

## 融点近傍における雪および霜の誘電的性質

竹井 巖\*, 前野 紀一\*\*

Dielectric properties of snow and hoarfrost near the melting temperature

Iwao Takei \*, Norikazu Maeno \*\*

Received October 29, 1999

実験室で測定した融点近傍における雪および霜の誘電的性質について、基本的な誘電パラメータの周波数特性、温度特性の解析結果を示す。ここで試料は保存雪および冷凍庫霜を用い、作成後の密度が400kg/m<sup>3</sup>程度の試料を1~2週間ほど-2℃程度の温度で焼鈍したものを用いた。測定は-15℃から融点までの温度領域において、50Hz~5MHzの周波数範囲でなされた。測定した周波数範囲では、水分子回転による誘電分散とその低周波数側に現れる誘電分散および直流電気伝導性が観察された。水分子回転による誘電分散は、Cole-Coleの円弧則よりはDavidson-Cole型の誘電分散として解析した方がより良好にデータ整理できた。直流電気伝導性は、氷粒子の表面電気伝導性を反映しており、雪および霜のいずれの場合でも-2℃付近でピークとなるような温度特性を示した。

キーワード：雪，霜，誘電測定，誘電分散，表面電気伝導性

Keywords: snow, hoarfrost, dielectric measurement, dielectric dispersion, surface conduction

## 1. はじめに

降雪によって形成された積雪の内部では、構成雪粒子の形状変化・体積変化とともに圧密による積雪の密度変化が起こり、その積雪構造は時々刻々変化している。このような自然積雪について、その内部の変化の様子を誘電的測定手法で検出できるのかどうかを、金沢にある北陸大学薬学キャンパスに冬期間形成される積雪を主な対象として私たちは検討してきた<sup>(1)-(3)</sup>。これまでに得られた結果より、積雪内部で生起されている現象を誘電測定によって検出することは可能であることが示され、現象を積雪を構成する水分子や不純物イオンの原子・分子レベルの挙動に関連づけて論ずることができた。

しかし一方で、自然界の積雪は様々な環境要素の影響を受けて変化しているので、得られた誘電測定の情報をも物理過程とどのように対応付けるかについては、まだ検討の余地がある。こ

\*薬学部  
Faculty of Pharmaceutical Sciences\*\*北海道大学低温科学研究所  
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

の場合に、雪のような多孔質性の氷についての誘電的性質に関する基礎的なデータがあると、上述の問題を解きほぐしていく上で大きな助けとなる。雪の誘電測定についての過去の報告例は、いくつかあり<sup>(4)~(10)</sup>、大変参考になることが多いのではあるが、融点近傍における詳細な測定報告は十分なされていないように思われる。すなわち、積雪の構造変化過程において重要である融点付近の基礎的なデータが、意外にも誘電的研究では十分に報告されておらず、適切に利用できないことが、積雪の構造変化過程についてのより詳しい検討作業に限界をもたらしている。

私たちは、積雪の構造変化過程を誘電的観点から解明する上で重要になると思われる雪試料の融点近傍における誘電的性質（周波数特性と温度特性）について、基礎的データの一端を与えることを目的に測定・解析を進めている。この論文では、位置付けとしては密度 $400\text{kg/m}^3$ 程度の雪（比較的密度の大きなしまり雪またはざらめ雪に相当。多孔質性の氷）の例となる保存雪試料と霜試料について、実験室において誘電測定を実施したので、その結果を報告する。

## 2. 試料と測定

測定に用いた試料は、保存雪と冷凍庫霜を用いた。保存雪は、冬期に金沢の北陸大学薬学キャンパスに積もったしまり雪を冷凍庫（ $-20^\circ\text{C}$ ）に保管していたものを、ふるいでほぐして用いた。雪粒の粒径は直径 $2\text{mm}$ のものが主であった。試料雪を融解した後のpHは5.4であった。もう一種類の試料としての霜は、冷凍庫内の壁面に形成された霜をステンレス製のへらで掻き落としたものを用いた。霜の粒の大きさは最大 $5\text{mm}$ 程度の不定形のものから $1\text{mm}$ 以下のものまで様々であった。試料霜を融解した後のpHは6.4であった。

試料は、試料セル（直径 $100\text{mm}$ 、深さ $20\text{mm}$ の円筒型プラスチック製容器の底に直径 $54\text{mm}$ の主電極とガード電極を備えている）に、ふるいでほぐした保存雪または掻き落とした霜を厚さ $10\text{mm}$ 程度に詰め込み、その上に直径 $98\text{mm}$ の対向電極を載せて、測定用の試料とした。試料セルに詰め込まれた試料の密度は、保存雪試料の場合が $400\text{kg/m}^3$ 、霜試料の場合が $390\text{kg/m}^3$ であった。雪や霜試料は、バラバラにほぐした状態で試料セルに詰め込まれるので、融点近傍では時間とともに結合や形の変化が生じ、誘電測定の結果が変化する。そこで、測定する試料は、 $-2^\circ\text{C}$ 付近の温度で1週間から10日程度アニール（焼鈍）したものを用いた。このようにアニールした試料は、氷粒子間の結合等が発達し、多孔質性の氷になったものと考えた（図1）。

試料セルは、温度制御用ヒーターを巻いた小ぶりのステンレス製の容器（直径 $120\text{mm}$ 高さ $120\text{mm}$ ）に納められ、それはさらに大きなステンレス製容器（直径 $180\text{mm}$ 高さ $200\text{mm}$ ）に納められた。試料セルを組み入れたこの二重構造の試料容器は、冷凍庫（ $-15\pm 1^\circ\text{C}$ ）の中に設置され測定に供された。

測定は実験室において、LCRメーター（日置電機製、3531）で $50\text{Hz}$ から $5\text{MHz}$ の周波数範囲について行った。試料容器の温度コントロールは、温度調節器（シマデン、RS25）を用いて $-15^\circ\text{C}$ から融点近傍までの温度範囲で行い、温度測定は熱電対をセンサーとしてデジタルマルチメーター（ヒューレットパッカード社製、HP3478A）を用いて実施した。試料に接触させた熱電対センサーの出力から評価される試料の温度安定性は $0.01^\circ\text{C}$ 程度であった。試料サイズ

が大きい（直径100mm、厚さ10mm）ので、設定温度を変更した場合に、試料内部での温度の不均一が生じたまま測定することが心配されるが、本実験では設定温度の変更後に2時間の温度保持時間を設けている。各測定装置はGP-IBインターフェイスを介してコンピュータ（NEC、PC9801）に接続され、測定制御およびデータ収集・記録が行われた（図1）。

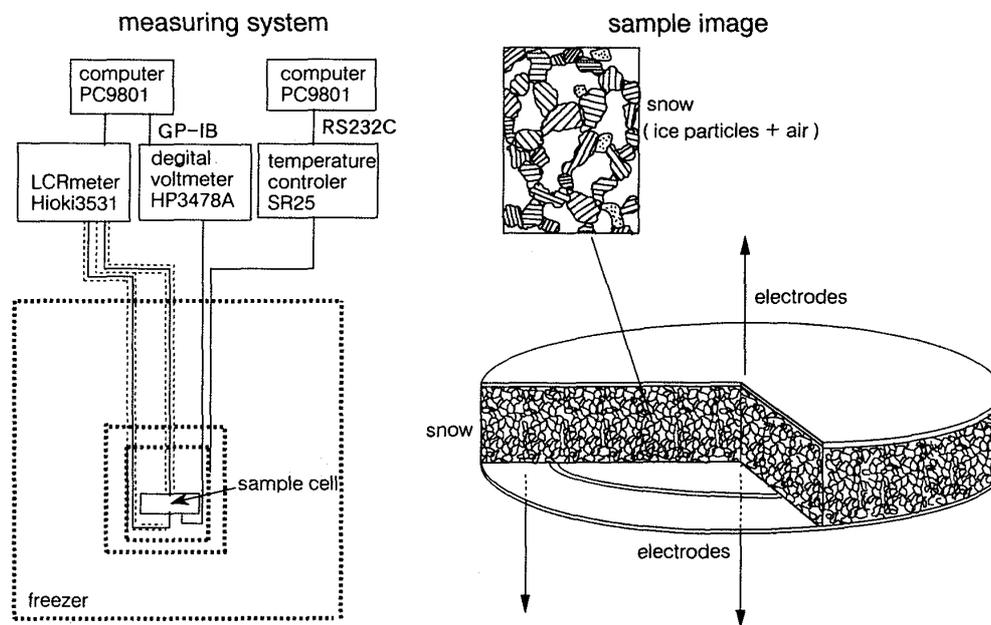


図1 測定システムと試料の様子。測定用試料容器は二重のステンレス容器に試料セルを入れたもので、 $-15^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫の中に設置され、 $0.01^{\circ}\text{C}$ の精度で温度コントロールされた。測定はLCRメータおよびデジボルで行い、GP-IBを介してコンピュータにより制御・記録を行った。試料は、直径100mm、厚さ10mm程度の円盤状で、氷粒子が網目状に結びついた多孔質性の氷になっている。

### 3. 結果

#### 保存雪の結果

保存雪試料（粒径 $\sim 2\text{ mm}$ 、密度 $400\text{ kg/m}^3$ 、融解後のpH5.4）は、試料作成後10日間 $-2^{\circ}\text{C}$ 程度の温度に保持された。この間に誘電容量Cは、低周波数・中間周波数側の値は緩やかに増加し、高周波数側の値は緩やかに減少する傾向があった。誘電損失Dは、低周波数側の値は最初増加し50Hzで20程度のピークを示した後、2日目以降には減少に転じた。中間・高周波数での値も最初に増加し、その後緩やかな減少を示した。試料は、 $-2^{\circ}\text{C}$ の保持の後、昇温・降温過程で各温度について測定され、 $-10^{\circ}\text{C}$ に保存された後、再び昇温・降温過程で各温度にて測定された。

図2は、 $-0.39^{\circ}\text{C}$ における保存雪試料の測定結果をCole-Cole図および誘電パラメータの周波数特性で示したものである。Cole-Cole図では、緩和周波数が30kHz付近の12程度の分散強度を持つ誘電分散（分散1と呼ぶ）と、低周波数側につぶれた円弧の分散成分（分散2）および直流電気伝導性による誘電率の虚数部分 $\kappa''$ の立ち上がりが見られる。誘電率の実数部分 $\kappa'$ や $\kappa''$ 、交流電気伝導度 $\sigma'$ （ $=\epsilon_0\omega\kappa''$ 、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\omega$ は角周波数）の周波数依存性は、30kHz付近で急激な変化（誘電緩和）を示し、氷に比べると幾分高めの周波数領域で水分子回転の誘電分散が起こっている。交流電気伝導度 $\sigma'$ は、高周波数側のみならず低周波数側にも

平坦値（直流電気伝導性によると考えられる）を示す。

データ解析を様々と試みた結果、分散1は、氷などの解析に用いられるCole-Coleの円弧則の式<sup>(1)</sup>よりは、Davidson-Coleの式<sup>(2)</sup>を用いた方がデータ解析（データフィッティング）における一致が良好であった。得られた測定結果は以下のような二つの誘電分散（Davidson-Coleの式（分散1）およびCole-Coleの円弧則の式（分散2））と直流電気伝導性を仮定したモデルで解析することができた。モデル式は

$$\kappa^* = \kappa' - i\kappa'' = \kappa_\infty + \frac{\Delta\kappa_1}{(1+i\omega\tau_1)^{\beta_1}} + \frac{\Delta\kappa_2}{1+(i\omega\tau_2)^{\beta_2}} - i \frac{\sigma_0}{\omega\epsilon_0}$$

で表される。ここで、 $\kappa_\infty$ は高周波誘電率、 $\Delta\kappa_1$ 、 $\tau_1$ および $\beta_1$ は分散1（Davidson-Cole型）の分散強度、緩和時間および $\beta$ 因子で、 $\Delta\kappa_2$ 、 $\tau_2$ および $\beta_2$ は分散2（Cole-Coleの円弧則）の分散強度、緩和時間および $\beta$ 因子である。また、 $\sigma_0$ は直流電気伝導度である。

stored snow sample(-0.39°C, 400kg/m<sup>3</sup>)

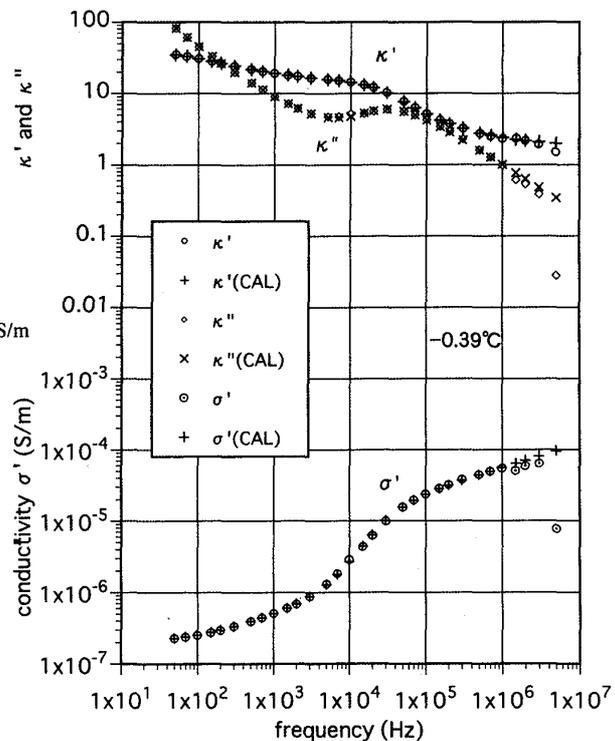
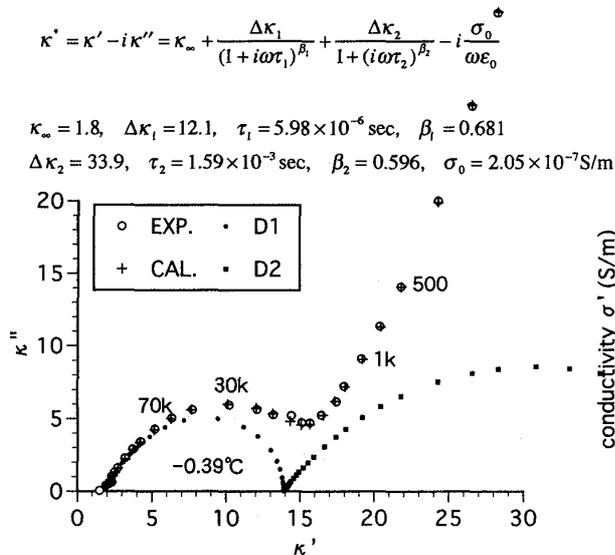


図2 保存雪試料（密度400kg/m<sup>3</sup>、-0.39°C）の誘電測定結果。Cole-Cole図を左側に、誘電率の実数部分 $\kappa'$ 、虚数部分 $\kappa''$ 、交流電気伝導度 $\sigma'$ の周波数依存性の図を右側に示してある。各測定点○◇◎に対して、左上に示したモデル式による解析結果を+、×印でプロットしてある。Cole-Cole図の・印は、解析結果の2つの誘電分散を分離して示したものである。

図2において、測定データ点の記号に対して+や×記号で計算結果を示してある。50Hzから5MHzの周波数範囲での結果に対しては、上述のような簡単なモデルでも十分良好な解析が可能であった。ここでデータ解析の方法は、Gauss-Newton法を応用した最小二乗法を用いた（竹井（1995）<sup>(13)</sup>）。

図3は、保存雪試料の測定結果から上述のモデルを用いて得られた誘電パラメータの温度特

性を示す。分散1の分散強度 $\Delta\kappa_1$ は10程度の値を持ち、低温から温度が上昇するにつれて徐々に減少するが、融点近傍で増加する。分散1は雪試料内部の水分子回転に関係した誘電分散を反映していると考えられるが、氷の100程度の値<sup>(14)-(19)</sup>に比べるとかなり小さい。誘電的性質を雪の構造に関連づけるときに用いられる形数<sup>(4), (17)</sup>が20程度になっているものと考えられる。緩和時間 $\tau_1$ は、温度上昇に伴い減少するが、融点近傍では増加している。低温側での活性化エネルギーは0.19eVであり、氷の場合の0.56eVに比べると小さい。その値 ( $5.98 \times 10^{-6}$ sec,  $-0.39^\circ\text{C}$ ) も氷の場合<sup>(14)-(19)</sup>に予想される $2 \times 10^{-5}$ sec ( $0^\circ\text{C}$ ) に比べるとかなり小さい値となっている。分散1の $\beta$ 因子は、0.68~0.73程度の値を取り、Cole-Cole図における高周波数側の円弧のつづれ具合が大きいことを意味している。

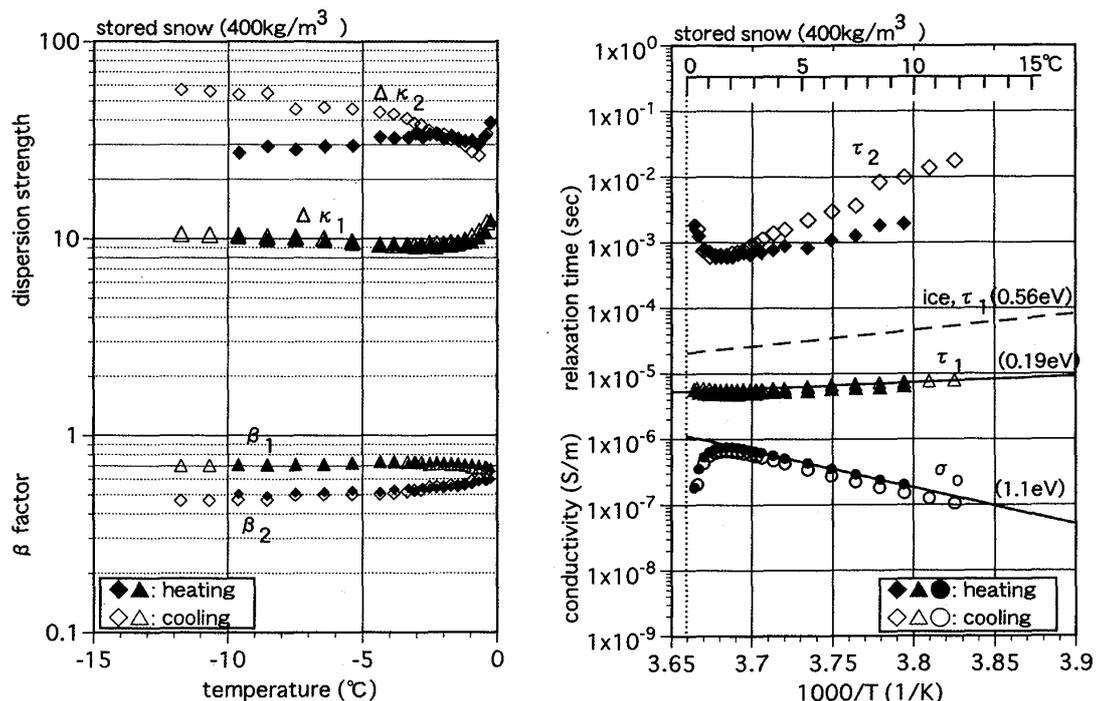


図3 保存雪試料(密度 $400\text{kg/m}^3$ )の誘電パラメータの温度特性。 $\Delta\kappa_1$ ,  $\tau_1$ および $\beta_1$ はそれぞれ水分子回転による誘電分散(分散1)の分散強度, 緩和時間および $\beta$ 因子(Davidson-Cole型)で, $\Delta\kappa_2$ ,  $\tau_2$ および $\beta_2$ は空間電荷降下による誘電分散(分散2)の分散強度, 緩和時間および $\beta$ 因子(Cole-Coleの円弧則)である。 $\sigma_o$ はモデル式(図2)の直流電気伝導度である。緩和時間 $\tau_1$ の上方に示した破線は, 純水の誘電分散の緩和時間の温度特性を示している。

分散2は、この試料の場合、昇温過程と降温過程の結果が、分散強度 $\Delta\kappa_2$ や緩和時間 $\tau_2$ の場合について大きく食い違っている。試料を融点に接近させるため、焼鈍による雪試料の変化があるものと考えられる。しかしその温度特性は、低温から昇温するにつれて減少し、融点近傍で急激に増加していることが特徴的である。分散強度 $\Delta\kappa_2$ や緩和時間 $\tau_2$ の温度特性に比べると、分散2の $\beta$ 因子の温度特性はなだらかである。分散2の $\beta$ 因子は、0.49~0.60程度の値をとる。

保存雪の上記モデルによる直流電気伝導度 $\sigma_o$ の温度特性は、 $-2^\circ\text{C}$ 付近でピークを示す特異なものになっている。すなわち、低温側から温度上昇に伴い増加するが、 $-2^\circ\text{C}$ 付近をピークとして融点に近づくにつれて減少する温度特性を示している。低温側の活性化エネルギーは1 eV程度で、純氷について知られている値( $0 \sim 0.6\text{eV}$ )<sup>(15)-(19)</sup>に比べるとかなり大きく、氷の表面電気伝導について報告されている値<sup>(20)</sup>に近い。

霜試料の結果

霜試料 (粒径~5 mm, 密度390kg/m<sup>3</sup>, 融解後のpH6.4) は, 試料作成後7日間-1.2℃の温度に保持された。この間に誘電容量Cは, 低周波数および中間周波数側の値は増加し, 高周波数側の値は減少する傾向があったが, 3日以降の変化の様子は小さくなった。誘電損失Dは, 保存雪の場合に比べると小さく (0.5程度, 50Hz), 低周波数側の値は最初増加してピークを示した後, 2日目以降には減少に転じた。中間周波数での値は焼鈍期間中ずっと増加したが, 増加の様子は3日目以降には徐々に収まってきた。Cole-Cole図で変化の様子を見ると, 水分子回転による誘電分散の分散強度 $\Delta\kappa_1$ は時間とともに増加し, 緩和時間 $\tau_1$ は減少する傾向が認められた。-1.2℃の保持の後, -10℃に一旦保存された後, 何度か昇温・降温過程で各温度にて測定された。融点近傍に近づける前と後では, 測定結果に試料の焼鈍によると思われる変化がいくらか認められた。ここで示す結果は, あまりその変化の大きくなかった最終段階の測定結果である。

図4は, -0.38℃における測定結果をCole-Cole図および誘電パラメータの周波数特性で示したものである。Cole-Cole図では, 分散強度 $\Delta\kappa_1$ が13程度で緩和周波数が20kHz付近の誘電分散 (分散1) と, 低周波数側につぶれた円弧の分散成分 (分散2) および直流電気伝導性による誘電率の虚数部分 $\kappa''$ の立ち上がりが見られる。誘電率 $\kappa', \kappa''$ と交流電気伝導度 $\sigma'$ の周波数依存性は, 20kHz付近で急激な変化を示し, 氷に比べると幾分高めの周波数領域で水分子回転の誘電分散が起こっている。交流電気伝導度 $\sigma'$ は, 高周波数側のみならず低周波数側にも平坦値を示す。データ解析は保存雪試料の場合と同じモデル式を用いた。

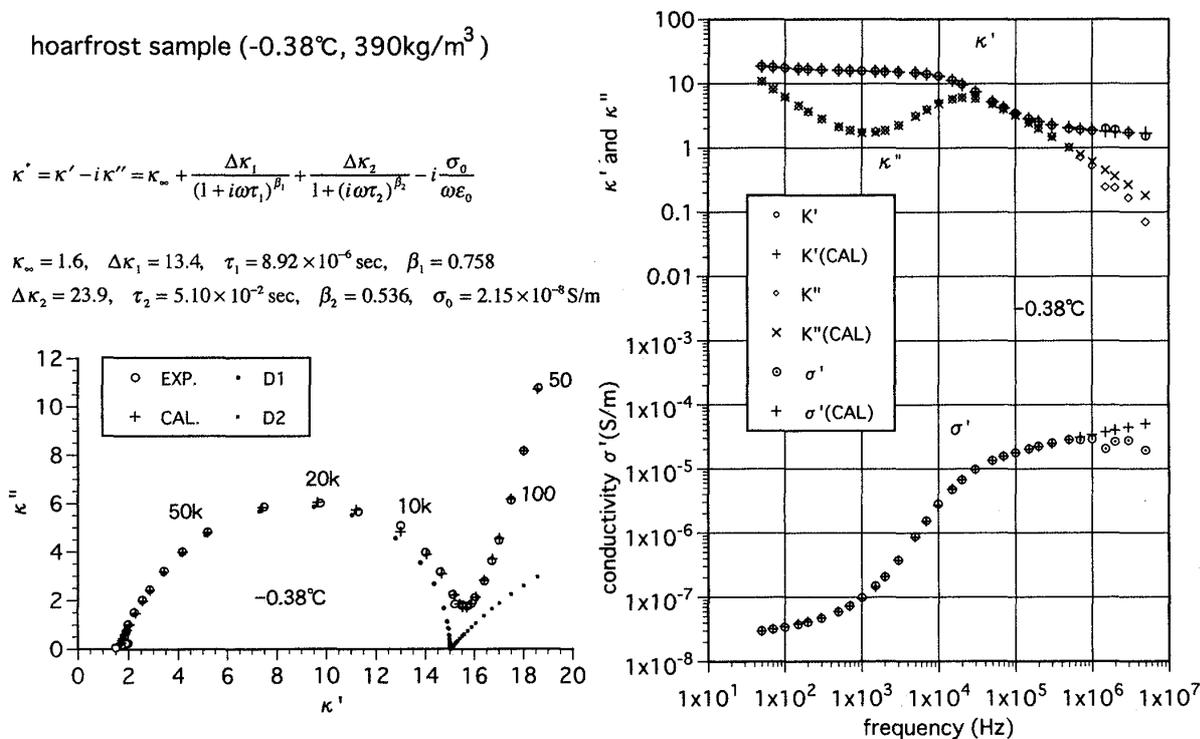


図4 霜試料 (密度390kg/m<sup>3</sup>, -0.38℃) の誘電測定結果。Cole-Cole図を左側に, 誘電率の実数部分 $\kappa'$ , 虚数部分 $\kappa''$ , 交流電気伝導度 $\sigma'$ の周波数依存性の図を右側に示してある。各測定点○◇◎に対して, 左上に示したモデル式による解析結果を+, ×印でプロットしてある。Cole-Cole図の・印は, 解析結果の2つの誘電分散を分離して示したものである。

図5は、霜試料の測定結果から上述のモデルを用いて得られた誘電パラメータの温度特性を示す。分散1の分散強度 $\Delta\kappa_1$ は13程度の値を持ち、低温から融点に向かうにつれて徐々に減少する。緩和時間 $\tau_1$ は温度上昇とともに減少する傾向を示し、活性化エネルギーは0.23eVで、氷の場合の0.56eVに比べると小さい。その値( $8.92 \times 10^{-6}$ sec,  $-0.38^\circ\text{C}$ )は保存雪試料に比べると大きくなるが、氷の場合に予想される $2 \times 10^{-5}$ sec ( $0^\circ\text{C}$ )に比べると小さい値となっている。分散1の $\beta$ 因子は、0.76~0.78程度の値を取り、Cole-Cole図(図4)における高周波数側の円弧のつぶれ具合が、低周波数側の影響が少ない試料であることもあって顕著に観察できる。

分散2の分散強度 $\Delta\kappa_2$ は温度上昇につれて増加し、融点近傍では増加の度合いが大きくなる。一方、緩和時間 $\tau_2$ は、低温から昇温するにつれて減少し、融点近傍で急激に増加していることが特徴的である。分散2の $\beta$ 因子の温度特性は低温の1に近い値から、温度が上昇すると徐々に減少し、融点近傍では急に減少( $\sim 0.51$ )の度合いが大きくなる。

霜試料の解析モデルによる直流電気伝導度 $\sigma_0$ の温度特性は、保存雪試料と同様に $-2^\circ\text{C}$ 付近でピークを示す。ただし霜試料の場合、低温側から $-5^\circ\text{C}$ 付近までは活性化エネルギーが1eV程度で温度変化するが、 $-5^\circ\text{C}$ 付近から上では増加の割合(活性化エネルギー)が幾分増える様子が顕著である。さらに温度が上昇すると、保存雪試料と同様に $-2^\circ\text{C}$ 付近をピークとして融点に近づくにつれて減少する温度特性を示している。

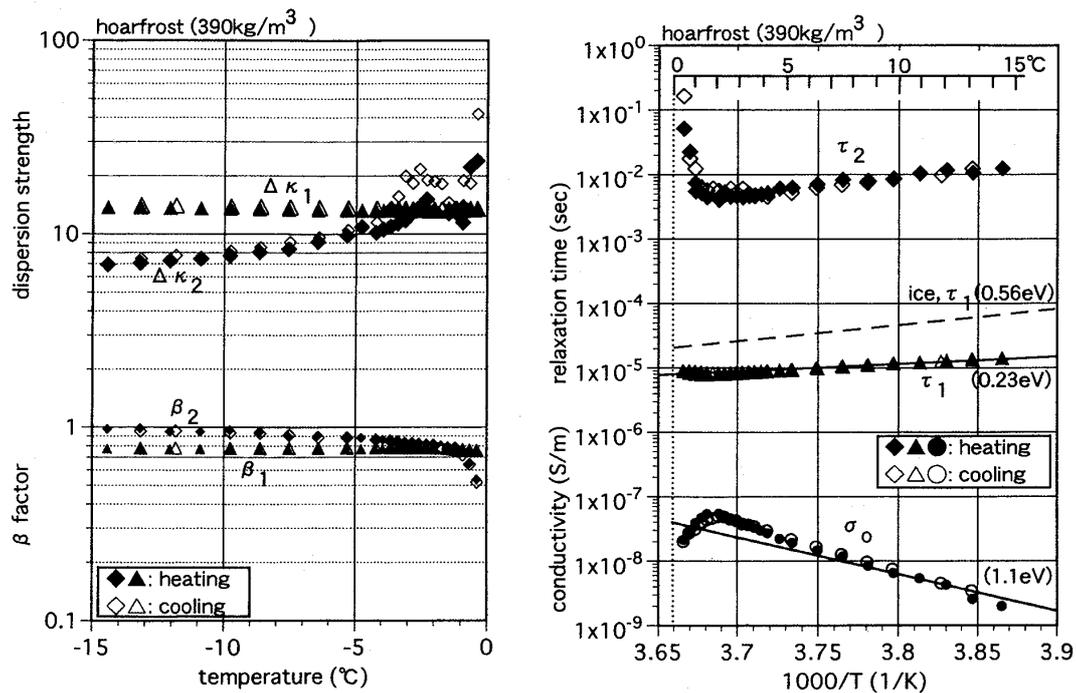


図5 霜試料(密度 $390\text{kg/m}^3$ )の誘電パラメータの温度特性。 $\Delta\kappa_1$ 、 $\tau_1$ および $\beta_1$ はそれぞれ水分子回転による誘電分散(分散1)の分散強度、緩和時間および $\beta$ 因子(Davidson-Cole型)で、 $\Delta\kappa_2$ 、 $\tau_2$ および $\beta_2$ は空間電荷降下による誘電分散(分散2)の分散強度、緩和時間および $\beta$ 因子(Cole-Coleの円弧則)である。 $\sigma_0$ はモデル式(図4)の直流電気伝導度である。緩和時間 $\tau_1$ の上方に示した破線は、純水の誘電分散の緩和時間の温度特性を示している。

## 4. 結果の考察

### 高周波数側電気伝導性と分散1の緩和時間

保存雪の高周波数側電気伝導性（交流電気伝導度  $\sigma'$  の高周波数側平坦値,  $\sigma_{\infty}$ ）は、霜の結果や氷で知られている値に比べると大きめになった。これは保存雪の分散1の緩和時間  $\tau_1$  が、霜や氷の場合に比べて短めになっていることに対応している。高周波数側電気伝導性（ $\sigma_{\infty}$ ）は、試料中の荷電粒子（氷では水分子を形成する水素原子核（プロトン）の電場に応答するもの。点欠陥として扱われることもある）の量とその移動度に比例している（ $\sigma_{\infty}$  = 有効電荷 × 移動度 × 荷電粒子濃度）<sup>(15)-(19), (21)-(23)</sup>。pHの値が霜に比べて小さかった保存雪試料は、さらに不純物イオンをより多く含んでいると考えられ、それは試料内部の点欠陥を増加させ、電場に応答する荷電粒子（プロトン）の濃度が大きくなっていることを意味する。しかしそれ以上に、雪や霜試料の緩和時間  $\tau_1$  が氷に比べて短めであることは、移動度が大きくなっていることを意味する。これは雪や霜試料が試料内部に多くの表面を持っているため、表面付近の水分子（プロトン）が動きやすくなっているものと思われる。このことは、保存雪や霜試料において高周波数側電気伝導性（ $\sigma_{\infty}$ ）や分散1の緩和時間  $\tau_1$  の温度依存性から見積もられる活性化エネルギーが0.2eV程度で、氷で知られている0.56eV程度に比べるとかなり小さな値となっていることからもうかがえる。したがって、雪（および霜）試料の分散1で示される緩和時間  $\tau_1$  や高周波数側電気伝導性（ $\sigma_{\infty}$ ）は、一般の氷中で認められるプロトンの挙動に比べるとかなり移動度の大きな移動機構のもとでの荷電粒子の挙動を観察しているものと考えられる。すなわち、雪のような表面を多く持つ氷粒子の集合体では、氷粒子を構成している水分子の挙動（回転）が、塊としての氷内部の水分子に比べて容易になっていることになる。

### $\beta$ 因子の意味と雪の構造

保存雪と霜の分散1がDavidson-Cole型のモデルによく一致する結果（雪： $\beta_1 \sim 0.70$ 、霜： $\beta_1 \sim 0.77$ ）が得られた。この分散は高周波側に緩和確率過程が分布している物理的意味を持ち、Cole-Cole図においては半円にならず高周波側の円弧がつぶれた非対称の形を示すのが特徴的である。これは、誘電緩和の機構の素過程が高周波数側に偏りを持っていると考えられ、試料内部で荷電粒子の移動の様子（動きやすさ）が不均質になっていることを意味している。Davidson-Cole型の誘電分散は有極性有機分子を溶媒中で誘電測定した場合に、分子量が大きい物質について良く見られ、不均質な電気双極子が存在するような場合によく観察されることが知られている<sup>(2), (24)</sup>。雪試料自体は氷粒子の集合体であり、幾何学的な構成は微視的に見れば、不均一性を持っているので局所的な荷電粒子の挙動が必ずしも均質でないことは容易に想像できる。したがって、雪試料や霜試料に見られる  $\beta$  因子が1の値（Debye型分散）から外れる程度は、試料内部の幾何学的な不均一性を示しているものと考えられる。

上述したように分散の形は、Cole-Cole図に描いた場合に氷のように半円の軌跡を描かず、高周波数側が潰れた非対称のDavidson-Cole型の分散になる傾向があった。この結果はGlen & Paren (1975)<sup>(8)</sup>, Paren & Glen (1978)<sup>(9)</sup>で報告されている雪試料のCole-Cole図に類似しているが、黒岩 (1952)<sup>(4)</sup>や前野 (1975)<sup>(10)</sup>の半円に近い結果とは異なっている。これは用いた試料の氷粒子の配置における均一性の違いが原因と考えられる。従って、雪試料の均一性によっては、必

ずしもDavidson-Cole型の誘電分散としてデータ解析する必要はないであろうし、試料によっては有機物質の誘電的性質の評価によく使われるHavriak-Negami<sup>(25)</sup>の式(Cole-Coleの円弧則とDavidson-Cole型の両方を合わせたような式)を用いた方が良い場合もあると思われる。

## 分散2の意味

分散1より低周波数側に現れる分散2は、荷電粒子が電場に応答して電極付近に移動して行ったとき、電極界面で集積することにより生じる空間電荷効果によって生じるものと考えられる<sup>(21)-(23)</sup>。これは、電極と試料の接触状態や界面近傍の試料の幾何学的形状に大きく影響を受ける現象であり、あまり再現的でないため、その誘電パラメータに意味付けすることは困難である。しかし、物理的な意味では、この分散の高周波数側電気伝導度成分がいわゆる試料内部の直流電気伝導度を示すものと考えられる<sup>(21)-(23)</sup>。一方、上述の解析で用いたモデルにおける直流電気伝導度 $\sigma_0$ は、この場合、電極界面で荷電粒子が放電することによって、測定回路上の直流電気伝導性として計数された量と理解されるので、真の意味での試料内部のプロトン等の直流電気伝導性を意味しているわけではない。従って、試料の本来の意味での直流電気伝導度は分散2の高周波数側電気伝導度成分より求めるべきである。しかし、モデルで用いたCole-Coleの円弧則の現象論的式からその高周波数側極限の電気伝導度を求めることは、 $\beta$ 因子が1ではないために発散を伴い計算から簡単に得ることはできない。もっとも(試料の直流電気伝導度) = (分散2の高周波数側電気伝導度) = (分散強度)  $\times$  (真空の誘電率) / (緩和時間)とにおいて、便宜的に評価することは可能である。この場合も、分散2の緩和時間が $-2^\circ\text{C}$ 付近での極小値をとるので、 $\sigma_0$ と同様に $-2^\circ\text{C}$ 付近でのピークを試料の直流電気伝導性が示すことになる。

上述したように、解析で用いたモデルにおける直流電気伝導度 $\sigma_0$ は、本来の意味での試料内部の直流電気伝導度ではないと考えられるが、電極界面での放電現象(または電荷交換現象)に起因しており、試料の直流電気伝導性に強い相関を持っていることは十分に推定される。すなわち、解析モデルにおける $\sigma_0$ は、空間電荷効果による試料内部の電場降下のため、試料の真の直流電気伝導度よりは小さく見積もることになると思われるが、試料の真の直流電気伝導性の温度特性を十分反映しているはずである。従って、 $\sigma_0$ の温度特性を試料の真の直流電気伝導性の温度特性と同等のものと考えても大きく外れることはない。

ここで、水分子双極子の回転に起因する誘電分散(分散1)の誘電パラメータが $-2^\circ\text{C}$ 付近において特に異常な温度特性を示さないことは注目される。それに対して、低周波側の分散2の誘電パラメータには $-2^\circ\text{C}$ 付近での異常が認められ、また直流電気伝導性 $\sigma_0$ は $-2^\circ\text{C}$ 付近でピークを示し、 $-2^\circ\text{C}$ 付近から融点にかけて測定値が減少するという結果が得られている。これは、低周波数側の分散2の誘電パラメータや直流電気伝導度 $\sigma_0$ の示す奇妙な温度特性は、試料内部を荷電粒子が移動することによってもたらされる直流電気伝導性に限定された現象であることを強く示唆している。

## 直流電気伝導性の温度特性とその意味

比較的不純物を多く含んでいる保存雪(pH5.4)と不純物の少ない冷蔵庫霜(pH6.4)について、測定結果を比べると、大きな違いは直流電気伝導度 $\sigma_0$ の大きさに現れた。すなわち、この

直流電気伝導性は、氷本来のプロトン伝導のみならず不純物イオンの伝導にも起因している可能性を強く示唆している。

融点に達すると試料の融解に伴い直流電気伝導度  $\sigma_0$  の測定値が増加することが確認されているので、融点以下の温度で融点に近付くにつれてこの直流電気伝導性が減少するという奇妙な温度特性が存在することは確かである。

直流電気伝導度  $\sigma_0$  の温度特性から活性化エネルギーを見積もることができる。−5℃付近以下での直流電気伝導性の温度特性は、活性化エネルギーが1 eV程度であることを示している。この値は、氷の内部の直流電気伝導度から知られている活性化エネルギーに比較するとかなり大きく、氷表面を流れる表面電気伝導性の活性化エネルギーの値程度であることがわかる (Maeno & Nishimura (1978))<sup>(20)</sup>。従って、雪のように表面を多量に内部にもつ媒質の誘電測定を行った今回の測定結果について、その直流電気伝導性は、主に氷粒子表面を流れる表面電気伝導性を示しているものとして理解することができる。

保存雪の場合には明確では無いが、霜試料の場合の−5℃付近以上で直流電気伝導性の活性化エネルギーが増加する傾向は、氷の表面電気伝導度について報告された結果（その報告では−6℃以上）<sup>(20)</sup>にも示されており、この付近の温度以上では、氷の表面の状態が融点にかけて特殊な状態に変わり、直流電気伝導性に反映されているものと考えられる。これは疑似液体層<sup>(18), (20), (26)</sup>として議論されることのある融点近傍での表面状態に関係しているとされる。さらにこの論文で見たように、雪や霜試料などのような多孔質性の氷については、−2℃付近にピークが認められるので、その融点直下での直流電気伝導性すなわち表面電気伝導性になんらかの伝導機構上の変化が生じているようである。

雪試料に0℃の水をしみ込ませて凍結させて作成した多結晶氷による測定結果では、−2℃付近の直流電気伝導性のピークは認められなかった (図6。ここでは、比較のために交流電気伝導度の100Hzと1 MHzの値を用い、保存雪、霜、多結晶試料について示している)。この多結晶試料では、表面電気伝導の測定結果<sup>(20)</sup>と同様に、−5℃付近以下の温度では活性化エネルギーは1 eV程度で、−5℃付近以上では融点に近付くにつれて活性化エネルギーは増加し続ける結果が得られている。多結晶氷の直流電気伝導性の温度依存性は、−5℃以下では1 eV程度なので、それは結晶粒界面を流れる内部表面電気伝導性を表していると考えられる。このことは、試料内部に気相-固相境界面 (自由表面) を持つ雪では融点近傍での表面電気伝導性のピークが認められたのに対して、固相-固相境界面 (内部表面) を持つ多結晶氷ではピークは認められなかったことを意味する。したがって、雪や霜試料で認められた直流電気伝導性の−2℃付近でのピークという温度特性をもたらしている原因としては、試料における自由表面の存在が大きな役割を果たしているものと考えられる。すなわち、自由表面は気相と固相の界面であるから、そこでは氷表面の疑似液体層と水蒸気分子の活発な相互作用が行われ、表面電気伝導に強く寄与していると考えられる。

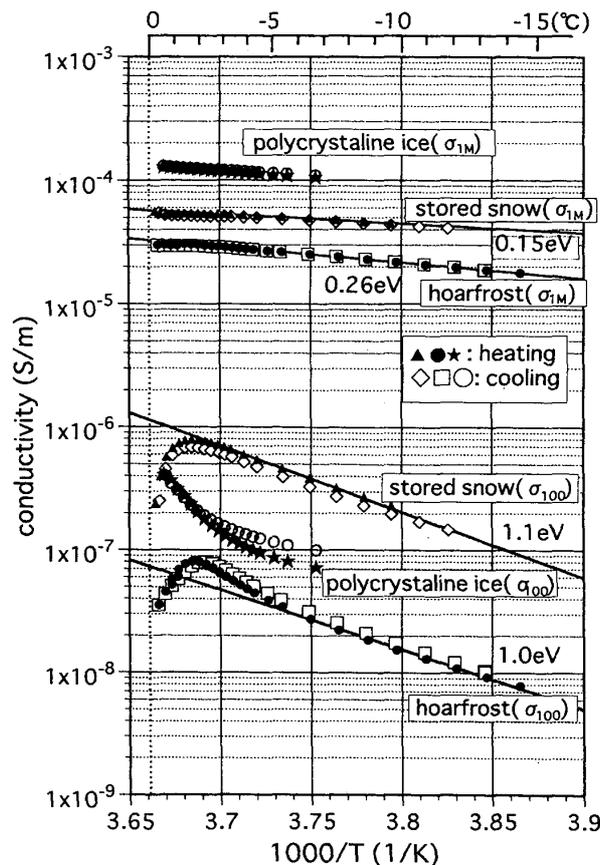


図6 保存雪と霜および多結晶試料の交流電気伝導度（100Hzと1 MHzの値）の温度特性。多結晶試料の厚さは3 mmで、雪に水を浸潤させて作成した。交流電気伝導度の100Hzの値は試料の直流電気伝導性を、1 MHzの値は試料の高周波数側電気伝導性を反映している。保存雪と霜試料の直流電気伝導性は $-2^{\circ}\text{C}$ 付近でピークを示すのに対し、多結晶試料はピークを示さない。

本研究は、積雪の構造変化過程における誘電観測の結果と実験室で得た雪の誘電的性質との関係を明らかにすることを最終的な目的としている。この論文で扱った雪試料は、密度が $400\text{kg/m}^3$ 程度で、自然界における比較的密度の大きなしまり雪またはざらめ雪に相当する。上記研究目的を達成するためには、さらに様々な粒径、密度の雪試料について誘電的性質の基礎データを得ることが必要である。また、この論文で初めて明らかになった雪試料の直流電気伝導性の温度特性における融点付近のピークの存在が、雪の融点付近での構造変化過程にどのように関与しているのかは今後の課題である。

#### 謝 辞

この研究は、北陸大学特別研究助成による研究で、経費の一部を助成された。また、北海道大学低温科学研究所共同研究（採択番号No.99-38）によるサポートを受けている。経費の一部は、文部省科学研究費（基盤B(2)，課題番号10490003）が使われた。記して感謝いたします。

## references

- (1) 竹井巖『平行線路電極を用いた積雪の誘電測定』『雪氷』, 58巻1号, pp.39-42 (1996).
- (2) 竹井巖, 西村寛, 前野紀一『誘電的性質から見た金沢の積雪の地域特性』北陸大学紀要, 第20号, pp.59-68 (1996).
- (3) 竹井巖, 前野紀一『平行線路電極を用いた表面付近の積雪の誘電観測』北陸大学紀要, 第22号, pp.31-41 (1998).
- (4) 黒岩大介『積雪の誘電的性質』低温科学, 8, pp.1-57, (1951).
- (5) Z. Yosida, H. Oura, D. Kuroiwa, T. Fuzioka, K. Kojima and S. Kinoshita "Physical Studies on Deposited Snow. V. Dielectric Properties." Contributions from the Institute of Low Temperature Science, No.14, pp.1-33, (1958).
- (6) D. Kuroiwa "Electrical Properties of Snow" In H. Bader "The Physics and Mechanics of Snow as a Material" Cold Regions Science and Engineering (F.J. Sager, ed.), USA CRREL Monograph II-B, pp.63-79, (1962).
- (7) Charles M. Keeler "Some Physical Properties of Alpine Snow" USA CRREL (Cold Regions Research and Engineering Laboratory), Research Report 271, pp.1-67, (1969).
- (8) J.W. Glen and Paren "The Electrical Properties of Snow and Ice" J. Glaciology, Vol.15, No.73, pp.15-38, (1975).
- (9) J.G. Paren and J.W. Glen "Electrical Behavior of Finely Divided Ice" J. Glaciology, Vol.21, No.85, pp.173-191, (1978).
- (10) Norikazu Maeno "The electrical behaviors of Antarctic ice drilled at Mizuho Station, East Antarctica" Memories of National Institute of Polar Research, Special Issue No.10, pp.77-94, (1978).
- (11) Kenneth S. Cole and Robert H. Cole "Dispersion and Absorption in Dielectrics, I. Alternating Current Characteristics" J. Chem. Phys., 9, pp.341-351, (1941).
- (12) D. W. Davidson and R. H. Cole "Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol" J. Chem. Phys., 19 (12), pp.1484-1490, (1951).
- (13) 竹井巖『氷の誘電分散におけるデータ解析上の問題点』北陸大学紀要, 第19号, pp.31-39, (1995).
- (14) R. P. Auty and R. H. Cole "Dielectric properties of ice and solid D<sub>2</sub>O" J. Chem. Phys., 20, pp.1309-1314, (1952).
- (15) N. H. Fletcher (前野紀一訳)『氷の化学物理』共立出版, (1974).
- (16) D. Eisenberg and W. Kauzmann (関集三, 松尾隆祐訳)『水の構造と物性』みすず書房, (1975).
- (17) 前野紀一, 福田正己編『基礎雪氷学講座 I 雪氷の構造と物性』古今書院, (1986).
- (18) Victor F. Petrenko "Electrical properties of ice" USA CRREL, Special Report 93-20, (1993).
- (19) Victor F. Petrenko and Robert W. Whitworth "Physics of Ice" Oxford University Press, (1999).
- (20) N. Maeno and H. Nishimura "The Electrical Properties of Ice Surfaces" J. Glaciology, Vol.21, No.85, pp.193-205, (1978).
- (21) Iwao Takei and Norikazu Maeno "Dielectric Low-Frequency Dispersion and Crossover Phenomena of HCl-Doped Ice" J. Phys. Chem. B, 101 (32), pp.6234-6236, (1997).
- (22) Iwao Takei and Norikazu Maeno "Dielectric properties of single crystals of HCl-Doped Ice" J. Chem. Phys., 81 (12), Pt. II, pp.6186-6190, (1984).
- (23) I. Takei and N. Maeno "Electric characteristics of point defects in HCl-Doped Ice" J. Phys., 48, pp.C1121-126, (1987).
- (24) 馬場健造, 神吉寛一『液体の誘電緩和 I. 無極性および有極性液体に希薄溶液にした影響』東北大学科学計測研究所報告, 第29巻, 第2・3号, pp.99-119, (1981).
- (25) S. Havriliak and S. Negami "A Complex Plane Analysis of  $\alpha$ -Dispersions in Some Polymer Systems" Journal of Polymer Science: Part C, 14, pp.99-117, (1966).
- (26) Victor F. Petrenko "The Surface of ice" USA CRREL, Special Report 94-22, (1994).