液体の構造

村田 好正*

Yoshitada MURATA: The Structure of Liquids

The structure of liquids studied by diffraction experiments is described in this review. The methods of obtaining molecular correlation functions are discussed for both spherical and non-spherical molecules and straightforward analysis of the diffraction data in polyatomic liquids for obtaining the molecular correlation function is very difficult. The result of liquid water is described in detail, which is only one example studied by the computer simulation and diffraction experiments in polyatomic liquids. Since the electron density distribution of water molecule is very nearly spherical, correlation functions for molecular scattering center is derived from X-ray diffraction data. It will be possible that diffraction intensities in polyatomic liquids are calculated by the use of the technique of molecular dynamics with the advent of large electronic computers and more powerful experimental data than usual results are obtained by advanced experimental techniques, for example, by using solid state detectors for X-ray. [J. Cryst. Soc. Japan, 17, 36 (1975)].

1. はじめに

液体の構造は Debye と Scherrer による X 線回折の実験¹⁾以来, 多くの測定がなされてきているが, 液体の構造という観点からは, 液体アルゴン, 液体金属などの単原子液体を除いては, ほとんど手をつけられていないといっても言いすぎではない. というのは, 固体に見られない動的なもの, 気体には見られない分子のつまり方を液体の特質とするならば(柔粘性結晶などを考えると, この定義は必ずしも適当ではないが, 他に適当な定義がないので, このように考える), その解明に直接結びつくような構造解析には多くの困難をとまうためである. ここでは上に述べた特質と結びつくような観点から, 多原子分子液体の構造と回折法について述べてみようと思う. 従って, 分子自身の構造が気体と液体とで異なるかどうか, 水溶液等混合液体での配位数や構造の決定²⁾, さらに液体金属, 液晶の構造なども液体の構造として多くの問題を含んでいるが, ここでは触れないことにする.

2. 球対称分子の解析

液体試料による回折波の弾性散乱強度は, 分子間の分布関数に着目した場合,

$$I(s) = \langle F^2 \rangle + \langle \rho_0 F(\mathbf{s}, 0) \int F(\mathbf{s}, \Omega) g(\mathbf{r}, \Omega) \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\Omega \rangle \quad (1)$$

与えられる. ただし, $\langle F^2 \rangle$ は孤立した分子による散乱強度で, 実験的には気体の回折で

* 学習院大学理学部

得られる散乱強度に相当している。

$$\langle F^2 \rangle = \sum_i f_i(s)^2 + \sum_i f_i(s) \int_0^\infty 4\pi r^2 \sum_{i \neq j} f_j(s) P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (2)$$

$f_i(s)$, $f_j(s)$ は原子散乱因子で, i, j の総和は 1 分子内の原子について行なう. $P_{ij}(r)$ は原子対の分布関数である. $F(\mathbf{s}, 0)$, $F(\mathbf{s}, \Omega)$ は分子散乱因子で, 分子の中心を原点として,

$$F(\mathbf{s}, \Omega) = \sum_i f_i(s) P_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

で与えられる. $\langle \rangle$ は液体が等方的な性質を持っているので, 平均を意味している.

(1) 式の $g(\mathbf{r}, \Omega)$ が求めたい分子間の分布関数であり, ある一つの分子に着目し, 他の分子がどのような位置 ($\mathbf{r}$) で, どのような向き (Ω) に分布するかを示す関数である. 液体の平均密度 ρ_0 で割っているため,

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(\mathbf{r}, \Omega) = 0 \quad (4a)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(\mathbf{r}, \Omega) = 1 \quad (4b)$$

という性質を持っている. すなわち, r の比較的小さい領域での密度のゆらぎをあらわしている. 一般には液体の X 線回折から得られる, 等方的なハロー図形, すなわち 1 次元の情報だけでは情報不足で, $g(\mathbf{r}, \Omega)$ は求めることができない. しかし分子が球対称の場合, $F(\mathbf{s}, \Omega)$ は Ω と無関係になり, (1) 式の右辺の第 2 項で, $F(\mathbf{s}, \Omega)$ を積分の外に出すことができ, また液体は等方的な性質を持っているから,

$$I(s) = \langle F^2 \rangle + \rho_0 \langle F \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (5a)$$

$$\langle F \rangle = \sum_i f_i(s) \exp(-b_i s^2) \sin sr / sr \quad (5b)$$

となる. ただし, (5b) 式は分子内で原子は調和振動をしているとしている. $2b_i$ は平均 2 乗振幅である.

$\langle F^2 \rangle$, $\langle F \rangle^2$ は Ar 等の単原子分子の場合とはともに原子散乱因子 f の 2 乗となる. 多原子分子の場合は球対称分子はないが, 後述するようにほぼ球対称とみなせる分子はあり, その場合, $\langle F^2 \rangle$, $\langle F \rangle^2$ は原子散乱因子および, 気体の電子回折, 分光学的手法により得られる原子間距離, 平均 2 乗振幅等を用いて計算できる.

$$\begin{aligned} si(s) &= s \frac{I(s) - \langle F^2 \rangle}{\langle F \rangle^2} \\ &= 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r g(r) \sin sr dr \end{aligned} \quad (6)$$

を Fourier 変換することにより, 動径分布関数 $g(r)$ を求めることができる. ただし Fourier 変換する場合に積分の打ち切りの誤差が生じないように, s の十分広い範囲を測定する必要がある. また球対称の場合, $\langle F^2 \rangle = \langle F \rangle^2$ となるので, $\langle F^2 \rangle$ と $\langle F \rangle^2$ を比較することも球対称に近いかどうかの判定の一つの材料になる.

3. X 線回折の測定法

ここで液体の X 線回折で通常行なわれている測定法を簡単に述べることにする*. 試料として液体の自由面を用い, 第 1 図に示すように, 入射角と反射角を等しく θ ととり, 回折線に特性 X 線を用いる. そして散乱角 (2θ) を変えることにより s 値 ($s = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, λ : 波長)

* 例えば, 文献 2 に写真がのっている.

の関数として散乱強度を測定する。自由面を用いるのは、吸収の補正がやりやすいこと、高融点の物質を融解した状態で測定する、温度変化を広い温度範囲にわたって測定するなどの場合に、試料容器の影響を少なくして測定できるためである。

散乱中心が液面上にくるように試料面を一定に保つ。特性X線としては、比較的波長が短い $MoK\alpha$

線が多く用いられ、入射線に含まれる白色X線、Compton 散乱などを除くために、結晶モノクロメーター (M) を用い、回折線に用いる特性線と波長が異なる散乱X線が検出器に入らないようにする。結晶モノクロメーターは測定時間を短縮するために、Johansson 型の湾曲結晶を用いる。第1図のスリット S_i, S_d 、結晶 M が同一の Rowland 円上に乗っている。検出器は一般にシンチレーションカウンターを用いる。そして例えば Levy 等のところでは³⁾、散乱角が $4^\circ \sim 130^\circ$ で、 $MoK\alpha$ を用い、 $s=0.4 \sim 16 \text{\AA}^{-1}$ の範囲を測定している。また s のもっと小さい領域を測定する場合は透過型を用いる。

第1図 反射法による液体のX線回折装置の概念図。X: X線源, L: 液体試料 (自由面), M: 結晶モノクロメーター, D: 検出器, S_i, S_d : スリット, R: Rowland円

4. 球対称でない分子の解析

多原子分子は球形分子ではないから、厳密には上述の方法で $g(r)$ を求めることはできない。しかしX線回折の場合、水素原子の散乱能が小さいので、 H_2O , NH_3 などは単原子分子とみなせそうである。(1)式は分子が球形に近い場合は

$$\exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) = (16\pi^3)^{-\frac{1}{2}} \sum_l i^l (2l+1)^{-\frac{1}{2}} j_l(sr) Y_{l,0}(\Omega) \quad (7)$$

と球面 Bessel 関数と球面調和関数で展開し、分子散乱因子 $F(\mathbf{s}, \Omega)$ も球面調和関数で展開する。液体が等方性であることの平均より、球面調和関数の項は Wigner 係数を用いて表わすことができる。そしてこの展開の際の量子数 J, M に対応した分子散乱因子は分子の波動関数から計算できる⁴⁾。すなわち体積 V の試料からの立体角 $\omega \sim \omega + d\omega$ に散乱される散乱波は、

$$\begin{aligned} V^{-1} \frac{d\sigma}{d\omega} = & \rho_0 \left\{ \sum_{M,J} |a_{0,M}^J|^2 + \rho_0 |a_0|^2 \right\} \int [g_{0,0}(r) - 1] j_0(sr) 4\pi r^2 dr \\ & + \rho_0 \sum_{N(1), N(2) \neq 0} \sum_{J(1), J(2)} (-1)^{K(2)-M(2)} a_{0,M(1)}^{J(1)*} a_{0,-M(2)}^{J(2)} \\ & \sum_J i^J c[J, J(2), J(1); 0, 0] c[J, J(2), J(1); 0, -K(2)] \\ & \left\{ g_{K(2), M(1), -K(2), -M(2)}^{J(1), J(2)}(r) j_l(sr) 4\pi r^2 dr \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

$$J = |J(1) - J(2)|, \dots, |J(1) + J(2)|; N = K, M, J$$

第2図 200°Cと20°Cでの水（液体）からのX線の散乱強度．縦軸は1分子あたりを電子単位で目盛っている．また比較のために，実線で水分子についての独立した原子からの散乱強度($f_0^2 + 2f_H^2$)を示す．

$$c(J, J', J''; 0, 0) c(J, J', J''; 0, K) \\ = (2\pi)^{\frac{3}{2}} [(2J+1)(2J'+1)/8\pi^2(2J''+1)]^{-\frac{1}{2}} \\ \int Y_{J,0}^*(\Omega) Y_{J',K}^*(\Omega) Y_{J'',K}(\Omega) d\Omega$$

$g_{N(1), N(2)}(r)$ は展開の際に各量子数に対応して $g(r, \Omega)$ を分けた成分で， $J=M=K=0$ に対応する項 $g_{0,0}(r)$ は球対称で， $r \rightarrow \infty$ で $g_{0,0}(r) \rightarrow 1$ となる．他の項はすべて $r \rightarrow \infty$ で $g_{N(1), N(2)}(r) \rightarrow 0$ となり，高々1程度の量である．従って先に計算した分子散乱因子の展開成分 $a_{0,M(1)}^{J(1)}$ 等が十分小さければ，その項は省略してよいことになる．例えば水の場合，球対称でない項に対応する構造因子は大きいもので a_0 の1%以下で⁵⁾，散乱強度は(8)式にみられるように，2乗で効いてくるので，全く無視できる．従って球対称分子とみなすことができる．これは水分子は電子密度分布が球に近く，水素原子の核がその球に近い電子雲の中にうまっていて，X線からみた場合球状分子とみなせるためである．

上述のように水分子はX線回折では球対称な分子とみなせるので，第1図に示した方法で， $s=16\text{\AA}^{-1}$ までの範囲の散乱強度を測定し（第2図），Narten らは第3図に示す液体内の水分子の中心，すなわち酸素原子の動径分布関数 $g(r)$ を得ている⁶⁾．これは液体の

第3図 200°Cと20°CでのX線回折による水（液体）の分子間，すなわち酸素原子間の動径分布関数

水の分子の方向を考えないときの分布関数である。

5. 計算機によるシミュレーション

上述のような方法で分子中心の動径分布関数 $g(r)$ を求めることのできる多原子分子は数少なく、大多数の分子は他の方法による解析が必要となる。回折法による構造解析をふり返ってみると、例えば液体の X 線に似た気体の電子回折を見た場合、電子計算機を用いるようになるまでは、実測の散乱強度と分子の構造のモデルを用いて計算した散乱強度と比較し、モデルの適、不適の判断をする試謬法が行なわれてきた。そして液体のような複雑な系では現状はモデルによる計算値との比較、すなわち試謬法が考えられる。そしてこのモデルは分子の幾何学的大きさ等が変数となるのではなく、後に述べるように、主に分子間あるいは原子間のポテンシャルのとり方が変数となってくる。同様のことが現在低速電子回折でも行なわれはじめている⁷⁾。金属の表面に他の原子が吸着したときの構造の推定に、大型電子計算機を用いて、いろいろな幾何学的配置について計算した強度曲線と実測の強度曲線との比較より、モデルの善し悪しを判定している。もちろんそこには理論での近似による誤差が含まれるので、判定にはその不確かさがついてまわる。

液体の回折でのモデル計算は大型電子計算機の使用により可能になってきつつある。その一つの方法に、はじめに述べた液体の特質である動的なものと結びついているものとして、次に述べるような molecular dynamics の方法と呼ばれる方法がある⁸⁾。

molecular dynamics の方法の簡単なものとして、分子が球対称の場合をまず第一に取り上げる。分子間のポテンシャルは液体のように密度が大きい場合、3 体間以上のポテンシャルも効いてくるわけだが、2 体力近似を用い、すなわち

$$V(r) = \sum_{i>j} \phi_{ij}(r) \quad (9)$$

さらに場合によっては適当な R_0 を選んで $r > R_0$ で $\phi_{ij}(r) = 0$ となるようにポテンシャルをきめる。 N 個の分子 (質量 m) を考え、 i 番目の分子に働く力

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \nabla \phi_{ij} \quad (10)$$

は ϕ_{ij} の関数形を Lennard-Jones ポテンシャル等と決めることにより得られる。従って Newton の運動方程式により、微小時間 Δt 後の i 番目の分子の座標は、

$$\mathbf{q}_i(t + \Delta t) = \mathbf{q}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t - \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{N-1} \nabla \phi_{ij}(\Delta t)^2 \quad (11)$$

また分子の速度は

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) - \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{N-1} \nabla \phi_{ij} \cdot \Delta t \quad (12)$$

系の温度は分子が Maxwell-Boltzmann 分布をしているとして、平均 2 乗速度と温度との関係より、すなわち運動エネルギーにエネルギー等分配則を適用して、

$$T = \frac{m}{3k} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2 \quad (13)$$

(k : Boltzmann 定数) で与えられる。(12), (13) 式より新たに得られた状態の温度を求め、比較しようとしている実測値の温度と一致するように、速度の絶対値に一定値を加える。分子の個数 $N \leq 1,000$ とし、数密度を測定条件と一致させ、個数の少ないのを補うために、周期境界条件を用いる。 Δt として、分子の自由体積を V_f とすると、

$$|\mathbf{q}_i(t+\Delta t) - \mathbf{q}_i(t)| \lesssim V_f^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

ととり、数千段の計算を繰り返し、その後得られた構造は平衡に達していると考え、これから動径分布関数 $g(r)$ を得ることができる。

球対称でない分子の場合は分子を剛体回転子とし、古典的な Hamilton 関数は分子の回転運動の項がつけ加わり、

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1} (m|\mathbf{v}_j|^2 + \boldsymbol{\omega}_j \cdot \mathbf{I}_j \cdot \boldsymbol{\omega}_j) + V \quad (15)$$

となる。ただし m は分子の質量で、 $\mathbf{I}_j$ は分子の慣性能率のテンソルである。慣性能率テンソルは分子の向きにより要素がことなってくるので、 j に依存する量で示している。回転運動がつけ加わったことにより、それに伴う回転座標 (Euler 角) 系の運動方程式、回転運動の温度を考える必要が出てくる。

このようにして得られた計算機によるシミュレーションと比べる実測の動径分布関数は、液体が構成分子の組成比を持った球対称原子の集まりと考える。

$$I(s) = \sum_i f_i(s)^2 + \sum_{i \neq j} f_i(s) f_j(s) \int_0^\infty \rho_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} \times 4\pi r^2 dr \quad (16)$$

前と同様に、

$$\begin{aligned} si(s) &= s \frac{I(s) - \sum_i f_i(s)^2}{\sum_i f_i(s)^2} \\ &= s \sum_{i \neq j} C_{ij}(s) \rho_0 \int_0^\infty r g_{ij}(r) \sin sr dr \end{aligned} \quad (17a)$$

$$C_{ij}(s) = 4\pi \frac{f_i(s) f_j(s)}{\sum_i f_i(s)^2} \quad (17b)$$

$C_{ij}(s)$ は一般に s の関数であるが、 s に無関係な定数で近似するか、適当な補正項を加えて定数にすることができると、 $\sum g_{ij}(r)$ を Fourier 変換で求めることができる。そしてシミュレーションでは分子を剛体回転子として取り扱っているから、分子内の原子対はデルタ関数的にしか入っていない。従って分子内の原子対を差し引いてシミュレーションと比べることのできる実測の $\sum g_{ij}(r)$ が求まる。等核 2 原子分子など単体の分子は $C_{ij}(s)$ は定数となり、また中性子回折の場合は原子散乱因子に s 依存性がないので必ず $C_{ij}(s)$ は定数となり、扱いが容易である。それに対して液体の X 線回折の場合、 $g_{ij}(r)$ にモデルをたてにくいので、 $C_{ij}(s)$ を定数にするための補正項を得るのは容易ではない。さらにたとえ $\sum g_{ij}(r)$ が得られても各成分の $g_{ij}(r)$ に分けることができない。その意味でも計算機によるシミュレーションは有用である。

6. 水

上記の立場から、すなわち molecular dynamics の方法によるシミュレーションと、X 線回折および中性子回折の実測および解析が行なわれている多原子分子としては、現在のところ水 (H_2O と D_2O) だけであろう。水分子は前述のように X 線からみた場合、球対称の分子とみなせる。そして X 線回折の結果より、酸素原子対の動径分布関数 $g_{\text{O-O}}(r)$ が求まる⁹⁾。また重水 (D_2O) の中性子回折がヴァナジウム円筒容器に試料を入れ、 $1.10\text{\AA}$ の中性子を用い、透過法で測定されている⁹⁾。波長 $1.10\text{\AA}$ の中性子は波長が短いので、液体の構造因子

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{s}) &= \int S(\mathbf{s}, \omega) d\omega \\
 &= 1 + \frac{1}{2\pi} \rho_0 \int [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \quad (18)$$

は容易に求めることができる。17式による方法を用い、 $g_{O-O}(r)$, $g_{O-D}(r)$, $g_{D-D}(r)$ の和が求まる。分子内の O-D, D-D は分光学的データから、 $g_{O-O}(r)$ は上述の X 線回折の結果により得られるので、分子間の $g_{O-D}(r)$, $g_{D-D}(r)$ の和が得られる。これを分けるには、一つの可能性として、 ^{16}O , ^{18}O の同位体を用いた重水で、それぞれ中性子回折を測定し、分けることが考えられるが、しかし ^{16}O と ^{18}O の散乱長がほとんど等しいので、分離は不可能である。従ってモデルとの対応を用いないかぎり得られない。モデルを用いて分けた結果を第 4 図に示す。

一方 molecular dynamics の方法による $g(r)$ の計算機によるシミュレーションの結果をのべる¹⁰⁾。15式の古典的 Hamilton 関数を用い、座標として分子の重心の座標 $\mathbf{r}$ と分子の方位を決める Euler 角 Ω を用い、運動方程式より座標およびそれに対応した速度、角速度を求める。分子間のポテンシャルとして、水の場合は水素結合で結ばれているので、2 体力近似がよい近似とはとうてい考えられないが、変分原理を用いて得られた実効的な 2 体間ポテンシャル $V_{eff}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ を用いることができる。

$$V_{eff}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V_{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) + S(\mathbf{r}_{ij})V_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (19)$$

V_{LJ} として、Ne の Lennard-Jones ポテンシャル

$$V_{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] \quad (20)$$

$$\epsilon = 5.01 \times 10^{-15} \text{erg}$$

$$\sigma = 2.82 \text{\AA}$$

V_{el} として、水素原子として $+0.19e$ (e : 素電荷)、酸素の孤立電子対として $-0.19e$ の点電荷を酸素原子のまわりに 2 つずつ正四面体方向に、酸素原子より $1 \text{\AA}$ 離して置き、そのクーロンポテンシャルをとる。 $S(\mathbf{r}_{ij})$ は $V_{eff}^{(2)}$ にするための関数で、原子間距離の小さい領域 ($r_{ij} \leq 2.0379 \text{\AA}$) で V_{el} に相当する項を零とし、 $r_{ij} \geq 3.1877 \text{\AA}$ で $S(\mathbf{r}_{ij}) = 1$ 、中間でポテンシャルをなめらかにつなげる関数である。個数 216 の水分子、密度 1g/cm^3 で、周期境界条件を用いて計算する。初期条件として、でたらめな方位に分子を配置し並進と回転の初速を零とし、 $\Delta t = 4.355 \times 10^{-16}$ 秒で 5,000 段計算する。得られた動径分布関数を第 5 図に示す。温度は 34.3°C で、並進、回転運動の温度を前に述べたように、運動エネルギーにエネルギー等分配則を適用して得ている。

実測の動径分布関数と計算値との一致は、分子は剛体とみなしているが、図でみるようにかなりよいものである。もちろん温度の変化でシミュレーション¹¹⁾と実測との比較も可能で

第 4 図 25°C での中性子回折による重水 (D_2O , 液体) の分子間の原子対 O-O, O-D, D-D についての動径分布関数。 $g_{O-O}(r)$ は X 線回折の結果 (第 3 図) を用いている。

あり、これらを通して分子間のポテンシャルの採り方、熱力学的諸量との比較、液体理論との対応を見て行くことができる。

7. 小角散乱

s の小さい領域からは液体での密度や濃度のゆらぎ、クラスターなど数分子から十数分子にわたるような規則性に関連した性質についての知見が得られる。例えば第2図にみられるように、 $s \rightarrow 0$ の領域での散乱強度は独立な分子（気体）からの散乱強度と比べるとはるかに小さくなっている。これは液体中での分子の相関によるもので、 $s=0$ での分子1つあたりの散乱強度は、気体の場合、原子散乱因子の和の2乗であるから、1つの分子に属す電子の総数 z の2乗に比例する。液体の場合、実測値を $s=0$ に外挿して得られた分子1つあたりの強度 $I(0)/n$ は

$$I(0)/nz^2 = \langle (\nu - \langle \nu \rangle)^2 \rangle / \langle \nu \rangle \quad (21a)$$

$$= kT\rho_0\kappa \quad (21b)$$

となる¹²⁾。ただし κ は液体の等温圧縮率 ($\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$) である。また $\nu, \langle \nu \rangle$ はそれぞれ単位体積あたりの瞬時の分子の個数と平均の分子の個数で、すなわち (21a) の右辺は密度のゆらぎをあらわしている。液体の水については、(21b) から期待できる値に比べて実測値は10%程度大きな値を持つと報告されたこともあるが、補正をきちんと行なうことにより、(21b) とほぼ一致する値が実測されている¹³⁾。また第2図、第6図から

第5図 molecular dynamics の方法でのシミュレーションにより得られた水（液体）の分子間の原子対 O-O, O-H, H-H についての動径分布関数。温度は 34.4°C, 密度は 1g/cm³, 横軸は r/σ ($\sigma = 2.82\text{\AA}$) で目盛る。(b), (c) 中の垂直の線はそれぞれ分子内の O-H, H-H 原子間距離（剛体模型）を示す。

わかるように、 s の小さな領域で、散乱強度はほぼ一定の値を持っている。溶液の場合には濃度のゆらぎ、クラスターの存否をこの領域から知ることができる。

8. 今後の問題

ここでさらに molecular dynamics の方法によるシミュレーションにより得られた動径分布関数をくわしく見ることにする。第7図に示した $g(r)$ は Ar の2次元での計算機によるシミュレーションの結果である¹⁴⁾。温度は 141 K

で、液体の密度に比べるとすこし小さいが、密度は3次元に換算すると 0.991 g/cm^3 に相当している。1.12, 2.12 Å の主極大の他に、1.6, 2.0, 2.4 Å 近傍に小さい極大、または肩が見える。これらは第8図の a, a', b, c 等に相当するもので、実測の 1.12 Å を a とすると、a', b, c はそれぞれ 1.58, 1.49, 2.25 Å となる。従ってこれらの肩に相当するものは、多原子分子では完全な液体状態でも現われるはずで、a' の例からもわかるように、これらの肩があらわれたり消えたりする様子を、温度変化等で観測できるならば、液相での分子の動的挙動について、有用な知見となるであろう。

逆にこれを観測するには、実験としてどのような条件が必要であるかを考えてみる。2.0 Å と 2.21 Å をはっきりと分けて観測するには、 $\Delta r = 0.2 \text{ Å}$ の分解能の観測が必要である。 $s =$

第7図 Ar の2次元でのシミュレーションによる動径分布関数。 $T=141 \text{ K}$, $\rho=0.991 \text{ g/cm}^3$ に相当している。横軸は $r/\sigma (\sigma=3.4 \text{ Å})$ で目盛る。

第6図 水(液体)の小角散乱により得られた散乱強度。吸収の影響および試料容器からの散乱については補正してある。入射線は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、横軸は散乱角(度)の2乗で、縦軸は散乱強度(cps)を対数で目盛っている。1°, 5° はそれぞれ $s=0.0712 \text{ Å}^{-1}$, 0.356 Å^{-1} に相当している。

$\pi/\Delta r$ までの観測を行なってはじめて Δr を分けることができるので、 $\Delta r=0.2 \text{ Å}$ のときは $s=16 \text{ Å}^{-1}$ まで相当する原子対の散乱強度を観測する必要がある。分子間の動径分布関数のように振幅が大きい、すなわち分子対を考えたときに存

第8図 2次元で球形分子を並べたときの構造

在確率の極大値のまわりの幅が広い場合には、 s の増加に対する散乱強度のうねりの減衰が大きいので、 s のこのように大きい領域までの測定は困難である。しかもこの領域は散乱強度が小さいため、例えば第1図の方法で必要なカウント数を得ようとすると、結晶モノクロメーターに Johansson 型の大きな結晶を用い、広い開き角で散乱 X 線を集める必要がでてくる。すなわち第1図で拡がり δ を大きくして測定するので、 $\Delta s/s = \cot \theta \cdot \delta$ で与えられる $s \pm \Delta s$ の範囲にある散乱波がみかけの s の強度に重なってくる。Levy らのところの例では³⁾、モノクロメーターに NaCl(200) の Johansson 型結晶を用い、Rowland 円の半径 40.2cm で、結晶の実効的大きさ 3.8cm より、 $\delta \sim 3^\circ$ となっている。従って $\theta = 65^\circ$ のとき $\Delta s/s \sim 0.025$ である。このように重なり強度を観測しているため、 s の大きい領域でのうねりをさらに小さくしてしまい、実際には存在する動径分布での $\Delta r = 0.2\text{\AA}$ といううねりを分離した測定を不可能にしている。すなわち動径方向での分解能のよい測定をするには、 s 値の大きい領域まで、 Δs を小さく測定する必要がある。

第9図 エネルギー分散型 X 線回折計により得られた CCl_4 (液体) の回折強度。ただし吸収および Compton 散乱の補正は行なっていない。(a) は透過法、試料の厚さ 0.8mm, 他は反射法。散乱角 2θ は (a) 12° , (b) 40° , (c) 80° , (d) 140° 。測定点のばらつきが大きい、1 チャンネルあたりのカウント数が小さいため、エネルギー分解能からは 5 チャンネル以上を加える必要があり、その結果はなめらかになる。

第1図のような方式およびその改良では、現在のところ測定可能な時間内での測定は困難と思われ、抜本的な方式による改良が望まれる。現在実現可能な改良法の一つとして、Si(Li), Ge(Li), 超高純度の Ge 等を用いた X 線用の半導体検出器(SSD)と白色 X 線によるエネルギー分散型の回折計を用いることが考えられる^{15,16)}。 $s = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, $E = hc/\lambda$ より,

$$\Delta s/s = \Delta E/E + \cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (22)$$

従来方式では、上述の場合 $s_{\max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$ で $\Delta s/s \geq 0.025$ であるが、エネルギー分散型の場合、例えば $E = 30 \text{ keV}$ のとき、 $\Delta E \leq 300 \text{ eV}$ とできるので、 $\cot \theta \cdot \Delta \theta$ を小さくとることにより、 $\Delta s/s \leq 0.01$ と従来より $\Delta s/s$ を数分の1にすることができる。

励起電子の加速電圧 38kV, 20mA, Cr 対陰極を用いた白色 X 線で、Si(Li) を検出器として、 CCl_4 液体について、 $E = 30 \text{ keV}$ で $\Delta s/s \sim 0.01$ となるようなスリット系を用いた測定結果を第9図に示す。ノイズが大きい、これは多重波高分析器の1チャンネルあたりのエネルギー幅が 40eV であり、 $\Delta E = 200 \sim 300 \text{ eV}$ から数チャンネルの値を加えるとよいことから、必要なカウント数が得られている。測定時間はそれぞれ10時間程度であり、この方法による測定が液体の X 線回折を容易にする可能性は十分にある。しかしこの方法の欠点は測定した散乱強度で Compton 散乱などの寄与が大きいことである。現在ここで述べた観点からの解析を CCl_4 等についてすすめてある¹⁷⁾。

終わりに、第9図の測定でお世話になった東大物性研の深町共栄氏、細谷資明先生、日本電子の奥貫昌彦氏、またこれを書くにあたり、討論をしていただいた立教大理学部能村光郎氏に感謝いたします。

文 献

- 1) P. Debye and P. Scherrer, Nachr. Götting. Ges., 1u. 16 (1916)
- 2) 大滝仁志, 日本結晶学会誌, 13, 68 (1971)
- 3) H. A. Levy, M. D. Danford and A. H. Narten, ORNL Rept. ORNL-3960 (1962)
- 4) W. A. Steele and R. Pecora, J. Chem. Phys., 42, 1863 (1965)
- 5) L. Blum, J. Computational Phys., 7, 592 (1971)
- 6) A. H. Narten and H. A. Levy, J. Chem. Phys., 55, 2263 (1971)
- 7) 神戸恭三郎, 日本結晶学会誌, 16, 209 (1974)
- 8) B. J. Berne and D. Forster, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 563 (1971)
- 9) A. H. Narten, J. Chem. Phys., 56, 5681 (1972)
- 10) A. Rahman and F. H. Stillinger, J. Chem. Phys., 55, 3336 (1971)
- 11) F. H. Stillinger and A. Rahman, J. Chem. Phys., 57, 1281 (1972)
- 12) 戸田盛和, 液体論(岩波, 現代物理学) p. 38
- 13) N. J. Chonacky and W. W. Beeman, Acta Cryst., A 25, 564 (1969)
- 14) P. L. Fehder, J. Chem. Phys., 52, 791 (1970)
- 15) 深町共栄, 細谷資明, 日本物理学会誌, 28, 389 (1973)
- 16) T. Fukamachi, S. Hosoya and O. Terasaki, J. Appl. Cryst., 6, 117 (1973)
- 17) 西川恵子, 村田好正 (to be published)