

大林康二・吹野陽一・渡部三雄

次に、スペクトルの半値幅を臨界等積線に沿って測定し、その結果を第3図に示す。実線は、 $x_3 = 0.999$  に対する解析曲線であり、純粋  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  と実験誤差内で一致する臨界指数が得られた。しかし、 $x_3 = 0.95$ ,  $0.79$  の場合は、散乱光強度の結果と同様に、臨界点近傍でこの曲線からそれることがわかった。

このように、 $x_3$  が  $0.5$  に近づくとつれ転移が鈍化することがわかった。もし、臨界密度の実験的決定の誤差が大きいとき、見かけ上このような結果が得られる。そこで、光散乱とは独立な光学的方法で試料容器の密度勾配を測定した。その結果、臨界密度の誤差は無視できる程小さいことが確認された。次に、臨界温度については、熱平衡緩和時間が急変する温度と、最大散乱光強度を与える温度が一致することから、誤差が小さいことが確認された。よって、観測された転移の鈍化は、混合系に特有の現象と思われる。この点について、更に実験的に検討を続けている。

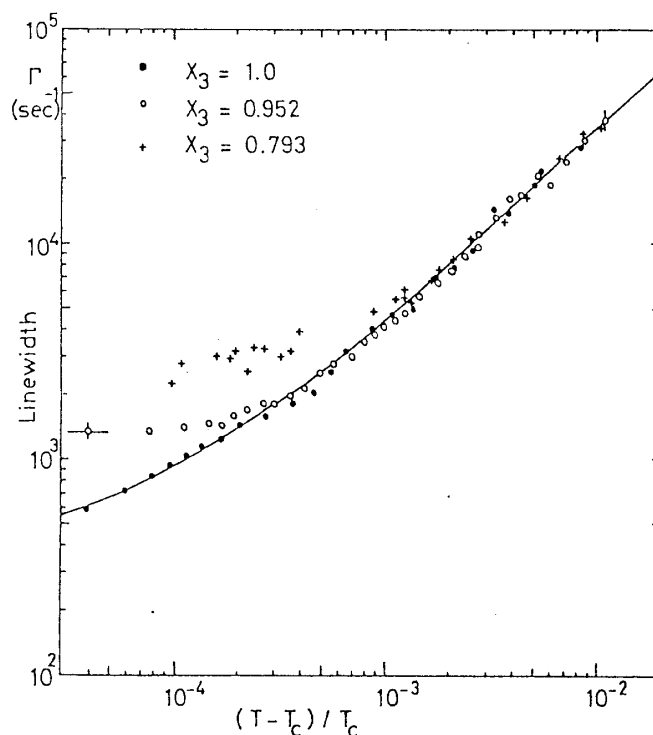


Fig. 3 Rayleigh linewidth  
 $T > T_c$  Critical isochore  
 $\theta = 25.3^\circ$

## 臨 界 多 重 散 乱

広島大・総合科学部 大林康二・吹野陽一・渡部三雄

臨界光散乱は、静的ならびに動的臨界現象を研究するための有力な実験方法である。近年の実験技術の向上によって、極めて高精度の測定が可能となったが、2つの重要な問題が未解決である。その1つは、臨界指数  $\eta$  の決定である。この指数は、古典的なOrnstein-Zernicke型の相関関数からのずれを示すものであるが、高精度の測定にもかかわらず、決定的な実験がなされていない。もう1つは、動的臨界現象における、Kawasakiの理論とFerrellの理論との差の検証である。

詳細な測定の結果、現実の臨界溶液においては、臨界多重散乱がおきていて、理論は1次散乱について適用しうるものであるので、臨界多重散乱を計算する方法を知らなければ、実験と理論との比較ができないことが分った。臨界多重散乱については、従来の研究では、2次散乱までの計算方法についての理論は出されているが、3次散乱以上の高次散乱については、計算方法が求まっていなかった。我々の臨界2成分溶液（2-6ルチジン-水系）についての光散乱の結果は、2次散乱まで考慮したのでは、実験結果が説明できないことが分った。このように、臨界光散乱においては、多重散乱の効果が重要であるが、精密な測定を要する現象について、従来の多重散乱を考慮しない解析では、実験者によって結果が異なるように見え、結論が得られていないのである。

そこで、我々は、任意の次数の多重散乱の強度を、サンプル・セルの構造等現実の実験条件を考慮して計算する理論式を導いた。その結果によると、 $n$ 次散乱の強度は、

$$\Delta w h \Omega_s I_0 e^{-2\tau r_0} \int_{-r_0}^{r_0} dY_0 e^{-\tau Y_0} \left( \prod_{i=1}^n \int_{V_s} d\mathbf{r}_i \frac{I(\theta_i, \varphi_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|^2} e^{-\tau |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|} \right) \times \delta(Y_n) \delta(Z_n) \quad (1)$$

である。ここで、 $\Delta w$ ；散乱体積巾、 $h$ ；サンプル高、 $\Omega_s$ ；観測立体角、 $\tau$ ；turbidity、 $r_0$ ；サンプル半径である。積分は、サンプル体積について行なう。 $I(\theta_i, \varphi_i)$ は、散乱角 $\theta_i$ 、偏光角 $\varphi_i$ のときの散乱式である。

turbidity（混濁度）の測定は、多重散乱の影響をうけないので、散乱効率をこの測定から求めることができる。図1に、我々の測定した、2-6ルチジン-水系の turbidity の測定結

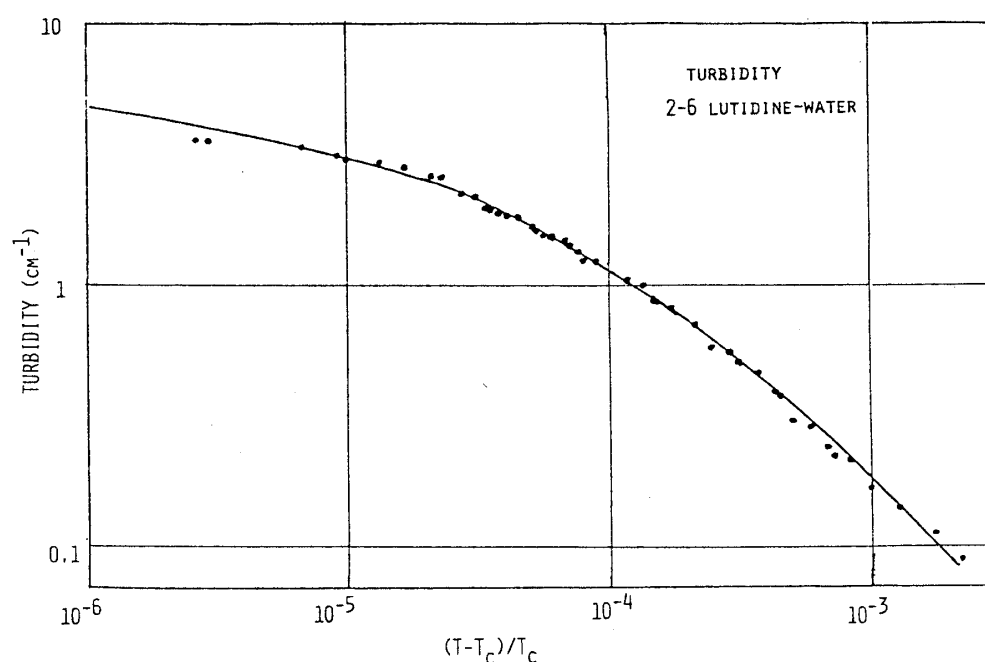


図1

大林康二・吹野陽一・渡部三雄

果を, Puglielli and Ford の式に best fit した結果を示す。この結果から散乱効率を求め, 多重散乱を(1)式を用いて計算し, 実験と比較した結果を図2に示す。この図で, 点線は, turbidity を考慮しない1次散乱, Sで示した破線は turbidity を考慮した1次散乱, Dは2次散乱, Tは3次散乱(○印が計算値で破線はそれを滑らかに結んだもの)のそれぞれ計算結果を示す。黒丸は実験値で, 3次散乱まで加えた結果が, 実験とよくあっている。このように, 高精度の実験を行なおうとすれば, 2次以上の散乱が影響することを考えておかなければならないことが分った。

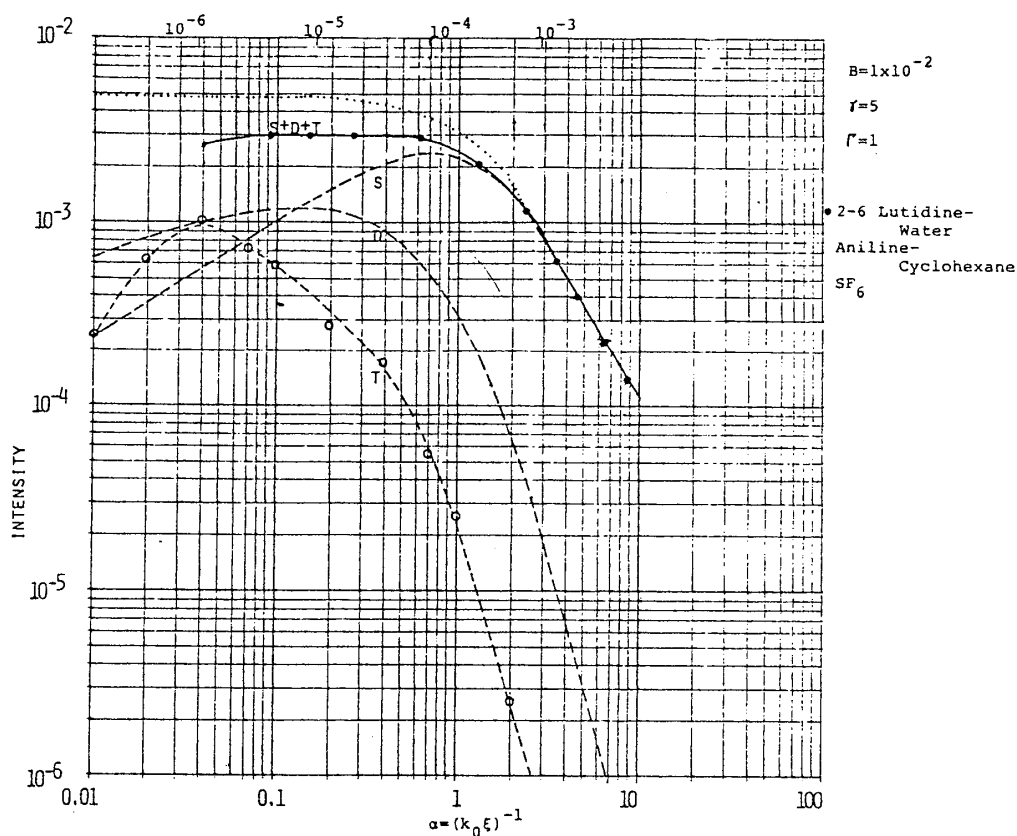


図2

従来, 臨界光散乱の行なわれた多くの物質について同様の計算を行うと, やはり多重散乱の効果が大きく, 従来の解析は不充分であることが分った。