

7) 高山光男：物性研究, 39-5(1983)225.

過冷却グリセリン液体の結晶化過程における電圧ゆらぎ<sup>†</sup>

千葉大・教育 東崎健一・山口裕子

(1983年12月26日受理)

## 〔要約〕

有極性分子液体中には、分子の熱的運動によって自発的な揺動電場が発生している。平行平面の電極間に液体グリセリンを満し、両極間に現われる電圧ゆらぎを観測した。サンプルが安定な液体であるとき、結晶化が進行しない過冷却液体状態にあるとき、そして結晶化が終了した状態では、ゆらぎ電圧の分布はガウス分布であった。そしてその分散はナイキストの定理を満たした。ところが、過冷却液体が結晶化する過程では、巨大なゆらぎが発生して、分布はガウス分布でなくなった。結晶化過程で得られた分布の集団は、ある規則性を予想させる群を形成した。

## § 1 実験の装置と方法

銅製容器の中に平行平面電極をすえ、その間にサンプルとしてグリセリン(和光純薬：特級：純度98.5%)を満した。電極の片方は接地され、他方はハーメチックシールを経てプリアンプにつながっている。後で述べるように、複素誘電率を決定するために、サンプルセルの横に空気コンデンサーがおかれている。これはリレースイッチによって、セルの電極と並列に、外部から付けはずしができる。セルとプリアンプは内側のデュワーにはいって、密閉されている。内と外のデュワー間にアルコールをいれ、そこに投げ込み型のクーラーをいれて冷却している。

サンプルセルで生じたゆらぎ電圧は、増巾した後、バンドパスフィルターを通して、中心周

---

 TOUZAKI, Ken-ichi and YAMAGUCHI, Yûko

† 本稿は1983年12月12日、基研研究会「非線形緩和過程の統計物理」において行なった報告にもとづく。

波数  $f = 10\text{kHz}$ ，バンド巾  $\Delta f = 200\text{Hz}$  の成分のみをとりだす。このスペクトル成分がつくる電圧を  $V(f, \Delta f)$  とする。これを相関時間よりも十分長い時間間隔  $t_s (= 6.28\text{ms})$  でサンプリングし，AD変換してマイクロコンピュータに収録する。このとき  $V$  は発振振巾  $A$  と位相  $\phi$  とによって  $V = A \cos \phi$  と表わすことができる。これと  $90^\circ$  おくれた電圧 ( $A \sin \phi$ ) から振巾  $A$  は，

$$A = \{ (A \cos \phi)^2 + (A \sin \phi)^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

によって求まる。マイクロコンピュータには演算専用のプロセッサがついていて，時系列データの収録や度数分布作成の他に，振巾  $A$  や高次モーメントの計算，巨大なゆらぎの判別等をサンプリング時間内に行なっている。

## § 2 実験結果

### 2.1 安定な液体状態

サンプルの温度が融点以上で，安定な液体状態にある場合について述べる。図1は1万個の

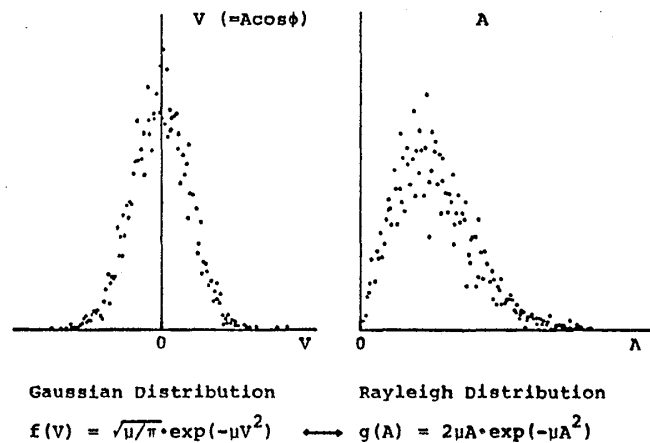


図 1

データからつくった度数分布の例である。左側が電圧  $V$  の分布，右側が振巾  $A$  の分布である。 $V$  の分布は確率密度関数を  $f(V)$  とするガウス分布に近く， $A$  の分布は確率密度関数を  $g(A)$  とするレイリー分布に近い。 $V = A \cos \phi$  であって，位相  $\phi$  が  $A$  と独立に  $0 \leq \phi \leq 2\pi$  で一様分布をなすとき， $f(V)$  と  $g(A)$  が等価であることが数学的に示される。

電圧  $V$  の分布がガウス分布であるといえるかどうかを調べるために，モーメント法と  $\chi^2$  検定を用いた。まずモーメント法について述べる。確率密度関数が  $f(V)$  であるとき，

$$\langle V^2 \rangle = \frac{1}{2\mu}, \quad \langle V^4 \rangle = \frac{3}{4\mu^2}, \quad \langle V^6 \rangle = \frac{15}{8\mu^3}$$

となる。ここで $\langle \rangle$ は平均を述す。一方実験で得た分布から3個の分布パラメーター( $\mu_2$ ,  $\mu_4$ ,  $\mu_6$ )を次の様に決める。

$$\mu_2 = \frac{1}{2\langle V^2 \rangle_e}, \quad \mu_4 = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\langle V^4 \rangle_e} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \mu_6 = \frac{1}{2} \left( \frac{15}{\langle V^6 \rangle_e} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

ここで $\langle \rangle_e$ は実験で得た分布によって平均をとることを示す。分布がガウス分布のときは、 $\mu_2 = \mu_4 = \mu_6 = \mu$ となる。

融点以上で得られた分布はいずれも次の範囲にはいていた：

$$\frac{\mu_4}{\mu_2} = 1.00 \pm 0.01, \quad \frac{\mu_6}{\mu_2} = 1.00 \pm 0.03.$$

このことから、それらの分布は十分ガウス分布に近いと考えられる。 $\chi^2$ 検定は、平均と分散で決まるガウス分布と実測された分布との残差を計算し、その2乗和が、ある一定数を越えるか否かによって判定するもので、この結果も測定で得られた分布がガウス分布に近いことを示した。

## 2.2 準安定過冷却液体状態

サンプルの温度を融点以下に冷却して、過冷却液体状態のまま結晶化しなかった場合について述べる。このとき、ゆらぎ電圧の分布は融点以上の場合と全く同じく、ガウス分布であった。分布の分散は温度によってかわる。その変化を図2に示した。

ナイキストの定理<sup>1)</sup>によれば、

$$\begin{aligned} \langle V^2(f, \Delta f) \rangle \\ = 4kT \cdot \text{Re}[Z(f)] \cdot \Delta f \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $Z(f)$ は周波数 $f$ のインピーダンスである。

サンプルセルの複素キャパシタンスを $C^*$ とする

と、これはサンプルセルが空のときの容量 $C_0$ (6.6 pF)にサンプルの複素誘電率 $\epsilon^*$ ( $= \epsilon' - i\epsilon''$ )をかけたものである。またこれは純容量 $C'$ と純抵抗 $R$ の並列等価回路によって

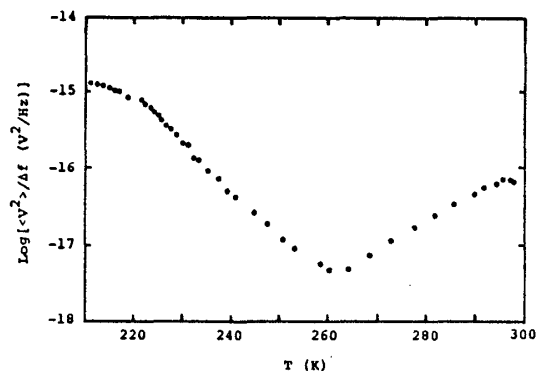


図 2

$$C^* = C' - \frac{i}{\omega R}, \quad \omega = 2\pi f$$

と表わすことができる。このとき、

$$\text{Re}[Z(f)] = \frac{R}{1 + (\omega C'R)^2} \quad (3)$$

である。 $R$  と  $C'$  を各々決定するために、既知容量  $C^+$  の空気コンデンサーをサンプルセルと並列につなぐ。このときのインピーダンスを  $Z^+(f)$  とすると、

$$\text{Re}[Z^+(f)] = \frac{R}{1 + \{\omega(C'+C^+)R\}^2} \quad (4)$$

となる。空気コンデンサーを付けない場合と付けた場合の分布を測定し、ナイキストの定理を用いて  $\text{Re}[Z(f)]$  と  $\text{Re}[Z^+(f)]$  を求め、(3)(4)式を連立させて解くと、 $R$  と  $C'$  が求まる。この様にして求めた誘電率の実部  $\epsilon'$  と虚部  $\epsilon''$  の温度変化を図3に・印で示す。△印で示したのは、ほぼ同時に LCR メーターを用いて測定した 10 kHz の誘電率であり、Davidson と Cole によって測定された値<sup>2)</sup>とも一致している。ふたつの測定法による結果はよく一致している(267Kでの  $\epsilon'$  の不一致は、ゆらぎ電圧が小さくなり、誤差が増大したことによる)。このことから、結晶化が進行しない準安定な過冷却液体状態において、ナイキストの定理が満たされることが実証された。なお、 $\epsilon''$  が極大になる温度(～229K)で分子の回転緩和時間はおよそ  $1/\omega$  となっている。

### 2.3 結晶化過程

ある条件では結晶化が進行し、その時ゆらぎ電圧の分布はガウス分布ではなくなった。図4はゆらぎ電圧の2乗平均密度の履歴を示したものである。一度冷却したサンプルをゆっくりと暖めていったとき、Aの付近からガウス分布とはいえない分布が出現した。点線で示したのはときどき非ガウス分布が出現したところで、線で示したのは連続して非ガウス分布が観測されたところである。この時結晶化が進行していることは、誘電率の減少によって確認される。B

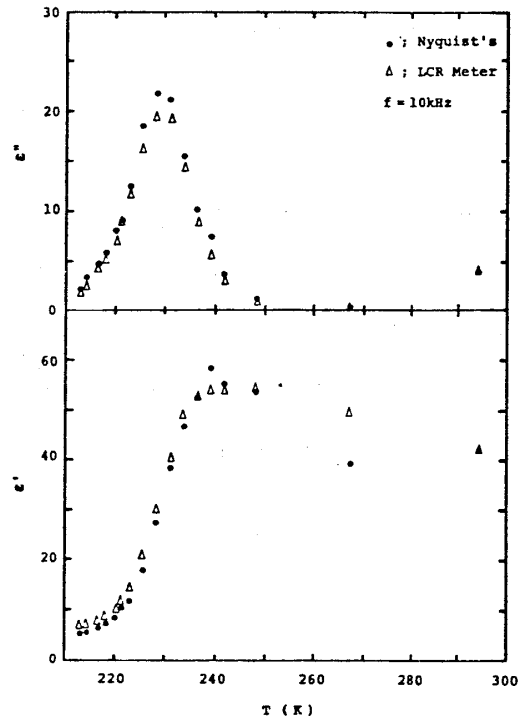


図 3

の平らな部分は、結晶化がほぼ終了した状態に相当する。更に暖めてゆくと融点で融解して元の値にもどる(C)。ところが、このサンプルをすぐに冷却するとDのあたりから結晶化が進行した。融解したサンプルをひとたび320K付近まで上昇させた後に冷却した場合には、この様なことがおこらなかった。従って、融点付近にある融解直後のグリセリン液体中には、3次元的な核が残留していたと考えられる。

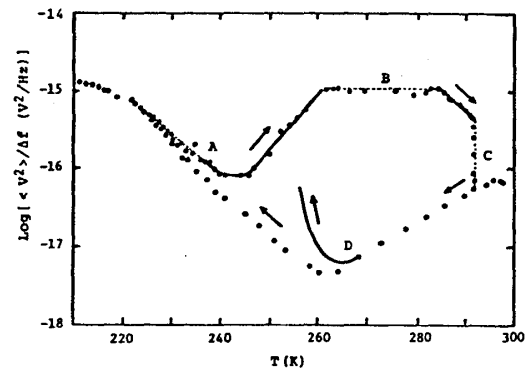


図 4

分布の非ガウス性は大きなゆらぎの出現によるものである。ゆらぎの大きさを調べるために、ゆらぎ電圧の振巾に注目した。移動平均値 $\langle A \rangle_e$ によって規格化した振巾 $r (= A / \langle A \rangle_e)$ について述べる。平衡状態では $r \geq 4$ となる確率は $3.5 \times 10^{-6}$ であり、 $r \geq 8$ となる確率は $1.5 \times 10^{-22}$ である。本実験の場合(サンプリング時間: 6.28ms), 前者は1800秒に1回, 後者は1兆年に1回出現する確率である。以下では $r \geq 4$ であるゆらぎを「巨大ゆらぎ」とよび、その性質を調べてゆく。

巨大ゆらぎと前後にサンプリングした値との相関はみいだせなかった。そこでこの時系列データ中、巨大ゆらぎの出現は点過程とみなすことができる。

結晶化の全過程で、巨大ゆらぎの発生頻度の推移を調べた。図5はサンプルを冷却していったときにおこった、ある結晶化過程のものである。たて軸の $I_{EF}$ は、412秒間にとった $2^{16}$  (= 65536)個のひきつづく時系列データ中に出現した巨大ゆらぎの数である。時間軸の原点は任意にとってある。結晶化が始まると $I_{EF}$ は急激に増大し、ピークを経て減少する。結晶化の前後では平衡状態における値(0.4)に近い。

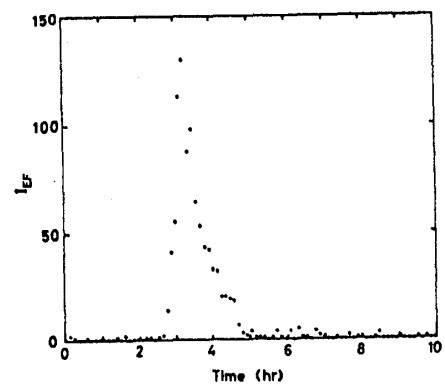


図 5

図6は巨大ゆらぎの振巾 $r$ の度数分布を、たて軸横軸共対数目盛で示したものである。横軸 $r$ の区間巾は

0.5である。平均値の20倍くらいある非常に大きなゆらぎが発生している。分布はほぼ直線にのり、確率密度関数を $h(r)$ とすると、 $r \geq 4$ で $h(r) \propto r^{-3.8}$ となる。この分布の特徴は、平衡状態のレイリー分布にくらべ、ゆらぎが大きいというだけでなく、大きい方に長いすそを引いていることであり、非線形的に増巾されたとも考えることができる。自然界の現象

でこの様な分布が得られているものとしては、地震の余震の時間間隔の分布などがあるが、統計的には、確率変数をきめている空間で、ある値をとることが独立ではなく、正のフィードバックを及ぼす構造ができていることが考えられる。

#### 2.4 準定常結晶化過程

巨大ゆらぎ同士の発生の相関を調べるために、隣合う巨大ゆらぎの時間間隔を  $\Delta t$  とし、その分布をつくった。この測定時間は長くとりすぎると系の状態が一定ではなく、過程の特徴がかくされてしまう。また短かくとりすぎると巨大ゆらぎの数が少なくなって統計的性質が得られなくなる。そこで結晶化の過程がほぼ定常とみなせる中間的な時間領域で測定を行なった。  $\Delta t$  の度数分布を示したのが図7である。横軸  $\Delta t$  の区間巾は0.8秒である。分布は近似的に直線上にのり、指数関数分布に近いといえる。このことは、巨大ゆらぎの発生がポアソン過程に近いことを意味し、個々の巨大ゆらぎが独立に、ある確率で発生するという描像を与える。そこで、結晶化過程が準定常であるとみなせるような中間的時間領域内に測定した分布の統計的性質を調べることが可能であり、意味をもつと考えられる。

結晶化過程で、ゆらぎ電圧  $V$  の1万個の時系列データよりなる度数分布を測定した。一つの分布測定に要する時間は約1分であり、系が準定常な状態にあるという先の条件を満たしていると考えられる。この分布から(1)式に従って  $\mu_4/\mu_2$ ,  $\mu_6/\mu_2$  を計算し、それらを座標軸とする平面上に点で表わした(図8)。分布がガウス分布のときは、座標(1,1)に点がかかる。図には数回の結晶化過程で得られた分布を○印で示してある。これらの点は座標(1,1)と原点を結ぶなめらかな曲線を形づくっている。

ガウス分布を特殊な場合として含む分布群の例として  $t$  分布をとってみると、自由度を  $\infty$  から小さくしていったとき、分布は図8の平面上を点線で示したように動く。また  $F(V) \propto \exp(-\mu V^\alpha)$  なる確率密度関数で、 $\alpha$  を2から減らしていったときは一点鎖線上を動く。どちらも本実験の結果とは明らかにちがっている。8図中には原点に近い分布も得られている。この

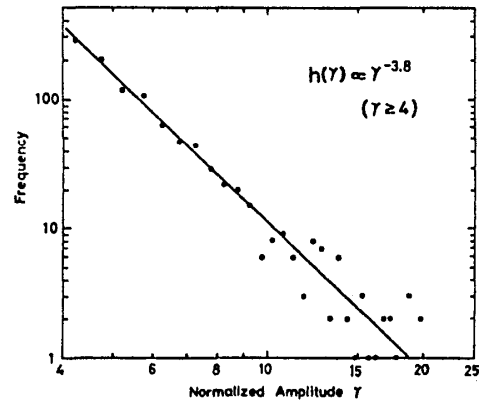


図 6

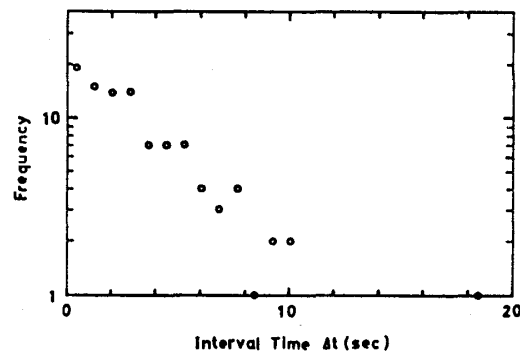


図 7

ことは、 $r$  の分布が  $r \geq 4$  で  $r^{-3.8}$  に比例していて、 $r$  の3次以上のモーメントが発散するという事実と矛盾しない。

### § 3 考 察

結晶化時の振巾  $h(r)$  が長いすそをひいていて大きなゆらぎが発生しやすいということは、この過程が協力現象的なものであることを暗示させる。しかしこの過程が系全体で同時に進行しているとは考えにくい。

時間的に巨大ゆらぎがポアソン過程的に発生している

ことを合わせて考えると、この過程は空間的、時間的に局在した素過程によっていると考えるのが自然である。3次元又は2次元の核形成がこの素過程に関与しているかもしれない。素過程について考える上で、それがどのような状態変化であるかということと、その過程がどの程度おこりやすいかということとを区別してみる。前者はどのような巨大ゆらぎを発生するかに関係している。後者は素過程の発生確率に結びついていて、 $I_{EF}$  の推移(図5)でみたように、結晶化の全過程(長時間領域)で大きく変化している。一方図8でみたように、準定常過程(中時間領域)で得られた分布群は一つの曲線をなし、ある非ガウス分布とガウス分布との距離は一つのパラメーターで決まっているようである。このパラメーターは素過程の発生確率に大きく依存していると思われる。

以上のことから、結晶化過程について以下のような描像を得ることが可能であると考えられる。わかりやすくするために、図9に模式的なポテンシャルを点線で描いた。横軸には秩序度をとってある。左側の谷が過冷却液体状態、右側の谷が局所的秩序状態に相当する。ここで過冷却

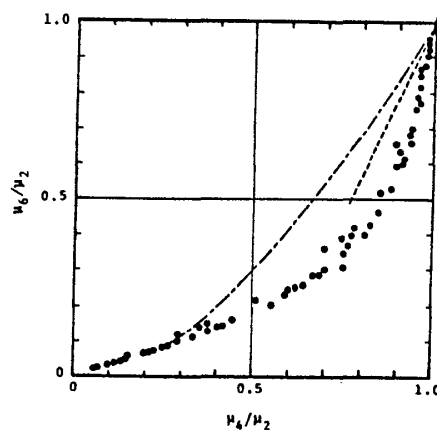


図 8

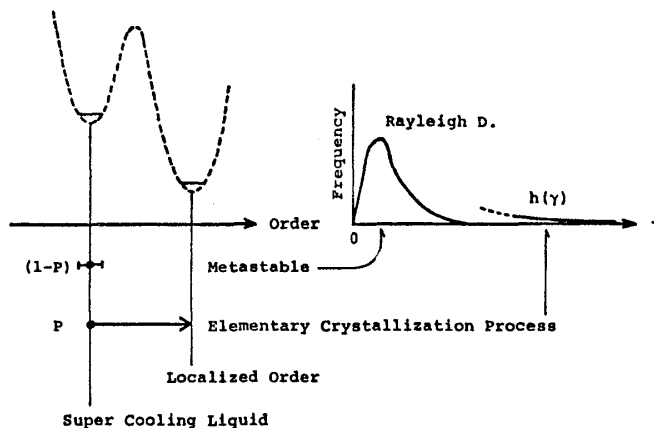


図 9

液体分子は、 $(1-P)$  の確率でそのまま準安定状態に留まり、このとき振巾の分布は平衡状態と同じレイリー分布に従う。残りの確率  $P$  では素過程がおこって分子は秩序状態に移り、このときの振巾分布は  $h(r)$  に対応する。遷移確率  $P$  は、温度やまわりの分子状態によって決まるポテンシャル壁の形に大きく影響される。

本研究をすすめるにあたって、千葉大学の井上隆勝氏、田栗正章氏、統計数理研究所の種村正美氏、尾形良彦氏はじめ多くの方々から有益な助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

### 参 考 文 献

- 1) H. Nyquist: Phys. Rev. **32** (1928) 110.
- 2) D. W. Davidson and R. H. Cole: J. Chem. Phys. **19** (1951) 1484.

## 凍上についてのノート

京大・理 恒 藤 敏 彦

(1983年12月27日受理)

### 始 め に

窮屈な所に入れると固体ができにくいという現象がある。アルミナの粉をかためて作った microfilter あるいは Vycor ガラス (間隙の大きさは  $50 \sim 100 \text{ \AA}$ ) のなかに入れた液体  $^4\text{He}$  は、bulk では固体になる圧力 (温度) よりかなり大きな圧力 (低い温度) でないと固体にならない<sup>1)</sup>。同じことは最近  $^3\text{He}$  の場合にも NMR と比熱の測定で確められた<sup>2)</sup>。図1はその相図である。この現象はもっと一般的であるようで、非常に身近な所でも見られる。すなわち凍上 (frost heave) とよばれる現象がそうであって、霜柱もその1つの現われである。この場合、粒径が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  くらいの細かい粒子からできている粘土 (たとえば関東ローム層) のなかの水は、 $0^\circ\text{C}$  になっても凍らず、氷点下数十度でも粘土中に液体があることが確認され