

氷の誘電分散におけるデータ解析上の問題点

竹 井 巖 *

Problems on the data analysis in the dielectric dispersion of ice

Iwao Takei *

Received October 19, 1995

この論文では以下の2点について論ずる。

- (1) 氷のような複素誘電率データの解析用の、コール・コール円弧則に従う誘電緩和モデルを用いたコンピュータ数値解析手法を示す。
- (2) 氷における誘電測定結果の評価とデータ解析上の問題点について検討する。

キーワード：氷，誘電緩和，コール・コールの円弧則，最小二乗法，データ解析

Keywords : (ice, dielectric relaxation, Cole-Cole's circular arc law, least squares method, data analysis)

はじめに

氷の電氣的測定は比較的古くから行われており，多結晶氷ではあるがその誘電率の周波数依存性と温度依存性を初めて体系的に示したのは Auty と Cole (1952)¹⁾ である。以後，多くの誘電的研究^{2) - 7)} がなされ，氷の誘電的性質の周波数依存性や温度依存性はその知見の幅が広げられてきた。しかし，測定の難しさ（常温では融けてしまうという氷自体の扱いにくさや，測定周波数領域の低周波側シフトによる低温での測定困難など）もあり，各研究者の測定結果の間の一致や実験の再現性は良くない。誘電率の異方性や温度依存性のような基本的な性質でさえ，確定した合意がなされていないというのが現状である。

このような誘電的測定の報告例は，大きく分けると 0℃ から -70℃ 付近までの温度範囲を数ヘルツから数メガヘルツの周波数領域で測定したもの^{1) - 3)} と，0℃ から -150℃ 付近までの温度範囲を数ミリヘルツの低周波数まで周波数範囲を広げて測定したもの^{4) - 7)} とがある。後者の場合，測定のための負担が莫大なものになるため報告例は少ない。したがって，氷の誘電的性質という場合，-70℃ 以上の測定データを用いた議論がなされることが多い。

近年，氷のプロトン秩序に関係した相転移現象を解明するためアルカリ金属系の不純物を混入した氷結晶の低温領域における研究^{8) - 9)} が盛んに行われるようになり，氷の誘電的性質を

* 薬学部

Faculty of Pharmaceutical Sciences

担っているプロトンの挙動が、 -150°C 以下でも比較的高い測定周波数で観測できるようになった。そこで得られる誘電的な測定結果は、複数の誘電緩和機構を示すことが多い。

ここでは、上述のような複数の誘電緩和機構を示す誘電率の周波数依存性を、その実験データから解析していく方法のひとつとして、コンピュータを用いる数値データ解析手法を示す。また、実際に氷の測定データに適用したときの問題点を論じる。

誘電緩和現象のモデル

氷の誘電的性質は、図1に示すような横軸を誘電率の実数部 κ' 、縦軸を誘電率の虚数部 κ'' とするコール・コール図において半円を描くようなもので与えられる。ここで、図中の点のそばに示される数値は測定周波数を表す。この誘電率の周波数依存性（誘電分散）のモデルとして、Debye 型の複素誘電率の式（デバイの式）¹⁰⁾ が用いられることがある。

$$\kappa^*(\omega) = \kappa'(\omega) - i\kappa''(\omega) = \kappa_{\infty} + \frac{\kappa_s - \kappa_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (1)$$

$$\kappa'(\omega) = \kappa_{\infty} + \frac{\kappa_s - \kappa_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \kappa''(\omega) = \frac{\kappa_s - \kappa_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (2)$$

ここで κ_{∞} は高周波誘電率、 κ_s は静的誘電率、 τ は緩和時間、 ω ($= 2\pi f$, f は測定周波数) は角周波数である。

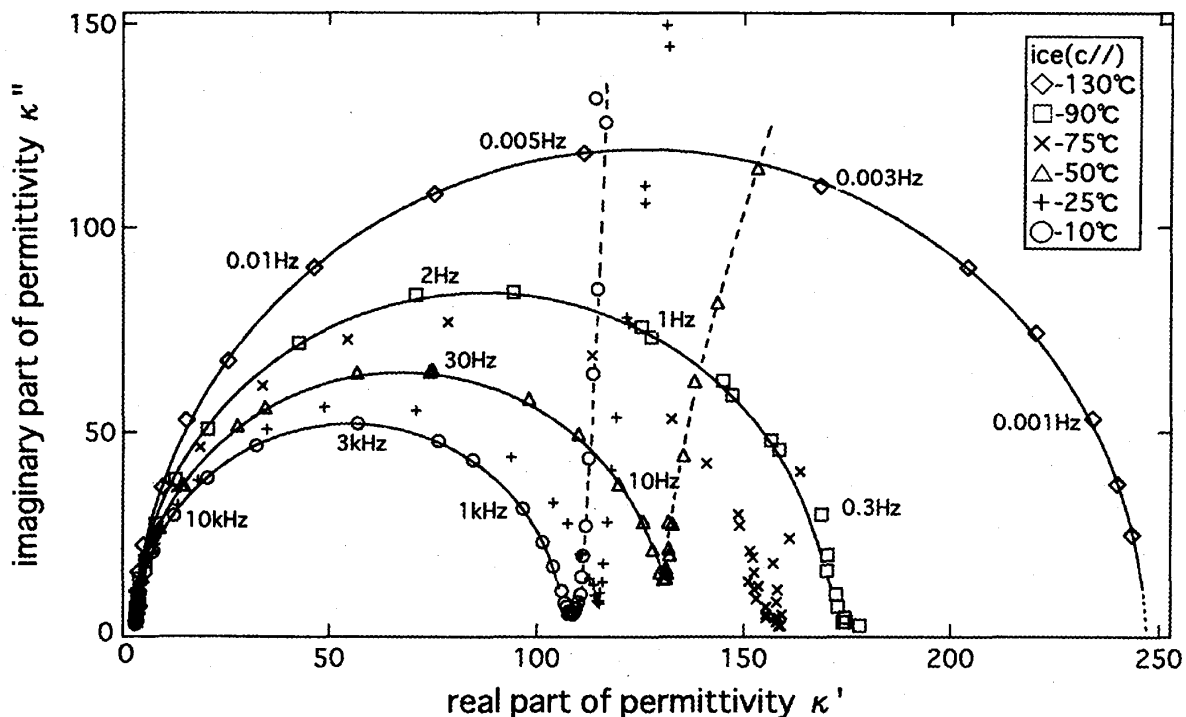


図1 氷のc軸方向の誘電率のコール・コール図。この図のように、氷の誘電分散は半円で示される周波数依存性が特徴的である。測定点に添付してある数字は測定周波数を表す。 -10°C ～ -130°C の温度範囲の結果が示してある。実際問題として、 -150°C 程度以下の温度では測定周波数が低くなりすぎて測定困難となる。

しかし、実際問題として氷の誘電率の測定を行うと、図1で示したように直流電気伝導成分や低周波数側に存在する誘電緩和成分の影響が測定値に現れてくる。また、低温領域の測定や不純物を含んだ氷などにおいては、コール・コール図の半円がつぶれたり、複数の分散が現れたりする。このような測定値のデータ整理には、以下のようなコール・コールの円弧則¹¹⁾に従う複数の誘電分散と直流伝導性を持つようなモデルを用いることができる。

$$\kappa^*(\omega) = \kappa_\infty + \sum \frac{\Delta\kappa}{1 + (i\omega\tau)^\beta} + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega} \quad (3)$$

ここで β ($0 < \beta \leq 1$) はデバイの式からの外れを表し、 $\beta = 1$ の時、デバイの式と一致する。 $\Delta\kappa$ ($:\kappa_s - \kappa_\infty$) は分散強度を表し、円弧の大きさに対応する。これを、実数部 κ' と虚数部 κ'' に分離して表すと次のようになる。

$$\kappa'(\omega) = \kappa_\infty + \sum \frac{1}{2} \Delta\kappa \left\{ 1 - \frac{\sinh \beta x}{\cosh \beta x + \cos \frac{\pi}{2} \beta} \right\} \quad (4)$$

$$\kappa''(\omega) = \sum \frac{1}{2} \Delta\kappa \left\{ \frac{\sin \frac{\pi}{2} \beta}{\cosh \beta x + \cos \frac{\pi}{2} \beta} \right\} + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega}$$

ただし、 $x = \log \omega \tau$ である。上述の式において、実際の測定値に対応するのは実数部 κ' と虚数部 κ'' で、測定条件を指定する量は角周波数 ω である。その他の緩和時間 τ や β などの値は誘電分散を特徴づける物理量で、データ解析によって最終的に決定したい量となる。

このような非線形方程式で表されるモデルに測定値の組を与えて、データ解析を実行し、物理量としてのパラメータを決定する方法に、次に述べるような最小二乗法（ガウス・ニュートン法）を用いたデータ解析法¹²⁾がある。

非線形モデルに対する最小二乗法を用いたデータ解析手法

n 個の測定点に対して、 i 番目の測定値が y_i であったとする。この i 番目の測定で設定条件として与えた量を x_i とする。これらの測定値と設定条件値とを結びつけるモデルを m 個のパラメータの組 $\mathbf{P} \equiv \{p_j\}$ を用いて与えたとすると、それは

$$y(x_i) = f(x_i; p_1, p_2, \dots, p_m) \equiv f_i(\mathbf{P}) \quad (5)$$

で表現できる。ただし、関数 $y(x_i) \equiv f_i(\mathbf{P})$ は設定条件量 x_i とパラメータ \mathbf{P} に対するこのモデルの期待値である。以下ではこのモデルを用いて、測定値の組 (x_i, y_i) に対する最適なパラメータの組 $\{p_j\}$ を決定することが目的となる。

i 番目の測定設定条件において、パラメータ \mathbf{P} に対するこのモデルの期待値と測定値との差を残差 $[y_i - f_i(\mathbf{P})]$ とすると、残差の二乗和は次のように与えられる。

$$S(\mathbf{P}) \equiv \sum_{i=1}^n [y_i - f_i(\mathbf{P})]^2 \quad (6)$$

残差（誤差）が正規分布（ガウス分布）をするならば、この残差の二乗和 $S(\mathbf{P})$ が最小になるときの \mathbf{P} がパラメータの最適値である。すなわち

$$\frac{\partial S(\mathbf{P})}{\partial p_j} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (7)$$

で表される m 個の式が、パラメータの組 $\mathbf{P} = \{p_j\}$ を決定するための最小二乗法における条件である。モデル $f_i(\mathbf{P})$ が線形方程式の場合には、(7)式を解いてパラメータの組をそのまま求めることができるが、非線形方程式の場合には以下のような工夫が必要になる。

ここでは、この最小二乗条件と逐次近似の手法を用いて、パラメータの初期値の組 \mathbf{P}^0 から、より改善されたパラメータの組 \mathbf{P} を求めることにする。パラメータ \mathbf{P} について、微少量 $\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P} - \mathbf{P}^0$ を考え、 $S(\mathbf{P})$ を初期値 \mathbf{P}^0 のまわりでテーラー展開すると、

$$S(\mathbf{P}) = S(\mathbf{P}^0) + \sum_k^m \Delta p_k \frac{\partial S(\mathbf{P}^0)}{\partial p_k} + \sum_k^m \frac{(\Delta p_k)^2}{2} \frac{\partial^2 S(\mathbf{P}^0)}{\partial p_k^2} + \dots \quad (8)$$

となる。この両辺を p_j で微分し、微少量 Δp_k について高次の項を無視すると、

$$\frac{\partial S(\mathbf{P})}{\partial p_j} = 0 = \frac{\partial S(\mathbf{P}^0)}{\partial p_j} + \sum_k^m \Delta p_k \frac{\partial^2 S(\mathbf{P}^0)}{\partial p_j \partial p_k} \quad (9)$$

の関係式が最小二乗条件式(7)を用いて得られる。一方、定義(6)より

$$\frac{\partial S(\mathbf{P}^0)}{\partial p_j} = -2 \sum_i^n \frac{\partial f_i}{\partial p_j} [y_i - f_i(\mathbf{P}^0)] \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 S(\mathbf{P}^0)}{\partial p_j \partial p_k} = 2 \sum_i^n \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial p_j} \frac{\partial f_i}{\partial p_k} - \frac{\partial^2 f_i}{\partial p_j \partial p_k} [y_i - f_i(\mathbf{P}^0)] \right\} \quad (11)$$

となる。(9)~(11)式より

$$\sum_k^m \sum_i^n \frac{\partial f_i}{\partial p_j} \frac{\partial f_i}{\partial p_k} \Delta p_k = \sum_i^n \frac{\partial f_i}{\partial p_j} [y_i - f_i(\mathbf{P}^0)] \quad (12)$$

$$(j = 1, 2, \dots, m)$$

のような m 個の関係式の組が最終的に得られる。ここで、微少量 $[y_i - f_i(\mathbf{P}^0)] \Delta p_k$ の項は無視した。この関係式の組は、最小二乗問題の正規方程式 (normal equations) と呼ばれるものに対応している。

(12)式を行列 $A = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial p_j}; i \text{ 行 } j \text{ 列成分} \right\}$ (n 行 m 列) を用いて表すと

$$\tilde{A}A\Delta\mathbf{P} = \tilde{A}(\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{P}^0)) \equiv \tilde{A}\mathbf{v} \quad (13)$$

とおける。ここで、 A はヤコビ行列と呼ばれ、 \tilde{A} は A の転置行列である。また、 \mathbf{v} は残差を表す n 次のベクトルである。 $\tilde{A}A$ の逆行列 $(\tilde{A}A)^{-1}$ を用いて $\Delta\mathbf{P}$ は

$$\Delta\mathbf{P} = (\tilde{A}A)^{-1} \tilde{A}\mathbf{v} \quad (14)$$

のように、 m 次のベクトルで与えられる。ここで、 $\Delta\mathbf{P}$ はパラメータの修正ベクトルと呼ばれ、初期値 \mathbf{P}^0 に比べてより改善されたパラメータの組として

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^0 + \Delta\mathbf{P} \quad (15)$$

を与えることができる。

すなわち、初期値としてのパラメータの組 \mathbf{P}^0 を用いて期待値 $f_i(\mathbf{P}^0)$ を計算し、測定値 y_i との差から残差 \mathbf{v} を求めれば、(14)式を用いてヤコビ行列 A と残差 \mathbf{v} よりパラメータの修正ベクトル $\Delta\mathbf{P}$ を求めることができる。ここで、新しいパラメータの組 $\mathbf{P} = \mathbf{P}^0 + \Delta\mathbf{P}$ を求めれば、より測定値に合致したパラメータの組が得られたことになる。この計算を逐次繰り返して、修正ベクトルが十分小さくなり結果の改善が見込めなくなったとき、計算を打ち切る。このようにして、測定値に対する最適なパラメータの組を求めることができる。このような残差 (誤差) の分布をガウス分布と仮定し、非線形方程式を展開して高次の項を無視して線形方程式の最小二乗問題にするような線形近似による反復改良法はガウス・ニュートン法¹²⁾ と呼ばれている。

氷の具体的な解析モデル

最小二乗法を用いて逐次データ解析を行うためには、残差とヤコビ行列を求める必要がある。氷のデータ解析の場合、一つの測定設定条件 ω に対して測定値が κ' と κ'' の2つあるので、それぞれの残差ベクトルを \mathbf{v} , \mathbf{u} , ヤコビ行列を A , C とおく。ここで話を単純化するため、(4)式において誘電分散が2つの場合を考えて、パラメータの組は $\mathbf{P} = \{\kappa_\infty, \tau_1, \Delta\kappa_1, \beta_1, \tau_2, \Delta\kappa_2, \beta_2, \sigma_0\}$ とする。この時、パラメータの初期値 $\mathbf{P}^0 = \{\kappa_\infty^0, \tau_1^0, \Delta\kappa_1^0, \beta_1^0, \tau_2^0, \Delta\kappa_2^0, \beta_2^0, \sigma_0^0\}$

に対する期待値を求めるための式として $\kappa'(\omega) \equiv f(\mathbf{P})$, $\kappa''(\omega) \equiv g(\mathbf{P})$ を定義しておく。測定値の番号を i ($= 1, 2, \dots, n$) で表すと、測定値と期待値の差である n 次の残差ベクトルの成分は

$$v_i = \kappa'_i - f_i(\mathbf{P}), \quad u_i = \kappa''_i - g_i(\mathbf{P}) \tag{16}$$

となり、また、 i 行目のヤコビ行列の成分は

$$A_i = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial \kappa_\infty}, \frac{\partial f_i}{\partial \tau_1}, \frac{\partial f_i}{\partial \Delta \kappa_1}, \frac{\partial f_i}{\partial \beta_1}, \frac{\partial f_i}{\partial \tau_2}, \frac{\partial f_i}{\partial \Delta \kappa_2}, \frac{\partial f_i}{\partial \beta_2}, \frac{\partial f_i}{\partial \sigma_0} \right\} \tag{17}$$

$$C_i = \left\{ \frac{\partial g_i}{\partial \kappa_\infty}, \frac{\partial g_i}{\partial \tau_1}, \frac{\partial g_i}{\partial \Delta \kappa_1}, \frac{\partial g_i}{\partial \beta_1}, \frac{\partial g_i}{\partial \tau_2}, \frac{\partial g_i}{\partial \Delta \kappa_2}, \frac{\partial g_i}{\partial \beta_2}, \frac{\partial g_i}{\partial \sigma_0} \right\} \tag{18}$$

となる (図 2 参照)。従って、解くべき正規方程式は $\tilde{A}A\Delta\mathbf{P} = \tilde{A}\mathbf{v}$, $\tilde{C}C\Delta\mathbf{P} = \tilde{C}\mathbf{u}$ であるが、 $\Delta\mathbf{P}$ が共通なので、合わせて

$$(\tilde{A}A + \tilde{C}C)\Delta\mathbf{P} = \tilde{A}\mathbf{v} + \tilde{C}\mathbf{u} \tag{19}$$

<p>a)</p> $\kappa'(\omega) = \kappa_\infty + \sum_{n=1}^2 \frac{1}{2} \Delta \kappa_n \left[1 - \frac{\sinh \beta_n x_n}{\cosh \beta_n x_n + \cos \frac{\pi}{2} \beta_n} \right] = f(\mathbf{p})$ <p style="text-align: center;">$x_n = \log \omega \tau_n$</p>	$\kappa''(\omega) = \sum_{n=1}^2 \frac{1}{2} \Delta \kappa_n \left[\frac{\sin \frac{\pi}{2} \beta_n}{\cosh \beta_n x_n + \cos \frac{\pi}{2} \beta_n} \right] + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} = g(\mathbf{p})$
<p>b)</p> $v_i = \kappa'_i - f_i(\mathbf{p}) = \kappa'_i - \left[\kappa_\infty + \sum_{n=1}^2 \frac{1}{2} \Delta \kappa_n \left(1 - \frac{\sinh \beta_n x_n}{\cosh \beta_n x_n + \cos \frac{\pi}{2} \beta_n} \right) \right]$	$u_i = \kappa''_i - g_i(\mathbf{p}) = \kappa''_i - \left[\sum_{n=1}^2 \frac{1}{2} \Delta \kappa_n \left(\frac{\sin \frac{\pi}{2} \beta_n}{\cosh \beta_n x_n + \cos \frac{\pi}{2} \beta_n} \right) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega_i} \right]$
<p>c)</p> $A_{11} = \frac{\partial f_i}{\partial \kappa_\infty} = 0$ $A_{12} = \frac{\partial f_i}{\partial \tau_1} = \frac{1}{2} \Delta \kappa_1 \frac{\beta_1}{\tau_1} \frac{\cosh \beta_1 x_{11} (\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1) - \sinh^2 \beta_1 x_{11}}{(\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1)^2}$ $A_{13} = \frac{\partial f_i}{\partial \Delta \kappa_1} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sinh \beta_1 x_{11}}{\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1} \right)$ $A_{14} = \frac{\partial f_i}{\partial \beta_1} = \frac{1}{2} \Delta \kappa_1 \left\{ \frac{x_{11} \sinh \beta_1 x_{11} - \frac{\pi}{2} \sin \frac{\pi}{2} \beta_1}{(\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1)^2} \sinh \beta_1 x_{11} - \frac{x_{11} \cosh \beta_1 x_{11}}{\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1} \right\}$ $A_{18} = \frac{\partial f_i}{\partial \sigma_0} = 0$	$C_{11} = \frac{\partial g_i}{\partial \kappa_\infty} = 0$ $C_{12} = \frac{\partial g_i}{\partial \tau_1} = \frac{1}{2} \Delta \kappa_1 \frac{-\beta_1 \sinh \beta_1 x_{11} \cdot \sin \frac{\pi}{2} \beta_1}{(\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1)^2}$ $C_{13} = \frac{\partial g_i}{\partial \Delta \kappa_1} = \frac{1}{2} \frac{\sin \frac{\pi}{2} \beta_1}{\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1}$ $C_{14} = \frac{\partial g_i}{\partial \beta_1} = \frac{1}{2} \Delta \kappa_1 \left\{ \frac{-x_{11} \sinh \beta_1 x_{11} + \frac{\pi}{2} \sin \frac{\pi}{2} \beta_1}{(\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1)^2} \sin \frac{\pi}{2} \beta_1 + \frac{\frac{\pi}{2} \cos \frac{\pi}{2} \beta_1}{\cosh \beta_1 x_{11} + \cos \frac{\pi}{2} \beta_1} \right\}$ $C_{18} = \frac{\partial g_i}{\partial \sigma_0} = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega_i}$

図 2 コール・コールの円弧則に従う誘電分散が 2 つある場合のモデル。a) モデルの表式。b) κ', κ'' に対する残差ベクトルの成分表示。c) κ', κ'' に対するヤコビ行列の成分表示。A, C ともに 5~7 番目の成分は 2~4 番目の成分と同一形なので省略した。

と置くことができる。このように置くことが、本論文で扱おうとしている2測定値系データ解析での重要な点である。ここでは、 A 、 C がそれぞれ n 行 8 列のヤコビ行列なので、 $\tilde{A}A$ 、 $\tilde{C}C$ は 8 行 8 列の行列となる。これらの行列の和の逆行列を計算すれば

$$\Delta \mathbf{P} = (\tilde{A}A + \tilde{C}C)^{-1} \{ \tilde{A}\mathbf{v} + \tilde{C}\mathbf{u} \} \quad (20)$$

のようにパラメータの修正ベクトル $\Delta \mathbf{P} = \{ \Delta \kappa_{\infty}, \Delta \tau_1, \Delta(\Delta \kappa_1), \Delta \beta_1, \Delta \tau_2, \Delta(\Delta \kappa_2), \Delta \beta_2, \Delta \sigma_0 \}$ を求めることができる。この修正ベクトルを、期待値を計算するために用いたパラメータの初期値 $\mathbf{P}^0 = \{ \kappa_{\infty}^0, \tau_1^0, \Delta \kappa_1^0, \beta_1^0, \tau_2^0, \Delta \kappa_2^0, \beta_2^0, \sigma_0^0 \}$ に加えて、新しいパラメータの組を求め、次の修正ベクトルの組を求める計算を行う。このように、逐次計算を繰り返すことにより、残差の小さな、すなわち測定値により適合するパラメータの組 $\mathbf{P} = \{ \kappa_{\infty}, \tau_1, \Delta \kappa_1, \beta_1, \tau_2, \Delta \kappa_2, \beta_2, \sigma_0 \}$ を見つけだすことができる。

最近では比較的性能の良いパーソナルコンピュータを手軽に使うことができるので、測定値とパラメータの組を用いてヤコビ行列と残差ベクトルを作り、適切な行列演算をすることにより簡単にデータ解析（モデルのパラメータの決定）を行うことができるようになった。

氷におけるデータ解析の例と問題点

実際問題として、氷の誘電測定データを解析した結果を以下に示す。図3は図1で示した氷の誘電測定結果の-10℃における結果の解析結果を示したものである。一般に氷の誘電緩和におけるモデルは、1つの誘電分散と直流電気伝導度で表されるとされる。a)はこの一般に用いられるモデルを使ってデータ解析した結果である。低周波数側の測定点と計算値の一致が良くないことが分かる。これは更に低周波数側に別の分散が存在することから生じた外れと考えられる。図3のb)では、二つの誘電分散と直流伝導度を持つモデルで解析した結果を示した。示

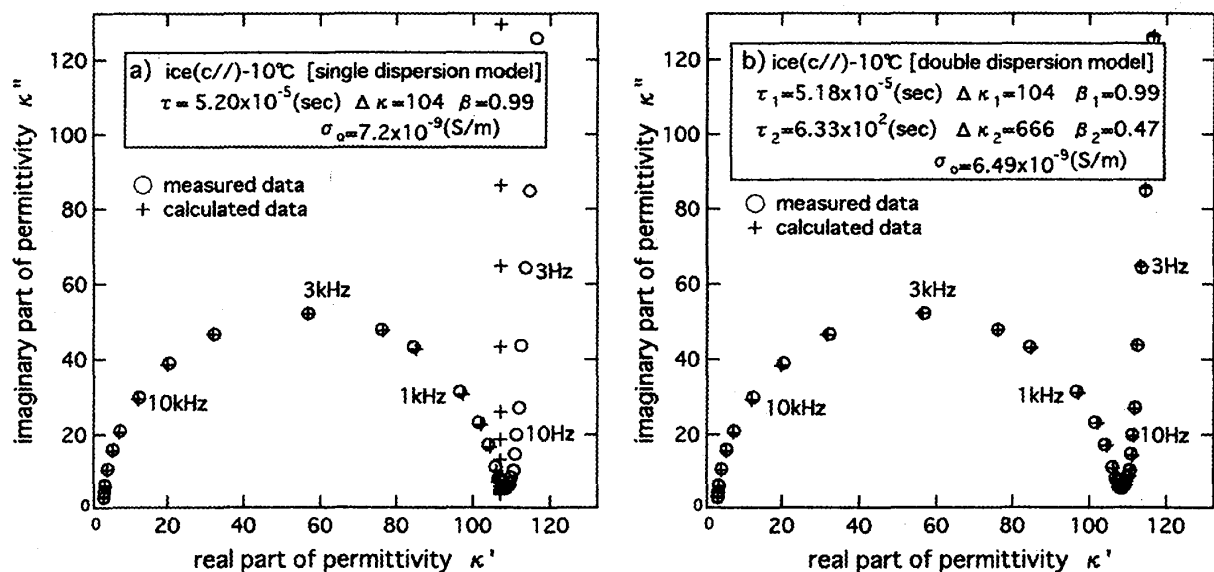


図3 氷の-10℃における測定結果に対するデータ解析結果。a)は一つの誘電分散と直流伝導性を、b)は二つの誘電分散と直流伝導性を仮定したモデルで解析した。○印は測定値を、+印はデータ解析で得られた計算値を示す。

した周波数範囲では測定値と計算結果が比較的良く一致している。更に誘電分散の数を三つに増やしたモデルを用いると、一致は更に良くなる。このことは、 -10°C は氷にとってほぼ融点直下の温度領域になるため、低周波側の測定は困難であるが、低周波側にいくつかの誘電分散の存在が確認されていることと対応している。しかし、これらの低周波側の誘電分散については再現性の問題が指摘されており、それらが氷中を荷電体のプロトンが何らかの制限のもとで移動することにより生ずる空間電荷効果によるのか、プロトンが電極界面に到達した時の界面分極といったものによるのか等については不明な点が多い。図1に示した氷試料の場合、氷本来の誘電分散に対する低周波側の分散の影響は -50°C 付近で一番大きくなるが、それ以下 -90°C にかけて低周波側分散は衰微していく傾向がある。氷本来の誘電分散は図1で示した温度では、データ解析で得られた β の値が1から0.98の範囲に収まり、ほぼデバイ型の単一誘電緩和と考えてよい。

図4は、KOH水溶液から成長させた氷(0.5ppm程度溶存)単結晶の -180°C (90 K)程度以下の温度での誘電測定の結果を示したものである。実は、純粋な氷中のプロトンは、低温においては挙動が緩慢になり、 -150°C (120 K程度)以下では緩和時間が長くなりすぎてほぼ測定が困難となるとされてきた。しかし、KOHのような水酸化アルカリをドーピングすることにより、氷中のプロトンが『活性化』され、低温領域のプロトンの挙動が測定可能となることが近年分かってきた。^{8) - 9)}このKOHドーピング氷を用いることで、比熱測定、誘電測定などにおいて

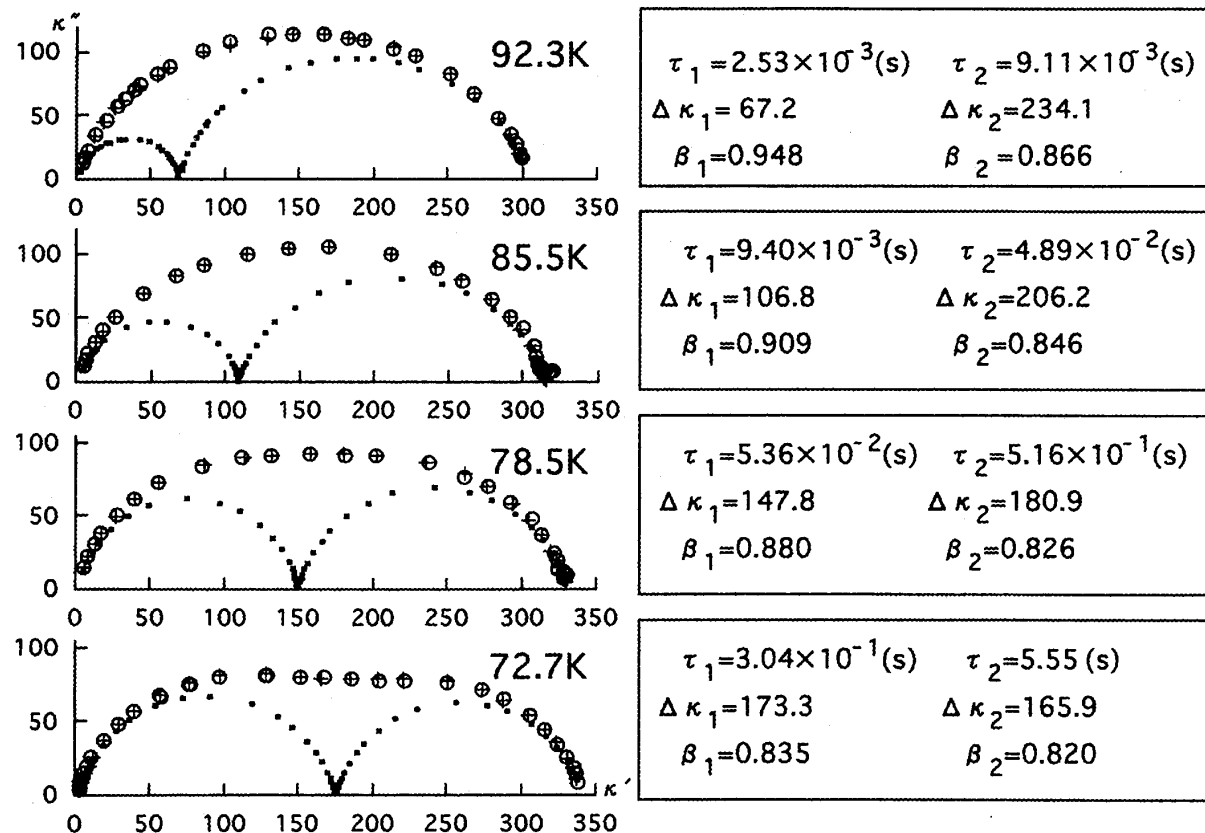


図4 KOHドーピング氷のコール・コール図。相転移温度(72 K)直上の温度依存性を示す。白丸○は測定値、十字線+はデータ解析の結果を表し、黒い点・は各誘電分散を分離して示した。二つの誘電分散の温度変化の様子が分かる。この試料は、KOH水溶液(0.2mol/l)から成長(成長速度2.5cm/day)させた氷単結晶(取り込み濃度0.5ppm)のc板試料である。

氷中のプロトン秩序に関係する 72 K 相転移が観測されたのであるが、なぜ KOH によってプロトンが『活性化』されるのかとか、プロトンの挙動が 72 K 相転移にどのように係わっているのかなどの解明はまだなされていない。しかし、図 4 に示す KOH のような水酸化アルカリをドーピングした氷の誘電測定の結果は、複数の誘電分散を示す傾向があり、このような複数の誘電分散のデータ解析を的確に行うことは、相転移に関与するプロトンの挙動や役割を解明する上で、ひいては氷自体のより深い理解に繋がるものと思われる。

ここで示した氷の測定データは、著者が北海道大学大学院の学生の時、低温科学研究所で測定したものである。また、KOH ドープ氷の結果およびデータ解析の方法については、著者が金沢大学の研究生の時におこなった研究がもとになっている。

文 献

- 1) R.P.Auty and R.H.Cole, "Dielectric properties of ice and solid D₂O", *J.Chem.Phys.* **20**, (1952), pp.1309-1314.
- 2) F.Humbel, F.Jona and P.Scherrer, "Anisotropie der Dielectrizitätskonstante des Eises", *Helv.Phys.Acta*, **26**, (1953), pp.17-32.
- 3) G.P.Johari and S.J.Jones, "The orientation Polarization in Hexagonal ice parallel and perpendicular to the c-axis", *Journal of Glaciology*, **21**, (1978), pp.259-275.
- 4) R.Ruepp, "Electrical Properties of Ice Ih single crystals", in *Physics and Chemistry of ice*, edited by E.Whalley, S.J.Jones and L.W.Gold (Royal Society of Canada, Ottawa, 1973), pp.179-186.
- 5) S.Kawada, "Dielectric Anisotropy in Ice Ih", *J.Phys.Soc.Japan*, **44**, (1978), pp.1881-1886.
- 6) 竹井巖, 前野紀一『氷の低周波誘電測定』低温科学, A **40**, (1981) pp.1-10.
- 7) I.Takei and N.Maeno, "Electric Characteristics of Point Defects in HCl-doped ice", *Journal de Physique*, **48**, (1987), pp.(C1)121-(C1)126.
- 8) Y.Tajima, T.Matuo and H.Suga "Phase transition in KOH-doped hexagonal ice", *Nature*, **299** (1982), pp.810-811.
- 9) S.Kawada, I.Takei and H.Abe, "Development of a New Relaxational Process Having Shortened Relaxation Time and Phase Transition in KOH-doped Ice Single Crystal", *J.Phys.Soc.Japan*, **58**, (1989), pp.54-57.
- 10) P.Debye, "Polar Molecules", Chemical Catalogue Company, New York, (1929).
- 11) K.S.Cole and R.H.Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics", *J.Chem.Phys.*, **9**, (1941), pp.341-351.
- 12) 中川徹, 小柳義男『最小二乗法による実験データ解析』(1982) 東京大学出版会