

## 氷の電気物性に関する最近の研究\*

志 尾 弥\*\*

## 1. 天然の氷粒の電気

一般に雲の中に蓄積された電気が放電する時、この現象を雷と呼ぶ。電気が雲の中に蓄積するためには雷雲の中で、何んらかの機構で電気が絶えず発生しなければならない。

この電気分離が活発に行なわれる領域は、零度より冷い層の場合が多い。雷雲の電荷分離機構を解明する為には雷雲中の雪粒を採集し、その電荷を雷雲中で測定すれば一番良いが、技術的に非常に困難である。(孫野, 岩淵によって, SC. Sonde の改良による測定器の試作がここらみられたが、雪粒の固定用のレプリカ液自体が加付電圧の影響を受けるので失敗している。又、これと同じ原理で Latham and Smith (1970) が測定器を開発したが雷雲中で測定しなかった。)

したがってこれまでは地表面に降ってくる雪粒の電荷を測定して雷雲中の電気現象を想定する方法がとられている。この方法によると雪粒の電荷は静かに降る雪は負に荷電し(Magono and Orikasa, 1957)。雲粒付きの烈しく降る雪は正負両符号に荷電していることが観測され、又、統計的には雪全体については負に帯電しているとされている。

この様な降雪帯電現象の原因としては雪粒同志の摩擦(衝突, 接触, 破壊)による場合と、雪粒が生長する段階で、帯電する場合が考えられる。前者の場合としては Simpson and Scrase (1937) が電場の測定より、氷粒が負に帯電し、小さな氷粒(イオン)は正に帯電するとし

た。ところが吉田(1949)は大小の氷粒の摩擦において、大きい氷粒が正に、微氷粒(イオン)は負に帯電するとまったく逆の結果を報告した。又、Magono and Sakurai (1963) は、野外観測で、地上、10cm, 1m, 3mの空中電位の測定から空間電荷分布を Poisson の理論より導き出し、大きい氷粒は正に帯電し、中くらいの氷粒は負に帯電し、さらにイオンは又、正に帯電すると考えた。その結果 Simpson et al. と吉田の結論の相違を手ぎわよくまとめた。又、Scott (1969) は天然の雪を氷の球に衝突させ、氷の球が得る電荷を測定した。これによると、外気温は  $-12^{\circ}\text{C}$  より暖い領域であるが、天然雪の種類により、電荷の符号は異なっている。例えば、星状六花や樹枝状六花は氷球に対して正に、また、塊り状のものは負に帯電している。又、氷球樹に対する天然雪の衝突速度を変えて測定した結果より、天然雪の種類により電荷符号の異なる現象は破壊されやすいかどうかによると主張した。これと類似の実験は、Magono and Takahashi (1963b) が有る。

次に降雪の帯電原因として、後者の場合については、雲粒の生長段階での初期的形態は氷晶である。そこで Magono and Iwabuchi (1971) は室内実験及び野外観測により氷晶の電荷を測定したところ、 $-10^{\circ}\text{C}$  では80% 荷電していなかった。 $-25^{\circ}\text{C}$  では30% 荷電している。又統計として負に荷電した氷晶と正に荷電した氷晶の数の比は6対1である。しかし、いずれの場合においても、定性的データであり、正に帯電している氷晶も僅少なながら、存在している。この現象の理屈ずけとして Magono and Kawamura (1971) が、水滴(20~100 $\mu$ )が凍結する時、凍結した氷粒は負に帯電していることを定性的に、見出したが、Magono and Iwabuchi は氷晶が負に帯電するのは Magono and Kawamura と同じ理屈

\* Recent Studies of Electrical Properties of Ice.

\*\* Hisashi Shio 北海道教育大学 物理学教室  
—1971年10月14日受理, 1972年2月17日改稿受理—

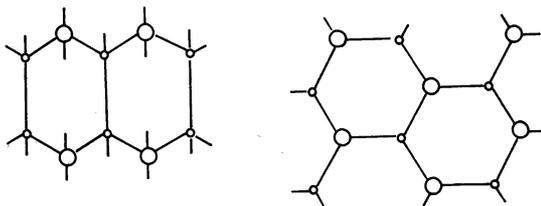
(水が凍結することにより帯電) によるとした。又 Kikuchi (1965) は長時間にわたり雪、氷の隔解現象を研究、雪、氷が隔解する時水滴が正に、微水滴が負に帯電することを見出した。

これらの実験は、大きさの相異、気泡破裂 Splinter の放出という巨視的理屈だけで、非常にきれいに、整理できた。しかし、実験データそのものは定性的なものである。又、氷粒同志を摩擦した時、大きい方の氷粒は正に帯電するという現象自体について、なぜ大きい方が正に帯電するのか、の物理的理論づけは、まだなされていない。巨視的理屈は、微視的基礎の上に成り立っているはずである。例えば、雪粒が破壊される場合、微視的立場で、破壊されやすい型があるはずである。これを解明するためには、雪粒(氷)の構造と、微視的な氷の電荷担体を調べる必要がある。

## 2. 氷の構造

氷は導体か絶縁体かとなると、電気伝導度の値からは、半導体の範囲に入るが、Germanium や、Silicon の様に電荷担体は、自由電子ではない。なぜならば、氷の禁制帯のエネルギー間げきの幅は広く、7.42eV. のエネルギーを必要とするので電子は氷中で、金属や、Germanium の様な半導体をもつ自由電子の様には自由に運動できないからである。しかし、氷の電気伝導度が  $10^{-7} \sim 10^{-11} \Omega/cm$  であるのは、陽子が氷の電気担体(同一の陽子は、同じ一本の水素結合上を移動するか、同じ一個の酸素原子のまわりを廻転するだけの運動であり、自由電子の様に物質中を自由に運動するわけではない)に関与しているからである。(Workmann et al, 1954; Decroly et al. 1957; Krishnan et al, 1966;). したがって、氷は電氣的には陽子半導体と呼ばれている。(Riehl, 1956; Eigen and De Maeyer, 1958;)

気象学の立場では天然の氷粒の凝結適程や電荷分離現



第1図 氷の結晶格子。左…結晶主軸(C軸)に平行な側面の主要ものに  $(1\bar{1}00)$  面と  $(1\bar{1}20)$  面が有るが、図左は  $(1\bar{1}20)$  面を示した。右…結晶主軸に垂直な  $(0001)$  面を示す。

象が氷の電氣的性質に基いているので、天然現象を十分理解するためには、氷の電氣的特性を氷の結晶構造の面から十分に研究する必要がある。

氷はむしろ酸素原子と水素原子から構成されているが、酸素原子の位置についてはX線回折や、後に、中性子分散法により正確な位置が判明している。(Barnes, 1929; Owston, 1958).

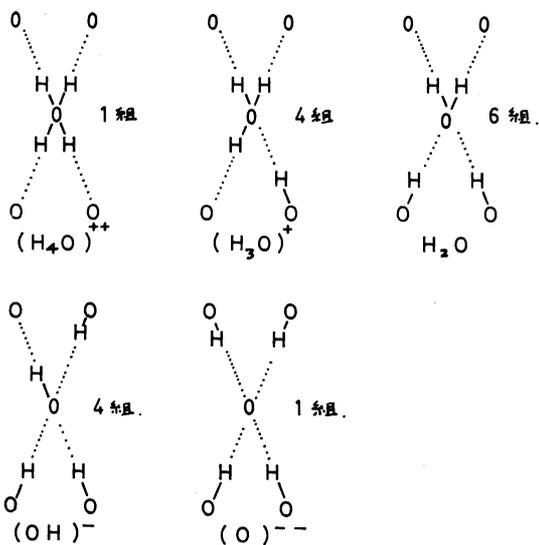
これによると、i) 酸素原子は正四面体の頂点とその中心点に存在している。ii). その間隙距離は2.76Åである。iii). 光軸(C軸)に垂直な面においては、第1図右に示す様に、各々3個の酸素原子が中間平面上に位置する形で、正六角形の網状組織を作っている。iv). 光軸に平行な面においては、2個の酸素原子が中間平面の前に、4個の酸素原子が後方に存在する形でつづれた六角形を形成している。(第1図左)。

Bernal and Fowler(1933) は酸素原子以外に水素原子の位置を含めて、Raman Spectra 及び、Infra red による原子位置の測定で、水蒸気と氷は非常に類似性があり、氷結晶の中でも水分子(分子結晶)が存在していることを見出した。この結果から氷結晶構造は、i). 水素原子は水分子の酸素原子同志を結ぶ線上に存在している(水素結合)。ii). その結合線上に水素原子は1個しか存在しない。iii). 各々の酸素原子は0.99Å離れたところに2個の水素原子を持っている。と言う仮定を満足している。(Bernal and Fowler rule) ことを暗示した。

これとは別に Gordon (1934) は水蒸気の分光学的研究から水蒸気のエントロピーを求め、Giauque and Ashly (1933) が、水蒸気を氷に移す時の潜熱及び比熱の測定から極低温でも氷がエントロピー( $S=0.871$  kcal. mol/ $^{\circ}C$ )を持っていることを測定した。この残余エントロピーの存在は水素が水分子の型をとり水素結合のポテンシャルの低い二つの位置のいずれかを占めればよいという可能性を意味している。

そこでPauling(1935)は Bernal Fowler model を満足させる様な構造でしかも次の条件の様に水素原子の位置を統計的にあつかうことにより残余エントロピーの存在を同時に説明できると主張した。

Pauling の仮定とは、i). 水分子の2個の水素原子はまわりの4個の酸素原子の内の2個に向っている。ii). 各酸素原子を結ぶ線上の水素原子は1個である。iii). 普通の状態では、i). ii). を満足する無数の原子配置の内、特定の1つが圧倒的に安定になることはないというものであった。



第2図 水素結合上に水素原子が1個、存在する時の組合わせ。

したがって、氷は極低温でも水分子の向きが一義的に定まった原子配置をとる必要は無くなり、残余エントロピーが極低温でも存在し得ることになる。

一般にエントロピーは(1)式の様に表示されるが、

$$S = k \cdot \ln W \dots \dots \dots (1)$$

S.....エントロピー

k.....ボルツマン定数

$$(1.38 \times 10^{16} \text{erg} \cdot \text{deg}^{-1})$$

W.....結晶の取り得る原子配置の数

Wの計算方法としては、ii). を満足する原子配置は第2図に示す様に16組の原子配置が可能であるが、この内i). の条件を満足する(水分子)原子配置は $\frac{1}{16} = \frac{3}{8}$ になる。第2、第3の酸素原子についても同様であるから、1molの水中にn個の水分子が存在すると、 $(\frac{3}{8})^n$ となる。又、一組の水素結合には水素の入りうる位置が二カ所ある。1mol中に水分子がn個あるとすると1mol中に水素原子が2n個存在するので1mol中の水素結合の上に水素が入り得る配置は $2^{2n}$ 個になる。したがって原子配置の数Wは

$$W = 2^{2n} (\frac{3}{8})^n = (\frac{3}{2})^n$$

$$S = k \cdot \ln (\frac{3}{2})^n = n \cdot k \cdot \ln (\frac{3}{2}) = R \cdot \ln (\frac{3}{2})$$

$$= 0.806 \text{kcal/mol} \cdot \text{°C} \dots \dots \dots (2)$$

となり Giauque and Ashely の実測値  $S_0 = 0.87 \text{kcal/mol} \cdot \text{°C}$  と一致する。

Panling の仮定は、一つの酸素原子の近くに2個の水

1972年4月

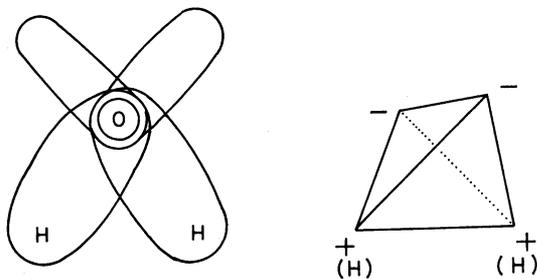
素原子が存在しなければならないが、他に水素原子の配置方法に制約はない。したがって氷結晶中ですべての水分子の双極子モーメントが一定方向を向く必要は無いので結晶は極性を示さない事になり無数に近い原子配列(結晶構造)の異なる氷が存在する事になる。

水素原子の配置が上記の様な無称序が許されるならば、酸素原子の配置の方法も等方性に近い等軸結晶(ダイヤモンド格子)をしている方が自然である。

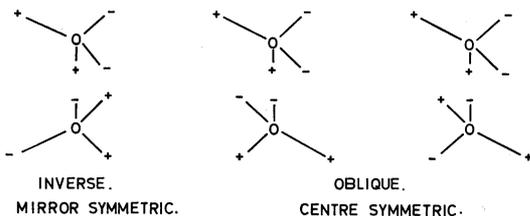
しかし先に述べた様にX線回折によって調べた酸素原子の位置は六方最密格子をしたウルツ鉱型結晶構造をしている。(ダイヤモンド格子、及びウルツ鉱型結晶構造は、それぞれ、正四面体の中心に1個の原子、四つの頂点に4個の原子で構成されている)。

Lisgarten(1957)は、単位格子母数(a, c)の長さ及びc/aを測定した。格子構造が正四面体配置をしている為には $c/a = 1.633$  でなければならないが、彼等によると、高温では $c/a = 1.629$ であり、高温では Pauling の仮定には問題がある事になる。

Bjerrum(1952)は酸素原子の位置がウルツ鉱型結晶構造をしている以上、氷構造が安定になる為には、水素原子も均等な確率で存在する事はできないと考えた。1個の水分子についてみると、酸素原子は水素原子との化学結合に関係ある外殻電子6個の内、2個は2S軌道に入り、残りの2個は2P軌道の一つ、例えば2Pxに入ると



第3図 水分子の電子の軌道、及び、水分子の点電荷モデル。



第4図 静電エネルギーを考えに入れた時の2個の水分子の安定な組合わせ。

考えると、残りの2個は水素原子の電子2個と電子対結合をして、2Py, 2Pzに入り、第3図の様な軌道上を運動するが、巨視的には第3図右の様な正四面体の角に正負の4個の電荷が存在すると考えることができる。1個の水分子の静電的分布を考えに入れた上で2個の水分子の組合せを考えると、6種類の組合せの内第4図の3組が外の組より比較的安定である。したがって六方晶系としての氷結晶の場合光軸方向は格子が鏡面対称をしている必要があり、それで静電エネルギーを考えに入れると水素原子の位置には制約があり、Paulingの様な確率で水素原子の位置は決められない事になる。

3. 氷の電気的特性

i) 格子欠陥

Bernal and Fowler modelの様に1個の酸素原子が2個の水素原子と結合した型で、水分子が氷の格子を形成し、水素結合の上に水素原子が1個だけのっていると仮定すると陽子は水中を容易には運動する事ができない。従って氷は電氣的に完全に近い絶縁体でなければならない。しかし、氷の電気伝導度の測定結果から電気伝導度だけに注目すれば氷は半導体である。又、氷の誘電緩和時間及び、誘電分散の測定結果によって氷が配向分極現象を示す事がわかっている。したがって Bernal and Fowler rule に反した次の様な四種類の点欠陥が氷晶中に存在しなければならない事を Bjerrum は暗示した。

(1) 配向欠陥—1個の水分子を考える時、水素結合の内の一本を中心にして、水分子が回転する事により第5図に示す様に、2個の陽子を持った結合欠陥と陽子が

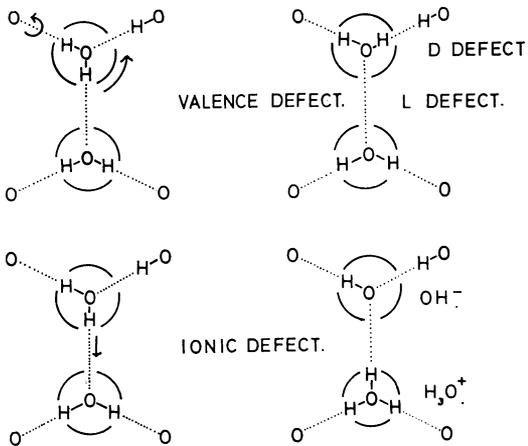
ない結合欠陥が生ずる。回転した水分子自体は電氣的に中性であるが、この回転により電子雲の分布状態が前の分布状態と異なる。この様な欠陥を配向欠陥と呼ぶ。又、配向欠陥は熱拡散現象を示す。

(2) イオン欠陥—水素結合上を1個の陽子が転置する事により、OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> というイオン欠陥が生ずる。又、水素結合上を陽子が移動する時に必要なエネルギーは非常に小さくイオン欠陥の移動に關与するプロトンジャンプはトンネル効果によるので活性化エネルギーは零に近い。

この様な4種類の欠陥が氷中に前もって存在していると仮定すると水中の陽子は比較的小さなエネルギーで氷の格子中で運動する事ができ、氷の半導体的性質の説明がつく。そこで、4種類の欠陥を計画的に多く作る為に種々の不純物を入れ、その濃度変化により欠陥の濃度を変え氷の電気伝導度や誘電分散現象と4種類の欠陥との關係について、多くの研究者により報告されている。例えば Gränicher et al.(1957), (1959), (1965) は実験を基にして詳細な理論を考え出した。この理論によると配向欠陥と、イオン欠陥は完全に独立でお互いに再結合する事はない。これに対して Onsager and Dapis (1962) は強電解質溶液についての Debye-Hückel 理論を模倣し、イオン欠陥は配向欠陥雲に囲まれていてD-欠陥、又は、L-欠陥、あるいは両者により部分的にイオン欠陥が消滅し得ると考えた。又、Zaromb(1956) はイオン欠陥の発生や移動は配向欠陥の発生と関連した方法で行なわれていると主張した。Onsager and Runnels(1963) は氷中の水分子の自己拡散に必要な活性化エネルギーが誘電緩和に必要な活性化エネルギーと同じである (13.5 kcal/mol) ことから水分子の自己拡散は氷の結晶格子の格子間分子 (水分子が格子点に無い) を媒介して行なわれ、したがって、配向欠陥の発生及び移動が格子間分子に關係していると主張した。

ii) 氷の誘電分散

氷は水分子から構成されているが、水分子は分子構造が対称の中心を持たないので永久双極子モーメントを持つ (1.87e. s. u.) が、氷中での双極子の運動が有極性液体の場合に似ている。氷の誘電率と周波数及び温度との關係が有極性液体の Debye(1951) の誘電的緩和現象の双極子理論の結果式によくあてはまる。Debyeの理論においては双極子を同一種類と仮定すると、



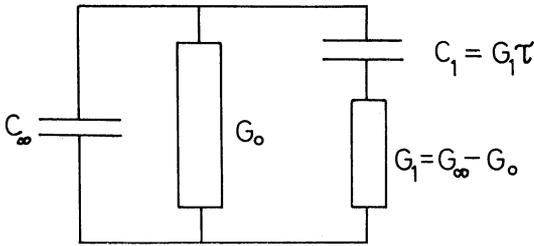
第5図 点格子欠陥の種類。上…配向欠陥。下…イオン欠陥。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \dots\dots\dots (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon'' &= \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

$\epsilon^*$ …複素数誘電率,  $\epsilon'$ …誘電率,  
 $\epsilon''$ …誘電損失,  $\epsilon_\infty$ …高周波誘電率,  
 $\epsilon_0$ …静電誘電率,  $\omega$ …角周波数,  
 $\tau$ …緩和時間

の関係が得られる。この式は有極性液体の誘電率の周波数特性をあらわすもので、球型の極性分子が液体中の粘性抵抗にさからって電場の方向に回転配向すると仮定して導かれたものである。したがって氷のような固体誘電体について導かれたものではない。



第6図 平行コンデンサーに氷をはさんだ時の等価回路。

そこで氷を平行コンデンサーの間にサンドイッチ型にはさんでみると第6図の様な等価回路におきかえることができる。これは結果的には、Debyeの理論式と対応できる。

回路のアドミッタンス( $Y^*$ )は、交流電圧  $V^* = V_0 e^{-i\omega t}$  を平行コンデンサーに加えることにより

$$Y^* = i\omega C^* = i\omega C_\infty + \frac{i\omega C_1}{1 + i\omega C_1 G_1} + \frac{1}{G_0} \dots\dots (3)$$

$C^*$ …平行コンデンサーに氷をはさんだ時の蓄電器の容量

- $C_1$ …吸収電流に寄与する蓄電器の容量
- $C_\infty$ …瞬間的な充電電流に寄与する蓄電器の容量
- $G_1$ …吸収電流に寄与する抵抗
- $G_0$ …定常電流に寄与する直流抵抗

氷が抵抗の大きな絶縁体 ( $10^{-9} \sim 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ ) とすると、第3項は無視できる。したがって

$$\epsilon^* = C^*/C_0 = C_\infty/C_0 + \frac{C_1/C_0}{1 + i\omega\tau} \dots\dots (4)$$

$$[\tau = C_1 \cdot G_1]$$

$$C_0 = C_1 + C_\infty, \quad C_0/C_0 = C_1/C_0 + C_\infty/C_0,$$

$$\epsilon_0 = C_1/C_0 + \epsilon_\infty$$

$$\therefore C_0/C_0 = \epsilon_0 - \epsilon_\infty \dots\dots\dots (5)$$

(4), (5)より

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \dots\dots\dots (6)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \left( \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) - i \left[ \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \dots\dots\dots (7)$$

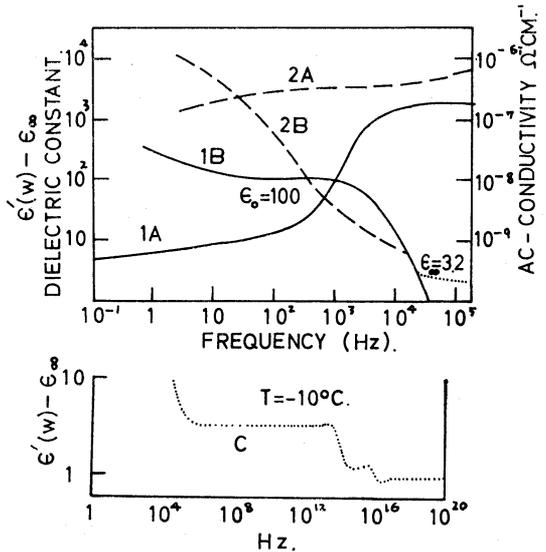
したがって、誘電体の誘電率  $\epsilon'$ 、及び誘電損失と、周波数の関係は、

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon'' &= \frac{\omega \tau (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

となり、Debyeの(2)式と同じになる。 $\omega \rightarrow 0$ の時、 $\epsilon' \rightarrow \epsilon_0$ (直流の場合)。さらに  $\omega \rightarrow \infty$ の時、 $\epsilon' \rightarrow \epsilon_\infty$ で、 $\omega_1 = 1/\tau$ の時、 $\epsilon'$ は急激な変化をし、 $\epsilon''$ は極大値になる(異常分散)。(8)式より  $\omega\tau$  を消去すると、

$$\left\{ \epsilon' - \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right\}^2 + (\epsilon'')^2 = \left\{ \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right\}^2 \dots\dots (9)$$

となり  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  に関する円の方程式となり、中心が  $\epsilon'$  軸上に有り、直径は  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  である、これをグラフにしたものを Cole-Cole 図と呼んでいるが、(2)、(9)式は双極子が単一緩和時間をもつと仮定した場合について導かれた理論式である。



第7図 氷の誘電率、及び、交流電気伝導度。1. 純氷。2. HF氷。A. 電気伝導度。B, C, 誘電率。A, B. …Steinemann(1957)。C, …Lamb et al. (1949)。

したがって、ある誘電体について周波数の関数として求めた  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の値から Cole-Cole 図形をつくった場合、それが半円にならなければ誘電機構の緩和時間は単一でないことになる。

第7図は Steinemann(1957)による純氷の誘電率と周波数の関係を示した実験値である。純氷については周波数が  $10^3 \sim 10^4 \text{sec}^{-1}$  のところに Dedye 分散がみられる。しかし低周波数 ( $10^2 \text{sec}^{-1}$  以下)で、又異常分散が見られる。(Debye 理論式が満足されるにはこの領域で  $\epsilon' - \epsilon_\infty = 100$  (一定) でなければならない)。これは、Debye 分散にあずかった双極子以外の別な分散機構が存在することを意味している。これは多分純氷のなかに含まれている極微量の不純物によるか、または電極分極によるとされているが、まだその正体は十分に解明されていない。この Steinemann 分散(超低周波数分散)は不純物を入れることにより著しくなる。又、低周波数では Debye 分散と Steinemann 分散とは合体する傾向がみられる。

Gross(1968)は誘電率と周波数の関係を三段階に区分した。

(i) 光学周波数の範囲では、高周波誘電率は電子雲や原子核の移動による原子分極や電子分極が原因していて、その値は約 3.2 であり温度の影響を受けない。

(ii) Kilocycle 範囲は Debye 分散の現われる領域で誘電率は (i) の外に分子の回転、つまり配向分極が加わる。又、 $\epsilon''$  の周波数特性曲線で  $\epsilon''$  の極大値を与える周波数の逆数を Debye 緩和時間  $(\frac{1}{\tau})$  と呼ぶ。

氷において、Debye 型の誘電率分散の原因については二つの見解がある。一つは Debye(1929)によるもので、水分子が一定の永久双極子モーメントをもち、かつ結晶の格子点にあると考え、氷に電場を加えることにより氷中の水分子が回転を行なうためだとする考え方であり、もう一つは、Latimer(1949)によるもので、氷格子中の水素結合における陽子が一つの結合から隣りの結合への移動、あるいは、一つの酸素原子から隣りの酸素原子へ移動するためだとする考え方である。Bjerrum(1951)は氷の場合、分子回転の方(前者)は、陽子移動(後者)より約  $10^4$  倍多く起っているので、誘電分極は、分子の回転によると考えた。しかし、下記に示す様に、不純物氷においては、後者が大きく、影響をあたえる場合がある。又 Bjerrum(1951)は、完全な結晶格子によって氷が、形成されていると仮定すると、各分子は最近接の分子四個と、水素結合をつくっているの、水素結合

上に、かならず、一個の水素原子が位置しているので、各分子が他の分子と独立して、回転を行うことは不可能であり、したがって、一個の水分子が回転するためには、全体の水分子の回転が必要になり、莫大に大きなエネルギーが必要で、この様な現象が起きるのは、まず不可能である。そこで氷結晶中に、すでに、配向欠陥が多数存在していると仮定すると、配向欠陥の移動により容易に分子の向きが変わり得ると考えた(配向欠陥を生成するのに必要な活性エネルギー、 $E_{DL}^I = 0.68 \text{eV}$ 、欠陥の場所で水分子の回転をおこすのに必要な活性エネルギー、 $E_{DL}^L = 0.23 \text{eV}$ したがって、分子の回転に必要な全活性エネルギー、 $E_{DL} = 0.91 \text{eV}$ )。

HF 氷について Steinemann(1957)、及び Jaccard(1959)によれば、Debye 緩和時間は、a). 薄い濃度 ( $[\text{HF}] = 10^{-6} \sim 10^{-4} \text{M/l}$ ) では、HF の濃度変化の影響は受けない。b). 中間濃度領域 ( $[\text{HF}] = 4 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2} \text{M/l}$ ) では、濃度の影響を受け、Debye 緩和時間は、

$$1/\tau = A[\text{HF}]^{1/2} \cdot \mu_+ \dots \dots \dots (10)$$

ただし、 $\mu_+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$  の移動度)  $= 2 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  と表わされ、 $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥の影響だけを受け、配向欠陥の影響は受けない。C). 濃い濃度領域 ( $[\text{HF}] > 4 \times 10^{-2} \text{M/l}$ ) 又は  $-54^\circ\text{C}$  より低温では緩和時間は、

$$1/\tau = B[\text{HF}] \mu_L \dots \dots \dots (11)$$

ただし、

$\mu_L$  (L-欠陥の移動度)  $\propto C \cdot \exp(-0.235 \text{eV}/kT)$  となり、濃度、及び L-欠陥の影響を受け、イオン欠陥の影響を受けないことを見出した。

純氷の場合については、Fletcher(1969)が、配向欠陥の濃度がイオン欠陥の濃度より (12) (13) 式で示す様に非常に大きいことを見出した。

配向欠陥

$$\text{濃度 } [L] \cdot [D] = K_V = 25 \times 10^{-3} \exp(-0.57 \text{eV}/kT) \text{M}^2/\text{cm}^6 \dots \dots \dots (12)$$

イオン欠陥

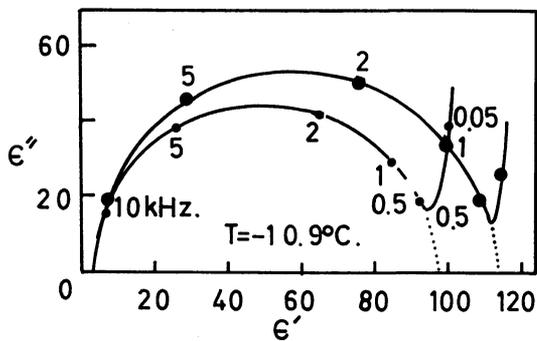
$$\text{濃度 } [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 4 \times 10^{-4} \exp(-0.96 \text{eV}/kT) \text{M}^2/\text{cm}^6 \dots \dots \dots (13)$$

したがって、緩和時間は配向欠陥の影響を著しく受け、

$$1/\tau = 2 A \sqrt{K_V} \cdot \mu_L = 2 \times 10^{15} \exp(-0.575 \text{eV}/kT) \dots \dots \dots (14)$$

L-欠陥濃度 = D-欠陥濃度と仮定の様示されることを見出した。

(iii) 低周波数の範囲(静電場)、においては誘電率は、Steinemann 分散現象(Maxwell 緩和現象)をおこ



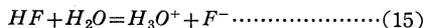
第8図 Cole—Cole図。●—●, 光軸方向の誘電率, 及び, 誘電損失。○—○, 光軸に垂直方向の誘電率, 及び, 誘電損失。(Humbel et al, 1953;)

して、(i) (ii) 以外に空間電荷の存在を暗示している。これは空間電荷が Blocking electrode 現象を起すことによる。又、この現象は高温になるほど著しい。

Humbel(1953) は第8図に示す様に、単結晶氷を用いて結晶面の相異と誘電率の関係を調べた。これによると結晶面の相異が誘電率と誘電損失との関係に相異をもたらす、特に低周波において、その傾向が著しく現われ、光軸方向に電場を加えた場合が垂直に電場を加えた場合より誘電率は大きい。又、低周波範囲で、Steinmann 分散現象を示している。Cole-Cole 図の場合、Debye 分散のみでは点線の様な図になければならない。

Debye 理論での Debye 分散は電荷移動 (空間電荷) を考慮せずに永久双極子をもつ分子の配向分極についてのものであるから不純物を含んだ氷 (HF, NH<sub>3</sub>, CsF, HCl) については現象が複雑になる。

Steinmann (1957) は、氷中に HF を入れると一個の水分子のかわりに HF 分子が、おき換り酸素原子の原子半径 (0.65 Å) とフッ素原子半径 (0.61 Å) がにているので1個の酸素原子の位置に1個のフッ素原子が入り、HF の濃度により下記の様な化学反応をする。

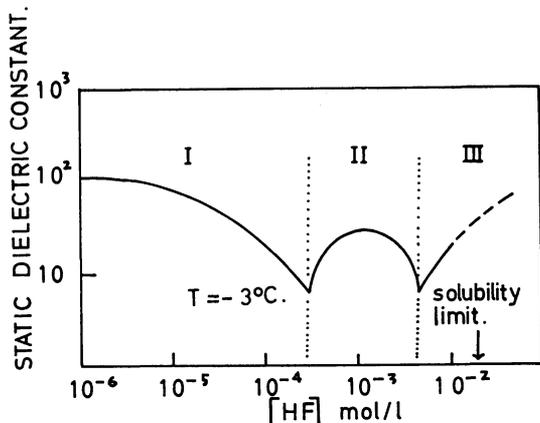


(Ionic defect)



(L-defect)

この様な方法で、氷中に H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 欠陥及び L- 欠陥を作り、この欠陥が誘電率、及び誘電損失にどんな影響をあたえるか、又、この様な欠陥が空間電荷になりえるかどうか、さらに Steinmann 分散の純氷の場合との相異、Blocking electrode との関係を実験的に調べた。これによると現象は厚さに依存し不純物 (L- 欠陥, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 欠



第9図 -3°Cの時のHF濃度と誘電率の関係。I. 配向欠陥の影響による領域。II. イオン欠陥の影響による領域。III. L-欠陥の影響による領域 (Steinmann, 1957)。

陥)が空間電荷となり Blocking electrode をなしていることを暗示した。

また、Gränicher et al や Steinmann (1957) は誘電率と HF の濃度の関係を調べたところ第9図に示す様に三つの領域に分けられることを見出した。後に Jaccard (1959) は下記の様に誘電率と電気伝導率の関係を理論的に導いた。

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{\left( \frac{\sigma_\pm}{e_\pm} - \frac{1}{2} \frac{\sigma_{DL}}{e_{DL}} \right) \cdot \left( \frac{32}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sigma_\pm}{e_\pm} - \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sigma_{DL}}{e_{DL}} \right)}{r_0 \cdot k \cdot T \cdot \left( \frac{32}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sigma_\pm}{e_\pm} + \frac{3\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{\sigma_{DL}}{e_{DL}} \right)^2} \dots\dots\dots(17)$$

$\epsilon_0$ …静電誘電率

$\epsilon_\infty$ …高周波誘電率  $\approx 3.2$

$\sigma_\pm$ …イオン欠陥による電気伝導度

$\sigma_{DL}$ …配向欠陥による電気伝導度

$r_0$ …酸素原子と酸素原子の間の距離 (水素結合上の)

$k$ …ボルツマン定数

$e_\pm$ …イオン欠陥, 1個あたりの電荷

$e_{DL}$ …配向欠陥, 1個あたりの電荷

$T$ …絶対温度

Jaccard (1959) 及び Fletcher (1969) はこの理論式を使って、第9図の三つの領域の説明を次の様にした。

仮りに HF 氷の電荷担体が配向欠陥によって ( $\sigma_{DL} \gg \sigma_\pm$ ) と仮定すると (17) 式は

$$\epsilon_0(DL) \approx \epsilon_\infty + \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{e_{DL}^2}{KT r_0} \approx 100 \dots\dots\dots(18)$$

となり電荷担体がイオン欠陥によっている ( $\sigma_{\pm} \gg \sigma_{DL}$ ) と仮定すると、

$$\epsilon_0(\pm) \approx \epsilon_{\infty} + \frac{3\sqrt{3}}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e_{\pm}^2}{ktr_0} \approx 21 \dots\dots\dots(19)$$

となり  $\sigma_{\pm} \approx 1/2\sigma_{DL}$  の時は

$$\epsilon_0 \approx \epsilon_{\infty} \approx 3 \dots\dots\dots(20)$$

となることから領域Ⅰは配向欠陥によるものであり、領域Ⅱはイオン欠陥によるものであり、領域Ⅲは式(16)よりL-欠陥によるものであると結論した。

iii) 電気伝導度

氷に電圧を加えると、氷を流れる電流密度  $\mathbf{i}$  は

$$\mathbf{i} = \sigma_0 \cdot \mathbf{E} + \frac{dD}{dt} = [\sigma_0 + \mathbf{i} \cdot \boldsymbol{\omega} \cdot \epsilon^*(\boldsymbol{\omega})] \mathbf{E} \dots\dots\dots(21)$$

$\sigma_0$ .....直流電気伝導度

$\mathbf{E} = \mathbf{E} \cdot e^{i\boldsymbol{\omega}t}$ .....交流電場

$D = \epsilon \mathbf{E}$ .....電気電束

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{MKS}$ .....真空中の誘電率

で表わされる。したがって氷の電気伝導度の実測値  $\sigma_1$  は

$$\sigma_1 = \sigma_0 + \epsilon_0 \cdot \epsilon''(\boldsymbol{\omega}) \boldsymbol{\omega} \dots\dots\dots(22)$$

となる。Steinmann (1957) は純氷の電気伝導度が周波数  $10^3 \text{c/s}$  を境にして大きく変れることを測定した(第7図)。周波数による電気伝導度の変化は電荷担体の変化を意味するが、電荷担体は先に論じた様に氷の場合イオン欠陥と配向欠陥である。周波数の変化により、この両者の負担のしかたに変化をきたし、その結果、電気伝導度が変わると考えるのが自然である。

仮りに、イオン欠陥だけが電荷担体であるとすれば、例えば  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥の通過した水素結合は分極化し、同じ水素結合上を次の  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥が通過するのをさまたげる。分極化した水素結合上をD-欠陥が通過することにより、この水素結合の分極化は消え最初と同じ状態にもどる。するとふたたび、次の  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥が同じ水素結合上を通過することができるわけで、イオン欠陥と配向欠陥の二種類の欠陥の存在により、交流電気伝導度が生じ、それぞれの密度により電気伝導度が変動する(Jaccard, 1965)。したがって配向欠陥とイオン欠陥が同数だけ氷中に存在していない場合、電場の周波数により、氷の電気伝導度は異った値を示すことになる。

直流電気伝導度( $\sigma_0$ )について、Jaccard(1959) は理論的に

$$\sigma_0^{-1} = A \cdot \sigma_{\pm}^{-1} + B \cdot \sigma_{DL}^{-1} \dots\dots\dots(23)$$

$$\left. \begin{aligned} A &= \left( \frac{e_{\pm}}{e} \right)^2 \left( 1 + \frac{10}{27} \cdot \frac{e_{DL}}{e} \right)^{-1} \\ B &= \frac{128}{27} \left( \frac{e_{DL}}{e} \right)^2 \left( 1 + \frac{10}{27} \cdot \frac{e_{DL}}{e} \right)^{-1} \end{aligned} \right\} \dots\dots(24)$$

$e_{DL}$ .....配向欠陥の電荷

$e_{\pm}$ .....イオン欠陥の電荷

$e = e_{\pm} + e_{DL}$ .....1個の陽子の電荷

となり、緩和時間( $\tau$ )は

$$\tau = \frac{1}{r_0 k T} \left( \frac{32}{3\sqrt{3}} \frac{\sigma_{\pm}}{e_{\pm}^2} + \frac{3\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{\sigma_{DL}}{e_{DL}^2} \right)^{-1} \dots\dots(25)$$

と書きえることを見出した。 $\sigma_0$ はイオン欠陥に支配され(純氷のイオン欠陥の濃度は配向欠陥のそれよりも  $10^5$  倍少ない。したがって、少ない方のイオン欠陥によって影響を受ける)。また、緩和時間は配向欠陥に支配される(Chan et al 1965) ので純氷の場合(23)(25)式より

$$\sigma_{\pm} \ll \sigma_{DL} \dots\dots\dots(26)$$

の条件が満足されなければならない。したがって(23)式は

$$\sigma_0 \approx \frac{4\sigma_{DL} \cdot \sigma_{\pm}}{\sigma_{DL} + \gamma_{\pm}} \approx 4\sigma_{\pm} \dots\dots\dots(27)$$

( $e_{\pm} \approx e_{DL} \approx e/2$  とする。Jaccard(1964)

は  $e_{\pm} = 0.45e$ ,  $e_{DL} = 0.55e$  としている)。

となる。

高周波電気伝導度については点欠陥の移動はほとんど考えられないので、二組の点欠陥の間の相互作用は重要にはならない。したがって高周波電気伝導度  $\sigma_{\infty}$  は、(26)式より

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{DL} + \sigma_{\pm} \approx \sigma_{DL} \dots\dots\dots(28)$$

となる。したがって(27)式より純氷の静電電気伝導度を測定すればイオン欠陥による電気伝導度を知ることができる。又、同様に(28)式より、純氷の高周波電気伝導度を測定することにより配向欠陥による電気伝導度を知ることができる。又、それぞれの電気伝導度が温度に依存しているので、電気伝導度と温度との関係からイオン欠陥、及び配向欠陥の活性エネルギー、及び移動度を求めることができる。

イオン欠陥に関する活性化エネルギー

イオン欠陥の活性化エネルギー ( $E_{\pm}$ ) は、 $\sigma_0 \sim T^{-1}$  の関係から求まる。しかし、このエネルギーはイオン欠陥 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) を生成するのに必要なエネルギー ( $E_{\pm}^f$ ) の半分と、イオン欠陥の移動(拡散)に必要なエネルギー ( $E_{\pm}^m$ ) の和である。したがって、

第1表 直流電気伝導度及び活性化エネルギー(-10°C)

著者	直流電気伝導度	活性化エネルギー (イオン欠陥)
Bradley(1957)	$1.4 \times 10^{-9} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.53eV
Jaccard(1959)	$\sim 10^{-9}$	0.60
Heinmets and Blum(1963)	$1.6 \times 10^{-9}$	1.05
Gränicher(1963)		$1.2 \pm 0.1$ $0.96 \pm 0.13$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} E_{\pm}^f + E_{\pm}^t = 0.48 \pm 0.07 \text{eV} \dots\dots\dots (29)$$

となる (Jaccard, 1959). Eigen et al, (1958) によると,  $\text{H}_3\text{O}^+$  の移動度は  $7.5 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  で, (半導体:  $\text{TiO}_2$  の自由電子の移動度が,  $7 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ). 非常に大きい. これは, 陽子が結合線上を移動する機構が, トンネル効果によっていることにも原因がある. したがって  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥の拡散がトンネル効果によるとすると拡散に必要な活性化エネルギー ( $E_{\pm}^t$ ) は

$$E_{\pm}^t = 0 \dots\dots\dots (30)$$

と言える. したがって (29) 式より

$$E_{\pm}^f = 0.96 \pm 0.14 \text{eV} \dots\dots\dots (31)$$

となる (Gränicher, 1963). しかし, イオン欠陥の活性化エネルギーは第1表に示す様に研究者によりかなり大きな相違がある.

Jaccard(1959) はこれらの相違は, 測定温度範囲が, 例えば, Bradley(1957) の様に狭い場合に, 算出した活性化エネルギーは, 大きな誤差を含むと主張している.

**配向欠陥に関する活性化エネルギー**

配向欠陥についての活性化エネルギー ( $E_{DL}$ ) の求め方は, 誘電緩和時間( $\tau$ )が, 活性化エネルギーと.  $\tau = \tau_0 \exp [E_{DL}/RT]$ . の様な関係が成立するので,  $(\ln \cdot \tau \sim T^{-1})$  図の勾配より求めることができる. これによると配向欠陥の活性化エネルギー ( $E$ )

$$E_{DL} = \frac{1}{2} E_{DL}^f + E_{DL}^t = 0.575 \pm 0.03 \text{eV} \dots\dots\dots (32)$$

となる. (Gränicher et al. 1957). しかし, 配向欠陥の場合, イオン欠陥の様に拡散のためのエネルギーは零でない. したがって, 純氷を使用した誘電緩和時間のみでは, 配向欠陥の生成に必要なエネルギー ( $E_{DL}^f$ ) と, 拡散

に必要なエネルギー ( $E_{DL}^t$ ) とを, それぞれ分けて知ることができない.

(配向欠陥の拡散は, 1個の水分子の四本の水素結合の一本を軸として, 陽子が回転移動することによっておこなわれる. 熱拡散現象).

そこで,  $E_{DL}^f$  と  $E_{DL}^t$  をそれぞれ知る方法は下記の様にする.

まず, 配向欠陥の  $E_{DL}^t$  を求めると, 結果的に  $E_{DL}^f$  も求まる. 純氷の場合, L-欠陥, 及びD-欠陥は, 2個の水分子から一組の点欠陥が発生する. したがって, 氷中でL-欠陥, 及びD-欠陥を生成するのに必要なエネルギーは, それぞれ等しいことになる. (不純物氷については, 化学的性質により異なる).

先に述べた様に,  $\sigma_{\infty}$  は配向欠陥が電荷担体である. 又, 氷中に HF が含まれると, その濃度により氷中に,  $\text{H}_3\text{O}^+$  欠陥, 又は, L-欠陥が多量に生成される. そこで, HF 氷の  $\sigma_{\infty}$  を測定することにより, 電荷担体としてのL-欠陥の性質を調べることができる.

Jaccard(1956) は HF 氷の  $\sigma_{\infty}$  を  $-54^\circ\text{C}$  で測定したところ, [HF] と  $\sigma_{\infty}$  の間に,

$$\sigma_{\infty}(\text{HF}) = 1.6 \times 10^{-24} [\text{HF}] \text{U/m} \dots\dots\dots (33)$$

の関係を見出した.

上記の理由から (32) 式は,  $\sigma_{\infty} \propto [\text{L-欠陥}]$  となる. したがって,  $\sigma_{\infty} \sim T^{-1}$  の関係を HF 氷について, 低温領域で調べることにより,  $\sigma_{\infty} \sim T^{-1}$  図の勾配から HF 氷からの L-欠陥の活性化エネルギーを求めることができる.

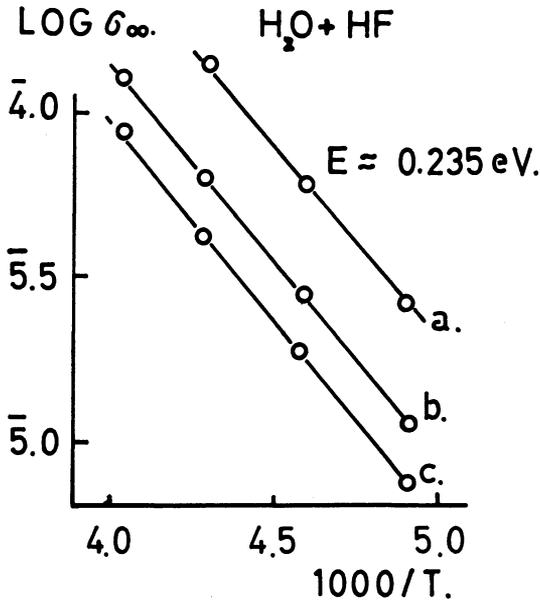
第10図は, Jaccard(1959) による  $\sigma_{\infty} \sim T^{-1}$  の実測値である. ところが L-欠陥と HF 分子の間の結合エネルギーは非常に小さい ( $E_B(10^{-2} \text{eV})$ ) したがって, HF 分子より簡単に L-欠陥を遊離させることができる.

(HF 氷より L-欠陥を遊離されるのに必要なエネルギーは零に近いと考えることができる). 以上の理由により  $\sigma_{\infty} \sim T^{-1}$  より求められた活性化エネルギー ( $E$ ) はすべて, L-欠陥の拡散に必要なエネルギー ( $E_L^t$ ) と解釈できる. したがって,

$$E = E_L^t = E_{LD}^t (\text{純氷}) 0.235 \pm 0.01 \text{eV} \dots\dots\dots (34)$$

となる. したがって, 純氷から L-欠陥, D-欠陥を生成するのに必要なエネルギー ( $E_{DL}^f$ ) は, (32), (34) より

第2表 純氷の特性



第10図 HF 氷の高周波電気伝導度と温度の関係。  
a.  $1.2 \times 10^{-6}M$  b.  $6 \times 10^{-6}M$  c.  $4 \times 10^{-6}M$  (Jaccard, 1959).

$$E_{DL}^f = 0.68 \pm 0.04 eV \dots \dots \dots (35)$$

となる。

点欠陥の移動度については、温度に対する静電伝導度  $\sigma_0$ 、及び高周波電気伝導度  $\sigma_\infty$  の変化より求める。第2表にその値を示したが、研究者により値が異なっている。

iv) 氷の熱電能

Takahashi (1965) (1966) は、純氷の熱電能 (Q) が  $-10^\circ C$  を境にして逆転する現象を半理論的に確かめるために、先に説明した Steinemann(1957) の実験結果を利用して、HF の濃度  $10^{-1}M/l$  及び  $10^{-3}M/l$  溶液を凍結させることにより L- 欠陥及び  $H_3O^+$  欠陥の含んだ氷を作り、それぞれの熱電能を測定した。その結果によると L- 欠陥氷では熱電能が室温に関係なく負に、 $H_3O^+$  氷では正の値を示した。この結果より、純氷が  $-10^\circ C$  より低温領域で、正に帯電するのは、 $H_3O^+$  欠陥が電荷担体になっているからであり、純氷が  $-10^\circ C$  より高温領域では L- 欠陥が電荷担体になっているので負に帯電するのだと説明した。

これより先に Jaccard(1956) (1963) は、不純物氷について、電荷担体が配向欠陥、及びイオン欠陥からなっていると考え、下記の様に熱電能 (Q) を理論的に求め

i) 点欠陥の移動度

	$H_3O^+$	$OH^-$
イオン欠陥	$1 \sim 5 \times 10^{-1} cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$ Eigen et al(1958)	$\leq 5 \times 10^{-2} cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$ Eigen et al(1958)
	$2 \times 10^{-2}$ Levi et al(1963)	$1 \times 10^{-1}$ Levi et al(1963)
	$8 \times 10^{-2}$ Eigen et al(1964)	
配向欠陥	D-defect	L- 欠陥
		$2.3 \times 10^{-5} cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$ Jaccard(1959) ( $-54^\circ C$ )
		$1.8 \times 10^{-4}$ Levi et al(1963) ( $-17^\circ C$ )
		$2 \times 10^{-4}$ Gränicher(1963) ( $-10^\circ C$ )

ii) 点欠陥の移動度の比率

	$\mu_+/\mu_-$
イオン欠陥	$10 \sim 10^2$ Eigen et al(1958)
	$1 \sim 5$ Levi et al(1963)
	$7$ Levi et al(1966)
配向欠陥	$\mu_D/\mu_L$
	$10^{-1}$ Levi et al(1961)
	$\ll 1$ Gränicher(1963)
	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-1}$ Levi et al(1966)

iii) 点欠陥の濃度

イオン欠陥	$n^+ = n^- = 1.8 \times 10^{16} \sim 9 \times 10^{16} \cdot m^{-3}$ Eigen et al(1958) ( $-10^\circ C$ )
配向欠陥	$n_D^D = n_L^L = 7 \times 10^{21} \cdot m^{-3}$ Gränicher(1963) ( $-10^\circ C$ )

た。

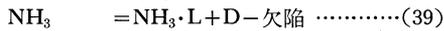
$$Q = \frac{dV}{dT} = - \frac{G}{eT} \left( 27 \frac{n_+ (E_+^f + E_+^t) - \Phi^\pm \cdot n_- (E_-^f + E_-^t)}{(n + \Phi^\pm \cdot n_-)} + 32 \frac{n_D (E_D^f + E_D^t) - \Phi^{DL} \cdot n_L \cdot (E_L^f + E_L^t)}{(n_D + \Phi^{DL} \cdot n_L)} \right) \dots (36)$$

ただし  $\Phi^\pm = D_-/D_+ = U_-/U_+$ ,  $1/G = 27(e^\pm/e) + 32(e^{DL}/e)$

$$\Phi^{DL} = D_L/D_D = U_L/U_D \dots\dots\dots(37)$$

- $n_+, n_-, n_D, n_L \dots\dots H_3O^+$  欠陥,  $OH^-$  欠陥, D-欠陥, L-欠陥の密度
- $\mu_+, \mu_-, \mu_D, \mu_L \dots\dots H_3O^+$  欠陥,  $OH^-$  欠陥, D-欠陥, L-欠陥の移動度
- $D_+, D_-, D_D, D_L \dots\dots H_3O^+$  欠陥,  $OH^-$  欠陥, D-欠陥, L-欠陥の拡散係数

Bryant and Fletcher(1965) は, Jaccard の理論が正しいかどうかを実験により立証するために (15), (16) 式, 及び (38), (39) 式に基づいて



HF 氷中には  $H_3O^+$  欠陥, 及び, L-欠陥を, 又,  $NH_3$  氷中には  $OH^-$  欠陥, 及び, D-欠陥を氷中に多量に発生させた. 氷の結晶格子中の酸素原子の原子半径が, フッ素, 及び, 窒素原子の半径に似ている ( $O \dots 0.65\text{\AA}$ ,  $F \dots 0.61\text{\AA}$ ,  $N \dots 0.62\text{\AA}$ ). したがって, 氷の結晶格子の酸素の位置にそれぞれの原子が置き変わることができる. 又, 酸素原子の拡散係数は  $1.6 \times 10^{-11} \sim 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  であるが, HF,  $F^-$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  の拡散係数は  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  以下で, 点欠陥のそれよりはるかに小さいので, 酸素原子同様, 四種類の分子やイオンは氷の結晶格子中で静止に近い状態になっていると考えることができる.

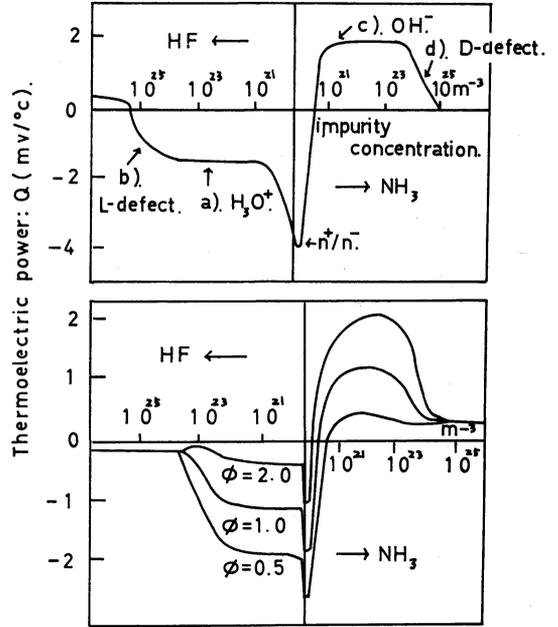
第11図. 上, は, Bryant and Flecter の実験値である. 第11図. 下, は, Jaccard の理論式に第2表, 第3表の値を代入したものである. この二つのグラフを比較すると, 傾向としては一致が見られるが, 理論式の場合はグラフの中心部分の山が狭く, 二つの翼の部分も狭いのは, 実験の場合, 不純物が均等に分布せず, 結晶境界に多く蓄積し, 氷結晶格子の中に不純物全体が組入れられていないので, 実際には水溶液の濃度より薄い濃度実験をしているものと考え, その結果実験値の方の横の広がりのできたのであろうと, Bryant and Flecher は考えている.

a) 純水の場合  $\Phi^\pm = 10^{-1} \sim 10^{-2} \approx 0$ ,  $E_\pm^f = 0$ , であるから,

$$Q = -\frac{27G}{2eT} E_+^f \dots\dots\dots(40)$$

となる.

純水については結果的に電荷担体をイオン欠陥のみと



第11図 熱電能と $NH_3$ , 及び, HF の濃度との関係. 上図実験値. 下図理論値 (Bryant et al, 1959)

第3表  $NH_3$ , HF を含んだ氷の特性 ( $-10^\circ\text{C}$ )

イオン化解離定数	
HF	$\dots\dots K_F = 6 \times 10^{16} \cdot m^{-3} \quad **$
$NH_4OH$	$\dots\dots K_{NH_4} = 3 \times 10^{14} \cdot m^{-3}$
イオン化活性エネルギー	
HF	$\dots\dots E_F = 0.64eV \quad *, **$
$NH_4OH$	$\dots\dots E_{NH_4} = 0.74eV \quad ***$
配向欠陥解離のための活性エネルギー	
HF(L-欠陥)	$\dots\dots E_L = 0 \quad **$
$NH_4OH$ (D-欠陥)	$\dots\dots E_D = 0.3eV \quad ***$
$NH_4OH$ からのD-欠陥解離定数	
$K_D$	$= 10^{22} \cdot m^{-3} \quad ***$

\*Steinemann(1957)

\*\*Jaccard(1959)

\*\*\*Levi and Lubart(1961)

仮定した Latham and Mason(1961)の理論  $Q = \frac{dV}{dT} =$

$$-\frac{E_\pm^f}{2eT} \text{に似ている.}$$

b) 次に HF の濃度を増加させる ( $[HF] = 10^{20} \sim 10^{24} m^{-3}$ ) と,  $H_3O^+$  欠陥は, 次のように表わされる. Jacc-

ard, 1959).

$$\begin{aligned}
 [H_3O^+] = & N_A(4 \times 10^{-4} \exp(-0.96eV/kT) \\
 & + 2.42 \times 10^{-3} \exp(-0.65eV/kT) \\
 & \cdot [HF])^{1/2} \dots\dots\dots(41)
 \end{aligned}$$

ただし  $N_A$ ……アボガドロ数

(41)式で、純氷の場合は右辺第一項のみとなる。HF 氷の場合は純氷中の水分子から  $H_3O^+$  を形成するのに必要な生成エネルギー ( $E_{\pm}^f = 0.96eV$ ., Gränicher, 1963) よりも HF 氷中の水分子と HF より  $H_3O^+$  を形成するのに必要な生成エネルギー ( $0.65eV$ ., Steinemann, 1957) の方が小さいので、HF 濃度増加によって、右辺第二項が大きくなり純氷の場合より多量の  $H_3O^+$  欠陥を氷中に生成することになる。

純氷の場合は  $H_3O^+$  欠陥と  $OH^-$  欠陥が等量、生成されたが、HF 濃度が、増加するにしたがって  $H_3O^+$  欠陥と  $OH^-$  欠陥の濃度釣合がくずれ  $n_+/n_+ \rightarrow 0$  となる。  
 (氷中の HF の濃度に比例して、 $H_3O^+$  欠陥を形成するのに必要なエネルギーが、 $0.96eV \rightarrow 0.65eV$  へ移行するので、 $H_3O^+$  欠陥が生成されやすくなると解釈できる)。熱電能 (Q) は、

$$Q = -\frac{G}{eT} \left\{ 27 \cdot E_+^f - 32(E_L^f + E_L^t) \right\} \dots\dots\dots(42)$$

となり純氷の時の値より小さくなる。

c) HF 濃度が  $10^{24}m^{-3}$  以上の場合 (16)

式より、L-欠陥が生成され、Q は L-欠陥の影響を受ける。したがって

$$Q = \frac{G}{eT} \left\{ 32(E_L^f + E_L^t) \right\} \dots\dots\dots(43)$$

となり、熱電能は正の傾向を示す。

同様に、 $NH_3$  を氷中に加えると、

d) 濃度の薄い場合は

$$Q = 27 \frac{G}{eT} \cdot E_-^f \dots\dots\dots(44)$$

となり熱電能は正になる。

[ d) 領域よりさらに薄い領域にQの極小値が有るのは  $n_+/n_-$  の変化の影響である].

e)  $NH_3$  濃度が  $10^{22}m^{-3}$  より濃くなると

QはD-欠陥の影響を受け始め、

$$Q = \frac{G}{eT} \left\{ 27 \cdot E_-^f - 32(E_D^f + E_D^t) \right\} \dots\dots\dots(45)$$

となり、熱電能は、d) の場合より小さくなる。以上からわかる様に、実験結果は、Jaccard の理論で定性的に説明がつく。特に理論式に、 $\Phi_{DL} = 1.5$  を代入すると二者の間に定量的一致が見られる。この結果から Bryant

et al は、逆に  $\Phi_{DL} = \mu_L/\mu_D = 1.5$  より配向欠陥の移動度を求めた。

純氷についての理論式としては、Latham and Mason (1961) が配向欠陥を考えに入れずに、半導体の電荷担体になっている自由電子についての拡散現象の理論式を応用して、自由電子の代りに、 $H_3O^+$  欠陥を電荷担体として、次の様な理論式を導びいた。

氷中に  $H_3O$  欠陥の濃度勾配が存在する時、拡散電流とこれにより作られる電場による伝導電流が氷中に発生する。これが平衡状態になる場合は、

$$D_+ \cdot e_+ \cdot \frac{dn}{dx} = n \cdot \mu_+ \cdot e_+ \cdot \frac{dv}{dx} \dots\dots\dots(46)$$

(拡散電流=伝導電流)

となり、ここで

$$\begin{aligned}
 D_+ \dots\dots H_3O^+ \text{ 欠陥の拡散係数} \\
 \mu_+ \dots\dots H_3O^+ \text{ 欠陥の移動度} \\
 e_+ \dots\dots H_3O^+ \text{ 欠陥の電荷} \\
 \mu_+/D_+ = e_f/kT \dots\dots\dots(47)
 \end{aligned}$$

$$n^2 = a \exp(-E_{\pm}^f/kT) \dots\dots\dots(48)$$

(質量作用の法則)  
(46), (47), (48) より

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dx} &= \frac{E_{\pm}^f}{2kT^2} \cdot \frac{dT}{dx} \\
 \frac{E_+^f}{2eT} \cdot \frac{dT}{dx} &= -\frac{dv}{dx} = \frac{4\pi\sigma}{k} \\
 \therefore \sigma &= \frac{k \cdot E_+^f}{8\pi e} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \dots\dots\dots(49)
 \end{aligned}$$

$\sigma$  = 接触面の界面電荷密度  
 $T = 270^\circ K$  の場合

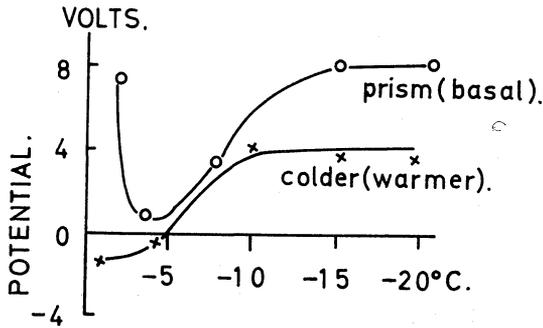
$$\sigma = 5.9 \times 10^{-5} \frac{dT}{dx} \text{ となり}$$

$OH^-$  欠陥の影響を考えに入れると、

$$\sigma = 4.95 \times 10^{-5} \frac{dT}{dx} \cdot e \cdot s \cdot u \cdot /cm^2 \dots\dots\dots(50)$$

の様な理論式を求め、又、'実験的には、傾むいた氷板上で氷のブロックを滑り落とすことにより、二つの接触面に温度差を作り、氷のブロックの荷電量を測定した。これによると理論式に近い傾向が見られた。しかし、Shio and Magono(1966), (1968), (1969)は、純氷の場合、同じ結晶面同志では長時間摩擦すると荷電現象が逆転することを見出し、又、 $-5^\circ C$  より温暖領域では摩擦の初期段階で、 $-5^\circ C$  より寒冷領域と荷電符号が反対

であることを見出した(第12図)。さらに単結晶氷と多結晶氷を摩擦すると、帯電現象は温度傾度理論では説明できなく、多結晶氷が、たえず正に帯電した。また、結晶面に相違が有るもの同士を摩擦する時、側面氷が基底面氷に対して正に帯電することを見出した。この場合、第12図に示す様に  $-5^{\circ}\text{C}$  で電位差は消滅するが、その温度の前後領域では同符号の帯電をし、同じ結晶面同士の摩擦の様な逆転現象は見られなかった。これらの



第12図 摩擦電気，○—○，結晶面が異なる氷面どうしの摩擦電気，×—×，結晶面が同じ氷面どうしの摩擦電気。(孫野，志尾1968：1969)

一連の実験結果から、純氷において Latham and Mason や、結果的に純氷では配向欠陥の影響が消えてしまう Jaccard の理論とは別に、Shio and Magono の実験結果は、摩擦電気において、純氷においても、イオン欠陥以外に配向欠陥が、電荷担体として非常に重要な役割をしていることを暗示している。また、Takahashi(1969)は、氷表面を摩擦すると、摩擦面に転位が増加することを見出した。又、摩擦によって氷の表面電位が同時に変化するので、この二者を関連づけ、転位が、負の電荷担体である、と提案した。しかしこれは、氷の電荷担体はイオン欠陥と配向欠陥であるとする理論面から立証されている定説に対する飛躍的提案であり、この提案には理屈は少しもしめされていない。転位が電荷担体であるかどうかは、物質の結晶構造により異なるわけで、例えば、正負同数のイオンから構成されている立方晶系に属する閃亜鉛鉱型結晶については、イオン対が切れる場合にかぎって、任意の原子面に正の刃状転位が入ると、余分の原子面の端は負のイオンを持ち、同様、正の刃状転位は負の電荷をもつことはすでに知られているが、氷は閃亜鉛鉱型結晶ではなく、六方晶系に属するウルツ鉱型結晶である。したがって高橋が提唱している転位の帯電

機構に対する今後の研究が氷の電気物性における新しい課題となるであろう。

これとは別に Glew(1969)は、氷の転位が移動する時、転位の移動した軌跡に、配向欠陥が形成されたり、又えもって存在していたイオン欠陥が消滅することが有けると理論的に暗示した。

#### 4. あとがき

氷の電気現象については、微視的分野においてもまだ未知の点が多い。現在のところ、氷の電荷担体は、イオン欠陥と、配向欠陥であると考えられている。雷雲中の水粒の帯電現象についても、これらの二種の点欠陥によって説明されなければならない。雷雲の帯電現象は、一方では大規模な野外観測により統計的にデータを処理しながら、一方では室内実験により、氷粒帯電についての微視的研究をすることにより解明するであろう。

前者のみで雷雲帯電機構を解明しようとすると、地域の違いで異なる結論を出しかねない。又、後者のみの研究では条件がそろいすぎ、天然の広大な現象に室内実験結果を即座に当てはめられない。

最後にこの解説の投稿を勧めて下さった、気象研究所、三崎方郎博士、また内外の数多くの論文をお貸し下さった北大理学部、孫理長治教授、御多忙の中、御助言を載いた北大低温科学所、吉田順五教授に感謝いたします。又、網野ヒロ子さんには原稿の整理につき色々お手伝いをいただきました。記して謝意を表わします。

#### 文 献

1. Barnes, W.J., 1929: The crystal structure of ice between  $0^{\circ}\text{C}$  and  $-183^{\circ}\text{C}$ , Proc. Roy. Soc. Lond., A, 125, 670—693.
2. Bernal, J. D. and R.H. Fowler., 1933: A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions, J. Chem. Phys., 1, 515—548.
3. Bjerrum, N., 1951: Structure and properties of ice, Dan, Mat. Eys. Medd., 27, 1. 3—56.
4. ———, 1952: Structure and properties of ice, Science, N.Y., 115, 385—390.
5. Bryant, G. W. and N. H. Fletcher., 1965: Thermoelectric power of ice containing HF or  $\text{NH}_3$ . Phil. Mag., 12, 165—176.
6. Bradley, R.S., 1957: The electrical conductivity of ice. Trans. Farady Soc., 53, 685—691.
7. Chan, R.K., D.W. Davidson and E. Whalley., 1965: Effect of pressure on the dielectric properties of Ice I. J. Chem. Phys., 43, 2376—2383.

8. Debye, P., 1929: Polare molekeln, Reinhold Pub. Co., 中村輝太郎, 佐藤一, 共訳., 1952: 有極性分子, 白水社.
9. Decroly, J.C., H. Granicher and C. Jaccard., 1957: Caractère de la conductivité électrique de la glace, *Helv. Phys. Acta.*, 30, 465-467.
10. Eigen, M. and L. DeMaeyer., 1958: Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A, 247, 505-533.
11. Giauque, W.F. and M.F. Ashley., 1933: Free energy of formation and entropy of water. *Phys. Roy.*, 43, 81-82.
12. Glen, J. W., 1968: The effect of hydrogen disorder on dislocation movement and plastic deformation of ice. *Phys. Kondens. Materie.*, 7, 43-51.
13. Gordon, A.R., 1934: The calculation of thermodynamic quantities from spectroscopic data for polyatomic molecules, the free energy, entropy and heat capacity of steam, *J. Chem. Phys.*, 2, 65-73.
14. Gränicher, H., C. Jaccard., P. Scherrer., and A. Steinemann., 1957: Dielectric relaxation and electrical conductivity of ice crystals. *Disc. Faraday Soc.*, 23, 50-62.
15. Gränicher, H., 1963: Properties and lattice imperfections of ice crystals and the behaviour of  $H_2O$ -HF solid solutions. *Phys. Kondens. Materie*, I, 1-12.
16. Gross, G.W., 1968: Some effect of trace inorganics on the Ice/Water system, *Advances in chemistry.*, 73, 27-97.
17. Heinmets, F. and R. Blum., 1963: Conductivity measurements on pure ice, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1141-1146. Humbel, F., F. Jona and P. Scherrer., 1953: Anisotropie der dielektrizitätskonstante des eises, *Helv. Phys. Acta.*, 26, 17-32.
18. Jaccard, C., 1959: Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace, *Helv. Phys. Acta.*, 32, 89-128.
19. Jaccard, C., 1963: Thermoelectric effects in ice crystals, *Phys. Kondens. Materie.*, 2, 142-151.
20. ———, 1964: Thermodynamics of irreversible processes applied to ice, *Phys. Kondens. Materie.*, 3, 99-118.
21. ———, 1965: Mechanism of the electrical conductivity in ice, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 125, 390-400.
22. Kikuchi, K. and C. Magono., 1965: On the positive electrification of snowcrystals in the process of their melting (II). *J. Meteor. Soc. Japan.*, II, 43, 331-342.
23. Kikuchi, K., 1965: On the positive electrification of snow crystals in the process of their melting. (III), *J. Meteor. Soc. Japan.*, II, 43, 343-350.
24. ———, 1965: On the positive electrification of snow crystals in the process of their melting. (VI), *J. Meteor. Soc. Japan.*, II, 43, 350-358.
25. Krishnan, P.N., I. Young and R.E. Salomon., 1966: A hydrogen electrode in ice, *Phys. Chem.*, 70, 1595-1599.
26. Lamb, J. and A. Turney., 1949: The dielectric properties of ice at 1.25cm wavelength, *Proc. Phys. Soc.*, B, 62, 272-273.
27. Latham, J. and B.J. Mason., 1961. a: Electric charge transfer associated with temperature gradients in ice, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A, 260, 523-536.
28. Latimer, W.M., 1949: The dielectric constants of hydrogen substances, *Chem. Rev.*, 44, 59-67.
29. Levi, L. and L. Lubart., 1961: Electrical conductivity of ice doped with  $NH_4OH$ ? *J. Chim. Phys.*, 58, 863-868.
30. Levi, L., O. Milman and E. Suraski., 1963: Electrical conductivity and dissociation constants in ice doped with HF and  $NH_3$  in different ratios, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2064-2075.
31. Levi, L. 1966: Electrical properties of ice doped with different electrolytes, *Physics of Snow and Ice.*, I, 159-172.
32. Lisgarte, N.D. and M. Blackman., 1956: The cubic form of ice, *Nature, Lond.*, 178, 39.
33. MacDonald, J.R., 1955: Note on theories of time-varying space-charge polarization, *J. Chem. Phys.*, 23, 2308-2309.
34. Magono, C. and T. Iwabuche., 1970: Laboratory experiment on the electrification of ice crystals, *Archiv für Geophysik Meteorologie und Bioklimatologie*, To be published.
35. Magono, C. and T. Kawanura., 1971: On the electrification of rapidly freezing water droplets at temperatures near homogeneous nucleation temperature, *J. Meteor. Soc. Japan.*, II, 99, 111-117.
36. ———, and K. Orikasa., 1961: On the surface electric field caused by the space charge of charged raindrop, *J. Meteor. Soc. Japan.*, II, 39, 1-11.
37. ———, and K. Sakurai., 1963: On the electric charge on drifting snow pellets, *J.*

- Meteor. Soc. Japan., II, 41, 211-217.
38. ———, and H. Shio., 1966: Frictional electrification of ice, and change in its contact surface, *Physics of Snow and Ice.*, I, 137-150:
  39. Onsager, L. and M. Dupuis., 1962: The electrical properties of ice, *Electrolytes.*, Pergamon Press, N.Y. 27-46.
  40. Onsager, L. and L.K. Runnels., 1963: Mechanism for self-diffusion in ice, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 50, 208-210.
  41. Owston., P.G., 1958: The structure of Ice-I, as determined by X-ray and neutron diffraction analysis, *Adv. Phys.*, 7, 171-188.
  42. Pauling, L., 1935: The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2680-2684.
  43. Riehl, N., 1956: Elektrische leitfähigkeit von organischen isolatoren, eis und proteinen im zusammenhang mit der energie wanderung, *Naturwissenschaften.*, 43, 145-159.
  44. Shio, H. and C. Magono., 1969: Frictional electrification of ice above and below  $-10^{\circ}\text{C}$ , and the effect of grain boundaries in ice, *Planetary Electrodynamics.*, 2, 309-324.
  45. 志尾弥, 孫野長治., 1968: 単結晶氷と多結晶氷の間の摩擦電気, *雪氷.*, 30, 2, 6-10.
  46. ———, ———., 1969: 単結晶氷の摩擦電気 I, *雪氷.*, 31, I, 1-6.
  47. Simpson, G.C. and F.G. Scrase., 1937: The distribution of electricity in thunderclouds, *Proc. Roy. Soc., A.* 161, 309-352.
  48. Steinemann, A. and H. Gränicher., 1957: Dielektrische eigenschaften von eiskristallen, *Helv. Phys. Acta.*, 30, 553-580.
  49. Takahashi, T., 1965: Thermoelectric effect in ice, *J. Atmos. Sci.*, 23, 74-77.
  50. ———., 1966: Thermoelectric properties of ice, *Physics of Snow and Ice.*, I, 151-158.
  51. ———., 1969: Electric potential of a rubbed ice surface, *J. Atmos. Sci.*, 26, 1259-1269.