論文

雪試料の誘電的性質における経時変化と温度特性

竹井 巖¹⁾

要 旨

雪試料の誘電的性質を、その経時変化と温度特性について示す。使用した雪試料は、 -20°C の冷凍庫に保管していた保存雪または霜をふるいでほぐして試料セルに詰めたものである。雪の誘電的性質を50 Hzから5 MHzの周波数範囲、 -15°C から -0.3°C の温度範囲で調べた。 -1°C 付近で焼鈍した場合、雪試料の誘電分散強度（静的誘電率）と低周波電気伝導度が時間とともに増加することが観察された。これらの経時変化は、試料内部の氷粒子間結合の成長に対応するものと考えられる。水分子配向に起因する誘電分散の -10°C での緩和時間は、氷の場合の10分の1程度に短い値を示した。また、誘電分散はCole-Cole図においてつぶれた形をしており、緩和時間が分布している傾向を示した。高周波数側への緩和時間の分布は、雪試料内部の氷表面の存在が、その表面付近の水分子の配向挙動を容易にしているとして説明できる。低周波電気伝導度には、雪試料内の氷粒子表面を流れる表面電気伝導成分が大きく寄与しており、 -6°C 程度以上で疑似液体層の影響によると考えられる増加も認められた。また、低周波電気伝導度（例えば100 Hzでの値）に融点近傍 -2°C 付近でピーク現象が認められた。

キーワード：雪，誘電分散，融点近傍，疑似液体層，粒子間結合

Key words: snow, dielectric dispersion, near the melting temperature, quasi-liquid layer, bond

1. はじめに

雪の誘電的性質は、古くから多くの研究者の関心を呼び、様々な報告がなされてきた。歴史的には、積雪の基本的な物理的性質のひとつとしてまず調べられ、その後、誘電的性質から積雪の密度や含水率等の積雪の物理量を推定しようとする応用的な立場から詳しく調べられるようになった。雪の誘電的性質としては、黒岩 (1951, 1962) や Yosida *et al.* (1958), Keeler (1968) の結果が良く引用されている。彼らは、積雪から切り出した種々の試料について比較的広い周波数範囲 (0.5 kHz ~ 1 MHz) で調べ、雪試料によって結果にばらつきがあるが、氷と同様な誘電分散を示すことを報告している。しかし残念なことに、静的誘電率や緩和時間などの温度依存性はあまり詳しく報告されていない。測定の実現性の悪さに関連して、雪の内部構造（氷粒子間結合や雪質）と誘

電的性質との関係の把握（黒岩, 1951 ; Denoth, 1982）が試みられている。極地の氷との関係で、ボーリングコア試料を用いたいくつかの雪の誘電的性質に関する報告がある（前野, 1974 ; Glen and Paren, 1975 ; Maeno, 1978 ; Paren and Glen, 1978）。雪の電気的性質の温度依存性については、Kopp (1962, 直流電気伝導度, -50°C から -8°C) や Traub and Gribbon (1978, 高周波電気伝導度 (20 kHz), -80°C から -10°C) の報告がある。

応用的研究では、積雪の密度や含水率などを誘電的性質に関係づける研究が行われている (Cumming, 1952 ; Glen and Paren, 1975 ; Tiuri *et al.*, 1984 ; Denoth *et al.*, 1984 ; Sihvola and Tiuri, 1986)。これらの誘電的性質は、主に数 MHz から数 GHz の高周波数での測定結果が用いられ、Denoth (1989) に詳しい。この高周波数での雪の誘電的性質は、人工衛星を用いたリモートセンシングなどのデータ解析に利用するために精

1) 北陸大学薬学部

〒920-1181 金沢市金川町ホ3

力的に研究されている (Hiltbrunner *et al.*, 1997 ; Huining *et al.*, 1999 ; Arslan *et al.*, 2001)。

さて、降雪によって形成された積雪の内部では、晒される外部環境に応じて雪粒子の粒径・形状変化や粒子間の結びつきの状態変化および圧密による積雪の密度変化などが起こる (黒岩, 1960 ; Colbeck, 1997)。このように積雪の内部構造は時々刻々変化するが、誘電的性質から雪の変化過程を論じたのは黒岩 (1951, 1962) である。黒岩は雪の静的誘電率や電気伝導度が時間とともに増加することを示し、その説明として雪の氷粒子間結合の発達を論じている。このことは、積雪の変化過程の観測に誘電観測の手法が利用できる可能性を示している。

一般に積雪の内部構造の変化過程を調べることは、定期的な積雪の断面観測によって行われるが、これは破壊的観測なので積雪が水平方向に同質であるという仮定の下に場所を変えながら行われる。そのため、同一場所の積雪の内部構造を追跡して調べることはできない。ここに積雪に電極を埋め込んで誘電観測できれば、積雪の内部構造変化の情報を非破壊的に得ることができる可能性が出てくる。

そこで積雪において、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、私たちは検討してきた (竹井, 1996 ; 竹井ら, 1998 ; 竹井・前野, 1998)。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、積雪を構成する原子・分子レベルの挙動に関連づけて現象を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、まだ多く検討の余地がある。それは一つには、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調べられておらず、利用できないからである。その融点近傍における基礎的なデータの収集を私たちは試みているところである (竹井・前野, 1999 ; Takei and Maeno, 2001 ; Takei and Maeno, 2003)。

ここでは、主に保存雪をほぐして作成した雪試料について、基本的な誘電パラメータの周波数特

性、温度特性の測定結果を示すとともに、試料作成後の経時変化や融点近傍で認められる特異な現象や問題点について紹介する。

2. 試料と測定

測定に用いた試料は、保存雪および冷蔵庫霜をふるいでほぐして試料セルに詰めて作成したものである。保存雪は、金沢にある北陸大学薬学キャンパスに冬期間積もった積雪を採取して -20°C の冷凍庫に保管していたもので、ナトリウム、塩素、硫酸イオン等の不純物を含んでいると考えられる。その pH 値は主に 4.4 ~ 5.5 の範囲にあった。一方、冷蔵庫霜は、pH 値が 6.4 ~ 6.6 の程度であった。

試料セルは、内径 90 mm、深さ 19 mm の円筒型プラスチック製容器で、底に直径 54 mm の主電極とその周りにガード電極を備えている。この試料セルに、保存雪をふるいでほぐして厚さ 10 mm ~ 15 mm 程度に詰め込み、その上に直径 90 mm の対向電極を載せて、測定用の試料とした (竹井・前野, 1999)。従って、電極に挟まれた雪試料は、直径 90 mm、厚さ 10 ~ 15 mm の大きさを持つ。測定対象領域の試料の大きさは、中心部の直径 54 mm、厚さ 10 ~ 15 mm になる。試料セルに詰め込まれて作成された試料の密度は、 $200\text{ kg/m}^3 \sim 550\text{ kg/m}^3$ の範囲にあった。保存雪をバラバラにほぐした状態で試料セルに詰め込むので、時間とともに氷粒子の結合状態や粒子形の変化が生じ、誘電測定の結果が変化する。密度の低い試料は、さらに無視できない密度変化も生じる。再現性の高い雪の誘電的性質を論ずるために、この小論では、融点近傍 (-1°C 付近) の温度で 1 週間から長いもので 1 ヶ月程度焼鈍して測定した雪試料の結果を扱う。

試料セルを、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 mm 高さ 120 mm) 内に取り付け、それをさらに大きなステンレス製容器 (直径 180 mm 高さ 200 mm) に納め、これを試料容器とした。この二重構造の試料容器を小型冷凍庫 ($-16 \pm 1^{\circ}\text{C}$) に設置する。雪試料が未飽和水蒸気圧下で昇華しないようにするために、試料容器の内側および外側容器内に適当な量の氷破片が入れてある。試料の温度コント

ローは温度調節器 (シマデン, RS25) を用いて -15°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 (Hewlett-Packard, HP3478A) を用いて実施した. 長期間の測定になるので, 熱電対の零点温度用に基準温度装置 (KOMATSU, ZC-114) を使用した. 試料サイズが大きいので, 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残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 時間の温度を慣らす保持時間を設けている. 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温度コントロール中の試料温度の安定性は, $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 程度であり, 複数の温度センサーで確認したところ試料セル付近の温度差は 0.05°C 以内に収まっていた.

誘電測定は, LCR メーター (HIOKI, 3532) で 50 Hz から 5 MHz の周波数範囲の 32 点について行なった. 測定誤差は概ね 2 % 以下であるが, 100 Hz 以下では 3.5 %, 1 MHz を超えると 7 % 程度になる. 各測定装置を GP-IB インターフェイスを介してコンピュータ (NEC, PC9801) に接続し, 測定制御およびデータ収集・記録を自動的に行なった. 測定では, 温度変化の過程のモニターも兼ねて, 10 分毎に測定データを収録した.

3. 結 果

雪試料の焼鈍と経時効果

保存雪の塊をほぐして試料セルに詰めているので, 雪試料内部では氷粒子間の結合状態や粒径・粒子形状が時間とともに変化することが予想される. 図 1 は, 密度 427 kg/m^3 の雪試料 (粒径 $1\sim 2\text{ mm}$, こしもざらめ (faceted crystals), No.19) を, 試料作成後から約 1 ヶ月間 -1°C 程度の温度に保持して測定した場合の, 各時間における Cole-Cole 図を示したものである. 測定の前後での試料の密度変化は 1 % 以内であった. 時間とともに誘電分散強度 (円弧の大きさ) が増加していくとともに, 低周波数側に電気伝導性の増加にともなう立ち上がりが認められる. 緩和周波数は, 氷 (-0.1°C で 7 kHz : Auty and Cole, 1952) に比べて大きめの 30 kHz 付近の値を示す.

誘電率の虚部 κ'' に角振動数 ω と真空の誘電率 ϵ_0 を掛けて交流電気伝導度 $\sigma (= \kappa'' \omega \epsilon_0)$ を求め

図 1 こしもざらめ試料 (密度 427 kg/m^3 , 粒径 $1\sim 2\text{ mm}$) を, 約 1 ヶ月間 -1°C で焼鈍したときの誘電測定結果 (Cole-Cole 図). 時間経過とともに誘電分散強度 (円弧の大きさ) と低周波電気伝導性が増加している.

Fig. 1 Cole-Cole plot of a snow sample (faceted crystals, grain size: $1\sim 2\text{ mm}$, 427 kg/m^3) after sintering at -1°C for one month. The dielectric dispersion strength (static permittivity) and the low-frequency conductivity increased with time.

図 2 こしもざらめ試料 (密度 427 kg/m^3 , 粒径 $1\sim 2\text{ mm}$, 図 1 と同一試料) を, 約 1 ヶ月間 -1°C で焼鈍したときの交流電気伝導度の周波数依存性. 時間経過とともに低周波側の電気伝導性が増加している.

Fig. 2 Frequency dependences of the electrical conductivities of a snow sample (faceted crystals, grain size: $1\sim 2\text{ mm}$, 427 kg/m^3 , the same sample as in Fig. 1) after sintering at -1°C for one month. The low-frequency conductivity increased with time.

ることができる. 図 2 は, 上述の焼鈍した雪試料について, 交流電気伝導度の周波数依存性を各時間について示したものである. 1 MHz 以上と

500 Hz 程度以下の周波数領域ではほぼ一定値を示すことが見て取れる．500 Hz 程度以下の低周波電気伝導度は，黒岩 (1951, 1962) も報告しているように時間とともに増加している．ただし，雪試料によっては，低周波電気伝導度が最初に増加した後に減少したり（こしもざらめでも角張った粒子の試料）最初から減少したり（樹枝状破片の多い新雪）する場合も観察された．その場合でも，誘電分散強度は時間とともに増加する傾向を示した．

温度特性

図 3 は，新雪 (a: new snow, 粒径 0.1 ~ 1 mm 樹枝状片, 密度 298 kg/m³)，しまり雪 (b: compacted snow, 1 mm 程度, 粒状, 400 kg/m³)，こしもざらめ (c: faceted crystals, 1 ~ 2 mm, 冷凍庫に保存中の昇華で結晶面が現れている, 444 kg/m³)，霜 (d: hoar frost, 1 ~ 5 mm, 骸晶,

393 kg/m³) について各温度の Cole-Cole 図を示している．-10°C における緩和周波数は 20 ~ 30 kHz 付近にあり，氷で観察される 3 kHz 付近 (Auty and Cole, 1952) に比べると 10 倍程度大きい．Cole-Cole 図は，Paren and Glen (1978) も報告しているように，半円の形というよりは高周波数側が幾分つぶれた形になっている．低周波数側の誘電率の虚部は温度とともに増加し，直流電気伝導性の増加によると考えられる影響が見られる．

図 4 は，霜試料 (粒径 1 ~ 2 mm, 密度 338 kg/m³) の昇温過程における交流電気伝導度の周波数依存性を，(b:) -1.6°C 付近以下と (a:) 以上に分けて示したものである．図 4 b に示されるように，低温側から -1.6°C までは 500 Hz 以下の低周波数側の電気伝導度が温度とともに増加する．しかし，図 4 a で示されるように -1.6°C から融点近

図 3 雪試料の Cole-Cole 図の -15°C から -0°C の範囲での温度特性．(a:) 新雪 (new snow, 粒径 0.1 ~ 1 mm 樹枝状片, 密度 298 kg/m³)，(b:) しまり雪 (compacted snow, 粒径 1 mm 程度, 400 kg/m³)，(c:) こしもざらめ (faceted crystals, 1 ~ 2 mm, 444 kg/m³)，(d:) 霜 (hoar frost, 1 ~ 5 mm, 393 kg/m³)．

Fig. 3 Cole-Cole's plot of snow samples in the temperature range from -15°C to -0°C. a: new snow (dendrite-like particles: 0.1-1 mm, density: 298 kg/m³), b: compacted snow (grain size: 1 mm, 400 kg/m³), c: faceted crystals (1-2 mm, 444 kg/m³), d: hoar frost (1-5 mm, 393 kg/m³).

図4 霜試料（粒径1～2 mm，密度338 kg/m³）の交流電気伝導度の周波数依存性。昇温過程の結果を（a）：-1.6°C以上と，（b）：-1.6°C以下に分けて示してある。

Fig. 4 Frequency dependences of the electrical conductivity of hoar frost (grain size: 1–2 mm, 338 kg/m³) at temperatures (a:) above -1.6°C and (b:) below -1.6°C in the heating process.

傍までの間では，低周波数側の電気伝導度は減少する傾向を示す。このことは，低周波数側電気伝導度の代表として100 Hzでの交流電気伝導度（100 Hz伝導度と呼ぶ）の温度依存性を示した図5を見ると，より明確に分かる。

図5に示された試料の場合，昇温過程では100 Hz伝導度は-1.6°Cでピークを示し，-1.6°Cより融点に近づくにつれて減少する傾向を示す。融点直下（-0.3°C）では減少の度合いは著しく，測定時間内では一定の値に収斂しないようであった（下がり続ける傾向が残る。測定は温度設定後2時間ほどその設定温度を保持して10分毎に行われた）。降温過程では，逆に融点近傍から-2°C付近まで100 Hz伝導度は増加し，-2°C付近以下では減少するピーク現象が観察される。試料によっては，昇温過程も降温過程も一致する温度特性を示すものがあったが，一般的に昇温過程と降温過程では100 Hz伝導度の温

図5 霜試料（粒径1～2 mm，密度338 kg/m³，図4と同一試料）の100 Hz伝導度の温度特性。

Fig. 5 Temperature dependence of the low-frequency conductivity (value at 100 Hz) of hoar frost (grain size: 1–2 mm, 338 kg/m³, the same sample as in Fig. 4).

図6 こしもざらめ試料（密度427 kg/m³，粒径1～2 mm，図1, 2と同じ試料）の100 Hz伝導度の温度特性。

Fig. 6 Temperature and time dependences of the low-frequency conductivity (value at 100 Hz) of the snow sample (faceted crystals, grain size: 1–2 mm, 427 kg/m³, the same sample as in Fig. 1 and 2).

度特性は一致せず，ピーク温度は昇温過程の場合の方が高めとなる傾向があった。

図2で示した雪試料（-1°Cで1ヶ月焼鈍）の100 Hz伝導度に対する測定結果を，全測定期間（焼鈍とそれに続いて3回の昇温・降温過程での測定，43日間）について示したのが図6である。1ヶ月近くの-1°Cでの焼鈍で測定値は増加した。さらに昇温過程と降温過程を繰り返すと全体

的に値が大きくなっていくことが認められる。融点直下の温度環境に晒されると雪試料の内部構造は大きな影響を受けるようで、低周波電気伝導度の温度特性は昇温過程と降温過程とで必ずしも一致しない傾向があった。

4. 結果の考察

雪の変化過程の誘電的性質への寄与

図 1, 2 に見られるように、誘電分散強度および低周波数側電気伝導度が時間とともに増加する。この様子を定量的に確認するために、データ解析を以下のモデルで行なった。

図 7a に示すように、氷は水分子配向による Debye 型の単一緩和の誘電分散を示すことが知られている (Auty and Cole, 1952)。しかし、図 1, 3 および 7b で見られるように雪試料の誘電分散は半円が高周波数側でつぶれて、多分散的であるように見える。このことについて、黒岩 (1951) や Keeler (1969) では単一緩和の半円となるとして整理してあるが、高周波側がつぶれるとして解析した報告もある (Paren and Glen, 1978)。そこで、誘電分散解析でよく採用される現象論的な関係式である Havriliak-Negami の式 (Havriliak and Negami, 1966) を用いた以下のようなモデルでデータ解析を行なった。

$$\begin{aligned} \kappa^* &= \kappa' - i\kappa'' \\ &= \kappa_\infty + \frac{\Delta\kappa_1}{(1 + (i\omega\tau_1)^{\alpha_1})^{\beta_1}} + \frac{\Delta\kappa_2}{(1 + (i\omega\tau_2)^{\alpha_2})^{\beta_2}} \\ &\quad + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \quad \dots (1) \end{aligned}$$

ここで、 κ' 、 κ'' は複素誘電率 κ^* の実部、虚部を表し、 κ_∞ 、 ω 、 ε_0 、 σ_0 はそれぞれ高周波誘電率、角振動数、真空の誘電率、直流電気伝導度を表す。 $\Delta\kappa$ 、 τ は誘電分散強度、緩和時間を表し、添え字の 1 は水分子配向による誘電分散を、添え字の 2 は空間電荷効果による低周波数側の誘電分散を表すものとする。べき係数 α および β は 0 から 1 の間の値を持ち、誘電分散における緩和時間の分布の様子 (緩和機構の多様性) を表している。 $\alpha = 1$ 、 $\beta = 1$ の時、Debye 型単一緩和の誘電分散となる。

表 1 は、図 1, 2 で示した試料について、焼鈍の

図 7 (a): 氷と (b): 霜試料 (粒径 1 ~ 2 mm, 密度 338 kg/m³) の -10°C における Cole-Cole 図。実線は式 (1) でデータ解析した時の水分子配向による誘電分散成分である。氷は $\alpha_1 = 0.99$ 、 $\beta_1 = 1$ で Debye 型の単一分散を、雪試料は $\alpha_1 = 1$ 、 $\beta_1 = 0.78$ で Davidson-Cole 型の誘電分散を示す。

Fig. 7 Cole-Cole plots of (a): ice and (b): hoar frost (grain size: 1–2 mm, 338 kg/m³) samples at -10°C. Solid lines show components of the dielectric dispersion calculated from results of the data fitted to equation (1). The ice sample shows $\alpha_1 = 0.99$ and $\beta_1 = 1$ as Debye type dispersion, and the hoar frost sample shows $\alpha_1 = 1$ and $\beta_1 = 0.78$ as Davidson-Cole type.

各時間における誘電パラメータの解析結果を示したものである。緩和時間 τ_1 、分散強度 $\Delta\kappa_1$ および直流電気伝導度 σ_0 が時間とともに増加していることが分かる。べき係数は $\alpha_1 = 1$ 、 $\beta_1 = 0.9$ 程度になっている。

黒岩 (1951) は、雪が氷と空気の混合誘電体であるとして Wiener 模型を用い、静的誘電率の時間変化を雪試料内部の氷粒子結合の発達として説明している。また、雪粒子は融点近傍で粒子間結合の直径が時間とともに増加することが知られている (黒岩, 1960)。従って、分散強度 (静的誘

表 1 こしもざらめ試料 (図 1, 2 と同一試料. 密度 427 kg/m^3 , 粒径 $1 \sim 2 \text{ mm}$) の誘電パラメータの経時変化. 本文のモデル式 (1) を用いてデータ解析した結果. r^2 は残差の 2 乗和を示す.

Table 1 Dielectric parameters derived from data of the snow samples (faceted crystals, grain size: $1 \sim 2 \text{ mm}$, 427 kg/m^3 , the same samples as in Figs. 1, 2) in the sintering process at -1°C by least-squares fit with the model equation (1) in the text. Values of r^2 show the sums of squares of residuals.

time(h)	κ_∞	τ_1	$\Delta\kappa_1$	α_1	β_1	τ_2	$\Delta\kappa_2$	α_2	β_2	σ_0	r^2
2	1.54	2.62E-06	9.16	0.86	0.75	1.94E-03	41.56	1.00	0.71	8.23E-08	0.749
20	1.66	3.52E-06	11.16	0.85	0.82	2.20E-03	31.80	0.67	1.00	2.48E-07	0.271
100	1.52	4.97E-06	10.92	1.00	0.74	1.18E-03	29.81	0.46	0.96	5.22E-07	0.346
200	1.59	5.28E-06	12.42	1.00	0.81	1.03E-03	41.04	0.47	1.01	6.24E-07	0.721
300	1.50	4.90E-06	11.99	0.99	0.93	1.35E-03	58.74	0.45	1.00	8.21E-07	0.840
400	1.60	5.24E-06	12.70	1.00	0.88	1.14E-03	75.19	0.51	1.01	9.74E-07	0.841
500	1.66	5.27E-06	12.82	1.00	0.89	1.08E-03	99.29	0.54	1.01	1.00E-06	0.695
600	1.70	5.28E-06	12.98	1.00	0.89	1.04E-03	125.28	0.58	1.01	1.05E-06	0.872
700	1.74	5.30E-06	13.00	1.00	0.88	9.38E-04	146.73	0.61	1.01	1.13E-06	1.657
744	1.75	5.30E-06	13.13	1.00	0.88	9.10E-04	157.51	0.62	1.01	1.16E-06	1.821

電率) が時間とともに増加する原因は, 氷粒子間結合の成長によると考えて良さそうである. 黒岩 (1951) は, さらに, 試料の密度と静的誘電率が与えられれば雪の結合状態が定量的に形数という量で分類できるとした. Denoth (1982) も, 粒子形状について楕円体模型を用いてより詳しく乾き雪の雪質と静的誘電率との関係を整理することを試みている. しかし, 静的誘電率には, 雪試料の密度や結合状態, 粒子径, 粒子形状, 粒子の配置などの多くの要素が関与してくるので, 単純にその量の大きさを雪の詳細な状態に関係付けることには限界がありそうである.

表 1 で示された解析モデル式 (1) の直流電気伝導度 σ_0 は, 時間とともに増加している. ところで雪試料においては, この σ_0 は主に電極界面でのイオンの放電の様子を反映していると考えられる. すなわち, 測定回路内部を流れる信号は電子流なので, 雪試料内部の荷電体としてのイオンは電極界面でブロックされ, そこで放電することになる. 測定器で最終的に検出する電気伝導性は, 試料電極界面での放電による電流を反映したものとなる. さらに電極界面ではイオンが集積してくると電気二重層が形成され, 電場の強さの低下による試料内部の電流の減少が生じることになる. このような放電による電流特性すなわちデータ解析で得られる直流電気伝導度 σ_0 は, 必ずしも雪試料の本来の直流電気伝導度を表していない. 雪試料の真の直流電気伝導度の大きさは, 厳密には, データ解析で得られる σ_0 に加えて空間電荷によ

る分散の寄与を併せて考えなければならない. ここでは簡便に図 2, 4 で示されるように, 水分子配向の誘電分散の低周波側に現れるほぼ一定値を示す電気伝導度 (ここでは 100 Hz 伝導度) を試料の直流電気伝導度として用いることにする.

この低周波電気伝導度 (100 Hz 伝導度) が, 試料を介して電極間を流れる直流電流を反映しているとすると, 試料内部の氷粒子間結合の発達による電流路の形成や成長によって増大することが期待される. 従って, 一定温度で焼鈍した雪試料の 100 Hz 伝導度の増大 (図 2, 表 1) は, 氷粒子間の結合の発達を反映していると結論できる.

こしもざらめや新雪のような不規則な粒子形状の試料で, 焼鈍において低周波電気伝導度の減少が認められる. これらの現象は, 複雑な形状の雪粒子が丸い粒子に変化する過程で, 粒子間の結合の数が減少することによって引き起こされていると考えられる.

このように, 焼鈍過程の雪試料の誘電的性質で認められる分散強度や低周波電気伝導度の変化は, 試料内部の氷粒子間結合の状態変化が誘電的性質に対する寄与として現れた結果だと理解することができる.

雪試料の誘電分散と水分子の挙動

表 1 において, 水分子配向による誘電分散の緩和時間 τ_1 は最初 200 時間位までは増加するが, その後一定になる. 黒岩 (1951) も -3°C で 144 時間の焼鈍における緩和時間の増加を報告し, 一定の値 (氷の緩和時間) に近づくはずだとして論

じている。本研究の雪の測定結果では、緩和時間は氷の値 (2.2×10^{-5} s, -0.1°C : Auty and Cole, 1952) よりはずっと小さな値 (5.3×10^{-6} s) に収斂している。このことは、ここで使用している雪試料ではなんらかの原因で水分子配向の挙動が容易になっていることを意味する。

図8は、図3, 4で示した試料について上記モデル式(1)を用いて求めた緩和時間 τ_1 の温度依存性を示したものである。特徴的なことは、氷の場合に比べて小さな値を示すこと、 -10°C 付近の活性化エネルギーが氷(0.57 eV: Auty and Cole, 1952)に比べて小さい(~ 0.25 eV)ことである。さらに融点近傍になると、 -2°C 付近を中心に活性化エネルギーが0 eVまたは見掛け上負の値を示すような傾向が認められる。これらの結果から、氷に比べて雪試料内部では水分子の配向における挙動が容易になっているのは、確かであると思われる。

不純物をドーブした氷の緩和時間が短くなることが知られている(Addison (1975), Camplin

et al. (1978)) ので、雪試料中の不純物の寄与が水分子配向を容易にしていると考えられる。このことは雪試料の緩和時間の温度依存性から見積もられる活性化エネルギーが、不純物氷(0.16–0.26 eV, Addison (1975))と同様の低い値を示すことから有力な解釈と思われる。しかし、不純物が少ないと期待される霜試料(融解後のpHが6.4)について、緩和時間とその活性化エネルギーの値が小さい結果を示すという結果(図8)は、不純物効果以外にも水分子の配向挙動を容易にしている機構があるという可能性を示唆している。

図1, 3, 4で示した試料についてモデル式(1)を用いて解析した結果では、水分子配向による誘電分散のべき係数 α_1 , β_1 の値は試料によって異なっているが、いずれもDebye型の単一緩和の誘電分散とはならなかった。表1で示したように -1°C で焼鈍したこしもざらめ試料(図1: No. 19)の場合は、 $\alpha_1 = 1$, $\beta_1 = 0.9$ でDavidson-Cole型($\alpha_1 = 1$, $0 < \beta_1 < 1$, Davidson and Cole, 1951)の誘電分散となっている。温度依存性について見ると、こしもざらめ試料(図3c: No. 22)では -2°C 付近より高温側ではDavidson-Cole型の、低温側ではCole-Coleの円弧則($0 < \alpha_1 < 1$, $\beta_1 = 1$, Cole and Cole, 1941)型の分散となる傾向を示し、新雪(図3a: No. 24)では円弧則型の分散を、しまり雪(図3b: No. 9)では円弧則型とDavidson-Cole型の混在した分散を全温度領域で示す傾向が認められた。霜試料(図3d: No. 12, 図4: No. 26)の解析ではDavidson-Cole型の分散傾向を示している(図7b)。このように雪試料においては、氷(純氷および不純物氷)のようにDebye型の単一緩和機構で水分子の配向挙動が支配されているわけではなさそうである。

Cole-Coleの円弧則型の分散は、主緩和時間を中心に短い領域(高周波数側)・長い領域(低周波数側)の両側に緩和時間が分布する緩和機構が存在することを表している。一方、Davidson-Cole型の分散は、主緩和時間より短い領域(高周波数側)に緩和機構が偏った分布をしている(Davidson and Cole, 1951)。

雪試料では、水分子が結晶格子上に均質に分布

図8 雪試料の緩和時間の温度依存性。(新雪: NS, しまり雪: CS, こしもざらめ: FC, 霜: HF, 図3で示した試料と同じ) 図中の数字は、 -10°C 付近での各試料の活性化エネルギーの値を示している。

Fig. 8 Temperature dependences of the relaxation time of snow samples (NS: new snow, CS: compacted snow, FC: faceted crystals, HF: hoar frost, the same samples as in Fig. 3). Values in the figure are activation energies around -10°C .

している氷とは異なり、氷粒子が粒径や形、密度などによって微視的には不均質な配置をしている。そのため水分子の空間的な分布（したがって測定用電場による試料内部の局所的な電束密度）は、均質とは言えない。新雪やしまり雪試料の誘電分散に Cole-Cole の円弧則型の傾向が見られる事実は、複雑な形状の粒子の配置が電束密度の局所的不均質性をもたらし、不純物の存在などとも関与しあって、何らかの形で水分子配向を阻害したり促進している可能性を与える。

一方、不純物の寄与の少ないと思われる霜やこしもざらめ雪試料に認められる Davidson-Cole 型の分散が意味しているものは、雪試料の内部に多くの氷表面が存在することに関係している可能性がある。雪試料内部の氷表面付近の水分子は、周りの水分子の束縛が緩やかになっていると期待されるので、氷内部の水分子より動きやすくなっていると考えられる。すなわち、Davidson-Cole 型の誘電分散は、高周波数側に広がって分布している緩和機構の存在が期待されるので、氷本来の水分子の配向緩和機構に加えて、氷粒子表面付近の配向挙動が容易な水分子が高周波数側の緩和機構を形成しているとして説明することができる。

このように雪試料の誘電分散の形と緩和時間から分かることは、水分子の配向挙動が、粒子形状の不均一性や不純物からの寄与および内部表面が存在することに起因する寄与を受けて、阻害されたり促進されたりしている可能性が示されることである。

表面電気伝導

図 1, 4 の電気伝導度の周波数依存性において、500 Hz 程度以下の低周波側で電気伝導度が一定の値を示し、直流電気伝導成分の寄与が強く現われることは前述した。氷媒質の場合には、電子伝導性は無視できるので、低周波電気伝導性は主にイオン (H_3O^+ イオン, OH^- イオン, 不純物イオン) によるものと考えられる。図 9 は、100 Hz 伝導度の温度特性を様々な雪試料について示したものである。図 9 において、100 Hz 伝導度の -10°C 前後の活性化エネルギーは 0.6 eV から 1.0 eV の範囲にある。バルクの氷の直流電気伝導度の活性化エネルギーは 0 eV から 0.6 eV の値が報告されている (Petrenko and Whitworth, 1999)

図 9 雪試料 (新雪 (NS: new snow), しまり雪 (CS: compacted snow), こしもざらめ (FC: faceted crystals), 霜 (HF: hoar frost)) の 100 Hz 伝導度の温度特性。図中の数字は、 -10°C 付近での各試料の活性化エネルギーの値を示している。

Fig. 9 Temperature dependences of the low-frequency conductivity (value at 100 Hz) of snow samples (NS: new snow, CS: compacted snow, FC: faceted crystals, HF: hoar frost). Values in the figure are activation energies around -10°C .

ので、雪のこの値は大きすぎる。一方、氷の表面電気伝導度の測定結果は 0.9 eV から 1.3 eV の値が報告されている (Maeno and Nishimura, 1978, 不純物として HF をドーピングした場合には活性化エネルギーは 0.44 eV の低い値になる)。従って、雪試料で観察される低周波電気伝導度に主に寄与しているのは、氷粒子表面を流れる電流と結論される。Kopp (1962) も種々の雪の直流電気伝導度の温度依存性 (-50°C から -8°C) を調べた結果、活性化エネルギーがバルクの氷の 0.61 eV に比べて 0.7 eV から 1.1 eV の高い値の範囲にあることから、雪の電気伝導度は表面の性質に依存しているはずだと結論している。雪は氷粒子の集合体なので、内部に氷表面を多量に持っており、

測定結果における低周波電気伝導性が、氷粒子表面を流れる表面電気伝導性を主に反映していると結論することは妥当と考えられる。

表面電気伝導度への疑似液体層の寄与

雪試料の 100 Hz 伝導度の温度依存性を見ると、 -6°C 付近以上で「活性化エネルギー」が大きくなるような温度依存性の変化 (100 Hz 伝導度の急激な増加) が観察される (図 9)。この -6°C 付近以上での「活性化エネルギー」の増加する傾向は、氷の表面電気伝導度について報告された結果 (Maeno and Nishimura, 1978) にも示されている。氷表面には疑似液体層が存在するとされるので、この現象はこの温度領域で電気伝導性に対する疑似液体層の寄与が顕在化した結果と考えることができる。氷表面の疑似液体層の存在については、NMR (水野・花房, 1986 ; Mizuno and Hanafusa, 1987) や光学的手法 (偏光解析法, Furukawa *et al.*, 1987) による検証がある。特に Furukawa *et al.* (1987) は、融点近傍における疑似液体層の厚さを見積もっている。それによると、 -4°C 以上で光学的測定に検出できる程度の厚さ (数 nm 以上) の疑似液体層が現われ、結晶面による異方性があるが、融点に近づくにつれてその厚さは増加する。疑似液体層の物性についてはまだ不明な点が多いが、ここでの雪試料の低周波電気伝導度の融点近傍における見掛け上の「活性化エネルギー」の増加は、氷表面の疑似液体層の厚さの増大によって温度とともに電気伝導性が増加しているとする考え方 (Maeno and Nishimura, 1978) ではほぼ説明することができる。

低周波電気伝導度のピーク現象

低周波電気伝導度に疑似液体層の寄与が現われてくる温度領域では、氷表面付近で電荷を運ぶイオンは電場に追従しやすくなり、その電気伝導性は温度とともに増加することが期待される。ところが雪試料の低周波電気伝導度は、 -2°C 付近をピークとして融点に近づくにつれて減少する傾向を示すようになる (図 5, 6, 9)。この低周波電気伝導度のピーク現象は、昇温過程のみならず降温過程でも認められる。氷粒子のつながりを介しての表面電気伝導性に、融点直下でなんらかの制限を加える現象が起こっていることになる。この電

気伝導性は主に氷粒子表面を移動するイオンがもたらしていると考えられるので、温度が上昇すれば拡散的な挙動をしているイオンの移動度は増すはずだし、疑似液体層の厚さが増加すればイオンもさらに動きやすくなることが期待される。したがって、氷物性としての電気伝導度は増加することはあっても減少することはない。多結晶氷の伝導度の測定では、このような融点近傍のピーク現象は観察されていない (竹井・前野, 1999 ; Takei and Maeno, 2001)。もし、雪試料のこの特異なピーク現象の原因を求めるとするならば、雪固有の性質に起因していると考えべきである。すなわち、雪を構成する氷粒子の表面や接合部分で、電気伝導性を制限する物性の変化や現象が生じている可能性である。

この可能性のひとつは、雪が氷粒子の集合体として三次元の網目構造を形作っていることから、この網目構造上の氷粒子間の接合が融点近傍でイオンの通行を阻害している場合であろう。たとえば、三次元の網目構造上の結節点がひとつでも切れた場合、長距離のイオンの移動で成り立っている低周波電気伝導性は少なからぬ影響を受ける。氷粒子同志の三次元的な結合は融点近傍では水分子の激しい表面拡散や空間を介しての水蒸気拡散にさらされる。このような水分子の移動の激しい環境の中では、表面エネルギーの有利不利に従って基本的に氷粒子間結合は成長しているはずだが、局所的には氷粒子の形や配置の不均一性から、氷粒子間の結合の成長のみならず切断 (や再結合) も不断に生じている可能性もある。このような融点近傍での氷粒子間結合の切断や再結合が、昇温および降温過程での低周波電気伝導度のピーク現象をもたらしているのかもしれない。この氷粒子間結合の切断・再結合の仮説は、ピークを示す雪試料をケロシンで浸して得られる誘電測定の結果 (Takei and Maeno, 2001 : 昇温過程では低周波電気伝導度のピークが現われるが、降温過程では現われない。また測定後の試料がもろく、粒子間結合の発達が貧弱であった) から支持される。

しかしながら次のことも指摘しておく必要がある。昇温・降温過程での測定を繰り返すたびに全体的な低周波電気伝導度は、増加することが観察される (図 6)。またデータ解析では、融点近傍

の低周波電気伝導度が減少する温度領域の誘電分散強度は、温度上昇とともに増加する傾向を示す (Takei and Maeno, 2003). 単に電極方向の粒子間結合が切れているとするならば、誘電分散強度は減少するはずである。従って、結合の切断があったとしても、基本的に大多数の粒子間結合は成長している (結合半径の増大) と考えるべきであろう。図9で試料によってピーク温度や減少の度合いが異なるのは、氷粒子の形や配置の不均一性に起因する局所的な氷粒子間結合部分の状態の違いを反映しているとして説明できる。しかし、氷粒子の形や配置の不均一性は、昇温・降温の繰り返しや経時変化によって解消されるべきものであるが、本実験の範囲内ではピーク現象が消失したり縮小したりする傾向は認められなかった。本実験で使用したような保存雪をほぐして作成した雪試料では、局所的な不均一性 (粒子形や結合状態のばらつき) は避け得ないので、上述の説明モデルの可否を論ずるには限界がある。さらに、このピーク現象は、いまだ詳細が明らかでない疑似液体層の物性や試料に含まれる不純物イオンの役割などに関係している可能性もある。一方で、雪の力学的性質からは、粒子結合の境界面での融点近傍における前駆的融解 (pre-melting) の可能性も指摘されており (Takei and Maeno, 2003), この粒子境界面の物性変化が雪の誘電的性質に寄与している可能性もある。

従って、この融点近傍における雪の内部表面構造にかかわる現象について、さらに詳しい知見を得るためには、もっと理想的な雪試料 (再現性のある粒子形や配置を持つ、不純物が少ない。) を用いた誘電測定が行われるべきであろう。

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によるサポートを受けた。経費の一部は、文部省科学研究費 (B (2) - 10490003, B (2) - 12554015, B (2) - 14390002) が使われた。記して感謝します。

文 献

- Addison, J. R., 1975: Electrical properties of saline ice at 1 kHz down to -150°C . *J. Appl. Phys.*, **46**, 513-522.
- Arslan, A. N., Wang, H., Pulliainen, J. and Hallikainen, M., 2001: Effective permittivity of wet snow using strong fluctuation theory. *Progress In Electromagnetics Research, PIER* **31**, 273-290.
- Auty, R. P. and Cole, R. H., 1952: Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.
- Camplin, G. C., Glen, J. W. and Paren, J. G., 1978: Theoretical models for interpreting the Dielectric behaviour of HF-doped ice. *J. Glaciology*, **21**, 123-141.
- Colbeck, S. C., 1997: A review of sintering in seasonal snow. *CRREL Report* 97-10, pp. 11.
- Cole, K. S. and Cole, R. H., 1941: Dispersion and Absorption in Dielectrics, I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351.
- Cumming, W. A., 1952: The Dielectric Properties of Ice and Snow at 3.2 Centimeters. *J. Appl. Phys.*, **23**, 768-773.
- Davidson, D. W. and Cole, R. H., 1951: Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484-1490.
- Denoth, A., 1982: Effect of grain geometry on electrical properties of snow at frequency up to 100MHz. *J. Appl. Phys.*, **53**(11), 7496-7501.
- Denoth, A., Foglar, A., Weiland, P., Mätzler, C., Aebischer, H., Tiuri, M. and Sihvola, A., 1984: A comparative study of instruments for measuring the liquid water content of snow. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2154-2160.
- Denoth, A., 1989: Snow dielectric measurements. *Adv. Space Res.*, **9**, 233-243.
- Furukawa, Y., Yamamoto, M. and Kuroda, T., 1987: Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. *J. Crystal Growth*, **82**, 665-677.
- Glen, J. W. and Paren, J. G., 1975: The electrical properties of snow and ice. *J. Glaciol.*, **15**, 15-38.
- Havriliak, S. and Negami, S., 1966: A Complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer Systems. *Journal of Polymer Science: Part C*, **14**, 99-117.
- Hiltbrunner, D., Srozz, T., Mätzler, C. and Standley, M. A., 1997: Identification of electromagnetic signatures and data gaps of snow related to microwave and optical measurements. In *SNOW-TOOLS, Research and development of remote sensing methods for snow hydrology*, Environment and Climate project supported by the Commission of the European Community: ENV4-CT96-0304, 53pp.
- Huining, W., Pulliainen, J. and Hallikainen, M., 1999: Effective permittivity of dry snow in the 18 to 90 GHz range. *Progress In Electromagnetics Research, PIER* **24**, 119-138.
- Keeler, C. M., 1969: Some physical properties of Alpine snow. *U. S. Cold Regions Research and Engineering Laboratory research Report* **271**, 51-57 (67 pp.).
- Kopp, M., 1962: Conductivité de le neige, au courant continu. *Journal de Mathématiques et de Physique Appliquées (ZAMP)*, **13**, 431-441.
- 黒岩大助, 1951: 積雪の誘電的性質. 低温科学, **8**, 1-

57.
黒岩大介, 1960 : 積雪の Ice-Bonding にともなう弾性率, 内部摩擦の変化ならびに氷の焼結機構に関する研究. 低温科学 物理編 **19**, 1-36.
- Kuroiwa, D. 1962. Electrical properties of snow. In Bader, H. and D. Kuroiwa, eds. The physics and mechanics of snow as a material. Hanover, NH, U.S. Army Corps of Engineers. *Cold Regions Research and Engineering Laboratory*. (CRREL Monogr. II-B.), 63-79 (79 pp).
- 前野紀一, 1974 : 極地の氷の電気的性質 I. 低温科学, **32**, 25-38.
- Maeno, N., 1978: The electrical behaviors of Antarctic ice drilled at Mizuho station, East Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **10**, 77-94.
- Maeno, N. and Nishimura, H., 1978: The Electrical Properties of Ice Surfaces. *J. Glaciol.*, **21**, 193-205.
- 水野悠紀子, 花房尚史, 1986 : 核磁気共鳴による氷の表面の動的性質. 低温科学, **45**, 1-10.
- Mizuno, Y., and Hanafusa, N., 1987: Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance. *J. de Phys. Cl*, **48**, 511-517.
- Paren, J.G. and Glen, J.W. 1978: Electrical Behavior of Finely Divided Ice. *J. Glaciol.*, **21**, 173-191.
- Petrenko, V. F., and Whitworth, R. W., 1999: *Physics of ice*. Oxford Univ. Press, 373pp.
- Sihvola, A. and Tiuri, M., 1986: Snow fork for field determination of the density and wetness profiles of a snow pack., *IEEE Trans. Geosci. RemoteSensing*, **GE-24**, 717-721.
- 竹井 巖, 1996 : 平行線路電極を用いた積雪の誘電測定. 雪氷, **58**, 39-42.
- 竹井 巖, 西村 寛, 前野紀一, 1996 : 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, **20**, 59-68.
- 竹井 巖, 前野紀一, 1998 : 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, **22**, 31-41.
- 竹井 巖, 前野紀一, 1999 : 融点近傍における雪および霜の誘電的性質. 北陸大学紀要, **23**, 13-24.
- Takei, I. and Maeno, N., 2001: The low-frequency conductivity of snow near the melting temperature. *Ann., Glaciol.*, **32**, 14-18.
- Takei, I. and Maeno, N., 2003: Dielectric and mechanical alterations of snow properties near the melting temperature. *Can. J. Phys.* **81** (1-2), 233-239.
- Traub, L. T. and Gribbon, P. W. F., 1978: The activation energies of temperate snow samples. *J. Glaciol.*, **21**, 331-339.
- Tiuri, M. E., Shivola, A. H., Nyfors, E. G. and Hallikaiken, M. T., 1984: The Complex Dielectric Constant of Snow at Microwave Frequency. *IEEE J. Oceanic Eng.*, **5**, 377-382.
- Yosida, Z., Oura, H., Kuroiwa, D., Huzioka, T., Kojima, K. and Kinoshita, S., 1958: Physical studies on deposited snow. V. Dielectric properties. Contrib. No. 393, *Inst. Low Temp. Sci.*, **14**, 1-33.

Sintering process and temperature dependence of the dielectric behavior of snow samples

Iwao TAKEI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokuriku University, Ho-3, Kanagawa-machi, Kanazawa 920-1181

Abstract: Dielectric properties of snow samples, which were made from stored snow or hoar frost, were studied in the frequency range from 50 Hz to 5 MHz and temperature range from -15°C to -0.3°C . In the sintering process at -1°C , the dielectric dispersion strength and the low-frequency conductivity of snow samples increased with time. The sintering effects can be mainly related to the growth of bonds between ice particles. The dielectric-relaxation time of snow samples at -10°C was less than $1/10$ the value for ice. A typical plot of the complex dielectric constant (Cole-Cole plot) showed a locus with a depressed shape on the high-frequency side, which reveals the distribution of relaxation times. The results of the dielectric dispersion suggest an easier reorientation of water molecules near the surface of ice particles. The low-frequency conduction, which reflects the d.c. conduction in snow samples, consists largely of surface conduction on the ice particles, and shows the influence of the quasi-liquid layer on the ice particles above -6°C . The temperature dependence of the low-frequency conductivity (e.g. at 100 Hz) of snow samples shows a peak around -2°C .

(2002年2月4日受付, 2002年3月23日改稿受付, 2002年6月21日再改稿受付,
2003年8月20日受理, 討論期限2004年5月15日)