

液体の動的臨界現象と音波

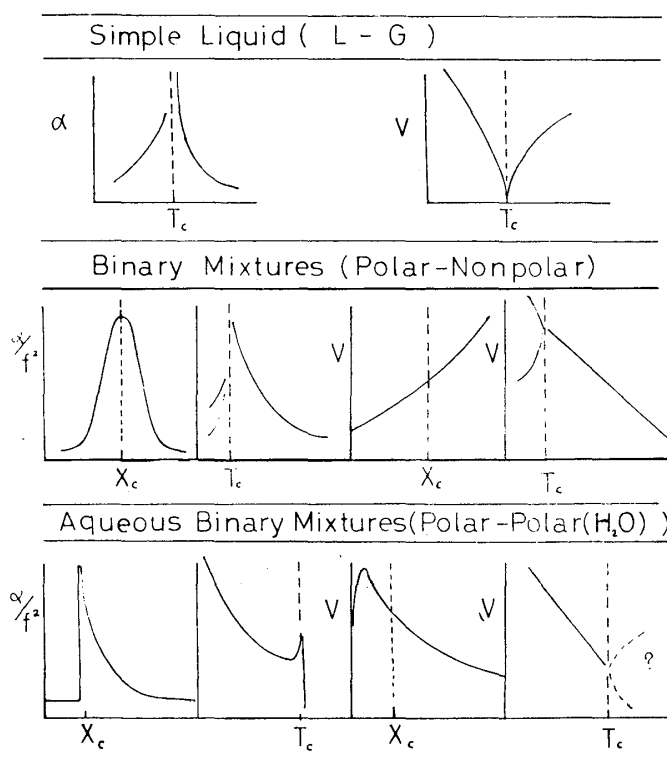
福井大・工 原 田 義 文
石 田 美 雄

§ 1. はじめに

Simple liquid, binary mixtureともに臨界点近傍で超音波吸収の臨界発散が観測され^{1),2),3)}れが、これらは主として、川崎のモード結合理論の臨界特異性でのみ理解されてきた。

しかしながら、音波の縦波緩和の場合、物質の構造に強く依存した吸収が関与してくることがあり nonuniversalな緩和があらわれる。このようにbinary mixtureではbackgroundの緩和の寄与が比較的大きく臨界異常発散のみでは説明できない。緩和スペクトルの解析法^{4),5)}に関しても非線型緩和(臨界)+線形緩和(背景の緩和)で表現すると実験との一致がよく広い周波数範囲にわたる緩和スペクトルが説明できる。

Binary mixtureの音波吸収や分散に関しては、パターンがいくつかできるが、われわれは第1図のような分類を与え、以下これを、(L-G) I型、(p-np) II型、(p-p) III型と分類する。水溶液の臨界現象の異った側面の理解には、この



第1図 単純液体、二成分液体の超音波吸収と音速度のタイプと分類

分類が基本的なパターンを与える。このパターンを基礎に ① Triethylamine ② 2-6 lutidine 各水溶液の超音波吸収とその臨界異常性のきわだった相違をのべる。一方、通常の臨界溶液の様な相分離がなく、見かけ上溶け合っている系例えば $-t\text{-BuOH}$ 水溶液 — では第 11 図に示す超臨界点以上の溶液状態に類似の LCST (Lower Critical Solution Temperature) 系に近い条件をみだし、臨界緩和型で説明できるため擬似臨界溶液として取扱うことができる background の緩和を構造相転移として解釈できることを提案してきた。^{4), 5)} これらの相互間には関連性があるので、特に擬似臨界現象と構造相転移の理解に役立つ重要な実験例をまとめて議論する。

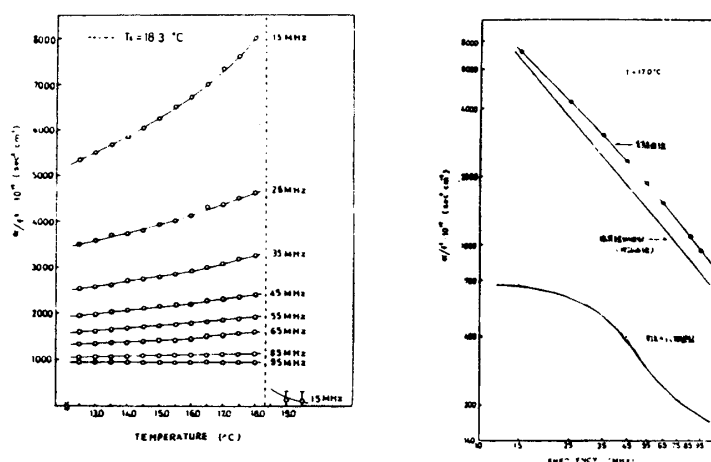
§ 2. 二成分臨界溶液の超音波の臨界異常発散と Background の緩和^{4), 5)}

a) Triethylamine 分子の回転異性体との混合モード

Triethylamine 分子は、それ自体で回転異性体であって、回転モードによる緩和吸収が存在する。これらの回転モードは純粋液体であるため、これが水溶液になると nearest neighbour の分子の存在が原因して、分子内自由度すなわち分子の振動状態および分子の回転状態が変化をうける。この変化に関係した溶液構造が作る bulk の structure の分子再配列の緩和過程が考えられるが、 T_c 近傍では critical slowing down をうけて揺ぎが enhance するため長波長の揺ぎのモードとローカル・モードの緩和が混在していることが考えられる。こ

の様な事情のため、

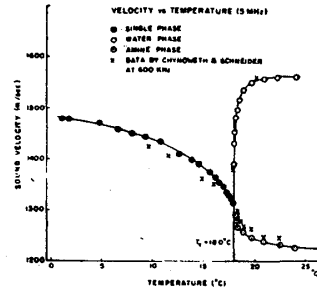
Triethylamine-水系ではⅢ型のパターンになるはずのものが、音波の実験ではⅠ型となり、他の会合性液体と著しくちがった挙動をとるものと考えられる。吸収量 α/f^2 の温度依存性を第 2 図に、音速度



第 2 図 トリエチルアミン水溶液の超音波吸収の温度依存性と緩和スペクトルの background の補正例

の温度特性を第3図に示した。

緩和スペクトルの解析例を第2図に示したが、この方法は既にわれわれが指摘したごとく^{4),5)}、モード結合理論¹⁾の臨界緩和+単一緩和で表現できる^{3),4),5)}。



第 3 図

$$\alpha/f^2 = \frac{2\pi A(T)}{U_0(T) f_D(T)} \int_0^\infty dX \cdot \frac{X^2}{(1+X^2)^2} \cdot \frac{[K(x)]}{[K(x)]^2 + f^{*2}} \quad (1)$$

$$+ \frac{A_1}{1+\omega^2 \tau_1^2} + B(\text{classical absorption})$$

ここで、 $A(T)$ は

$$A(T) = \frac{k_B T^3}{2\pi^2 \rho^3} \cdot \frac{1}{U^2 C_V^2} \left(1 - \frac{\eta}{2}\right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \kappa \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)^2$$

ここで κ は逆相関距離、 η は Orenstein Zernike の相関関数のずれをあらわす Fisher correction の exponent である。

$K(x)$ は川崎関数

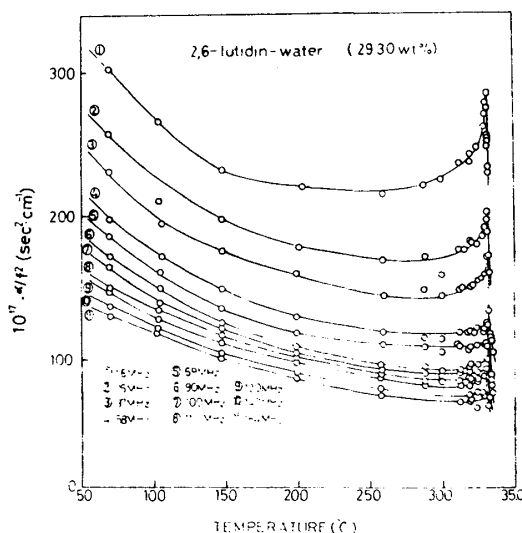
$$K(x) = \frac{3}{4} [1+x^2 + (x^3-1/x) \operatorname{tg}^{-1} x]$$

である。 $x = k\xi$ で、 U_0 は 0 周波の音速度である。 A_1 は background の緩和強度で、ここでは単一緩和となった。

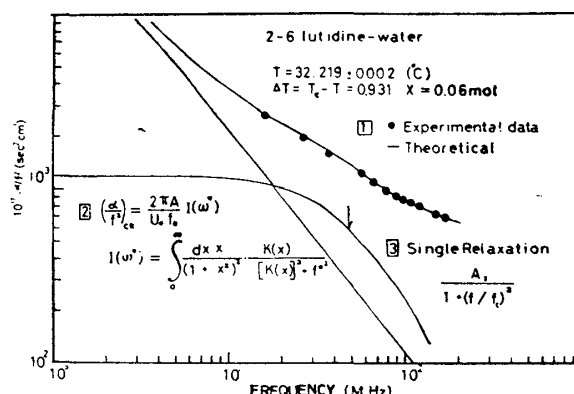
b) 2-6 lutidine-水系

この系については、 $X_c = 0.065 \text{ mol}$ 、 $T_c = 33.15$ と決定されたが、超音波吸収の温度依存性を第4図に示した⁴⁾。注目すべきことは、 T_c 横近傍よりも低温側の吸収が大きくなり見かけ上臨界領域が非常にせまくあらわれることである。また、Triethylamine の場合と比較して T_c 近傍の温度依存性が III 型のパターンをとり、吸収量も同じ測定周

波数範囲で α/f^2 が $1/10 \sim 1/20$ 程度も小さくあらわれる。本実験の測定温度域は T_c に 0.05°C まで接近したが、 0.001°C までは及ばなくても、Critical Region には十分入っていることになる。E. Gulari⁶⁾ 達の $K\xi \gg 1$ (Critical Region) での ΔT は $0.001^\circ\text{C} \sim 7^\circ\text{C}$ の範囲で exponent を求めているが、超音波の実験第4図を見ればこの領域では background の寄与が大きく現われている。第5図に緩和スペクトルの解析例を示したが、この場合は a) の場合と逆に、Gulari 達のレー線巾から求めた decay rate から得られる拡散係数 D と相関距離 ξ の値で決まる超音波の緩和周波数(order parameter の特性周波数) $f_D = D/\pi \cdot \xi^{-2}$ の値を用いて解析した結果、単一緩和が残った。なお、このbackgroundの緩和は次に説明する擬似臨界現象の構造相転移とかかわりがある。



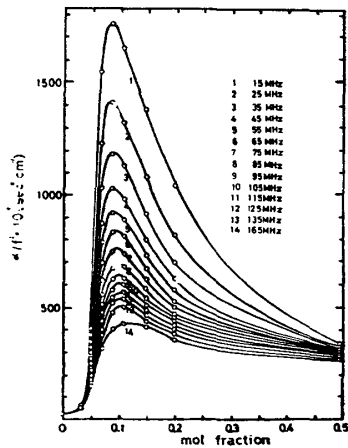
第 4 図



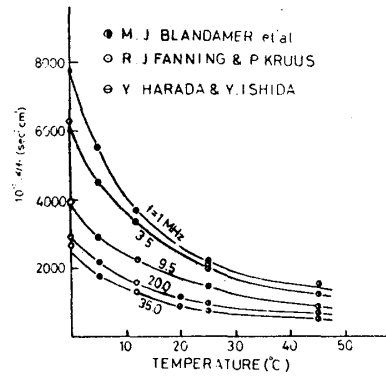
第 5 図

§ 3. 擬似臨界現象と構造相転移^{4),5)}

アルコール水溶液の音波緩和現象の統一的理解に役立つ概念として、我々は臨界現象と構造相転移にかかわりのある事実を実験例をとおして証明してきた^{4),5)} 一般の、aliphatic なアルコール $C_n H_{2n+1} OH$ で n をふやすと $n=4$ で臨界状態になる。 $n=4$ の場合 3 つの異性体 (1-Butanol, 2-Butanol, 3-Butanol) が存在して t-BuOH のみ見かけ上臨界溶液にならない。t-BuOH は第11図に示した hypercritical point 以上の濃度では一相になるので、いわゆる擬似臨界溶液に相当し、また熱力学的条件も LCST

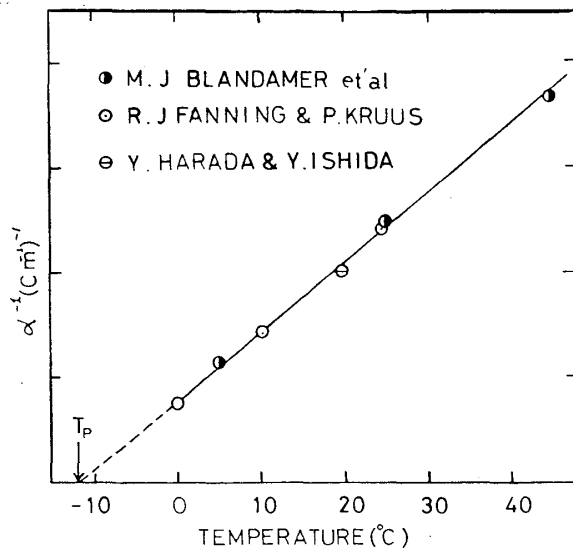


第 6 図

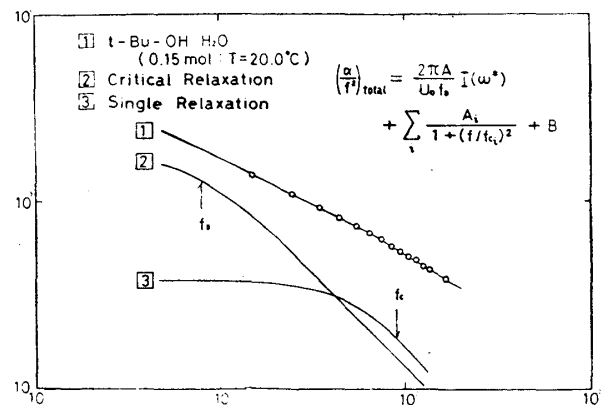


第 7 図

系に近い条件をみたしている。t-BuOH 水溶液の超音波吸収の濃度依存性を第 6 図に、またデータ解析には客観性を得るために Blandamer et al.,⁷⁾ Fanining et al.⁸⁾ のデータを用いた。第 7 図は、その温度依存性でこれらのデータを用いて吸収 α の逆数を温度に対してプロットすると第 8 図の様に直線になる事実を見出し、これより、 T_p (pseudo-critical point) と定めた。緩和スペクトルの解析には、二成分臨界溶液のモー



第 8 図



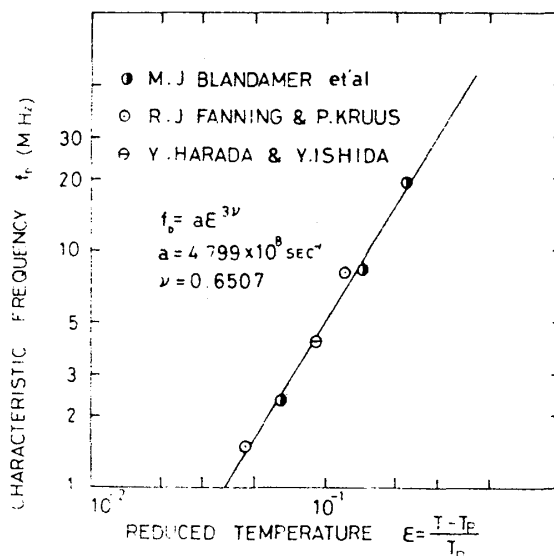
第 9 図

ド結合理論を singular term として、
また background の緩和は構造相転移として解析した結果を第 9 図に示した。また、この解析結果は、臨界溶液の場合と同じく、dynamical scaling law を満たし、その臨界指数は $\nu \approx 0.65$ になった。第 10 図にその結果を示した。

§ 4. 結 言

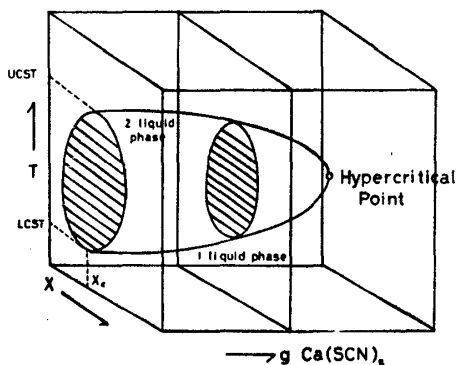
水溶液の相分離と臨界現象は LCST 系では、水溶液特有の超音波吸収の臨界発散があり、その緩和現象

も Universal な臨界緩和の外に Nonuniversal な緩和があらわれる。温度依存性に関しては見かけ上臨界領域が非常に狭い場合と、逆に臨界領域が広い場合がしばしばある。擬



第 10 図

似臨界溶液の場合は超臨界点と類似の broad な臨界領域があり Freezing point 以下に T_p が存在し、見かけ上、液晶 like に考えて二次に非常に近い一次の相転移と考えられる。また、擬似臨界溶液の background の緩和は構造相転移として理解できる。擬似臨界溶液の場合も dynamical scaling law を満たし、臨界溶液の臨界指数と一致する。



第 11 図

参 考 文 献

- 1) K. Kawasaki : Phys. Rev. A, L., (1970) 1750.
- 2) G. D'Arrigo, L. Mistura and P. Tartaglia : Phys. Rev. A, 1, (1970) 286.

- 3) G. D'Arrigo, L. Mistura and P. Tartaglia Phys. Rev. A, 3, (1971) 1718.
- 4) Y. Harada and Y. Ishida : 19th ompa Bussei symposium, 20th (Nov. 1974), 21th (Nov. 1976).
- 5) 原田義文 : 物性研究 第 25 巻第 3 号 (1975) 167.
- 6) E. Gulari, et'al : J. Chem. Phys. 36, (1972) 6169.
- 7) M. J. Blandamer, et'al : Trans. Fara. Soc. 64, (1968) 2691.
- 8) R. J. Fanning and P. Kruus, : Can. J. Chem., (13), (1970) 2052.