



Title	六方晶氷の誘電的性質
Author(s)	河田, 脩二
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33024
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	河 田 脩 二
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 3 7 3 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 6 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	六方晶氷の誘電的性質

論文審査委員	(主査) 教 授 菅 宏
--------	-----------------

教 授 千原 秀昭	教 授 河合 七雄
-----------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

六方晶氷の基本的性質の一つである誘電的性質には、これまでの多くの研究にもかかわらず、実験結果に統一性が見られず、明かでないところが多い。誘電分散については高温域での単分散から低温へ行くにしたがって多分散になることが報告され、静的誘電率の温度変化についてはキューリー・ヴァイスの法則に従うとする結果、キューリー則に従うとするもの又誘電率に極小が存在するとするものなど不一致が著しく、誘電的異方性についても種々の結果が報告されている。したがって理論的考察も積極的に進められない状況にあった。

本研究では実験的再現性のないことは、試料の作製及び電極に由来するとの認識から、無歪切断を含む改良された加工法を、電極にはこれも無歪を実現できる銀ペーストを選び、誘電的性質について再現性のある次のような結果を得ることができた。測定した温度範囲は、 10^{-3} ヘルツの超低周波までの測定法の開発により120Kまで拡大できた。

誘電分散は低温領域まで単分散であり、静的誘電率はc軸方向にはキューリー・ヴァイス則、c軸に垂直な方向にはキューリー則が成り立ち、誘電的異方性は低温へ行くにしたがって大きくなる。又HをDに替える効果は見かけのキューリー・ヴァイス温度にのみ現われた。

上記の結果を理解するために、合理的モデルと考えられるBernal-Fowler-Paulingモデルから出発して、氷条件を満たす陽子の配置エントロピーを一般的に求め、又結晶構造にもとずいて氷の格子を8副格子に分け、それら副格子の作る分極(陽子の非平衡分布による)の間の相互作用をみちびき入れることで、束縛結晶の自由エネルギーを求めた。この自画エネルギーの表式から誘電率の異方性及びその温度依存性を表わす関係が、上記の実験結果とよく一致する形で求められた。

上記の実験的研究及び理論的考察により、氷の誘電的性質は氷中に点欠陥の存在を暗に含んだ Bernal-Fowler-Paulingモデルでよく説明でき、又氷の誘電的異方性は陽子配置がつくる副格子分極の長距離相互作用によることが明かになった。さらに重氷との比較や誘電緩和時間の温度変化の測定結果をあわせて考察することによって、六方晶氷の微視的モデルとしては、これまで主流であった陽子半導体的扱いよりも、局在した水分子の配向の変化即ち陽子の配置の変化をもととする誘電体として扱う方が良いとの結論がみられる。

論文の審査結果の要旨

氷は水素結合で形成された物質の典型であり、その物理・化学的性質も特異である。大気圧下で最も安定な六方晶氷は、ウルツ鉱型配列をもった酸素原子が三次元的な水素結合で結ばれた網の目構造を形成し、陽子は各水素結合線上で乱れた状態にある。これが氷の物理化学の出発点である。極めて数多くの研究にもかかわらず、その基本的性質について統一的理解が得られていないのはひとつには実験的困難に由来し、再現性あるデータが得られないことによる。この現状に鑑み、河田君は基本的性質の一つとしての誘電的性質に対して信頼性の高いデータを得ることを計画し、長年に亘る努力の末、遂にその目的を達した。

即ち、極めて注意深く単結晶を作成し、それをできる限り歪みのかからない方法で結晶面を切り出す方法を開発した。また、誘電的測定のための極板と試料面との接触について多くの接着剤を試みた結果、熱膨脹率が氷のそれとよく似た銀ペーストが再現性の良いデータを与えることを明らかにした。これらの努力により、六方晶氷のc軸に平行、および垂直方向の誘電率にこれまで考えられていた以上の大きい異方性が存在することが明らかになった。

これらの実験結果を整理するためにPaulingの統計モデルを改良した方法により結晶内水分子の配向分極に対する統計熱力学的解析を行ない、誘電率の温度依存性を示す表式を導いてその式に現われる分子論的意義を明らかにした。そして静的誘電率の異方性が水分子の双極子間相互作用に由来すること、またその誘電的性質が陽子の格子内移動に基づく陽子半導体的挙動ではなく、局在した水分子の配向によってもたらされるものとの結論に達した。以上のように河田君の研究は氷の誘電的性質とその基因を明らかにし、氷の性質を理解する上に重要な結論を導いたもので、本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。