

氷 1h における印加電場に垂直な誘電応答信号

竹井巖 (北陸大薬)

氷 1h は、水分子(酸素原子)位置に関して六方晶系(国際記号:P6₃/mmc)に属する水素結合性の結晶で、プロトン位置は無秩序状態にある。氷 1h の誘電的性質は、k Hz 周波数領域でプロトン挙動による Debye 型の誘電分散(-10 °Cで緩和時間 5×10⁻⁵ sec、100 程度の誘電分散強度)を示すことが知られている。

一般に誘電体の誘電測定は、印加した電場方向の誘電応答に対して実施される。今回、氷 1h 単結晶の立方体試料を用いて、電場に垂直な方向の誘電応答を調べたところ、k Hz 周波数領域での応答信号が検出されたので報告する。

【測定】 氷単結晶を立方体(1 cm×1 cm×1 cm)に整形し、c 軸方向と c 軸に垂直な方向の 2 方向に対面電極を付けた試料を用意した。1 Hz - 1 MHz の範囲の変動電場(印加電圧 V₀: 5 V_{p-p})を c 軸方向の 2 端子電極(正方形)に印加し、印加電場に垂直な方向のガード付き 4 端子電極(円形)で応答信号 V_sを調べた。測定には、周波数特性分析器 (Frequency Response Analyzer) が用いられ、-13 °Cから-56 °Cの温度範囲で実施された(図 1)。

【結果】 検出された応答信号 V_s/V₀は、その利得(Gain: 20log₁₀(V_s/V₀))が-21 °Cにおいて 1 kHz 付近にピークを持つ周波数依存性を示した(図 2)。この応答信号のピーク強度は、印加電圧の 1.2%で、オシロスコープで確認可能な強度であった。ピーク周波数 f₀は温度の低下とともに低周波側にシフトし、またピーク強度は温度低下とともに減少して、-50°C以下では観測が困難となった。応答信号の位相は、ピーク周波数 f₀より高周波数側では印加電圧の位相に対して負(遅れ)を、低周波数側では正を示した。図2には、測定セル(無試料)の応答信号が BG として示されている。V_s/V₀は、次の式でデータ解析できた。

$$\frac{V_s}{V_0} = \frac{A}{\sqrt{\left(\frac{f}{f_0} - \frac{f_0}{f}\right)^2 + (2\xi)^2}} + \frac{B}{\sqrt{1 + \left(\frac{f_{BG}}{f}\right)^2}}$$

A, B, ξ, f₀, f_{BG} はフィッティングパラメータで、fは周波数である。-21°Cで、A=0.0246, f₀=1065(Hz), ξ=1.04, B=0.000698, f_{BG}=8.71×10⁴(Hz)を得た。ピーク周波数 f₀を用いて定義される特性時間 1/(2πf₀)の温度依存性から、活性化エネルギーが 0.30 eV と見積もられた。同じ氷結晶魂から切り出された氷試料の誘電緩和時間の活性化エネルギーは 0.58 eV であった。

【考察】 このピーク現象の温度依存性やそのデータ解析の結果は、氷中のプロトン挙動に関係していると考えられる当現象の発現機構(0.30 eV)が、Debye 型誘電分散で期待されるプロトン挙動の機構(0.58 eV)とは異なるらしいことを示している。

氷 1h 氷の誘電的性質において、このような印加電場に垂直な方向での誘電応答信号の検出の報告例は、これまで知られていない。この新たな氷中のプロトン挙動の実験的知見は、氷の誘電的性質のさらなる解明に資するものと期待される。

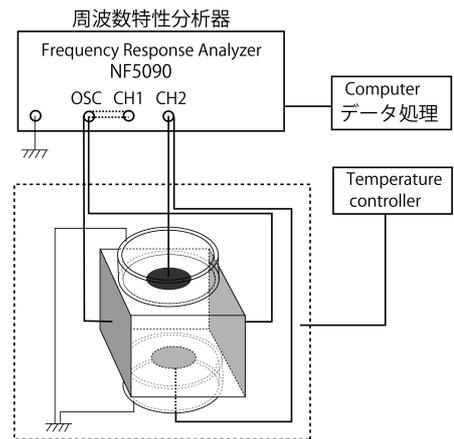


図 1 試料形状と測定システム

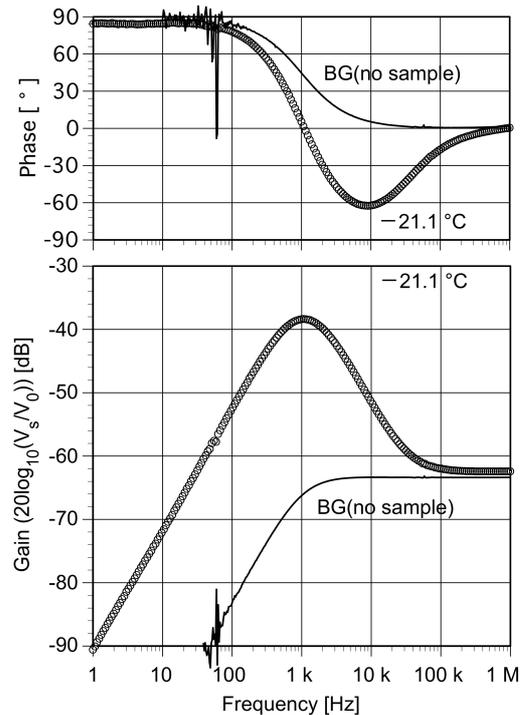


図 2 応答信号 V_s の利得と位相。
BG は無試料時の応答信号。