

超臨界流体の小角散乱—「相関距離」を超えて—

(日女大・理¹, JST・さががけ², 千葉大院・自然科学³, 愛教大・教育⁴)○林 久史^{1,2}, 高橋 宜弘³, 森田 剛⁴, 鮎澤 亜沙子³, 西川 恵子³

【序】臨界点近傍の液体のX線小角散乱を測定すると、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。 $I(s)$ は通常ローレンツ関数で近似され、そこから $s \rightarrow 0$ 外挿値 $I(0)$ と相関距離 ξ が求められる。ところで、臨界点近傍の $I(s)$ をローレンツ関数とみなすことには、どんな根拠があるのだろうか？これに関する議論は、Ziman の教科書¹⁾で、以下のようになされている。臨界点近傍の $I(s)$ は、 $s=0$ の近くで非常に大きな値をとる。このとき「直接相関関数のフーリエ変換」 $c(s)$ ($I(s)$ を規格化した量である $S(s)$ と $c(s) = 1 - 1/S(s)$ という関係がある) は 1 に近くなり、小さな s について 2 次で展開できる: $c(s) \approx c(0) - \xi^2 s^2$ 。ここから、逆に $I(s)$ を求めると

$$I(s) \propto S(s) \approx \frac{1}{(1 - c(0)) + \xi^2 s^2} \quad (1)$$

が得られる。この議論から明らかなように、ローレンツ関数型の $I(s)$ は、 **$I(0)$ が大きければ常に近似的に成立するもの**であり、対象が臨界点近傍の液体である必然性はない。逆に言えば、そこから得られる $I(0)$ や ξ は、「系のゆらぎの大きさ」や「系を特徴づける長さ」の指標として一般的に求められるものであって、必ずしも臨界液体特有の性質を反映するパラメータではない。よってこれらだけに頼って臨界現象を論ずるのは、どうしても隔靴搔痒の感を免れない。 $I(s)$ から、臨界現象の急所をつくような、もっと有用な情報は引き出せないのだろうか？これについて以下のように試みた。

【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研究は半世紀以上の歴史を有するが、現在では、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。²⁾ これに倣ってまず、臨界点近傍の液体状態を以下のようにモデル化した。

1. そこには分子が凝集したクラスターが存在する。
2. クラスターは激しく回転しており、時間と空間について平均した構造は球である。
3. クラスターのサイズは一様ではなく、サイズ分布がある。その分布関数は未知だが、サイズが大きいクラスターほど少なく、かつ、あるサイズのクラスターが特別に多く存在することはないもの (= 大きさとともに単調減少し、ピークをもたない関数) と期待される。

これらの仮定から、ただちに臨界液体の $I(s)$ が導ける。一個の球からの $I(s)$ は、よく知られているように²⁾,

$$(\Delta n_e)^2 \left(3 \frac{\sin sR - sR \cos sR}{(sR)^3} \right)^2 \quad (2)$$

である。ここで R は球の半径、 Δn_e は球を構成している電子数である。求める $I(s)$ は、球が半径 R の分布関数 $D(R)$ に従って分布しているとして

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

で与えられる。(3)式を採用することで、臨界液体の小角散乱解析は、フィッティングを通じて、 $(\Delta n_e)^2 = I(0)$ 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、実験プロファイル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、関数形の違いは $I(s)$ にはっきりとあらわれた。これまでの試行の範囲で、実験結果を最もよく再現したのは $\frac{4L^3}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{R^4 + L^4}$ という関数であった。図1に臨界点近傍の CHF_3 の実験結果との比較を示す。上記関数のフィッティングパラメーターは振幅 ($I(0)$ に対応) と「打ち切り長さ」 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。図2に、フィッティングから求めた $D(R)$ を示す。臨界点に近づくにつれ、大きなクラスタの相対的な存在確率が増していく傾向が伺える。一方、臨界点のごく近くでも、小さなクラスタの分布はおよそ一定である。これらは良いフィッティングに欠かせない要因であり、 CHF_3 の $D(R)$ の基本的性質と考えられる。詳細は当日報告する。

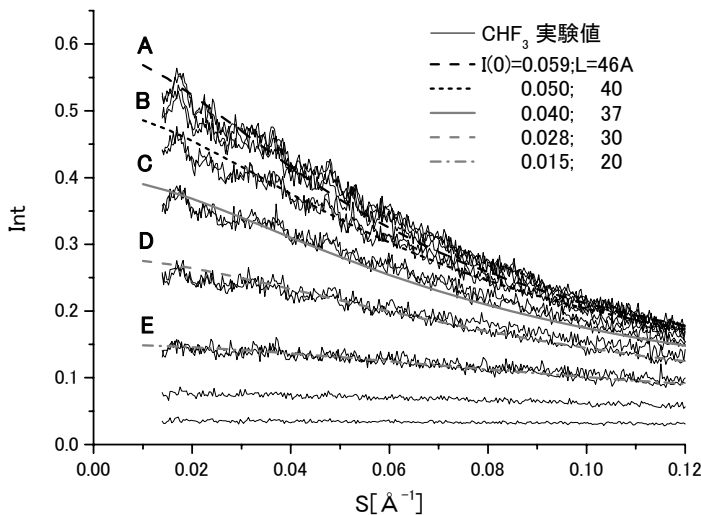


図1 実験とシミュレーションの比較

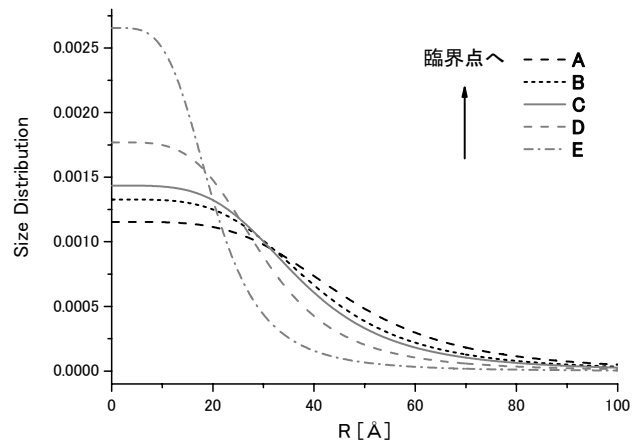


図2 クラスタサイズ分布関数の形状

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).