

○千葉大学大学院教育学研究科理科教育専攻

1. 液体パーコレーション系の電気伝導

定方 秀 親

液体パーコレーション系の電気伝導

(メタノール-シクロヘキサン系)

定方 秀親

パーコレーション問題はもともと樹木内の肥料の浸透や伝染病の伝播などの問題について考えられたものであるが、その後、古典粒子の局在の問題、金属と絶縁体を混合した薄膜についての電気伝導の問題、自己回避ランダムウォークの問題、相転移の臨界近傍での問題、ランダムネットワーク上の輸送問題、脆性破壊の問題、脳神経のネットワーク形成などと深く関連しており、大変興味深い。そのため広く研究されていて、それらの理解に有用な多くの知見を与えている。

伝導性物質中に非伝導性物質を混ぜていくと、伝導性物質の濃度を P としたときの、系全体の伝導率 $\sigma(P)$ は、ある濃度 P_c を境にして $\sigma(P < P_c) = 0$ となる。この P_c を臨界濃度と呼ぶ。 $P > P_c$ で、 P_c に近い濃度では、 $\sigma(P) \propto (P - P_c)^t$ という指数法則に従って減少することが知られている。

これまでに多くの研究がなされてきたが、これによって得られた P_c と t を、表1 [1] に示す。

本研究では、伝導性物質としてメタノールを、非伝導性物質としてシクロヘキサンを採用し、伝導度の変化を測定し、それをもとにして臨界濃度 P_c 及び臨界指数 t を求めた。本研究で用いられたサンプルはともに液体であり、同種の分子間に相互作用（引力）のあるアニール-ランダム系で、分子を結節点とした3次元サイトパーコレーション系と考えられる。これまで盛んに行われてきた研究は、サイトの動かないクエンチ系についてのものであり、そこでは、 t は次元のみに依存してサイトの幾何学的配置によらない次元不変量であるとされている。そこで本研究では、相互作用のあるアニール-ランダム系での t もクエンチ系での値と同じ次元不変量になっているかどうかを明らかにすることを目的とした。

伝導度は試料に1 Hzの微小交流電場をかけ、そのときのレジスタンスより求めた。本実験で使用したメタノールの水分量は約 $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、伝導度は約 $10^{-7} (\text{cm} \cdot \Omega)^{-1}$ 、シクロヘキサンの水分量は約 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、伝導度は約 $10^{-13} (\text{cm} \cdot \Omega)^{-1}$ であった。実験の結果、メタノールのモル濃度を $X (\%)$ とすると、 $X = 65\%$ 程度を境として、伝導度の温度特性が変化することがわかった。50℃の伝導率で規格化した伝導率 σ と温度 T の関係(図1)に示されるように、臨界領域から離れたメタノール高濃度領域では、温度が低い程伝導率が低くなるが、臨界濃度をわずかに越えた濃度では、温度が下がる程伝導率が上がるというアニール系の特徴が見られた。これは分子間力によって無限クラスターのフラクタル次元が増大したことによっていると考えられる。これまでに、高分子のゾル-ゲル転移においてこのような傾向が見られた例はあるが、液体パーコレーション系の伝導現象においては、報告例がない。

次に、本実験によって得られた、メタノール100 %の伝導度で規格化した規格化伝導率 G とメタノール濃度 $X (\%)$ との関係を図2に示す。この図の傾向は、これまでの理論や実験と定性的に一致し、メタノール-シクロヘキサン系がパーコレーション系であり、臨界領域で $G \propto (X - X_c)^t$ という指数法則を満たすことがわかった(図3)。この系の中で、キャリアー(H^+)は、流体中を流れていくのではなく、会合したメタノールの水素結合鎖を伝わってゆくと考えられる。この結果から、最小自乗法を用いて、 $X_c = 0.27 \pm 0.03$ が得られた。また、臨界濃度の近傍では $(X - X_c) \propto (P - P_c)$ であることから、 $t = 1.91 \pm 0.18$ が求まった。この値は、今まで行われた3次元パーコレーション系の研究結果と矛盾しないものであり、クエンチ系の指数と比べて大きな変化はない。 P_c と t の値の実験誤差は、これまでの結果[2, 3]に比べて、大きいとはいえないが、理論の評価をする為には十分とはいえない(表1参照)。誤差が大きい原因としては、①試料の不純物による影響が大きく実験の再現性がよくない、②シクロヘキサンにわずかながら伝導がある為、 $P < P_c$ でも $\sigma \neq 0$ であり、指数を決める為に必要な $(P - P_c)$ の領域が制限される、③試料や電極のリアクタンスが関与している、等が考えられる。

参考文献

1. 4. M.Sahimi, B.D.Hughes, L.E.Scriven, and H.T.Davis, J.Phys.C:Solid State Phys., 16(1983)L521 ~L527
2. B.Abeles, H.L.Pinch, and J.I.Gittelman, Phys.Rev.Lett., 35, (1975)247 ~250
3. Y.Song, T.W.Noh, S.I.Lee, and J.R.Gaines, Phys.Rev.B, 33(1986)904~908

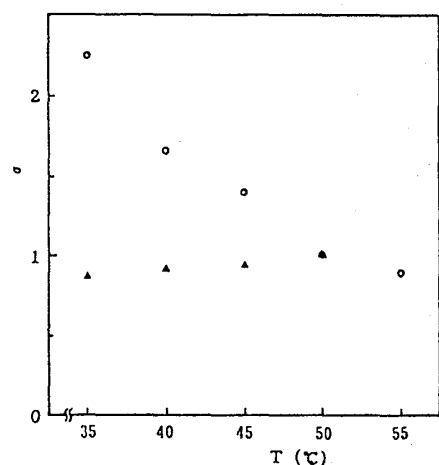


図1 規格化伝導率 σ と温度 T の関係
メタノール 24% のデータを○で, メタノール 85% のデータを▲で示した。

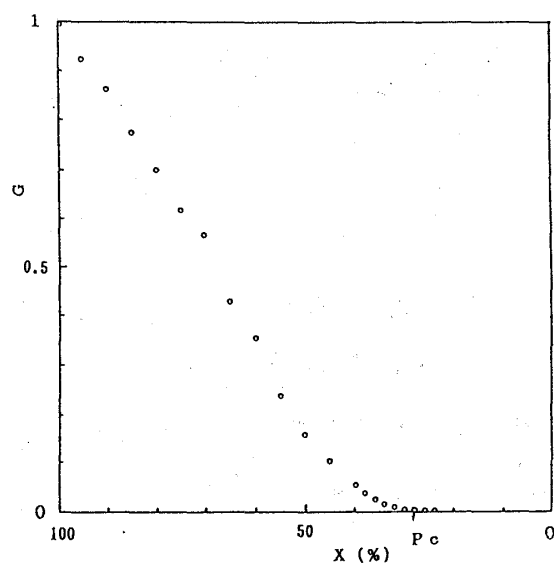


図2 規格化伝導率 G と濃度 X の関係

表1 今までに得られた P_c と t

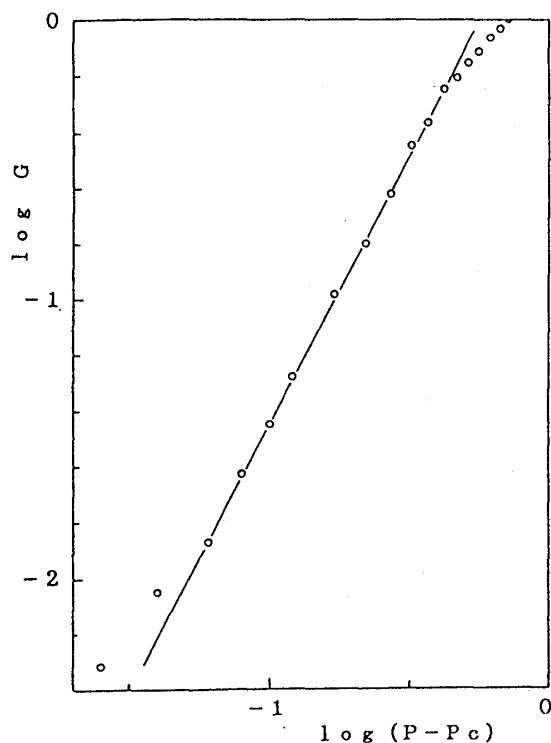


図3 $(P - P_c)$ と G の対数プロット

著者	方法	t	P_c
Kirkpatrick(1973)	Site-MC	1.5 ± 0.2	0.312
Kirkpatrick(1979)	Bond-MC	1.62 ± 0.05	0.2495 ± 0.0005
Onizuka(1975)	Bond-MC	1.72 ± 0.1	0.25
Veeman et al(1975)	Bond-MC	1.6 ± 0.1	0.25
Straley(1977a)	Bond-MC Site-MC	1.7 ± 0.05 1.75 ± 0.1	0.247 0.307
Adler et al(1973)	Analogue Simulation	2	-
Abeles et al(1975)	Measurement in amorphous cermet film	1.9 ± 0.2	0.47 ± 0.05
Fisch and Harris (1977)	Series expansion	1.95 ± 0.03	-
Mitescu(1978)	Site-MC	1.72 ± 0.03	-
Straley(1977b)	Renormalisation group	2.04	0.218
Kirkpatrick(1977)	Migdal-Kadanoff bond moving	2.36	0.16
Bernasconi(1978)	MC-renormalisation	2.14 ± 0.02	0.208
Stephen(1978)	ϵ -expansion	2.22	-
Alexander and Orbach(1982)	Green's function	1.995 ± 0.050	-
Derrida et al(1983)	Transfer matrix calculation	1.94 ± 0.1	-
Sahni et al(1983)	Finite-size scaling	1.867 ± 0.035	0.25273
Harris et al(1984)	ϵ -expansion	1.75	-
Saychev et al(1985)	Bond-MC	1.90 ± 0.10	-
Song et al(1986)	Measurement in amorphous carbon and Teflon powder	1.85 ± 0.25	-