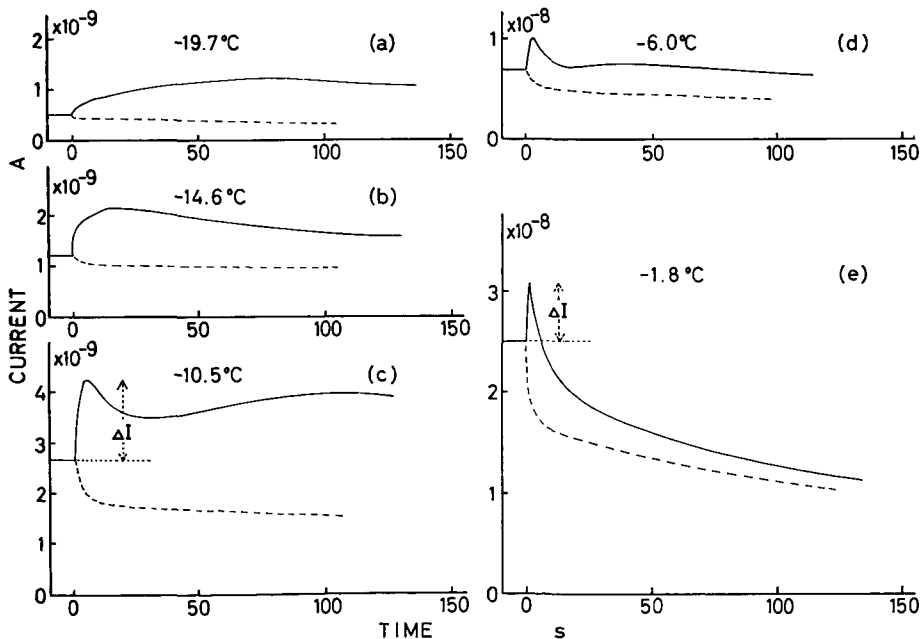
$$\sigma_s = \sigma_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ここで、 E は表面直流電気伝導の活性化エネルギーであり、電荷の運び手を生成し移動させるのに必要なエネルギーを意味する。 R は気体定数、 σ_0 は定数である。活性化エネルギーの値は、試料や結晶面によっていくらか異なるが、 $E=1.11\sim 1.44$ eV の範囲にあり、平均 $E=1.19$ eV であった。

一方、約 -6°C より高い温度領域では $\log \sigma_s$ と $1/T$ は直線関係ではなく、表面直流電気伝導度は融点に近づくにつれて急激に増加し、融点近くの -0.6°C では $5 \times 10^{-9} \Omega^{-1}$ という大きな値をとる。この結果は、融点付近における擬似液体層の存在を示唆するが、詳しくは、後で触れるであろう。

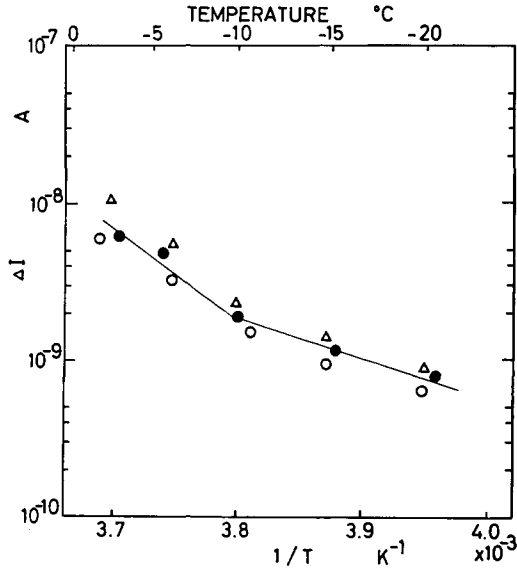
上に述べた温度依存は、測定を行ったすべての結晶面（基底面、柱面、ピラミッド面）で観測された。しかし、表面直流電気伝導度の値は、結晶面によっていくらか異なり、一般に、柱面よりも基底面の値が大きい傾向が見いだされた。

昇華しつつある氷の表面は、そうでない時の表面よりも伝導性である。第4図は、定常な表面電流が流れている時、表面上の1気圧の空気を突然減圧したときの表面電流の時間変化を示したものである。変化の様子は温度によって異なり、比較的低温では、ゆるやかな電流増加が現れるが、温度上昇と共に電流増加の立ち上がりが急速になって、融点付近では顕著なピークが見られた。



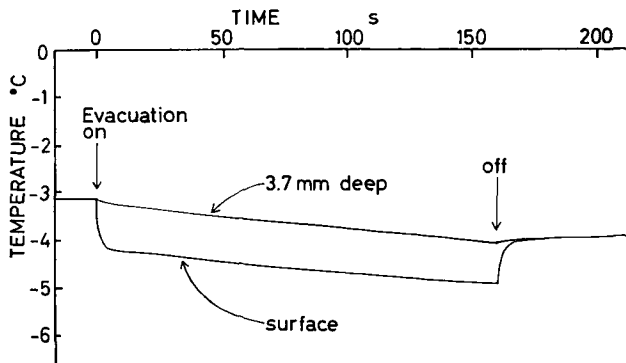
第4図 昇華蒸発による表面電流の時間変化。定常な表面電流が流れている時、表面上の空気が突然減圧された時の電流変化を示す。破線は、氷表面の温度測定と第3図の結果から計算された電流変化を示す

このような電流増加量の最大値 ΔI を、絶対温度の逆数 ($1/T$) に対して目盛ったのが、第5図である。温度上昇と共に電流増加量は直線的に増加し、約 -9°C より高い温度領域で増加の割合が大きくなっている。



第5図 昇華蒸発による電流増加量の最大値 ΔI と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係。記号は試料の違いを示す

昇華が進行している氷表面では、昇華の潜熱が奪われるために、氷表面付近の温度低下が起こり、それは時間と共により深い部分へと拡がっていく。この様子を調べるために、氷の試料の表面と深さ3.7mmの位置に直径0.1mmの銅—コンスタンタン熱電対を埋め込み、減圧時の温度変化を測定した。第6図はその一例である。減圧開始と共に、氷表面の温度 (-3.1°C) は急速に低下し、約10秒以後はゆっくりと減少する。当然のことであるが、深さ3.7mmでの温度はよりゆっくりと減少する。減圧開始10秒後の温度低下量 $\Delta\theta$ を、減圧前の温度の逆数



第6図 昇華蒸発による表面温度の時間変化。氷の表面と表面から3.7mmの深さでの温度を示す

に対して目盛ったものが、第7図である。図から明らかのように、温度上昇と共に表面温度の低下量は増加する。

IV. 議 論

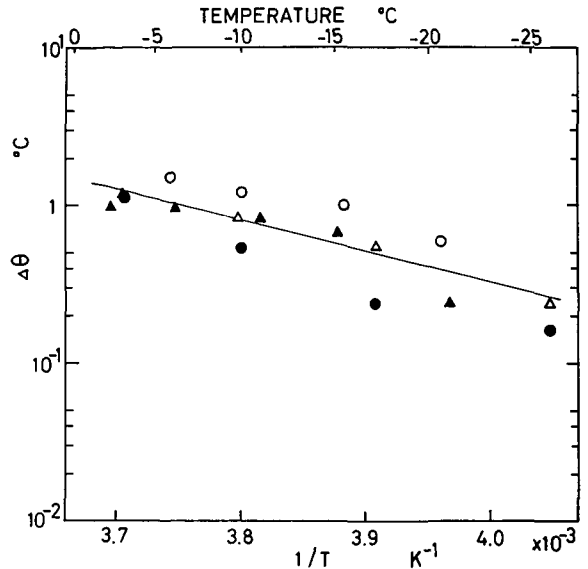
氷の単一結晶面の表面直流電気伝導度を三電極法で測定した結果、約 -6°C を境にして、温度依存性は二つのタイプに分類されることが明らかにされた。すなわち、約 -6°C より低い温度領域では、 $\log \sigma_s$ と $1/T$ は直線関係にあったが、約 -6°C より高い温度領域では、直線関係になく、 σ_s は温度が氷の融点に近づくにつれて急速に増大した。この結果は Maeno⁵⁾ の結果と本質的に同じである。

約 -6°C より低い温度領域の活性化エネルギーは平均 1.19 eV であった。純氷の体積直流電気伝導の活性化エネルギーは 0.5 eV の程度であるから⁶⁾、これは非常に大きな値であり、主な電荷の運び手と考えられる H_3O^+ イオンを生成し移動させるに必要なエネルギーが体積伝導よりもはるかに大きいことを意味している。一般に、結晶中の格子欠陥の数は、温度上昇による熱エネルギーの供給によって増加するが、格子欠陥の増加の原因としては、この他にも、不純物の添加や力学的変形なども可能である。

Maeno and Nishimura⁷⁾ の測定によれば、単結晶氷に少量の HF 不純物を加えた時、表面電気伝導度は、約 100 倍も増加し、同時にその活性化エネルギーは約 0.44 eV に減少した。また、氷表面に軽い力学的擾乱を加えても、表面伝導は約 20% 増加した。

これらの結果は、不純物添加および力学的変形によって、氷結晶の表面層に電氣的に活性化格子欠陥、おそらく H_3O^+ イオンが発生したことを意味し、 -6°C 以下の温度領域で見い出された(2)式の関係が、確かに表面層における格子欠陥の活性化過程に対応するものであるというわれわれの結論を支持する。

一方、 -6°C 以上の結果は、それ以下の温度領域での結果とはまったく異なる。すなわち、この温度領域では、表面電気伝導度は、温度の上昇と共に急激に増加し、特に 0°C 近くでは $10^{-8}\Omega^{-1}$ という大きな値をとる。この結果は、この温度領域で氷の表面の結晶構造が変化するためと考えられる。Fletcher⁸⁾ の擬似液体層 (quasi-liquid layer) に関する半定量的理論によれば、 -5°C 付近のある温度で氷表面は一種の相変化を起こし、その温度以上で氷は、陽子配置に関して無秩序な擬似液体層に包まれる。この無秩序層は数十オングストローム以上の厚さを持ち、その厚さは融点に近づくにつれて増す。擬似液体層の中では H_3O^+ イオンおよび OH^-



第7図 昇華蒸発による表面温度の低下量 $\Delta\theta$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係。 $\Delta\theta$ は減圧開始 10 秒後の温度低下量である。記号は試料の違いを示す

イオンの濃度が非常に大きいから、この無秩序層の存在が融点付近の表面直流電気伝導度の急激な増加を引き起こしていると考えられる。

このように、氷の表面が融点付近で特に大きな電気伝導度をもつことは、融点に近い温度での氷の性質に大きな影響を与える。また、擬似液体層は氷と空気との界面だけでなく、他の物質との界面や氷の結晶粒界にも存在すると考えられるから、例えば、氷河や積雪の電氣的性質の解釈にも、表面あるいは界面電気伝導度の影響を無視することはできないであろう。

第5図に示したように、昇華蒸発しつつある時、氷の表面を流れる電流は増加した。しかし、第6図から明らかなように、その時氷の表面温度は急速に低下したから、電流増加は単なる温度効果では説明できない。昇華蒸発による表面温度の低下から計算した表面電流を第4図に破線で示したが、その時間変化は初めに現れた電流増加とは全く異なる。ただし、電流がある極大値をとったあとの減少は、昇華蒸発による温度低下に起因すると考えられる。

この表面温度低下量 $\Delta\theta$ から、昇華蒸発速度 J を次のようにして見積ることができる。氷の表面から昇華蒸発によって一定の速さで潜熱が奪われていると考え、熱伝導の理論から、表面付近の温度低下量 $\Delta\theta$ は、

$$\Delta\theta = \frac{2f}{K} \left\{ \left(\frac{\kappa t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\kappa t}\right) - \frac{x}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} \right\} \quad (3)$$

ただし

$$\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\kappa t}}} \exp(-\xi^2) d\xi$$

と表される (Carslaw and Jaeger⁹⁾, p. 75)。ここで、 f は氷表面から外部へ向かう熱流束、 x は表面からの距離、 t は時間、 K は氷の熱伝導率、 κ は氷の熱拡散率である。(3)式において、 $x=0$ とすると表面の温度低下量 $\Delta\theta$ は、

$$\Delta\theta = \frac{2f}{K} \left(\frac{\kappa t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

したがって、表面での昇華速度 J は、昇華の潜熱を L として、

$$J = \frac{f}{L} = \frac{K\Delta\theta}{2L} \left(\frac{\pi}{\kappa t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

と書き表される。ここで問題にしている温度領域で L は一定 ($L=12.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}=0.531 \text{ eV}$)、また $t=10$ 秒として昇華速度 J を求め、温度の逆数 $1/T$ に対して目盛ったものが、第8図である。

氷表面からの可能な最大昇華速度 J_{\max} は、真空中に氷表面が接していると考えれば、理想気体の法則を使って、

$$J_{\max} = P_0 \exp\left(-\frac{H_0}{RT}\right) \cdot (2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

である。ここで、 M は水の分子量、 T は絶対温度、 H_0 は昇華の平衡エンタルピー、 P_0 と R は定数である。第8図に示した J_{\max} の直線の傾きは、 $-H_0/R + T/2$ を示しているが、第二項は

第一項に比べて小さく、その3%以下の値であるから、直線の傾きは直接に H_0 を示していると近似できる。

この実験で得られた昇華速度 J は、 J_{max} よりおよそ3桁小さく、Delaney *et al.*¹⁰⁾の求めた $-2 \sim -13^\circ\text{C}$ での値より約2桁小さい。これは用いた圧力が彼らのものより高かったためと考えられる。第8図の直線の傾きから実際の昇華についての活性化エンタルピー H を求めると、 $H=0.36\text{ eV}$ となり、この値はDelaney *et al.*の値より小さいが、Davy and Somorjai¹¹⁾の予想する融点付近での値に近い。

昇華蒸発による電流増加 ΔI が、第5図のように、約 -9°C を境として2本の直線で表される温度依存性を示すことから、各々の直線について次のような関係が得られる。

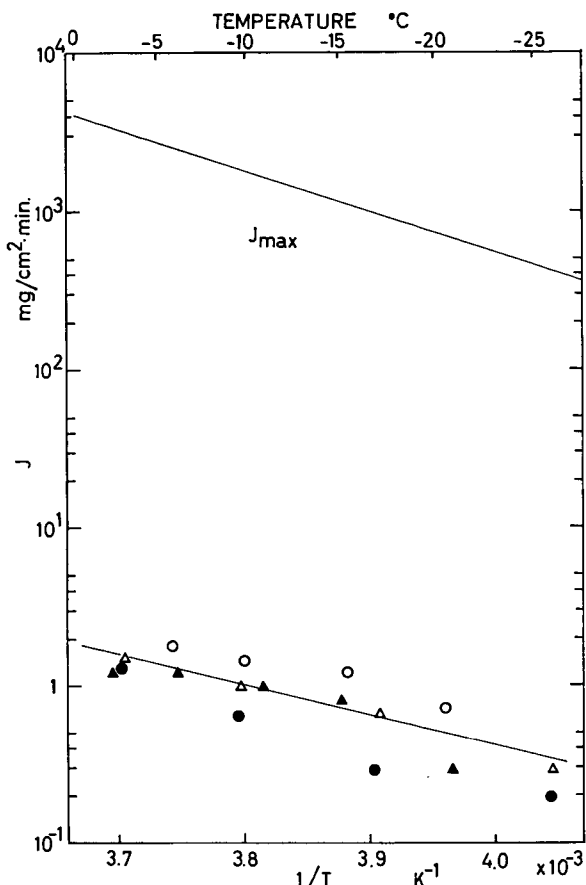
$$\Delta I = C \exp(-F/RT) \quad (7)$$

ただし、 C, F は定数である。昇華によって、表面付近の水分子間の結合が破壊され、イオン欠陥が生成されると考えると、 F の物理的意味は、このイオンを生成し移動させるに必要な活性化

エネルギーである。この活性化エネルギーは、第5図の直線の傾きから求めたところ、約 -9°C より低い温度領域で 0.52 eV 、約 -9°C より高い領域で 1.13 eV であった。

昇華による電流増加量の温度依存性は、約 -9°C を境として異なり、氷の融点付近である高温領域で増加の割合が大きくなっている。このことは、表面直流電気伝導度で見られた約 -6°C での温度依存性の変化(第3図)と共通したもので、擬似液体層の存在を裏づけるものであると考えられる⁷⁾。

Jaccard⁴⁾が報告している空気流による電気抵抗減少や、Maeno⁵⁾の排気による表面電流の増加は、昇華による表面の電気伝導の変化をとらえたものであり、本実験と本質的に同じ現象と考えられる。Maenoは -8.7°C で表面電流増加の時間変化に顕著なピークが現れることを示したが、Jaccardの -11°C での実験にはこのようなピークは見られなかった。この相違は、表面電流増加の時間変化の傾向が温度により異なり、ピークが現れるのは比較的融解点に近い高温領域のみであるためと考えられる。



第8図 昇華速度 J と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係。 J は減圧開始10秒後の昇華速度である。 J_{max} は理想気体の法則から計算された昇華速度を示す。記号は試料の違いを示す

謝 辞

南極昭和基地大池で採取した巨大単結晶氷を提供して下さった北海道大学低温科学研究所の成田英器氏に厚く感謝いたします。この研究に使用された測定器の一部は、文部省科学研究費によって支弁された。この研究の一部は、著者の一人、西村寛が北海道大学大学院理学研究科修士課程の研究として行ったものである。研究を行うに当ってお世話になった低温科学研究所気象学部門の諸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) Weyl, W. A. 1951 Surface structure of water and some of its physical and chemical manifestations. *J. Colloid Sci.*, **6**, 389-405.
- 2) Jellinek, H. H. G. 1967 Liquid-like (transition) layer on ice. *J. Colloid and Interface Sci.*, **25**, 192-205.
- 3) Bullemer, B. and Riehl, N. 1966 Bulk and surface conductivity of ice. *Solid State Communications*, **4**, 447-448.
- 4) Jaccard, C. 1967 Electrical conductivity of the surface layer of ice. In *Physics of Snow and Ice*, Part 1 (H. Ōura ed.), Inst. Low Temperature Science, Sapporo, 173-179.
- 5) Maeno, N. 1973 Measurements of surface and volume conductivities of single ice crystals. In *Physics and Chemistry of Ice* (E. Whalley, S. J. Jones, and L. W. Gold, ed.), Royal Society of Canada, Ottawa, 140-143.
- 6) 前野紀一 1975 氷の電気伝導—研究の歴史と最近の動向—. *科学*, **45**, No. 5, 296-301.
- 7) Maeno, N. and Nishimura, H. 1978 The electrical properties of ice surfaces. *J. Glaciol.*, **21**, No. 85, 193-205
- 8) Fletcher, N. H. 1968 Surface structure of water and ice. *Phil. Mag.*, **18**, 1287-1300.
- 9) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C. 1959 *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed. Oxford, Clarendon Press, 510 pp.
- 10) Delaney, L. J., Houston, R. W. and Eagleton, L. C. 1964 The rate of vaporization of water and ice. *Chem. Engrs. Sci.*, **19**, 105-114.
- 11) Davy, J. D. and Somorjai, G. A. 1971 Studies of the vaporization mechanism of ice single crystals. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3624-3636.

Summary

The surface conductivity of pure monocrystalline ice was measured as a function of temperature, crystallographic face, and sublimation rate. Specimens of natural pure monocrystalline ice were collected from the "Ō-ike" pond near Syowa Station in east Antarctica. Electric surface currents were measured, using three chromium-plated copper electrodes (Fig. 1). Measurements were made at temperatures from 0°C to -30°C in an accuracy of $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

The dependence of surface conductivity upon temperature was found to vary at a temperature around -6°C (Fig. 3). At temperatures below about -6°C, an increase in surface conductivity with temperature was expressed by an Arrhenius equation with an activation energy of 1.19 eV. At temperatures above about -6°C, the surface conductivity increased more rapidly, as the temperature approached the melting point of ice. It was concluded that the rapid increase in surface conductivity near the melting point was caused by the appearance of a quasi-liquid layer on the ice surface.

When the ice surface was forced to sublime with evacuation of air, the surface conduction increased (Fig. 4). An increase in surface current, which was larger at higher temperatures, occurred rapidly at temperatures higher than -9°C and slowly at temperatures lower than -9°C (Fig. 5). It was suggested that the rapid and large increase at higher temperatures was attributable to the presence of a quasi-liquid layer on the ice surface.

The variation in temperature of the ice surface during sublimation was measured with fine copper-constantan thermocouples (Figs. 6 and 7). Then from the theory of heat conduction the rate of sublimation was calculated, which increased with rising temperature (Fig. 8), but no abrupt change was found at a specific temperature near the melting point of ice. The apparent activation energy for sublimation was 0.36 eV.