

液体ヘリウム混合系のラムダ転移点付近の熱輸送現象

田 中 充*

(昭和53年7月10日受理)

The Thermal Transport Phenomena of Liquid Helium Mixtures in the Vicinity of the Lambda Points

Mitsuru Tanaka

The thermal conductivities and the thermodiffusion ratios of ^3He - ^4He systems up to 33% mixtures have been measured in vicinity of the lambda line to see how the dynamic critical phenomena is reflected on the kinetic coefficients. The thermal diffusivities deduced from these coefficients show the anomalies with the critical exponent of about $1/3$, which verifies the dynamic scaling hypothesis in these system as well as in the pure system. And, also, the diffusivities in He I, which correspond to the second sound damping coefficients in He II, show the same type of anomalies.

These results verify the prediction given by the mode coupling theory, that the direct cancellation between two anomalously divergent terms causes the finiteness of the thermal conductivities in the mixtures.

On the other hand, the temperature dependence of the other diffusivities in He I, which correspond to the diffusion mode in He II, proved that the dynamic scaling hypothesis is not applied to this mode.

1. 結 言

液体ヘリウム4 (^4He) が飽和蒸気圧下 2.17 K で超流動転移を示し、その流体力学的性質が一変する事は広く知られているが、超流動状態を記述している二流体モデルによれば明らかな様に、この現象は熱輸送現象と密接な関係があり、この相転移ではその熱輸送現象が研究手段として特別の役割を果たしている。実際、二流体モデルの実験的基礎付けはカピツェの熱伝導の実験に負っている。また、第二音波が始めて捉えられたのも温度波としてであった。ラムダ転移に伴う臨界現象の研究でも、熱輸送を通した実験的、理論的な仕事は、第二音速の測定、He I (液体状態) 領域での熱伝導度測定等においてその役割を十分果たして来ているといえよう。しかし、臨界現象を対象とした精密な実験的研究は、最近になってから精密な理論上の発展を伴って進められて来たもので、重要であるにも係らず未解決の問題が累積して来おり、

急速な研究の進展が望まれている。

理論上、実験上の研究の足跡を辿ると、まず、Kerrisk¹⁾、Keller²⁾による熱伝導度の測定がラムダ点以上の温度領域にわたって行われた事が挙げられる。この研究では、寧ろ、気相-液相転移の熱伝導度の異常なふるまいに重点が置かれていたが、ラムダ転移近傍の臨界領域についても臨界ゆらぎの影響と目される発散的異常が指摘されている。この発散性を説明する事を目的とした理論に、静的スケーリング則の考え方を時間軸領域に迄発展させて用いた動的スケーリングの仮説³⁾が現われる。秩序変数のゆらぎがラムダ点に近づくにつれて臨界減速する際、ゆらぎの波数と温度で決定される特性長波数で時間をスケールすれば、相似則が成立する事がこの理論の重要な主張点である。次いで、Ahlers⁴⁾が同じ系について更に精密な実験⁵⁾を通して、動的スケーリング則の飽和蒸気圧下での検証を行っている。同時に進められた加圧下の実験も主として動的スケーリング則に基づく発散性の予想を裏付けているが、細部に至って明らかに外れが見られ、同期の修正の必要性を指摘している。この問題は今だに解決されていない。理論面では、更に、モ

* 計量研究所：〒173 東京都板橋区加賀1-10-4
National Research Laboratory of Metrology
1-10-4 Kaga, Itabashi-ku, Tokyo, 173 Japan

ード結合理論による予想が示され、動的スケーリング則に基づくものと同じ発散的異常が結論されている。光散乱の実験は熱伝導度の実験とレイリー線幅を介して密接に結び付いている他、超音波吸収の実験同様、より大きな波数領域および周波数領域のゆらぎに関する情報を与えてくれる点で重要視され精力的に進められて来ている。しかし、スペクトル線幅の発散性に関して他の輸送係数から予想される傾向と相反する結果を与えている上、理論の予想とも多くの点で食い違った結果となっており、ラムダ転移の統一的な解釈に疑問を投げかけている。その後の重要な理論的発散として、くりこみ群の方法を用いたものが挙げられるが、今迄のところ問題の総合的解決は見られていない⁴⁾。

一方、³He-⁴He系では、ラムダ線近傍での実験的研究は精密な検証を行い得る程すすめられていない。これは実験上の困難さと、系が解析上複雑な二成分系の形をとっている事が原因であったと考えられる。この系では、³Heを混入する事よりラムダ転移での臨界現象がどの程度迄変更されるかが興味の主たる対象としてとり扱われ、特に、静的な熱力学的量に関しては、最近実験データが十分そろい、Universality等の詳しい検証が試みられるに至っている。一方、動的な諸量の実験的研究は、この静的な基礎の上に進められる為に、現在程それに適した時期は無いという事ができよう。超音波吸収の実験、³He拡散係数の実験もこの4~5年の間に進められて来ている。

a) ³He-⁴He系のHeI相での二成分流体力学

この系でも二成分系の流体力学が巨視的性質をよく記述すると考えられる点はこの系と同様であるが、超流動相での二流体モデルから超流動密度 $\rho_s = 0$ および超流動速度場 $v_s = 0$ の条件を課す事により導びく事も可能である。この理論的基礎によると、流体力学的記述がなりたつ長波長、低周波数の流体力学変数のゆらぎに対応して観測される輸送係数(光散乱スペクトルの形状要素、熱拡散係数、³He拡散係数、熱拡散比、第二音波の吸収係数等)の間では、動的スケーリング則を用いた場合どの様な関係が期待されるかが示される⁵⁾。今、速度場 v の空間的変動は無く、各種粘性および、圧拡散の効果を見捨てるれば、熱流束 J_T および ³He 拡散流束 J_m は温度勾配 ∇T および ³He 濃度勾配 ∇C を用いて、

$$J_T = -\rho C_p D_T \nabla T - \rho L_T \frac{\partial \phi}{\partial C} \Big|_T \nabla C \quad (1)$$

$$J_m = -\rho D \nabla C - \rho \frac{L_T}{T} \nabla T$$

の形に表わされる。ここに、 ρ 、 C_p 、 ϕ 、 T および C は密度、定圧比熱、化学ポテンシャル差、温度と ³He 重量濃

度。各係数 D_T 、 D 、 L_T は濃度勾配の無い場合の熱拡散係数、³He 拡散係数、熱-拡散係数であって、揺動散逸定理により熱流束および ³He 濃度流束のゆらぎ等の時間相関関数と結び付けられている。ラムダ点から十分離れた温度領域では秩序変数のゆらぎの寿命は十分短かく、この秩序変数のゆらぎとの結合を通してあらわれる各流束のゆらぎの寿命も短かいままで、 D_T 、 D 、 L_T は各流束のブラウン運動を反映するにすぎない。しかし、ラムダ点に近づくにつれて、秩序変数のゆらぎは臨界減速の為に寿命が非常に長くなり、従って、各流束のゆらぎの時間相関もそれに依りて強くなる。 D_T 、 D 、 L_T の拡散係数はこれを反映する事から、臨界減速の強力な検出手段となる。また、定常状態下の輸送係数のみならず、音波モードを記述する方程式や誘電率のゆらぎのモードを記述する方程式にも、同様な形で秩序変数のゆらぎの臨界減速が反映され、超音波吸収、光散乱スペクトルの線幅等特に高周波、短波長の実験を通して、動的臨界現象の研究が強く進め得る事が考えられる。

こうした道すじに沿ってモード結合理論⁶⁾は、実際にどの様な式で各輸送係数と秩序変数のゆらぎの時間相関とがむすびつけられるかを明らかにするが、特に ⁴He、または ³He-⁴He系に於ける超音波吸収の実験の解釈等で成功を収めて来ている⁷⁾。

一方、本題の ³He-⁴He 系の熱輸送現象では、試料系は定常状態で試料室に閉じ込められている為、濃度流束 $J_m = 0$ の条件下で実験される事となる。従って、この条件下で実測される熱伝導度を κ_{eff} とすると、

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa - \frac{\rho}{T} \frac{\partial \phi}{\partial C} \Big|_T L_T^2 / D \quad (2)$$

となる。これは濃度勾配の無い場合の熱伝導度 κ とは明らかに異なるもので、(2)式を見る限り、 κ 、 L_T 、 D の測定依存性について強い発散的異常がある場合でも一概に κ_{eff} の温度依存性がどの様になるか予想できない。また同じ実験条件下で測定される濃度勾配と温度勾配の比は、熱拡散比を k_T として、

$$k_T = -T \frac{\Delta C}{\Delta T} \Big|_{\text{stationary}} = L_T / D \quad (3)$$

であらわされるが、これも L_T および D の異常性が解って始めて温度依存性が明らかとなる。この様に ³He-⁴He 系では、輸送係数が ⁴He 系よりも複雑な形で実験から決められる係数と結びついている。モード結合理論では、この様な輸送係数 D_T 、 L_T と D の理論的予想のみならず、実測されるべき κ_{eff} や k_T に就いても予想を与えている。本研究では、まず実験から得られる κ_{eff} や k_T についてはこの理論との比較を簡単に行い、寧ろ D_T 等の拡散係数の形で詳しい比較を試みる。これは ⁴He 系との対比が容易

な点, また, より単純な形で動的スケーリング則との対比を可能とする事を期待しての事である。

これ迄の実験的研究は, 主として Ahlers, Ahlers および Pobell⁸⁾ によってすすめられていて, 15% モル濃度試料に於ける κ_{eff} の有限性, 10% ~ 40% モル濃度試料に於ける D の温度依存性の発散的異常が確かめられている。特に, D の異常なふるまいについては, それが 1/3 に近い臨界指数をもつ発散性である事が主張されている。 κ_{eff} のラムダ点における有限性は, (3) 式で, 第 1 項と第 2 項の発散性が打ち消しあっている事を示唆しているが, この事を明らかにするには, L_T または k_T の発散性の有無を調べる実験が必要となる。本研究では, この点に重点を置き, k_T の測定から κ , L_T の発散性を確かめる事を目的とした。また同時に, κ_{eff} の, ラムダ点で有限ながらも He I 領域で示される異常部分についても, モード結合理論から導びかれるふるまいと比較する事を通して, 間接的に上の輸送係数の発散性を調べる事も試みた。

b) 動的スケーリング則により予想される輸送係数の異常性

^4He 系では, 秩序変数は複素量と考えられ, ラムダ点近傍ではその位相部分が激しいゆらぎを示すとされている。He II (超流動状態) 相で定義される超流動速度場 v_s は, この位相 ϕ の勾配に比例している為, その大きなゆらぎを反映する一方, エントロピーのゆらぎは v_s と逆位相で伝わる事から, エントロピーのゆらぎも臨界揺動を示す事が考えられる。広義の動的スケーリング則はこの様なゆらぎのモードに対して有効に適用され, エントロピーモードの時間発展が秩序変数のそれと同様にスケールされる事を主張している。He II 中では, これ等のモードの時間発展を特徴づけるものは第二音波の速度 u_2 および減衰係数 D'_2 であり, これ等は秩序変数のゆらぎの平均的な寿命 $\tau = 1/\Omega$ と動的スケーリング則により結びつけられ, ξ をゆらぎの相関距離として⁹⁾, 夫々の異常部分について,

$$\Omega(\xi) \sim D_2 \xi^{-2} \sim u_2 \xi^{-1} \quad (4)$$

で表わされる。 ξ の臨界指数は第二音波の速度の測定から決定され, ほぼ 2/3 となる事がわかっている。一方, He I 相でも同じ動的スケーリングが適用されると,

$$\Omega(\xi) \sim D_T \xi^{-2} \quad (5)$$

となる。以上から D'_2 , $D_T \sim u_2 \xi \sim \sqrt{\xi} \sim \epsilon^{-1/3}$ として, D'_2 , D_T の臨界指数 1/3 が得られる。ここに D'_2 , u_2 および ϵ は第 2 音波の減衰係数, 音速および換算温度 ($|T - T_\lambda|/T_\lambda$) を示す。一方 ^3He - ^4He 系では, ^3He 濃度のゆらぎも v_s と逆位相で伝わる事から, エントロピーモードと同様にしてその拡散係数 D および L_T も 1/3 の臨界指数をもつ事が示される。従って, (2) に於て ρ ,

$\partial\phi/\partial C)_T$ の全く弱い発散性を考慮すれば, κ_{eff} の有限性は, 第一項と第二項との発散性が打ち消している事実が考えられる。更にモード結合理論は絶対値にまで至る詳しい計算の上この打ち消し合いが成立している事を明らかにしている。

2. 実験の概要

試料は, 常温で混合した ^3He - ^4He ガスを, 一旦低温試料室へ凝縮させて製作した。不純物として, 酸素, 窒素, 水の分子等が考えられるが, 窒素温度の活性炭トラップ, $2\mu\text{m}\phi$ サイズのミリポアフィルタを窒素温度および He II 温度に冷却したトラップを用いて除去した。試料導入は内径 $0.2\text{mm}\phi$ 程度ステンレスキャピラリーに依り, 試料のしめ切りはクライオスタット上部のバルブにて行った。試料濃度は, その試料のラムダ温度を測定し, その温度を濃度へ換算して決定した。ラムダ温度は, 加熱および冷却曲線の折れまがり部分から得られるが, この方法で ^4He については $0.1\mu\text{K}$ 程度以上の再現性が得られる。He II 熱浴の温度調節は, その排気速度をニードル弁で操作する事と, 電気的ヒーターを用いて 1mK 程度以内の温度のゆらぎ迄に抑えた。設定温度は試料のラムダ温度より数 10mK 低温度とした。その際この温度は, 炭素抵抗温度計-直流ブリッジ系を用いて測定した。試料室は断熱空間により熱浴と隔てられて, 外部から試料室への熱流入は, 輻射によるわずかの分を除いて, 必ず上部の銅ブロックを通る様に設計されている。試料室の下部から与えられる測定用熱流は, 試料および, リード線, ステンレス製円筒を通して, 上部銅ブロックに達し, 途中試料の熱抵抗に依って温度勾配を生ずる。但し, ステンレス製円筒は厚さ 0.25mm の薄い材料を用いている。試料室設計に当っては, 試料の占める断面積が十分大きく, 並列熱抵抗の影響が無視できる事, 試料室内の温度分布が試料温度の誤差を決める為, それを極力小さいものとする事に留意してある。初期に設計した試料室は 15mm の直径であったが, 高濃度試料用には向かず, 新たに 11cm^2 の断面積のものに変更している。

試料室のすぐ上には小室を設け, そこに液面を作って飽和蒸気圧下の条件とした。試料室上部の銅ブロックは熱浴として用いられる為に, 1kg 程度の質量のものとし, 温度はマンガン線ヒーターを用いて, $1\mu\text{K}$ 以下のゆらぎに制御した。この部分の温度は, 試料室に近い部分に設けたゲルマニウム製の抵抗温度計を用いて測定した。その際, 抵抗測定には, Fig. 1 に示した交流ブリッジ-ロックインアンプ系検出器を用いた。ここでは室温変化の影響を避ける為に, 同じディケート抵抗二基を用いている。また, 低温部分でもリード線の配置は抵抗温度計

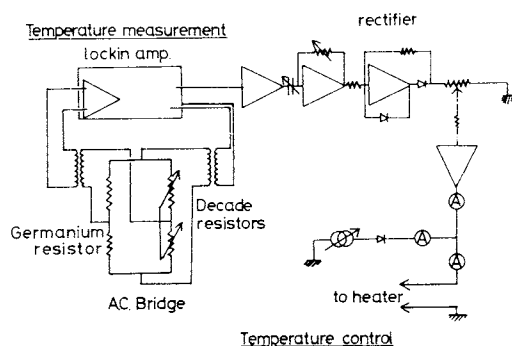


Fig. 1. Block diagram of the temperature measurement and control system.

較正の際も含めて変更を極力避けた。温度計は、 ^4He の飽和蒸気圧を測定して1958年蒸気圧表から換算して較正した。抵抗温度計を作動させるのに必要なパワーは 10^{-9}W 以下である事から、自己加熱の影響は無視できるものと考えた。銅ブロックと温度計との熱接触は、アピエゾングリースおよび、リード線と銅ブロックとを強力に接触させる事によりはかった。

熱伝導度は加えた熱流に対して上下ブロック間に現われる温度差を測定して得られるが、その温度差は二つの炭素抵抗体(Allen Bradley 330 Ω)の抵抗を測定して求めた。その際、二本の抵抗体としては温度特性の同じものを選び出して一対として用いた。交流ブリッジの2本の腕にこの一対二本の抵抗体を取りつけ、他の2本の腕にはレシオトランスフォーマーを結線し、その調節によりブリッジバランスをとった。差信号はロックインアンプにて高感度で検出した。各試料温度で、熱流の断続にともなう温度差の変化を測定したが、十分定常な温度となる迄に30分から1時間を要する事もあった。

^4He 系では、試料による温度勾配よりもカピツァ抵抗によるものの方が大きく、 He II 領域ではそれのみが観測される事となる。実測されたカピツァ抵抗は従来の報告値¹⁰⁾とよく一致している事から、 He II 領域での熱抵抗を常にカピツァ抵抗の真値と見做し、 He I 系、 ^3He - ^4He 系についても同じ値を用いて解析した。 ^3He - ^4He 系でのこの解析については既に報告した¹¹⁾。

試料中の ^3He 濃度は試料上部および下部に設けたメッシュ型の極板対の電気容量を用いて測定した。その際電気容量の比は、温度差測定用の炭素抵抗の場合と同じ様な回路を用いて測定した。但し、測定周波数は、1 kHz、印加電圧は10 Vとした。コンダクタンス成分は小さいが、それもロックインアンプの移相器を用いてとり除いた。測定値は熱流用ヒーターの断続に際して現われる指示の変化を読みとって得た。二極板のもつ電気容

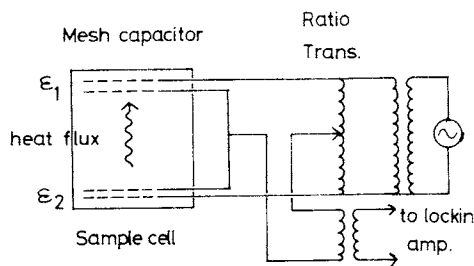


Fig. 2. Block diagram of the capacitance bridge system. The concentration gradient in the sample liquid causes the bridge unbalance.

量は、その極板にはさまれる部分に入る ^3He 、 ^4He 原子の分極原子の個数を反映するが、これは液体の密度および ^3He 濃度に依存する。この ^3He 濃度を測定値から算出する時、密度の変化による補正が必要となるが、この点については後に詳述した。

試料を試料室に導入すると、まず下の極板丈が液体に浸され、次いで液面が上昇した後、両方の極板が浸される。電気容量比にはこの過程が如実に反映し、始め大きい電気容量比の変化が見られ、次いでそれが元の値に戻る事が観測される。またその変化の値も上記の過程から予想されるものに近い事がわかっている。また、 ^4He 系で、熱流による濃度勾配を観測した時の結果は、将に密度変化から予測される値とよく一致している事も確認されている。以上から、この測定系は十分機能しているものと判断される。

3. 実験結果の解析

実測される熱伝導度 κ_{eff} を温度に対して示した場合¹²⁾、 ^4He 系ではラムダ点で発散を示していたものが、 ^3He をわずかに混ぜた丈でも有限値に留まる様になる。しかし、 He I 相には発散的でないにしても、異常なふるまいがすべての濃度に就いて見られる。そしてその異常さは低濃度になるにつれ顕著となり ^4He 系での発散へと移行している。今ラムダ点上での熱伝導度 κ_{eff} を κ_2 とすると、ラムダ点の下10 mK以下迄について κ_{eff} の温度変化は小さく、実験的に κ_2 は容易に決定できる。この κ_2 の濃度依存性にKhalatnikovの理論から外れる異常なふるまい¹¹⁾が見出されており、ラムダ点を臨界点とした温度、濃度空間におよぶスケーリングを κ_{eff} に対して適用すればそれが説明できる事が明らかとなっている。

一方、 He I 領域での有限ながらも異常なふるまいを、

$$1/\kappa_{\text{eff}} \rightarrow 1/\kappa_2 + 1/\kappa_{\text{sing}}, \quad (6)$$

$$D_{\text{sing}} = \kappa_{\text{sing}} / \rho C_p$$

の D_{sing} の形で求めてみる。 D_{sing} と $T - T_\lambda$ との関係を示したFig. 3では、低濃度溶液について1/3に近い臨界

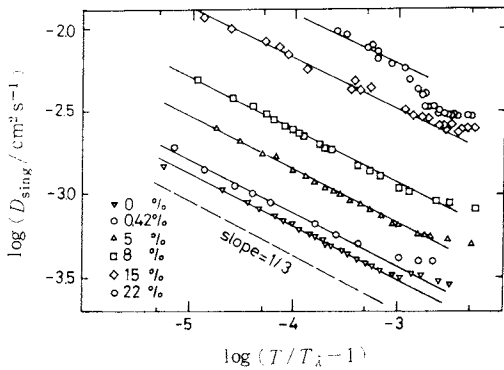


Fig. 3. D_{sing} calculated from equation (6) plotted versus reduced temperature. D_{sing} in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

指数が示されている事がわかる。 ^3He - ^4He 系でも、第二音速の測定から得られる超流動密度 ρ_s の臨界指数⁶⁾は $-2/3$ となり、相関距離 ξ では $2/3$ となっている。これに基づき動的スケージング則の予想では、先述の如く D_T , L_T , D について $1/3$ の臨界指数を予想している。式(2)でこれ等の発散項は、モード結合理論の示す如く、全く相殺される事となり、有限値の κ_{eff} を与える。これが κ_{eff} の有限性のへの説明となるが、他方 D_T , L_T , D に対して正常項の寄与を考慮してやると、 κ_{eff} は有限性を保ったまま(6)の形の異常項 D_{sing} があらわれ、しかもその最大の寄与を与える項の臨界指数は $1/3$ と予想される。Fig. 3の結果は少なくとも低濃度試料についてこの点を裏付けており、モード結合理論のメカニズムにより κ_{eff} の有限性があらわれる事を明らかにしている。

高濃度試料については、 D_{sing} の効果は極めて小さく同様の議論に耐える測定結果は得られていない。そこで(2)式に従って得られる、

$$\kappa = \kappa_{\text{eff}} + \frac{\rho}{T} \frac{\partial \phi}{\partial C} \Big|_T D k_T^2 \quad (7)$$

において κ_{eff} , k_T , D のデータから κ を経て、 D_T の発散性を直接調べる事が必要となる。 D については、Ahlers-Pobell のデータおよびそれを濃度について内挿したデータを用いて再現した。また k_T については、 κ_{eff} と同時に求めた濃度勾配のデータを用いた。濃度勾配は、電気容量の測定から、次の様にして求めた。 y を電気容量ブリッジでのレシオトランスの指示値、 ϵ を誘電率、 Δy を熱流の断続に伴う y の変化分、1, 2 を試料室内上下の電気容量を示すものとする。今濃度勾配および温度勾配に基づき密度勾配による誘電率の変化があると、これが電気容量の変化となって y の変化 Δy が発生する、Fig. 2に示したブリッジ系では、

$$\Delta y / y (1-y) = \Delta \epsilon_2 / \epsilon_2 - \Delta \epsilon_1 / \epsilon_1 \quad (8)$$

で、 $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_2$, $\Delta \epsilon_2 = -\Delta \epsilon_1$ が成立する。そして、Clausius-Mossotti の関係式を使い、更に、 ^3He , ^4He での分極率 (α_{pol}) の違いがないとすると α_{Px} を膨張係数として、次の式が成り立つ。但し、ここに x は ^3He モル濃度を示す。

$$3 \Delta \epsilon / (\epsilon + 2)^2 = -4 \pi \alpha_{\text{pol}} / 3 V \{ \alpha_{Px} \Delta T + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_T \Delta x \} \quad (9)$$

そして実測値の ΔT と、 Δy から得られる Δx を通して濃度勾配 ΔC が求まる事となる。従ってここで、 α_{Px} , $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_T$ といった熱力学的係数が算出されねばならない。今 λ , λ を p - T 図および x - T 図上のラムダ線とした時、次式が成立する⁴⁾。

$$\alpha_{Px} = \frac{1}{TV} \frac{\partial T}{\partial P} \Big|_A C_{Px} - \frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_A \quad (10)$$

(但し、 S , C_{Px} はエントロピーおよび定濃度比熱) ここで異常項は C_{Px} 丈で他の量はラムダ点近傍で十分なめらかと考えられる。 $\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_A$ は第一音速の実験⁷⁾ から決定され、また $\frac{\partial T}{\partial P} \Big|_A$ は、体積極少温度とその点での比熱¹³⁾ のデータから決定される。一方 $\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_T$ は次式を用いて求めた。

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \lambda} \Big|_T \frac{\partial \lambda}{\partial x} \Big|_T \alpha_{Px} \quad (11)$$

$\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_T$ は $\frac{\partial V_{\text{min}}}{\partial x} \Big|_T$ で代用、 $\frac{\partial \lambda}{\partial x} \Big|_T$ は λ 線のデータから決定した。(7) で必要な量 $\frac{\partial \phi}{\partial C} \Big|_T$ は λ 線での(10)式に対応する式

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial x} \Big|_T &= \frac{\partial \Delta}{\partial x} \Big|_A + \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_A \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_A - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_A \frac{1}{T} C_{Px}, \\ \frac{\partial \phi}{\partial C} \Big|_T &= \frac{M_3}{M_4} \left(\frac{x}{C} \right)^2 \frac{\partial \Delta}{\partial x} \Big|_T \end{aligned} \quad (12)$$

から得ている。 Δ , M_3 , M_4 は夫々、モル当りの化学ポテンシャル差および、 ^3He , ^4He の分子量を示す。

$\frac{\partial}{\partial T} \Big|_A$, $\frac{\partial}{\partial x} \Big|_A$ の形の量は、(10)式同様熱力学量のデータから得られている¹³⁾。こうして得られた ΔC を ΔT で割って得られる k_T の温度依存性は小さく、たとえ発散したとしても多数発散よりちきわめて弱いものである¹²⁾。この事は式(3)において L_T の発散性が D のそれと極めて近いという事であり、動的スケージング則およびモード結合理論の L_T に関する予想を裏付けている事がわかる。一方、この k_T を用いて式(7)から求めた κ は Fig. 4に示す様な温度依存性をもち、その発散性が著しいと

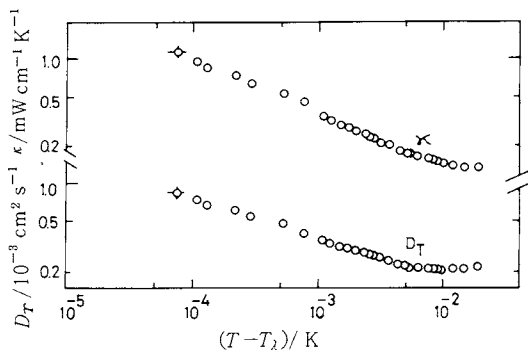


Fig. 4. κ and D_T plotted versus temperature for 11% mixture.

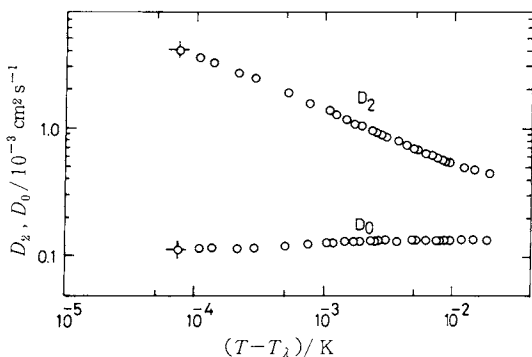


Fig. 5. D_2 and D_0 plotted versus temperature for 11% mixture.

認められる。更にこれから D_T を求めた結果も Fig. 4 に示してあり、ここでも強い発散性が見出される。 $T - T_\lambda$ の単一指数項および定数項からなる式で最小自乗法を行って得られた臨界指数は Table に示した。ここに D_T の臨界指数は $1/3$ から系統的にずれている様に見えるが、 D の臨界指数にもそれが見える事から、少なくとも D と同程度に $1/3$ に近い臨界指数をもつ事がわかる。こうして低濃度での D_{sing} と高濃度での k_T および D_T から 33% 試料について以前の理論的予想が裏づけられる事が明らかとなった。

一方、He II 領域での二流体モデルについて、光散乱スペクトルの形(ブリルアン線およびレイリー線の高さと幅)を予測した Griffin の理論⁵⁾では、第一、第二音波によるブリルアン光散乱成分各二本計四本と、レイリー光散乱一本があるとされている。He I 迄延長した理論では、第二音波のブリルアン線はラムダ点以上の温度でレイリー線となり、He II でのレイリー線と重なると考えられている。第二音波のブリルアン線幅 I_2' は、 k を散乱波数として $D_2' \cdot k^2$ 、He II でのレイリー線幅 I_0' は

$D_0' k^2$ であらわされる一方、He I でのレイリー線の 2 成分のうち前者に由来するものは $I_2' (-D_2 k^2)$ 、後者のものは $I_0' (=D_0 k^2)$ となる。ここに D_2' は第二音波の減衰係数、 D_0' は He II 中の拡散モードの減衰係数、また D_2 、 D_0 は次式であらわされる。

$$D_2 = \frac{1}{2} (D + D_T + \sqrt{(D_T + D)^2 - 4 D D_{\text{eff}}}),$$

$$D_0 = \frac{1}{2} (D + D_T - \sqrt{(D_T + D)^2 - 4 D D_{\text{eff}}}) \quad (13)$$

D_{eff} は $\kappa_{\text{eff}} / \rho C_P$ 。この事は (1) の流束を用いた拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \nabla^2 C - \frac{L_T}{T} \nabla^2 T,$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -D_T \nabla^2 T - L_T \rho \frac{\partial \phi}{\partial C} \bigg|_T \nabla^2 C \quad (14)$$

で、 T および C の微小なゆらぎに対する減衰係数として (13) 式が得られる事からその意味が明らかとなり、 D_2 、 D_0 モードは夫々濃度と温度との同位相および逆位相のゆらぎに対する減衰モードに対応している事がわかる。この事と D_2 の線幅をもつレイリー線の成り立ちから、 D_2 と D_2' の間には広義の動的スケージングの成立が期待される。 D_2' は第二音速との関係から $1/3$ の臨界指数をもち、従ってこの事から D_2 も $1/3$ の臨界指数となるものと予想される。(13) 式に従って得られた D_2 、 D_0 を Fig. 5 に示し、またその臨界指数は Table に表わしてある。 D_2 については上記の予想が裏づけられており、 D_0 については必ずしも動的スケージングの適用をうけていない事が明らかとなっている。

一方、He II 中の Δy の測定値に対しては、微視的な理

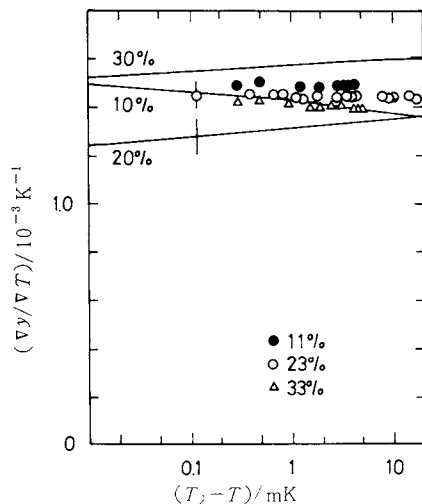


Fig. 6. $\nabla y / \nabla T$ plotted versus temperature, where solid lines show the theoretical value deduced from equation (15).

Table 1. Critical exponents of various transport coefficients by the least-square-means fitting and the D_2 values at reduced temperature of 10^{-4} for each concentration of mixtures. D_2 for $x=0$ is D_2 in reference (15).

x	種々の輸送係数の臨界指数					$D_2/10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (at $\epsilon=10^{-4}$)
	κ	D_T	D_2	D_0	D	
0	0.45 ± 0.03	0.33 ± 0.03	*	*	*	3.34
0.11	0.44 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.44 ± 0.004	-0.018 ± 0.08	0.40 ± 0.06	3.45
0.23	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.02	0.36 ± 0.002	-0.067 ± 0.02	0.36 ± 0.06	3.41
0.33	0.29 ± 0.01	0.26 ± 0.02	0.34 ± 0.002	0.004 ± 0.12	$(x=0.4)$ 0.33 ± 0.06	4.64

論の予想が無い上、流体力学的に、独立な形で輸送係数を算出する事に結びつかない為に、He I の様に実り多いものを与えないが、Khalatnikov の理論¹⁴⁾の範囲内では、 Δy は寧ろ熱力学的係数と結びついている事が次の様に示される。

$$\nabla^{-1} \frac{\nabla V}{\nabla T} \Big|_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial x} \Big|_T \cdot \frac{S + x \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial T} \Big|_x}{x \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial x} \Big|_T} - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_x \quad (15)$$

ここに $\nabla V / \nabla T$ はモル体積の勾配と温度勾配の比でこれは $\Delta y / \Delta T$ の実測値と容易に対応づけられる。Fig. 6 は実測の $\Delta y / \Delta T$ と (5) 式右辺による予想値を比較したものであるが、予想値の誤差を考慮すれば、よく一致しているものといえる。この事は He II での Khalatnikov 理論からの外れを与える速度場の分布や、各流束への輸送係数の寄与や、速度への非線型な依存等の影響が実は全く小さい可能性がある点を示唆しているものといえる。

4. 結 論

⁴He 系において十分調べられ、更に精密な検討を加えられつつある動的スケーリング仮説が、³He-⁴He 系でも調べられる事が明らかとなった。実際、 D_T および D_2 について D 同様に $1/3$ に近い臨界指数をもつ点が示される一方、 D_0 モードについては、予想どおり動的スケーリング仮説が適用できない点も指摘された。

拡散係数の絶対値については、最近、⁴He 系でくりこみ群の方法等によって理論上の発展が見られるが、実験値との統一的な一致はまだ見られていない。本研究における D_2 の値の $x \rightarrow 0$ の極限値は、第二音波の減衰測定による D_2' の値を支持している様に見え、上記の不一致に対して示唆を与えている。

一方 D_2 、 D_0 の計算結果と光散乱の実験との比較、特にその温度依存性についての比較が望まれる。これも上記の不一致という問題に関して、³He-⁴He 系という新しい土俵上でとり組むという意味で重要と考えられるからである。

謝 辞

本研究は、東大物性研究所生嶋研究室に於て昭和 52 年迄進められた実験に基づいたもので、指導頂いた生嶋明助教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. F. Kerrisk and W. E. Keller: *Phys. Rev.* **177**, 341, (1968)
- 2) R. A. Ferrel, N. Menyhard, H. Schmidt, F. Schwabl and P. Szeffalussy: *Ann. Phys.* **47**, 565, (1968) B. I. Halperin and P. C. Hohenberg: *Phys. Rev.* **177**, 952, (1969)
- 3) G. Ahlers: *Phys. Rev. Letts.* **21**, 1160, (1968)
- 4) P. C. Hohenberg, A. Aharony, B. J. Halperin and E. D. Siggia: *Phys. Rev.* **B13**, 2986, (1976)
- 5) A. Griffin: *Can. J. Phys.* **47**, 430, (1969)
- 6) L. P. Kadanoff and J. Swift: *Phys. Rev.* **166**, 89, (1968) K. Kawasaki: *Ann. Phys.* **61**, 1, (1970) K. Kawasaki and J. D. Gunton: *Phys. Rev. Letts.* **29**, 1161, (1972)
- 7) K. Kawasaki "Dynamic aspects of critical Phenomena" ed. by J. J. Budnick and M. P. Kawatra, Gordon and Breach, New York, (1972) R. D. Williams and I. Rudnic: *Phys. Rev. Letts.* **25**, 276, (1968) A. Ikushima and K. Tozaki: Proceedings of 14th International Conference on Low Temperature Physics (Otaniemi, 1975) C. Buchal and F. Pobell: *Phys. Rev.* **14B**, 1103, (1976)
- 8) G. Ahlers: *Phys. Rev. Letts.* **24**, 1333, (1970) G. Ahlers and F. Pobell: *Phys. Rev.* **32**, 144, (1974)
- 9) J. B. Ketterson and K. H. Bennenman "The Physics of Liquid and Solid Helium", Wiley, New York (1976)
- 10) G. L. Pollack: *Rev. Mod. Phys.* **41**, 48, (1968)
- 11) M. Tanaka and A. Ikushima: *Phys. Letts.* **61A**, 119, (1977)
- 12) M. Tanaka and A. Ikushima: *Phys. Letts.* **64A**, 402, (1978)

- 13) F. M. Gasparini and M. R. Moldover: *Phys. Rev. Letts.* **23**, 749, (1969) A. Kakizaki and T. Satoh: *J. Low. Temp. Phys.* **24**, 67, (1976)
- 14) I. M. Khalatnikov: "Introduction to the theory of superfluidity". Benjamin, New York (1965)
- 15) J. A. Tyson: *Phys. Rev. Letts.* **21**, 1160, (1968)

プロフィール

V. P. Kolesov 博士



来る 11 月 16 日から 18 日まで京都公会館で開かれる第 14 回 熱測定討論会では唯一人の外人講演者として V. P. Kolesov 博士(モスクワ大学化学部助教授)の特別講演, "The Thermochemistry of Organic Halogen Compounds" が予定されている。博士は早稲田大学とモスクワ大学の間の交換教授として 11 月 1 日に来日され, 12 月 20 日まで滞在される予定で, この機会を利用して特別講演をお願いした所, 快く引き受けられた。ソ連の化学熱力学の研究については, わが国では余り知られていないが, 古い歴史と伝統に育まれた部厚い研究者層を有し, 遠くない時期に世界の化学熱力学研究をリードする可能性さえ秘めているように思われる。今回, その国からわが討論会への最初のお客様として博士を迎え, 今日のソ連の熱化学研究の一端に触れることができるのは喜ばしい次第である。

博士は 1950 年にモスクワ大学化学部を卒業後, 同大学の大学院のコースに進まれ, 1953 年に最初の学位(candidate of chemical sciences)を受けられた。1954 年以来今日に至るまで, 化学部での学生の教育と, Luginin 熱化学研究室での熱化学の研究に従事され, 1971 年には有機フッ素化合物の熱化学における業績に対して理学博士の学位が授与された。因みに, ソ連の学位は, 我国やアメリカなどのそれとは異なり, 老練な研究者の多年にわたる研究の業績あるいは画期的な業績に対してのみ与えられるので, 学位への評価は高い。

博士の専門分野は, (1)無機酸化物, フッ化物の熱化学(溶解熱, 反応熱, 生成熱), (2)有機ハロゲン化物の熱化学(燃焼熱, 反応熱, 生成熱), (3)低温熱容量測定(ラクトン類, 環状化合物, 有機ハロゲン化物)の多岐にわたり, Skuratov 教授亡きあと, G. L. Gal'chenko 博士に協力して Luginin 熱化学研究室の研究の指導に当たっておられる。対外的にも数々の国際会議に出席し, 特に 1969 年ワルシャワで開かれた The First International Conference on Calorimetry and Thermodynamics で "Modern Bomb Calorimetry" と題して特別講演をされたことは記憶に新しい(但し, この講演はロシア語で行われた。今回の討論会の特別講演は英語で行われる予定)。

筆者は 1977 年 Sweden の Ronneby で開かれた The Fourth International Conference on Chemical Thermodynamics で博士と面識を得て, その後博士の研究室を訪問する機会に恵まれた。温厚篤実な博士の来日が待たれる今日この頃である。

(崎山 稔)