意外に多い小角散乱実験からの情報 (6)

ゆらぎと小角散乱

千葉大学大学院自然科学研究科 西川恵子

Keiko NISHIKAWA: Fluctuations in Disordered systems
Examined by Small-Angle Scattering.

Small-angle scattering is a very powerful method to investigate the structure of disordered systems from mesoscopic viewpoint. In the present chapter, it is introduced how the inhomogeneity of molecular distribution in liquids or supercritical fluids (density fluctuation) and mixing state in solutions (mixing state) are obtained from the small-angle scattering technique.

1. はじめに

『意外に多い小角散乱実験からの情報』も最後となった。本解説では、構造の立場からいえば最も乱れている系を、『ゆらぎ』という観点で扱うことにする。小角散乱実験より、液体や溶液、非晶質固体、超臨界流体のような乱れた系の乱れ度あるいは不均一度を『ゆらぎ』というパラメータで定量的に求めることができる。

ゆらぎとは、平均からのズレを表す一般的概念である。構造におけるゆらぎに議論を限定した場合、例えば、結晶の場合での熱振動による各原子の平衡位置からのズレ、一成分の液体や超臨界流体であれば分子分布の平均数密度からのズレ（『数密度ゆらぎ』、通常『密度ゆらぎ』という）、二つ以上の成分からなる溶液や非晶質固体では微小体積内の平均濃度からのズレ（『濃度ゆらぎ』）が考えられる。本解説では、最も乱れた系の代表として超臨界流体あるいは臨界点近傍の構造ゆらぎや、溶液における濃度ゆらぎを、それぞれ小角散乱実験と結びつけて議論する。

液体・溶液や非晶質固体などの乱れた系の構造表現としては、動径分布関数が一般的である。これは、ある原子を中心にして、他の原子がどのように分布しているかを表したものである。液体や溶液中の任意の原子から他の原子を見渡すと、（特に分子性液体の場合のように）微視的にみれば三次元的異方性を持った構造でも、マクロに見れば等方的であり、動径方向の距離のみに依存する一次元の情報しか得られない。また、回折実験から得られる分布関数は、系内のあらゆる原子から見た動径分布関数の重ね焼きであり、それから解きほぐして、対象とする試料の微視的構造を云々することは難しい。動径分

布関数は、液体や溶液あるいは非晶質固体の構造について、最も有用な情報を与えるものであるが、成分元素が多くなると、その解釈には大きな困難が伴う。

いま、 α 分子と β 分子を混ぜた場合を考えよう。 α , β それぞれの分子の形や相互作用の違いにより、様々な混ざり方が考えられる。例えば、 α , β が完全ランダムに混ざり合う理想的な混合、同種あるいは異種分子同士が会合する会合混合、臨界点を経ての相分離等々である。こうした状態の違いを動径分布関数で明らかにするのは難しい。それは、先に挙げた回折法の根本に帰因する限界とともに、動径分布関数法ではある原子を中心にして、せいぜい $10 \sim 20 \text{ \AA}$ 程度を見ているのにすぎないからである。いわば、動径分布関数法では観測する“目”を対象試料に非常に近づけて近視眼的に細かく観測していることに相当する。“目”を試料よりだんだん離し、一つ一つの原子はぼやけるが、全体的に捉え、分子の分布状態や混合状態を定量的に表すことができないだろうか？このような表現方法としてゆらぎの概念が有効である。その一つは、ある体積 ΔV 中の分子数の平均個数からのズレ (ΔN)、 α 分子の平均濃度からのズレ (Δc) を使った密度ゆらぎと濃度ゆらぎによる表現である。（密度ゆらぎ、濃度ゆらぎの正確な定義は、式 (3)、式 (18) で示す。）いま一つは、二体相関関数 $g_{ij}(r)$ (i, j は α または β) を使った次のような表現である。

$$G_{ij} = \int (g_{ij}(r) - 1) dV \quad (1)$$

G_{ij} は、Kirkwood-Buff のパラメータと呼ばれる物理量である。 $g_{ij}(r)$ は i と j の分子間距離 r の増大とともに 1 に漸近的に変化する関数である。 G_{ij} も、やはり平均からのズレを表したゆらぎの一表現といえる。Kirkwood と Buff

は G_{ij} を用いて、様々な熱力学的物理量を表すことができることを示した。¹⁾ Kirkwood-Buff のパラメータおよび密度ゆらぎや濃度ゆらぎは、原子間距離や原子や分子の分布などのミクロな構造の情報と熱力学・統計力学のマクロな物理量をつなぐ物理量といえる。

回折実験は、一言で言ってしまえば、散乱ベクトル k あるいはその大きさだけを問題にした散乱パラメータ k ($= 4\pi \sin\theta/\lambda$, 2θ : 散乱角, λ : 波長) に対する散乱強度測定と言える。先に、動径分布関数は原子間距離程度を問題にするような小さな実空間を観測し、ゆらぎはもっと広い実空間を観測することだと述べた。本入門シリーズ (1) で説明しているように、²⁾ 実空間における小さな空間の情報は逆空間では大きな領域に、反対に実空間における大きな空間の情報は逆空間では小さな領域に現れる。すなわち、動径分布関数は広角散乱実験より、ゆらぎは小角散乱実験より求めることになる。

これから、小角散乱実験よりどのようにゆらぎについての情報を求めていくかを示す。小角散乱強度とゆらぎの関係を定式化していくが、小角 X 線散乱を想定して述べる。中性子回折の場合は、これらの式の X 線散乱振幅を中性子のそれに替えればよい。

2. 分子分布の不均一度——密度ゆらぎ

まず、一成分系を考えよう。図 1 に示すような分子配置をとった系があるとする。白丸の一つ一つが分子であ

図 1 乱れた系の模式図。小さな白丸が分子を示す。体積 V 中に存在する分子の個数ゆらぎを見る。(Schematic diagram of inhomogeneous distribution of molecules.)

る。このような構造は、分子分布において非常に不均一な系である。平均的な大きさのクラスター（複数の分子の塊）が存在するわけでもなく、ましてや規則構造が存在するわけでもない。非常に乱れた構造としか言いようがないが、このような構造の乱れを定量的に表すことができないだろうか？

最初に粒子数の空間における乱れ度を定式化する密度ゆらぎを説明する。図 1 に示したように、体積 V 中に存在する粒子数を N としたとき、この体積 V 内の空間的粒子数のゆらぎは、

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N - \bar{N} \rangle^2 = \overline{N^2} - \bar{N}^2 \quad (2)$$

である。ここに $\langle \rangle$ あるいは、オーバーラインは平均を表す。図 1 で示した V を様々な位置に動かし空間的平均をとってもよいし、分子が絶えず動き回っている系であれば位置を固定し時間的平均をとってもよい。(2) で示された空間的粒子数のゆらぎは、当然、着目する体積 V の大きさに依存する示量変数である。示強変数化された密度ゆらぎは (3) 式で与えられる。

$$\text{密度ゆらぎ} \equiv \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} \quad (3)$$

分子一個あたりに規格化した、 $k=0$ における X 線散乱強度を、 $I(0)/N$ とすると、密度ゆらぎと以下のような関係で結びついている。³⁾

$$I(0)/N = Z^2 \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} \quad (4)$$

ここに、 Z は $k=0$ における一分子あたりの散乱振幅であり、X 線散乱の場合は一分子中の総電子数となる。小角散乱強度を絶対スケールで求め、 $k \rightarrow 0$ に外挿して得られる $(I(0)/N)$ より密度ゆらぎが求まることになる。 $k \rightarrow 0$ とすることにより、十分大きな実空間の情報を得ることになり、熱力学的量が定義されるマクロなスケールと対応している。実際、 $k=0$ の散乱強度 $(I(0)/N)$ および密度ゆらぎは、等温圧縮率 κ_T と

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} &= I(0) / (NZ^2) \\ &= n \kappa_T k_B T \end{aligned} \quad (5)$$

の関係にある。ここで n は数密度 (N/V)、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。

次に図 1 の分子分布の不均一さを距離の観点から見てみよう。この情報を表す物理量として、相関距離がある。種々の相関距離が定義されているが、図 1 の模式図に示すように特徴的な大きさがない系（大きさの決まったクラスターが存在しないという意味）では、Ornstein-Zernike の相関距離 (ξ) が良いパラメータとなる。すなわち、系内のある一点とそこから r だけ離れた点との密度差に関する距離相関関数と以下のようなかたちで結びついている。³⁾

$$\langle \Delta n(0) \cdot \Delta n(r) \rangle \propto \exp(-r/\xi)/r \quad (6)$$

$$\Delta n(r) = n(r) - \bar{n} \quad (7)$$

で、点 r における粒子密度の平均からのズレである。Ornstein-Zernike の相関距離はイメージしにくい物理量であるが、粒子がつくるクラスターあるいはその補系である空領域 (void) の大きさが指数関数的に減少し、その減少の度合いが相関距離 ξ であることを示している。

ところで、図1のような分子配置を示すものは、実際にあるのだろうか？ 実は、図1は超臨界流体の分子配置の模式図である。もちろん分子は、時々刻々動き回り、10 ピコ秒で様相がまったく変わってしまうほどの激しさである。図1はスナップ・ショットである。超臨界状態は、あらゆる物質に存在する状態で、臨界点を超えた液体とも気体とも区別のつかない状態である。通常の液体や溶液を第1の溶媒とするなら、超臨界流体は第2の溶媒として位置付けられ、基礎科学の観点からも、また利用・応用の分野からも熱い注目を浴びている。

解析例として、超臨界二酸化炭素の密度ゆらぎと相関距離をあげる。なお、二酸化炭素の臨界温度、臨界圧力および臨界密度は、 $T_c = 304.2 \text{ K}$, $P_c = 7.38 \text{ MPa}$, $\rho_c = 0.468 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。図2は、超臨界二酸化炭素の小角X線散乱強度である。^{4), 5)} A, E, ..., は、熱力学状態の違いであるが、皆、超臨界状態にある。Ornstein と Zernike は、直接相関関数の液体論的考察から臨界点近傍の散乱強度は、

$$I(k) = I(0)/(1 + \xi^2 k^2) \quad (8)$$

で表すことができることを示した。³⁾ ξ は、先に述べた

図2 様々な熱力学状態にある超臨界二酸化炭素からの小角X線散乱強度。⁴⁾ (Intensities of small-angle X-ray scattering for various thermodynamic states of supercritical CO_2 .⁴⁾)

Ornstein-Zernike の相関距離である。(8) 式の逆数をとると、

$$1/I(k) = 1/I(0) + (\xi^2/I(0))k^2 \quad (9)$$

となる。もし、Ornstein と Zernike 的描像が成り立つ系であれば、 $1/I(k)$ vs. k^2 のグラフ (Ornstein-Zernike plot) は直線になるはずである。図2の散乱強度を Ornstein-Zernike plot したものを図3に示す。みごとにそれぞれの強度データは直線となり、 $k \rightarrow 0$ に外挿した切片より $I(0)$ が、傾きより相関距離 ξ が求まる。

超臨界二酸化炭素の密度ゆらぎの等高線を圧力-温度の相図上にプロットしたものを図4に示した。点線が、同じ密度ゆらぎをあたえる状態の連なりであり、その上の数値は、密度ゆらぎの値を示している。蒸気圧曲線 (実

図3 図2の散乱強度に対する Ornstein-Zernike プロット。⁴⁾ (The Ornstein-Zernike plots for the intensities shown in Fig.2.⁴⁾)

図4 温度-圧力表示の相図上に描いた超臨界二酸化炭素の密度ゆらぎの等高線 (点線). 実線は蒸気圧曲線, CP は臨界点.⁵⁾ (Contour map of the density fluctuation of supercritical CO_2 .⁵⁾)

線)を延長方向に密度ゆらぎの尾根線(一点鎖線)が走っていることが見て取れる。筆書は、超臨界流体のゆらぎ構造に興味を持っていくつかの試料について、系統的に実験を行っているが、超臨界流体において、乱れの程度すなわち密度ゆらぎが流体の諸物性と直接関係する最も本質的な物理量であることがわかってきた。^{6)・8)}

3. 溶液の混ざり具合——濃度ゆらぎ

「はじめに」で述べたように、溶液系ではその混ざり具合を混合状態という概念で定式化することができる。この混合状態を定量的に表すパラメータが『濃度ゆらぎ』である。

濃度ゆらぎと回折強度を直接結びつけて定式化したのは、Bhatia と Thornton である。⁹⁾ 通常、散乱強度は各原子を散乱点として、その位置 $\mathbf{r}$ または r を顯に含んだ形で表現するが、Bhatia と Thornton は、体積 dV の密度ゆらぎと濃度ゆらぎに関係する量を新たに定義して、散乱の一般式を導いた。成分が α と β からなる混合液体を考える。系全体には、 α 分子が N_α 個、 β 分子が N_β 個、合計 N 個あるとする。彼らは、実空間の点 $\mathbf{r}$ における (α , β の区別なく) 分子の数密度の平均数密度からのズレを $\Delta n(\mathbf{r})$ 、また濃度の平均濃度からのズレを $\Delta c(\mathbf{r})$ として、これらのフーリエ変換すなわちズレの逆空間表示を $\tilde{N}(\mathbf{k})$ 、 $\tilde{C}(\mathbf{k})$ とした。

$$\tilde{N}(\mathbf{k}) = \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

$$\tilde{C}(\mathbf{k}) = \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11)$$

この $\tilde{N}(\mathbf{k})$ と $\tilde{C}(\mathbf{k})$ を用いて、散乱強度 $I(\mathbf{k})$ は

$$I(\mathbf{k}) = \bar{F}^2 S_{NN}(\mathbf{k}) + (\bar{F}_\alpha - \bar{F}_\beta)^2 S_{CC}(\mathbf{k}) + 2\bar{F}(\bar{F}_\alpha - \bar{F}_\beta) S_{NC}(\mathbf{k}) \quad (12)$$

と表される。ここに F_i (i は α または β) は i 分子の散乱振幅であり、平均振幅 $\bar{F}$ は

$$\bar{F} = c_\alpha F_\alpha + c_\beta F_\beta \quad (13)$$

で与えられる。 c_i は i 分子のモル分率である。また、 $S_{NN}(\mathbf{k})$ 、 $S_{CC}(\mathbf{k})$ 、 $S_{NC}(\mathbf{k})$ は

$$S_{NN}(\mathbf{k}) = \langle \tilde{N}(\mathbf{k})^* \tilde{N}(\mathbf{k}) \rangle / N \quad (14)$$

$$S_{CC}(\mathbf{k}) = \bar{N} \langle \tilde{C}(\mathbf{k})^* \tilde{C}(\mathbf{k}) \rangle \quad (15)$$

$$S_{CN}(\mathbf{k}) = \text{Re} \langle \tilde{N}(\mathbf{k})^* \tilde{C}(\mathbf{k}) \rangle \quad (16)$$

である。 $*$ は複素共役を示す。先にも述べたように、Bhatia らのユニークな点は、密度のズレ・濃度のズレを用いるだけで、原子の位置を使用せず散乱強度を定式化したことである。しかし、(12) 式だけでは、十分な実用性はないが、 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ の極限值において (12) 式は重要な意味を持つてくる。 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ の極限において (14) ~ (16)

の S_{NN} 、 S_{CC} 、 S_{CN} はゆらぎそのものと結びつき

$$S_{NN}(0) = \langle (\Delta N)^2 \rangle / N \quad (17)$$

$$S_{CC}(0) = \bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle \quad (18)$$

$$S_{CN}(0) = \langle \Delta N \Delta c \rangle \quad (19)$$

となる。(17) 式が α 分子または β 分子を区別しない密度ゆらぎ、(18) 式が濃度ゆらぎである。密度ゆらぎを示強変数にするため $\bar{N}$ で割っていることは、すでに述べた。同じ理由で、濃度ゆらぎには $\bar{N}$ が乗じられている。(19) は密度ゆらぎと濃度ゆらぎの相関を表す。 $\langle (\Delta N)^2 \rangle / N$ のような表示は煩わしいので、密度ゆらぎ、濃度ゆらぎ、密度ゆらぎと濃度ゆらぎの相関をそれぞれ $S_{NN}(0)$ 、 $S_{CC}(0)$ 、 $S_{CN}(0)$ と表すことにする。

(12) 式において $\mathbf{k} \rightarrow 0$ とした式は、

$$I(0) = \bar{Z}^2 S_{NN}(0) + (\bar{Z}_\alpha - \bar{Z}_\beta)^2 S_{CC}(0) + 2\bar{Z}(\bar{Z}_\alpha - \bar{Z}_\beta) S_{NC}(0) \quad (12')$$

となる。ここで、X線散乱実験を想定して、分子の散乱振幅 $F_i(\mathbf{k})$ を分子内の総電子数 Z_i に置き換えた。 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ においては位相項が 0 となり、 $F(0)$ は方向に依存しない Z_i となる。また、

$$\bar{Z} = c_\alpha Z_\alpha + c_\beta Z_\beta \quad (13')$$

である。

散乱の一般式 (12) を証明するために、Bhatia と Thornton は Van Hove によって導入された dynamical structure factor を用いている。⁹⁾ しかし、(12) 式の導出はかなり難解であり、実用的には (12') 式が重要である。 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ とした (12') 式は比較的簡単に導出できることを林らが示したので、¹⁰⁾ ご興味のある方は参照されたい。

さて、(12') 式は密度ゆらぎ、濃度ゆらぎ、そしてそれらの相関項と三つの求めたい項を含む。これらの三つの項をそれぞれ分離して求めるには、どのようにしたらよいであろうか？一つの答えは、散乱振幅の異なる線源あるいは試料を用いて三種類の散乱実験を行うことである。(12') 式において、各々のゆらぎの前にかかる係数が異なる三つの等式ができ、これらを連立させることにより各々のゆらぎは分離できる。このような複数個の絡み合った情報を分離する方法は、本講座の (1)、(4) でも紹介されている。^{2), 11)} 散乱実験の組み合わせとしては、X線散乱、中性子散乱、吸収端近傍での波長を用いることにより X線散乱振幅を変化させる散乱実験、同位体の組成比を替えての中性子散乱実験などが考えられる。しかし、今述べたのは理論上の可能性であって、精度よく三つの散乱実験を行うのは難しい。

ゆらぎは、熱力学的マクロな物理量に結びつくので、ここでは、熱力学量を積極的に取り入れることを試みてみ

る．ゆらぎの各項を熱力学量で表してみると⁹⁾

$$S_{CC}(0) = \bar{N} k_B T \left/ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) \right|_{T,P,N} \quad (20)$$

$$S_{NN}(0) = (\bar{N}/V) k_B T \kappa_T + \delta^2 S_{CC}(0) \quad (21)$$

$$S_{NC}(0) = -\delta S_{CC}(0) \quad (22)$$

となる．ここに， G は Gibbs の自由エネルギー， κ_T は等温圧縮率で

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (23)$$

である．また， δ は α 分子と β 分子の大きさの違いを補正する項で

$$\delta = (v_\alpha - v_\beta) \bar{N} / V \quad (24)$$

で表される． v_α は α 分子の部分モル体積で，濃度 c の溶液に無限少量の α を更に加えた場合， α 分子一個が溶液中で占める体積である．この量は，細かく濃度を変えて，各濃度で密度測定することにより，それほど困難無く，また精度よく求めることができる．これに対して， κ_T 決定の実験はたいへんで，多くの溶液系で決定されているわけではない．(21)，(22) を (12') に代入すると，

$$I(0)/N = \bar{Z}^2 (\bar{N}/V) k_B T \kappa_T + \left\{ \bar{Z} \delta - (Z_\alpha - Z_\beta) \right\}^2 S_{CC}(0) \quad (25)$$

となる．すなわち，小角 X 線散乱実験を行い強度データを $k \rightarrow 0$ に外挿した値と， κ_T および各成分の部分モル体積より，濃度ゆらぎが求められる．さらに，(21)，(22) より溶液の密度ゆらぎ（この場合は α 分子か β 分子かの区別無し）と，密度ゆらぎと濃度ゆらぎの相関も求めることができる．

一成分の場合は濃度ゆらぎが 0 となり，(12') 式と (21) 式より (5) が求められる．

(20) ~ (22) 式を用いて，熱力学的測定だけからゆらぎすべてが求まることになる．ならば，散乱実験は必要ないのであろうか？熱力学的に濃度ゆらぎを求めるためには，Gibbs の自由エネルギーの測定が必要である．しかも，この量の濃度の二階の微分を求めなければならないので，細かく濃度を変え精度よく Gibbs の自由エネルギーを測定しなければならない，現実的でない．実際，筆者の知る限りでは，このような立場で熱力学測定から直接濃度ゆらぎを出している例は皆無である．散乱実験で $I(0)$ を求めることは，Gibbs の自由エネルギーの 2 階微分に対応する量を直接求めていることになる．

4. Kirkwood-Buff のパラメータ

式 (1) で示される Kirkwood-Buff のパラメータの溶液化学における重要性を指摘したのは，Ben-Naim である．彼は，二成分液体に置いて，その溶液の三種類の熱力学

量 ($\partial^2 G / \partial c^2$, v_i , κ_T) から Kirkwood-Buff のパラメータを求める方法を示し，エチルアルコール水溶液における混合状態を議論した¹²⁾．これ以後，いくつかの低分子溶液で上記の三つの熱力学量より Kirkwood-Buff のパラメータを求める論文が発表されたが，精度の上で問題があった．3 節で述べたように， $\partial^2 G / \partial c^2$ という量は，Gibbs の自由エネルギー G を測定し二階の微分をとらなければならない，この操作のため十分な精度で得ることが難しいからである．Gibbs の自由エネルギー項の測定値のかわりに $I(0)$ の測定値を使い，Kirkwood-Buff のパラメータとゆらぎを結びつけることができる¹³⁾．詳しい導出方法は，原論文¹³⁾ または解説¹⁴⁾ を参照願いたい．結果だけを示すと以下ようになる．

$$S_{NN}(0) = c_\alpha^2 n G_{\alpha\alpha} + c_\beta^2 n G_{\beta\beta} + 2 c_\alpha c_\beta n G_{\alpha\beta} + 1 \quad (26)$$

$$S_{CC}(0) = c_\alpha c_\beta \left\{ 1 + n c_\alpha c_\beta (G_{\alpha\alpha} + G_{\beta\beta} - 2 G_{\alpha\beta}) \right\} \quad (27)$$

$$S_{NC}(0) = n c_\alpha c_\beta \left\{ c_\alpha (G_{\alpha\alpha} - G_{\alpha\beta}) - c_\beta (G_{\beta\beta} - G_{\alpha\beta}) \right\} \quad (28)$$

逆に

$$G_{\alpha\alpha} = \frac{1}{n} \left\{ S_{NN}(0) + \frac{2}{c_\alpha} S_{NC}(0) + \frac{1}{c_\alpha^2} S_{CC}(0) - \frac{1}{c_\alpha} \right\} \quad (29)$$

$$G_{\beta\beta} = \frac{1}{n} \left\{ S_{NN}(0) - \frac{2}{c_\beta} S_{NC}(0) + \frac{1}{c_\beta^2} S_{CC}(0) - \frac{1}{c_\beta} \right\} \quad (30)$$

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{n} \left\{ S_{NN}(0) + \frac{c_\beta - c_\alpha}{c_\alpha c_\beta} S_{NC}(0) - \frac{1}{c_\alpha c_\beta} S_{CC}(0) \right\} \quad (31)$$

である．

前述のように，Kirkwood-Buff のパラメータを用いて溶液の様々な熱力学量を表すことができる．ここでは，ゆらぎの立場で Kirkwood-Buff のパラメータを物理的に意味づけてみる． G_{ij} に数密度 n_i を乗じると，

$$i=j \text{ の場合 } n_i G_{ii} = \left\langle (\Delta N_i)^2 \right\rangle / \bar{N}_i - 1 \quad (32)$$

$$i \neq j \text{ の場合 } n_i G_{ij} = \left\langle (\Delta N_i \Delta N_j) \right\rangle / \bar{N}_j$$

となり， $i=j$ の場合 ($n_i G_{ii} + 1$) が i 成分の密度ゆらぎを， $i \neq j$ の場合 $n_i G_{ij}$ が i 成分と j 成分の密度ゆらぎの交差項を示している．これに対し，(17) で定義される密度ゆらぎは， α か β を区別しない全粒子数の密度ゆらぎである．

5. 実験上の留意点と解析例

ゆらぎを求めるための小角散乱実験の特徴と実験の留意点についてまとめる．

ゆらぎの実験の特徴の第一は，散乱パターンが散乱パラメータ k に対して比較的単調な（通常，単調減少）関数であることである．結晶性の高分子のように，Bragg ピーク的な鋭いピークは現れない．一見すると k の分解能があまり要求されていないように思われるかもしれない

が、実はそうではない。ゆらぎそのものを求める $I(0)$ にしろ、相関距離を求めるにしろ、正確な散乱パターンが得られなければ大きな誤差を与えることになる。コンボリューションの影響のない散乱強度を得ることが重要である。また、 $k \rightarrow 0$ に外挿するので、できるだけ k の小さな領域まで測定することが重要である。

第二の特徴として、溶液のゆらぎ実験の場合、臨界点近傍を除いてその散乱強度は一般的に弱い。効率よく散乱強度を収集することが必要である。

第三として、ゆらぎを問題にする場合、絶対強度測定が必要である。すなわち、散乱にあずかる N 分子の $I(0)$ の絶対値を求めなければならない。通常、等温圧縮率 κ_T が精度よく求められている純物質を標準物質とすることが多い。標準物質と試料の $I(0)$ を、それぞれ同じ条件で測定し、標準物質については (5) 式により絶対目盛りを入れ、それと比較することにより試料の絶対強度を決定する。

最後に、濃度ゆらぎの解析例としてアルコール水溶液の解析結果を紹介する。あらゆる濃度、あらゆる温度で水と混じり合うアルコールは、メチルアルコール、エチルアルコール (EA と省略する)、*n*-プロピルアルコール (NPA)、*iso*-プロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール (TBA) の五種類である。これらのアルコールが水に溶け

た場合様々な分子間相互作用が考えられ、それらがアルコール水溶液の混合状態を決めている。このなかの三種類のアルコール水溶液の濃度ゆらぎを図5に示した。¹⁵⁾ アルコール濃度 c に対し濃度ゆらぎをプロットしている。こうした混合状態は温度に非常に敏感であるが、EA, NPA, TBA 水溶液に対し、測定温度はそれぞれ 20 °C, 20 °C, 28 °C である。破線は、大きさの同じ二種類の粒子が完全ランダムに混じりあった場合の計算値である。

(32) および (33) 式より、溶液における各成分の密度ゆらぎが求められる。エチルアルコール水溶液の場合を図6に示した。添字の“A”はエチルアルコールを、“W”は水を表す。添字のない密度ゆらぎは、(17) もしくは (21) 式で与えられる分子の区別をしない場合の密度ゆらぎである。

液体・溶液、非晶質固体、そして超臨界流体の構造を扱う場合、結晶のように確定的なことは結論できず、スペキュレーションによる解釈が多くなる。乱れた構造を、単に、乱れていると終わらせないで、その乱れ度を積極的に定量化してみると、今まで見えなかったものも出てくる。ゆらぎという物理量は、統計力学の教科書などではその数式だけはのっけてはいるが、実験で今まで求められた例は少なく、注目されてこなかった。しかし、乱れた系の構造表現として重要な役割を果たすことになると思われる。

図5 エチルアルコール (20 °C)、*n*-プロピルアルコール (20 °C)、*tert*-ブチルアルコール (28 °C) 水溶液の濃度ゆらぎの比較。 c_A はそれぞれのアルコールのモル分率。¹⁵⁾ (Comparison of the concentration fluctuations for aqueous solutions of ethanol, *n*-propyl alcohol, *tert*-butyl alcohol.¹⁵⁾)

図6 エチルアルコール水溶液 (20 °C) の各成分の密度ゆらぎ。¹⁵⁾ (Density fluctuations of aqueous solution of ethanol.¹⁵⁾)

文 献

- 1) J. G. Kirkwood and F. P. Buff: *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951).
- 2) 松岡秀樹: 日本結晶学会誌, **41**, 213 (1999).
- 3) H. E. Stanley: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press (1971). 日本語訳: 相転移と臨界現象, 松野孝一郎訳, 東京図書 (1974).
- 4) K. Nishikawa and I. Tanaka: *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 149 (1995).
- 5) K. Nishikawa, I. Tanaka and Y. Amemiya: *J. Phys. Chem.* **100**, 418 (1996).
- 6) 森田剛, 西川恵子: 日本結晶学会誌, **41**, 66 (1999).
- 7) K. Nishikawa and T. Morita: *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 238 (2000).
- 8) T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow and K. Nishikawa: *J. Chem. Phys.*, **112**, 4203 (2000).
- 9) A. B. Bhatia and D. E. Thornton: *Phys. Rev.* **B2**, 3004 (1970).
- 10) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima: *J. Appl. Cryst.* **23**, 134 (1990).
- 11) 奥田浩司: 日本結晶学会誌, **41**, 327 (1999).
- 12) A. Ben-Naim: *J. Chem. Phys.*, **67**, 4884 (1977).
- 13) K. Nishikawa: *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 50 (1986).
- 14) 西川恵子: 日本結晶学会誌, **36**, 31 (1994).
- 15) K. Nishikawa and T. Iijima: *J. Phys. Chem.* **97**, 10824 (1993).

プロフィール

西川恵子 Keiko Nishikawa
 千葉大学大学院自然科学研究科
 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
 e-mail: nisikawa@cuphd.nd.chiba-u.ac.jp
 最終学歴: 東京大学大学院理学研究科修士課程修了
 専門分野: 物理化学
 現在の研究テーマ: 不規則構造系のゆらぎと構造研究 (超臨界流体, 液体・溶液, 多孔性物質など)

編集委員会から

入門講座「単結晶 X 線回折実験のかんどころ」のお知らせ

日本結晶学会誌 編集委員会

「X 線構造解析を始めよう」, 「これから電子顕微鏡を始める人へ」, 「結晶学の原点を読む」, 「意外に多い小角散乱実験からの情報」に続く第 5 番目の企画として, 「単結晶 X 線回折実験のかんどころ」が次号から連載されます。入門講座のシリーズは, 初心者や学部学生を対象に易しく分かりやすい文章で, 結晶学およびその周辺知識を普及することを目的として, 1996 年の 38 巻 2 号 (4 月号) から始まりました。第 5 回目となる今回のシリーズは, 実際に実験室で実験を始めた初心者が指導教官や先輩に何を一番聞きたいだろうかと考えて, 企画しました。いわば実験室マニュアルともいうべきものがねらいです。通常, 教科書や論文には書かない部分ですが, 実際に実験する人にとっては何よりも有難いものとなるはずです。

入門講座「単結晶 X 線回折実験のかんどころ」

タイトル (仮題)	執筆者 (敬称略)
(1) 「偏光顕微鏡の使い方」	(東北大, 秋月瑞彦)
(2) 「結晶の外形から何がわかる」	(東北大, 長瀬敏郎)
(3) 「X 線を使おう」	(弘前大, 堀内弘之)
(4) 「ラウエカメラで何が撮れる」	(東京大, 高橋敏男)
(5) 「ワイセンベルグカメラで何が撮れる」	(姫路工大, 小澤芳樹)
(6) 「回折パターンをみてみよう」	(阪大, 吉朝朗)
(7) 「単結晶を見つける」	(東京工大, 尾関智二)

入門講座企画委員会: 尾関智二, 工藤康弘 (委員長), 佐々木聡, 鈴木守, 松井良夫, 森本幸生