

# マイクロ波領域の誘電緩和で何がわかるか

天羽優子

大阪大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

# 目次

第1章	誘電緩和とは？	3
1.1	広帯域の誘電スペクトル	3
第2章	極性分子液体の分極と誘電緩和	6
2.1	極性分子液体の分極	6
2.2	デバイ型の複素誘電率スペクトルの導出	6
第3章	誘電緩和測定の方法	10
3.1	測定法	10
3.2	TDR(time domain reflectometry) について	11
3.2.1	測定原理	11
3.2.2	装置構成例	13
3.2.3	サンプルセル	13
3.3	導電率のある試料の測定	14
第4章	測定データの処理	17
4.1	単一緩和からのずれ	17
4.2	いろいろな実験式と Cole-Cole plot	18
4.2.1	Debye 型緩和	18
4.2.2	Cole-Cole 型緩和	19
4.2.3	Davidson-Cole 型緩和	19
4.2.4	Havriliak-Negami 型緩和	20
4.2.5	KWW 型緩和	21
4.3	モデルを決める	22
4.4	異常なパラメータへの対処	23
4.5	現実の液体をどう考えるか	25
4.5.1	緩和時間は分子運動そのものの時間ではない	25
4.5.2	エタノール水溶液：緩和パラメータの解析	26
4.5.3	エタノール水溶液：熱力学量の議論	27
第5章	マイクロ波化学への応用	29
5.1	誘電損失によるエネルギーの吸収	29

---

5.2	加熱条件を決める . . . . .	30
5.3	非熱効果を探る . . . . .	32
第6章	誘電緩和の統計物理	34
6.1	微視的運動方程式 . . . . .	34
6.2	Rocard Equation . . . . .	37
6.3	itinerant oscillator model . . . . .	39
補遺 A	KWW 型緩和の周波数領域での形	42
参考文献		42

# 第1章 誘電緩和とは？

## 1.1 広帯域の誘電スペクトル

物質の誘電率は、周波数によって値が変わる。誘電率の周波数依存性は、物質に瞬間的に変化するステップ電場をかけたときに、物質の分極が指数関数的に変化する（時間応答に遅れを生じる）ところから出てくる。最も遅い分極の変化は、時間領域で指数関数的に変化することから、この場合の誘電率の周波数依存のことを誘電緩和と呼ぶ。また、周波数依存する誘電率は複素誘電率として求めることができる。複素誘電率の周波数依存性のことを、誘電分散といい、虚部の周波数依存性を誘電損失と呼ぶが、これらは同じ現象に対する呼び名である。

複素誘電率の周波数依存は、結晶などの固体、液体、高分子ゲルなどでも広くみられる。その模式図を描くと、図 1.1 のようになる。横軸は周波数の対数表示である。

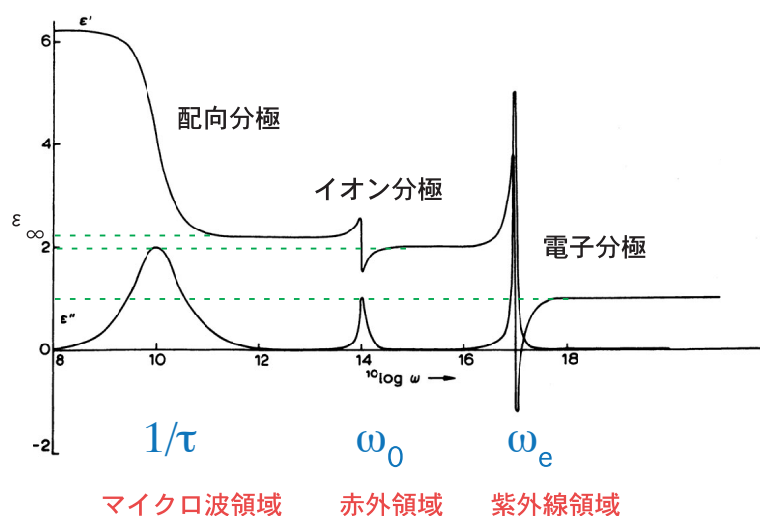


図 1.1: 誘電緩和模式図 (Böttcher[1])

最も低周波側の分散はマイクロ波領域で観測される。これがいわゆる誘電緩和である。物質の分極の向きが時間とともに変化することによって起きる（配向分極）。真ん中の分散は赤外線領域に存在し、分子内の振動（結晶であれば格子振動）によって分極が変化することで生じる（イオン分極）。この図では簡単のために分散が1つだけ描かれている

が、実際の物質では、分子や格子の対称性を反映していくつかの分散が存在し、赤外吸収やラマン散乱で測定できる。そのスペクトルパターンを利用して、物質の同定などの化学的分析に活用されてきた。最も高周波側の分散は、紫外線領域に存在し、電子状態が変わることによって起きる（電子分極）。この図では分散が1つだが、現実の物質では電子準位を反映して複数の分散が存在する。

純物質液体の誘電緩和では、分散はほとんど1つである。ほとんど、の意味は、測定で得られた誘電緩和を単一緩和（式(2.17)）で表そうとすると微妙にずれることがあり、周波数の違うところに小さな緩和を入れるとスペクトルを再現できるという意味である。つまり、見た目は1つの分散だが、ちょっとだけ形が違う部分に別の緩和があるかもしれないということである。しかし、はっきりしたピークとして分離できるような測定結果が得られることがないので、別の緩和が本当に存在するかどうかは、実はなかなか決着のつかない問題である。マイクロ波以下10数桁に渡って低周波数まで分子性ガラスの緩和を測定すると、緩和のピークが分離するところを見ることができる。

それぞれの分散の現れる周波数は、それぞれ  $1/\tau$ 、 $\omega_0$ 、 $\omega_e$  と表される。配向分極の分散は、いわゆる緩和型をしており、緩和時間  $\tau$  の逆数で表される周波数が、分散スペクトルの周波数軸上での位置になる。イオン分極と電子分極は、減衰振動で現象論的に表すことができ、その固有振動数がスペクトル軸上での分散の位置になる。緩和か振動かを見分けるには、誘電率の実部の形を見るとよい。緩和の場合は、周波数の増加とともに実部の値が単調に減少し、減少が終わるとそのまま一定の値をとる。振動の場合は、実部の値は減少する前に一旦増加し、減少したあと一定の値になる前に増加する。虚部の形は、見ただけでは緩和より振動の方が幅の狭いピークになっているということしかわからないが、緩和や減衰振動の式を用いてパラメーターフィッティングを行うと、緩和の式で振動型のピークを再現することはできない。

極性を持った分子液体では、多くの場合、配向分極による緩和は数十 GHz から数百 MHz のあたりに存在する。一般に、分子量が大きい液体や分子間の相互作用が強い（要するに粘度が高い）液体ほど緩和時間が長く、分散が低周波数のところにあらわれる。水（ $H_2O$ 、MW=18）を特徴づける誘電緩和は、約 25GHz のところに存在する。メタノール（ $CH_3OH$ 、MW=32）では 3GHz、エタノール（ $C_2H_5OH$ 、MW=46）では 1GHz である。

複素誘電率の虚部は、誘電損失とも呼ばれる。虚部の値が 0 でない周波数の電磁波を照射すると、その電磁波は誘電体に吸収される。電子レンジの周波数は 2.4GHz で、水の誘電損失のピークより約一桁小さいが、水の誘電損失のピークは、低い方は数 GHz 以下から高い方は遠赤外線領域まで広がっているため、この範囲の電磁波であれば水に吸収され、水の温度を上げることができる。電子レンジは、水の誘電損失の低い方の裾野にエネルギーを与えて加熱していることになる。

極性を持たない分子液体、たとえば四塩化炭素（ $CCl_4$ ）などでは、図 1.1 の配向分極による分散が存在しない。そのかわり、分子同士の衝突によって誘起される電気双極子モーメントの配向による分散が、遠赤外領域に存在する。

遠赤外領域には、分子間の振動による分散も存在するが、液体分子の乱雑な運動によって分散が出てくるため、赤外分光のようにスペクトルのパターンから物質を決めるよう

なことには使えない。また、測定そのものが難しいので、この領域からどんな情報が得られてどのように活用されるかは、まだまだこれからの研究テーマである。

本稿では、誘電緩和から得られる情報をマイクロ波化学に応用するための基礎となることをめざし、液体の場合について、誘電緩和の測定法や得られたデータと液体中のミクロな分子運動の関わりについて簡単にまとめる。

## 第2章 極性分子液体の分極と誘電緩和

### 2.1 極性分子液体の分極

まず、液体中の分子が永久双極子モーメント  $\vec{p}_0$  を持っており、互いに独立に運動している場合について考える。

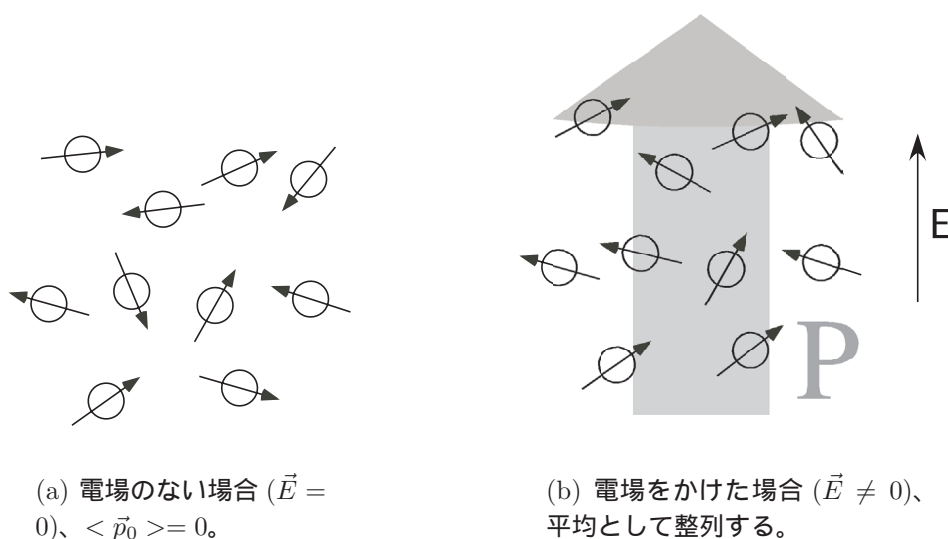


図 2.1: 分子の配向による分極

外から電場をかけない場合は、図 2.1(a) のように、 $\vec{p}_0$  はばらばらの方向を向いているから、全体として分極は 0 になっている。そこに、外から電場がかかると、分子の永久双極子モーメントは電場の方向に平均として整列するので、液体全体として分極  $\vec{P}$  が生じる (図 2.1(b))。電場をかけてしばらく置いてから、電場を切ると、分子の永久双極子モーメントは熱運動によって元の乱雑な状態に戻り、その結果としてマクロな分極  $\vec{P}$  が 0 になる。(図 2.1(a))。このような過程では、マクロな分極  $\vec{P}$  は指数関数的に減少することが知られている。

### 2.2 デバイ型の複素誘電率スペクトルの導出

マクロな分極  $P$  の時間変化から、誘電緩和を記述する式を導く。

まず、平行平板コンデンサーがあり、この電極の間が真空であるとする。電極間に電圧  $V$  を加えたときに電極上にたまる電荷の量  $Q$  で、このコンデンサーの容量  $C$  を、

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

と定義する。電気容量  $C$  は、

$$C = \varepsilon K \quad (2.2)$$

とあらわされ、 $\varepsilon$  はこの場合、真空の誘電率  $\varepsilon_0$  で、 $K$  はコンデンサーの大きさや形状で決まる量である。

コンデンサー内に誘電体を入れた場合、誘電体中の電荷の偏りが生じて、その分だけコンデンサーの容量が違ってくる。電極間が真空のときと誘電体を入れたときの容量の比は、

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon K}{\varepsilon_0 K} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.3)$$

となる。この比

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

を比誘電率と呼ぶ。以後、特に断らない限り、誘電率とは比誘電率のことであるとする。

誘電体に弱い階段状に変化する電場  $\vec{E}$  を加えると<sup>1</sup>、瞬間的に分極  $P_\infty$  が生じ、その後配向分極による  $P_0$  が時間をかけて平衡値に達していく (図 2.2)。

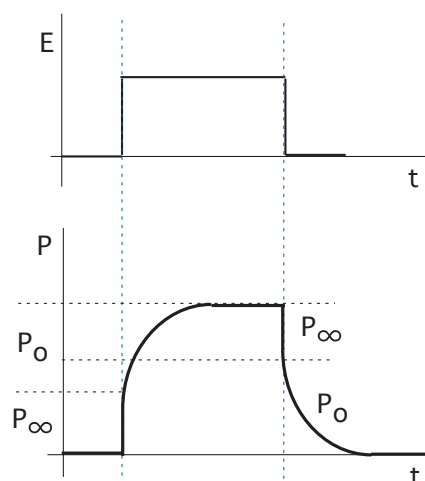


図 2.2: ステップ電場に対する分極の応答

<sup>1</sup>ここでいう「弱い」は、電場に対して分極が線型応答するという意味である。すぐ後で述べるように、線型応答であれば、電場をかけたときの分極の応答 (rise transient) と、電場を切ったときの分極の応答 (decay transient) は同じ情報を与える。電場に対して分極が非線形に応答する場合は、電場をかけたときと切った時で応答の形が異なる [2]。



$P_o$  が平衡値に達した後、電場を切ると、 $P_\infty$  だけの分極は直ちに減少し、その後配向分極が時間をかけて0に近づいていく。電場を加えたときの  $P_o$  の変化と、切ったときの  $P_o$  の変化は、変化の方向が違っただけで、同じ時定数で変化する。

分極の平衡値の値を  $P_s$  とする。 $P_o$  の分極する速さが、 $P_o$  と  $P_s$  の差に比例すると仮定すると、

$$\frac{dP_o}{dt} = \frac{P_s - P_\infty - P_o}{\tau} \quad (2.5)$$

と書ける。比例定数を  $1/\tau$  としたのは、後で式を簡単にするためである。この式を書き直すと、

$$\frac{d(P_s - P_\infty - P_o)}{P_s - P_\infty - P_o} = -\frac{dt}{\tau} \quad (2.6)$$

となり、この解は、

$$\ln(P_s - P_\infty - P_o) = -\frac{t}{\tau} + C \quad (2.7)$$

となる。 $C$  は積分定数である。電場を加え始めた瞬間を時刻  $t = 0$  であるとすると、このとき  $P_o = 0$  であるから、 $C = \ln(P_s - P_\infty)$  となる。従って、

$$P_o(t) = (P_s - P_\infty) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (2.8)$$

となり、 $P_o$  は指数関数的に変化する。

今度は、電場をかけて分極が平衡値  $P_s$  になった後、時刻  $t = 0$  で電場を取り去ったとする。すると、 $P_\infty$  分の分極が瞬間的に減少し、 $P_s$  は、

$$\frac{dP_s}{dt} = -\frac{P_s}{\tau} \quad (2.9)$$

に従って変化する。この解は、

$$\ln P_o = C - \frac{t}{\tau} \quad (2.10)$$

である。 $t = 0$  で  $P_o = P_s - P_\infty$  だから、結局

$$P_o(t) = (P_s - P_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.11)$$

となり、やはり指数関数的に減少する。

以上から、配向緩和の成分に着目すると

$$\frac{dP_o(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} P_o(t) \quad (2.12)$$

だから、この解は、

$$P_o(t) = P_o(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.13)$$

と簡単に書ける。配向緩和に対する step response function は、指数関数的に減少する

$$\Phi_P^{or}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.14)$$

の形になる。 $\tau$ を緩和時間という。pulse response function は、

$$\phi_P^{or}(t) = -\dot{\Phi}_P^{or}(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.15)$$

となる。複素誘電率は、ラプラス変換を使って

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \phi_P^{or}(t) dt \quad (2.16)$$

と表すことができ、結局

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.17)$$

を得る。ここで、 $\varepsilon_\infty$ は配向分極が起こりえない高い周波数での誘電率、 $\varepsilon_S$ は静的誘電率ともいい、非常に低い周波数 ( $\omega \rightarrow 0$ )での誘電率である。これらの差  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ を緩和強度という。式(2.17)をDebye型の緩和という。Debye緩和の形は図4.1に示した。

電場の応答が、液体のミクロな運動とどう結びつくかについては、6章で述べている。簡単にいうと、電気双極子の自己相関関数のラプラス変換が複素誘電率になっているからである。電気双極子の運動は、液体中の極性分子の運動が作り出しているので、誘電分散を測定することで、液体中の分子の状態を探る手がかりを得ることができる。

# 第3章 誘電緩和測定の方法

## 3.1 測定法

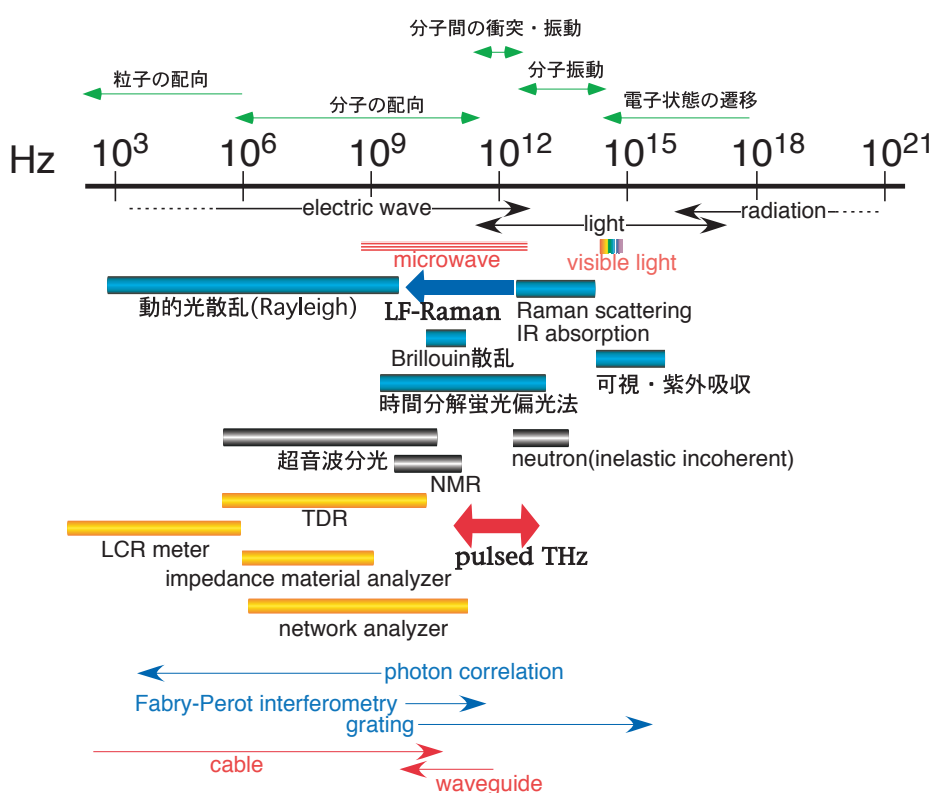


図 3.1: 周波数と測定法

誘電分散、つまり物質中の電気双極子 (= 分極) が関係するのは、図中でオレンジ色で示した、LCRメータ、インピーダンスアナライザ、ネットワークアナライザ、TDRなどで用いて行うインピーダンス測定と、赤外・可視・紫外吸収である。それぞれの測定法がカバーできる周波数は図に示した通りであるが、時代とともに技術が進歩することで、適用可能な領域が広がってきている。横軸を周波数で目盛ったが、この周波数の逆数が、観測可能な現象の時間スケールにほぼ対応する。時間スケールの長いところでは、粒子の配向が観測でき、時間スケールが短くなるに従って、分子の配向、分子の振

動、電子状態の変化が観測できるようになる。すなわち、同じ分極による電磁波の変化を観測していても、観測の時間スケールによって分極の原因となっている現象はそれぞれ異なっている。

可視光以下の光 (= 電磁波) を用いた分光では、光の波長が分子や結晶構造に比べてはるかに長いため、測定対象を連続体近似して扱うことになり、測定結果から構造情報は落ちてしまう。そのかわり、分子振動や回転緩和のエネルギーが可視光以下の波長の光のエネルギーと同程度になるので、光の変調の様子から分子の振動や回転に関する情報を得ることができる。

マイクロ波・ミリ波領域では、測定する周波数領域によって、装置やサンプルの取り付け方が全く異なる。10 GHz までは、電磁場の解析が容易である理由からプローブに開放端同軸型のセルを用い、ネットワークアナライザを中心とした測定系が組まれることが多く、周波数を掃引することで試料の複素誘電率のスペクトル (誘電緩和スペクトル) を得る実験が行われている。TDR 法の場合は、非常に立ち上がりの速いステップパルスを印加し、反射波形のフーリエ変換から試料の複素誘電率を計算する。数 10 GHz 以上では同軸ケーブルではなく導波管を用いる必要がある。誘電率の計算のためには、電磁波が試料に入射するときの境界条件をきちんと決めなければならず、波長が短くなるとその分だけ精密な加工が必要とされる。THz 領域の測定では、損失が大きくなって導波管は使えないので、可視光と同様に自由空間を伝搬させて実験を行う。最近では時間領域の THz 分光法の研究が進んでいる。

低い周波数領域では、コンデンサになるようなセルを作って中に試料を挿入し、容量の変化から誘電率を求める<sup>1</sup>。

## 3.2 TDR(time domain reflectometry) について

### 3.2.1 測定原理

TDR では、信号は図 3.2 のようになる。

図 3.2(a) のような伝送線を考える。左側が信号源で、右側がインピーダンス  $Z$  で終端されている。まず、信号源から階段状に変化する電場を入射させる。この信号は伝送線を右に向かって進むが、終端部のインピーダンスによって反射される。終端が開放されている  $Z = \infty$  のときは、反射波は入射波に重なる同じ形状の波形として見える (図 3.2(b))。  $Z$  が伝送線のインピーダンスと等しければ、反射は起こらず、電圧は  $V_0$  のままである。  $Z$  が短絡ならば電圧は 0 になる。反射波を時間領域で直接観測する手法を Time Domain Reflectometry (TDR) という。TDR は閉回路レーダ - と呼ばれ、もともとケーブルの特性試験に用いられる手法である。ケーブルの一部に欠陥がある場合はその部分の特性インピーダンスが異なるので反射波が生じその時間から欠陥の位置がわかる。

---

<sup>1</sup>なお、導電率がある試料の低い周波数での誘電率測定は、「不規則構造と誘電率 物質をこわさずに内部構造を探る」花井哲也著、吉岡書店 (2000 年) ISBN 4-8427-0275-3 が詳しい。

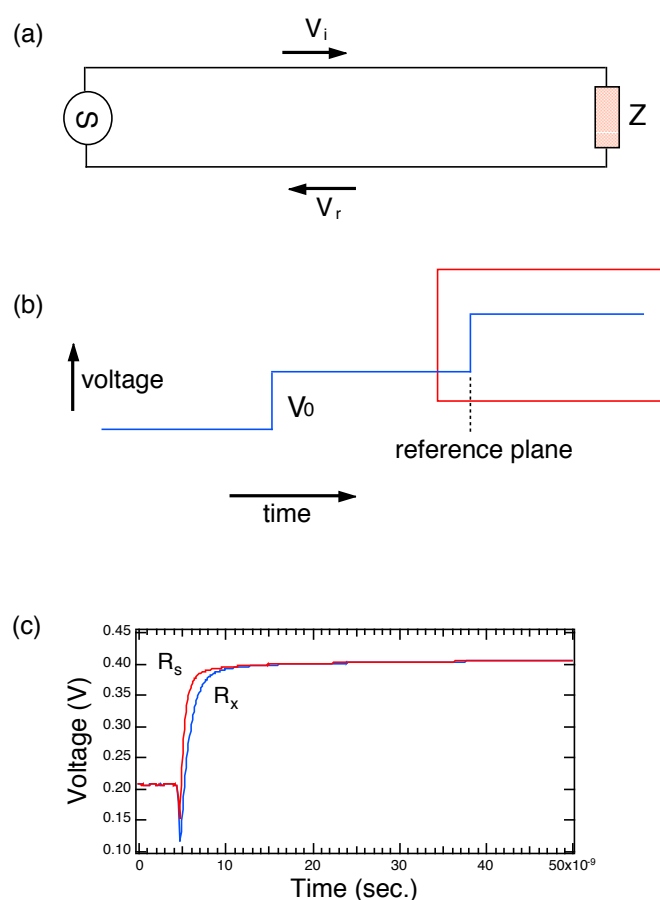


図 3.2: Time Domain Reflectometry

もし終端を開放するかわりに試料で埋めれば、図 3.2(b) の四角で囲った部分の反射波の波形が変化する。TDR の測定ではこの部分をデータとする。反射波形の測定の例を図 3.2(c) に示した。

TDR のでの誘電率の計算は次のようになる。この式の導出については別途述べるのでここでは詳しく書かない。未知試料の複素誘電率スペクトルを  $\epsilon_x^*(\omega)$ 、標準試料の複素誘電率スペクトルを  $\epsilon_s^*(\omega)$  とすると、

$$\epsilon_x^*(\omega) = \frac{1 + \{(cf_s)/[j\omega(\gamma d)\epsilon_s^*(\omega)]\}\rho f_x}{1 + \{[j\omega(\gamma d)\epsilon_s^*(\omega)]/(cf_s)\}\rho f_s} \quad (3.1)$$

$$\rho = \frac{V_s(\omega) - V_x(\omega)}{V_s(\omega) + V_x(\omega)} \quad (3.2)$$

ただし、 $f_i(z) = z_i \cot(z_i)$ 、 $z_i = (\omega d/c)\epsilon(\omega)^{1/2}$  である。

$d$  はセルの長さ、 $\gamma d$  はセルの電気長、 $V_s(\omega)$  は標準試料の反射波  $R_s(t)$  のフーリエ変換、 $V_x(\omega)$  は未知試料からの反射波  $R_x(t)$  のフーリエ変換、 $\omega$  は角周波数、 $c$  は真空中の

光速である。

測定量は、 $R_s(t)$  および  $R_x(t)$  である。 $\varepsilon_s^*(\omega)$  は温度と周波数の関数であるが既知の値である。式 (3.1) は両辺に  $\varepsilon_x^*(\omega)$  が入った形をしていてまとめることができないので、イテレーションを行って  $\varepsilon_x^*(\omega)$  を求める。セルの電気長  $\gamma d$  は計算で求めることもできるが、2種類の標準サンプルを測定してスペクトルを出して正しい値になるように決める方が正確である。

### 3.2.2 装置構成例

現在稼働している装置例としては、タイム・ドメインネットワークアナライザ( HP54121T, Hewlett-Packard、これはデジタイジングオシロスコープ (HP54120B) とテストセット (HP54121A) ) パーソナルコンピュータ ( Power Macintosh8100, Apple Computer)、インターフェースとして、ネットワークアナライザ側の GPIB とコンピュータ側の SCSI を接続するアダプタ (MacAdios488s, GW Instruments, Inc.) がある。最近、ヒューレットパッカード社はアジレントと社名を変えて、製品の型番はそのまま引き継いでいる。最近の TDR の装置では、デジタイジングオシロスコープとパルスジェネレータが一体化した製品になっている。

パルスジェネレータの電圧は 200 mV である。

### 3.2.3 サンプルセル

測定する周波数領域によって、サンプルセルを交換する必要がある。低周波領域の測定では、セルの静電容量が大きいものを使用する必要がある。同軸型セルの場合は中心導体の長さが長いもの、サイズが大きいものを使用する。逆に高周波領域の測定では、中心導体の長さが短く小さいセルを使用する。これはネットワークアナライザを用いて周波数領域で測定する場合と同様の理由による [3][4][5]。静電容量の大きいセルを用いないと低周波数領域では十分な感度が得られない。測定周波数に対応する電磁波の波長がセルの大きさと変わらなくなってくると、セルがアンテナとして働き、入射した電磁波が出ていってしまうため反射がうまく起きなくなってくる。

$10^{5.5} \sim 10^9$  Hz の測定では  $d=1.0$  mm または  $d=2.0$  mm のセルを用い、 $10^7 \sim 10^{10}$  Hz の測定では  $d = 0.01$  mm の接触型のセルを使用するのが目安であるが、セルの径や  $d$  の長さによって多少異なる場合がある。

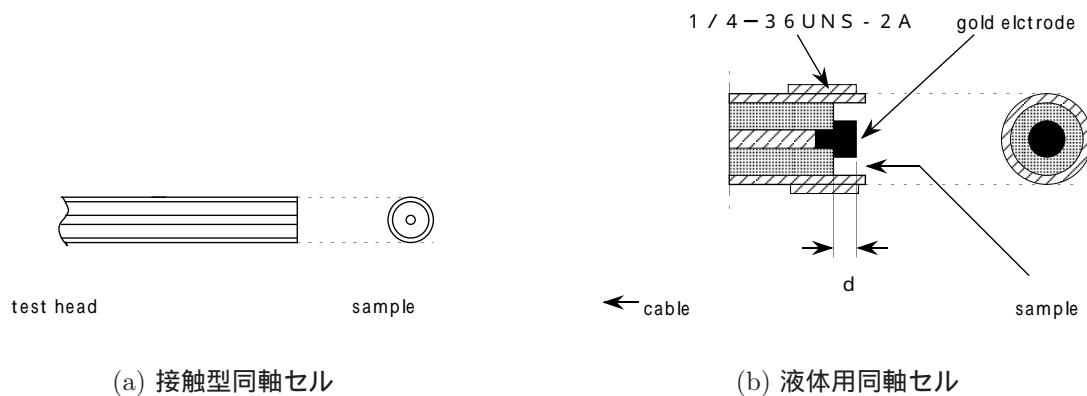


図 3.3: セル構成例

図 3.3 にセル構成例を示す。接触型セルは、セミリジドケーブルを切って断面を出したものの、液体用セルは、既存の SMA jack-jack コネクタを用いて、中心導体に金製の電極を接続し、金電極先端まで  $50 \Omega$  となるようにしたものである。広い温度範囲で測定するためには、市販の、パイレックスを絶縁体として用いた同軸セルを使う必要がある。

### 3.3 導電率のある試料の測定

電解質を含むような溶液をサンプルセルに入れて  $200 \text{ mV}$  の電圧をかけると、内側と外側の導体間を電流が流れる。そのため反射波形の電圧は  $200 \text{ mV}$  よりも小さくなる。このような時には、 $\text{NaCl}$  の水溶液を標準試料に用いる [6]。図 (3.4) はその測定例である。

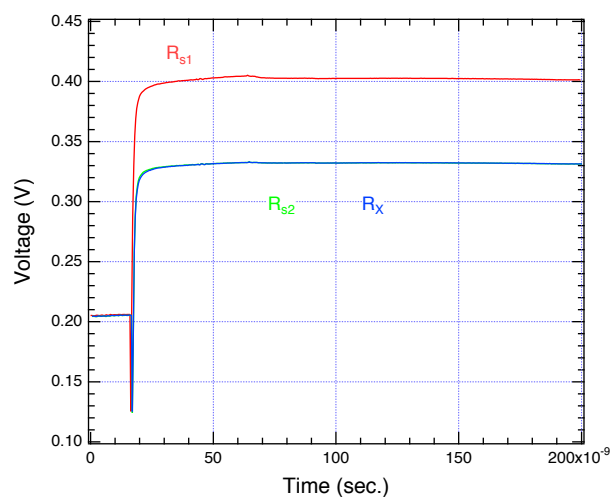


図 3.4: 直流導電率を持つ試料の測定例



$R_{S1}$  は導電率を持たない蒸留水の反射波形、 $R_x$  は未知試料の反射波形、 $R_{S2}$  は未知試料と同じ反射波電圧となるように濃度を調整した NaCl の反射波形である。またこの図で  $R_{S2}$  と  $R_x$  はほとんど同じに見えているが、差をとると緩和を見ることができ、最初の部分（ベースライン）と最後の部分がほぼ同じ電圧であることがわかる（図 3.5）。

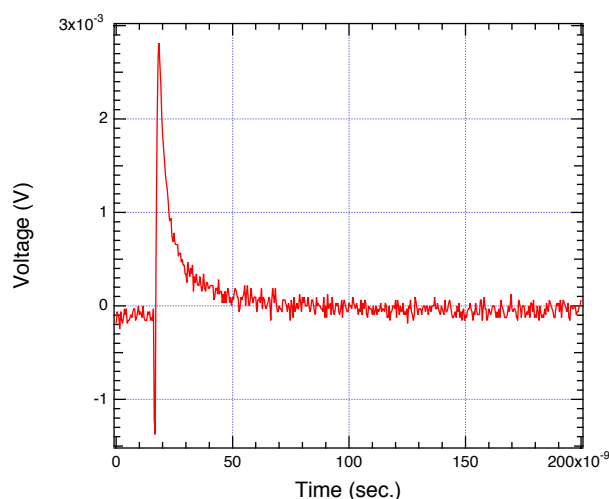


図 3.5: 差をとると応答がわかる

こうすると、見かけ上、直流成分を差スペクトルから落とすことができる。

標準試料の誘電率としては、実部は純水の誘電率を、虚部は純水の誘電率に  $\sigma/(i\omega)$  に比例する導電率の補正を行った値をとり、式 (3.2) を用いて未知試料の誘電率を計算する。

この方法は、タンパク質水溶液などで使われているが、常に使えるわけではない。図 3.5 の差を計算したとき、時間がたっても値が一定にならないことがある。電極を入れて電圧をかけているわけだから、理想的な直流電流が生じているのではなく、実際に起きていることは金属電極表面の電気化学プロセスによるイオン伝導である。従って、キャリアとなるイオンの種類と量によっては、NaCl 水溶液と試料中のイオンの移動度の差が時間領域の測定結果に加わってくる。このような場合は式 (3.2) ではうまく誘電率を決めることができない。

また、水溶液であれば、誘電率の実部の大きさは純水とそう大きな違いがないので、NaCl 水溶液を標準試料にしても、誘電率の計算はうまく収束する。しかし、誘電率の実部の大きさが小さいにもかかわらず導電率を持つような試料では、NaCl 水溶液を標準試料とみなすと、標準試料と未知試料の誘電率の違いが大きすぎて、計算がうまく収束しない。このような場合の補正法はまだ解決できていない。TDR 以外に導電率測定を併用する必要があるかもしれない。

導電率があったり、電圧をかけることで電気分解が生じたりする試料の測定には、TDR よりもネットワークアナライザを用いて周波数を掃引して測定する方がうまくいく。数式の上では、時間領域の測定と周波数領域の測定は同等だが、TDR では階段状の電位を



印加するので低周波成分が試料にかかるため、電気化学過程が進みやすい。ネットワークアナライザでは、測定周波数以外の周波数が試料にかからないので、マイクロ波以上の周波数領域では、電気化学過程がほとんど起きず、導電率の影響も少なくなる。

## 第4章 測定データの処理

### 4.1 単一緩和からのずれ

水やアルコールなどの比較的単純で均一な液体であっても、測定した誘電スペクトルが式 (2.17) の単一の Debye 型のみになることはほとんどない。多成分からなる液体は Debye 型一個ではあわせないことが多いし、高分子水溶液やガラスなどでは、スペクトルの形は Debye 型から大きくずれて、複数の緩和が観測されることもある。

このような場合を一般的に記述するなら、式 (2.14) は

$$\Phi_P^{or}(t) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (4.1)$$

と、多成分の重ね合わせとなり、それに従って、式 (2.15) は

$$\phi_P^{or}(t) = \sum_k \frac{g_k}{\tau_k} \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (4.2)$$

となる。誘電緩和を表す式は

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \sum_k \frac{g_k}{1 + i\omega\tau_k} \quad (4.3)$$

となる。

もし、 $\tau_k$  の値が大きく違う成分が2個ないし3個程度存在する場合は、スペクトルは Debye 型の緩和の重ね合わせになり、誘電分散が複数個存在することがはっきりとわかるだろう。しかし、室温以上の低分子量の液体では分散が2つに分かれることはなく、Debye 緩和より広がっているように見えることが多い。つまり、(4.3) 式で、値の比較的近い  $\tau_k$  が複数個あるように見える。

本来なら、液体を記述するミクロなモデルから  $(g_k, \tau_k)$  の組を求めて 4.3 を計算すべきである。しかし、実験で得られたスペクトルから、 $\tau_k$  の個数や強度を曖昧さなく決める方法は今のところない。緩和は、振動に比べるとともに幅が広く、それが広がったスペクトルから成分の数を逆算することができないからだ。また、マイクロ波領域に相当する時定数は、現在行われている分子動力学などのシミュレーションで計算できる時間よりずっと長いので、誘電緩和のスペクトルの形をミクロな運動方程式から出すのは今のところ難しい。

そこで、Debye の式に実験的にパラメータを追加して緩和関数の広がりを表すことで、実際のスペクトルを再現するということが行われている。

## 4.2 いろいろな実験式と Cole-Cole plot

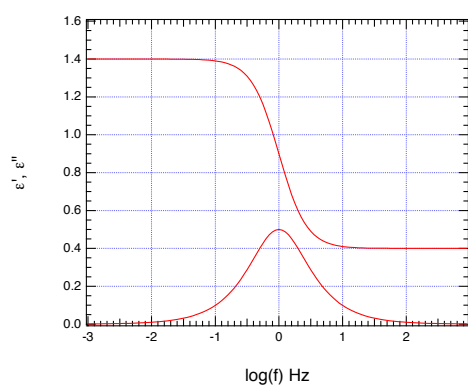
### 4.2.1 Debye 型緩和

Debye 緩和の式

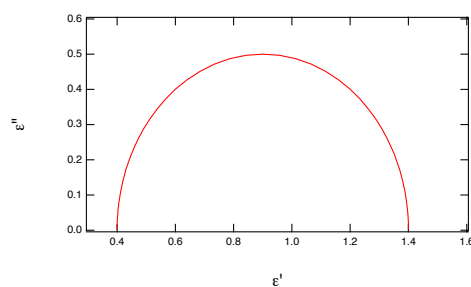
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (4.4)$$

をグラフにすると、図 4.1(a) のようになる。横軸は周波数の対数で、グラフの中央に緩和がくるように  $\tau$  の値を決めた。誘電緩和のグラフでは、横軸を周波数あるいは角周波数の対数にとる。

計算は、周波数の対数の値で -3 から +3 まで 0.05 刻みで変化させ、それに対応する角周波数  $\omega$  の値を用いて計算している。緩和強度  $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = 1$  とおき、 $\varepsilon_\infty = 0.1$  とおいた。緩和時間は、 $\omega\tau = 1$  を用いて計算すると -0.79 になる。周波数軸の作り方と  $\tau$  の値は、他の緩和式の計算でも同じである。



(a) Debye 緩和



(b) Debye 緩和の Cole-Cole plot

図 4.1: Debye 緩和とその Cole-Cole plot。単一緩和であっても、誘電損失の拡がりも周波数にして 3 桁に及ぶ。

誘電緩和をあらゆる式の中で最も鋭い形をしているのが Debye 緩和であるが、それでも誘電損失のピークの拡がりも周波数軸上で 3 桁にわたっている。

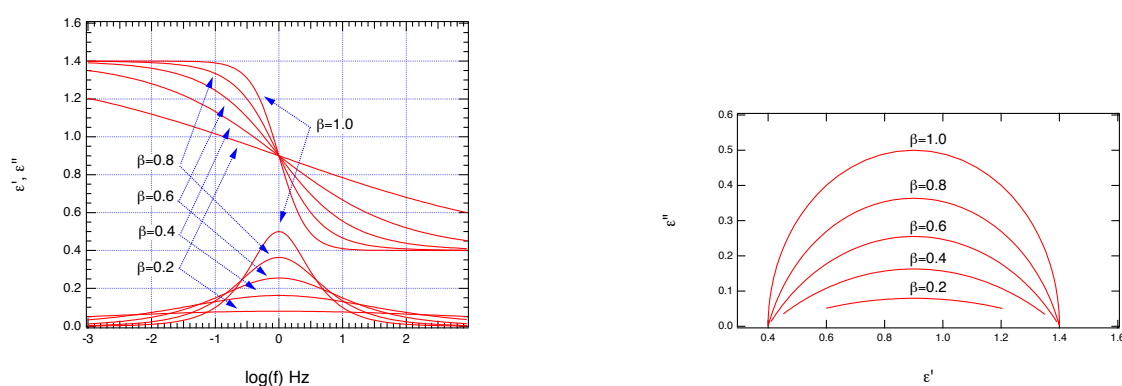
$\varepsilon'(\omega)$  を横軸に、 $\varepsilon''(\omega)$  を縦軸にプロットしたグラフを Cole-Cole plot という。Debye 緩和の場合は半円になる (図 4.1(b))。

### 4.2.2 Cole-Cole 型緩和

Cole と Cole らは、Debye 型緩和が低周波側・高周波側ともに広がった形で、 $\varepsilon''$  の極大値が Debye 型緩和より小さい緩和を表す、次のような経験式を提案した [7]。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (4.5)$$

ここで、 $\beta$  は  $0 < \beta \leq 1$  の範囲をとる、緩和の対称広がりを表すパラメータである。 $\beta = 1$  のとき Debye 型の単一緩和時間の緩和となり、 $\beta$  が小さくなるほど緩和が広がる。式 (4.5) で表される緩和を Cole-Cole 型の緩和と呼ぶ。



(a) Cole-Cole 型緩和

(b) Cole-Cole 型緩和の Cole-Cole plot

図 4.2: Cole-Cole 型緩和は、もとの Debye 型緩和のピークの周りに対称的に広がった形となる。

Cole-Cole 型緩和の Cole-Cole plot は、半円の一部を切り取った形になる。

Cole-Cole 型緩和は  $\tau$  のまわりに対称的に分布した多くの Debye 型緩和の重ね合わせとして考えることができる。

### 4.2.3 Davidson-Cole 型緩和

非対称広がりを持つ緩和を表すために、Davidson と Cole は、次のような実験式を提案した [8, 9]。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\alpha} \quad (4.6)$$

ここで、 $\alpha$  は  $0 < \alpha \leq 1$  の範囲をとる、緩和の対称広がりを表すパラメータである。 $\alpha = 1$  のとき Debye 型の単一緩和時間の緩和となり、 $\alpha$  が小さくなるほど緩和が広がる。式 (4.6) で表される緩和を Davidson-Cole の緩和と呼ぶ。

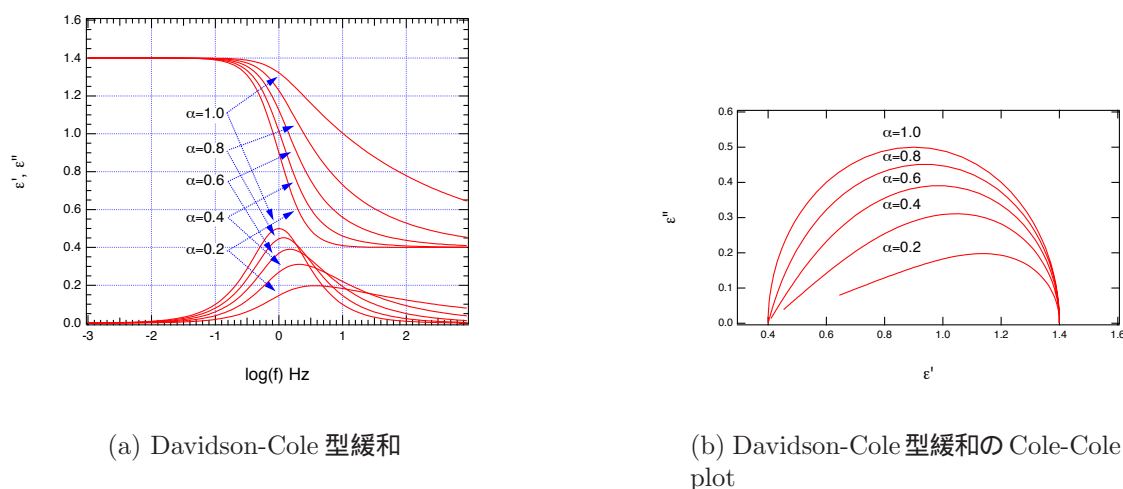


図 4.3: Davidson-Cole 型は、高周波側に非対称拡がりを持つ。

#### 4.2.4 Havriliak-Negami 型緩和

Havriliak と Negami は、Cole-Cole 型緩和と Davidson-Cole 型緩和の両方の特徴を持つ緩和の実験式として、

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^\beta)^\alpha} \quad (4.7)$$

を提案した [10, 11]。α は  $0 < \alpha \leq 1$ 、β は  $0 < \beta \leq 1$  の範囲である。

Havriliak-Negami 型の緩和は、α と β の 2 つのパラメータがあるので、他種類の試料のスペクトルをよく再現することができる。この式を使った解析の集大成として、文献 [12] がある。

Cole-Cole 型も Davidson-Cole 型も Havriliak-Negami 型は全て緩和時間が分布していると考えられる。すなわち、Debye 型緩和でちょっとずつ緩和時間の違うものにウェイトを掛けて足し合わせた形である。Havriliak-Negami 型の緩和時間の分布関数は、

$$G(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\beta(1-\alpha)} \sin \beta\theta}{\left\{ \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2(1-\alpha)} + 2 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{(1-\alpha)} \cos \pi(1-\alpha) + 1 \right\}^{\frac{\beta}{2}}} \quad (4.8)$$

$$\theta = \arctan \left[ \frac{\sin \pi(1-\alpha)}{\frac{\tau}{\tau_0} + \cos \pi(1-\alpha)} \right] \quad (4.9)$$

と、解析的に表すことができる [1]。α = 1、β = 1 などとすることによって、Cole-Cole 型緩和や Davidson-Cole 型緩和の緩和時間の分布を求めることができる。

式(4.8)は、緩和を記述する何かミクロな物理的意味のあるモデルから出てきたわけではない。実験的に  $\alpha$  や  $\beta$  を導入した式(4.7)から計算して得られたものである。ここまでに記述した4種類の緩和式のうち、物理的意味がはっきりしているのは、電気双極子の運動が独立にランダムに起きるとみなしている Debye 型緩和だけである。実際のデータを解析する際には、緩和時間の分布の形そのものを問題にすることはほとんどない。そのかわりに、得られたデータに対し、 $\varepsilon_S$ 、 $\varepsilon_\infty$ 、 $\tau$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  をフリーパラメータとするフィッティングを行い、各々のパラメータが試料組成や温度などにどう依存するかを調べることになる。

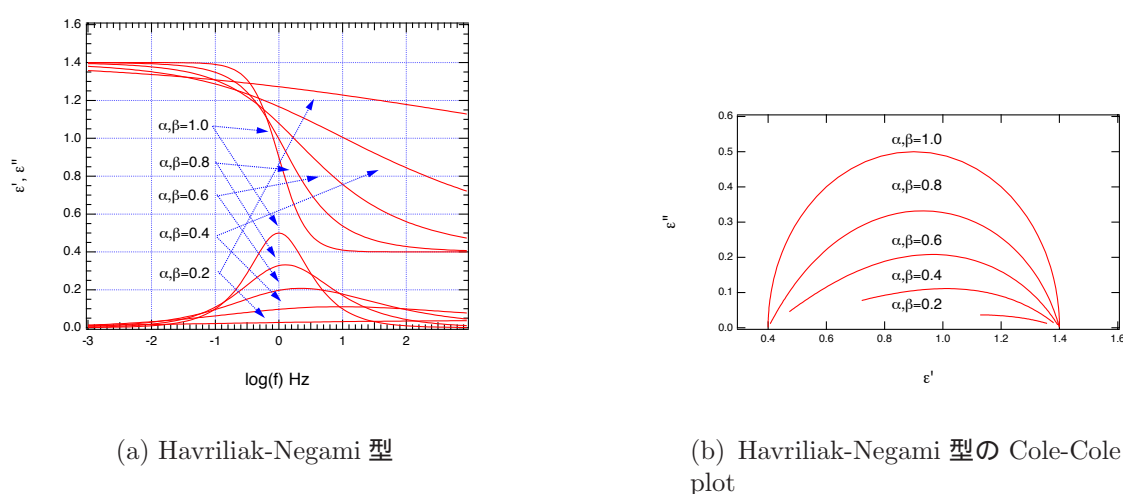


図 4.4: Havriliak-Negami 型緩和は低周波側にも高周波側にも広がりを持つが、高周波側がより広がった形である。

また、図 4.3、4.4 からわかるように、非対称広がりをもつ緩和では、 $\omega\tau = 1$  で与えられる緩和時間は誘電損失のピークの位置から低周波側にずれたところになる。緩和時間の分布が広い場合は、緩和時間を系統的に議論するため、式(4.6)や式(4.8)を用いたフィッティングで得られる緩和時間の代わりに、誘電損失の極大値となる  $\omega$  を求め、 $\omega\tau = 1$  によって得られる  $\tau$  を緩和時間とすることもある。

#### 4.2.5 KWW 型緩和

ガラスや高分子で広くみられる高周波側に非対称に広がった緩和に対し、応答関数が、

$$\Phi_P^{or}(t) = \exp - \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{\beta_{KWW}}, \quad 0 < \beta_{KWW} \leq 1 \quad (4.10)$$

で表されるような緩和関数を用いると、実験データをよく再現できる。式(4.10)は、Kohraush function や stretched exponential (引き延ばされた指数関数)と呼ばれる。周

波数領域での形は複雑になるので補遺 A に記述する。

KWW 型緩和の例を図 4.5 に示す。

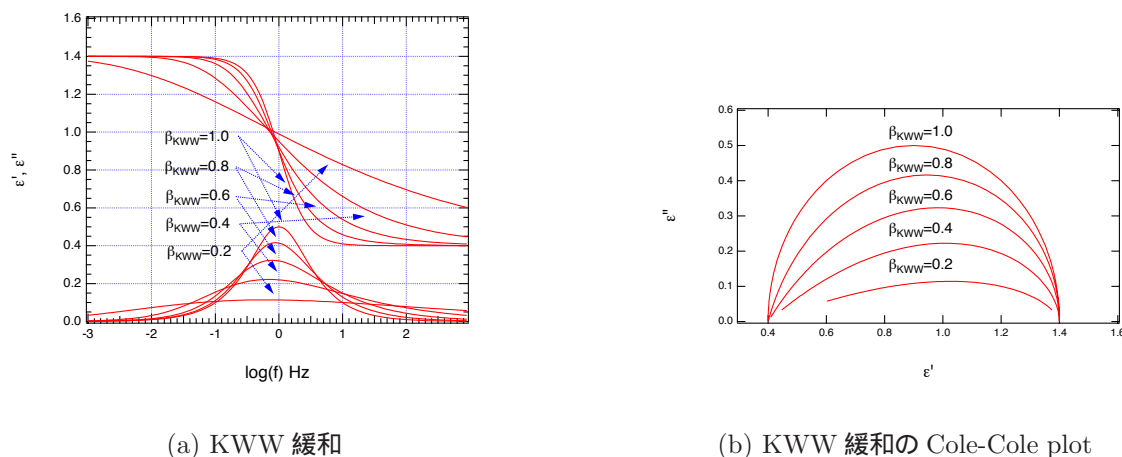


図 4.5: KWW 緩和も、拡がりを持った緩和で、やや高周波側の拡がり大きい。

$\beta_{KWW}$  の値が 1 のときに Debye 緩和に一致し、小さくなるに従って高周波側の拡がりが増す。

KWW 型緩和は、時間領域を記述する指数関数に  $\beta_{KWW}$  を導入して、見かけ上の緩和時間の分布を導入している。また、Ngai らは高分子やガラスに対するカップリングモデルから、式 4.10 の形を導いた [13]。単一緩和の分布になるのは複雑な周囲からの影響を受けながら徐々に緩和が起きる場合であると考えられるが、そのような場合に、Cole-Cole 型、Davidson-Cole 型、Havriliak-Negami 型よりも KWW 型を使って解析した方が物理的意味がはっきりしている。

### 4.3 モデルを決める

実際のデータをフィッティングする時は、できるだけパラメータが少なく済む方法から試す。Debye 型でとりあえず合わせてみて、うまくいかない場合は、Cole-Cole 型、Davidson-Cole 型や KWW 型を使う。それでもうまくいかない場合は、Havriliak-Negami 型を試す。

Debye 型で合わせてみてうまくいかないときに、もう 1 つ Debye 型を重ね合わせるとスペクトルを再現できることがある [14]。この場合は、2 つの Debye 緩和の緩和時間が十分離れている必要がある。フィッティングの計算では最小自乗法を使うが、もともと拡がったデータを拡がった形の関数で合わせるので、緩和時間の近い Debye 型緩和を重ね合わせでスペクトルを再現すると、それなりに再現できてしまうパラメータの組み合わせがいくつもあり、どこに収束するかは測定データのノイズに敏感に影響される。だ



から、濃度や温度変化に対するスペクトルの系統的な変化を見るのに、緩和時間の近い Debye 型緩和の重ね合わせを使うと、パラメータがいろんな組み合わせに収束してしまい、結果がばらばらになってしまう。

3 桁以上に渡って溶液の誘電測定を行い、分散が明らかに 2 つ以上ある場合は、分散の数だけ緩和関数を重ね合わせたモデルで解析を行う。

例えば、分子量が数万程度の蛋白質水溶液の複素誘電率を、500kHz から 10GHz の範囲にわたって測定すると、分散が 3 つ観測される [15, 16]。最も低周波数の分散は数百 KHz から数 MHz に存在し、蛋白質全体、あるいはドメインの運動に対応する。数百 MHz に存在する分散は、動きの遅い蛋白質に束縛された結合水の運動に対応する。数 GHz 以上で裾野が見えている分散は、溶液中に存在する自由水の運動による分散である。このような場合は、3 つの緩和関数の重ね合わせで解析することになる。このような場合、自由水は比較的均一だが、結合水は結合部位によって異なった影響を蛋白質分子から受けているし、蛋白質そのものの遅い動きは分子が複雑であるため単一の運動にはならないことが予想される。従って、自由水については Debye 型か対称拡がりの Cole-Cole 型を仮定し、結合水や蛋白質分子そのものについては、Davidson-Cole 型や Havriliak-Negami 型を仮定してフィッティングを行うことが多い。もちろん、パラメータを増やせば何でも合うが、現象論的解析では自由パラメータは少ないほどいいので、パラメータを減らしていく場合は、均一で単純な運動が予想される緩和モードからということになる。

成分を変えた場合に、ある濃度を境にして測定データの分散の形が変わるので、濃度によって適用するモデルを変えなければならない場合もある。例えば、エチレングリコールオリゴマー水溶液では、KWW 型の緩和が現れる濃度とそうでない濃度がはっきり分かれたので、適用するモデルの違いとオリゴマーの水和構造の違いについて議論がなされた [17]。

## 4.4 異常なパラメータへの対処

Havriliak らは、著書の中で、Havriliak-Negami の式の  $\alpha$ 、 $\beta$  を 1 以下に限定するのは誤りであることを指摘している [12]。現実には、図 4.6 のような緩和が観測されることもあるというのがその理由である。



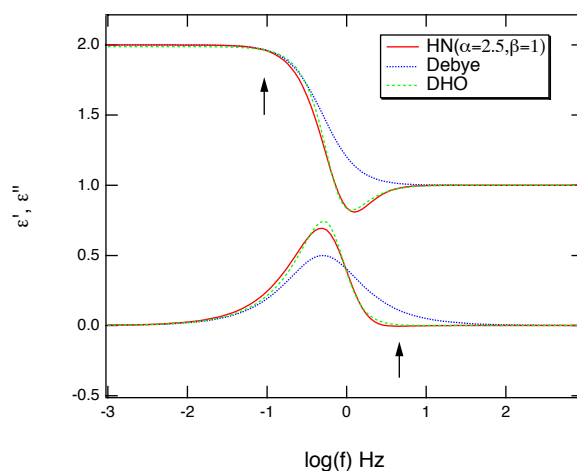


図 4.6: HN 式で  $\alpha > 1$  の場合

図 4.6には、参考までに Debye の式と減衰振動の式を重ねて表示している。Havriliak-Negami 式で  $\alpha = 2.5, \beta = 1$  のときは、実部が極小値をとったあと再び増加する。これは、減衰振動の形と非常に良く似ている。

減衰振動の場合はパラメータを変えると実部の矢印で示した部分に極大値が出るようになる。Havriliak-Negami 式でも  $\beta$  の値を 1 以上にすると、実部については減衰振動同様に矢印の部分に極大値が出るようになるが、同時に虚部の矢印で示した部分が 0 以下となり極小値を持つようになってしまう（減衰振動では虚部の値は常に 0 以上である）。これは物理的に意味がない。

実部に極大や極小が現れるのは、共鳴吸収の特徴である。6章で示すように、実部が単調減少するのは、時間領域での応答が減衰振動ではなく、近似によって指数関数であると考えたことによる。もし、 $\alpha$  や  $\beta$  を 1 以上にしなければ再現できないデータを得たなら、Havriliak-Negami の式を使うのは止めて、減衰振動をモデルとして採用するか、6章で示したような、より一般的な（運動方程式を近似していない）緩和関数を用いる方が物理的に正しい。

もし、測定のために印加した電場が非常に強く、非線形の応答を引き起こす場合にも、見かけ上 Havriliak-Negami 式の  $\alpha$  や  $\beta$  が 1 を越える形の誘電スペクトルが出る可能性がある。Havriliak-Negami 式があくまでも線型応答を前提として得られた Debye 型緩和に緩和時間の分布を実験的に入れたものであることを考えると、このような場合にまで Havriliak-Negami 式を使うのは、やはり無理があるだろう。非線形の応答に基づくモデルを用いて測定結果を処理するべきである。

なお、分極の応答以外の理由で図 4.6 のような測定結果を得ることがある。例えば、電解質を含んだ不均一性の大きい試料では、電荷の移動や電極表面での電気化学的過程が誘電率測定に影響するだろう。試料セルから装置に至るまでのインピーダンスの不整合がデータにアーチファクトを出すかもしれない。

いずれにしても、マイクロ波以下の領域で図 4.6 のような結果を得たときは、緩和以外の別の効果の影響を受けていないか、十分慎重に調べる必要がある。

## 4.5 現実の液体をどう考えるか

### 4.5.1 緩和時間は分子運動そのものの時間ではない

誘電分散が分極の時間応答から出てくること、極性分子の液体の場合、分極が分子の配向によって出てくることは既に述べた。さて、ある液体に誘電スペクトルを測定し、フィッティングを行い、緩和パラメータを決めると、緩和時間もわかる。この緩和時間はそれぞれの分子の回転相関時間に一致するだろうか？実は、分子そのものの回転相関時間に近い場合もそうでない場合もある。

得られた緩和時間が分子そのものの回転相関時間になる場合とは、たとえば、少数の極性分子が無極性の溶媒に溶けている溶液の場合である。極性分子の濃度が薄くて、それぞれが独立に無極性分子に取り囲まれて運動しているならば、このような水溶液の誘電分散の緩和時間は、分子運動そのものを反映することになる。

水やアルコールなど、極性分子間に相互作用がある場合は、得られた緩和時間と個々の分子の回転相関時間は一致しない。液体の分極は、お互いに相互作用している極性分子の集まりが作っており、その集まりが運動することで分極が変わる。その変化の特徴的な時間が緩和時間に一致する。例えば、水の誘電緩和は 25GHz にあるが、これに対応する緩和時間は数十 ps になる。水の分子動力学計算をすると、水素結合のため水分子はそんなに自由に動けないが、たまにいろんな水素結合が一度に切れて、20 個から 30 個がまとまって位置を変えるということが起きる。これが大体数十 ps 程度の時間おきに起きているので [18]、水の誘電緩和は個々の水分子の回転拡散ではなく、数十個の水分子がまとまって動く回転拡散によって生じていると考えられる。

緩和時間だけではなく、静的誘電率の値そのものも、分子間相互作用によって大きく変わってくる。図 4.7 は、分子 1 個の双極子モーメントと、液体状態での静的誘電率をグラフにしたものである。水素結合のない液体では、分子の双極子モーメントが大きくなるに従って液体の誘電率も増加し、ほぼ図中の曲線のように変化するが、分子間に水素結合が存在すると曲線から大きくはずれ、分子 1 個の双極子モーメントの大きさから予想されるよりずっと大きな誘電率になる。分子間の水素結合が、液体の誘電率の大きさを押し上げているといえる。

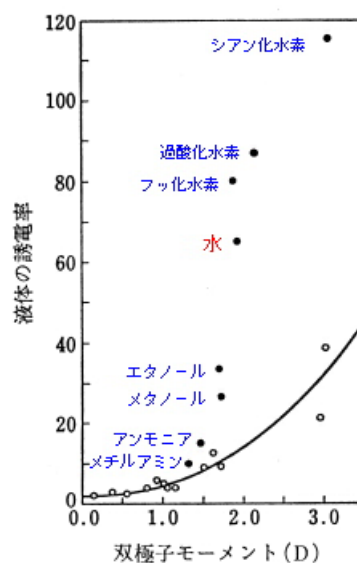


図 4.7: 液体の誘電率 [19]

従って、誘電分散から緩和時間がわかって、それ単独ではミクロな分子運動の情報を確定することはできない。それでは、緩和パラメータは具体的にどのように取り扱われてきたのだろうか？続く節では水とエタノールの混合系について、代表的な取り扱いを紹介する。

#### 4.5.2 エタノール水溶液：緩和パラメータの解析

「お酒の中でアルコールと水がどう混じっているのか？」という興味が背景にあって、水とエタノールの混合系の測定はいろんな研究グループが行ってきた。Mashimoらは、TDRを用いて水と1価アルコールの混合系を測定し、緩和パラメータから液体構造を議論した [20]。

Mashimoらは、TDRにより、エタノール水溶液を全濃度範囲に渡って室温で測定し、得られたスペクトルに Havriliak-Negami 式を適用してフィッティングを行った。緩和時間は水の濃度が増えるに従って短くなっていくが、緩和時間の対数  $\log(\tau)$  を水のモル分率に対してプロットすると、水のモル分率 0.8 付近で折れ曲がった。さらに、緩和の非対称性を表すパラメータ  $\alpha$  が、水のモル分率 0.8 付近で極小となり、緩和が最も非対称になることがわかった。一方、エタノールとメタノールの混合系では、緩和時間は濃度に対して直線的に変化した。

Eyring の反応速度論より、緩和時間  $\tau$  について

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (4.11)$$

が成り立ち、 $h$  はプランク定数、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $R$  は気体定数、 $\Delta G$  は活性化自由エネルギーである。混合が単純に行われる場合は、

$$\Delta G_{mix} = x\Delta G_1 + (1-x)\Delta G_2 \quad (4.12)$$

が成立する。ここで、 $\Delta G_{mix}$  は混合液体の自由エネルギー、 $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  はそれぞれ純物質の自由エネルギーで、 $x$  は成分 1 のモル分率である。このとき、混合物の緩和時間は

$$\tau_{mix} = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G_{mix}}{RT}\right) = \tau_1^x \tau_2^{(1-x)} \quad (4.13)$$

より、

$$\log \tau_{mix} = x \log \tau_1 + (1-x) \log \tau_2 \quad (4.14)$$

となる。

水とエタノールの混合系については、Mashimo らは  $x = 0.83$  を境にして、これより水が少ない領域では鎖状のクラスターが存在し、水が多い領域では水分子 6 個からなるクラスターを壊してアルコールが混合していると考えた。そこで、水クラスターと鎖状クラスターが共存するというモデルを考え、水クラスターは  $m$  分子からできていて、アルコールを含む鎖状クラスターには  $m - 1$  個の水分子が含まれていると考えた。すると、水のモル分率  $x_w$  が 1 に近い領域では、

$$\Delta G = [x_w - (m-1)(1-x_w)]\Delta G_w + (1-x_w)\Delta G_c = m[x_w - (m-1)/m]\Delta G_w + (1-x_w)\Delta G_c \quad (4.15)$$

が成り立つ。 $\Delta G$  は混合物の自由エネルギー、 $\Delta G_w$ 、 $\Delta G_c$  はそれぞれ水と鎖状クラスターの自由エネルギーである。緩和時間は

$$\log \tau = m[x_w - (m-1)/m] \log \tau_w + (1-x_w) \log \tau_c \quad (4.16)$$

となる。

こう仮定すると、 $m = 5.9 \pm 0.3$  で式 (4.16) の第一項が 0 になり、そのときの鎖状クラスターの濃度に対応した緩和時間となるので、水が多い領域とそうでない領域の緩和時間の振る舞いをうまく説明することができる。

### 4.5.3 エタノール水溶液：熱力学量の議論

Sato らは、TDR を用いて室温付近で水とエタノール混合系の誘電分散を、300MHz から 25GHz の領域で、20°C、22.5°C、25°C について測定した。[21]

スペクトルの解析では、Davidson-Cole 型や Havriliak-Negami 型ではスペクトルを再現できなかった。アルコールのモル分率を  $X$  とすると、 $X > 0.4$  では、Cole-Cole 型と高周波側に Debye 型を仮定した重ね合わせでスペクトルを再現できた。 $0 < X \leq 4$  では単一の Cole-Cole 型で測定結果を再現できた。

Eyring の反応速度論より、緩和時間  $\tau$  について

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right) \quad (4.17)$$

が成り立つ。 $\Delta H$  と  $\Delta S$  は活性化エンタルピーと活性化エントロピーで、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  の関係にある。緩和時間の温度および濃度依存から、

$$\Delta G = RT \left[ \ln \tau_1 - \ln \left( \frac{h}{kT} \right) \right] \quad (4.18)$$

$$\Delta H = \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} = R \left[ \frac{\partial \ln \tau_1}{\partial(1/T)} \right] - RT \quad (4.19)$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (4.20)$$

のように計算できる。

混合が理想的に起きていれば、 $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  は単なる和になるが、実際にはそうなっていないので、理想的な場合とは値が異なり、過剰量が存在する。

この過剰量の濃度依存から、 $X = 0.18$  が特異な濃度で、これより薄い濃度のときは  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  に大きな過剰量が存在することから、エタノールによる水の水素結合ネットワークの構造化（疎水性水和）が起きている。これより高濃度領域では、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  がゼロに近いことから、混合物中のエタノールの状態は純粋なエタノールの中にあるのとあまり変わらない状態、すなわち鎖状クラスターを形成していると考えられる。

Cole-Cole 型緩和の  $\beta$  は  $X \sim 0.42$  で最小になり、これは、X線回折の結果から濃度揺らぎが最大になるとされている濃度にほぼ一致している。

## 第5章 マイクロ波化学への応用

### 5.1 誘電損失によるエネルギーの吸収

静電容量  $C_0$  のコンデンサに、角周波数  $\omega = 2\pi f$  の交流電圧  $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$  を加えると、 $90^\circ$  位相の進んだ電流  $I(t) = i\omega C_0 V(t)$  が流れる。このコンデンサに誘電体を入れて、分極の遅れを生じるような角周波数  $\omega$  を加えると、コンデンサを流れる全電流は、真空のときよりも位相が  $\delta$  だけ遅れる。

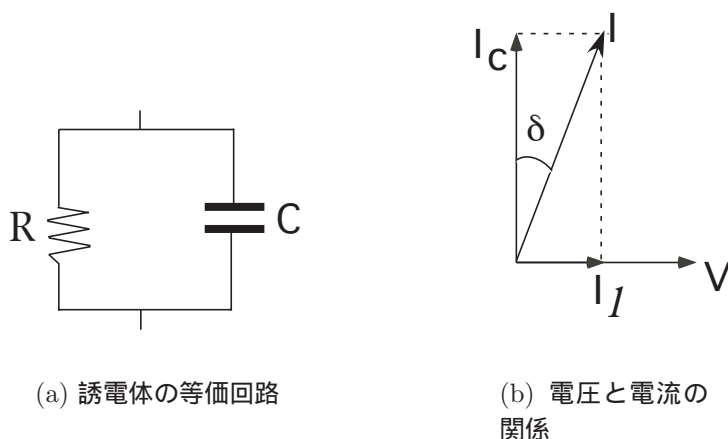


図 5.1: 誘電損失がある場合を等価回路で表す

これを、 $I_c = i\omega CV$  と  $I_l = GV$  の和として表すことができる。ただし、 $R = 1/G$  である。

$$I = (i\omega C + G)V \quad (5.1)$$

誘電体の比誘電率を  $\epsilon'$  とすると、容量は  $C = \epsilon' C_0$  である。 $\delta$  の正接は、

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (5.2)$$

となる。これと、真空のときの静電容量を使って  $I$  を書くと、

$$I = (i\omega\epsilon' C_0 + \omega\epsilon' \tan \delta) V \quad (5.3)$$



となる。複素誘電率を  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  とし、

$$\tan \delta \equiv \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (5.4)$$

とおくと<sup>1</sup>、

$$I = (i\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') C_0 V = i\omega\varepsilon^* C_0 V \quad (5.5)$$

となる。

電圧と同位相の電流によって、誘電体中で電力が消費され、誘電体は発熱する。単位時間あたりの電力損失を  $W$  とすると、

$$W(\omega) = \frac{1}{2} \Re(IV) = \frac{1}{2} \omega \varepsilon''(\omega) C_0 V_0^2 \quad (5.6)$$

となる。

## 5.2 加熱条件を決める

マイクロ波の応用の1つに、マイクロ波を用いた化学反応促進がある。マイクロ波の加熱効果を利用して、均一かつ急激に溶液を加熱することで、通常の加熱と異なる化学反応を起こさせるというものである。この加熱の条件を決めるのに、誘電緩和測定の結果が使える可能性がある。

誘電体による交流電場（電磁波の場合も同じ）の吸収は、式 (5.6) に示したように、 $\omega\varepsilon''(\omega)$  に比例する<sup>2</sup>。

<sup>1</sup>複素誘電率の虚部の符号を  $-$  にしても  $+$  にしても議論は同じだが、 $\varepsilon^*$  の場合はマイナスにとることが慣例となっている。複素アドミタンス  $\chi^*$  ではプラスに取ることが多い。

<sup>2</sup>誘電緩和と赤外吸収は1次光学過程、ラマン散乱は2次光学過程である。誘電損失（虚部  $\varepsilon''$ ）に角周波数  $\omega$  を掛けた値と赤外吸収の吸収係数とが直接比較できる値である。ラマン散乱の感受率と誘電緩和の虚部は、 $\omega$  を掛けずに直接比較できる。

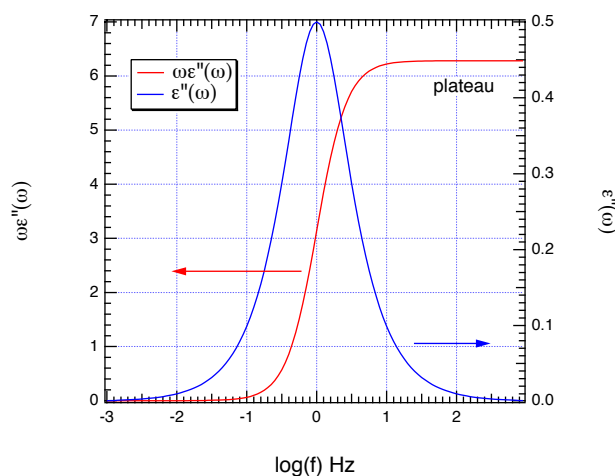


図 5.2: 吸収曲線

Debye 緩和の場合、吸収曲線は図 5.2 のようになる。誘電損失のピーク値のところ、吸収曲線は最大値の約半分の値をとり、損失が高周波側で最大値の 5~6 分の 1 になったところで吸収係数が飽和に達する。効率よく加熱することを考えた場合、吸収曲線がある程度大きくなる周波数で、加熱のための電力を投入することになる。誘電スペクトルを測定すれば、最適な周波数がどの値なのかを見積もることができる。

一般に、誘電緩和の緩和時間は温度に依存して変わる。温度が上がると緩和時間は短くなり、損失のピークは高周波側にずれる。従って、吸収曲線の立ち上がりも高周波側にずれることになる。同じ電力を投入するのであれば、損失のピークの高周波側の周波数を使って加熱すると、試料の温度が上がっても同じ条件で加熱できる。損失のピークの低周波側で加熱した場合、温度上昇に伴って加熱の効率が悪くなることが予想される。

電子レンジの周波数は 2.4GHz、水の損失のピークは 25GHz だから、損失のピークの低周波側の裾野を使って加熱していることになる。従って、温度が上がるとともに加熱の効率が悪くなっていることが予想される。ただ、水の 25GHz の損失のピークは他の液体に比べて著しく大きいので、ピークの 1 桁下でも電磁波の吸収が起きることと、あらかじめ十分な電力を投入できるような装置を作っておくことで、迅速な加熱が実現していると考えられる。

図 5.3 に、水の誘電損失と吸収係数を示す。データはそれぞれ文献 [14, 22] のものを抜き出して重ねている。数十 GHz から THz 領域の測定は技術的に難しいので、水についての正確なデータは少ないし、温度依存性の測定や水溶液の測定はほとんどない。電子レンジの周波数を吸収係数のグラフに示した。



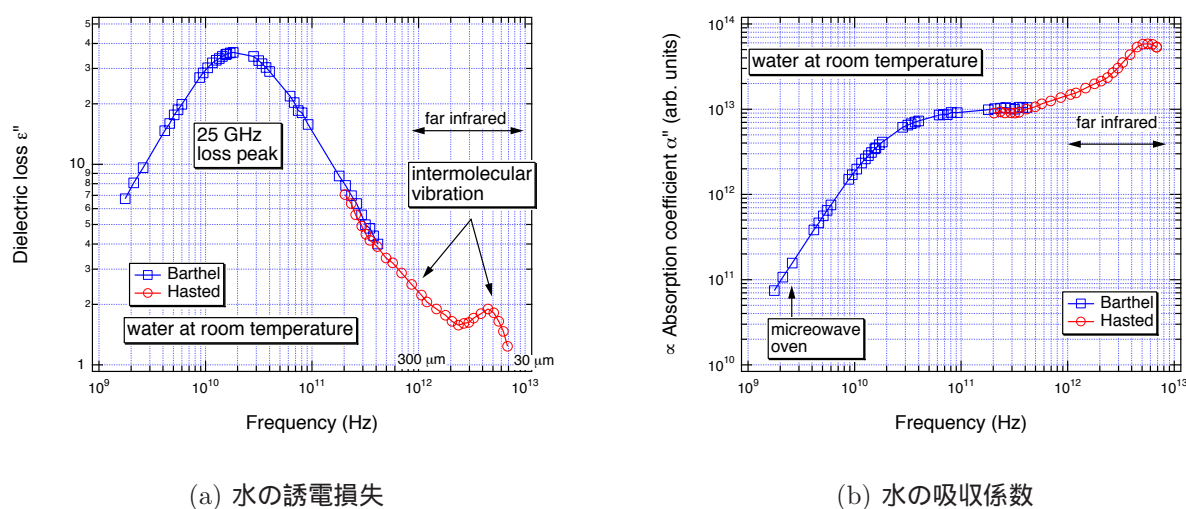


図 5.3: 水の誘電損失と吸収係数。電子レンジの加熱は吸収曲線の立ち上がりのあたりを励振している。吸収曲線は遠赤外線領域まで広がっている。[14, 22]

水がある程度以上含んだ試料溶液であれば、電子レンジの周波数で加熱することで、化学反応を促進することができるはずである。しかし、非水溶媒を用いた場合は、電子レンジの周波数のところに損失が何もなかったり、ピークから大きく外れていて効率が非常に悪いこともあり得るので、この場合はあらかじめ誘電損失の形を測定で決めて、照射する電磁波の周波数を選ぶことになる。

図 5.2の吸収は、一旦飽和に達すると何も変化せず、plateau になる。これを Debye plateau と呼ぶ。実際、式 (2.17) の虚部を両対数でプロットすると、高周波側は  $\omega^{-1}$  に比例する。吸収曲線は  $\omega\varepsilon''(\omega)$  であるから、高周波側では吸収曲線は周波数に依存せず、一定の値をとる。もちろんこれがどこまでも成り立つわけではない。その理由は 6章で述べる。吸収曲線が  $\omega\varepsilon''(\omega)$  である周波数領域は、もともとの  $\varepsilon''(\omega)$  がある程度の値を持っている周波数領域だけだと考えた方がよい。吸収係数がずっとこのままだと考えることは、6章で述べるように誤りである。

### 5.3 非熱効果を探す

マイクロ波を用いた加熱による化学反応を考えると、「熱効果以外の効果は果たしてあるか？」という疑問が生じる。これについては、まだまだこれからの研究が必要であると思う。ただ、4.5節で述べたように、マイクロ波領域で起きている分子運動は、分子の回転や拡散のランダムな運動で、振動や電子準位のようにはっきりしたエネルギー準位を持たないことが特徴である。緩和モードを選択的にマイクロ波で励起したならば、ミクロに見て分子の動きを速くする効果が生じるはずだが、それが化学反応にどう影響す

るかはっきりしない。ミクロな拡散速度の変化のうち、熱によってもたらされたものとそうでないものを分離できるかどうかがよくわからない。分散の形などから直接考察するよりも、例えば、温度ジャンプ法などで迅速加熱を行ったときの反応生成物とマイクロ波を用いたときの反応生成物を比較し、加熱速度以外の効果があるかどうかを探すと手がかりを得られるかもしれない。無極性溶媒中に、反応に直接関与する極性分子が分散しているような状態だと、より探しやすいかもしれない。

非常に強いマイクロ波を照射して、試料が非線形に応答するような場合に、非熱効果が出る可能性がある。多光子吸収のようなことをマイクロ波で行うわけで、これだと赤外あたりの分子内振動に直接マイクロ波が吸収されることが起こりうる。もちろん、線型応答の分もあるので、均一かつ急激な加熱と分子内振動モードの励起を同時に行うことになるし、もともとのマイクロ波の周波数が赤外の2分の1あるいは3分の1程度である必要がある。

## 第6章 誘電緩和の統計物理

この章の内容は、マイクロ波領域での誘電測定やマイクロ波を用いた加工などを行う場合には、直接にはほとんど問題とならない。しかし、4章で述べたような広く使われている緩和モデルの適用限界にかかわる内容である。誘電緩和の解析で誤った方向に進まないためにも、モデルがどこまで成り立つのかを知っておく必要があるだろう。

### 6.1 微視的運動方程式

2.2節で Debye 緩和を導いたときは、分極がステップ電場に対して指数関数的に振る舞うことを仮定した。ここでは、微視的なモデルから、指数関数的な振る舞いを導き出す [23, 24]。

まず、一様な環境の中に球があって、回転運動をしているとする。球の中には dipole moment  $\vec{\mu}$  が入っている。球の中心を通り、 $\vec{\mu}$  の方向に一致した単位ベクトルを  $\vec{u} = \vec{\mu}(t)/|\mu|$  とする。 $\vec{u}$  の運動方程式は、

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{\omega}(t) \times \vec{u}(t) \quad (6.1)$$

となる。 $\omega(t)$  は球の角速度である。 $\omega(t)$  が、次のランジュバン方程式に従ってブラウン運動しているとする。

$$I \frac{d\vec{u}(t)}{dt} + \zeta \vec{\omega}(t) = \lambda(t) + \vec{\mu}(t) \times \vec{E}(t) \quad (6.2)$$

ここで  $I$  は球の慣性モーメント、 $\zeta \vec{\omega}(t)$  は摩擦による減衰、 $\lambda(t)$  は熱揺らぎによるランダム力を表す。式 (6.2) は、要するに運動方程式であるから、時間について2階の微分方程式である。これを解いた場合、解は減衰振動の形になり、単純に指数関数的に減少するような形にはならない。そこで次のような近似を行う。

ブラウン運動を考えているから、

$$\langle \vec{\lambda}(t) \rangle = 0 \quad (6.3)$$

かつ

$$\langle \lambda_i(t) \lambda_j(t') \rangle = 2kT \Delta_{ij} \delta(t - t') \quad (6.4)$$

である。相関が  $\delta$  関数であるということは、熱揺らぎが白色ノイズであることを意味する。ここで  $i, j$  は  $x, y, z$  座標に対応している。 $I \rightarrow 0$  又は  $\zeta \rightarrow$  大の時は、式 6.2 の左辺第

1項を無視できる。すなわち

$$\vec{\omega}(t) = \frac{\vec{\lambda}(t)}{\zeta} + \frac{\vec{\mu}(t) \times \vec{E}(t)}{\zeta} \quad (6.5)$$

となる。

式(6.5)は、時間について1階の微分方程式である。式(6.4)を仮定する近似を narrowing limit、式(6.2)の2階微分の項を無視して式(6.5)にする近似を overdamped limit という。これらの近似を行って初めて、分極の時間応答が指数関数になる。ここで行った近似は、ミリ波以下の周波数の低い領域では非常によく成り立っている。従って、通常の誘電測定では、デバイ緩和や、緩和時間分布のあるモデルを用いてスペクトルを解析してもかまわないし、実際、それでうまくいっている。これらの近似が破れるのは、サブミリ波から遠赤外線 (THz) の領域である。

現実の液体や高分子を考えた場合、誘電緩和を作り出している分極の揺らぎは、分子の比較的ゆっくりした動きで、それ以外の分子振動などの速い動きは全部熱浴の中に入ってしまった。緩和を特徴付ける時間よりも熱浴の運動がずっと速い場合、緩和にとっては、熱揺らぎの中にある個別の振動などを感じる事ができず、白色ノイズとしてしか影響を受けないだろう。

式(6.5)を(6.1)に代入し、

$$\frac{d\vec{\mu}(t)}{dt} = \frac{\vec{\lambda}(t)}{\zeta} + \vec{\mu}(t) + \frac{\mu^2 \vec{E}(t)}{\zeta} - \frac{\vec{\mu}[\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)]}{\zeta} \quad (6.6)$$

ここで、電流密度  $\vec{J}_d$  とし、

$$\vec{J}_d = W\vec{v} \quad (6.7)$$

とする。  $\vec{v} = \dot{\vec{u}}$  で、  $W(\theta, \phi, t)$  は dipole moment の方向の密度をあらわす。  $\vec{u}$  は、  $u_x = \sin \theta \cos \phi, u_y = \sin \theta \sin \phi, u_z = \cos \phi$  とあらわされる。

外場  $\vec{E}$  を極座標であらわす。

$$\vec{E}(t) = -\text{grad}V = -\frac{\partial V}{\partial \theta} \vec{e}_\theta - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \phi} \vec{e}_\phi \quad (6.8)$$

$$= E_\theta \vec{e}_\theta + E_\phi \vec{e}_\phi \quad (6.9)$$

drift current は(6.6)を(6.7)に代入し、

$$\vec{J}_d = \frac{-1}{\zeta} \left[ \frac{\partial V}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \phi} \vec{e}_\phi \right] W(\theta, \phi) \quad (6.10)$$

熱揺らぎの効果を取り入れるには、  $\vec{J}_d$  に拡散項  $\vec{J}_{\text{diff}}$  を加える。

$$\vec{J}_{\text{diff}} = -D\text{grad}W \quad (6.11)$$

電流は  $\vec{J} = \vec{J}_d + \vec{J}_{\text{diff}}$  であるが、これを成分別に書くと、

$$J_\theta = - \left[ \frac{W}{\zeta} \frac{\partial V}{\partial \theta} + D \frac{\partial W}{\partial \theta} \right] \quad (6.12)$$

$$J_\phi = - \left[ \frac{W}{\zeta \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \phi} + \frac{D}{\sin \theta} \frac{\partial W}{\partial \phi} \right] \quad (6.13)$$

連続の式は、

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \text{div} \vec{J} = 0 \quad (6.14)$$

$$\text{div} \vec{J} = \frac{1}{\sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} (J_\theta \sin \theta) + \frac{\partial J_\phi}{\partial \phi} \right] \quad (6.15)$$

(6.12)~(6.15) より、Fokker-Plank 方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} = & D \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta W \frac{\partial W}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 W}{\partial \phi^2} \right) \right] \\ & + \frac{1}{\zeta} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta W \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( W \frac{\partial V}{\partial \phi} \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (6.16)$$

を得る。熱平衡状態では  $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ 。このとき  $W$  が Maxwell-Boltzmann 分布をとるとすると、

$$W_0 = A e^{-\frac{V(\theta, \phi)}{k_B T}} \quad (6.17)$$

これを (6.16) に代入し

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (6.18)$$

ここで、Debye relaxation time  $\tau_D$  を定義する。

$$\tau_D = \frac{\zeta}{2k_B T} \quad (6.19)$$

$\tau_D$  を用いると (6.16) は、

$$\begin{aligned} 2\tau_D \frac{\partial W}{\partial t} = & \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial W}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 W}{\partial \phi^2} \\ & + \frac{1}{k_B T} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta W \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( W \frac{\partial V}{\partial \phi} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.20)$$

今、 $z$  軸方向に一様な電場をかけたとすると、 $V(\theta, \phi) = V(\theta) = -\mu E \cos \theta$ 。(6.20) は、

$$\frac{\partial W(\theta, t)}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \left( \frac{k_B T}{\zeta} \frac{\partial W(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\mu E}{\zeta} \sin \theta W(\theta, t) \right) \right] \quad (6.21)$$

(6.21) の一般解は、

$$W(\theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) P_n(\cos \theta), \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.22)$$

ここで、 $P_n(\cos \theta)$  はルジャンドル多項式である。誘電緩和を考えている限り、線形近似された解を考えれば十分である。長時間にわたって外場  $\vec{E} = \vec{E}_0$  が存在したが、 $t = 0$  で存在しなくなった時の解 (after effect solution) で、

$$W(\theta, t) = A \left( 1 + \frac{\mu E_0}{k_B T} g(t) \cos \theta \right) \quad (6.23)$$

の形になるものを探す。(6.23) を (6.21) に代入すると、

$$W(\theta, t) = A \left( 1 + \frac{\mu E_0}{k_B T} e^{-(2k_B t/\zeta)} \cos \theta \right) \quad (6.24)$$

を得る。dipole moment の平均は、

$$\begin{aligned} \mu \langle \cos \theta \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mu W \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi W \sin \theta d\theta d\phi} \\ &= \frac{\mu^2 E_0 e^{-\frac{2k_B T}{\zeta} t}}{3k_B T} \end{aligned} \quad (6.25)$$

となるので、指数関数の形になることがわかる。

実は、話はこれで終わらない。誘電損失による吸収を図 5.2 に示したが、高周波側はずっと一定の値だから、どこまでも一定の吸収係数を持つことになり、吸収エネルギーが発散してしまう。水の 25GHz の誘電緩和はほとんど Debye 型をしているが、この形がずっと高周波まで続くとすると、水は赤外から可視光にわたって電磁波を吸収することになる。これは、可視光に対して水がほとんど透明であるという事実と反するから、どこかで誘電損失が  $\omega^{-1}$  よりも急激に減少しているはずである。減衰振動であれば、感受率の虚部は高周波側に向かって  $\omega^{-3}$  で減少するから、吸収エネルギーの発散は起きない。つまり、THz 以上では、式 (6.2) の時間の 2 階微分の項を落とさず、直接解く必要がある。このときは解として振動的な感受率が出てくるし、現実の液体にはさまざまな振動モードが存在するから、熱浴を白色雑音であるとして分離できるとは限らない。

## 6.2 Rocard Equation

再度、電気双極子の回転ブラウン運動を考える。時刻  $t = 0$  までは静的な外場が存在し、それが突然なくなった場合の電気双極子の自己相関関数を求める。電場は十分長時間存在し、 $t = 0$  で、角度の分布  $f(\theta, 0)$  は Maxwell-Boltzmann 分布しているとする。運動方程式は、

$$I\ddot{\theta}(t) + \zeta\dot{\theta}(t) + \mu E \sin \theta(t) = \lambda(t) \quad (t < 0) \quad (6.26)$$

$$I\ddot{\theta}(t) + \zeta\dot{\theta}(t) = \lambda(t) \quad (t > 0) \quad (6.27)$$

ここで、 $\lambda(t)$  は  $\langle \lambda(t)\lambda(t') \rangle = 2kT\zeta\delta(t-t')$  なる白色ノイズである。 $\theta(t)$  が、Gaussian random variable であるということを前提にして、自己相関関数

$$\frac{\langle \cos \theta(0) \cos \theta(t) \rangle}{\langle \cos^2 \theta(0) \rangle}$$

を計算する。

$$\langle \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \rangle = \langle \cos \theta(t_1) \cos[\theta(t_1) + \Delta\theta] \rangle \quad (6.28)$$

を考える。 $\Delta\theta = \theta(t_2) - \theta(t_1)$  である。右辺を展開すると、

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \rangle &= \frac{1}{2} \{ \langle \cos \Delta\theta \rangle + \langle \cos [\Delta\theta + 2\theta(t_1)] \rangle \} \\ &= \frac{1}{2} \Re \{ \langle \exp i\Delta\theta \rangle + \langle \exp [i\Delta\theta + 2\theta(t_1)] \rangle \} \end{aligned} \quad (6.29)$$

ここで、 $\Re$  は実部をとることを意味する。 $\theta(t_1), \theta(t_2)$  が Gaussian random variable ならば、 $\Delta\theta$  も Gaussian random variable になる。ガウス分布する確率変数  $X$  に対し、

$$\langle \exp iX \rangle = \exp \left\{ i\langle X \rangle - \frac{1}{2} [\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2] \right\} \quad (6.30)$$

が成り立つことを使うと、(6.29) は、

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \rangle &= \frac{1}{2} \Re \left( \exp \left\{ i\langle \Delta\theta \rangle - \frac{1}{2} [\langle (\Delta\theta)^2 \rangle - \langle \Delta\theta \rangle^2] \right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp \left\{ i\langle \Delta\theta + 2\theta(t_1) \rangle - \frac{1}{2} [\langle [\Delta\theta + 2\theta(t_1)]^2 \rangle - \langle [\Delta\theta + 2\theta(t_1)] \rangle^2] \right\} \right) \end{aligned} \quad (6.31)$$

となる。 $\theta$  が定常確率過程なら、(6.31) は  $|t_2 - t_1|$  にのみ依存し、

$$\langle \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \rangle = \frac{1}{2} \Re \left\{ \exp \left[ i\langle \Delta\theta \rangle - \frac{1}{2} (\langle (\Delta\theta)^2 \rangle - \langle \Delta\theta \rangle^2) \right] \right\} \quad (6.32)$$

さらに、 $\langle \theta \rangle = 0$  ならば、(6.32) は、

$$\langle \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \rangle = \frac{1}{2} \left[ -\frac{1}{2} \langle (\Delta\theta)^2 \rangle \right] \quad (6.33)$$

ここで、 $m\ddot{x}(t) = -\zeta\dot{x}(t) + \lambda(t)$  のときに  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2k_B T m}{\zeta^2} \left( \frac{\zeta}{m} |t| - 1 + e^{-\frac{\zeta}{m}|t|} \right)$  であることを用いると ([23], pp.129–130)、自己相関関数は

$$R(t) = \frac{\langle \cos \theta(0) \cos \theta(t) \rangle}{\langle \cos^2 \theta(0) \rangle} = \exp \left\{ - \left[ \frac{k_B T I}{\zeta^2} \left( \frac{\zeta t}{I} - 1 + e^{-\frac{\zeta}{I} t} \right) \right] \right\} \quad (6.34)$$

となる。複素誘電率は、

$$\frac{\varepsilon[s]}{\varepsilon'[0]} = 1 - s \int_0^\infty e^{-st} R(t) dt, \quad s = i\omega \quad (6.35)$$



で求められる。

$$\frac{\varepsilon[s]}{\varepsilon'[0]} = 1 - \frac{s}{s + \gamma\beta} \left[ 1 + \frac{\gamma}{(s/\beta) + \gamma + 1} + \frac{\gamma}{[(s/\beta) + \gamma + 1][(s/\beta) + \gamma + 2]} + \dots \right] \quad (6.36)$$

$$\gamma = \frac{k_B T}{I\beta^2}, \beta\gamma = \frac{1}{\tau_D}$$

となるが、これは連分数の形に書くこともできる。

$$\frac{\varepsilon[s]}{\varepsilon[0]} = 1 - \frac{s}{\beta} \frac{1}{\frac{\beta}{s} + \frac{\gamma}{1 + \frac{\beta}{s} + \frac{2\gamma}{2 + \frac{\beta}{s} + \frac{3\gamma}{3 + \frac{\beta}{s} \dots}}}} \quad (6.37)$$

(6.37) の 1 次までをとると、デバイの緩和

$$\frac{\varepsilon[s]}{\varepsilon[0]} = \frac{1}{1 + s\tau} \quad (6.38)$$

になる。2 次までとったもの

$$\frac{\varepsilon[s]}{\varepsilon[0]} = \frac{\gamma\beta^2}{(s + \gamma\beta)(s + \beta)} \equiv \frac{1}{1 + s\tau + s^2\tau/\beta} \quad (6.39)$$

を Rocard equation という。元のランジュバン方程式には慣性項が入っており、2 次までとるとその効果を取り入れることができる。従って、Rocard equation では、吸収エネルギーの発散は起きない。しかし、(6.39) では、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  をはじめとする単純有機溶媒の THz 領域の吸収スペクトルを再現できない ([25] の p.247, [2] の p.382)。このことは、回転ブラウン運動の運動方程式に単に慣性項を付け加えるだけでは不十分であることを意味している。つまり、緩和的な運動、振動、熱揺らぎのカップリングを何らかの形で取り入れなければならない。

## 6.3 itinerant oscillator model

高周波領域での慣性項の効果を取り入れたモデルの 1 つに、itinerant oscillator (IO) model がある。これは、dipole モーメント  $\mu_1$ 、慣性能率  $I_1$  を持った剛体粒子が、全 dipole モーメント  $\mu_2$ 、慣性能率  $I_2$  を持った cage に入っているというモデルで、それぞれの角度を  $\phi_1, \phi_2$  とすると、電気双極子と cage の間のポテンシャルエネルギーは  $V(\phi_1 - \phi_2)$  で表されるというモデルである。このモデルの計算は、[23] の 4 章に詳しく出ているので、ここでは要点のみを述べる。運動方程式は、

$$I_1 \ddot{\phi}_1(t) + \zeta_1 (\dot{\phi}_1(t) - \dot{\phi}_2(t)) + V'(\phi_1(t) - \phi_2(t)) = \lambda_1(t) \quad (6.40)$$

$$I_2 \ddot{\phi}_2(t) + \zeta_1 (\dot{\phi}_2(t) - \dot{\phi}_1(t)) \zeta_2 \dot{\phi}_2(t) - V'(\phi_1(t) - \phi_2(t)) = -\lambda_1(t) + \lambda_2(t) \quad (6.41)$$



である<sup>1</sup>。ポテンシャルの形は

$$V'(\phi_1 - \phi_2) = 2V_0 \sin(\phi_1 - \phi_2) \quad (6.42)$$

であるとする。また、 $\lambda_1(t), \lambda_2(t)$  は独立かつ白色雑音、すなわち

$$\langle \lambda_i(t) \lambda_i(t') \rangle = 2k_B T \zeta_i \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (6.43)$$

が成り立つとする。この方程式を、ラプラス変換と、展開の2項目まで採用するという近似によって解くと、分極率が

$$\begin{cases} \frac{\alpha''_{\mu_1}(\omega)}{\alpha''_{\mu_1}(0)} = -\hat{\alpha}^2 \left[ \frac{\omega\beta_2 x - y(2\hat{\alpha}\hat{\gamma}I_r^{-1} - \omega^2)}{x^2 + y^2} \right] & \text{imaginary part} \\ \frac{\alpha'_{\mu_1}(\omega)}{\alpha'_{\mu_1}(0)} = \hat{\alpha}^2 \left[ \frac{x(2\hat{\alpha}\hat{\gamma}I_r^{-1} - \omega^2) + \omega\beta_1 y}{x^2 + y^2} \right] & \text{real part} \end{cases} \quad (6.44)$$

の形になる。ここで

$$\hat{\alpha} = \left( \frac{kT}{I_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.45)$$

$$\hat{\gamma} = \frac{V_0}{I_1 \hat{\alpha}} \quad (6.46)$$

$$\beta_1 = \zeta_1 / I_1 \quad (6.47)$$

$$\beta_2 = \zeta_2 / I_2 \quad (6.48)$$

$$\Omega_0^2 = \frac{I_1}{i_2} \omega_0^2 \quad (6.49)$$

$$I_r = I_2 / I_1 \quad (6.50)$$

$$b = \beta_1 / \beta_2 \quad (6.51)$$

$$x_1 = \frac{\hat{\alpha}^2 I_r^{-1}}{\beta_2 (1 + b I_r^{-1})} = K_2 \quad (6.52)$$

$$x_2 = \beta_2 (1 + b) \quad (6.53)$$

$$x_3 = 2\hat{\alpha}\hat{\gamma}(1 + I_r^{-1}) + \beta_2^2 b \quad (6.54)$$

$$x_4 = 2\beta_2 \hat{\alpha}\hat{\gamma}(1 + b I_r^{-1}) \quad (6.55)$$

$$x = \omega^2(\omega^2 - x_3) + x_1(x_4 - x_2\omega^2) \quad (6.56)$$

$$y = \omega [x_4 + x_1(x_3 - \omega^2) - x_2\omega^2] \quad (6.57)$$

である。誘電率との関係は、

$$\varepsilon'(\omega) \cong \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{\alpha'_{\mu_1}(\omega)}{\alpha'_{\mu_1}(0)}, \quad \varepsilon''(\omega) \cong (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{\alpha''_{\mu_1}(\omega)}{\alpha'_{\mu_1}(0)} \quad (6.58)$$

<sup>1</sup>内側の dipole moment に働く摩擦の項がない single friction model も itinerant oscillator model と呼ぶ。摩擦が両方にある方が性質がよいようである ([23]pp.170-171)

となる。

測定したスペクトルをフィッティングするときには、(6.44) を用い、 $I_r, b, \hat{\alpha}, \hat{\beta}, \hat{\gamma}$  と強度をパラメータにする。

このモデルは、四塩化炭素の遠赤外領域での吸収スペクトルを再現するのに用いられた [26, 23]。

# 補遺 A KWW型緩和の周波数領域での形

以下の式は文献 [27] による<sup>1</sup>。

誘電率  $\varepsilon^* = \varepsilon(\omega) - i\varepsilon(\omega)$  は、

$$\frac{\varepsilon^*(\varepsilon) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \left[ -\frac{d\phi(t)}{dt} \right] \exp(-i\omega t) dt \quad (1.1)$$

であらわされる。この積分は、 $\lambda = \tau_0^\beta$ 、 $s = \lambda_0 + i\omega$ 、 $\lambda_0 \approx 0$  とおくことで

$$\frac{\varepsilon^*(\varepsilon) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \beta\lambda \int_0^\infty [\exp(-st)] [\exp(-\lambda t^\beta)] t^{\beta-1} dt \quad (1.2)$$

のようにかきなおすことができる。また、級数の形でもあらわすことができ、

$$\frac{\varepsilon^*(\varepsilon) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{(\omega\tau)^{n\beta}} \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} \left[ \cos n\beta \frac{\pi}{2} - i \sin n\beta \frac{\pi}{2} \right] \quad (1.3)$$

と書ける。この級数が収束するのは、 $0 < \beta \leq 0.25$  かつ  $-4 \leq \log \omega\tau_0 \leq 4$  のときと、 $0.25 < \beta < 1.0$  かつ  $-1 \leq \log \omega\tau_0 \leq 4$  のときで、これ以外のときは、

$$\frac{\varepsilon^*(\varepsilon) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{(\omega\tau_0)^{n-1}}{\Gamma(n)} \Gamma\left(\frac{n+\beta-1}{\beta}\right) \left[ \cos(n-1) \frac{\pi}{2} + i \sin(n-1) \frac{\pi}{2} \right] \quad (1.4)$$

を用いたとある。また (1.4) 式は  $t \rightarrow 0$  で  $t^{\beta-1} \rightarrow \infty$ , ( $0 < \beta < 1$ ) となる singularity を持つが、変数変換  $x = \lambda t^\beta$  により、積分範囲で解析的な形

$$\frac{\varepsilon^*(\varepsilon) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty [\exp(-x)] [\exp(-i\omega\tau_0 x^{1/\beta})] \quad (1.5)$$

になおすことができる。

これらの関数を数値的に計算してフィッティングに用いる方法は、筆者が編集しているウェブページ <http://atom11.phys.ocha.ac.jp/res/tdr.html> でさらに詳しい情報を公開している。Macintosh で Igor Pro を用いて解析するための実装例もソースコード付きで公開している。

<sup>1</sup>誘電緩和のバイブル(?) である文献 [1] 中の KWW 関数の記述は間違っているため、必ずオリジナル文献にあたること。

## 参考文献

- [1] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk, *Theory of electric polarization*, vol. II. Elsevier, second ed., 1978. [3](#), [20](#), [42](#)
- [2] M. W. Evans, “Simulation and symmetry in molecular diffusion and spectroscopy,” *Adv. Chem. Phys.*, vol. 81, pp. 361–702, 1992. [7](#), [39](#)
- [3] Y.-Z. Wei and S. Sridhar, “Radiation-corrected open-ended coax line technique for dielectric measurements of liquids up to 20 ghz,” *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.s*, vol. 39, no. 3, pp. 526–531, 1991. [13](#)
- [4] T. W. Athey, M. A. Stuchly, and S. S. Stuchly, “Measurement of radio frequency permittivity of biological tissues with an open-ended coaxial line: Part i,” *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.s*, vol. MTT-30, no. 1, pp. 82–86, 1982. [13](#)
- [5] M. A. Stuchly, T. W. Athey, G. M. Samaras, and G. E. Taylor, “Measurement of radio frequency permittivity of biological tissues with an open-ended coaxial line: Part ii-experimental results,” *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.s*, vol. MTT-30, no. 1, pp. 87–92, 1982. [13](#)
- [6] S. Mashimo, T. Umehara, S. Kuwabara, and S. Yagihara, “Dielectric study on dynamics and structure of water bound to dna using a frequency range 107-1010hz,” *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 12, pp. 4963–4967, 1989. [14](#)
- [7] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 341–351, 1941. [19](#)
- [8] D. W. Davidson and R. H. Cole *J. Chem. Phys.*, vol. 18, p. 1417, 1950. [19](#)
- [9] D. W. Davidson and R. H. Cole *J. Chem. Phys.*, vol. 19, p. 1484, 1951. [19](#)
- [10] S. Havriliak and S. Negami *J. Polymer Sci.*, vol. C14, p. 99, 1966. [20](#)
- [11] S. Havriliak and S. Negami *Polymer*, vol. 8, p. 161, 1967. [20](#)
- [12] J. Havriliak, Stephen and S. J. Havriliak, *Dielectric and mechanical relaxation in materials : analysis, interpretation, and application to polymers*. Hanser Publishers, 1997. [20](#), [23](#)

- 
- [13] R. Richert and A. Blumen, *Disorder Effects on Relaxational Processes Glasses, Polymers, Proteins*. New York: Springer-Verlag, 1994. 22
- [14] J. BARTHEL, K. BACHHUBER, R. BUCHNER, and H. HETZENAUER, “Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. water and lower alcohols,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 165, no. 4, pp. 369–373, 1990. 22, 31, 32
- [15] S. Bone and B. Zaba, *Bioelectronics*. Wiley, 1992. 23
- [16] N. Miura, N. Asaka, N. Shinyashiki, and S. Mashimo, “Microwave dielectric study on bound water of globule proteins in aqueous solution,” *Biopolymers*, vol. 34, pp. 357–364, 1994. 23
- [17] N. Shinyashiki, S. Sudo, W. Abe, and S. Yagihara, “Shape of dielectric relaxation curve of ethylene glycol oligomer-water mixtures,” *J. Phys. Chem.*, vol. 109, no. 22, pp. 9843–9847, 1998. 23
- [18] I. Ohmine, “Liquid water dynamics: Collective motions, fluctuation, and relaxation,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 6767–6776, 1995. 25
- [19] 鈴木敬三, 水および水溶液. 共立全書, 東京: 共立出版, 1980. 26
- [20] S. Mashimo, T. Umehara, and H. Redlin, “Structures of water and primary alcohol studied by microwave dielectric analyses,” *J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 9, pp. 6257–6260, 1991. 26
- [21] T. Sato, A. Chiba, and R. Nozaki, “Dynamical aspects of mixing schemes in ethanol-water mixtures in terms of the excess partial molar activation free energy, enthalpy, and entropy of the dielectric relaxation process,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 5, pp. 2508–2520, 1999. 27
- [22] J. B. Hasted, S. K. Husain, F. A. M. Frescura, and J. R. Birch, “Far-infrared absorption in liquid water,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 118, no. 6, pp. 622–625, 1985. 31, 32
- [23] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering*, vol. 10 of *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*. Singapore: World Scientific, 1996. 34, 38, 39, 40, 41
- [24] V. I. Gaiduk, *DIELECTRIC RELAXATION AND DYNAMICS OF POLAR MOLECULES*, vol. 8 of *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*. Singapore: World Scientific, 1999. 34

- [25] J. McConnell, *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory*. London: Academic Press, 1980. [39](#)
- [26] M. Evans, G. H. Evans, W. T. Coffey, and P. Grigolini, *Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy*. New York: Wiley, 1982. [41](#)
- [27] G. Williams and D. C. Watts, “Further considerations of non symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, pp. 1323–1335, 1971. [42](#)