

Rayleigh-Brillouin散乱による二元系液体の動的構造因子

2相－1相臨界点近傍での挙動

新潟大・医短 川瀬俊為

新潟大・自然 丸山健二

新潟大・理 田巻繁

1. 序

媒質による光の散乱は、誘電率の揺らぎによって記述される。液体においては、光散乱強度を動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を用いて表せることを Komarov and Fisher [1]が示した。この表式を2元混合液体に拡張することによって、光散乱強度を等温圧縮率 χ_T とBhatia-Thornton [2]の相関関数 $S_{cc}(Q)$ の長波長極限 $S_{cc}(0)$ を用いて表すことができる。本研究では、相図中に相分離領域を持つ2元混合液体(C_6H_{12} - CH_3OH 系)について、光散乱(Rayleigh-Brillouin散乱)強度の温度・組成依存性を調べ、特に1相－2相臨界点近傍での $S_{cc}(0)$ の振る舞いを解析した。その結果 Modified Conformal Solution (MCS) モデルを用いてよく表せることがわかった。本稿では、実験方法、実験結果、解析方法の概略について順に述べる。

2. 実験方法

図1にRayleigh-Brillouin散乱測定に用いた実験装置のブロックダイアグラム[3, 4]を示す。散乱測定用の光源には、500mWのArイオンレーザー(波長514.5nm)を使い、NDフィルターで強度を調整して用いた。試料により90°散乱した光は、前置分光器を通ったのち、Fabry-Pérot干渉計により分光される。実験に用いた干渉計は、 N_2 ガスで駆動され、透過巾は $0.0015cm^{-1}$ である。分光された光は、フォトマルで検出、ロックインアンプで検波され記録される。

臨界点近傍でのRayleigh-Brillouin散乱を精度よく測定するためには、試料の温度を正確に保持する必要がある。このため、試料を流水型クライオスタットの水中に沈めて温度を制御した。これにより、30～70℃の温度範囲で0.02℃の精度で試料温度を保つことができた。

3. 実験結果

実験に用いた C_6H_{12} - CH_3OH 系の相図を図2に示す。図からわかるように、1相－2相転移の臨界組成は50mol% C_6H_{12} である。図3に50mol% C_6H_{12} の試料の1相領域におけるRayleigh-

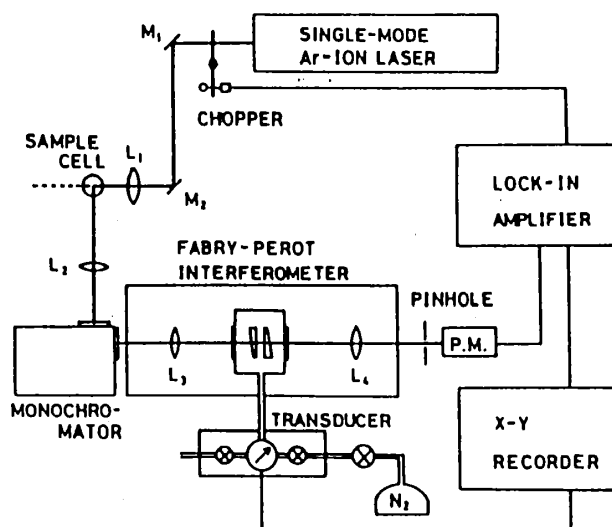


図1 Rayleigh-Brillouin散乱実験装置のブロックダイアグラム

Brillouin 散乱スペクトルの温度変化を示す。温度がしだいに下がり臨界温度に近づくに従い Rayleigh 散乱の強度が急激に増大していることがわかる。この系では、Brillouin 散乱の強度が弱く、この図でははっきりと見ることはできない。このため、全散乱強度の解析のみを行った。図4は全光散乱強度 I と $T - T_c$ (T_c は臨界温度) との log-log プロットを示す。このように散乱は $T - T_c$ のべき、 $I \approx (T - T_c)^{-\gamma}$ に従っており、その指数 γ は 1.12 ± 0.03 の値を持っている。

臨界組成以外の試料についても、同様の測定を行った。この結果得られた光散乱強度の温度変化を図5に $T - T_c$ との log-log プロットで示す。散乱強度はやはり巾法則 $I \approx (T - T_c)^{-\gamma}$ に従っているが指数 γ が1よりかなり小さくなっていることが特徴である。

4. 考察

まず臨界組成における光散乱強度について解析を行う。2元混合液体による光散乱強度は、Komarov and Fisherによって与えられた表式をもとにBhatia-Thorntonの構造因子を用いて、

$$I = K \langle \alpha \rangle^2 \left[\frac{Nk_B T}{V_M} \chi_T + S_{cc}(0) \left(\delta - \frac{\alpha_A - \alpha_B}{\langle \alpha \rangle} \right)^2 \right] \quad (1)$$

と表される[3,4]。ここで、 K は比例定数、 α は構成成分の分極率、 $\langle \dots \rangle$ は組成平均、 χ_T は等温圧縮率、 $\delta = \frac{1}{V_M} \left(\frac{\partial V_M}{\partial c} \right)$ 、 c は組成である。この式の $S_{cc}(0)$ はMCS近似により、

$$S_{cc}(0) = c(1-c) / [1 + c(1-c)\delta^2 + c(1-c)g(c)w / k_B T] \quad (2)$$

とおくことができる。ここで $g(c)w$ は成分間の相互作用を表しており、温度変化はしないものとする。いま $T \rightarrow T_c$ のとき $S_{cc}(0) \rightarrow \infty$ であるから、式(2)は

$$S_{cc}(0) = c(1-c) / [(1 + c(1-c)\delta^2)(1 - T_c/T)] \quad (3)$$

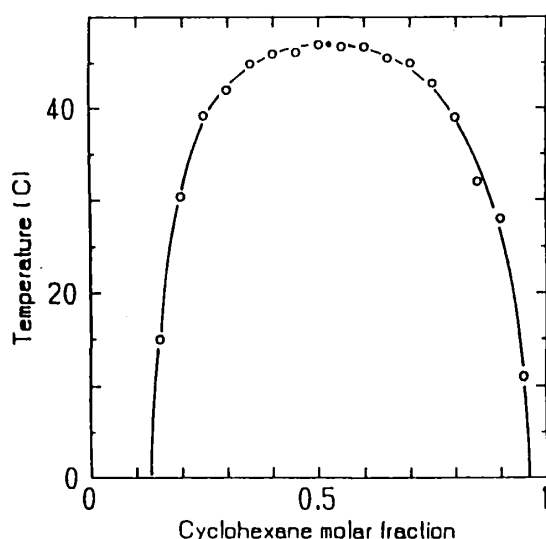


図2 C_6H_{12} - CH_3OH 系の相図

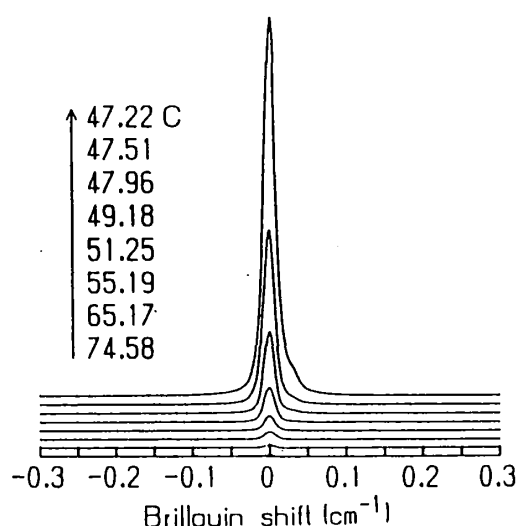


図3 50mol% C_6H_{12} の試料のRayleigh-Brillouin 散乱スペクトルの温度変化

と書き換えられる。式 (1) と式 (3) とから、 $T \rightarrow T_c$ のとき $I \approx (T - T_c)^{-1}$ となることがわかる。この結果は実験結果とよく一致する。すなわち、 $C_6H_{12}-CH_3OH$ 系では、 $S_{cc}(0)$ を MCS 近似でよく表すことができる。

一方、臨界組成以外の試料では、指数 γ が 1 より小さく式 (3) の結果とは一致しない。これは、 $g(c)w$ が温度変化をしていることが原因であると考えられる。そこで、 $I \approx (T - T_c)^{-\gamma}$ となるように $g(c)w$ の温度変化を求めると、

$$1 + \frac{c(1-c)g(c)w}{(1+c(1-c)\delta^2)k_B T} = (1 - T_c / T)^\gamma \quad (4)$$

となり、高温では、成分間の斥力が減少しているとすると、実験結果を説明できる。

本研究では、 $C_6H_{12}-CH_3OH$ 系の Brillouin 散乱が弱いため、詳しい解析を行っていないが、断熱圧縮率、超音波吸収など興味深い物性を知ることができる。今後、強い Brillouin 散乱が見られる系（例えば $C_6H_{14}-CH_3OH$ ）についての測定結果から更に多くの物性について臨界点近傍での振る舞いを調べる予定である。

参考文献

- [1] L. I. Komarov and I. Z. Fisher: Soviet Phys. JETP 173 (1963) 1358.
- [2] A. B. Bhatia and D. E. Thornton: Phys. Rev. B2 (1970) 3004.
- [3] S. Kawase, K. Maruyama and H. Okazaki: J. Phys.: Condens. Matter (1993) to be published.
- [4] S. Kawase, K. Maruyama, S. Tamaki and H. Okazaki: Phys. Chem. Liq. (1993) to be published.

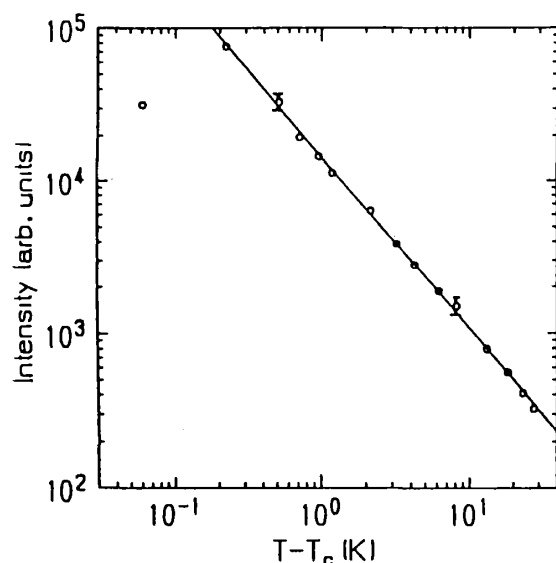


図4 全光散乱強度と $T - T_c$ との log-log プロット

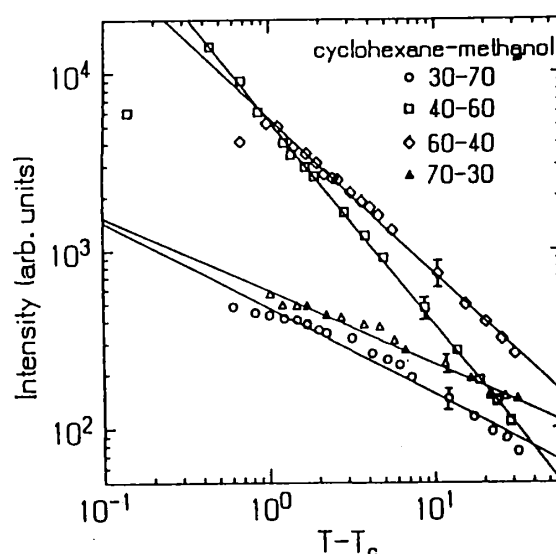


図5 全光散乱強度と $T - T_c$ との log-log プロット
(臨界組成以外の場合)