

## 超臨界流体の相関距離の値は、何を意味するのか？

(日女大・理<sup>1</sup>, 愛教大・教育<sup>2</sup>, 千葉大院・自然科学<sup>3</sup>)

○林 久史<sup>1</sup>, 森田 剛<sup>2</sup>, 西川 恵子<sup>3</sup>

**【序】**臨界点近傍の流体 (FCP) のX線小角散乱 (SAXS) を測定すると、散乱パラメータ $s$  の減少につれて単調に増加する散乱プロファイル ( $I(s)$ ) が得られる。このような FCP の  $I(s)$  からは通常、ローレンツ関数によるフィッティングを通じ、所謂「相関距離 ( $\xi$ )」<sup>1)</sup> が求められる。そして  $\xi$  の温度・圧力変化を通じて、FCP 中に存在するクラスターの「大きさの変化」が議論されてきた。一方、相関距離  $\xi$  がクラスターサイズとどう定量的に関係しているかについては、必ずしもはっきりしていなかった。本研究では、FCP の SAXS を、コロイド科学で用いられている技法(「サイズ分布をもった球クラスターモデル」)を用いて解析してみた。その結果、FCP の  $\xi$  について、クラスターサイズとの関係が明らかな、新しい解釈を与えられたので報告する。

**【散乱プロファイルのモデル解析】** コロイド分散系の小角散乱実験は半世紀以上の歴史を有し、現在では「コロイド粒子の大きさ」を求めるだけでなく、様々なモデル関数と  $I(s)$  の比較を通じて、 $I(s)$  からコロイドの形状や分布情報を抽出する試みが多々行われている<sup>2)</sup>。これに倣ってまず、FCP 中のクラスターを以下のようにモデル化した。

1. FCP には、平均密度からゆらいだ領域(これを「クラスター」という)が存在する。「クラスター」の実体は分子の凝集体でもありうるし、大きな凝集体中の空孔でもありうる。
2. そのクラスターを時間と空間について平均した構造は、球状である。
3. クラスターにはサイズ分布があり、それを反映して、SAXS 強度の分布関数  $D(R)$  を与える。 $D(R)$  は球の半径 ( $R$ ) が大きいものほど小さな値をとり、ピークをもたない。

これらの仮定から、ただちに FCP の  $I(s)$  が記述できる。1個の球からの散乱強度  $I_{\text{球}}(s)$  は、よく知られているように、

$$I_{\text{球}}(s) = (\Delta n_e)^2 \left( 3 \frac{\sin sR - sR \cos sR}{(sR)^3} \right)^2 \quad (1)$$

である<sup>2)</sup>。ここで  $\Delta n_e$  は球を構成している電子数である。求める  $I(s)$  は、それぞれの球が、強度分布関数  $D(R)$  に従って散乱強度に寄与するとして

$$I(s) = \overline{(\Delta n_e)^2} \int \left( 3 \frac{\sin sR - sR \cos sR}{(sR)^3} \right)^2 \times D(R) dR \quad (2)$$

で与えられる。 $\overline{\dots}$  は統計平均を表す。(2)式から、FCP の  $I(s)$  の解析は、 $\overline{(\Delta n_e)^2} = I(0)$  と  $D(R)$  を求めることに帰着される。

【シミュレーションと実験の比較】 解析の第一歩として、指数関数やガウス関数など、いくつかの単純な関数を  $D(R)$  として仮定し、各種の FCP の  $I(s)$  をどの程度再現できるのか検討した。詳細は当日述べるが、図1 (CHF<sub>3</sub> の SAXS: 臨界密度に対する密度比にして、0.91(A)、0.68(B)、0.56(C)、0.44(D)、0.31(E)) に例示したように、FCP の違いを問わず、実験結果を良く再現できる  $D(R)$  として、

$$D(R) = \frac{4L^3}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{R^4 + L^4} \text{ という関数を見いだした。}$$

図2に、図1の  $I(s)$  (A~E) に対応する  $D(R)$  を示す。この  $D(R)$  は、 $L$  を超えた  $R$  で急速に減衰する単調減少関数である。規格化されているので、関数の形状は、「 $D(R)$  の半値半幅」 $L$  だけで決まる。この関数を(2)式に代入してフィッティングを行う場合、パラメーターは振幅  $\overline{(\Delta n_e)^2}$  と  $L$  しかない。にもかかわらず、図1の通り、どの  $I(s)$  についても、 $s$  の全域に亘って、驚くほど良好なフィットが可能であった<sup>3)</sup>。

【 $\xi$  と  $L$  の相関】 こうしたフィッティングを様々な FCP の  $I(s)$  について行い、 $\xi$  と  $L$  の相関を調べてみた。結果を図3に示す。 $\xi$  と  $L$  には正の相関があり、相関距離  $\xi$  は  $L$  の約 5/18 であることがわかった<sup>3)</sup>。因子「5/18」の詳細を検討するのは今後の課題だが、本研究によってはじめて、FCP の相関距離をクラスターサイズと定量的に関係づけられた。当日は、 $\overline{(\Delta n_e)^2}$  と  $L$  との関係や、コロイド分散系と FCP の相違点についても報告したい。

## 文献

- 1) J.M.Ziman: ザイマン 乱れの物理学, 米澤富美子、渡部三雄 訳、丸善 (1987).
- 2) P.Lindner & Th. Zemb ed. : *Neutron, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, North-Holland (2002).
- 3) H. Hayashi et al. : *Chem. Phys. Lett.* **471**, 249 (2009).

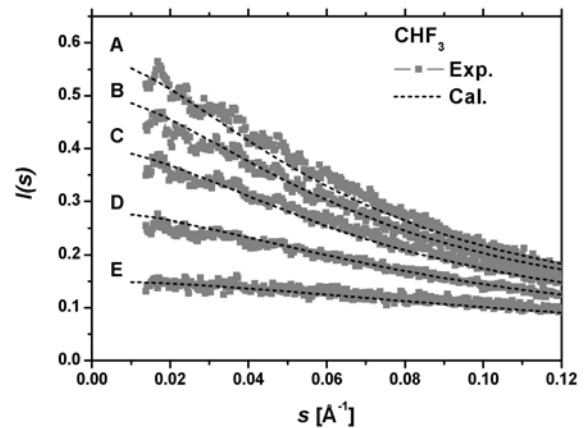


図1 CHF<sub>3</sub> の  $I(s)$  についての実験(Exp.) と計算(Cal.) の比較

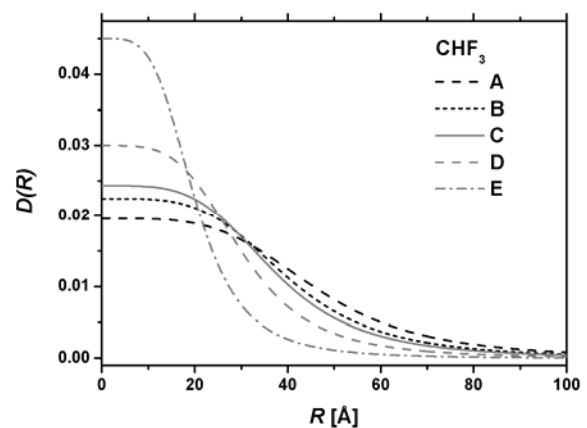


図2  $D(R)$  の形状

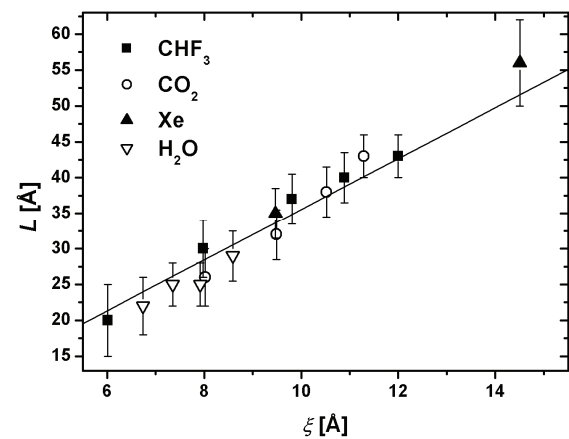


図3  $\xi$  と  $L$  の相関