光散乱講義ノート

奈良女子大学名誉教授 榮永 義之



平成 21 年 5 月 23 日

このテキストは京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻ならびに奈良 女子大学大学院人間文化研究科化学専攻での講義録に基いている。受講し ている院生が講義中に次々と病的な眠りに陥っていったことを思い出しま す。この内容は眠り薬に最適なようです。筆者は高分子溶液の研究で盛ん に用いられている光散乱法がきちんとした理論的基礎を持つものであるこ とを示したかったに過ぎませんが。

目 次

1章	電磁気学と光散乱 1
1.1	Maxwell 方程式
1.2	2 振動双極子による電場 2
1.3	Rayleigh 比
1.4	A ベクトル公式 15
1.I	3 電子の運動と散乱16
1.0	C Maxwell の波動方程式 17
2章	揺らぎの理論 23
2.1	一一般論
2.2	2 成分系 32
2.3	5 準 2 成分系 35
2.4	□ 混合溶媒系
2.5	· 濃厚系
3章	分布函数理論 55
3.1	- 一般論
3.2	2 分子内干渉因子 61
3.3	準 2 成分系 (分子量分布の影響)
3.4	- 光学異方性
3.4	A McMillan-Mayer 理論
3.1	3 浸透圧
4章	静的光散乱の実験例 93
4.1	光散乱光度計
4.2	・ 化学ポテンシャルの決定
4.3	高分子鎖の特性決定 101
5章	動的光散乱 109
5.1	相関函数
5.2	· 動的構造因子

5.3	多成分系
5.4	動的光散乱の実験例120
5.A	相互拡散係数
$5.\mathrm{B}$	f 因子について12
6章	Miscellanea 135
6.1	オリゴマー溶液の光散乱13
6.2	ミセル溶液の光散乱
63	演習問題 15 ⁻

1章 電磁気学と光散乱

光は電磁波であり、その取り扱いは Maxwell の理論を基礎とする。1

1.1 Maxwell 方程式

出発点は以下の Maxwell 方程式である。

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{\tilde{c}} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{\tilde{c}} \mathbf{j}$$
 (1.1)

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{\tilde{c}} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \tag{1.2}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\tilde{\rho} \tag{1.3}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{1.4}$$

ここで、H は磁気ベクトル、E は電気ベクトル、D は電気変位、B は磁気 誘導、j は電流密度、 $\tilde{\rho}$ は電荷密度、 \tilde{c} は真空中における光速である。D,B,j に対する物質方程式が

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \tag{1.5}$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \tag{1.6}$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \tag{1.7}$$

のように表される。ここで、 ϵ は誘電率、 μ は透磁率、 σ は電導度である。 誘電体の場合 $\mu = 1$ 、 $\sigma = 0$ である。



図 1.1 誘起双極子と座標系

1.2 振動双極子による電場

誘起振動双極子による電場を求めてみよう。原点近傍の点電荷をq、その位置を \mathbf{r}' とすると、双極子能率 P は

$$\mathbf{P} = q\mathbf{r}' \tag{1.8}$$

と書ける。

以下、位置 R の点 A でのこの双極子による場を求める。媒体の誘電率 を ϵ とする。 R \gg r' より、 R \simeq r (r は位置 r' と点 A を結ぶベクトル) である。この場合、電流密度 j と分極電荷 $\tilde{\rho}$ は

$$\mathbf{j} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \tag{1.9}$$

$$\tilde{\rho} = -\bigtriangledown \cdot \mathbf{P} \tag{1.10}$$

となる。式 (1.5)から (1.10)を式 (1.1)から (1.4)に代入すると以下の式が得られる。

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{E}} = \frac{4\pi}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{P}}$$
(1.11)

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{H}} = 0 \tag{1.12}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \nabla \cdot \mathbf{P} \tag{1.13}$$

1.2 振動双極子による電場

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \tag{1.14}$$

ただし, $\cdot = \partial/\partial t$ は時間微分を表す。

いま、ベクトルポテンシャル A を導入して

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \tag{1.15}$$

とおくと,式(1.14)は常に成立する.式(1.12)より、

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{1}{\tilde{c}}\dot{\mathbf{A}}\right) = 0 \tag{1.16}$$

である。したがって,スカラーポテンシャル ϕ を用いて

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{\tilde{c}}\dot{\mathbf{A}} - \nabla\phi \tag{1.17}$$

とおくと、式 (1.12) は自動的に成立する。 残っている式 (1.11) と (1.13) より、

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \ddot{\mathbf{A}} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\phi}) = -\frac{4\pi}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{P}}$$
(1.18)

$$\nabla^2 \phi - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \ddot{\phi} + \frac{1}{\tilde{c}} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\phi}) = \frac{4\pi}{\epsilon} \nabla \cdot \mathbf{P}$$
(1.19)

と書ける。これらの式を用いて式(1.11)-(1.14)から H, E を求めるのは, Lorentz 条件

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \dot{\phi} = 0 \tag{1.20}$$

を満たす $\mathbf{A} \ge \phi$ を

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \ddot{\mathbf{A}} = -\frac{4\pi}{\tilde{c}} \dot{\mathbf{P}}$$
(1.21)

$$\nabla^2 \phi - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \ddot{\phi} = \frac{4\pi}{\epsilon} \nabla \cdot \mathbf{P}$$
(1.22)

から求めることに帰着する.

ここで,

$$\mathbf{A} \equiv \frac{1}{\tilde{c}} \dot{\Pi} \tag{1.23}$$

$$\phi \equiv -\frac{1}{\epsilon} \nabla \cdot \Pi \tag{1.24}$$

で定義する Hertz ベクトル II を用いると, Lorentz 条件 (1.20) が成立する。式 (1.21) と (1.22) は共に

$$\nabla^2 \Pi - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \ddot{\Pi} = -4\pi \mathbf{P} \tag{1.25}$$

となる。この式の解は

.

$$\Pi = \frac{P(t - r/\tilde{c}')}{r}\mathbf{e} \tag{1.26}$$

で与えられる。ここで、e は *P* の方向の単位ベクトルである。

Hertz ベクトル (1.26 は以下のようにして求められる。いま、Pを

$$\mathbf{P} \equiv P(t)\delta(\mathbf{r})\mathbf{e} \tag{1.27}$$

とする。 Π の \mathbf{e}_x 成分を $\psi(\mathbf{r},t)$ とおくと、式 (1.25) より

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) - \frac{\epsilon}{\tilde{c}^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\mathbf{r}, t) = -4\pi P(t)\delta(\mathbf{r})$$
(1.28)

が得られる。Fourier 変換

$$\psi(\mathbf{r},\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{r},t) \exp(-i\omega t) dt \qquad (1.29)$$

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) \exp(-i\omega t) dt \qquad (1.30)$$

を用いて式 (1.28) を

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, \omega) + k^2 \psi(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi P(\omega)\delta(\mathbf{r})$$
(1.31)

と変換する。ここで、

$$k^2 \equiv \epsilon \omega^2 / \tilde{c}^2 \tag{1.32}$$

である。

 ψ は原点のまわりで球対称であるとすると式 (1.31) は

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(r\psi) + k^2\psi = -4\pi P(\omega)\delta(\mathbf{r})$$
(1.33)

と書ける。 $r \neq 0$ では右辺は 0 である。したがって、 $r\psi = Af(r)$ とおき、 f(r)を求めると、 $f(r) = \exp(-ikr)$ となる。ここから

$$\psi = A \frac{\exp(-ikr)}{r} \tag{1.34}$$

と表される。A は原点で ψ が式 (1.33) を満たすように決定する。原点に ある半径 Δr の微小球について式 (1.31 を積分する。

$$\begin{split} \int_{V} \nabla^{2} \psi(r) dv + k^{2} \int_{0}^{\Delta r} \psi 4\pi r^{2} dr &= -4\pi P(\omega) \int_{0}^{\Delta r} \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_{S} \frac{\partial \psi}{\partial r} dS + 4\pi k^{2} \int_{0}^{\Delta r} \psi r^{2} dr \\ &= -4\pi A (ik\Delta r + 1) \mathrm{e}^{-ik\Delta r} \\ &+ \frac{4\pi A k^{2}}{ik} \left[\frac{1}{ik} - (\Delta r + \frac{1}{ik}) \mathrm{e}^{-ik\Delta r} \right] \end{split}$$

ただし,

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{A}{r^2}(ikr+1)\mathrm{e}^{-ikr}$$

を使用した。 $\Delta r \rightarrow 0$ の極限をとると,

$$-4\pi A = -4\pi P(\omega)$$

ゆえに、 $A = P(\omega)$ である。結果として、

$$\psi(\mathbf{r},\omega) = P(\omega) \frac{\exp(-ikr)}{r}$$
(1.35)

となる。Fourier 逆変換

$$\psi(r,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega) \frac{\exp(-ikr)}{r} \exp(i\omega t) d\omega$$
$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega) \frac{\exp[i\omega(t-r/\tilde{c}')]}{r} d\omega \qquad (1.36)$$

より、

$$\psi(r,t) = P(t-r/\tilde{c}')/r \tag{1.37}$$

が得られる。 $\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ 成分についても \mathbf{e}_x 成分と同様であり、それら3方向の式を纏めると式 (1.26) となる。

式 (1.26) を

$$\Pi = \frac{\{P\}}{r} \mathbf{e} \qquad \text{or} \qquad \Pi = \frac{\{\mathbf{P}\}}{r} \tag{1.38}$$

と書くことにする. ただし, \tilde{c}' は誘電率 ϵ の媒体中での光速とする。媒体の屈折率を \tilde{n} とすると

$$\tilde{c}' = \tilde{c}/\tilde{n}, \quad \epsilon = \tilde{n}^2$$
 (1.39)

である。式 (1.15)、(1.17)、(1.23) と (1.24) より、

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\tilde{c}} \nabla \times \dot{\Pi} \tag{1.40}$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \nabla \times \nabla \times \Pi - \frac{4\pi}{\epsilon} \mathbf{P}$$
(1.41)

となる。原点近傍以外 $(r \neq 0)$ では、 $\mathbf{P} = 0$ であるから、

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \nabla (\nabla \cdot \Pi) - \frac{1}{\tilde{c}^2} \ddot{\Pi}$$
(1.42)

である。式 (1.26) を式 (1.40) と (1.42) に代入して、具体的に計算すると、

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\ddot{\mathbf{P}}\})}{\tilde{c}'^2 r^3} + \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\dot{\mathbf{P}}\} + 2\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \{\dot{\mathbf{P}}\})}{\tilde{c}' r^4} + \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\mathbf{P}\}) + 2\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \{\mathbf{P}\})}{r^5} \right]$$
(1.43)

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{\tilde{c}} \left(\frac{\mathbf{r} \times \{\dot{\mathbf{P}}\}}{\tilde{c}' r^2} + \frac{\mathbf{r} \times \{\dot{\mathbf{P}}\}}{r^3} \right)$$
(1.44)

となる。 $r \gg \lambda$ (λ : 波長) のとき

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \{\ddot{\mathbf{P}}\})}{\tilde{c}^{\prime 2} r^3}$$
(1.45)

$$\mathbf{H} = -\frac{\mathbf{r} \times \{\ddot{\mathbf{P}}\}}{\tilde{c}\tilde{c}'r^2} \tag{1.46}$$



図 1.2 ベクトル r

である。

.

式(1.45)と(1.46)の計算は以下のとおり。

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z, \quad r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

P は次式で表されるので

$$P = \text{const.e}^{i\omega t}$$

$$\dot{P} = i\omega P, \quad \ddot{P} = i\omega \dot{P}, \quad \omega = 2\pi \tilde{c}'/\lambda$$

であり、

$$\frac{\tilde{c}'}{r} \left| \frac{P}{\dot{P}} \right| = \frac{\tilde{c}'}{r} \left| \frac{\dot{P}}{\ddot{P}} \right| = \frac{\lambda}{2\pi r} \ll 1$$

である。したがって、

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\tilde{c}} \left(\frac{\{\dot{P}\}}{r^3} + \frac{\{\ddot{P}\}}{\tilde{c}'r^2} \right) (\mathbf{e} \times \mathbf{r})$$



図 1.3 散乱光の電磁場

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon} \bigg(\frac{3\{P\}}{r^5} + \frac{3\{\dot{P}\}}{\tilde{c}'r^4} + \frac{\{\ddot{P}\}}{\tilde{c}'^2r^3} \bigg) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - \frac{1}{\epsilon} \bigg(\frac{\{P\}}{r^3} + \frac{\{\dot{P}\}}{\tilde{c}'r^2} + \frac{\{\ddot{P}\}}{\tilde{c}'^2r} \bigg) \mathbf{e} \bigg) \mathbf{e} \bigg(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \bigg) \mathbf{e} \bigg(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \bigg) \mathbf{e} \bigg) \mathbf{e} \bigg(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \bigg) \mathbf{e} \bigg(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \bigg) \mathbf{e} \bigg(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \bigg) \mathbf{e} \bigg) \mathbf{e} \bigg(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \bigg) \mathbf{$$

となる。

1.3 Rayleigh比

次に以上の結果から、Rayleigh 比 R_{θ} を求める。

P を x 方向にとり、**r** 方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_r 、x 方向と **r** 方向のなす 角を θ_x とすると

$$\mathbf{r} = r\mathbf{e}_r \tag{1.47}$$

$$\mathbf{e} = \cos\theta_x \mathbf{e}_r - \sin\theta_x \mathbf{e}_{\theta_x} \tag{1.48}$$

である。したがって、式 (1.45) より

$$\mathbf{E} = \frac{\{\vec{P}\}\sin\theta_x}{\epsilon \tilde{c}'^2 r} \mathbf{e}_{\theta_x} \equiv E_{\theta_x} \mathbf{e}_{\theta_x}$$
(1.49)

$$E_{\theta_x} = \frac{\{\vec{P}\}\sin\theta_x}{\tilde{c}^2 r} \tag{1.50}$$

が得られる。また、式 (1.46) より

$$\mathbf{H} = \frac{\{\ddot{P}\}\sin\theta_x}{\tilde{c}\tilde{c}'r}\mathbf{e}_{\phi} \equiv H_{\phi}\mathbf{e}_{\phi}$$
(1.51)

$$H_{\phi} = \frac{\{\ddot{P}\}\sin\theta_x}{\tilde{c}\tilde{c}'r} = \tilde{n}E_{\theta_x} \tag{1.52}$$

となる。

r方向に単位面積を通過するエネルギーを表す Poynting ベクトルSは

$$\mathbf{S} \equiv \frac{\tilde{c}}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \tag{1.53}$$

で定義され、

$$\mathbf{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} E_{\theta_x}^2 \mathbf{e}_r = \frac{\tilde{n}\{\ddot{P}\}^2 \sin^2\theta_x}{4\pi\tilde{c}^3 r^2} \mathbf{e}_r \tag{1.54}$$

と計算できる。時間平均をとると

$$\bar{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} \overline{E_{\theta_x}}^2 \equiv \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{8\pi} I \tag{1.55}$$

となる。この式は強度 I の定義を与える。

Sの時間平均は

.

$$\overline{\mathbf{S}} = \frac{\tilde{c}}{4\pi} \overline{\mathbf{E}(t) \times \mathbf{H}(t)}$$

である。この式で

$$\overline{\mathbf{E}(t) \times \mathbf{H}(t)} = \overline{Re(\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}) \times Re(\mathbf{H}_0 e^{i\omega t})}$$
$$= \frac{1}{4} \overline{(\mathbf{E}_0 e^{i\omega t} + \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}) \times (\mathbf{H}_0 e^{i\omega t} + \mathbf{H}_0 e^{-i\omega t})}$$
$$= \frac{1}{2} (\mathbf{E}_0 \times \mathbf{H}_0)$$

である。ただし、Sの実数部分が実際の場を表す。したがって、

$$|\mathbf{S}| = \frac{\tilde{n}\omega^4}{4\pi\tilde{c}^3} \frac{\alpha^2 E_0^{0\ 2}}{r^2} \sin^2\theta_x \cos^2[\omega(t-r/\tilde{c})-\alpha]$$

となり、時間平均は

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} (1 + \cos 2\varphi) d\varphi = \frac{1}{2}$$

より

$$\overline{S} = \frac{\tilde{n}\omega^4}{8\pi\tilde{c}^3} \frac{\alpha^2 E_0^{0\ 2}}{r^2} \mathrm{sin}^2 \theta_x$$

となる。

$$I = 2\overline{E_{\theta_x}^2}, \ E_{\theta_x} = E_{0\theta_x} \exp(i\omega t)$$
と書けるとき、

$$E_{\theta_x}^2 = E_{0\theta_x}^2 \cos^2(\omega t - \alpha), \qquad \overline{\cos^2(\omega t - \alpha)} = 1/2$$

より

$$I = E_{0\theta_x}^{\ 2} \tag{1.56}$$

である。

入射光がx方向のみの電気ベクトルを持つ平面偏光のとき、 $\mathbf{E}^0 = \mathbf{E}_0^0 \times \exp(i\omega t)$ (z方向) とすると

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0^{\ 0} \exp(i\omega t) \tag{1.57}$$

と書ける。ここで、 α はスカラー分極率とする。式 (1.50) より

$$E_{\theta_x} = -\frac{\sin\theta_x}{\tilde{c}^2 r} \omega^2 \alpha E_0^0 \exp[i\omega(t - r/\tilde{c}')]$$
(1.58)

である。したがって、式 (1.56) より

$$I = \alpha^2 (E_0^{\ 0})^2 \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2}$$
(1.59)

が得られる。この式は、入射光強度 $I_0 = (E_0^{\ 0})^2$ より

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} \tag{1.60}$$

と書ける。



図 1.4 散乱角 θ

入射光が自然光 (非偏光)の場合、入射光の方向を z軸とすると、 \mathbf{E}^0 、 **P** は x軸と y軸の成分を持つ。この場合、

$$\mathbf{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} (E_{\theta_x}^2 + E_{\theta_y}^2) \mathbf{e}_r \tag{1.61}$$

であり、

.

$$\bar{S} = \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{4\pi} (\overline{E_{\theta_x}^2} + \overline{E_{\theta_y}^2}) \equiv \frac{\tilde{n}\tilde{c}}{8\pi} I$$
(1.62)

となる。したがって、

$$I = 2(\overline{E_{\theta_x}}^2 + \overline{E_{\theta_y}}^2) = (E_{0\theta_x}^2 + E_{0\theta_y}^2)$$
(1.63)

となる。 $I_0 = 2(E_0^{\ 0})^2$ より

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} (\sin^2 \theta_x + \sin^2 \theta_y) = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \theta)$$
(1.64)

を得ることができる。ここで、 θ は r と z 軸 (入射光方向)のなす角で、散 乱角と呼ばれる。

式(1.64)の第2の式は以下の計算による。

$$x^2 + z^2 = \sin^2 \theta_x$$

$$y^2 + z^2 = \sin^2 \theta_y$$
$$x^2 + y^2 + z^2 = 1$$

$$z = \cos \theta$$

$$\sin^2\theta_x + \sin^2\theta_y = 1 + \cos^2\theta$$

.

散乱体積 V 中に N 個の独立で等価な等方散乱体があるとすると

$$\frac{I}{I^0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} N(1 + \cos^2 \theta)$$
(1.65)

である。ここで、Rayleigh 比 R_{θ} を

$$R_{\theta} \equiv \frac{I}{VI_0} \frac{r^2}{1 + \cos^2\theta} \tag{1.66}$$

と定義する。したがって、

$$R_{\theta} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \frac{N}{V} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \rho \tag{1.67}$$

と表される。 $\rho \equiv N/V$ は散乱体の数密度である。 溶液の場合, α は過剰分極率で

$$\epsilon - \epsilon_0 = 4\pi\rho\alpha \tag{1.68}$$

と書ける. ϵ, ϵ_0 はそれぞれ溶液,溶媒の誘電率である。 稀薄溶液では,

$$\alpha = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \tag{1.69}$$

である。 $\epsilon = \tilde{n}^2$ を用いると

$$\alpha = \frac{M}{2\pi N_{\rm A}} \tilde{n}_0 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0 \tag{1.70}$$

となる。

.

単位体積当たり N 個の双極子 (p) が存在しているとする。

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad \mathbf{P} = N\mathbf{p}$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$$

より

$$\mathbf{E} = \frac{4\pi N \mathbf{P}}{\epsilon - 1}$$

である。

分子の分極率を α とすると分子 1 個を囲む内部電場 \mathbf{E}' は $\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}N\mathbf{P}, \quad \mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}'$

で、

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha \mathbf{E}}{1 - (4\pi/3)N\alpha} = \frac{4\pi N\alpha}{(\epsilon - 1)[1 - (4\pi/3)N\alpha]}\mathbf{P}$$

である。ゆえに

$$\epsilon = \frac{1 + (8\pi/3)N\alpha}{1 - (4\pi/3)N\alpha}$$

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

となる。 $\epsilon = \tilde{n}^2$ より

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2}$$

この式は Lorentz-Lorenz の式である。

1つ上の式から

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}\rho\alpha$$

ただし, $N \rightarrow \rho$ とする。両辺を ρ で微分すると (このとき, $\epsilon \rightarrow 1$),

$$\begin{split} \frac{4\pi}{3}\alpha &= \left[\frac{3}{(\epsilon+2)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)\right]_{\rho=0(\epsilon=1)} \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_0 \end{split}$$

が得られる。よって,

$$\alpha = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_0$$

となる。

.

式(1.67)と(1.70)より

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{\tilde{n}_0^2}{N_{\rm A}} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0^2 Mc \tag{1.71}$$

が得られる。この式は

$$R_{\theta} = KMc \tag{1.72}$$

$$K \equiv \frac{2\pi^2 \tilde{n}_0^2}{N_{\rm A} \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0^2 \tag{1.73}$$

と表すことができる。 K は光学定数と呼ばれる。

1.A ベクトル公式

ベクトルに関する式を以下に纏める。

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$$
(1.A.1)

$$\nabla \times \nabla \phi = 0 \tag{1.A.2}$$

$$\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{A} = 0 \tag{1.A.3}$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{A} - \nabla^2 \mathbf{A}$$
(1.A.4)

$$\int_{V} \nabla \cdot \mathbf{A} dv = \int_{S} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S}$$
(1.A.5)

デカルト座標系

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$
 (1.A.6)

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{e}_x \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) + \mathbf{e}_y \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) + \mathbf{e}_z \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right)$$
(1.A.7)
$$\nabla \phi = \mathbf{e}_x \frac{\partial \phi}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial \phi}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial \phi}{\partial z}$$
(1.A.8)

極座標系

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (A_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} \qquad (1.A.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mathbf{e}_r}{r \sin\theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} (A_{\varphi} \sin\theta) - \frac{\partial A_{\theta}}{\partial \varphi} \right] + \frac{\mathbf{e}_{\theta}}{r} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial A_r}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial r} (rA_{\varphi}) \right] + \frac{\mathbf{e}_{\varphi}}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (rA_{\theta}) - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right]$$
(1.A.10)

$$\nabla \phi = \mathbf{e}_r \frac{\partial \phi}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \phi}{\partial \varphi}$$
(1.A.11)

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} \quad (1.A.12)$$

1.B 電子の運動と散乱

電荷 e, 質量 m の電子に電場 $\mathbf{E}^0 = \mathbf{E}_0^0 \exp(i\omega t)$ が働いて,電子が調和振動しているものとする.

$$m\ddot{\mathbf{r}} + f\mathbf{r} = e\mathbf{E}^0 \tag{1.B.1}$$

ここで、 ƒ は平衡点(核)と電子の間の力である。この式の解は

$$\mathbf{r} = \frac{e}{m} \frac{\mathbf{E}^0}{\omega^2 - \omega_0^2}, \qquad \omega_0 = (f/m)^{1/2}$$
 (1.B.2)

したがって、双極子能率 P は

$$\mathbf{P} = e\mathbf{r} = \frac{e^2}{m} \frac{\mathbf{E}^0}{\omega^2 - \omega_0^2} \tag{1.B.3}$$

と書ける。

$$\ddot{\mathbf{P}} = \frac{e^2}{m} \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \mathbf{E}^0$$

$$\{\ddot{\mathbf{P}}\} = \frac{e^2}{m} \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} |\mathbf{E}_0^0| \mathrm{e}^{i\omega(t - r/\tilde{c}')}$$

であり、式 (1.54) より Poynting ベクトル S は

$$\mathbf{S} = \frac{\tilde{n}\sin^2\theta_x}{4\pi\tilde{c}^3 r^2} \frac{e^4}{m^2} \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} |\mathbf{E}_0^0|^2 |\exp[i\omega(t - r/\tilde{c}')]|^2 \mathbf{e}_r$$
(1.B.4)

となり、時間平均をとると

$$\bar{S} = \frac{a_0^2}{8\pi} \tilde{c} |\mathbf{E}_0^0|^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2}$$
(1.B.5)

となる。ただし、

$$a_0 \equiv \frac{e^2}{\tilde{c}^2 m} \tag{1.B.6}$$

である。したがって、 $I_0=|\mathbf{E}_0^{~0}|^2$ より

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a_0^2 \omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2}$$
(1.B.7)

が得られる。

この式より、 $\omega_0 \gg \omega$ のとき

$$I/I_0 \propto \lambda^{-4}$$
 Rayleigh Scattering (1.B.8)

また、 $\omega_0 \ll \omega$ のとき

 $I/I_0 \propto \lambda^0$ Thomson Scattering (1.B.9)

となる。前者は光散乱に、後者は小角 X 線散乱に対応する。

1.C Maxwellの波動方程式

電荷も電流も存在しない空間の場合、 $\tilde{\rho} = 0$ 、 $\mathbf{j} = 0$ であり、Maxwell方程式は

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0$$
 (1.C.1)

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\mu}{\tilde{c}} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = 0$$
 (1.C.2)

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \tag{1.C.3}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \tag{1.C.4}$$

と書ける。式 (1.C.1) を時間 t で微分すると

$$\frac{\partial \bigtriangledown \times \mathbf{H}}{\partial t} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \qquad (1.C.5)$$

が得られる。また、式 (1.C.2) より、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\mu}{\tilde{c}} \nabla \times \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = 0$$
 (1.C.6)

となる。これら 2 つの式から、 $\partial \bigtriangledown \times \mathbf{H} / \partial t$ を消去すると、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\epsilon \mu}{\tilde{c}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0$$
 (1.C.7)

が得られる。 左辺第1項は

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{E} - \nabla^2 \mathbf{E}$$
(1.C.8)

である。式 (1.C.3) よりこの式の右辺第1項は0であるので、式 (1.C.7) は

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon \mu}{\tilde{c}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0$$
 (1.C.9)

と表される。

式 (1.C.2) を時間 t で微分すると、

$$\frac{\partial \nabla \times \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\mu}{\tilde{c}} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 \qquad (1.C.10)$$

となる。また、式 (1.C.1) より、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\epsilon}{\tilde{c}} \nabla \times \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \qquad (1.C.11)$$

となる。これら 2 つの式から、 $\partial \bigtriangledown \times \mathbf{E}/\partial t$ を消去すると、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} + \frac{\epsilon \mu}{\tilde{c}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0$$
 (1.C.12)

が得られる。上と同様にして、この式は

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \frac{\epsilon \mu}{\tilde{c}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0$$
 (1.C.13)

と表すことができる。式 (1.C.9) と式 (1.C.13) は Maxwell の波動方程式 である。

これらの式は

$$\tilde{v} = \frac{\tilde{c}}{(\epsilon\mu)^{1/2}} \tag{1.C.14}$$

で与えられる速度 \tilde{v} で伝播する電磁波の存在を予言する。媒体の(絶対) 屈折率 \tilde{n} は

$$\tilde{n} \equiv \frac{c}{\tilde{v}} \tag{1.C.15}$$

で定義される。これら2つの式から

$$\tilde{n} = (\epsilon \mu)^{1/2} \tag{1.C.16}$$

であることが分かる。通常の物質 (非磁性体)の場合、 $\mu = 1$ であり、 $\tilde{n}^2 = \epsilon$ となる。

いま、電磁場の時間変化が単一の角周波数 ω を持つ正弦波振動である とき、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r})\mathrm{e}^{i\omega t} \tag{1.C.17}$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{i\omega t} \tag{1.C.18}$$

と書くことができ、式 (1.C.9)、 (1.C.13) は

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2 \epsilon \mu}{\tilde{c}^2} \mathbf{E} = 0$$
 (1.C.19)

$$\nabla^2 \mathbf{H} + \frac{\omega^2 \epsilon \mu}{\tilde{c}^2} \mathbf{H} = 0$$
 (1.C.20)

と表される。これらの式は Helmholtz 方程式と呼ばれる。この正弦波の真空中における波長を λ とすると、 $\omega^2\epsilon\mu/\tilde{c}^2=(2\pi\tilde{n}/\lambda)^2$ である。

式 (1.C.19) と (1.C.20) の解は

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{1.C.21}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0 \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{1.C.22}$$

となる。 $E_0 \ge H_0$ は位置に依らないベクトルである。これらの式で表現 される電磁波を平面波と云う。ここで、k は波の進行方向を示す波数ベク トルで、その大きさ k は

$$k^{2} = \frac{\omega^{2} \epsilon \mu}{\tilde{c}^{2}} = \left(\frac{2\pi \tilde{n}}{\lambda}\right)^{2}$$
(1.C.23)

で与えられる。式 (1.C.21) と (1.C.22) を用いると、式 (1.C.17) と (1.C.18) は

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_0 \mathrm{e}^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \tag{1.C.24}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r},t) = \mathbf{H}_0 \mathrm{e}^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \tag{1.C.25}$$

となる。これらの式を Maxwell 方程式 (1.C.1)-(1.C.4) に代入して整理すると、

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \frac{\omega \mu}{\tilde{c}} \mathbf{H} \tag{1.C.26}$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -\frac{\omega\epsilon}{\tilde{c}}\mathbf{E} \tag{1.C.27}$$



図 1.5 平面波の座標系

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 \tag{1.C.28}$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0 \tag{1.C.29}$$

が得られる。これらの式は、図 1.5 に示すように E、H、k がこの順序で 右手座標系の座標軸方向を向いていることを表している。

いま、時刻 t における平面波の位相 $(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ と時刻 $t + \delta t$ における位相 $[\omega(t + \delta t) - \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \delta \mathbf{r})]$ が同じであるとすると、式 (1.C.24)、(1.C.25) より、

$$\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \omega (t + \delta t) - \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \delta \mathbf{r})$$
(1.C.30)

であり、

$$\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{r} = \omega \delta t \tag{1.C.31}$$

となる。したがって、平面波の進行速度 \tilde{v} は

$$\tilde{v} \equiv \frac{\delta \mathbf{r}}{\delta t} = \frac{\omega}{k} = \frac{\tilde{c}}{(\epsilon \mu)^{1/2}}$$
 (1.C.32)

で与えられる。真空中では、 $\epsilon = 1$ 、 $\mu = 1$ であるので、 $\tilde{v} = \tilde{c}$ である。媒体中の波長を λ' とすると、 $\tilde{v} = \nu\lambda'$ 、 $\tilde{c} = \nu\lambda$ であり、周波数 ν は真空中と 媒体中で変わらないので、式 (1.C.32) と (1.C.16) より $\lambda' = \lambda/\tilde{n}$ となる。

参考文献

1. M. Born and E. Wolf 著「光学の原理」草川徹、横田英嗣訳、東海大 学出版会、東京、1988.

2章 揺らぎの理論

溶液中に体積 V の領域を考える.領域 V の径は入射光波長に比べて小さく,分子多数を含むのに充分な大きさとする.この領域の瞬間的過剰誘電 率 $\Delta \epsilon$ は

$$\Delta \epsilon = \epsilon - \langle \epsilon \rangle \tag{2.1}$$

と書ける。この体積 V をもつ領域を, $\Delta \epsilon$ をもつ粒子と見なすと, 第1章 の議論がそのまま適用できる. 瞬間的過剰分極率を $\Delta \alpha = \alpha - \langle \alpha \rangle$ とす ると、

$$\Delta \alpha = \frac{V}{4\pi} \Delta \epsilon = \frac{V}{2\pi} \tilde{n} \Delta \tilde{n} \tag{2.2}$$

である。ここで 〈〉 は平均値を表す。したがって,式 (1.67) の $\alpha^2 \varepsilon \overline{(\Delta \alpha)^2}$ (時間平均) で, $\rho \varepsilon V^{-1}$ で置き換え,時間平均=Ensemble 平均とすると, Rayleigh 比は

$$R_{\theta}^{*} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 V}{\lambda^4} \langle (\Delta \tilde{n})^2 \rangle \tag{2.3}$$

と表される。 R_{θ}^* は溶質、溶媒による散乱全てを含んでいる。 R_{θ}^* を求めるには、密度および組成のゆらぎによる \hat{n} のゆらぎを求めればよい。1,2

2.1 一般論

まず、 R^*_{θ} の一般式を導く。系は、温度 T と圧力 p が一定で、主溶媒 (Species 0)の分子数は一定とする。この系では、エネルギー E、 体積 V、 化学種 r の分子数 (N_1, N_2, \dots, N_r) はそれぞれの平均値 $\langle E \rangle, \langle V \rangle, \langle N_1 \rangle,$ $\dots, \langle N_r \rangle$ のまわりで揺らぐ。系を規定する独立な状態変数は、T、p、 N_0 、 $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r$ である。これを Hybrid Ensemble と云う。

$$\mathbf{N}=N_0, N_1, \cdots, N_r$$

$$\mathbf{N}' = N_1, N_2, \cdots, N_r$$
$$\boldsymbol{\mu}' = \mu_1, \mu_2, \cdots, \mu_r$$
(2.4)

と書くことにする.

Hybrid Ensemble に対する分配関数 $\Gamma(T, p, N_0, \mu')$ は

$$\Gamma(T, p, N_0, \boldsymbol{\mu}') = \sum_{V} \sum_{\mathbf{N}' \ge 0} \mathrm{e}^{-pV/kT} \mathrm{e}^{\mathbf{N}' \cdot \boldsymbol{\mu}'/kT} Q(T, V, \mathbf{N})$$
(2.5)

と書ける。ここで、*Q*はNが一定の閉じた系に対する分配関数 (Canonical Ensemble) である。*Q*は Helmholtz 自由エネルギー *A* と

$$A = -kT\ln Q \tag{2.6}$$

の関係がある。与えられた $T、 p、 N_0、\mu'の下で、系が<math>V$ 、N'をとる確 率 $P(V,\mathbf{N}';T,p,N_0,\mu')$ は

$$P(V, \mathbf{N}') = \Gamma^{-1} \exp[(-pV + \sum_{i=1}^{r} N_i \mu_i - A)/kT]$$
(2.7)

$$A \equiv A(T, V, \mathbf{N}) \tag{2.8}$$

で与えられる。 $(-pV + \sum N_i\mu_i - A)$ を $\langle V \rangle$ 、 $\langle N_i \rangle$ のまわりで展開する。 ここで、 $\Delta V = V - \langle V \rangle$ 、 $\Delta N_i = N_i - \langle N_i \rangle$ とおく。 ΔV 、 ΔN_i は小さく、 最確値 (most probable value) のまわりに Gauss 分布するとしてよい。

$$(-pV + \sum_{i=1}^{r} N_{i}\mu_{i} - A) = -p\langle V \rangle + \sum_{i=1}^{r} \langle N_{i} \rangle \mu_{i} - \langle A \rangle$$
$$-p\Delta V + \sum_{i=1}^{r} \mu_{i} \Delta N_{i} - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} \Delta V$$
$$-\sum_{i=1}^{r} \left(\frac{\partial A}{\partial N_{i}}\right)_{T,V,N_{k}} \Delta N_{i} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} A}{\partial V^{2}}\right)_{T,\mathbf{N}} (\Delta V)^{2}$$
$$-\sum_{i=1}^{r} \left(\frac{\partial^{2} A}{\partial V \partial N_{i}}\right)_{T,V,N_{k}} \Delta V \Delta N_{i}$$
$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial^{2} A}{\partial N_{i} \partial N_{j}}\right)_{T,V,N_{k}} \Delta N_{i} \Delta N_{j} + \cdots$$

……… —Note— $z \equiv z(x, y)$ とし,全微分をとると,

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

 $u \equiv u(x,y)$ として, u 一定の条件下でxを変化させると,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u$$

zを一定とするように, xを変化させるとき,

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

したがって,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial x)_y}{(\partial z/\partial y)_x}$$

.

高次項は無視すると、

$$P(V, \mathbf{N}') = C \exp(-\varphi/kT)$$
(2.9)

$$\varphi \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,\mathbf{N}} (\Delta V)^2 + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial N_i} \right)_{T,V,N_k} \Delta V \Delta N_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{T,V,N_k} \Delta N_i \Delta N_j$$
(2.10)

となる。ただし、Cは規格化定数である。熱力学関係式より,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} = -p, \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_k} = \mu_i \tag{2.11}$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,\mathbf{N}} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} = \frac{1}{\kappa \langle V \rangle}$$
(2.12)

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial N_i}\right)_{T,V,N_k} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_k}$$
$$= \frac{(\partial V/\partial N_i)_{T,p,N_k}}{(\partial V/\partial p)_{T,\mathbf{N}}} = -\frac{V_i}{\kappa \langle V \rangle}$$
(2.13)

である。ただし、 V_i は成分 i の部分分子体積であり、 κ は等温圧縮率で $\kappa \equiv -\frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{N}}$ (2.14)

で定義される。次の関係

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j}\right)_{T,V,N_k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_k} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_k} \\
= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,p,N_k} \\
+ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{N}} \left(\frac{\partial p}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_k}$$
(2.15)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{N}} = V_i, \qquad m_i = \frac{M_i N_i}{M_0 N_0} \tag{2.16}$$

を用いると、

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j}\right)_{T,V,N_k} = \frac{V_i V_j}{\kappa \langle V \rangle} + \frac{M_j}{M_0 N_0} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j}\right)_{T,p,m_k}$$
(2.17)

と書ける。ここで、 M_0 、 M_j はそれぞれ成分 $0 \ge j$ の分子量である。 いま、

$$\xi \equiv -\frac{\Delta V}{\langle V \rangle} + \sum_{i=1}^{r} \frac{V_i \Delta N_i}{\langle V \rangle}$$
(2.18)

$$x_i \equiv \frac{\Delta N_i}{\langle N_i \rangle} = \frac{\Delta m_i}{\langle m_i \rangle} \quad (i = 1, 2, \cdots, r)$$
 (2.19)

とおくと、式 (2.13)、(2.14)、(2.17) を式 (2.10) に代入すると

$$\varphi = \frac{(\Delta V)^2}{2\kappa \langle V \rangle} - \frac{1}{\kappa \langle V \rangle} \sum_{i=1}^r V_i \Delta V \Delta N_i + \frac{1}{2\kappa \langle V \rangle} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r V_i V_j \Delta N_i \Delta N_j + \frac{1}{M_0 N_0} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r M_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j}\right)_{T,p,m_k} \Delta N_i \Delta N_j$$

を得る。 $V \equiv V(T, p, \{N_i\})$ より

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N_i} \Delta p + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T,p,N_j} \Delta N_i$$
$$= -\kappa V \Delta p + \sum_i V_i \Delta N_i$$

である。この式から

$$\kappa V \Delta p = -\Delta V + \sum_{i} V_i \Delta N_i$$

であり、

$$\xi = \kappa \Delta p$$

となる。したがって、式 (2.10) は

$$\varphi = \frac{V}{2\kappa}\xi^2 + \frac{M_0N_0}{2}\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \frac{m_im_j}{M_i} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial m_j}\right)_{T,p,m_k} x_i x_j$$
(2.20)

と書ける。ただし、 $\langle V \rangle = V$ 、 $\langle m_j \rangle = m_j$ とした。 $P(V, \mathbf{N}')$ は変数をV、 N_i から ξ 、 x_i に変換して、

$$P(\xi, x_1, \cdots, x_r) = C \exp\left(-\frac{V}{2\kappa kT}\xi^2 - \frac{M_0N_0}{2}\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \psi_{ij}x_ix_j\right) \quad (2.21)$$

$$\psi_{ij} = \frac{m_i m_j}{M_i k T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j}\right)_{T,p,m_k} = \frac{m_i m_j}{M_j k T} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_k} = \psi_{ji} \qquad (2.22)$$

となる。後述のように、光散乱で必要になるのは $\langle \xi^2 \rangle$ と $\langle x_i x_j \rangle$ である。

以下、 $\langle \xi^2 \rangle$ と $\langle x_i x_j \rangle$ を求める。このためにまず、規格化定数 C を決定 する。 ψ_{ij} を要素とする行列 ψ は対称行列であり、直交行列 Q で対角化で きる。すなわち、

$$\mathbf{Q}^{-1} = \mathbf{Q}^{\mathrm{T}} \tag{2.23}$$

$$\mathbf{Q}^{-1}\boldsymbol{\psi}\mathbf{Q} = \boldsymbol{\Lambda} \tag{2.24}$$

である。ここで、 Λ は要素 λ_i の対角行列で、 $|\psi| = |\Lambda|$ である。Q による x の ξ への変換

$$\mathbf{x} = \mathbf{Q}\boldsymbol{\xi} \qquad \boldsymbol{\xi} = \xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_r \qquad (\boldsymbol{\xi} = \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{x}) \tag{2.25}$$

を用いると、

$$\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\psi}\mathbf{x} = (\mathbf{Q}\boldsymbol{\xi})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\psi}(\mathbf{Q}\boldsymbol{\xi}) = \boldsymbol{\xi}^{\mathrm{T}}(\mathbf{Q}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\psi}\mathbf{Q})\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{\xi}$$
(2.26)

となる。したがって、Pは

$$P = C \exp\left(-\frac{V}{2\kappa kT}\xi^{2} - \frac{M_{0}N_{0}}{2}\sum_{i=1}^{r}\lambda_{i}\xi_{i}^{2}\right)$$
(2.27)

と表される。 $\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} Pd\xi d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_r = 1$ より

$$C = \left[\frac{V(M_0 N_0 / 2)^r}{2\pi^{r+1} \kappa k T} \mid \psi \mid\right]^{1/2}$$
(2.28)

が求まる。

.

式(2.28)の計算は以下のとおりである。

$$\begin{split} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} p d\xi d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_r &= C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(V/2\kappa kT)\xi^2} d\xi \\ &\times \prod_{i=1}^r \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(M_0 N_0/2)\lambda_i \xi_i^2} d\xi_i \right) \\ &= C \left(\frac{2\pi \kappa kT}{V} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^r \left(\frac{2\pi}{M_0 N_0 \lambda_i} \right)^{1/2} \\ &= C \left(\frac{2\kappa kT}{V} \right)^{1/2} \left[\frac{\pi^{r+1}}{(M_0 N_0/2)^r} \right]^{1/2} \left(\prod_{i=1}^r \frac{1}{\lambda_i} \right)^{1/2} \\ &= C \left(\frac{2\kappa kT}{V} \right)^{1/2} \left[\frac{\pi^{r+1}}{(M_0 N_0/2)^r} \right]^{1/2} \mid \psi \mid^{-1/2} \end{split}$$

ただし,公式 $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 x^2) dx = \sqrt{\pi}/a$ を使用した。

2.1 一般論

.

式 (2.27) と (2.28) より、公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathrm{e}^{-a^2 x^2} \mathrm{d}x = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^3}$$

を用いると

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{\kappa kT}{V} \tag{2.29}$$

$$\langle \xi_i^2 \rangle = \frac{1}{M_0 N_0 \lambda_i}, \qquad \langle \xi_i \xi_j \rangle = 0 \tag{2.30}$$

となる。 $x_i x_j = \sum_k \sum_l Q_{ik} Q_{jl} \xi_k \xi_l$ と書けるので、式 (2.30) より、

$$\langle x_i x_j \rangle = \sum_k Q_{ik} Q_{jk} \langle \xi_k^2 \rangle$$
$$= \frac{1}{M_0 N_0} \sum_k \frac{Q_{ik} Q_{jk}}{\lambda_k}$$
(2.31)

と書ける。ここで、

$$\sum_{k} \frac{Q_{ik} Q_{jk}}{\lambda_k} = (\mathbf{Q} \mathbf{\Lambda}^{-1} \mathbf{Q}^{\mathrm{T}})_{ij}$$
$$= (\boldsymbol{\psi}^{-1})_{ij} = \frac{\psi^{ij}}{|\boldsymbol{\psi}|}$$
(2.32)

より、

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{\psi^{ij}}{M_0 N_0 \mid \boldsymbol{\psi} \mid} \tag{2.33}$$

と表される。ただし、 ψ^{ij} は ψ_{ij} の余因子である。 $\langle x_i x_j \rangle$ は x_i の定義より、組成 (濃度)の揺らぎであることがわかる。

 $\langle \xi^2 \rangle$ の意味は次のように得られる。組成一定 ($\Delta N_i = 0$ 、閉じた系) のとき、式 (2.18) より、

$$\xi = -\frac{\Delta V}{\langle V \rangle} \tag{2.34}$$

である。

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{\langle V \rangle} = \frac{\sum_{i=0}^{r} N_i}{V} = \frac{N}{V} \longrightarrow \ln \rho = \ln N - \ln V$$
(2.35)

より、

$$-\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \rho}{\rho} \tag{2.36}$$

で、

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta \rho)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle^2} \tag{2.37}$$

となる。ここから、 $\langle \xi^2
angle$ は組成一定での密度の揺らぎを表すことがわかる。

Hybrid Ensemble において、屈折率 ñ の変動は

$$\Delta \tilde{n} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} \Delta V + \sum_{i=1}^{r} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_{i}}\right)_{T,V,N_{k}} \Delta N_{i}$$
(2.38)

と書ける。T、p、Nを独立な状態変数としたとき、

$$d\tilde{n} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}} dp + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{m}} dT + \sum_{i=0}^{r} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_{i}}\right)_{T,p,N_{k}} dN_{i} \qquad (2.39)$$

である。この式から、

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} = -\frac{1}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}}$$
(2.40)

および、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_i} \end{pmatrix}_{T,V,N_k} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial N_i} \end{pmatrix}_{T,p,N_k} + \begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \end{pmatrix}_{T,\mathbf{m}} \begin{pmatrix} \frac{\partial p}{\partial N_i} \end{pmatrix}_{T,V,N_k}$$
$$= \frac{M_i}{M_0 N_0} \begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \end{pmatrix}_{T,p,m_k} + \frac{V_i}{\kappa V} \begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \end{pmatrix}_{T,\mathbf{m}}$$
(2.41)

が得られる。式 (2.38)、(2.40)、(2.41)より、

$$\Delta \tilde{n} = -\frac{\Delta V}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}} + \frac{1}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}} \sum_{i=1}^{r} V_i \Delta N_i$$
$$+ \frac{1}{M_0 N_0} \sum_{i=1}^{r} M_i \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_k} \Delta N_i$$
$$= \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}} \xi + \sum_{i=1}^{r} m_i \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_k} x_i \qquad (2.42)$$
と書ける。

この式と式 (2.29) および (2.33) より、

$$\langle (\Delta \tilde{n})^2 \rangle = \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{m}}^2 \langle \xi^2 \rangle + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} \langle x_i x_j \rangle = \frac{kT}{\kappa V} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{m}}^2 + \frac{1}{M_0 N_0} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_k} \times \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j} \right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|}$$
(2.43)

を得ることができる。この式を式 (2.3) に代入して、

$$R_{\theta}^{*} = \frac{2\pi^{2}\tilde{n}^{2}kT}{\lambda^{4}\kappa} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}}^{2} + \frac{2\pi^{2}\tilde{n}^{2}V}{\lambda^{4}M_{0}N_{0}} \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} m_{i}m_{j} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial m_{i}}\right)_{T,p,m_{k}} \times \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial m_{j}}\right)_{T,p,m_{k}} \frac{\psi^{ij}}{|\boldsymbol{\psi}|}$$

$$(2.44)$$

の最終結果が得られる。右辺の第1項は密度揺らぎによる散乱 $R_{\theta,0}$ を表し、第2項は濃度揺らぎによる散乱 R_{θ} を表しており

$$R_{\theta}^* = R_{\theta,0} + R_{\theta} \tag{2.45}$$

と書かれる。

通常、高分子溶液からの散乱では濃度揺らぎによる散乱が主たる対象になる。成分 0 の質量濃度 $c_0 = M_0 N_0 / N_A V (g/m\ell)$ を用いると、この濃度散乱 R_{θ} は

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_{\rm A} \lambda^4 c_0} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r m_i m_j \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_k} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j}\right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \quad (2.46)$$

と表すことができる。成分 i $(i=1, 2, \cdots, r)$ の化学ポテンシャル μ_i は一般に

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{0}(T, p) + kT \ln \gamma_{i} m_{i} \qquad (2.47)$$

と表される。ただし、 γ_i は活量係数である。稀薄溶液の場合は、 γ_i は

$$\ln \gamma_i = M_i \left(\sum_{j=1}^r B_{ij} m_j + \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^r B_{ijk} m_j m_k + \cdots \right)$$
(2.48)

と展開できる。 $m_1, m_2, \dots, m_r \longrightarrow 0$ の極限で、 $\gamma_i \longrightarrow 1$ である。式 (2.47)より,式(2.22)の ψ_{ij} を計算し,式(2.46)に代入すれば R_{θ} が求められる.

2.2 2 成分系

成分 0 を主溶媒、成分 1 を高分子溶質とする 2 成分系では、式 (2.46) 中の $\psi^{ij} / | \psi |$ は

$$\frac{\psi^{ij}}{|\psi|} = \frac{M_1 kT}{m_1^2} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p}^{-1}$$
(2.49)

となり、 R_{θ} は

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 M_1 kT}{N_A \lambda^4 c_0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p}^2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p}^{-1}$$
(2.50)

となる。Gibbs-Duhemの式より、

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p} = -\frac{N_0}{N_1} \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial m_1}\right)_{T,p}$$
(2.51)

である。質量濃度 $c (\equiv c_1)$ は

$$c = \frac{M_1 N_1}{N_A V} = \frac{M_0 N_0}{N_A V} m_1 \tag{2.52}$$

であり、また、

$$m_1 = \frac{M_1 N_1}{M_0 N_0}, \qquad V = N_0 V_0 + N_1 V_1$$
 (2.53)

2.2 2 成分系

であるので

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_1}\right)_{T,p} = \frac{c_0 N_0 V_0}{V} \left(\frac{\partial}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(2.54)

と書ける。

.

—式 (2.54) の導出— 式 (2.52) と (2.53) より

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_1}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial c}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial c}{\partial m_1}\right)_{T,p}$$

*N*₀は一定で、

$$\begin{split} \left(\frac{\partial c}{\partial m_1}\right)_{T,p} &= \frac{M_0 N_0}{N_A V^2} \bigg[V - m_1 \bigg(\frac{\partial V}{\partial m_1}\bigg) \bigg] \\ &= \frac{M_0 N_0^2 V_0}{N_A V^2} \\ &= \frac{c_0 N_0 V_0}{V} \end{split}$$

ここで,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{T,p} = \frac{M_0 N_0}{M_1} \left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_{T,p} = \frac{M_0 N_0 V_1}{M_1}$$

$$m_1 \left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{T,p} = N_1 V_1, \quad V - N_1 V_1 = N_0 V_0$$

を使用している。以上から式 (2.54) が得られる。

したがって、式(2.50)を書き換えると、

$$R_{\theta} = -\frac{2\pi^2 \tilde{n}^2 R T V_0 c}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}^2 / \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(2.55)

となる。更に書き換えるとこの式は

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = -\frac{1}{V_0 RT} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(2.56)

$$K \equiv \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_{\rm A} \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}^2 \tag{2.57}$$

と表される。ここで、K は光学定数と呼ばれる量である。 μ_0 は浸透圧 π と次の関係にある。

$$\mu_0 - \mu_0^{\circ} = -V_0^{\circ} \pi = -V_0^{\circ} RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \cdots \right)$$
(2.58)

ここで、 A_2 は第 2 ビリアル係数、 A_3 は第 3 ビリアル係数である。したがって,

$$\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial c}\right)_{T,p} = -V_0^{\circ} \left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_{T,p} = -V_0^{\circ} RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \cdots\right)$$
(2.59)

この式を式 (2.56) に代入すると、

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots$$
 (2.60)

が得られる。ただし、 $V_0 \simeq V_0^\circ$ とした。この式は高分子の特性解析に用いられる基本式である。

—Note—

浸透平衡より、

$$\mu_0^0(T,p) = \mu_0(T,p+\pi,c)$$

= $\mu_0(T,p,c) + \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial p}\right)_{T,c} \pi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\mu_0}{\partial p^2}\right)_{T,c} \pi^2 + \cdots$

$$\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial c}\right)_{T,p} = -V_0 \left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_{T,p} - \pi \left(\frac{\partial V_0}{\partial c}\right)_{T,p} - \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\partial^2 V_0}{\partial p \partial c}\right)_T$$

$$-\pi \left(\frac{\partial V_0}{\partial p}\right)_{T,c} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,p} + \cdots$$
$$= -V_0^{\ 0} RT \left[\frac{1}{M} + 2\left(A_2 - \frac{RT\kappa_0}{2M^2}\right)c + \cdots\right]$$

である。ここで、

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{c}{M} + A_2 c^2 + \cdots$$

$$V_0 = V_0^0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_1}{\partial c} \right)_{T,p,0} c^2 + \cdots \right]$$

を使用している。

2.3 準2成分系

単一溶媒(成分0)と分子量のみの異なる多成分高分子から成る溶液を考える。

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_k} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m}\right)_{T,p} \quad \text{(for all } i\text{)} \quad (2.61)$$

$$m = \sum_{i=1}^{r} m_i \tag{2.62}$$

式 (2.22)、 (2.47)、 (2.48) より、

$$\psi_{ij} = \frac{m_i}{M_i} + B_{ij}m_im_j + \cdots$$
 (2.63)

である。 $|\psi|$ を展開すると,

$$|\boldsymbol{\psi}| = \left(\prod_{i=1}^{r} \psi_{ii}\right) \left(1 - \sum_{i < j} \frac{\psi_{ij} \psi_{ji}}{\psi_{ii} \psi_{jj}} + \cdots\right)$$
(2.64)

であり、 $\psi^{ij} = \partial | \boldsymbol{\psi} | / \partial \psi_{ij}$ より、

$$\frac{\partial \ln |\boldsymbol{\psi}|}{\partial \psi_{ij}} = \frac{1}{|\boldsymbol{\psi}|} \frac{\partial |\boldsymbol{\psi}|}{\partial \psi_{ij}} \\
= \frac{\psi^{ij}}{|\boldsymbol{\psi}|} \\
= \frac{1}{\psi_{ii}} \delta_{ij} - \left(\frac{\psi_{ji}}{\psi_{ii}\psi_{ij}}\right)_{i \neq j} + \cdots \qquad (2.65)$$

となる。式 (2.63) を用いて、

$$\frac{\psi^{ij}}{|\psi|} = \frac{M_i}{m_i} \delta_{ij} - B_{ij} M_i M_j + \cdots$$
(2.66)

となる。以上より、式 (2.46) から、

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_{\rm A} \lambda^4 c_0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m}\right)_{T,p}^2 \left(\sum_{i=1}^r M_i m_i - \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r B_{ij} M_i M_j m_i m_j + \cdots\right)$$
(2.67)

が得られる。

高分子成分中のi成分の重量分率 $w_i = m_i/m$ 、重量平均分子量 $M_w = \sum_{i=1}^r M_i w_i$ を用いると、

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_{\rm A} \lambda^4 c_0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m}\right)_{T,p}^2 \left(M_{\rm w}m - \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r B_{ij}M_iM_jw_iw_jm^2 + \cdots\right)$$
(2.68)

と書ける。式 (2.54) と同じく、

$$\left(\frac{\partial}{\partial m}\right)_{T,p} = \frac{c_0 N_0 V_0}{V} \left(\frac{\partial}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(2.69)

である。また、 $v_i=N_{
m A}V_i/M_i, \quad v_i=ar{v}, \quad c_i=N_iM_i/N_{
m A}V$ を使用すると

$$\frac{\sum N_i V_i}{N_0 V_0} = \frac{\sum N_i V_i}{V - \sum N_i V_i} = \frac{\sum N_i V_i / V}{1 - \sum N_i V_i / V}$$

$$\frac{\sum N_i V_i}{V} = \frac{\sum N_i M_i v_i}{V} = \sum c_i v_i = \bar{v}c$$

であり、

$$m = \frac{c}{c_0} = \frac{N_A V}{M_0 N_0} c = \frac{N_A V_0}{M_0} \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^r N_i V_i}{N_0 V_0} \right) c = \frac{N_A V_0}{M_0} \frac{c}{1 - \bar{v}c}$$
(2.70)

 $(V = N_0V_0 + \sum_{i=1}^r N_iV_i, \bar{v} = v_i = N_AV_i/M_i \text{ for all } i)$ ただし、成分 i の部分比容 v_i と質量濃度 c_i は

$$v_i = \frac{N_{\rm A} V_i}{M_i}$$

$$c_i = \frac{N_i M_i}{N_{\rm A} V}$$

である。

したがって、

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^{2}\tilde{n}^{2}}{N_{A}\lambda^{4}c_{0}} \left(\frac{c_{0}N_{0}V_{0}}{V}\right)^{2} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}^{2} \frac{N_{A}V_{0}}{M_{0}} \left[M_{w}c(1-\bar{v}c)^{-1} - \frac{N_{A}V_{0}}{M_{0}}\sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r}B_{ij}M_{i}M_{j}w_{i}w_{j}c^{2}(1-\bar{v}c)^{-2} + \cdots\right]$$
(2.71)

 $N_0 V_0 / V = 1 - \bar{v}c$, $N_A V_0 / M_0 = (1 - \bar{v}c) / c_0 \ (= \bar{v}_0) \ \sharp U$,

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^{2}\tilde{n}^{2}}{N_{A}\lambda^{4}} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p}^{2} (1-\bar{v}c)^{3} \left[M_{w}c(1-\bar{v}c)^{-1} - \bar{v}_{0}\sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r}B_{ij}M_{i}M_{j}w_{i}w_{j}c^{2}(1-\bar{v}c)^{-2} + \cdots\right]$$
(2.72)

であり、

$$\frac{R_{\theta}}{K} = M_{\rm w}c - 2M_{\rm w}\bar{v}c^2 - \bar{v}_0\sum_{i=1}^r\sum_{j=1}^r B_{ij}M_iM_jw_iw_jc^2 + \cdots$$
(2.73)

2章 揺らぎの理論

と書くことができる。 $2M_{\rm w}=2\sum_{i=1}^rM_iw_i=\sum_{i=1}^r\sum_{j=1}^r(M_i+M_j)w_iw_j$ より、この式は

$$\frac{R_{\theta}}{K} = M_{\rm w}c - \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} M_i M_j \left(\bar{v}_0 B_{ij} + \frac{\bar{v}}{M_i} + \frac{\bar{v}}{M_j} \right) w_i w_j c^2 + \cdots \quad (2.74)$$

となる。したがって、

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_{\rm w}} + 2A_2c + \cdots$$
(2.75)

$$A_2 = \frac{1}{M_w^2} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r A_{ij} M_i M_j w_i w_j$$
(2.76)

$$A_{ij} = \frac{\bar{v}_0}{2} B_{ij} + \frac{\bar{v}}{2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)$$
(2.77)

である。

2.4 混合溶媒系

2 種の溶媒 (成分 0, 1) + 単分散高分子 (成分 2) から成る 3 成分系を考 える。この種の系については E.F.Casassa と H.Eisenberg による詳細な考 察³ がある。式 (2.46) より、

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^{2}\tilde{n}^{2}}{N_{A}\lambda^{4}c_{0} | \boldsymbol{\psi} |} \left[m_{1}^{2} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{1}} \right)_{T,p,m_{2}}^{2} \psi_{22} -2m_{1}m_{2} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{1}} \right)_{T,p,m_{2}} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{2}} \right)_{T,p,m_{1}} \psi_{12} +m_{2}^{2} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{2}} \right)_{T,p,m_{1}}^{2} \psi_{11} \right]$$

$$(2.78)$$

である。式 (2.22) より、

$$\psi_{ij} = \frac{m_j}{M_i} \left(\delta_{ij} + M_i B_{ij} m_i + 2M_i \sum_{k=1}^2 B_{ijk} m_i m_k + \cdots \right)$$
(2.79)

となる。ここで、 B_{ij} 、 B_{ijk} の添字は交換可能である。

 m_1 が一定で $m_2 = 0$ のときの R_θ を R_θ^0 とする。 R_θ^0 は混合溶媒の散乱 強度 (Rayleigh 比) である。

$$R'_{\theta} = R_{\theta} - R_{\theta}^{\ 0} \tag{2.80}$$

は混合溶媒系 (組成 m_1) における過剰 Rayleigh 比の定義を与える。式 (2.79) を式 (2.78) に代入、 R'_{θ} を計算すると以下の結果を得る。

$$\frac{K_m m_2}{R'_{\theta}} = \frac{1}{M_{2,\rm ap}} + 2B_{2,\rm ap} m_2 + \cdots$$
(2.81)

$$K_m = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda^4 c_0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1}^2$$
(2.82)

$$M_{2,\rm ap} = M_2 (1 - 2\gamma_m M_1 B_{12} m_1 + \cdots)$$
 (2.83)

$$B_{2,\mathrm{ap}} = \frac{1}{2}B_{22} + \left[(1 + 2\gamma_m M_1 M_2^{-1})B_{122} - \frac{1}{2}M_1 B_{12}^2 + \gamma_m M_1 B_{12} B_{22} \right] m_1 + \cdots$$
(2.84)

$$\gamma_m = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} \middle/ \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1}$$
(2.85)

 R'_{θ} の測定より、直接求められるのは見かけの分子量 $M_{2,\mathrm{ap}}$ 、見かけの第 2 ビリアル係数 $B_{2,\mathrm{ap}}$ である。 γ_m が0の場合には真の分子量 M_2 が求められる。

混合溶媒系で M₂、 A₂ を得るには以下に示す透析法を用いる。

—透析法—

式 (2.46) より

$$\frac{R_{\theta}}{K'} = \frac{1}{c_0(\psi_{22} - \psi_{12}^2/\psi_{11})} \left\{ \left[m_2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \right) - m_1 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right) \frac{\psi_{12}}{\psi_{11}} \right]^2 + m_1^2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)^2 \frac{\psi_{22}}{\psi_{11}} - m_1^2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)^2 \left(\frac{\psi_{12}}{\psi_{11}} \right)^2 \right\}$$

であり、

$$\frac{R_{\theta}}{K'} = \frac{1}{c_0(\psi_{11}\psi_{22} - \psi_{12}\psi_{21})} \left[m_1^2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2}^2 \psi_{22} - 2m_1 m_2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} \psi_{12} + m_2^2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1}^2 \psi_{11} \right] \\
= \frac{1}{c_0(\psi_{22} - \psi_{12}^2/\psi_{11})} \left[m_2 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} - m_1 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} \frac{\psi_{12}}{\psi_{11}} \right]^2 \\
+ \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2}^2 \frac{m_1^2}{c_0\psi_{11}}$$
(2.86)

$$K' = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A \lambda^4} \tag{2.87}$$

となる。

ここで、 ψ_{ij} を求めるため、この3成分系の熱力学的性質を調べる。成 分i (i = 1, 2)の化学ポテンシャルに対して、

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} dm_1 + \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} dm_2 + V_i dp \qquad (2.88)$$

である。ただし、

$$V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,m_1,m_2} \tag{2.89}$$

を用いた。透析平衡の状態を考えると、 $dp = d\pi$ (π : 浸透圧) である。成 分 2 について、式 (2.88) より、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \end{pmatrix}_{T,\mu_0,\mu_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \right)_{T,p,m_2} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_0,\mu_1} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{T,p,m_1} + V_2 \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_0,\mu_1}$$
(2.90)

である。成分 1 について $(d\mu_1 = 0)$ 、

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2}\right)_{T,\mu_0,\mu_1} = -\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} - V_1 \left(\frac{\partial\pi}{\partial m_2}\right)_{T,\mu_0,\mu_1} \tag{2.91}$$

である。また、p = -定下 (dp = 0) では、

$$\left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,\mu_1} = -\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2}$$
(2.92)

である。 $T \ge p$ が一定 $(N_0 - \overline{c})$ の下では、 $dV = V_1 dN_1 + V_2 dN_2$ で、透 析平衡の下で、

$$V_2^* \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial N_2}\right)_{T,p,\mu_1} = V_2 + V_1 \left(\frac{\partial N_1}{\partial N_2}\right)_{T,p,\mu_1}$$

$$V_1 M_2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_1}\right) - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_1}\right)$$
(2.93)

$$=V_2 - \frac{V_1 M_2}{M_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} (2.94)$$

となる。 但し , $m_i = M_i N_i / M_0 N_0$ と式 (2.92) および

$$V_2^* = V_2 + \frac{V_1 M_2}{M_1} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,\mu_1}$$

を使用した.

透析平衡条件

$$\mu_i^{\ 0}(T, p') = \mu_i(T, p, m_2) \qquad (i = 0, 1)$$

$$p - p' = \pi$$

より

$$\mu_i(T, p, m_2) = \mu_i(T, p', m_2) + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, m_k} \pi + \cdots$$

となる。この式は

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,m_k} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial p}\right)_{T,m_k} = V_i$$

を用いると

$$\mu_i^{0}(T, p') - \mu_i(T, p', m_2) = V_i \pi + \cdots$$

と書ける。 $m_2 \longrightarrow 0$ では

$$V_0 d\pi = -d\mu_0, \quad V_1 d\pi = -d\mu_1$$

であり、

$$(N_0 V_0 + N_1 V_1) d\pi = V d\pi$$

= -N_0 d\mu_0 - N_1 d\mu_1 = N_2 d\mu_2 (2.95)

となる。この式から

$$\frac{V}{N_2} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2}\right)_{T,\mu_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2}\right)_{T,\mu_0,\mu_1} \tag{2.96}$$

が得られる。

式 (2.90)、(2.91) より、

$$\frac{V}{N_{2}} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_{2}} \right)_{T,\mu_{1}} = \left(\frac{\partial \mu_{2}}{\partial m_{1}} \right)_{T,p,m_{2}} \left(\frac{\partial m_{1}}{\partial m_{2}} \right)_{T,\mu_{0},\mu_{1}} \\
+ \left(\frac{\partial \mu_{2}}{\partial m_{2}} \right)_{T,p,m_{1}} + V_{2} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_{2}} \right)_{T,\mu_{1}} \\
= -\left(\frac{\partial \mu_{2}}{\partial m_{1}} \right)_{T,p,m_{2}} \left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial m_{2}} \right)_{T,p,m_{1}} \middle/ \left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial m_{1}} \right)_{T,p,m_{2}} \\
- V_{1} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_{2}} \right)_{T,\mu_{1}} \left(\frac{\partial \mu_{2}}{\partial m_{1}} \right)_{T,p,m_{2}} \middle/ \left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial m_{1}} \right)_{T,p,m_{2}} \\
+ \left(\frac{\partial \mu_{2}}{\partial m_{2}} \right)_{T,p,m_{1}} + V_{2} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_{2}} \right)_{T,\mu_{1}}$$
(2.97)

式 (2.22) より、

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} = \frac{M_1kT}{m_1^2}\psi_{11} \tag{2.98}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} = \frac{M_1kT}{m_1m_2}\psi_{12}, \qquad \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} = \frac{M_2kT}{m_1m_2}\psi_{21} \quad (2.99)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} = \frac{M_2kT}{m_2^2}\psi_{22} \tag{2.100}$$

である。式 (2.97)-(2.100) より、

$$\frac{M_2kT}{m_2^2} \left(\psi_{22} - \frac{\psi_{12}^2}{\psi_{11}} \right) = \left(\frac{V}{N_2} - V_2^* \right) \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1}$$
(2.101)

$$c_0\left(\psi_{22} - \frac{\psi_{12}^2}{\psi_{11}}\right) = \frac{m_2(1 - \rho_2 V_2^*)}{kT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2}\right)_{T,\mu_1}$$
(2.102)

が得られる。これらの式の計算では以下の式

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} = \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2}$$

および式 (2.94) の V*

$$V_2^* = V_2 - V_1 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2}$$

から得られる式

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} \Big/ \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} = -\frac{V_2^* - V_2}{V_1}$$

を用いている。なお、

$$m_2 = \frac{M_2 N_2}{M_0 N_0}, \quad c_0 = \frac{M_0 N_0}{N_{\rm A} V}, \quad \rho_2 \equiv \frac{N_2}{V}$$

である。

T と *p* が一定の下では、

$$d\tilde{n} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} dm_1 + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} dm_2 \tag{2.103}$$

である。

透析平衡の下では、式 (2.92) と式 (2.98)-(2.100) を用いて

$$m_{2}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{2}}\right)_{T,p,\mu_{1}} = m_{2}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{1}}\right)_{T,p,m_{2}}\left(\frac{\partial m_{1}}{\partial m_{2}}\right)_{T,p,\mu_{1}} + m_{2}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{2}}\right)_{T,p,m_{1}}$$
$$= m_{2}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{2}}\right)_{T,p,m_{1}}$$
$$-m_{2}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{1}}\right)_{T,p,m_{2}}\left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial m_{2}}\right)_{T,p,m_{1}} / \left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial m_{1}}\right)_{T,p,m_{2}}$$
$$= m_{2}\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{2}}\right)_{T,p,m_{1}} - m_{1}\left(\frac{\psi_{12}}{\psi_{11}}\right)\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{1}}\right)_{T,p,m_{2}} (2.104)$$

と成る。

T、p、 μ_1 一定下での $R_{\theta} \geq R_{\theta}^{0} (m_2 \longrightarrow 0 \ \mathfrak{C} \ R_{\theta} \longrightarrow R_{\theta}^{0})$ の差を R_{θ}^{*} とする。

$$R_{\theta}^* = R_{\theta} - R_{\theta}^{\ 0} \tag{2.105}$$

式 (2.86) で

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)^2 \left(\frac{m_1^2}{c_0 \psi_{11}}\right)$$

は m2 に依らないとする。式 (2.102) と (2.104) を式 (2.86) に代入すると

$$\frac{R_{\theta}^{*}}{K'} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_{2}}\right)_{T,p,\mu_{1}}^{2} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_{2}}\right)_{T,\mu_{1}}^{-1} \frac{m_{2}kT}{(1-V_{2}^{*}\rho_{2})}$$
(2.106)

が得られる。式 (2.54) と同様の

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_2}\right)_{T,p,\mu_1} = c_0(1 - V_2^*\rho_2) \left(\frac{\partial}{\partial c_2}\right)_{T,p,\mu_1}$$
(2.107)

$$m_2 = \frac{c_2}{c_0} = \frac{N_{\rm A}V}{M_0 N_0} c_2$$

を用いると

$$\frac{R_{\theta}^{*}}{K'} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_{T,p,\mu_{1}}^{2} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,\mu_{1}}^{-1} cRT \qquad (2.108)$$

となる。ただし、 $c \equiv c_2$ である。 したがって、光散乱式

$$\frac{K^*}{R^*_{\theta}} = \frac{1}{M_2} + 2A_{2,22}(c_1')c + \cdots$$
 (2.109)

$$K^* = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_{\rm A} \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_{T, p, \mu_1}^2$$

が得られる。ただし、

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{c}{M_2} + A_{2,22}(c_1')c^2 + \cdots$$

を用いた。

この方法を用いると、真の分子量 M_2 と混合溶媒 (組成 c'_1) 中での第 2 ビリアル係数が求められる。

 $K_m \ \mathcal{E} \ K^*$ の違いは $(\partial \tilde{n} / \partial c)_{T,p,m_1} \ \mathcal{E} \ (\partial \tilde{n} / \partial c)_{T,p,\mu_1}$ の違いのよる。したがって、式 (2.104) より、 $(\partial \tilde{n} / \partial m_1)_{T,p,m_2} = 0$ ならば、両者に差はなくなる。

以上の計算から、定T, p系では各成分のゆらぎは分離できないが、定 μ_D 系では溶質 (非拡散成分)のゆらぎのみが分離できることが分かる。

T、p、 μ_1 一定条件は厳しすぎる。そこで、T、 μ_1 一定条件を考える、 一般に,

$$d\tilde{n} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial T}\right)_{p,\mathbf{m}} dT + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p}\right)_{T,\mathbf{m}} dp + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} dm_1 \\ + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} dm_2$$

より

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \end{pmatrix}_{T,\mu_1} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \right)_{T,p,m_1} + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)_{T,p,m_2} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1} \\ + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{m}} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1}$$

である。なお、 $\Delta p = \Delta \pi$ である。 式 (2.104) より、

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,\mu_1} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,\mu_1} + \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \end{pmatrix}_{T,p,\mu_1} - \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1} \\ = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)_{T,p,m_2} \left[\left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,p,\mu_1} - \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1} \right] \\ - \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{m}} \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1}$$

2章 揺らぎの理論

と書ける。式 (2.91) より、

$$\left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2}\right)_{T,\mu_1} = -\frac{(\partial \mu_1/\partial m_2)_{T,p,m_1}}{(\partial \mu_1/\partial m_1)_{T,p,m_2}} - \frac{V_1(\partial \pi/\partial m_2)_{T,\mu_1}}{(\partial \mu_1/\partial m_1)_{T,p,m_2}}$$

式 (2.92) より、

$$\left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,\mu_1} = -\frac{(\partial \mu_1/\partial m_2)_{T,p,m_1}}{(\partial \mu_1/\partial m_1)_{T,p,m_2}}$$

であり、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \end{pmatrix}_{T,p,\mu_1} - \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1}$$

$$= \left[V_1 \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)_{T,p,m_2} / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T,p,m_2} - \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{m}} \right] \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1}$$

$$= \left[\frac{v_1 m_1^2}{k T \psi_{11}} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)_{T,p,m_2} - \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{m}} \right] \left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2} \right)_{T,\mu_1}$$

が得られる。ただし、

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} = \frac{M_1kT}{m_1^2}\psi_{11}$$

を使用した。なお、

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial m_2}\right)_{T,\mu_1} = \operatorname{const}\left(\frac{1}{M_2} + \cdots\right)$$

である。

.

―選択吸着について―

$$\Gamma_1 \equiv \left(\frac{\partial m_1}{\partial m_2}\right)_{\mu_1} = -\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2}$$

で与えられる Γ_1 を成分2に対する成分1の選択吸着係数と云う。式 (2.104) より、

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,\mu_1} = \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} - \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{T,p,m_1} / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,p,m_2}$$

2.5 濃厚系

であり、 Γ_1 は

$$\Gamma_1 = \left[\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \right)_{T,p,\mu_1} - \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_2} \right)_{T,p,m_1} \right] / \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_1} \right)_{T,p,m_2}$$

となる。したがって、温度 T と圧力 p 一定の下での屈折率増分と透析平衡の下での屈折率増分から Γ_1 を求めることができる。

2.5 濃厚系

[2 成分系]

溶媒成分 0 と高分子成分 1 の 2 成分系に対して、Flory-Huggins 理論を 基礎とした現象論によると、混合の Gibbs 自由エネルギー ΔG は

$$\frac{\Delta G}{RT} = (N_0 + N_1 P_1) \left[\phi_0 \ln \phi_0 + \frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + h(T, p, \phi_1) \right]$$
(2.110)

と表される。ここで、Rは気体定数、Tは絶対温度、 N_i は成分iの物質 量、hは相互作用函数で、成分iの体積分率と相対鎖長 P_i は

$$\phi_i = \frac{N_i V_i}{V}, \qquad P_i = \frac{V_i}{V_0} \tag{2.111}$$

で定義する。ただし、 V_i は成分iのモル体積である。 $\Delta \mu_0 = (\partial \Delta G / \partial N_0)_{T,p,N_1}$ 、 $\Delta \mu_1 = (\partial \Delta G / \partial N_1)_{T,p,N_0}$ より、成分 0 の化学ポテンシャル μ_0 と成分 1 の化学ポテンシャル μ_1 はそれぞれ次式

$$\mu_0 = \mu_0^\circ + RT \left[\ln(1 - \phi_1) + \left(1 - \frac{1}{P_1}\right) \phi_1 + \chi \phi_1^2 \right]$$
(2.112)

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT[\ln\phi_1 - (P_1 - 1)(1 - \phi_1) + P_1\chi_P(1 - \phi_1)^2]$$
 (2.113)

となる。相互作用パラメータ χ は相互作用函数hと

$$\chi = -\left[\frac{\partial(h/\phi_1)}{\partial\phi_1}\right]_{T,p} \tag{2.114}$$

の関係があり、 χ_P は

$$\chi_P (1 - \phi_1)^2 = -\chi \phi_1 (1 - \phi_1) + \int_{\phi_1}^1 \chi \mathrm{d}\phi_1 \qquad (2.115)$$

で与えられる。これらの式は成分 1 の体積分率 ϕ_1 の函数として表されて いる。式 (2.56) において、質量濃度 $c \neq \phi_1$ に変換すると、

$$\frac{K_{\phi}V_0\phi_1}{R_{\theta}} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial\phi_1}\right)_{T,p} \tag{2.116}$$

となる。ここで、 K_{ϕ} は

$$K_{\phi} = \frac{2\pi^2 \tilde{n}^2}{N_{\rm A} \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \phi_1}\right)^2 \tag{2.117}$$

である。この式 (2.117) に上の式を代入すると、

$$\chi + \frac{1}{2}\phi_1 \frac{\partial \chi}{\partial \phi_1} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 - \phi_1} + \frac{1}{P_1 \phi_1} - \frac{K_{\phi} V_0}{R_{\theta}} \right)$$
(2.118)

が得られる。

したがってこれらの式から、光散乱測定によって $(\partial \mu_0 / \partial \phi_1)_{T,p}$ (あるい は $(\partial \mu_1 / \partial \phi_1)_{T,p}$) および χ が求められることが解る。さらに相分離が起 こる系では、 $(\partial^2 \Delta G / \partial \phi_1^2)_{T,p} = \partial \mu_1 / \partial \phi_1)_{T,p}$ が 0 になる温度として尖点 (Spinodal) 温度 T_{sp} が決定できる。 $T = T_{sp}$ では、 $1/R_{\theta} = 0$ で、散乱光 強度が無限大になる。 具体的には、 ϕ_1 一定で T を変化させて R_{θ} を測定 し, $(K_{\phi}V_0\phi_1/R_{\theta}) \longrightarrow 0$ へ外挿することにより, T_{sp} が決定できる.

[3 成分系]

溶媒 (成分 0) と 2 種の高分子 (成分 1、2) から成る 3 成分系の △G は

$$\frac{\Delta G}{RT} = \left(N_0 + \sum_{i=1}^2 N_i P_i\right) \left[\phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^2 \frac{\phi_i}{P_i} \ln \phi_i + h(T, p, \phi_1, \phi_2)\right]$$
(2.119)

と表される。式 (2.112) と同様にして

$$\frac{\mu_0 - \mu_0^0}{RT} = \ln \phi_0 + \left(1 - \frac{1}{P_n}\right)\phi + \chi \phi^2 \tag{2.120}$$

で相互作用パラメータ χ を定義すると、

$$\chi = -\left[\frac{\partial(h/\phi)}{\partial\phi}\right]_{T,w_i} \tag{2.121}$$

2.5 濃厚系

である。ただし、全高分子の体積分率 ϕ と数平均相対鎖長 P_n 、成分 i の 重量分率 ξ_i は

$$\phi = \sum_{i=1}^{2} \phi_i, \quad P_n^{-1} = \sum_{i=1}^{2} P_i^{-1} \xi_i, \quad \xi_i = \frac{\phi_i}{\phi}$$
(2.122)

で与えられる。また、成分iの化学ポテンシャル μ_i は、

$$\frac{\mu_i - \mu_i^{\infty}}{RT} = \ln \phi_i + P_i \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) \phi$$
$$-P_i \left[\int_0^{\phi} \chi d\phi + (1 - \xi_i) \int_0^{\phi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \xi_i} \right) d\phi + \chi \phi_0 \phi \right]$$
(2.123)

となる。ここで、

$$\mu_i^{\infty} = \lim_{\phi \to 0} (\mu_i - RT \ln \phi_i) \tag{2.124}$$

である。式 (2.121)-(2.124) より、

$$\frac{h}{\phi} = -\int_0^{\phi} \chi d\phi + \sum_{i=1}^2 \xi_i \left[\frac{(\mu_i^{\infty} - \mu_i^0)}{P_i RT} - \frac{1}{P_i} + 1 \right]$$
(2.125)

が得られる。

体積分率 ϕ_i と質量モル濃度 m_i の関係

$$\phi_i = \frac{M_0 P_i m_i}{1 + M_0 \sum_{i=1}^2 m_i P_i}$$
(2.126)

より

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_i}\right)_{m_k} = M_0 \phi_0 P_i \left[\left(\frac{\partial}{\partial \phi_i}\right)_{\phi_k} - \sum_{j=1}^2 \phi_j \left(\frac{\partial}{\partial \phi_j}\right)_{\phi_k} \right]$$
(2.127)

である。この式を用いて,式 (2.123) より $(\partial \mu_i / \partial m_i)$ を求め、式 (2.46) に 代入して計算すると問題の 3 成分系に対する R_{θ} が求められる。

式 (2.46) は前方散乱に対する過剰 Rayleigh 比 ΔR_0 に対して次式のように書き直せる。¹

$$\Delta R_0 = K v_M RT \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_k} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial m_j}\right)_{T,p,m_k} \frac{\psi^{ij}}{|\psi|} \qquad (2.128)$$

ここで、K は光学定数 $(K = 2\pi^2 n^2/N_A \lambda_0^4)$ 、 m_i は成分 i の質量モル濃度 であり、 v_M は溶媒の単位質量あたりの溶液の体積で

$$v_M = \frac{V_0(n_0 + \sum_{i=1}^r n_i P_i)}{n_0 M_0}$$
$$= \frac{V_0}{M_0(1 - \phi)}$$
(2.129)

と表される。 n_i は成分iの物質量(単位はモル)である。

3成分系の場合、成分iの体積分率 ϕ_i は質量モル濃度 m_i と

$$\phi_i = \frac{M_0 m_i P_i}{1 + M_0 \sum_{i=i}^2 m_i P_i} \tag{2.130}$$

の関係がある。この式から、以下の式が導ける。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial m_i} = M_0 P_i (1 - \phi_i) (1 - \phi) \tag{2.131}$$

$$\frac{\partial \phi_j}{\partial m_i} = -M_0 P_i \phi_j (1 - \phi) \tag{2.132}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_i}\right)_{m_k} = M_0(1-\phi)P_i\left[\left(\frac{\partial}{\partial \phi_i}\right)_{\phi_k} - \sum_{j=1}^2 \phi_j\left(\frac{\partial}{\partial \phi_j}\right)_{\phi_k}\right] \quad (2.133)$$

最後の関係式は

$$\left(\frac{\partial n}{\partial m_i}\right)_{T,p,m_k} = M_0(1-\phi)P_i\left[\left(\frac{\partial n}{\partial \phi_i}\right)_{\phi_k} - \sum_{j=1}^2 \phi_j\left(\frac{\partial n}{\partial \phi_j}\right)_{\phi_k}\right]$$
$$= M_0(1-\phi)P_i\tilde{\gamma}_i$$
(2.134)

を与える。ここで、 $\tilde{\gamma}_i$ は

$$\tilde{\gamma}_i = \gamma_i - \sum_{j=1}^2 \gamma_j \phi_j \tag{2.135}$$

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial n}{\partial \phi_i}\right)_{\phi_k} \tag{2.136}$$

である。

2.5 濃厚系

式 (2.129) と (2.134) を式 (2.128) に代入すると、

$$\Delta R_0 = KRTM_0 V_0 (1 - \phi) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \tilde{\gamma}_i \tilde{\gamma}_j P_i P_j \frac{\psi^{ij}}{|\psi|}$$
(2.137)

が得られる。

組成変数を (ϕ_1, ϕ_2) から (ϕ, ξ_1) に変えると式 (2.133) は

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_1}\right)_{m_2} = M_0(1-\phi)P_1\left[(1-\phi)\left(\frac{\partial}{\partial \phi}\right)_{\xi_1} + \frac{1-\xi_1}{\phi}\left(\frac{\partial}{\partial \xi_1}\right)_{\phi}\right] (2.138)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial m_2}\right)_{m_1} = M_0(1-\phi)P_2\left[(1-\phi)\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)_{\xi_1} - \frac{\xi_1}{\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\xi_1}\right)_{\phi}\right] \quad (2.139)$$

となる。これらの関係を用いると、式(2.123)から μ_{ij} に対して以下の式が得られる。

$$\frac{\mu_{11}}{RT} = M_0 P_1^2 (1-\phi) \left[\frac{1-\phi_1}{P_1 \phi_1} + \left(1-\frac{1}{P_1}\right) - \left(1-\frac{1}{P_n}\right) \phi - (1-\phi)^2 L - 2(1-\phi)(1-\xi_1)Q + \frac{(1-\xi_1)^2}{\phi} S \right] \quad (2.140)$$

$$\frac{\mu_{22}}{RT} = M_0 P_2^2 (1-\phi) \left[\frac{1-\phi_2}{P_2 \phi_2} + \left(1 - \frac{1}{P_2} \right) - \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) \phi - (1-\phi)^2 L + 2(1-\phi)\xi_1 Q + \frac{\xi_1^2}{\phi} S \right]$$
(2.141)

$$\frac{\mu_{12}}{RT} = \frac{\mu_{21}}{RT}$$
$$= M_0 P_1 P_2 (1-\phi) \left[1 - \frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} - \left(1 - \frac{1}{P_n} \right) \phi - (1-\phi)^2 L - (1-\phi)(1-2\xi_1)Q - \frac{\xi_1 (1-\xi_1)}{\phi} S \right]$$
(2.142)

ここで、

$$L \equiv -\left(\frac{\partial^2 h}{\partial \phi^2}\right)_{\xi_1} = 2\chi + \phi \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi}\right)_{\xi_1}$$
(2.143)

2章 揺らぎの理論

$$Q \equiv \frac{1}{\phi^2} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial \xi_1} \right)_{\phi} - \phi \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \phi \partial \xi_1} \right) \right] = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \xi_1} \right)_{\phi}$$
(2.144)

$$S \equiv \frac{1}{\phi} \left(\frac{\partial^2 h}{\xi_1^2} \right)_{\phi} = -\int_0^{\phi} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi_1^2} \right)_{\phi} d\phi \qquad (2.145)$$

である。

式 (2.140)、(2.141)、(2.142) を式 (2.137) に代入すると ΔR_0 に対する式

$$\frac{KV_0\phi}{\Delta R_0} = \frac{1 + \phi(1 - \phi)^{-1}P_w - \phi(P_wL + Y)}{WX}$$
(2.146)

$$W = \frac{\tilde{\gamma}_1^2 P_1 \xi_1 + \tilde{\gamma}_2^2 P_2 \xi_2}{(1-\phi)^2}$$
(2.147)

$$X = 1 + \frac{\xi_{1}\xi_{2}}{\tilde{\gamma}_{1}^{2}P_{1}\xi_{1} + \tilde{\gamma}_{2}^{2}P_{2}\xi_{2}} \left\{ (\tilde{\gamma}_{1} - \tilde{\gamma}_{2})^{2}P_{1}P_{2} \left[1 + \left(\frac{1}{P_{n}} - 1 \right) \phi \right] \phi - 2(\tilde{\gamma}_{1} - \tilde{\gamma}_{2})(\tilde{\gamma}_{1}P_{1} - \tilde{\gamma}_{2}P_{2})\phi - (\tilde{\gamma}_{1} - \tilde{\gamma}_{2})^{2}P_{1}P_{2}(1 - \phi)^{2}\phi L + 2(\tilde{\gamma}_{1} - \tilde{\gamma}_{2})(\tilde{\gamma}_{1}\xi_{1} + \tilde{\gamma}_{2}\xi_{2})P_{1}P_{2}(1 - \phi)\phi Q + (\tilde{\gamma}_{1}\xi_{1} + \tilde{\gamma}_{2}\xi_{2})^{2}P_{1}P_{2}S \right\}$$

$$(2.148)$$

$$Y = \xi_1 \xi_2 \left[2(P_1 - P_2)Q - P_1 P_2 \left(\frac{1}{1 - \phi} + \frac{1}{P_n \phi} - L \right) S + P_1 P_2 \phi Q^2 \right]$$
(2.149)
を得ることができる。

 $-\mu_1$ の式に対する補足-

Gibbs-Duhem の式より

$$\frac{\phi_0}{V_0} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \phi_1} \right) + \frac{\phi_1}{V_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_1} \right) = 0$$

であり、

.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi}\right) = -\frac{1-\phi}{\phi} P_1\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \phi}\right)$$

が得られる。ただし、ここでは $\phi = \phi_1$ とする。本文中の μ_1 の式から

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\phi}\right) = \frac{1}{\phi} + (P_1 - 1) - P_1\left(\frac{1}{\phi} - 1\right)\left[\frac{\partial}{\partial\phi}(\chi\phi^2)\right]$$

である。この式を積分すると

$$\frac{\mu_1}{RT} = \ln \phi + (P_1 - 1)\phi|^{\phi_1} - P_1\chi\phi(1 - \phi)|^{\phi_1} - P_1\int^{\phi_1}\chi d\phi + C$$

となる。Cは積分定数である。

積分の下限を1とすると

$$\frac{\mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + (P_1 - 1)\phi_1 - (P_1 - 1) - P_1\left(\chi\phi_1\phi_0 + \int_1^{\phi_1}\chi d\phi\right) + C$$

である。 $\phi_1 \longrightarrow 1$ のとき $\mu_1 \longrightarrow \mu_1^0$ であるから

$$C = \frac{\mu_1^0}{RT}$$

となる。したがって

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln \phi_1 + (P_1 - 1)\phi_1 - (P_1 - 1) - P_1\left(\chi\phi_1\phi_0 + \int_1^{\phi_1}\chi d\phi\right)$$

が得られる。

積分の下限を0とすると

$$\frac{\mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + (P_1 - 1)\phi_1 - \lim_{\phi_1 \to 0} (\ln \phi_1) - P_1 \chi \phi_1 \phi_0 - P_1 \int_0^{\phi_1} \chi d\phi + C$$

である。 $\phi_1 \longrightarrow 0$ では

$$C - \lim_{\phi_1 \to 0} (\ln \phi_1) = \lim_{\phi_1 \to 0} \left(\frac{\mu_1}{RT} - \ln \phi_1 \right) \equiv \frac{\mu_1^\infty}{RT}$$

である。したがって

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^{\infty}}{RT} = \ln \phi_1 + (P_1 - 1)\phi_1 - P_1\left(\chi \phi_1 \phi_0 + \int_0^{\phi_1} \chi \mathrm{d}\phi\right)$$

が得られる。

.

参考文献

- 1. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」、朝倉書店、1975.
- H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, Harper & Row, New York, 1971.
- 3. E. F. Casassa and H. Eisenberg, Adv. Ptotein Chem., 19, 287 (1964).

3章 分布函数理論

体積 V 中に N 個の散乱体がある系を考える。 1,2,3 入射光は z 方向で垂 直方向の平面偏光 (電気ベクトルの方向を \mathbf{e}_x) とする。

$$\mathbf{E}^0 = \mathbf{e}_x E_0^{\ 0} \exp(i\omega t) \tag{3.1}$$

k番目の散乱体の位置を \mathbf{R}_k とすると、双極子能率は

$$\{\mathbf{P}_k\} = \mathbf{e}_x P_{0k} \exp[i\omega(t - \frac{\mathbf{R}_k \cdot \mathbf{e}_z}{\tilde{c}'})]$$
(3.2)

$$P_{0k} \equiv \alpha_k E_0^{\ 0} \tag{3.3}$$

と書ける。ここで、 α_k は分極率である。式 (1.45) より

$$|\mathbf{E}_k| = \alpha_k E_0^{\ 0} \left(\frac{\omega}{\tilde{c}}\right)^2 \frac{\sin\theta_x}{r_k} \exp\left[i\omega(t - \frac{r_k + \mathbf{R}_k \cdot \mathbf{e}_z}{\tilde{c}'})\right]$$
(3.4)

$$|\mathbf{E}_k| \simeq \alpha_k E_0^{0} \left(\frac{\omega}{\tilde{c}}\right)^2 \frac{\sin\theta_x}{r} \exp\left[i\omega(t-\frac{r}{\tilde{c}'})\right] \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda'}\mathbf{R}_k \cdot (\mathbf{e}_r - \mathbf{e}_z)\right]$$
(3.5)

となる。全散乱体からの電場 E は

$$|\mathbf{E}| = \sum_{k=1}^{N} |\mathbf{E}_{k}| = E_{0}^{0} \left(\frac{\omega}{\tilde{c}}\right)^{2} \frac{\sin\theta_{x}}{r} \exp\left[i\omega(t-\frac{r}{\tilde{c}'})\right] \sum_{k=1}^{N} \alpha_{k} \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{k})$$
(3.6)

$$\mathbf{s}' = \frac{2\pi i}{\lambda'}\mathbf{s}, \quad \mathbf{s} = \mathbf{e}_r - \mathbf{e}_z, \quad |\mathbf{s}| = 2\sin(\theta/2)$$
 (3.7)

で表される。ここで、s' あるいは s は散乱ベクトルと呼ばれる。 $I = |\mathbf{E}|^2 = EE^*$ 、 $I_0 = (E_0^0)^2$ より、散乱光強度に対して

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{\sin^2\theta_x}{r^2} G \tag{3.8}$$



図 3.1 入射光、散乱光と散乱ベクトル

$$G = \sum_{k} \sum_{l} \alpha_{k} \alpha_{l} \exp[\mathbf{s}' \cdot (\mathbf{R}_{k} - \mathbf{R}_{l})] = \sum_{k} \sum_{l} \alpha_{k} \alpha_{l} \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{kl}) \quad (3.9)$$

を得ることができる。

非偏光の入射光に対しては

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8\pi^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2\theta)G$$
(3.10)

である。

また、非局在系に対しては

$$\langle G \rangle = \sum_{k} \sum_{l} \alpha_{k} \alpha_{l} \int P(\mathbf{R}_{kl}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{kl}) d\mathbf{R}_{kl}$$
 (3.11)

となる。ここで、 $P(\mathbf{R}_{kl})$ は分布関数である。Rayleigh 比 R_{θ} は最終的に

$$R_{\theta} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \frac{\langle G \rangle}{V} \tag{3.12}$$

と書ける。

3.1 一般論

3.1 一般論

系に含まれる分子種を0、1、2、···、rのr+1成分、分子種 σ の分子 数を N_{σ} 、 σ 種分子1個内の散乱体の数を n_{σ} とする。全散乱体の数Nは

$$N = \sum_{\sigma=1}^{r} N_{\sigma} n_{\sigma}$$

である。式 (3.11) では、散乱体 i_1 、 j_1 (分子内) と i_1 、 i_2 (分子間) の間の 距離 $\mathbf{R}_{i_1j_1}$ 、 $\mathbf{R}_{i_1i_2}$ の分布関数 $P(\mathbf{R}_{i_1j_1})$ 、 $P(\mathbf{R}_{i_1i_2})$ を考えれば充分である。 1 体および 2 体の分布関数 $F_1(1_{\sigma})$, $F_2(1_{\sigma}, 2_{\tau})$ を用いると、

$$P(\mathbf{R}_{i_1 j_1}) = V^{-1} \int F_1(1_{\sigma}) d(1_{\sigma}) / d\mathbf{R}_{i_1 j_1}$$
(3.13)

$$P(\mathbf{R}_{i_1 i_2}) = V^{-2} \int F_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}) d(1_{\sigma}, 2_{\tau}) / d\mathbf{R}_{i_1 i_2}$$
(3.14)

と書ける。(補遺 3.A 参照) したがって、 $\langle G \rangle$ は

$$\langle G \rangle = \sum_{\sigma=1}^{r} N_{\sigma} \alpha_{\sigma}^{2} \sum_{i_{1}=1}^{n_{\sigma}} \sum_{j_{1}=1}^{n_{\sigma}} V^{-1} \int F_{1}(1_{\sigma}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_{1}j_{1}}) d(1_{\sigma})$$

$$+ \sum_{\sigma=1}^{r} N_{\sigma} (N_{\sigma} - 1) \alpha_{\sigma}^{2} \sum_{i_{1}=1}^{n_{\sigma}} \sum_{i_{2}=1}^{n_{\sigma}} V^{-2}$$

$$\times \int F_{2}(1_{\sigma}, 2_{\sigma}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_{1}i_{2}}) d(1_{\sigma}, 2_{\sigma})$$

$$+ \sum_{\substack{\sigma, \tau=1 \\ \sigma \neq \tau}}^{r} N_{\sigma} N_{\tau} \alpha_{\sigma} \alpha_{\tau} \sum_{i_{1}=1}^{n_{\sigma}} \sum_{i_{2}=1}^{n_{\tau}} V^{-2}$$

$$\times \int F_{2}(1_{\sigma}, 2_{\tau}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_{1}i_{2}}) d(1_{\sigma}, 2_{\tau})$$

$$(3.15)$$

と表される。ここで、 F_1 、 F_2 は濃度 $\mathbf{c} = c_1, c_2, \cdots, c_r$ の函数である。 成分 σ の質量濃度は

$$c_{\sigma} = \frac{M_{\sigma}N_{\sigma}}{N_{\rm A}V} \tag{3.16}$$

である。分子がランダムに分布しているとき、 $F_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}) = F_1(1_{\sigma})F_1(2_{\tau})$ となる。式 (3.A.28) より、式 (3.15) の第 2 項と第 3 項は、

$$\int F_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 i_2}) d(1_{\sigma}, 2_{\tau})$$

$$= \int F_{1}(1_{\sigma})F_{1}(2_{\tau})\exp(\mathbf{s}'\cdot\mathbf{R}_{i_{1}i_{2}})d\mathbf{R}_{1\,1_{\sigma}}\cdots d\mathbf{R}_{n\,1_{\sigma}}d\mathbf{R}_{1\,2_{\tau}}\cdots d\mathbf{R}_{n\,2_{\tau}}$$
$$= \int \int \exp(\mathbf{s}'\cdot\mathbf{R}_{i_{1}i_{2}})d\mathbf{R}_{i_{1}}d\mathbf{R}_{i_{2}}$$
$$= V \int \exp(\mathbf{s}'\cdot\mathbf{R}_{i_{1}i_{2}})d\mathbf{R}_{i_{1}i_{2}}$$
$$= 0 \quad (\text{for } \theta \neq 0), \qquad V^{2} \quad (\text{for } \theta = 0) \qquad (3.17)$$

となる。

ここで、対相関函数 $g_2(1_\sigma, 2_\tau, \mathbf{c})$ を

 $g_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}, \mathbf{c}) \equiv F_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}, \mathbf{c}) - F_1(1_{\sigma}, \mathbf{c})F_1(2_{\tau}, \mathbf{c})$ (3.18)

と定義する。また、分子内干渉因子 $P_{1,\sigma}(\theta,\mathbf{c})$ と分子間干渉因子 $P_{2,\sigma\tau}(\theta,\mathbf{c})$ を

$$P_{1,\sigma}(\theta, \mathbf{c}) \equiv n_{\sigma}^{-2} \sum_{i_1=1}^{n_{\sigma}} \sum_{j_1=1}^{n_{\sigma}} V^{-1} \int F_1(1_{\sigma}, \mathbf{c}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 j_1}) d(1_{\sigma}) \quad (3.19)$$

$$P_{2,\sigma\tau}(\theta, \mathbf{c}) \equiv n_{\sigma}^{-1} n_{\tau}^{-1} \sum_{i_{1}=1}^{n_{\sigma}} \sum_{i_{2}=1}^{n_{\tau}} \frac{\int g_{2}(1_{\sigma}, 2_{\tau}, \mathbf{c}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_{1}i_{2}}) d(1_{\sigma}, 2_{\tau})}{\int g_{2}(1_{\sigma}, 2_{\tau}, \mathbf{c}) d(1_{\sigma}, 2_{\tau})}$$
(3.20)

と定義する。 $\mathbf{s}'=0$ ($\theta=0$)では

$$\lim_{\theta \to 0} P_{1,\sigma}(\theta, \mathbf{c}) = 1, \qquad \lim_{\theta \to 0} P_{2,\sigma\tau}(\theta, \mathbf{c}) = 1$$
(3.21)

である。

濃度 c における分子 σ と τ の分子間相互作用を表す量 $A_{2,\sigma\tau}(\mathbf{c})$ を

$$A_{2,\sigma\tau}(\mathbf{c}) \equiv -\frac{N_{\rm A}}{2VM_{\sigma}M_{\tau}} \int g_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}, \mathbf{c}) d(1_{\sigma}, 2_{\tau})$$
(3.22)

と書くことにする。 $c \to 0$ では、 $A_{2,\sigma\tau}(c)$ は第 2 ビリアル係数 A_2 である。 式 (3.18—(3.20) と (3.22) より、式 (3.15) は

$$\frac{\langle G \rangle}{N_{\rm A}V} = \sum_{\sigma=1}^{r} (n_{\sigma}\alpha_{\sigma})^2 M_{\sigma}^{-1} P_{1,\sigma}(\theta, \mathbf{c}) c_{\sigma}$$
$$-2\sum_{\sigma}^{r} \sum_{\tau}^{r} (n_{\sigma}\alpha_{\sigma})(n_{\tau}\alpha_{\tau}) P_{2,\sigma\tau}(\theta, \mathbf{c}) A_{2,\sigma\tau}(\mathbf{c}) c_{\sigma} c_{\tau} \quad (3.23)$$

となる。

.

--式 (3.23の導出---式 (3.15)の第2、3項の中の和は

$$\begin{split} \sum_{i_1=1}^{n_{\sigma}} \sum_{i_2=1}^{n_{\tau}} V^{-2} \int F_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 i_2}} d(1_{\sigma}, 2_{\tau}) \\ &= \sum_{i_1=1}^{n_{\sigma}} \sum_{i_2=1}^{n_{\tau}} V^{-2} \left[\int g_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}, \mathbf{c}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 i_2}} d(1_{\sigma}, 2_{\tau}) \right. \\ &+ \int F_1(1_{\sigma}, \mathbf{c}) F_1(2_{\tau}, \mathbf{c}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 i_2}} d(1_{\sigma}, 2_{\tau}) \right] \\ &= \sum_{i_1=1}^{n_{\sigma}} \sum_{i_2=1}^{n_{\tau}} V^{-2} \int g_2(1_{\sigma}, 2_{\tau}, \mathbf{c}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 i_2}} d(1_{\sigma}, 2_{\tau}) \\ &+ n_{\sigma} n_{\tau} (\theta = 0) \end{split}$$

$$\longrightarrow -\frac{2}{N_{\rm A}V}n_{\sigma}n_{\tau}M_{\sigma}M_{\tau}P_{2,\sigma\tau}(\theta,{\bf c})A_{2,\sigma\tau}({\bf c})$$
となる。したがって、

$$\begin{split} \langle G \rangle &= \sum_{\sigma=1}^{r} N_{\sigma} n_{\sigma}^{2} \alpha_{\sigma}^{2} P_{1,\sigma}(\theta, \mathbf{c}) \\ &\quad - \frac{2}{N_{\mathrm{A}} V} \sum_{\sigma=1}^{r} N_{\sigma} (N_{\sigma} - 1) n_{\sigma}^{2} \alpha_{\sigma}^{2} M_{\sigma}^{2} P_{2,\sigma\sigma}(\theta, \mathbf{c}) A_{2,\sigma\sigma}(\mathbf{c}) \\ &\quad + \sum_{\sigma=1}^{r} N_{\sigma} (N_{\sigma} - 1) n_{\sigma}^{2} \alpha_{\sigma}^{2}(\theta = 0) \\ &\quad - \frac{2}{N_{\mathrm{A}} V} \sum_{\substack{\sigma, \tau=1 \\ \sigma \neq \tau}}^{r} N_{\sigma} N_{\tau} n_{\sigma} n_{\tau} \alpha_{\sigma} \alpha_{\tau} M_{\sigma} M_{\tau} P_{2,\sigma\tau}(\theta, \mathbf{c}) A_{2,\sigma\tau}(\mathbf{c}) \\ &\quad + \sum_{\substack{\sigma, \tau=1 \\ \sigma \neq \tau}}^{r} N_{\sigma} N_{\tau} n_{\sigma} n_{\tau} \alpha_{\sigma} \alpha_{\tau}(\theta = 0) \end{split}$$

であり、 $N_{\sigma} \gg 1, c_{\sigma} = N_{\sigma}M_{\sigma}/N_{\rm A}V$ より、式 (3.23) が得られる。

誘電率 ϵ は分子量に依らないとすると、 $\epsilon - \epsilon_0 = 4\pi\rho\alpha$ より

$$\rho \alpha = \frac{1}{V} \sum_{\sigma=1}^{r} N_{\sigma} n_{\sigma} \alpha_{\sigma} \longrightarrow N_{A} \sum_{\sigma=1}^{r} \frac{n_{\sigma} \alpha_{\sigma} c_{\sigma}}{M_{\sigma}}$$

で、

$$\tilde{n}^2 - \tilde{n}_0^2 = 4\pi N_A \sum_{\sigma=1}^r \frac{n_\sigma \alpha_\sigma c_\sigma}{M_\sigma}$$
(3.24)

となる。この式の両辺を c_σ で微分して、

$$n_{\sigma}\alpha_{\sigma} = \frac{M_{\sigma}\tilde{n}_{0}}{2\pi N_{\rm A}} \left(\frac{\partial\tilde{n}}{\partial c_{\sigma}}\right)_{0}$$
(3.25)

が得られる。ただし、 α_σ は c に依らないものとする。式 (3.12)、(3.23) より

$$\frac{R_{\theta}}{K'} = \sum_{\sigma=1}^{r} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c_{\sigma}}\right)_{0}^{2} M_{\sigma} c_{\sigma} P_{1,\sigma}(\theta, \mathbf{c})
-2 \sum_{\sigma=1}^{r} \sum_{\tau=1}^{r} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c_{\sigma}}\right)_{0} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c_{\tau}}\right)_{0} M_{\sigma} M_{\tau} c_{\sigma} c_{\tau}
\times P_{2,\sigma\tau}(\theta, \mathbf{c}) A_{2,\sigma\tau}(\mathbf{c})$$
(3.26)

を得ることができる。ここで、

$$K' \equiv \frac{2\pi^2 \tilde{n}_0^2}{N_A \lambda^4}$$
(3.27)

である。

2成分系の場合、式(3.26)は

$$\frac{R_{\theta}}{K} = MP_1(\theta, c)c - 2M^2 P_2(\theta, c)A_2(c)c^2$$
(3.28)

となる。ただし、

$$K \equiv K' \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0^2 \tag{3.29}$$

である。

 $P_1(\theta,c)$ を $P_1(\theta,c) = P_1(\theta) + P_1^{(1)}(\theta)c + \cdots$ と展開し、 $P_2(\theta,0) \equiv P_2(\theta), \quad A_2(0) \equiv A_2$ と書くと

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{MP_1(\theta)} + 2A_2Q(\theta)c + \cdots$$
(3.30)

となる。ここで、

$$Q(\theta) \equiv Q_2(\theta) - Q_1(\theta) \tag{3.31}$$

$$Q_1(\theta) = \frac{P_1^{(1)}(\theta)}{2MA_2P_1^{(2)}(\theta)}$$
(3.32)

$$Q_2(\theta) = \frac{P_2(\theta)}{P_1^{\ 2}(\theta)}$$
(3.33)

である。 $\theta \to 0$ では、 $P_1(\theta) \to 1$, $Q(\theta) \to 1$ となる。

.

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \left[MP_{1}(\theta) + [MP_{1}^{(1)}(\theta) - 2N^{2}P_{2}(\theta)A_{2}]c + \cdots \right]^{-1}$$
$$= \frac{1}{MP_{1}(\theta)} \left[1 + \frac{P_{1}^{(1)}(\theta) - 2MP_{2}(\theta)A_{2}}{P_{1}(\theta)}c + \cdots \right]^{-1}$$
$$= \frac{1}{MP_{1}(\theta)} \left[1 + \frac{2MP_{2}(\theta)A_{2} - P_{1}^{(1)}(\theta)}{P_{1}(\theta)}c + \cdots \right]$$
$$= \frac{1}{MP_{1}(\theta)} + \left[2\frac{P_{2}(\theta)}{P_{1}^{2}(\theta)}A_{2} - \frac{P_{1}^{(1)}(\theta)}{MP_{1}^{2}(\theta)} \right]c + \cdots$$

3.2 分子内干涉因子

式 (3.19) より、
$$c \longrightarrow 0$$
 で

$$P_1(\theta) = n^{-2} \sum_i \sum_j V^{-1} \int F_1(1_\sigma) e^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 j_1}} d(1_\sigma)$$

$$= n^{-2} \sum_i \sum_j \int e^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 j_1}} [V^{-1} \int F_1(1_\sigma) d(1_\sigma) / d\mathbf{R}_{i_1 j_1}] d\mathbf{R}_{i_1 j_1}$$



図 3.2 ベクトル s' と R_{ij}

である。式 (3.13) より

$$P(\mathbf{R}_{i_1j_1}) = V^{-1} \int F_1(1_{\sigma}) d(1_{\sigma}) / d\mathbf{R}_{i_1j_1}$$

であることから

$$P_1(\theta) = n^{-2} \sum_i \sum_j \int P(\mathbf{R}_{ij}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{ij}) d\mathbf{R}_{ij}$$
(3.34)

が得られる。 $\exp(\mathbf{s}'\cdot\mathbf{R}_{ij})$ を展開し、積分を実行すると、

$$P_1(\theta) = 2\sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)!} \left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right)^{2p} \sin^{2p}(\theta/2) n^{-2} \sum_{i< j} \langle R_{ij}^{2p} \rangle$$
(3.35)

.

―式 (3.35) の導出―

$$\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 j_1} = \frac{4\pi i}{\lambda'} \sin(\theta/2) R_{ij} \cos\theta'$$

$$e^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 j_1}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{i_1 j_1})^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{4\pi i}{\lambda'}\right)^k \sin^k(\theta/2) R_{ij}^k \cos^k \theta'$$

$$P_{1}(\theta) = n^{-2} \sum_{i} \sum_{j} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{4\pi i}{\lambda'}\right)^{k} \sin^{k}(\theta/2) \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} d\phi$$

$$\times \int_{0}^{\infty} R_{ij}^{k} P(R_{ij}) R_{ij}^{2} dR_{ij} \int_{0}^{\pi} \cos^{k} \theta' \sin \theta' d\theta'$$

$$= n^{-2} \sum_{i} \sum_{j} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{4\pi i}{\lambda'}\right)^{k} \sin^{k}(\theta/2) \langle R_{ij}^{k} \rangle \frac{1}{2} \int_{0}^{\pi} \cos^{k} \theta' \sin \theta' d\theta'$$

$$= n^{-2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^{p}}{(2p+1)!} \left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right)^{2p} \sin^{2p}(\theta/2) \sum_{i} \sum_{j} \langle R_{ij}^{2p} \rangle$$

$$\langle R_{ij}^{\ 2p}\rangle = \int_0^\infty R_{ij}^{\ 2p} P(R_{ij}) R_{ij}^{\ 2} dR_{ij}$$

ここで、第 2 式右辺の積分は k が奇数 (k = 2p + 1) のときは 0、偶数 (k = 2p) のときは 1/(2p + 1) であることを用いた。

 $\theta \to 0 \ \mathfrak{Clt}$

$$P_1(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2) + \cdots$$
 (3.36)

である。ここで、 $\langle S^2\rangle=n^{-2}\sum_{i< j}\langle R^{\ 2}_{ij}\rangle$ は平均二乗回転半径である。式(3.30)より

$$\lim_{c \to 0} \frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2 M} \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2) + \cdots$$
(3.37)

が得られる。

.

図 3.3 に示すように、主鎖原子に端から $0, 1, 2, 3, \dots, n$ と番号を付け、 結合を表すベクトルを $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_n$ とする。両端間ベクトル R は

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{l}_i$$



図 3.3 平均 2 乗回転半径

であり

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle \equiv \langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{l}_i^2 \rangle + 2 \sum_{1 \le i \le j \le n} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$$

$$S^2 \equiv \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n S_i^2$$

で定義する。重心の定義より

$$\sum_{i=0}^{n} \mathbf{S}_{i} = 0$$

要素 *i* から *j* へのベクトルを $\mathbf{R}_{ij} (= \mathbf{S}_j - \mathbf{S}_i)$ とすると、 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = (S_i^2 + S_j^2 - R_{ij}^2)/2$ である。この両辺を *i*, *j* について加え、平均をとる と ($\sum_i \sum_j \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = 0$ であるので)

$$\begin{split} \langle S^2 \rangle &= \frac{1}{2(n+1)^2} \sum_i \sum_j \langle {R_{ij}}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{i < j} \langle {R_{ij}}^2 \rangle \end{split}$$

となる。

.

以下に典型的な高分子鎖モデルに対する計算を記す。

(1)Gauss 鎖

$$\langle R_{ij}^{2p} \rangle = \frac{(2p+1)!}{6^p p!} (|i-j|a^2)^p$$
(3.38)

ここで、*a*² は平均二乗セグメント長である。式 (3.35) において

$$n^{-2} \sum_{i < j} \langle R_{ij}^{2p} \rangle = \frac{(2p+1)!}{6^p (p+2)!} \langle R^2 \rangle_0^p$$
(3.39)

平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle_0$ は $\langle R^2 \rangle_0 = na^2$ である。式 (3.35) に代入すると、

$$P_1^{\ 0}(\theta) = 2\sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(p+2)!} \left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right)^{2p} \sin^{2p}(\theta/2) \langle S^2 \rangle_0^p$$
$$= \frac{2}{u^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-u)^{p+2}}{(p+2)!}$$
(3.40)

となる。ここで、

$$u \equiv \left(\frac{4\pi}{\lambda'}\right)^2 \langle S^2 \rangle_0 \sin^2(\theta/2) \tag{3.41}$$

である。平均2乗回転半径は $\langle S^2 \rangle_0 = (1/6) \langle R^2 \rangle_0 = (1/6) na^2$ である。式 (3.40) は

$$P_1^{\ 0}(\theta) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u) \tag{3.42}$$

と書ける。この函数は Debye 函数と呼ばれる。

$$n^{-2} \sum_{i < j} \langle R_{ij}^{2p} \rangle = \frac{(2p+1)!}{6^p p!} a^{2p} n^{-2} \sum_{i < j} (j-i)^p$$

ここで

$$n^{-2} \sum_{i < j} (j-i)^p = n^{-2} \sum_{(j-i)=1}^n (n-j+i)(j-i)^p$$
$$= n^p \int_0^1 (1-x) x^p dx$$
$$= n^p \left(\frac{1}{p+1} - \frac{1}{p+2}\right)$$
$$= n^p \frac{p!}{(p+2)!}$$

である。ただし、(j-i)/n = xを使用した。上式より、

$$n^{-2} \sum_{i < j} \langle R_{ij}^{2p} \rangle = \frac{(2p+1)!}{6^p (p+2)!} (na^2)^p = \frac{(2p+1)!}{6^p (p+2)!} \langle R^2 \rangle_0^p$$

$$\sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-u)^{p+2}}{(p+2)!} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-u)^p}{p!} - 1 + u = e^{-u} - 1 + u$$

となる。

(2) 剛体球状分子

剛体球の半径を家とする。

$$P_{1}(\theta) = n^{-2} \sum_{i} \sum_{j} \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{ij})$$
$$= |n^{-1} \sum_{i} \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{S}_{i})|^{2}$$
$$= \left[\frac{2\pi}{v_{m}} \int_{0}^{\bar{s}} r^{2} dr \int_{0}^{\pi} d\theta' \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{r}) \sin\theta'\right]^{2}$$
(3.43)

ここで、 v_m は球の体積、 \mathbf{r} は \mathbf{S}_i の位置ベクトル、 θ' は \mathbf{s}' と \mathbf{r} のなす角で ある。分子内散乱干渉因子 $P_1(\theta)$ は

$$P_1(\theta) = [3u^{-3}(\sin u - u\cos u)]^2$$
(3.44)

$$u \equiv \frac{4\pi\bar{s}}{\lambda'}\sin(\theta/2) \tag{3.45}$$
で与えられる。

$$\mathbf{s}' \cdot \mathbf{r} = \frac{2\pi i}{\lambda'} 2\sin(\theta/2) r \cos\theta'$$

$$\int_0^{\pi} d\theta' e^{(4\pi i/\lambda')\sin(\theta/2)r\cos\theta'}\sin\theta'$$

$$= \left[-\left(\frac{4\pi i}{\lambda'}\sin(\theta/2)r\right)^{-1} e^{(4\pi i/\lambda')\sin(\theta/2)r\cos\theta'} \right]_0^{\pi}$$

$$= \left[\frac{4\pi i}{\lambda'}\sin(\theta/2)r\right]^{-1} \left[e^{(4\pi i/\lambda')\sin(\theta/2)r} - e^{-(4\pi i/\lambda')\sin(\theta/2)r} \right]$$

$$P_{1}(\theta) = \left\{ \frac{2\pi}{v_{m}} \left[\frac{4\pi i}{\lambda'} \sin(\theta/2) \right]^{-1} \int_{0}^{\bar{s}} \left[e^{(4\pi i/\lambda')\sin(\theta/2)r} - e^{-(4\pi i/\lambda')\sin(\theta/2)r} \right] r dr \right\}^{2}$$

である。

$$\int r e^{\mathbf{a}r} dr = (e^{\mathbf{a}r}/\mathbf{a})[r - (1/\mathbf{a})]$$

より式 (3.44) が導かれる。ただし、Euler の公式

$$e^{x+iy} = e^x(\cos y + i\sin y)$$

を使用する。

(3) 球対称でない剛体分子

分子の向きはランダム分布とする。

$$P_1(\theta) = n^{-2} \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{ij}) \sin \theta' d\theta'$$
$$= n^{-2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(2\pi s R_{ij}/\lambda')}{(2\pi s R_{ij}/\lambda')}$$
(3.46)

ここで、 θ' はs'と \mathbf{R}_{ij} のなす角とする。 無限に細い長さ ℓ の棒の場合

$$P_1(\theta) = \frac{2}{\ell^2} \int_0^\ell (\ell - r) \frac{\sin(2\pi sr/\lambda')}{(2\pi sr/\lambda')} dr$$
$$= \frac{1}{u} \int_0^{2u} \frac{\sin x}{x} dx - \left(\frac{\sin u}{u}\right)^2$$
(3.47)

$$u \equiv \frac{2\pi\ell}{\lambda'} \sin(\theta/2) \tag{3.48}$$

である。

-Note-

式 (3.46) において

$$\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{ij} = \frac{2\pi i}{\lambda'} 2\mathrm{sin}(\theta/2) R_{ij} \mathrm{cos}\theta'$$
$$= \frac{2\pi i}{\lambda'} s R_{ij} \mathrm{cos}\theta'$$

$$\int_{0}^{\pi} e^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{ij}} \sin\theta' d\theta' = \int_{0}^{\pi} e^{(2\pi i/\lambda')sR_{ij}\cos\theta'} \sin\theta' d\theta'$$
$$= -\left(\frac{2\pi i}{\lambda'}sR_{ij}\right)^{-1} e^{(2\pi i/\lambda')sR_{ij}\cos\theta'} \Big|_{0}^{\pi}$$
$$= \left(\frac{2\pi i}{\lambda'}sR_{ij}\right)^{-1} \left[e^{(2\pi i/\lambda')sR_{ij}} - e^{-(2\pi i/\lambda')sR_{ij}}\right]$$

$$\longrightarrow \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} sR_{ij}\right)^{-1} 2i\sin\left(\frac{2\pi i}{\lambda'} sR_{ij}\right)$$

式 (3.47) において

$$x\equiv \frac{2\pi sr}{\lambda'} \longrightarrow r=\frac{\lambda'}{2\pi s}x$$

3.2 分子内干涉因子

$$u \equiv \frac{\pi \ell}{\lambda'} s \longrightarrow \ell = \frac{\lambda'}{\pi s} u$$

$$P_{1}(\theta) = \frac{2\pi^{2}s^{2}}{\lambda'^{2}u^{2}} \int_{0}^{2u} \frac{\lambda'}{2\pi s} (2u-x) \frac{\sin x}{x} \frac{\lambda'}{2\pi s} dx$$
$$= \frac{1}{u} \int_{0}^{2u} \frac{\sin x}{x} dx - \frac{1}{2u^{2}} \int_{0}^{2u} \sin x dx$$
$$= \frac{1}{u} \int_{0}^{2u} \frac{\sin x}{x} dx - \frac{1}{u^{2}} \sin^{2} u$$

である。ただし、2番目の式の右辺第2項目の積分 = $(1/u^2)[\cos(2u) - 1]$ を使用している。

.

図 3.4 に分子内散乱干渉因子 $P_1(\theta) \equiv P(\theta)$ の具体的な結果を示す。散乱角 $\theta \to 0$ では、 $P^{-1}(\theta)$ 対 $\langle S^2 \rangle_0 (4\pi/\lambda')^2 \sin^2(\theta/2)$ の曲線の初期勾配は高分子鎖モデルに依らず一般に 1/3 である。



 $P(\theta)$ —Functions for basic particle shapes

u.		P(0)	
(for colls √4)	Coils	Rods	Spheres
0-1	0.996	0.999	0-998
0-2	0.987	0-996	0-988
0.3	0.971	0.990	0-978
04	0.949	0.983	D-968
0.5	0-922	0.973	0.949
0.6	0.891	0.961	0.929
0.7	0-855	0.948	0.906
6.8	0-817	0.933	0.881
0.0	0-776	0.916	0-848
1.0	0-736	0.897	0-817
1.1	0.604	0.879	0.781
1.1	0.074	0.957	0.745
12	0.032	0.915	0.745
13	0.613	0.013	0.447
	0.575	0.700	0.527
1.5	0.000	0.750	0.027
1.0	0499	0.767	0.341
17	0-466	0.142	0.540
1.8	0.434	0-720	0.202
1-9	0-404	0-696	0-405
2.0	0-377	0.673	0.426
2.1	0 352	0.620	0-388
2.2	0.328	0-627	- 0-359
2-3	0.307	0.602	0-316
2.4	0.287	0.584	0.282
2-5	0.269	0.563	0-249
2.6	0.252	0-543	0.219
2.7	0 237	0-524	0-191
2-8	0.223	0-506	0-165
2-9	0.209	0-489	0-141
3-0	0.198	0.473	0-120
31	0.187	0-457	0.0999
3-2	0-176	0-443	0.0824
1.1	0-167	0-430	0.0671
3-4	0-158	0-417	0-0534
3-5	0-150	0-406	0.0420
3.6	0-142	D-395	0-0320
1.7	0-135	0-384	0.0237
3-9	0.129	0.175	0-0172
1.0	0.111	0.166	0-0117
4.0	0.117	0-158	0.00757
4.0	0.117	0.350	0-00453
41	0.102	0.141	0.00001
4-2	0.107	0.343	0.000010
4-1	0.103	0.330	0.000000
4.4	0.098	0.329	0.000199
4-3	0.094	0.323	0000190
4.0	0.090	0.317	0.000716
4.7	0.086	0.311	0.000740
4-8	0.083	0.306	0.00147
4.9	0.030	0-300	0.00233
S-0	0.077	0-295	0.00336

図 3.4 分子内散乱干涉因子

3.3 準2成分系 (分子量分布の影響)

3.3 準2成分系 (分子量分布の影響)

高分子試料は特別な場合を除いて一般に分子量分布を持つ。したがって、 光散乱に対するその影響を考慮する必要がある。

いま、分子量 M_i の高分子の濃度を c_i とする。全高分子濃度を $c = \sum_i c_i$ とし、屈折率増分 $(\partial \tilde{n}/\partial c_i)_0 = (\partial \tilde{n}/\partial c)_0$ は成分 *i* に独立とする。式 (3.26) より

$$\frac{R_{\theta}}{K} = \sum_{i} M_{i}c_{i}P_{1,i}(\theta,c) - 2\sum_{i} \sum_{j} M_{i}M_{j}A_{2,ij}(c)P_{2,ij}(\theta,c)c_{i}c_{j} \quad (3.49)$$

である。成分 i の重量分率を $w_i = c_i/c$ とすると重量平均分子量 M_w は

$$M_{\rm w} = \sum_{i} M_i w_i \tag{3.50}$$

と書ける。分子内干渉因子の平均を

$$\langle P_1(\theta) \rangle = \frac{1}{M_{\rm w}} \sum_i M_i w_i P_{1,i}(\theta)$$
 (3.51)

で表し、第2ビリアル係数を

$$A_{2} = \sum_{i} \sum_{j} M_{i} M_{j} A_{2,ij} w_{i} w_{j} / M_{w}^{2}$$
(3.52)

で表すと、式 (3.49) は

$$\frac{R_{\theta}}{Kc} = M_{\rm w} \langle P_1(\theta) \rangle - 2A_2 M_{\rm w}^2 c + \cdots$$
(3.53)

と書ける。式 (3.36) から

$$P_{1,i}(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} \langle S^2 \rangle_i \sin(\theta/2) + \cdots$$
 (3.54)

であるので、基本式

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_{\rm w}} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle S^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) + \cdots \right] + 2A_2c + \cdots$$
(3.55)

が得られる。ここで

$$\langle S^2 \rangle_z \equiv \frac{1}{M_{\rm w}} \sum_i M_i w_i \langle S^2 \rangle_i$$
 (3.56)

は z- 平均平均 2 乗回転半径である。

高分子稀薄溶液において重要な物理量である M_w 、 $\langle S^2 \rangle_z$ 、 A_2 を求めるのに Zimm プロットあるいは Berry 平方根プロットがよく用いられる。 Zimm プロット

この方法は式(3.55)からの以下の式に基く。

$$\left(\frac{Kc}{R_{\theta}}\right)_{c=0} = \frac{1}{M_{\rm w}} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^{\prime 2}} \frac{1}{M_{\rm w}} \langle S^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) + \cdots$$
(3.57)

$$\left(\frac{Kc}{R_{\theta}}\right)_{\theta=0} = \frac{1}{M_{\rm w}} + 2A_2c + \cdots$$
(3.58)

Berry 平方根プロット

この方法は上の2式の平方根をとった以下の式に基く。

$$\left(\frac{Kc}{R_{\theta}}\right)_{c=0}^{1/2} = \left(\frac{1}{M_{\rm w}}\right)^{1/2} + \frac{8\pi^2}{3\lambda'^2} \left(\frac{1}{M_{\rm w}}\right)^{1/2} \langle S^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2) + \cdots \quad (3.59)$$

$$\left(\frac{Kc}{R_{\theta}}\right)_{\theta=0}^{1/2} = \left(\frac{1}{M_{\rm w}}\right)^{1/2} + A_2 M_{\rm w}^{1/2} c + \cdots$$
(3.60)

連続な分子量分布 w(M) に対して、式 (3.51) より

$$\langle P_1(\theta) \rangle = M_{\rm w}^{-1} \int_0^\infty M P_1(\theta, M) w(M) dM$$
 (3.61)

となる。

高分子鎖が Gauss 鎖で表せるの場合、式 (3.42) を用いて

$$\left(\frac{R_{\theta}}{Kc}\right)_{c=0} = \int_0^{\infty} \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u) M w(M) dM$$
(3.62)

が得られる。 $u = \langle S^2 \rangle k^2$ 、 $k \equiv (4\pi/\lambda') \sin(\theta/2)$ とおくと

$$\left(\frac{R_{\theta}}{Kc}\right)_{c=0} = \frac{2}{A'^2k^4} \int_0^\infty \frac{w(M)}{M} (e^{-A'Mk^2} - 1 + A'Mk^2) dM \qquad (3.63)$$

と書ける。ただし、 $A' \equiv \langle S^2 \rangle_0 / M (= - \epsilon)$ である。 $A' M k^2 \gg 1$ の場合、 すなわち、Mが充分大きく、kも大きい場合、

$$\left(\frac{R_{\theta}}{Kc}\right)_{c=0}k^{4} = -\frac{2}{M_{\rm n}}\frac{1}{A'^{2}} + \frac{1}{A'}k^{2}$$
(3.64)

3.4 光学異方性

となる。ここで、

$$M_{\rm n}^{-1} \equiv \int_0^\infty \frac{w(M)}{M} dM \tag{3.65}$$

で、 M_n は数平均分子量である。式 (3.64)を用いると光散乱法によっても 数平均分子量 M_n を決定することができる。

3.4 光学異方性

散乱体は光学的に異方性であるとき、その分極率テンソルをαとすると

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}^0 = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}_0^0 \exp(i\omega t) \tag{3.66}$$

と書ける。受光系に挿入する検光子の transmission axis を \mathbf{e}_{ξ} とおくと、r と \mathbf{e}_{ξ} は常に垂直である。独立な小粒子 N 個の系に対して、式 (1.45) より

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_{\xi} = \left(\frac{\omega}{\tilde{c}}\right)^2 \frac{N}{r^3} [r^2 \{\mathbf{P}\} - (\{\mathbf{P}\} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}] \cdot \mathbf{e}_{\xi}$$
$$= \left(\frac{\omega}{\tilde{c}}\right)^2 \frac{N}{r} \{\mathbf{P}\} \cdot \mathbf{e}_{\xi}$$
(3.67)

となる。したがって、 \mathbf{e}_{ξ} 方向に電気 vector をもつ散乱光の強度 I_{ξ} は

$$I_{\xi} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{N}{r^2} \langle (\boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi})^2 \rangle I^0$$

= $A \langle (\boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi})^2 \rangle I^0$ (3.68)

で表される。ただし、 e_0 は E^0 方向の単位ベクトルで

$$A \equiv \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{N}{r^2}$$

である。ここで、()は分子の配向についての平均をとることを意味 する。

いま、分子固定の座標系 O – XYZ で、

$$\boldsymbol{\alpha} = \left(\begin{array}{rrrr} \alpha_1 & 0 & 0\\ 0 & \alpha_2 & 0\\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{array}\right)$$



図 3.5 入射光、散乱光の偏光

とする。

空間固定座標系 O-xyz から分子固定座標系 O-XYZ へ座標変換 (直 交変換)を行い、方向余弦の積について平均をとると、

$$\langle (\boldsymbol{\alpha}\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi})^2 \rangle = \alpha^2 \cos^2 \varphi + \frac{B^2}{2} \left(1 + \frac{1}{3} \cos^2 \varphi \right)$$
(3.69)

が得られる。ここで、 φ は \mathbf{e}_0 と \mathbf{e}_{ξ} のなす角である。

$$\alpha \equiv \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \tag{3.70}$$

$$B^{2} \equiv \frac{1}{15} [(\alpha_{1} - \alpha_{2})^{2} + (\alpha_{2} - \alpha_{3})^{2} + (\alpha_{3} - \alpha_{1})^{2}]$$
(3.71)

とおくと、式 (3.68)、(3.69) より

$$I_{\xi} = AI^0 \left[\alpha^2 \cos^2 \varphi + \frac{B^2}{2} \left(1 + \frac{1}{3} \cos^2 \varphi \right) \right]$$
(3.72)

となる。

.

-Note-

空間固定座標系において

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}_0 \tag{3.73}$$

と書ける。ただし、 E_{0x} 、 E_{0y} のみで、 $E_{0z} = 0$ である。 分子固定座標系において

$$\mathbf{P}' = \boldsymbol{\alpha}' \mathbf{E}'_0 \tag{3.74}$$

と書ける。 α の主値は = α_1 、 α_2 、 α_3 でこれらは主分極率と呼ばれる。 E₀から E'₀ への変換は

$$E_{0X} = \ell_{xX} E_{0x} + \ell_{yX} E_{0y}$$

$$E_{0Y} = \ell_{xY} E_{0x} + \ell_{yY} E_{0y}$$

$$E_{0Z} = \ell_{xZ} E_{0x} + \ell_{yZ} E_{0y}$$
(3.75)

で変換行列 L は

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \ell_{xX} & \ell_{xY} & \ell_{xZ} \\ \ell_{yX} & \ell_{yY} & \ell_{yZ} \\ \ell_{zX} & \ell_{zY} & \ell_{zZ} \end{pmatrix}$$

である。ここで、 ℓ_{ij} (i = x, y, z, j = X, Y, Z) は i 軸と j 軸のなす角の方向余弦を表す。この行列による変換は

 $\mathbf{E}_0' = \mathbf{L}\mathbf{E}_0 \quad (\mathbf{E}_0 = \mathbf{L}^{\mathrm{T}}\mathbf{E}_0')$

と書ける。式 (3.75) より

$$\mathbf{P}' = \boldsymbol{\alpha}' \mathbf{L} \mathbf{E}_0 \rightarrow \mathbf{L}^{\mathrm{T}} \mathbf{P}' = \mathbf{L}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\alpha}' \mathbf{L} \mathbf{E}_0 = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}_0$$

式 (3.74) より

 $\mathbf{P} = \mathbf{L}^{\mathrm{T}} \mathbf{P}'$

である。

$$\mathbf{P}' \equiv (\alpha_1 E_{0X}, \alpha_2 E_{0Y}, \alpha_3 E_{0Z}), \quad \mathbf{E}'_0 = \mathbf{L} \mathbf{E}_0$$

を用いて、例えば、

$$P_x = \ell_{xX} P_X + \ell_{xY} P_Y + \ell_{xZ} P_Z$$

= $(\ell_{xX}^2 \alpha_1 + \ell_{xY}^2 \alpha_2 + \ell_{xZ}^2 \alpha_3) E_{0x}$
+ $(\ell_{xX} \ell_{yX} \alpha_1 + \ell_{xY} \ell_{yY} \alpha_2 + \ell_{xZ} \ell_{yZ} \alpha_3) E_{0y}$

等を得ることができる。したがって式 (3.68) の 〈 〉では、 ℓ_{ij}^m 、 $\ell_{ij}^n \ell_{kl}^n$ 等の平均を求めることになる。

i軸(i = x, y, z)とj軸(j = X, Y, Z)のなす角を θ_{ij} とすると、 $\langle \ell_{ij}^{2m} \rangle = \frac{\int_0^{\pi} (\cos^{2m} \theta_{ij}) \sin \theta_{ij} d\theta_{ij}}{\int_0^{\pi} \sin \theta_{ij} d\theta_{ij}} = \frac{1}{2m+1}$

$$\langle \ell_{ij}^{2m+1} \rangle = 0$$

である。また、

$$\ell_{xX}^2 + \ell_{yX}^2 + \ell_{zX}^2 = 1$$

等より

$$\sum_{i=x,y,z} \langle \ell_{iX}^4 \rangle + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \ell_{iX}^2 \ell_{jX}^2 \rangle = 1$$

等が得られる。これらの関係より、

$$\langle \ell^2_{iK} \ell^2_{jK} \rangle = \langle \ell^2_{iK} \ell^2_{iL} \rangle = \frac{1}{15}$$

$$\langle \ell_{iK} \ell_{jK} \ell_{iL} \ell_{jL} \rangle = -\frac{1}{30}$$

$$\langle \ell_{iK} \ell_{jK} \rangle = \langle \ell_{iK} \ell_{iL} \rangle = 0$$

を得ることができる。

.

以下、入射光が垂直偏光、水平偏光、非偏光の場合の結果を纏める。 垂直偏光の入射光の場合、

$$\frac{I_{\rm Vv}}{I_{\rm v}^{0}} = A \left(\alpha^2 + \frac{2}{3} B^2 \right) \qquad (\varphi = 0) \tag{3.76}$$

$$\frac{I_{\rm Hv}}{I_{\rm v}^{0}} = A\left(\frac{1}{2}B^2\right) \qquad (\varphi = 90^\circ) \tag{3.77}$$

$$\frac{I_{\rm Uv}}{I_{\rm v}^{0}} = \frac{(I_{\rm Vv} + I_{\rm Hv})}{I_{\rm v}^{0}} = A\left(\alpha^2 + \frac{7}{6}B^2\right)$$
(3.78)

水平偏光の入射光の場合、

$$\frac{I_{\rm Hh}}{I_{\rm h}^{0}} = A \left[\alpha^2 \cos^2 \theta + \frac{B^2}{2} \left(1 + \frac{1}{3} \cos^2 \theta \right) \right] \qquad (\varphi = \theta)$$
(3.79)

$$\frac{I_{\rm Vh}}{I_{\rm h}^{\ 0}} = A\left(\frac{1}{2}B^2\right) \qquad (\varphi = 90^\circ) \tag{3.80}$$

非偏光の入射光の場合、

$$I^{0} = I_{\rm v}^{\ 0} + I_{\rm h}^{\ 0} = 2I_{\rm v}^{\ 0} = 2I_{\rm h}^{\ 0}$$
(3.81)

$$\frac{I_{\rm Vu}}{I^0} = \frac{1}{2} A \left(\alpha^2 + \frac{7}{6} B^2 \right)$$
(3.82)

$$\frac{I_{\rm Hu}}{I^0} = \frac{1}{2} A \left[\alpha^2 \cos^2\theta + B^2 \left(1 + \frac{1}{6} \cos^2\theta \right) \right]$$
(3.83)

$$\frac{I_{\rm Uu}}{I^0} = \frac{1}{2} A \left[\alpha^2 (1 + \cos^2 \theta) + \frac{B^2}{6} (13 + \cos^2 \theta) \right]$$
(3.84)

散乱体の数密度を ρ とすると、入射光と散乱光がともに非偏光のときの Rayleigh 比は

$$R_{\theta} = \frac{8\pi^4 \rho}{\lambda^4} \left[\alpha^2 + \frac{B^2}{6} \frac{13 + \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \right]$$
$$= \frac{8\pi^4 \rho \alpha^2}{\lambda^4} \frac{6}{6 - 7\Delta} \left(1 + \frac{1 - \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \Delta \right)$$
(3.85)

と表される。ここで、△は

$$\Delta \equiv \frac{B^2}{\alpha^2 + 7B^2/6} \tag{3.86}$$

である。 Δ は偏光解消度で、 $(I_{
m Hu}/I_{
m Vu})_{ heta=90^\circ}$ から求められる。

[光学異方性セグメントから成る高分子]

Nを高分子の分子数、nを1本の高分子鎖中のセグメント数とする。また、セグメントは等価で、 $\alpha_k = \alpha_l = \alpha$ とする。いま、入射光を平面偏光 (電気ベクトルの向き e_0)とすると

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_{\xi} = \sum_{k=1}^{Nn} \mathbf{E}_{k} \cdot \mathbf{e}_{\xi}$$
$$= \left(\frac{\omega}{\tilde{c}}\right)^{2} \frac{E_{0}^{0}}{r} \exp\left[i\omega\left(t - \frac{r}{\tilde{c}'}\right)\right]$$
$$\times \sum_{k=1}^{Nn} (\boldsymbol{\alpha}_{k} \mathbf{e}_{0} \cdot \mathbf{e}_{\xi}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{k})$$
(3.87)

である。式 (3.11) の導出と同様にして、

$$\frac{I_{\xi}}{I^0} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} \langle G' \rangle \tag{3.88}$$

$$\langle G' \rangle \equiv \sum_{k} \sum_{l} \langle (\boldsymbol{\alpha}_{k} \mathbf{e}_{0} \cdot \mathbf{e}_{\xi}) (\boldsymbol{\alpha}_{l} \mathbf{e}_{0} \cdot \mathbf{e}_{\xi}) \rangle \int P(\mathbf{R}_{kl}) \exp(\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{kl}) d\mathbf{R}_{kl}$$
(3.89)

となる。ただし、各セグメントの位置と向きの間に相関はないとする。 〈 〉はセグメント *k*、*l* の全ての向きについての平均を表す。

$$\langle (\boldsymbol{\alpha}_{k}\mathbf{e}_{0}\cdot\mathbf{e}_{\xi})(\boldsymbol{\alpha}_{l}\mathbf{e}_{0}\cdot\mathbf{e}_{\xi})\rangle = \begin{cases} \langle (\boldsymbol{\alpha}\mathbf{e}_{0}\cdot\mathbf{e}_{\xi})^{2} \rangle & (k=l \text{ obs}) \\ \langle \boldsymbol{\alpha}\mathbf{e}_{0}\cdot\mathbf{e}_{\xi} \rangle^{2} & (k\neq l \text{ obs}) \end{cases}$$

 $\langle (\pmb{lpha} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_\xi)^2
angle$ は式 (3.69) で与えられている。

$$\langle \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi} \rangle^2 = \alpha^2 \cos^2 \varphi$$
 (3.90)

である。

式 (3.89) より

$$\langle G' \rangle = Nn \langle (\alpha \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi})^2 \rangle + \langle \alpha \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi} \rangle^2 \sum_{k \neq l} \int P(\mathbf{R}_{kl}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{kl}} d\mathbf{R}_{kl}$$

が得られ、式 (3.11) より

$$\langle G \rangle = \alpha^2 \sum_k \sum_l \int P(\mathbf{R}_{kl}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{kl}} d\mathbf{R}_{kl}$$
$$= \alpha^2 (Nn + \sum_{k \neq l} \int P(\mathbf{R}_{kl}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{kl}} d\mathbf{R}_{kl})$$

である。よって

$$\sum_{k \neq l} \int P(\mathbf{R}_{kl}) \mathrm{e}^{\mathbf{s}' \cdot \mathbf{R}_{kl}} d\mathbf{R}_{kl} = \alpha^{-2} \langle G \rangle - Nn$$

となる。これらの式より、

$$\langle G' \rangle = Nn[\langle (\boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi})^2 \rangle - \langle \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi} \rangle^2] + \alpha^{-2} \langle \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_{\xi} \rangle^2 \langle G \rangle$$
(3.91)

が得られる。

式 (3.69)、 (3.90) と式 (3.23) より、

$$\frac{I_{\xi}}{I^{0}} = \frac{16\pi^{4}}{\lambda^{4}r^{2}} \left\{ Nn \frac{B^{2}}{2} \left(1 + \frac{1}{3}\cos^{2}\varphi \right) + n^{2}\alpha^{2}\cos^{2}\varphi \\
\times \left[NP_{1}(\theta) - \frac{2N^{2}M^{2}}{N_{A}V}A_{2}P_{2}(\theta) \right] \right\}$$
(3.92)

を得ることができる。次の関係

$$c = \frac{NM}{N_{\rm A}V}, \quad K = \frac{2\pi^2 \tilde{n}_0^2}{N_{\rm A}\lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0^2, \quad n\alpha = \frac{M\tilde{n}_0}{2\pi N_{\rm A}} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0$$

を用いると

$$\frac{r^2}{2VKMc}\frac{I_{\xi}}{I^0} = \frac{B^2}{2\alpha^2 n} \left(1 + \frac{1}{3}\cos^2\varphi\right) + \cos^2\varphi [P_1(\theta) - 2MA_2P_2(\theta)c] \quad (3.93)$$

と表すことができる。以下では

$$\frac{B^2}{6\alpha^2 n} \equiv \delta \tag{3.94}$$

とおく。

以下に種々の入射光に対する式を纏める。 入射光が垂直偏光の場合

 $\varphi = 0^{\circ}$

$$\frac{r^2}{2VKMc} \frac{I_{\rm Vv}}{I_{\rm v}^0} = 4\delta + P_1(\theta) - 2MA_2P_2(\theta)c$$
(3.95)

 $\varphi = 90^{\circ}$

$$\frac{r^2}{2VKMc}\frac{I_{\rm Hv}}{I_{\rm v}^{0}} = 3\delta \tag{3.96}$$

3章 分布函数理論

$$\frac{r^2}{2VKMc} \frac{I_{\rm Uv}}{I_{\rm v}^0} = 7\delta + P_1(\theta) - 2MA_2P_2(\theta)c$$
(3.97)

入射光が水平偏光の場合

$$\varphi = \theta$$

$$\frac{r^2}{2VKMc} \frac{I_{\rm Hh}}{I_{\rm h}^0} = 3\delta \left(1 + \frac{1}{3}\cos^2\theta\right) + \cos^2\theta [P_1(\theta) - 2MA_2P_2(\theta)c] \quad (3.98)$$

$$\varphi = 90^{\circ}$$

$$r^2 = I_{\rm Vh} = 2\delta \qquad (2.00)$$

$$\frac{r^2}{2VKMc}\frac{I_{\rm Vh}}{I_{\rm h}^0} = 3\delta \tag{3.99}$$

入射光が非偏光の場合

$$\frac{r^2}{2VKMc}\frac{I_{\rm Vu}}{I^0} = \frac{7}{2}\delta + \frac{1}{2}P_1(\theta) - MA_2P_2(\theta)c$$
(3.100)

$$\frac{r^2}{2VKMc} \frac{I_{\rm Hu}}{I^0} = 3\delta + \frac{1}{2}\delta\cos^2\theta + \frac{1}{2}\cos^2\theta [P_1(\theta) - 2MA_2P_2(\theta)c] \quad (3.101)$$

$$\frac{r^{2}}{VKMc}\frac{I_{\text{Uu}}}{I^{0}} = 13\delta + \delta\cos^{2}\theta + (1 + \cos^{2}\theta)[P_{1}(\theta) - 2MA_{2}P_{2}(\theta)c] \quad (3.102)$$

R_θ は定義より

$$\frac{R_{\theta}}{KMc} = \delta + 12\delta(1 + \cos^2\theta)^{-1} + P_1(\theta) - 2MA_2P_2(\theta)c \qquad (3.103)$$

と表される。

 $\theta \rightarrow 0 \ \tau \mathbf{k}$

$$\lim_{\theta \to 0} \frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_{\rm ap}} + 2A_{2,\rm ap}c + \cdots$$
(3.104)

となる。ここで、

$$M_{\rm ap} \equiv M(1+7\delta), \qquad A_{2,\rm ap} \equiv A_2(1+7\delta)^{-2}$$
 (3.105)

である。

また、 $c \rightarrow 0$ では、

$$\lim_{c \to 0} \frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_{\rm ap}} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} \langle S^2 \rangle_{\rm ap} \sin^2(\theta/2) + \cdots \right]$$
(3.106)

となる。ここで、

$$\langle S^2 \rangle_{\rm ap} \equiv \frac{\langle S^2 \rangle}{1+7\delta} - \frac{9\lambda'^2\delta}{4\pi^2(1+7\delta)}$$
 (3.107)

である。

 $[平均二乗光学異方性 \langle \Gamma^2 \rangle]$

1本の高分子全体の分極率テンソルをγとおく。

$$\boldsymbol{\gamma} = \sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{\alpha}_{k} \tag{3.108}$$

である。 γ の主値を γ_1 、 γ_2 、 γ_3 とし、

$$\langle \Gamma^2 \rangle \equiv \frac{1}{2} \langle (\gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\gamma_2 - \gamma_3)^2 + (\gamma_3 - \gamma_1)^2 \rangle$$
 (3.109)

とする。ただし、〈 〉は高分子鎖の配位についての平均を示す。 1 個の散乱体に対する $[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2]$ を

$$[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2] = \frac{1}{n} \langle (\gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\gamma_2 - \gamma_3)^2 + (\gamma_3 - \gamma_1)^2 \rangle$$
(3.110)

と見なすと、式 (3.70) と (3.71) より

$$B^2 = \frac{2}{15} \frac{\langle \Gamma^2 \rangle}{n} \tag{3.111}$$

である。

式 (3.94) より

$$\delta = \frac{1}{45\alpha^2 n^2} \langle \Gamma^2 \rangle \tag{3.112}$$

で $n\alpha = (M\tilde{n}_0/2\pi N_{\rm A})(\partial \tilde{n}/\partial c)_0$ より

$$\frac{\langle \Gamma^2 \rangle}{M} = \frac{45\tilde{n}_0^2}{4\pi^2 N_{\rm A}^2} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0^2 M\delta \tag{3.113}$$

と表される。

式 (3.96) あるいは式 (3.99) より

$$\frac{r^2}{V} \frac{I_{\rm Hv}}{I_{\rm v}^{0}} \left(= \frac{r^2}{V} \frac{I_{\rm Vh}}{I_{\rm h}^{0}} \right) \equiv R_{\rm Hv} (= R_{\rm Vh})$$
(3.114)

とおくと

$$R_{\rm Hv} = 6KMc\delta$$
$$= \frac{16\pi^4 N_{\rm A}c}{15\lambda^4} \frac{\langle \Gamma^2 \rangle}{M}$$
(3.115)

であり、

$$\frac{R_{\rm Hv}}{c} = \frac{16\pi^4 N_{\rm A}}{15\lambda^4} \frac{\langle \Gamma^2 \rangle}{M} \tag{3.116}$$

が得られる。この式は $\langle \Gamma^2 \rangle$ を決定する基礎を与える。

3.A McMillan-Mayer 理論

ここでは多原子分子の多成分系における分布函数を扱う。系の温度を T、体積を V、含まれる分子種を 1、2、…、r とし、各分子種の分子数を N_1 、 N_2 、…、 N_r (\equiv **N**) とする。全分子数は $N = \sum_{s=1}^r N_s$ である。系は熱,物 質の出入りを許すものとする。この系に対する独立な熱力学変数は T、V、 μ_1 、 μ_2 、…、 μ_r (\equiv μ) であり、対応する大正準分配函数 (Grand Partition Function) Ξ は

$$\Xi(\mu, V, T) = \exp(PV/kT)$$
(3.A.1)

である。

分子に関する座標を以下のように表す。

- *S*種の*i*番目の分子の全座標: (*i_s*)=*q*_{1*i_s}、<i>q*_{2*i_s}、…、<i>q*_{*f_si_s}; <i>f_s* は *S*種の分子の内部および外部自由度の数
 </sub></sub></sub>
- S 種の全分子 N_s 個についての座標: {N_s}=(1_s)、(2_s)、…、(i_s)、
 …、(N_s)
- 全分子についての座標: $\{\mathbf{N}\}=\{N_1\}, \{N_2\}, \cdots, \{N_r\}$ したがって

$$d(i_s) = dq_{1i_s} dq_{2i_s} \cdots dq_{f_s i_s}$$

$$d\{N_s\} = d(1_s)d(2_s)\cdots d(i_s)\cdots d(N_s)$$

$$d\{\mathbf{N}\} = d\{N_1\}d\{N_2\}\cdots d\{N_r\}$$

である。

まず,全分子数 N 一定の閉じた系 (正準集団 canonical ensemble)を考える。この系の分配関数 $Q_N(N,V,T)$ は

$$Q_{\mathbf{N}}(\mathbf{N}, V, T) = \frac{Z_{\mathbf{N}}}{\prod_{s} (N_s! \Lambda_s^{3N_s})}$$
(3.A.2)

$$Z_{\mathbf{N}} = \int \exp(-\frac{U_{\mathbf{N}}}{kT}) d\{\mathbf{N}\}$$
(3.A.3)

と書ける。ここで、 $Z_{\mathbf{N}}$ は配位分配函数 (Configurational partition function)、 $U_{\mathbf{N}} \equiv U_{\mathbf{N}}(\{\mathbf{N}\})$ は系のポテンシャルエネルギー、 Λ_s は熱的ドブロ イ波長 (Thermal de Broglie wavelengths) である。ここで、分子間相互作 用に対するポテンシャルエネルギーは全分子の分子間距離が ∞ のときに 0 となるようにとる。また、分子内相互作用に対するポテンシャルエネル ギーは $Z_{\mathbf{N}} = \prod_s V^{N_s}$ (完全気体) であるとき 0 となるようにとる。

今、{N} 粒子系の中で n 個の粒子系 (特定の subset) を選ぶ。n が座標 {n} の体積要素 d{n} にある確率密度 $P_{N}^{(n)}($ {n}) は

$$P_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}) = Z_{\mathbf{N}}^{-1} \int \exp\left[-\frac{U_{\mathbf{N}}(\{\mathbf{N}\})}{kT}\right] d\{\mathbf{N}-\mathbf{n}\}$$
(3.A.4)

$$\int P_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})d\{\mathbf{n}\} = 1 \qquad (3.A.5)$$

 N_1 から n_1 個、 N_2 から n_2 個、…、 N_r から n_r 個の分子を選ぶと、それらが座標 {**n**}の体積要素 d{**n**}にある確率密度 $\rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}($ {**n**})は

$$\rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}) = \left[\prod_{s} \frac{N_{s}!}{(N_{s} - n_{s})!}\right] P_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})$$
(3.A.6)

$$\int \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})d\{\mathbf{n}\} = \prod_{s} \frac{N_{s}!}{(N_{s} - n_{s})!}$$
(3.A.7)

である。

次に開いた系に対する大正準分配函数 Ξ は

$$\Xi = \sum_{\mathbf{N} \ge 0} \exp(\mathbf{N} \cdot \mu/kT) Q_{\mathbf{N}}$$
$$= \sum_{\mathbf{N} \ge 0} \exp(\sum_{s} N_{s} \mu_{s}/kT) \frac{Z_{\mathbf{N}}}{\prod_{s} (N_{s}! \Lambda_{s}^{3N_{s}})}$$
$$= \sum_{\mathbf{N} \ge 0} \left(\prod_{s} \frac{z_{s}^{N_{s}}}{N_{s}!}\right) Z_{\mathbf{N}}$$
(3.A.8)

$$z_s \equiv \frac{\exp(\mu_s/kT)}{\Lambda_s^3} \tag{3.A.9}$$

となる。 z_s は逃散能 (fugacity) である。 系が分子数 N を含む確率 P_N は

$$P_{\mathbf{N}} = \Xi^{-1} \left(\prod_{s} \frac{z_s^{N_s}}{N_s!} \right) Z_{\mathbf{N}}$$
(3.A.10)

である。したがって、開放系で n_1 、 n_2 、… を $\{n\}$ の $d\{n\}$ に見いだす確 率密度は

$$\rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}) = \sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} P_{\mathbf{N}} \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})$$
(3.A.11)

と書け、

$$\int \rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})d\{\mathbf{n}\} = \sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} P_{\mathbf{N}} \left[\prod_{s} \frac{N_{s}!}{(N_{s} - n_{s})!} \right] = \left\langle \prod_{s} \frac{N_{s}!}{(N_{s} - n_{s})!} \right\rangle$$
(3.A.12)

である。

n が S 種分子 1 個の場合

$$\int \rho^{(1)}(i_s)d(i_s) = \langle N_s \rangle \tag{3.A.13}$$

$$\int \rho^{(2)}(1_s, 2_s) d(1_s) d(2_s) = \langle N_s^2 \rangle - \langle N_s \rangle$$
(3.A.14)

$$\int \rho^{(2)}(1_s, 1_t) d(1_s) d(1_t) = \langle N_s N_t \rangle \quad s \neq t$$
(3.A.15)

となる。いま、 (i_s) を外部座標 $(i_s)_{\rm ext}$ と内部座標 $(i_s)_{\rm int}$ に分けると、 $\rho^{(1)}$ は $(i_s)_{\rm ext}$ に依らないので

$$\int \int \rho^{(1)}(i_s) d(i_s)_{\text{int}} d(i_s)_{\text{ext}} = V \int \rho^{(1)}(i_s) d(i_s)_{\text{int}}$$
(3.A.16)

$$\int \rho^{(1)}(i_s)d(i_s)_{\text{int}} = \frac{\langle N_s \rangle}{V} = \rho_s \qquad (3.A.17)$$

である。

式 (3.A.4)、(3.A.6)、(3.A.10)、(3.A.11) より

$$\rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}, \mathbf{z}, T) = \sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} \Xi^{-1} \left(\prod_{s} \frac{z_{s}^{N_{s}}}{N_{s}!} \right) \left[\prod_{s} \frac{N_{s}!}{(N_{s} - n_{s})!} \right]$$
$$\times \int \exp\left[-\frac{U_{\mathbf{N}}(\{\mathbf{N}\})}{kT} \right] d\{\mathbf{N} - \mathbf{n}\}$$
$$= \frac{1}{\Xi(\mathbf{z}, V, T)} \sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} \left[\prod_{s} \frac{z_{s}^{N_{s}}}{(N_{s} - n_{s})!} \right]$$
$$\times \int \exp\left[-\frac{U_{\mathbf{N}}(\{\mathbf{N}\})}{kT} \right] d\{\mathbf{N} - \mathbf{n}\}$$
(3.A.18)

が得られる。ただし、 $\mathbf{z} \equiv z_1, z_2, \dots, z_r$ である。 $\mathbf{N} - \mathbf{n} = \mathbf{m}$ とおくと、

$$\frac{\Xi(\mathbf{z}, V, T)}{\prod_s z_s^{n_s}} \rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}, \mathbf{z}, T) = \sum_{\mathbf{m} \ge 0} \left(\prod_s \frac{z_s^{m_s}}{m_s!} \right) \int \exp\left[-\frac{U_{\mathbf{m}+\mathbf{n}}}{kT} \right] d\{\mathbf{m}\}$$
(3.A.19)

である。 $\mathbf{z} = 0$ の極限 (完全気体)では、 $Z_{\mathbf{N}} = \prod_{s} V^{N_s}$ あり、式 (3.A.8)より、

$$\Xi = \mathbf{e}^{PV/kT} = \sum_{\mathbf{N} \ge 0} \left(\prod_{s} \frac{z_s^{N_s}}{N_s!} V^{N_s} \right) = 1 + V \sum_{s} z_s + \cdots$$
(3.A.20)

$$PV/kT = \ln \Xi = V \sum_{s} z_s + \cdots$$
 (3.A.21)

となる。一般に, $\langle N_s \rangle = z_s (\partial \ln \Xi / \partial z_s)_{T,V,z_{\alpha \neq s}}$ より、 $\langle N_s \rangle = V z_s$ である。したがって、 $\mathbf{z} \to 0$ で、 $z_s \to \rho_s$ である。式 (3.A.19)より、 $\mathbf{z} \to 0$

では、

$$\rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}, 0, T) \frac{1 + V \sum_{s} z_{s} + \cdots}{\prod_{s} \rho_{s}^{n_{s}}} = e^{-U_{\mathbf{n}}/kT} + \sum_{s} z_{s} \int e^{-U_{\mathbf{n}+1_{s}}/kT} d(1_{s}) + \cdots$$
(3.A.22)

$$\rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}, 0, T) = \prod_{s} \rho_s^{n_s} \exp[-U_{\mathbf{n}}\{\mathbf{n}\}/kT]$$
(3.A.23)

となる。

分布関数 $F_{\mathbf{n}}(\{\mathbf{n}\})$ を

$$F_{\mathbf{n}}(\{\mathbf{n}\}) \equiv \frac{\rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})}{\prod_{s} \rho_{s}^{n_{s}}}$$
(3.A.24)

と定義する。Subsetn の全分子が広く分離しているとき、

$$\rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}) \longrightarrow \prod_{s} \rho^{(1)}(1_{s})\rho^{(1)}(2_{s})\cdots\rho^{(1)}(n_{s})$$
(3.A.25)

である。式 (3.A.17) より、

$$\int \rho^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})d\{\mathbf{n}\}_{\text{int}} \longrightarrow \prod_{s} \rho_s^{n_s}$$
(3.A.26)

$$\int F_{\mathbf{n}}(\{\mathbf{n}\})d\{\mathbf{n}\}_{\text{int}} \longrightarrow 1$$
(3.A.27)

である。したがって、

$$V^{-n} \int F_{\mathbf{n}}(\{\mathbf{n}\}) d\{\mathbf{n}\} = 1$$
(3.A.28)

となる。いま、ポテンシャル W_{n} を

$$\exp\left[-\frac{W_{\mathbf{n}}(\{\mathbf{n}\}, \mathbf{z}, T)}{kT}\right] = F_{\mathbf{n}}(\{\mathbf{n}\}, \mathbf{z}, T)$$
(3.A.29)

で定義する。式 (3.A.23) より、 $\mathbf{z} \to 0$ では $W_{\mathbf{n}} \to U_{\mathbf{n}}$ である。

まず、N 個の分子が配位 (Configuration){N} をとっている系 (閉じた系)を考える。この中で Subset n は {n} の配位 (Configuration) をとって いるとする。n に関する任意の座標 q_n に沿っての力の成分 f_{q_n} は

$$f_{q_{\mathbf{n}}} = -\frac{\partial U_{\mathbf{N}}}{\partial q_{\mathbf{n}}} \tag{3.A.30}$$

で与えられる。nの配位 (Configuration) を $\{n\}$ に固定し、残り N – nの 分子全ての配位 (Configuration) について f_{q_n} を平均する。

$$\langle f_{q_{\mathbf{n}}} \rangle_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})} = \frac{\int (-\partial U_{\mathbf{N}}/\partial q_{\mathbf{n}}) \exp(-U_{\mathbf{N}}/kT) d\{\mathbf{N}-\mathbf{n}\}}{\int \exp(-U_{\mathbf{N}}/kT) d\{\mathbf{N}-\mathbf{n}\}}$$
(3.A.31)

式 (3.A.4) を式 (3.A.6) に代入し、両辺を q_n で微分することにより、この 式から

$$\langle f_{q_{\mathbf{n}}} \rangle_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})} = kT \frac{\partial}{\partial q_{\mathbf{n}}} \ln \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\})$$
 (3.A.32)

が得られる。

.

$$\rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\{\mathbf{n}\}) = \left[\prod_{s} \frac{N_{s}!}{(N_{s} - n_{s})!}\right] Z_{\mathbf{N}}^{-1} \int \exp\left(-\frac{U_{\mathbf{N}}}{kT}\right) d\{\mathbf{N} - \mathbf{n}\}$$

より

$$\frac{\partial \ln \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}(\mathbf{n})}{\partial q_{\mathbf{n}}} = \frac{\int (-\frac{1}{kT} \frac{\partial U_{\mathbf{N}}}{\partial q_{\mathbf{n}}}) \exp(-\frac{U_{\mathbf{N}}}{kT}) d\{\mathbf{N}-\mathbf{n}\}}{\int \exp(-\frac{U_{\mathbf{N}}}{kT}) d\{\mathbf{N}-\mathbf{n}\}}$$

.

次に開いた系について考える。系が N 分子を含み、n が $\{n\}$ の体積要素 $d\{n\}$ に存在する確率密度は $P_N \rho_N^{(n)}$ である。したがって、この系における f_{q_n} の平均は

$$\langle f_{q_{\mathbf{n}}} \rangle^{(\mathbf{n})} = \frac{\sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} P_{\mathbf{N}} \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})} \langle f_{q_{\mathbf{n}}} \rangle_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}}{\sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} P_{\mathbf{N}} \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}}$$
(3.A.33)

と書ける。式 (3.A.11)、(3.A.24)、(3.A.29) より

$$\exp(-W_{\mathbf{n}}/kT) = \frac{\sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} P_{\mathbf{N}} \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}}{\prod_{s} \rho_{s}^{n_{s}}}$$
(3.A.34)

となる。両辺を q_n で微分すると、左辺は

$$= -\frac{1}{kT} \frac{\partial W_{\mathbf{n}}}{\partial q_{\mathbf{n}}} \exp\left(-\frac{W_{\mathbf{n}}}{kT}\right)$$

となり、右辺は

$$=\frac{1}{\prod_{s}\rho_{s}^{n_{s}}}\sum_{\mathbf{N}\geq\mathbf{n}}P_{\mathbf{N}}\left(\frac{\partial\rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}}{\partial q_{\mathbf{n}}}\right)$$

となる。式 (3.A.32) を用いると、

$$-\frac{\partial W_{\mathbf{n}}}{\partial q_{\mathbf{n}}} = \frac{\sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} P_{\mathbf{N}} \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})} \langle f_{q_{\mathbf{n}}} \rangle_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}}{\sum_{\mathbf{N} \ge \mathbf{n}} P_{\mathbf{N}} \rho_{\mathbf{N}}^{(\mathbf{n})}}$$
(3.A.35)

が得られる。したがって

$$-\frac{\partial W_{\mathbf{n}}}{\partial q_{\mathbf{n}}} = \langle f_{q_{\mathbf{n}}} \rangle^{(\mathbf{n})} \tag{3.A.36}$$

となる。 $W_{\mathbf{n}}$ は n 以外の分子の座標に関して平均された力 $\langle f_{q_{\mathbf{n}}} \rangle^{(\mathbf{n})}$ に関係 するポテンシャルであり、平均力のポテンシャルと呼ばれる。式 (3.A.29) より、式 (3.A.24) で定義する分布関数 $F_{\mathbf{n}}$ はこの平均力のポテンシャルに 関する量である。

浸透圧の第2ビリアル係数 A_2 は F_n を用いて、

$$A_2 = -\frac{N_A}{2VM^2} \int [F_2(1,2) - F_1(1)F_1(2)] d(1,2)$$
 (3.A.37)

と書ける。

3.B 浸透圧

ここでは補遺 3.A に基いて浸透圧を考える。式 (3.A.19)の両辺を f(z) と書く。 f(z)の $z = z^*$ の回りでの展開すると

$$f(\mathbf{z}) = \sum_{l \ge 0} \left[\prod_{s} \frac{(z_s - z_s^*)^{l_s}}{l_s!} \right] \left[\frac{\partial^{l_1 + \dots + l_r} f(\mathbf{z})}{\partial z_1^{l_1} \cdots \partial z_r^{l_r}} \right]_{\mathbf{z} = \mathbf{z}^*}$$
(3.B.1)

となる。式 (3.A.19)の右辺より、 $(\mathbf{m} \longrightarrow \mathbf{l} + \mathbf{q})$ とすると

$$\frac{\partial^{l_1+\dots+l_r} f(\mathbf{z})}{\partial z_1^{l_1}\dots\partial z_r^{l_r}} = \sum_{\mathbf{q}\geq 0} \left(\prod_s \frac{z_s^{q_s}}{q_s!}\right) \int \exp\left(-\frac{U_{\mathbf{n}+\mathbf{l}+\mathbf{q}}}{kT}\right) \mathrm{d}\{\mathbf{l}+\mathbf{q}\} \quad (3.B.2)$$

3.B 浸透圧

式 (3.A.19) 中、 $\mathbf{n} \longrightarrow \mathbf{n} + \mathbf{l}$ 、 $\mathbf{m} \longrightarrow \mathbf{q} \ge \mathbf{b}$ 、 {l} で積分して、式 (3.B.2) と比較すると、

$$\frac{\partial^{l_1+\dots+l_r}f(\mathbf{z})}{\partial z_1^{l_1}\cdots \partial z_r^{l_r}} = \frac{\Xi(\mathbf{z})}{\prod_s z_s^{n_s+l_s}} \int \rho^{(\mathbf{n}+\mathbf{l})}(\{\mathbf{n}+\mathbf{l}\},\mathbf{z})\mathrm{d}\{\mathbf{l}\}$$
(3.B.3)

が得られる。式 (3.B.3) を (3.B.1) に代入、l — m とし、式 (3.A.24) を 用いると

$$\frac{\Xi(\mathbf{z})}{\prod_{s} \gamma_{s}^{n_{s}}} F_{\mathbf{n}}(\{\mathbf{n}\}, \mathbf{z}) = \Xi(\mathbf{z}^{*}) \sum_{\mathbf{m} \ge 0} \left[\prod_{s} \frac{(z_{s} - z_{s}^{*})^{m_{s}}}{m_{s}! (\gamma_{s}^{*})^{n_{s} + m_{s}}} \right] \\ \times \int F_{\mathbf{n} + \mathbf{m}}(\{\mathbf{n} + \mathbf{m}\}, \mathbf{z}^{*}) \mathrm{d}\{\mathbf{m}\} \quad (3.B.4)$$

となる。ここで、 $\gamma_s=z_s/\rho_s,~\gamma_s^*=z_s^*/\rho_s^*$ は活量係数 (activity coefficient) である。

 $\mathbf{n}=0$ のとき、 $\rho^{(0)}=F_0=1$ である。 $\mathbf{m}\longrightarrow \mathbf{M}$ とすると

$$\frac{\Xi(\mathbf{z})}{\Xi(\mathbf{z}^*)} = \exp\left\{\frac{[p(\mathbf{z}) - p(\mathbf{z}^*)]V}{kT}\right\}$$

$$= \sum_{\mathbf{M} \ge 0} \left[\prod_s \frac{1}{M_s!} \left(\frac{z_s - z_s^*}{\gamma_s^*}\right)^{M_s}\right]$$

$$\times \int F_{\mathbf{M}}(\{\mathbf{M}\}, \mathbf{z}^*) \mathrm{d}\{\mathbf{M}\} \qquad (3.B.5)$$

が得られる。

ここで、クラスター展開 (cluster expansion) を行う。

- {m}_M: set M中の subset mの座標
- { $k\{\mathbf{m}_i\}_{\mathbf{M}}$ }: unconnected k subsets { \mathbf{m}_i }_{**M**} (1 $\leq i \leq k$) の座標 ($\sum_{i=1}^k \mathbf{m}_i = \mathbf{M}$)

のように座標を定義する。また、函数 g を以下のように定義する。

$$F_{\mathbf{M}}({\mathbf{M}}, \mathbf{z}) = \sum_{\{k \in \mathbf{m}_i\}_{\mathbf{M}}\}} \prod_{i=1}^k g_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{m}_i\}_{\mathbf{M}}, \mathbf{z})$$
(3.B.6)

いま、setM 中の分子が全て同種の場合

$$F_1 = g_1(1) \tag{3.B.7}$$

$$F_2(1,2) = g_2(1,2) + g_1(1)g_1(2)$$
(3.B.8)

$$F_3(1,2,3) = g_3(1,2,3) + g_2(2,3)g_1(1) + g_2(1,3)g_1(2) + g_2(1,2)g_1(3) + g_1(1)g_1(2)g_1(3)$$
(3.B.9)

である。異なる subset 中のどの分子も十分離れているとき、 $g_{\mathbf{m}}({\mathbf{m}}, \mathbf{z}) \longrightarrow 0$ である。すなわち、

$$R_{12} \longrightarrow \infty, g_2(1,2) = F_2(1,2) - F_1(1)F_1(2) \longrightarrow 0$$

である。クラスター積分 (cluster integral) $b_{\mathbf{m}}(\mathbf{z})$ を次式で定義する。

$$V(\prod_{s} m_{s}!)b_{\mathbf{m}}(\mathbf{z}) = \int g_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{m}\}_{\mathbf{M}}, \mathbf{z})\mathrm{d}\{\mathbf{m}\}_{\mathbf{M}}$$
(3.B.10)

式 (3.B.6)、(3.B.10) より

$$\int F_{\mathbf{M}}(\{\mathbf{M}\}, \mathbf{z}) \mathrm{d}\{\mathbf{M}\} = (\prod_{s} M_{s}!) \sum_{\mu_{\mathbf{m}}} \prod_{\mathbf{m}} [Vb_{\mathbf{m}}(\mathbf{z})]^{\mu_{\mathbf{m}}} / \mu_{\mathbf{m}}! \quad (3.B.11)$$

を得ることができる。この計算において、式(3.B.6)の和をとるとき、setM を大きさ mの ${\rm subset}\mu_{\bf m}$ 個ずつにわける。この方法の数が

$$\prod_{s} M_{s}! / \prod_{\mathbf{m}} (\prod_{s} m_{s}!)^{\mu_{\mathbf{m}}} \mu_{\mathbf{m}}!$$

であることを使用する。式(3.B.11)中の和についての制約は $\sum_{\mathbf{m}} \mathbf{m} \mu_{\mathbf{m}} = \mathbf{M}$ 、即ち、 $\sum_{\mathbf{m}} m_s \mu_s = M_s$ である。

式 (3.B.11) を式 (3.B.5) に代入すると

$$p(\mathbf{z}) - p(\mathbf{z}^*) = kT \sum_{\mathbf{m} \ge 0} b_{\mathbf{m}}(\mathbf{z}^*) \prod_{s} \left(\frac{z_s - z_s^*}{\gamma_s^*}\right)^{m_s}$$
(3.B.12)

が得られる。 $(\partial p/\partial z_s)_{T,z_{\alpha}\neq\sigma}=kT\rho_s/z_s$ より、

$$\rho_s(\mathbf{z}) = \left(\frac{z_s}{z_s - z_s^*}\right) \sum_{\mathbf{m} \ge 0} m_s b_{\mathbf{m}}(\mathbf{z}^*) \prod_r \left(\frac{z_r - z_r^*}{\gamma_r^*}\right)^{m_r}$$
(3.B.13)

である。

つぎに、浸透平衡を考える。溶媒成分を 0、溶質成分を 1、2、…、 σ 、 …、 τ 、…、rとする。純溶媒の逃散能を \mathbf{z}^* とすると、 $\mathbf{z}^* = z_0^*$ 、 $\mathbf{O}_{\sigma}(z_{\sigma} = \rho_{\sigma} = 0, \sigma = 1, 2, \dots, r)$ である。浸透平衡条件は $\mathbf{z} = z_0^*$ であり、浸透圧は $\pi = p(\mathbf{z}) - p(\mathbf{z}^*)$ で与えられる。式 (3.B.12)、(3.B.13) より

$$\pi = kT \sum_{\mathbf{m} \ge 0} b_{\mathbf{m}}^{0} \prod_{\sigma=1}^{r} \alpha_{\sigma}^{m_{\sigma}}$$
(3.B.14)

$$\rho_{\sigma} = \sum_{\mathbf{m} \ge 0} m_{\sigma} b_{\mathbf{m}}^{0} \prod_{\tau=1}^{r} \alpha_{\tau}^{m_{\tau}}$$
(3.B.15)

を導くことができる。ただし、 $\alpha_{\sigma} = (z_{\sigma} - z_{\sigma}^*)/\gamma_{\sigma}^* = z_{\sigma}/\gamma_{\sigma}^0(\gamma_{\sigma}^0 = \gamma_{\sigma}^*)$ である。したがって、

$$\pi = kT(\sum_{\sigma} \alpha_{\sigma} - \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B^0_{2,\sigma\tau} \alpha_{\sigma} \alpha_{\tau} - \cdots)$$
(3.B.16)

$$\rho_{\sigma} = \alpha_{\sigma} - 2\sum_{\tau} B^0_{2,\sigma\tau} \alpha_{\sigma} \alpha_{\tau} - \cdots$$
 (3.B.17)

となる。ただし、

$$B_{2,\sigma\tau}^{0} = -(1/2)(1+\delta_{\sigma\tau})b_{2,\sigma\tau}^{0}$$
(3.B.18)

である。式 (3.B.16)、(3.B.17) より

$$\pi = kT\left(\sum_{\sigma} \rho_{\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B^{0}_{2,\sigma\tau} \rho_{\sigma} \rho_{\tau} + \cdots\right)$$
(3.B.19)

を得ることができる。

溶質が1成分の場合、

$$\pi = kT(\rho + B_2^0 \rho^2 + B_3^0 \rho^3 + \cdots)$$
(3.B.20)

$$B_n^0 = -\frac{n-1}{n}\beta_{n-1}^0$$
(3.B.21)

参考文献

$$\beta_1^0 = 2b_2^0, \beta_2^0 = 3b_3^0 - 6(b_2^0)^2, \cdots$$
 (3.B.22)

となる。

 $ho = N_{
m A} c/M$ より、以上の式は

$$\pi = RT(\frac{1}{M}c + A_2c^2 + A_3c^3 + \cdots)$$
(3.B.23)

$$A_2 = -\frac{N_{\rm A}}{2VM^2} \int g_2(1,2) \mathrm{d}\{2\}$$
(3.B.24)

$$A_3 = -\frac{N_A}{3VM^3} \int g_3(1,2,3) d\{3\} + 4A_2^2 M$$
(3.B.25)

$$g_2(1,2) = F_2(1,2) - F_1(1)F_1(2)$$
(3.B.26)

$$g_3(1,2,3) = F_3(1,2,3) - F_2(2,3)F_1(1) - F_2(1,3)F_1(2)$$

-F_2(1,2)E_1(3) + 2F_1(1)F_1(2)F_1(3) (3.B.27)

と表すことができる。ここで、 A_2 は第2ビリアル係数、 A_3 は第3ビリア ル係数である。

参考文献

- 1. 倉田道夫、「高分子工業化学 III」、朝倉書店、1975.
- H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, Harper & Row, New York, 1971.
- E. F. Casassa and G. C. Berry, *Polymer Molecular Weight*, part I. P. E. Slade, Jr., ed., Marcel Dekker, New York, 1975. chap. 5.

4章 静的光散乱の実験例

4.1 光散乱光度計

光散乱光度計の基本的構造は殆ど確立されていると云える。^{1,2} 光散乱 光度計は大別して、光源と光散乱セルおよび散乱光検出部からなる光学 系、試料の温度を一定に保つための恒温水を循環させる循環系、装置への 電力の供給および散乱光強度の記録に供する電気系から構成される。図 4.1 は筆者らが作製した装置の模式図である。この装置では、装置はコン ピュータで制御しており、散乱角の設定もコンピュータを通して行ってい る。図 4.2 は光学系の正面図、図 4.3 はその平面図を示す。

光源には高圧水銀ランプあるいはレーザーが用いられる。前者の場合、 真空中での入射光波長は 435.8 nm かあるいは 546.1 nm である。図の装 置では He-Ne レーザーを用いており、入射光波長は 632.8 nm である。

光散乱セル(試料セル)は通常円筒形セルで、温度を一定に保つためとセ ル表面における入射光と透過光による散乱を抑えるための2つの目的で液 体の媒体に浸されている。後者の目的のため、媒体にはセルのガラスと屈 折率が近いキシレン、トルエン等が用いられる。この他にも、セル表面で の散乱を散乱光受光部の光学系の視野に入れないための工夫がなされる。

散乱光の検出には光電子増倍管 (photomultiplier PM) あるいはフォト ダイオードが用いられる。光電子増倍管にはアナログ出力型のものと高速 でパルスを発生する光電子計数型のものがある。後者は後で述べる動的 光散乱測定では必須であり、その場合パルスの数が計数され、光子相関計 (コリレータ) で処理される。







0 5 10 cm

図 4.2 光学系の正面図



図 4.3 光学系の平面図

4.2 化学ポテンシャルの決定

第2章で述べたように、静的光散乱測定から各成分の化学ポテンシャルの濃度微分量を決定することができる。³図4.4 はポリスチレンのシクロ ヘキサン溶液に対する結果、溶媒成分の化学ポテンシャル μ_0 の体積分率 ϕ での微分量を示している。測定温度は Θ 点以下で、温度が下がる程デー タ点はより大きく下に湾曲した曲線にしたがっており、中間濃度では縦軸 の原点に接近する。これはその測定温度が尖点に近づくためである。なお 各温度の曲線の縦軸切片は相対鎖長 *P*を与えるので、当然温度には依ら ない。

図 4.5 は図 4.4 のデータから計算した相互作用パラメータ Z の濃度 ϕ 依存性を示す。温度 T は上から 15.0、18.0、20.0、22.0、25.0、28.0、30.0、32.0、34.5 °C(Θ) である。ここで、

$$Z \equiv \chi + \frac{1}{2}\phi \frac{\partial \chi}{\partial \phi} \tag{4.1}$$

で定義する。

図 4.6 はポリイソプレンのジオキサン溶液に対する溶媒の化学ポテン シャルの濃度変化を示す。⁴ ポリイソプレン試料 P-13 の重量平均分子量 *M_w* は 133,000 である。図 4.7 はこの図の結果から求めた相互作用パラメー タ *Z* の濃度依存性である。図 4.6 の各曲線は上から、図 4.7 の各曲線は下



図 4.4 ポリスチレンーシクロヘキサン溶液の化学ポテンシャル



図 4.5 ポリスチレンーシクロヘキサン溶液の Z



図 4.6 ポリイソプレンージオキサン溶液の化学ポテンシャル



図 4.7 ポリイソプレンージオキサン溶液の Z



図 4.8 ポリイソプレンージオキサン溶液の尖点曲線と曇点曲線

から温度 T が 40.0、37.0、34.0、32.5、31.5、29.0、27.0、26.0 °C におけ る結果を示す。(ただし、図 4.7 では T = 27.0、32.5 °C の結果を除く。) 図 4.6 と 4.7 の結果はポリスチレンのシクロヘキサン溶液に対する図 4.4 と 4.5 の結果に極めて類似している。ポリイソプレンージオキサン系の相 図を図 4.8 に示す。試料 P-5 の重量平均分子量 M_w は 53,300 である。こ の図で、白丸は曇点を、黒丸は尖点を表す。試料 P-13 溶液の尖点は図 4.6 のデータから決定した結果である。

図 4.9 にポリスチレン + ポリイソブチレン + シクロヘキサン系の種々の 温度と組成における前方散乱に対する Rayleigh 比 ΔR_0 の濃度依存性を示 す。⁵ また、図 4.10 にはポリスチレン + ポリイソブチレン + シクロヘキサ ン系の種々の温度と組成における ΔR_0 の濃度依存性を示す。これらの図 で、 ξ_{PS} は異種高分子混合物中のポリスチレンの重量分率である。図中の 実線はデータと最もよく合うように求めた相互作用函数を用いて計算した 理論曲線である。図 4.9 中の破線は単にデータ点を結んだ曲線である。



図 4.9 ポリスチレン + ポリイソプチレン + シクロヘキサン溶液の化学ポテンシャル



図 4.10 ポリスチレン + ポリイソブチレン + ベンゼン溶液の化学ポテンシャル



図 4.11 ポリスチレン + ポリイソブチレン + シクロヘキサン溶液の相図



図 4.12 ポリスチレン + ポリイソブチレン + ベンゼン溶液の相図

図 4.11 と 4.12 に図 4.9 と 4.10 のデータから求めた相互作用函数を用い て計算した相図を実験結果とともに示す。曲線は双交曲線、直線は連結線 である。データ点は曇点、破線は連結線に対する実測の結果を示している。

4.3 高分子鎖の特性決定

図 4.13 に散乱角 θ 一定での濃度 0 における Rayleigh 比 $(R_{\theta})_{c=0}$ を求 めるための濃度外捜の例をポリスチレンのベンゼン溶液について示す。図 4.14 は同じ溶液について、濃度一定での散乱角 θ 0 における Rayleigh 比 R_0 を求めるための角度外捜の例を示す。² これらの結果から得た $(R_{\theta})_{c=0}$ と R_0 を用いた Berry 平方根プロットの例が図 4.15 である。このプロッ トから式 (3.59) および (3.60) を使用して決定したこのポリスチレン試料 の重量平均分子量 M_e は 436,000 で、平方根平均 2 乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は 26.0 nm である。また、この系の第 2 ビリアル計数 A_2 は 3.59 × 10⁻⁴mol cm³g -2 であった。

超高分子量ポリスチレンに対する同様の例を図 4.16、4.17、4.18、および 4.19 に示す。⁶ 図 4.16 はベンゼン溶液に対する一定散乱角での濃度外捜を、図 4.17 は同じ溶液に対する一定濃度での角度外捜を表す。これらの結果を用いた Berry 平方根プロットが図 4.18 と 4.19 である。図 4.19 で、 $u = (4\pi/\lambda')^2 \sin^2(\theta/2)$ である。なお、これらの図には同じポリスチレン 試料のシクロヘキサン溶液に対する結果も含めている。白丸がベンゼン 溶液、黒丸がシクロヘキサン溶液の結果である。特に強調すべき点は散乱角 (ベクトル) に対するプロットがベンゼン溶液の場合極端に大きい勾配を持っていることである。これは高分子鎖が非常に大きいことを反映した結果で、このような場合極めて低角度まで測定しなければ正確な M_w と $\langle S^2 \rangle$ は決定できない。また、試料の分子量は当然溶媒には依らないので、図 4.18、4.19 とも両溶媒に対するプロットが与える曲線の縦軸切片は一致している。これらのプロットから得た最も高い分子量のポリスチレン試料 IK1500-1 の重量平均分子量 M_w は 5.68 × 10⁷、平方根平均 2 乗回転半 径 $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ は 506 nm であった。

式 (3.64) に対応するプロットを図 4.20 に示す。ここで、 $y = (R_{\theta}/Kc)_{c=0}$



図 4.13 $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$ の濃度外挿 (ポリスチレンーベンゼン溶液)

であり、 $u = (4\pi/\lambda')^2 \sin^2(\theta/2)$ である。図から分かるようにデータ点は 高角でよく直線にしたがっており、これらの直線の縦軸切片と勾配から数 平均分子量 M_n を評価することができる。

図 4.18 と 4.19 から決定した $\langle S^2 \rangle$ と M_w の関係、および A_2 と M_w の 関係を他の文献結果とともにそれぞれ図 4.21 と 4.22 に掲げる。


図 4.14 $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$ の角度外挿 (ポリスチレンーベンゼン溶液)



図 4.15 Berry 平方根プロット (ポリスチレンーベンゼン溶液)



図 4.16 $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$ の濃度外挿 (ポリスチレンーベンゼン溶液)



図 4.17 $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$ の角度外挿 (ポリスチレンーベンゼン溶液)



図 4.18 Berry 平方根プロット (ポリスチレンのベンゼン溶液とシクロヘキサン 溶液)



図 4.19 Berry 平方根プロット (ポリスチレンのベンゼン溶液とシクロヘキサン 溶液)



図 4.20 数平均分子量の決定 (ポリスチレンーシクロヘキサン溶液)



図 4.21 ポリスチレンの平均2 乗回転半径



図 4.22 ポリスチレンの第2 ビリアル係数

参考文献

- E. F. Casassa and G. C. Berry, *Polymer Molecular Weight*, part I. P. E. Slade, Jr., ed., Marcel Dekker, New York, 1975. chap. 5.
- Y. Einaga, T. Mitani, J. Hashizume, and H. Fujita, *Polym. J.*, **11**, 565 (1979).
- Y. Einaga, S. Ohashi, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, 17, 527 (1984).
- 4. N. Takano, Y. Einaga, and H. Fujita, Polym. J., 17, 1123 (1985).
- Z. Tong, Y. Einaga, T. Kitagawa, and H. Fujita, *Macromolecules*, 22, 450 (1989).
- Y.. Miyaki, Y. Einaga, and H. Fujita, *Macromolecules*, **11**, 1180 (1978).

5章 動的光散乱

動的光散乱 (Dynamic Light Scattering、DLS) は準弾性光散乱 (Quasi-Elastic Light scattering、QELS) あるいは強度揺動光散乱 (Intensity Fluctuation Light Scattering) とも云われる。この方法は溶液中における溶質 と溶媒間相互拡散係数およびそれから得られる溶質の流体力学半径を求め る一般的且つ最も容易な手段として多用されている。¹ この方法からは、 また、高分子溶液の粘弾性緩和の情報を得ることもできる。²

5.1 相関函数

散乱体積 V 中に N 個の散乱体があり、j 番目の散乱体の分極率を α_j 、 位置を \mathbf{R}_j とする。式 (3.6) より、全散乱体からの電場 E に対して、

$$|\mathbf{E}| = E_0^{0} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\sin\theta_x}{r} \exp\left[i\omega_0 \left(t - \frac{r}{\tilde{c}'}\right)\right] \sum_{j=1}^{N} \alpha_j e^{\mathbf{s'}\cdot\mathbf{R_j}}$$
(5.1)

$$\mathbf{s}' = \frac{2\pi i}{\lambda'}\mathbf{s}, \quad \mathbf{s} = \mathbf{e}_r - \mathbf{e}_z, \quad |\mathbf{s}| = 2\sin(\theta/2)$$

である。一般に、 \mathbf{R}_j は時間 t の関数 $\mathbf{R}_j \equiv \mathbf{R}_j(t)$ であり、散乱光の強度 $I = |\mathbf{E}|^2 = \mathbf{E}^* \mathbf{E}$ も時間 t の関数 $I \equiv I(t)$ である。静的光散乱では、時間 平均 \overline{I} = Ensemble 平均 $\langle I \rangle$ を取り扱う。

$$\bar{I} = \langle I \rangle$$

$$= \langle \mathbf{E}^{*}(t)\mathbf{E}(t) \rangle$$

$$= \langle \mathbf{E}^{*}(0)\mathbf{E}(0) \rangle$$

$$= \langle |\mathbf{E}|^{2} \rangle$$
(5.2)

動的光散乱では、散乱光電場 $\mathbf{E}(t)$ の時間相関函数 $f^{(1)}(\tau)$ を次式で定義 する。

$$f^{(1)}(\tau) = \langle \mathbf{E}^*(t)\mathbf{E}(t+\tau) \rangle$$
$$= \langle \mathbf{E}^*(0)\mathbf{E}(\tau) \rangle$$
(5.3)

ここで、定常条件を用いている。式(5.2) と(5.3)より、相関関数 $g^{(1)}(\tau)$ を

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle \mathbf{E}^*(0)\mathbf{E}(\tau)\rangle}{\langle |\mathbf{E}|^2 \rangle}$$
(5.4)

で定義する。

ー般に、時間と共に揺らいでいるある物理量 *A*(*t*) について次式の計算 を行うとする。

$$\langle A \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$$
 (5.5)

$$\langle A(0)A(\tau)\rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)A(t+\tau)dt$$
 (5.6)

 $\langle A \rangle$ は A(t) の平均であり、 $\langle A(0)A(\tau) \rangle$ は自己相関函数 (Autocorrelation Function) と呼ばれる。いま、揺らぎの特性時間 (Characteristic Time) を τ_A とすると、

$$\langle A(0)A(\tau)\rangle \longrightarrow \langle A^2\rangle \quad \text{for} \quad \tau \ll \tau_A$$

$$\langle A(0)A(\tau)\rangle \longrightarrow \langle A\rangle^2 \quad \text{for} \quad \tau \gg \tau_A$$

である。 $\tau \longrightarrow 0$ では、 $A(\tau) \longrightarrow A(0)$ で、 $\tau \longrightarrow \infty$ では、 $\langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A(0) \rangle \langle A(\tau) \rangle$ となる。

• • • • • • • • • •

-Note-

$$\langle A(0)^2 \rangle \ge \langle A(0)A(\tau) \rangle$$

.

の証明は以下のとおりである。

Schwartz の不等式より

$$\left|\sum_{j} A_{j} B_{j}\right|^{2} \leq \left|\sum_{j} A_{j}^{2}\right| \left|\sum_{j} B_{j}^{2}\right|$$

である。いま、 $B_j = A_{j+n}$ とおく。

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{j=1}^N A_j^2 = \langle A^2\rangle$$

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} A_{j+n}^2 = \langle A^2 \rangle$$

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} A_j A_{j+n} = \langle A(0)A(\tau) \rangle$$

両辺を N^2 で割って $N \to \infty$ をとると $(\langle A(0) A(\tau) \rangle$ は実数)

 $\langle A(0)A(\tau)\rangle^2 \leq \langle A^2\rangle^2$

$$\langle A^2 \rangle \ge \langle A(0)A(\tau) \rangle$$

 $f^{(1)}(\tau)$ 、 $g^{(1)}(\tau)$ から、 $\mathbf{R}_{j}(t)$ の情報つまり分子運動に関する情報が得られる。ただし、 $f^{(1)}(\tau)$ 、 $g^{(1)}(\tau)$ は直接測定できる量ではない。なお、 $f^{(1)}(\tau)$ と、

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f^{(1)}(t) \mathrm{e}^{-i\omega t} dt$$
(5.7)

で関係づけられる $I(\omega)$ は測定可能である。(これには Filter Technique — Fabry-Perot 干渉計を用いる方法がある。)

.

—Power Spectrum—

 $-T/2 \le t \le T/2$ で、E(t) を Fourier 級数展開する。

$$E(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} E_m e^{i\omega_m t}, \quad \omega_m = \frac{2\pi m}{T}$$

$$E_m = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} E(t) \mathrm{e}^{-i\omega_m t} dt$$

E(t)はtの random な函数とすると、 E_m は random な変数である。したがって、

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \langle E_m E_m^* \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \int_{-T/2}^{T/2} dt' f^{(1)}(t-t') e^{i(\omega_n - \omega_m)t} e^{i\omega_n(t'-t)}$$
$$= \delta_{mn} \int_{-\infty}^{\infty} f^{(1)}(\tau) e^{-i\omega_m \tau} d\tau$$

となる。m = nに対して

$$\langle |E_m|^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f^{(1)}(\tau) \mathrm{e}^{-i\omega_m \tau} d\tau$$

である。この量は Power スペクトルと呼ばれる。

最近では、次に定義する散乱光強度の相関関数を測定するのが一般的である。(この方法を Optical Mixing 法と云う。)

$$f^{(2)}(\tau) \equiv \langle I(0)I(\tau) \rangle$$
$$= \langle \mathbf{E}^*(0)\mathbf{E}(0)\mathbf{E}^*(\tau)\mathbf{E}(\tau) \rangle$$
(5.8)

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \mathbf{E}^*(0)\mathbf{E}(0)\mathbf{E}^*(\tau)\mathbf{E}(\tau)\rangle}{\langle |\mathbf{E}|^2\rangle^2}$$
(5.9)

ここで、 $g^{(2)}(\tau) \ge g^{(1)}(\tau)$ の関係を求める。ただし、後述の Heterodyne 法と異なり、散乱光のみを検出する Homodyne 法の場合を考える。この 場合、式 (5.1) より

$$\mathbf{E}(t) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{E}_i(t) \tag{5.10}$$

と書ける。ただし、 $\mathbf{E}_i(t)$ は i 番目の散乱体からの電場を表す。各散乱体が独立で、異なる散乱体からの電場の位相が random である場合 (これを Gaussian Light と云う)、

$$f^{(2)}(\tau) = \sum_{i=1}^{N} \langle \mathbf{E}_{i}^{*}(0) \mathbf{E}_{i}(0) \mathbf{E}_{i}^{*}(\tau) \mathbf{E}_{i}(\tau) \rangle$$
$$+ \sum_{\substack{i,j=1\\i \neq j}}^{N} [\langle \mathbf{E}_{i}^{*}(0) \mathbf{E}_{i}(0) \mathbf{E}_{j}^{*}(\tau) \mathbf{E}_{j}(\tau) \rangle$$
$$+ \langle \mathbf{E}_{i}^{*}(0) \mathbf{E}_{i}(\tau) \mathbf{E}_{j}(0) \mathbf{E}_{j}^{*}(\tau) \rangle]$$
(5.11)

となる。ここで、1つの散乱体からの電場とその複素共役との積を含む項 以外は平均操作により消える。各散乱体は等価であるとすると、

$$f^{(2)}(\tau) = N \langle \mathbf{E}_{i}^{*}(0) \mathbf{E}_{i}(0) \mathbf{E}_{i}^{*}(\tau) \mathbf{E}_{i}(\tau) \rangle$$
$$+ N(N-1) [\langle \mathbf{E}_{i}^{*}(0) \mathbf{E}_{i}(0) \rangle \langle \mathbf{E}_{j}^{*}(\tau) \mathbf{E}_{j}(\tau) \rangle$$
$$+ \langle \mathbf{E}_{i}^{*}(0) \mathbf{E}_{i}(\tau) \rangle \langle \mathbf{E}_{j}(0) \mathbf{E}_{j}^{*}(\tau) \rangle]$$
(5.12)

となる。 $N \gg 1$ のとき、

$$f^{(2)}(\tau) = N^2[\langle | \mathbf{E}_i |^2 \rangle^2 + \langle \mathbf{E}_i^*(0)\mathbf{E}_i(\tau) \rangle^2]$$
(5.13)

である。したがって、式 (5.9) より、

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2$$
(5.14)

が得られる。この式を Siegert の式と云う。

実際には、有限の散乱体積 (A)、各時間における有限の測定時間幅 t_D の影響を含む因子 $f(A, t_D)$ が必要で、

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + f(A, t_{\rm D}) \mid g^{(1)}(\tau) \mid^2$$
(5.15)

となる。(補遺 5.B 参照) このように、散乱光のみが mix された電場に対して、 $I(0) \ge I(t)$ の相関を測定する方法を Homodyne 法という。

これに対して Heterodyne 法と呼ばれる方法がある。この方法では、人 為的に挿入した Local Oscillator からの光と散乱光を mix する。したがっ て、電場は

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_{s}(t) + \mathbf{E}_{LO}^{0} \mathrm{e}^{-i\omega_{LO}t}$$
(5.16)

となる。式 (5.8) に代入して計算すると、 $f^{(2)}(\tau)$ には全部で 16 項が現れる。そのうち 10 項は 0、3 項は $I_{\rm LO}^2$ と $2I_{\rm LO}\langle I_{\rm s}\rangle$ で時間に依らない。残る3 項は

$$I_{\rm LO}[\langle \mathbf{E}_{\rm s}^{*}(0)\mathbf{E}_{\rm s}(\tau)\rangle e^{i\omega_{\rm LO}\tau} + \langle \mathbf{E}_{\rm s}(0)\mathbf{E}_{\rm s}^{*}(\tau)\rangle e^{-i\omega_{\rm LO}\tau}] + \langle \mathbf{E}_{\rm s}^{*}(0)\mathbf{E}_{\rm s}(0)\mathbf{E}_{\rm s}^{*}(\tau)\mathbf{E}_{\rm s}(\tau)\rangle \qquad(5.17)$$

である。

 $I_{\rm LO} \gg I_{\rm s}$ とすると、

$$\langle I(0)I(\tau)\rangle \simeq I_{\rm LO} \langle \mathbf{E_s}^*(0)\mathbf{E_s}(\tau)\rangle = I_{\rm LO} f^{(1)}(\tau)$$
(5.18)

となるので、直接電場の自己相関函数が求められることになる。なお、 $\omega_{\rm LO}$ は通常入射光と同じ $\omega_0 (= 10^{14} - 10^{15} \text{ Hz})$ で測定にはかからない。

5.2 動的構造因子

散乱体積 *V* 中の等価な等方散乱体 *n* 個から成る *N* 個の高分子について、式 (5.1) と (5.3) より、

$$f^{(1)}(\tau) = (E_0^{\ 0})^2 \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} e^{i\omega_0 \tau} \alpha^2 \left\langle \sum_i^N \sum_j^N \sum_p^N \sum_q^n e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_{p_i}(\tau) - \mathbf{R}_{q_j}(0)]} \right\rangle$$
(5.19)

$$\alpha = \alpha_{p_i} = \alpha_{q_j} \qquad \text{(for all } p_i, q_j\text{)}$$

$$|\mathbf{k}| = \frac{4\pi \tilde{n}}{\lambda} \sin(\theta/2)$$

と書ける。

異なる高分子鎖に属する散乱体の間で位置相関が無い場合、すなわち、 希薄溶液の場合、

$$f^{(1)}(\tau) = (E_0^{\ 0})^2 \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} e^{i\omega_0 \tau} \alpha^2 N \left\langle \sum_p^n \sum_q^n e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_p(\tau) - \mathbf{R}_q(0)]} \right\rangle$$
(5.20)

である。ここで、動的構造因子 $S(\mathbf{k}, \tau)$ を

$$S(\mathbf{k},\tau) \equiv \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{p=1}^{n} \sum_{q=1}^{n} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_p(\tau) - \mathbf{R}_q(0)]} \right\rangle$$
(5.21)

で定義する。式 (5.4) より

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{S(\mathbf{k},\tau)}{S(\mathbf{k},0)} e^{i\omega_0\tau}$$
(5.22)

である。

空間固定座標系における高分子の重心の位置ベクトルを $\mathbf{R}_{G}(t)$ 、重心から p 番目の散乱体への距離ベクトルを $\mathbf{S}_{p}(t)$ とすると

$$\mathbf{R}_p(t) = \mathbf{R}_{\mathrm{G}}(t) + \mathbf{S}_p(t) \tag{5.23}$$

である。式 (5.21) に代入すると、

$$S(\mathbf{k},t) = \frac{1}{n^2} \left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_{\mathrm{G}}(t) - \mathbf{R}_{\mathrm{G}}(0)]} \sum_{p}^{n} \sum_{q}^{n} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{S}_{p}(t) - \mathbf{S}_{q}(0)]} \right\rangle$$
(5.24)

が得られる。

 $|\mathbf{S}_p(t) - \mathbf{S}_q(0)| \leq$ 分子サイズである。したがって、以下の式を得ることができる。

(a) $\max[k|\mathbf{S}_p(t) - \mathbf{S}_q(0)|] \ll 1$ の場合

$$S(\mathbf{k},t) = \left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_{\mathrm{G}}(t) - \mathbf{R}_{\mathrm{G}}(0)]} \right\rangle$$
(5.25)

(b) **剛体球の場合**

式 (5.24) の 2 重和の項は時間 t に依らない (回転に対して不変で ある)。

$$S(\mathbf{k},t) = \left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_{G}(t) - \mathbf{R}_{G}(0)]} \right\rangle S(\mathbf{k},0)$$
(5.26)

$$S(\mathbf{k},0) = \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{p=1}^{n} \sum_{q=1}^{n} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{S}_p(0) - \mathbf{S}_q(0)]} \right\rangle$$
(5.27)

式 (5.25)、(5.26) いずれの場合も式 (5.22) より、

$$g^{(1)}(\tau) = e^{i\omega_0\tau} \left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_{\mathrm{G}}(\tau) - \mathbf{R}_{\mathrm{G}}(0)]} \right\rangle$$
(5.28)

となる。

重心 \mathbf{R}_{G} の時間依存分布関数 $P(\mathbf{R}_{G};t)$ は充分長い時間スケール (内部 運動が緩和してしまう時間スケール) で、次の拡散方程式を満たす。

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{R}_{\mathrm{G}};t) = D\nabla^2 P(\mathbf{R}_{\mathrm{G}};t)$$
(5.29)

ここで、D は並進拡散係数である。初期条件、すなわち t = 0 で $\mathbf{R}_{G} = \mathbf{R}_{G}(0)$ 、を満たす解は、

$$P(\mathbf{R}_{\rm G};t) = (4\pi Dt)^{-3/2} e^{-|\mathbf{R}_{\rm G}(t) - \mathbf{R}_{\rm G}(0)|^2/4Dt}$$
(5.30)

である。したがって、

$$\left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{R}_{G}(\tau)-\mathbf{R}_{G}(0)]} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V} d\mathbf{R}_{G}(0) \int_{V} d\mathbf{R}_{G}(\tau) P(\mathbf{R}_{G};t) e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{R}_{G}(\tau)-\mathbf{R}_{G}(0)]}$$

$$= e^{-Dk^{2}\tau}$$
(5.31)

が得られる。この結果を用いると式 (5.28) より、

$$g^{(1)}(\tau) = e^{i\omega_0\tau} e^{-Dk^2\tau}$$
(5.32)

となる。式 (5.15) に代入して、

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + f(A, t_{\rm D}) \mathrm{e}^{-2Dk^2\tau}$$
 (5.33)

を得ることができる。

5.3 多成分系

分子量 M_i (重合度 n_i)の高分子の数を N_i 、並進拡散係数を D_i とする。 式 (5.20) と (5.31) および $n_i \alpha = (\tilde{n}/2\pi N_A)(\partial \tilde{n}/\partial c)_0 M_i$ より、

$$f^{(1)}(\tau) = (E_0^{\ 0})^2 \frac{4\pi^2 \tilde{n}^2}{N_A^2 \lambda^4} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial c}\right)_0^2 \frac{\sin^2 \theta_x}{r^2} e^{i\omega_0 \tau} \sum_i N_i M_i^2 e^{-D_i k^2 \tau} \quad (5.34)$$

したがって、

$$g^{(1)}(\tau) = e^{i\omega_o \tau} \sum_i N_i M_i^2 e^{-D_i k^2 \tau} / \sum_i N_i M_i^2$$
(5.35)

が得られる。

連続的な分子量分布 w(M)(Weight Fraction) に対して、

$$|g^{(1)}(\tau)| = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma \tau} d\Gamma$$
(5.36)

と書ける。ここで、

$$\Gamma \equiv Dk^2$$

$$G(\Gamma) = \frac{Mw(M)}{\int Mw(M)dM}$$
(5.37)

である。

 Γ の平均値を $\langle \Gamma \rangle$ とすると、

$$\langle \Gamma \rangle = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma$$
 (5.38)

である。式 (5.36) を $\langle \Gamma \rangle$ のまわりに展開すると、

$$|g^{(1)}(\tau)| = e^{-\langle \Gamma \rangle \tau} \left(1 + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 + \cdots \right)$$
(5.39)

$$\mu_2 = \int (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 G(\Gamma) d\Gamma, \cdots$$
 (5.40)

となる。

式 (5.15) より、

$$\frac{1}{2}\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \ln[f^{1/2}|g^{(1)}(\tau)|] = \frac{1}{2}\ln f - \langle\Gamma\rangle\tau + \frac{1}{2!}\frac{\mu_2}{\langle\Gamma\rangle^2}(\langle\Gamma\rangle\tau)^2 + \cdots$$
(5.41)

この式を用いて $g^{(2)}$ より、 $\langle \Gamma \rangle$ が求めることができる。式(5.37),~(5.38)より、

$$\langle \Gamma \rangle = D_{\rm z} k^2 \tag{5.42}$$

である。ここで、*D*_zは z- 平均並進拡散係数で

$$D_{\rm z} = \frac{\int DMw(M)dM}{\int Mw(M)dM} \quad \left(=\frac{\sum_i D_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i^2}\right) \tag{5.43}$$

で定義される。

 $[g^{(2)}(\tau) - 1]^{1/2}$ のキュムラント展開は

$$\frac{1}{2}\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\tau)^j}{j!} \Gamma_j$$
(5.44)

で与えられる。ここで、 Γ_j は *j*th Cumulant と呼ばれる。 Γ_j は

$$\Gamma_j = \frac{1}{2} \left[(-1)^j \frac{\partial^j}{\partial t^j} \ln[g^{(2)}(\tau) - 1] \right]_{\tau=0}$$
(5.45)

で定義される。したがって、1次 Cumulant は

$$\Gamma_1 = \langle \Gamma \rangle = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \ln[g^{(2)}(\tau) - 1] \right]_{\tau=0}$$
(5.46)

となる。この式と式 (5.42) から、式 (5.41) を用いて並進拡散係数を求め られることが分かる。この方法をキュムラント法と云う。

• • • • • • • • • •

—Note—

一般に、xの分布関数を f(x) とし、特性関数 $\Phi(\xi) = \langle e^{i\xi x} \rangle$ と定義する。

$$\Phi(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \mathrm{e}^{i\xi x} dx$$

次に、

$$\Phi(\xi) = \mathrm{e}^{\Psi(\xi)}$$

と書き、 $\Psi(\xi)$ を Cumulant 関数という。Cumulant 展開は

$$\Psi(\xi) = \ln\Phi(\xi) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^j}{j!} C_j$$

である。jth Cumulant C_j は

$$C_j = \langle x^j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^j f(x) dx$$

で与えられる。

.

非平衡熱力学によると、動的光散乱法によって求められる有限濃度における相互拡散係数 D は一般に、溶質と溶媒間の相互摩擦係数 ζ と

$$D = \frac{(1 - vc)^2 M}{N_{\rm A} \zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(5.47)

の関係がある。^{1,3}(補遺 5.A 参照) ここで、 $(\partial \pi / \partial c)_{T,p}$ は浸透圧縮率である。孤立剛体球の摩擦係数 ζ に対する Stokes の式に倣って、ミセルの見かけの流体力学半径 $R_{\rm H,app}$ を

$$\zeta = 6\pi\eta_0 R_{\rm H,app} \tag{5.48}$$

で定義する。ここで、 η_0 は溶媒粘度である。また、"見かけ"という語を 冠するのは、有限濃度では $R_{\rm H,app}$ は溶質分子のサイズを反映するだけで なく、溶質粒子間の流体力学相互作用の影響を受けているためである。第 2章でのべたように、 $(\partial \pi / \partial c)_{T,p}$ は $Kc/\Delta R_0$ と

$$\frac{Kc}{\Delta R_0} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,p} \tag{5.49}$$

の関係があり、SLS 測定から決定できる。*R* は気体定数である。以上の式 を纏めると

$$D = \frac{(1 - vc)^2 M k_{\rm B} T}{6\pi \eta_0 R_{\rm H,app}} \left(\frac{Kc}{\Delta R_0}\right)$$
(5.50)

となる。ここで、 $k_{\rm B}$ は Boltzmann 定数である。この式は $c \rightarrow 0$ の極限で はよく知られた Stokes-Einstein の関係

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta_0 R_{\rm H}} \tag{5.51}$$

に還元される。溶質分子が剛体球のとき、 $R_{\rm H}$ は真にその半径 a であり、 この式は元来の Einstein の式

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{\zeta} \tag{5.52}$$

と Stokes の式

$$\zeta = 6\pi\eta_0 a \tag{5.53}$$

を組み合わせた式となる。

5.4 動的光散乱の実験例

図 5.1 には古典的な動的光散乱測定装置と測定原理を示す。また、図 5.2 と 5.3 にはウィルスについての測定結果を掲げる。実験結果はいずれもかなり古典的なものである。



Block diagram of the experimental apperatus for an optical mixing measurement



$$j = \tau / t_{\mathcal{D}}$$

図 5.1 動的光散乱測定装置と測定原理

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n(0)n(\tau) \rangle}{\langle n \rangle^2}$$
$$\langle n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} n_i$$

・ 球状ビールスト対話実験結果







Angular dependence of the decay rate of the correlation runction for a dilute solution of \$1.7 virus

図 5.2 キュムラント法

Einstein relation

 $D = \frac{kT}{f}$ f: friction coefficient

Stokes relation (for spherical particles)

 $f = 6\pi \eta_{\mu} R_{\Lambda}$

 η_s : solvent viscosity R_h : hydrodynamic radius





				and the second se
Virus	5 x 10 ⁷ (cm ² /sec)	× _Π (X)	Electron Microscope (Å)	I-ray, light scattering (1)
R17	1.534 <u>+</u> 0.015	146 <u>+</u> 2	115, 125, 135	133
QB.	1.423+0.014	151+2	125	
BSV	1.246+0.013	17242		168 <u>+</u> 7
PM2	0.650+0.007	330+3	319+16	300
17	0.644+0.007	333+3	330+16	325

Virus diffusion coefficients and radii

図 5.3 ウィルスの拡散係数と半径



図 5.4 x 方向の流れ

5.A 相互拡散係数

出発点となるのは、物質の保存則、各成分物質の保存則を表す連続の式で ある。いずれの式の誘導は殆ど同じなので、ここでは物質に関する連続の 式を例として導出する。

系の数密度を ρ とする。微少体積要素の体積を dV(= dxdydz)とし、その中心を原点とする。x方向、y方向、z方向の単位ベクトルをそれぞれ i、j、k で表す。原点における物質の流速を u とする。x方向の流れによ る微小体積要素中の物質の収支を考える。原点でのx方向の物質の流れは ρ u·i である。図 5.4 において面 ABCD から単位時間に流入する物質量は

$$\left[\rho \mathbf{u} - \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial x} \frac{\mathrm{d}x}{2}\right] \cdot \mathbf{i} \mathrm{d}y \mathrm{d}z \tag{5.A.1}$$

である。一方、面 EFGH から単位時間に流出する量は

$$\left[\rho \mathbf{u} + \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial x} \frac{\mathrm{d}x}{2}\right] \cdot \mathbf{i} \mathrm{d}y \mathrm{d}z \tag{5.A.2}$$

である。したがって、x 方向の流れによる微少体積要素中の物質の正味の 減少量は

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial x} \cdot \mathbf{i} \mathrm{d}x \mathrm{d}y \mathrm{d}z \tag{5.A.3}$$

となる。x, y, z の 3 方向について考えると、微少体積要素中の物質の減

少量は

$$\left[\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial x}\cdot\mathbf{i} + \frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial y}\cdot\mathbf{j} + \frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial z}\cdot\mathbf{k}\right]dxdydz \equiv \nabla\cdot(\rho\mathbf{u})dV \qquad (5.A.4)$$

であり、物質保存則からこの量は単位時間当たりの減少量 $-\frac{\partial \rho}{\partial t} dV$ と等し くなければならない。したがって、

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathrm{d}V = \nabla \cdot (\rho \mathbf{u})\mathrm{d}V \qquad (5.A.5)$$

である。つまり、物質保存則は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \tag{5.A.6}$$

と書ける。

同様にして、2成分系における成分 *i* (*i* = 1,2) についての物質保存則は

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \mathbf{u}_i) = 0 \quad (i = 1, 2) \tag{5.A.7}$$

と表される。ただし、 c_i は成分iの数濃度とする。 \mathbf{u}_i は成分iの原点における流速である。

次に、上の式から揺らぎに関係する式を求める。系は平衡状態にあり、 溶液は巨視的には静止しているとする。この平衡状態における溶液の数密 度を ρ_0 、成分i (i = 1, 2)の数濃度を c_{i0} 、圧力を p_0 で表す。 \mathbf{u} 、 \mathbf{u}_i の平衡 値はいずれも0である。揺らぎを表すための量には δ を付けて、 $\delta\rho$ 、 δc_i 、 $\delta \mathbf{u}$ 、 $\delta \mathbf{u}_i$ 、とする。これらはいずれも時間tと位置 \mathbf{r} の函数である。温度 Tと圧力pを一定とすると、 δT と δp は0である。これらの量をその平衡 値と揺らぎを含めて表すと

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \delta \rho(\mathbf{r}, t) \tag{5.A.8}$$

$$c_i(\mathbf{r}, t) = c_{i0} + \delta c_i(\mathbf{r}, t) \quad (i = 1, 2)$$
 (5.A.9)

$$p(\mathbf{r},t) = p_0 + \delta p(\mathbf{r},t) \tag{5.A.10}$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r},t) = \delta \mathbf{u}(\mathbf{r},t) \tag{5.A.11}$$

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{r},t) = \delta \mathbf{u}_i(\mathbf{r},t) \quad (i=1,2) \tag{5.A.12}$$

となる。これらの式を用いて揺らぎに関する方程式を求める。その際、揺らぎは小さいとして、非線型項 (δ の付いた量の2つ以上の積を含む項) は 省略することにする。式 (5.A.6) より

$$\frac{\partial \delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$$
(5.A.13)

が得られる。

ここで、成分 i の流束 $\mathbf{j}_i \in \mathbf{j}_i \equiv c_i \mathbf{u}_i$ 、溶媒の流束 $\mathbf{j}_s \in \mathbf{j}_s \equiv c_s \mathbf{u}_s$ とす ると、溶媒に相対的な成分 i の流束 $\mathbf{j}_i^{(r)}$ は

$$\mathbf{j}_i^{(r)} = c_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_s) \tag{5.A.14}$$

と表される。この式はまた、

$$\mathbf{j}_i^{(r)} = \mathbf{j}_i - \frac{c_i}{c_s} \mathbf{j}_s \tag{5.A.15}$$

と書ける。式 (5.A.7) と (5.A.14) より

$$\frac{\partial \delta c_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \delta \mathbf{j}_2(\mathbf{r}, t)$$
(5.A.16)

が得られる。

Onsager の現象論によると、2 成分溶液に対して成分1の流束 **j**₁ と成分 2 の流束 **j**₂ は

$$-\mathbf{j}_1 = \Omega_{11}\nabla\mu_1 + \Omega_{12}\nabla\mu_2 \tag{5.A.17}$$

$$-\mathbf{j}_2 = \Omega_{21}\nabla\mu_1 + \Omega_{22}\nabla\mu_2 \tag{5.A.18}$$

のように成分 i の化学ポテンシャル μ_i と関係づけられる。ただし、簡単 のためここでは変数の時間 t と位置 \mathbf{r} は省略した (以下同様とする)。ここ で、式中の Ω_{ij} は易動度で、Onsager の相反則によると

$$\Omega_{11} = -\Omega_{12} = -\Omega_{21} = \Omega_{22} \equiv \Omega \tag{5.A.19}$$

の関係がある。

Gibbs-Duhemの関係は揺らぎに対して

$$c_{10}\delta\mu_1 + c_{20}\delta\mu_2 = \delta p = 0 \tag{5.A.20}$$

を与える。ただし、ここでも非線型項は無視した。したがって、

$$\delta\mu_1 - \delta\mu_2 = \frac{\rho_0 \delta\mu_1}{c_{20}}$$
(5.A.21)

が得られる。ここで、 $\rho_0 = c_{10} + c_{20}$ である。非圧縮性の溶液に対して、

$$\delta\mu_1 = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_2}\right)_{T,p} \delta c_2 = -V_1 \left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \delta c_2 \tag{5.A.22}$$

が成り立つ。ここで、 V_1 は成分 1 の部分分子体積、 π は浸透圧である。こ の式を用いると、式 (5.A.21) は

$$\delta\mu_1 - \delta\mu_2 = -\left(\frac{\rho_0 V_1}{c_{20}}\right) \left(\frac{\partial\pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \delta c_2 \qquad (5.A.23)$$

と書き直せる。したがって、

$$-\delta \mathbf{j}_2 = \Omega\left(\frac{V_1\rho_0}{c_{20}}\right) \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \nabla \delta c_2 \qquad (5.A.24)$$

が導かれる。この式は

$$-\delta \mathbf{j}_2 = \frac{c_{10}V_1}{\zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p} \nabla \delta c_2 \qquad (5.A.25)$$

と表すことができる。ここで、*ζ*は

$$\zeta \equiv \frac{c_{10}c_{20}}{\rho_0\Omega} \tag{5.A.26}$$

で定義する現象論的な摩擦係数である。式 (5.A.25) を式 (5.A.16) に代入 して

$$\frac{\partial \delta c_2}{\partial t} = D^{(r)} \nabla^2 \delta c_2 \tag{5.A.27}$$

が得られる。ただし、 $D^{(r)}$ は

$$D^{(r)} \equiv \frac{c_{10}V_1}{\zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p}$$
(5.A.28)

で定義する溶媒固定の座標系における相対的な相互拡散係数である。

動的光散乱測定では、空間に固定した散乱中心 (体積) からの散乱光を 観測する。系の動的性質として関連するのは溶媒に相対的な流束 j^(r) では なく、空間に固定した実験室座標系に関する絶対的な流速 \mathbf{j}_i である。したがって、 $\mathbf{j}_i^{(r)}$ から \mathbf{j}_i を導く必要がある。成分 i の部分分子体積を V_i とすると、成分 i の流れによる体積の流れは $\mathbf{j}_i V_i$ であり、拡散においては全体積の流れ \mathbf{j}_v は 0 で

$$\mathbf{j}_v = \sum_i \mathbf{j}_i V_i = 0 \tag{5.A.29}$$

である。したがって、溶媒の流束j。は

$$\mathbf{j}_s = -\frac{1}{V_s} \sum_i V_i \mathbf{j}_i = -c_s \sum_i \frac{\phi_i}{\phi_s c_i} \mathbf{j}_i$$
(5.A.30)

と解ける。ここで、 ϕ_i は成分iの体積分率 ($\equiv c_i V_i$)である。

2成分系に対しては

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{c_1\phi_2}{c_2\phi_1}\mathbf{j}_2\tag{5.A.31}$$

である。ただし、溶媒成分を 1、溶質成分を 2 とする。この式と式 (5.A.15) より

$$\mathbf{j}_{2}^{(r)} = \left(1 + \frac{\phi_2}{\phi_1}\right)\mathbf{j}_2 \tag{5.A.32}$$

である。 $\phi_1 + \phi_2 = 1$ であるから (式 (5.A.28) を (5.A.25) に代入した式に 倣って)、

$$\mathbf{j}_2 = \phi_1 \mathbf{j}_2^{(r)} = -\phi_1 D^{(r)} \nabla c_2 = -D \nabla c_2$$
 (5.A.33)

となる。ここで、*D* が実験室座標系における相互拡散係数である。した がって、式 (5.A.28) より

$$D = \phi_1 D^{(r)} = \frac{(c_{10}V_1)^2}{\zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2}\right)_{T,p}$$
(5.A.34)

となることが解る。数濃度 c_2 は質量濃度 $c \ge c_2 = N_A c/M$ (M は成分 2 の分子量、 N_A はアボガドロ定数)の関係があるので、この式は質量濃度 c を用いて

$$D = \frac{\phi_1^2 M}{N_{\rm A} \zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,p} = \frac{(1 - vc)^2 M}{N_{\rm A} \zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(5.A.35)

と書くことができる。v は溶質成分の部分比容である。



図 5.5 散乱体積と散乱光検出面

5.B f因子について

この補遺では、式 (5.15) に現れる f 因子について説明する。

光散乱測定では、有限の散乱体積 V からの散乱光強度を有限の面積 Aを持つ検出器で測定する。検出面上の点 \mathbf{r} における電場を $E_s(\mathbf{r},t)$ とする。 (E_s は V 中の全ての散乱点からの電場の和とする。)点 \mathbf{r} における時間 tでの散乱光強度を $I(\mathbf{r},t)$ と書くと、

$$I(\mathbf{r},t) = E_s^*(\mathbf{r},t)E_s(\mathbf{r},t)$$
(5.B.1)

である。散乱光強度は、有限の時間幅 $t_{\rm D}$ および面積 A の全体にわたる量 として測定されるので、その平均値 \bar{I} は

$$\bar{I}(t, t_{\rm D}; A) \equiv \frac{1}{t_{\rm D}A} \int_t^{t+t_{\rm D}} \mathrm{d}t' \int_A I(\mathbf{r}, t') \mathrm{d}\mathbf{r}$$
(5.B.2)

である。

いま、散乱光強度の規格化相関函数の測定量 $\bar{g}^{(2)}$ を

$$\bar{g}^{(2)}(t, t_{\mathrm{D}}; A) \equiv \frac{1}{(t_{\mathrm{D}}A)^2 \langle \bar{I} \rangle^2} \langle \int_0^{t_{\mathrm{D}}} \mathrm{d}t' \int_t^{t+t_{\mathrm{D}}} \mathrm{d}t'' \\ \times \int_A \mathrm{d}\mathbf{r} \int_A \mathrm{d}\mathbf{r}' I(\mathbf{r}', t'') I(\mathbf{r}, t') \rangle$$
(5.B.3)

で定義する。 $\langle \bar{I} \rangle$ は \bar{I} の平均である。点 r と r' における散乱電場 $E_s(\mathbf{r},t)$ 、 $E_s(\mathbf{r}',t)$ について、交叉相関函数 $f^{(2)}$ を

$$f^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) \equiv \langle E_s^*(\mathbf{r},0)E_s(\mathbf{r},0)E_s^*(\mathbf{r}',t)E_s(\mathbf{r}',t)\rangle$$
(5.B.4)

と定義すると、 $\bar{g}^{(2)}$ は

$$\bar{g}^{(2)}(t, t_{\rm D}; A) = \frac{1}{(t_{\rm D} A)^2 \langle \bar{I} \rangle^2} \int_0^{t_{\rm D}} \mathrm{d}t' \int_t^{t+t_{\rm D}} \mathrm{d}t'' \\ \times \int_A \mathrm{d}\mathbf{r} \int_A \mathrm{d}\mathbf{r}' f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t'' - t')$$
(5.B.5)

と書ける。また、

$$f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv \langle E_s^*(\mathbf{r}, 0) E_s(\mathbf{r}', t) \rangle$$
(5.B.6)

と定義し、 $f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{r},0) = \langle I(\mathbf{r}) \rangle$ と書くと、Gaussian light の場合、

$$f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \langle I(\mathbf{r}) \rangle \langle I(\mathbf{r}') \rangle + |f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)|^2$$
(5.B.7)

が成立する。したがって、

$$\bar{g}^{(2)}(t, t_{\rm D}; A) = 1 + \frac{1}{(t_{\rm D} A)^2 \langle \bar{I} \rangle^2} \int_0^{t_{\rm D}} \mathrm{d}t' \int_t^{t+t_{\rm D}} \mathrm{d}t'' \\ \times \int_A \mathrm{d}\mathbf{r} \int_A \mathrm{d}\mathbf{r}' |f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t'' - t')|^2 \qquad (5.B.8)$$

となる。次に

$$g^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv \frac{f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)}{[f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, 0)f^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}', 0)]^{1/2}} = \frac{f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)}{[\langle I(\mathbf{r}) \rangle \langle I(\mathbf{r}') \rangle]^{1/2}}$$
(5.B.9)

と定義する。点 r と r' における散乱電場の空間相関函数を $\gamma^{(1)}({\bf r},{\bf r}')$ とすると、多くの場合、

$$g^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')g^{(1)}(t)$$
 (5.B.10)

と書くことができる。

式 (5.B.9) と (5.B.10) を式 (5.B.8) に代入すると、

$$\bar{g}^{(2)}(t, t_{\rm D}; A) = 1 + \frac{f(A)}{t_{\rm D}^2} \int_0^{t_{\rm D}} \mathrm{d}t' \int_t^{t+t_{\rm D}} \mathrm{d}t'' |g^{(1)}(t'' - t')|^2 \quad (5.B.11)$$

$$f(A) = \frac{1}{\langle \bar{I} \rangle^2 A^2} \int_A \mathrm{d}\mathbf{r} \int_A \mathrm{d}\mathbf{r}' |\gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 [\langle I(\mathbf{r}) \rangle \langle I(\mathbf{r}') \rangle]$$
(5.B.12)

となる。f(A)はAが大きくなるにつれて、1から減少する函数である。
 $g^{(1)}(t)=\exp(i\omega_0 t)\exp(-Dk^2 t)$ と書ける場合、

$$\bar{g}^{(2)}(t, t_{\rm D}; A) = 1 + f(A) \frac{\sinh^2(Dk^2 t_{\rm D})}{(Dk^2 t_{\rm D})^2} e^{-2Dk^2 t}$$
 (5.B.13)

と表せる。したがってこの場合、式(5.15)における $f(A,t_{\rm D})$ は

$$F(A, t_{\rm D}) = f(A) \frac{\sinh^2(Dk^2 t_{\rm D})}{(Dk^2 t_{\rm D})^2}$$
(5.B.14)

となる。

[式 (5.B.10) について]

散乱体積 V を微少体積 δV の領域に分割する。各領域からの散乱光は可 干渉性ではないとする。 δV からの散乱光による位置 \mathbf{r} の電場 $E_s(\mathbf{r},t)$ は

$$E_{s}(\mathbf{r},t) = \frac{E_{0}k_{f}^{2}}{|\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_{0}|} e^{i(\omega_{0}t - k_{f}|\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_{0}|)} \times \int_{\delta V} \mathrm{d}\delta\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_{0} + \delta\mathbf{r})} \alpha_{f}(\mathbf{r}_{0} + \delta\mathbf{r}, t) \qquad (5.B.15)$$

である。ここで、 E_0 は入射光電場の強度、 ω_0 は入射光の角周波数、 k_f は $k_f = \tilde{n}\omega_f/\tilde{c}$ (\tilde{n} は試料の屈折率、 ω_f は散乱光の角周波数、 \tilde{c} は散乱光の真 空中の速度)、 α_f は散乱体の分極率である。交叉相関函数 $f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ は

$$f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{(E_0 k_f^2)^2}{\delta V} \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}'_0 \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0) \\ \times \frac{e^{ik_f |\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}}{|\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \frac{e^{i(\omega_0 t - k_f |\mathbf{R} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}'_0|)}}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}'_0|} \\ \times \int_{\delta V} d\delta \mathbf{r} \int_{\delta V} d\delta \mathbf{r}' e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0 + \delta \mathbf{r} - \delta \mathbf{r}')} \\ \times \langle \alpha_f(\mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}, 0) \alpha_f(\mathbf{r}'_0 + \delta \mathbf{r}', t) \rangle \\ \simeq \frac{(E_0 k_f^2)^2}{\delta V} \int d\mathbf{r}_0 e^{ik_f (|\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_0| - |\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_0|)} \frac{e^{i\omega_0 t}}{R^2} \\ \times \int_{\delta v} d\delta \mathbf{r} \int_{\delta V} d\delta \mathbf{r}' e^{i\mathbf{k} \cdot (\delta \mathbf{r} - \delta \mathbf{r}')} \\ \times \langle \alpha_f(\mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}, 0) \alpha_f(\mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}', t) \rangle$$
(5.B.16)

となる。また、

$$f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, 0) = \frac{(E_0 k_f^2)^2}{R^2 \delta V} \int d\mathbf{r}_0 \int_{\delta V} d\delta \mathbf{r} \int_{\delta V} d\delta \mathbf{r}' e^{i\mathbf{k} \cdot (\delta \mathbf{r} - \delta \mathbf{r}')} \\ \times \langle \alpha_f(\mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}, 0) \alpha_f(\mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}', 0) \rangle$$
(5.B.17)

である。 $\int_{\delta V} d\delta \mathbf{r} \int_{\delta V} d\delta \mathbf{r}' e^{i\mathbf{k}\cdot(\delta \mathbf{r} - \delta \mathbf{r}')} \langle \alpha_f(\mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}, 0) \alpha_f(\mathbf{r}_0 + \delta \mathbf{r}', t) \rangle$ が \mathbf{r}_0 に依らないとすると

$$g^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv \frac{f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)}{f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, 0)}$$

= $\gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')g^{(1)}(t)$ (5.B.18)

となる。ここで、

$$\gamma^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{V} \int_{V} \mathrm{d}\mathbf{r}_{0} \mathrm{e}^{ik_{f}(|\mathbf{R}+\mathbf{r}-\mathbf{r}_{0}|-|\mathbf{R}+\mathbf{r}'-\mathbf{r}_{0}|)}$$
(5.B.19)

$$g^{(1)}(t) = \frac{\mathrm{e}^{i\omega_0 t} \int_{\delta V} \mathrm{d}\mathbf{r} \int_{\delta V} \mathrm{d}\mathbf{r}' \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\delta\mathbf{r}-\delta\mathbf{r}')} \langle \alpha_f(\mathbf{r}_0+\delta\mathbf{r},0)\alpha_f(\mathbf{r}_0+\delta\mathbf{r}',t) \rangle}{\int_{\delta V} \mathrm{d}\delta\mathbf{r} \int_{\delta V} \mathrm{d}\delta\mathbf{r}' \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\delta\mathbf{r}-\delta\mathbf{r}')} \langle \alpha_f(\mathbf{r}_0+\delta\mathbf{r},0)\alpha_f(\mathbf{r}_0+\delta\mathbf{r}',0) \rangle}$$
(5.B.20)

である。

次に $\gamma^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ のモデル計算を示す。 いま、散乱点は半径 σ の円 S内に分布しているとする。

$$\ell = |\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$$

$$\ell' = |\mathbf{R} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_0|$$

とおくと、式 (5.B.19) より

$$h^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv \int_{S} \mathrm{d}\mathbf{r}_{0} \mathrm{e}^{ik_{f}(\ell-\ell')}$$
(5.B.21)

が定義できる。

$$\ell = (|\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2)^{1/2} = R \left[1 + \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}{R}\right)^2 \right]^{1/2} \simeq R + \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2}{2R}$$
(5.B.22)

$$\ell - \ell' \simeq \frac{1}{2R} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2 - |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0|^2)$$

= $\frac{1}{2R} [r^2 - r'^2 + 2\mathbf{r}_0 \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})]$ (5.B.23)

より、

$$h^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \exp\left[\frac{ik_f(r^2 - r'^2)}{2R}\right] \int_S \exp\left[\frac{ik_f\mathbf{r}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{R}\right] d\mathbf{r}_0 \quad (5.B.24)$$

となる。この式中の積分は

$$\int_{S} e^{ik_{f}\mathbf{r}_{0}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/R} d\mathbf{r}_{0} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^{n} \int_{0}^{\sigma} r_{0} dr_{0} \int_{0}^{2\pi} d\phi$$
$$\times J_{n} \left(\frac{k_{f}r_{0}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{R}\right) e^{in(\phi'-\phi)}$$
$$= 2\pi \int_{0}^{\sigma} r_{0} dr_{0} J_{0} \left(\frac{k_{f}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{R}r_{0}\right)$$
$$= 2\pi \frac{R\sigma}{k_{f}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} J_{1} \left(\frac{k_{f}\sigma}{R}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\right) \quad (5.B.25)$$

である。したがって、

$$\gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{h^{(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}}{h^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r})}$$
$$= \frac{2R}{k_f \sigma |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} J_1\left(\frac{k_f \sigma |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{R}\right)$$
$$\times \exp\left[\frac{ik_f (r^2 - r'^2)}{2R}\right]$$
(5.B.26)

となる。

参考文献

- B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, 1976.
- 2. 榮永義之、「高分子流変学」第4章、2009. http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archive.html
- P. Štěpánek, W. Brown, and S. Hvidt, *Macromolecules*, 29, 8888 (1996).

6章 Miscellanea

6.1 オリゴマー溶液の光散乱

2049

J. Phys. Chem. 1992, 96, 3948-3953

Light-Scattering Method of Determining the Second Virial Coefficient for Simple Molecules and Oligomers[†]

Yoshiyuki Einaga, Fumiaki Abe, and Hiromi Yamakawa*

Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606-01, Japan (Received: September 10, 1991)

A procedure of determining the molecular weight and second virial coefficient for simple molecules and oligomers from light-scattering measurements on a binary solution is presented on the basis of the well-established theory of fluctuations in multicomponent systems. It consists of determining first the total isotropic scattering from the solution and then the composition scattering by subtracting from the former the density scattering (the Einstein-Smoluchowski term), where the values at finite concentrations should be used for the density scattering and also for the refractive index and its increment appearing in the optical constant. The required value of the density scattering is obtained by multiplying its observed value for the pure solvent by the concentration correction factor that is evaluated from a proper relationship between the refractive index and density of the solution. From experimental results obtained for a solution of toluene in cyclohexane at 25.0 °C as an example, the Lorentz-Lorenz equation is recommended as such a relationship. It is demonstrated that the multiple scattering theory by Bullough, which has often been used, is erroneous.

I. Introduction

Recently we initiated a systematic experimental study of equilibrium conformational and steady-state transport properties of flexible polymers in dilute solutions in the unperturbed (Θ) state, using well-characterized samples over a wide range of molecular weight, including the oligomer region.^{1,2} The data obtained have been analyzed on the basis of the helical wormlike chain model3,4 with a consistent determination of the model parameters for individual polymers. As a next step, we are now planning to make a similar study of excluded-volume effects such as static and transport expansion factors and second virial coefficients, giving major attention to the oligomer region.

In the course of the above study, we have determined second virial coefficients A2 from small-angle X-ray scattering measurements for atactic oligomers of styrene in cyclohexane at 34.5 °C (Θ)⁵ and for those of methyl methacrylate in acetonitrile at 44.0 °C (Θ).⁶ The results show that A_2 does not vanish but increases with decreasing molecular weight M, even at Θ (at which A_2 vanishes for very large M), in the range of M where the unperturbed mean-square radius of gyration is not proportional to M, i.e., in the oligomer region. A similar result was obtained also by Huber and Stockmayer,⁷ who determined A_2 for the former system from light-scattering measurements. These findings indicate that the so-called two-parameter theory breaks down in the oligomer region, as is natural. However, a quantitative discussion should be based on a correct and accurate determination of A_2 . For this purpose, light-scattering measurements are

preferable, but then measurements must be carried out on generally optically anisotropic and rather concentrated solutions of oligomers. The object of the present paper is to resolve several problems that are then encountered, especially in the case of oligomers with small M or simple molecules.

We must first obtain the Rayleigh ratio $R_{\theta=0}$ due to the isotropic scattering at vanishing scattering angle θ from the total scattering intensity including the anisotropic contribution, but this step is rather straightforward. According to the theory of fluctuations in multicomponent systems,⁸⁻¹⁰ we must then determine the component $\Delta R_{\theta=0}$ arising from concentration fluctuations (composition scattering) by subtracting from $R_{\theta=0}$ the component R_{d} (the Einstein-Smoluchowski term) arising from density fluctuations (density scattering) at finite concentrations. This is the most difficult step. Indeed, with an ingenious device, Coumou and co-workers^{11,12} have measured directly the derivative $(\partial n/\partial p)_{Tm}$

Connerules 1979, J.S. 4007.
 (7) Huber, K.; Stockmayer, W. H. Macromolecules 1987, 20, 1400.
 (8) Kirkwood, J. G.; Goldberg, R. J. J. Chem. Phys. 1950, 18, 54.
 (9) Stockmayer, W. H. J. Chem. Phys. 1950, 18, 58.
 (10) See also: Varnakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions; Harper & Row: New York, 1971.

[†]This paper is contributed to the celebration of the 60th birthday of Pro-fessor Marshall Fixman in recognition of his lasting contributions to theoretical polymer science

Konishi, T.; Yoshizaki, T.; Yamakawa, H. Polym. J. 1988, 20, 175.
 Konishi, T.; Yoshizaki, T.; Shimada, J.; Yamakawa, H. Macromoleculer 1989, 22, 1921, and succeding papers.
 Yamakawa, H. Annu. Rev. Phys. Chem. 1984, 35, 23.
 Yamakawa, H. I. Maclocular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems, Nagasawa, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1988; p. 21.
 Konishi, T.; Yoshizaki, T.; Saito, T.; Einaga, Y.; Yamakawa, H. Macromolecules 1990, 23, 200.
 Tamai, Y.; Konishi, T.; Einaga, Y.; Fujii, M.; Yamakawa, H. Macromolecules 1990, 23, 400.

romolecules 1990, 23, 4067.

Second Virial Coefficient for Oligomers

of the refractive index n with respect to the pressure p at constant temperature T and composition m that appears in the term R_d . In the present paper, we propose a simple procedure of determining R, without use of such an apparatus. It consists of a measurement of R_d at zero concentration (for a pure solvent) and an evaluation of the concentration correction factor for $(\partial n/\partial p)_{T,m}$ and hence $R_{\rm d}$ using a proper relationship between n and the solution density, as done by, for instance, Carr and Zimm13 for the evaluation of this derivative for pure liquids.

In the next section, we develop basic theoretical equations required for a determination of A_2 (and also M). We then note that although Bullough14 has developed a multiple scattering theory inconsistent with our starting fluctuation theory mentioned above, his theory is erroneous, as demonstrated in the Appendix. In the sections that follow, we present experimental results obtained for solutions of toluene in cyclohexane as an example along with an analysis of the data following the proposed procedure.

II. Theoretical Section

We consider a binary solution which in general is optically anisotropic and not necessarily dilute. Let R^*_{Uv} be the reduced intensity of unpolarized scattered light for vertically polarized incident light, and let R_{θ}^* be the Rayleigh ratio, i.e., the reduced intensity R^*_{Uu} of unpolarized scattered light for unpolarized incident light. Here, the asterisk indicates the scattering from anisotropic scatterers, and it is dropped for the isotropic scattering.

For a system of independent small scatterers, the reduced intensities R^*_{Uv} and $R^*_{\theta=\pi/2}$, which are often measured, are related to the (isotropic) Rayleigh ratio $R_{\theta=0}$ at vanishing scattering angle θ by the equations

$$R^*_{Uv} = R_{\theta=0} \left(\frac{6}{6 - 7\rho_u} \right) \tag{1}$$

$$R^{*}_{\theta=\pi/2} = R_{\theta=0} \left(\frac{6+6\rho_{u}}{6-7\rho_{u}} \right)$$
(2)

where ρ_u is the depolarization ratio as defined as the ratio I_{Hu}/I_{Vu} of the horizontal to vertical component of the scattered intensity at $\theta = \pi/2$ for unpolarized incident light. We have also

$$(1+\cos^2\theta)\frac{R^*_{\theta}}{R^*_{\theta=\pi/2}} = 1 + \left(\frac{1-\rho_u}{1+\rho_u}\right)\cos^2\theta \qquad (3)$$

We note that these equations can readily be derived from basic equations for the components I_{fi} of the scattered intensity¹⁰ and that they are valid also for a liquid or solution if we suppose that it may be divided into independent small regions as scatterers. Thus eq 3 is usually employed to determine ρ_u from the observed R^*_{θ} .¹⁵ If ρ_u is determined, we may determine $R_{\theta=0}$ from eq 1 or 2 with the observed $R^*_{U_V}$ or $R^*_{\theta=\pi/2}$. Now, according to the fluctuation theory by Kirkwood and

Goldberg⁸ and by Stockmayer,⁹ the isotropic Rayleigh ratio $R_{\theta=0}$ for the binary solution may be written in the form

$$R_{\theta=0} = R_d + \Delta R_{\theta=0} \tag{4}$$

with

Δ

$$R_{\rm d} = \frac{2\pi^2 n^2 k_{\rm B} T}{\lambda^4 \kappa_T} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T,m}^2 \tag{5}$$

$$R_{\theta=0} = -\frac{2\pi^2 n^2 k_{\rm B} T V_0 c}{\lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{T,p}^2 / \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(6)

where $k_{\rm B}$ is the Boltzmann constant, λ the wavelength of the

- Coumou, D. J.; Mackor, E. L.; Hijmans, J. Park, Faraday Soc. 1994, 60, 1539.
 Coumou, D. J.; Mackor, E. L. Trans. Faraday Soc. 1964, 60, 1726.
 Cart, C. L.; Zimm, B. H. J. Chem. Phys. 1950, 18, 1616.
 Bullough, R. K. Phil. Trans. R. Soc. 1962, A234, 397; Proc. R. Soc. 1963, A275, 271.
- (15) Rubingh, D. N.; Yu, H. Macromolecules 1976, 9, 681.

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 96, No. 10, 1992 3949

incident light in vacuum, κ_T the isothermal compressibility of the solution, m the ratio of the solute to solvent mass, V_0 the partial molecular volume of the solvent, c the mass concentration of the solute, and μ_0 the chemical potential of the solvent.

It is important to here make two remarks concerning eq 4. First, although there have been some arguments^{14,16} about the internal field effect on the Einstein-Smoluchowski term R_d , we believe that its molecular theoretical basis has been given correctly by Fixman.17 The second is concerned with the multiple scattering theory by Bullough.14 From the imaginary part of the complex refractive index, he has derived an expression for the turbidity that contains a cross term proportional to the product of $(\partial n/\partial p)_{T,m}$ and $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ in addition to the terms R_d and $\Delta R_{\theta=0}$. As shown in the Appendix, however, this result is not correct since he has made some simple mistakes.

Before considering the term R_d , we first rewrite eq 6. Under the osmotic condition, the chemical potential $\mu_0^0(T,p)$ of the pure solvent is equated to $\mu_0(T,p+\pi,c)$ with π the osmotic pressure, so that we have

$$\mu_0^0(T,p) = \mu_0(T,p,c) + \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial p}\right)_{T,c} \pi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\mu_0}{\partial p^2}\right)_{T,c} \pi^2 + \dots \quad (7)$$

Differentiation of both sides of eq 7 with respect to c at constant T and p leads to

$$\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial c}\right)_{T,p} = -V_0 \left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_{T,p} - \pi \left(\frac{\partial V_0}{\partial c}\right)_{T,p} - \frac{1}{2}\pi^2 \left(\frac{\partial^2 V_0}{\partial p \partial c}\right)_T - \\ \pi \left(\frac{\partial V_0}{\partial p}\right)_{T,c} \left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_{T,p} + \dots (8)$$

where we have used the relation $(\partial \mu_0 / \partial p)_{T,c} = V_0$. In general, π and V_0 may be expanded in powers of c as follows:

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{M}c + A_2c^2 + \dots$$
(9)

$$V_0 = V_0^0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_1}{\partial c} \right)_{T,p,0} c^2 + \dots \right]$$
(10)

where R is the gas constant, V_0^0 the molecular volume of the pure solvent, v_1 the partial specific volume of the solute, and $(\partial v_1/\partial c)_{T,p,0}$ its derivative at c = 0.

Substitution of eq 8 with eqs 9 and 10 into eq 6 leads to

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta=0}} = \frac{1}{M} + 2A'_{2}c + \dots$$
(11)

with

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2_{T,p}$$
(12)

$$A'_{2} = A_{2} - \frac{RT\kappa_{T,0}}{2M^{2}}$$
(13)

where N_A is Avogadro's number and $\kappa_{T,0}$ is the isothermal compressibility of the pure solvent. It is important to see that the light-scattering second virial coefficient A'_2 in general is not equal to A_2 , although they agree with each other for large M. (Note that eq 13 is equivalent to a relation derived long ago by Casassa and Eisenberg,¹⁸ but the additional term on the right-hand side of eq 13 is suppressed in the conventional equation.)

Now we express the ratio of R_d to its value $R_{d,0}$ for the pure solvent in terms of n and κ_T . This can only be done approximately by the use of a relation between n and the solution density ρ_w

$$h(n) = \text{constant} \times \rho_w$$
 (14)

where the proportionality constant is assumed to be independent

138

⁽¹¹⁾ Coumou, D. J.; Mackor, E. L.; Hijmans, J. Trans. Faraday Soc. 1964,

⁽¹⁶⁾ Bullough, R. K. In Proc. 2nd Interdisciplinary Conf. Electromagnetic Scattering; Rowell, R. L., Stein, R. S., Eds.; Gordon and Breach: New York, 1967; p 537.

 ⁽¹⁷⁾ Fixman, M. J. Chem. Phys. 1955, 23, 2074.
 (18) Casassa, E. F.; Eisenberg, H. Adv. Protein Chem. 1964, 19, 287.
Einaga et al.

3950 The Journal of Physical Chemistry, Vol. 96, No. 10, 1992

of the pressure p. For the function h, various approximate expressions have been given; e.g., $h = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ (Lorentz-Lorenz¹⁹), $(n^2 - 1)/(n + 0.4)$ (Eykman²⁰), n - 1 (Gladstone-Dale²¹), $(n^2 - 1)(2n^2 + 1)/n^2$ (Oster²²), and $n^2 - 1$ (Laplace²³). Corresponding to these expressions, differentiation of both sides

of eq 14 with respect to p leads to

$$\kappa_{T}^{-1} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,m} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \qquad \text{(Lorentz-Lorenz)} \quad (15)$$

$$= \frac{(n^2 - 1)(n + 0.4)}{n^2 + 0.8n + 1}$$
 (Eykman) (16)

$$= n - 1 \qquad (\text{Gladstone-Dale}) \qquad (17)$$
$$= n(n^2 - 1)(2n^2 + 1)$$

$$= \frac{n(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{2(2n^4 + 1)}$$
 (Oster) (18)

$$=\frac{n^2-1}{2n} \qquad (Laplace) \qquad (19)$$

Substituting eqs 15-19 into eq 5, we obtain for the ratio $R_d/R_{d,0}$

$$\frac{R_{\rm d}}{R_{\rm d,0}} = \frac{\kappa_{\rm T} f(n)}{\kappa_{\rm T,0} f(n_0)}$$
(20)

where

$$f(n) = (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2 \quad \text{(Lorentz-Lorenz)} \quad (21)$$

$$= \frac{n^2(n^2-1)^2(n+0.4)^2}{(n^2+0.8n+1)^2}$$
 (Eykman) (22)

$$= n^{2}(n-1)^{2}$$
 (Gladstone-Dale) (23)
$$n^{4}(n^{2}-1)^{2}(2n^{2}+1)^{2}$$

$$\frac{n(n-1)(2n+1)}{(2n^4+1)^2}$$
 (Oster) (24)

$$= (n^2 - 1)^2$$
 (Laplace) (25)

and n_0 is the refractive index of the pure solvent.

The above development leads us to the following procedure for determining M and A_2 . As mentioned above, we first determine $R_{\theta=0}$, and then $\Delta R_{\theta=0}$ from eq 4 with the calculated value of R_{d} . The latter may be evaluated from eq 20 with the observed values M and A_2 from eq 11 with eqs 12 and $k_{T,0}$). Finally, we determine M and A_2 from eq 11 with eqs 12 and 13 using the Berry square-root plot²⁴ or Zimm plot.²⁵ For the evaluation of the optical constant K given by eq 12, note that we must use the values of n and $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ at finite concentrations c. The validity of eqs 21-25 may be checked by a comparison of the determined value of M with its known correct value.

III. Experimental Section

.

-

Test Solutions. The system examined in this work is a binary solution of toluene (solute) and cyclohexane (solvent) at 25.0 °C. Both toluene and cyclohexane were purified by distillation after refluxing over sodium. Test solutions were prepared gravimetrically just before measurements and made thoroughly uniform by stirring. The mass concentration c of toluene was calculated from the weight fraction w by the use of the solution density ρ_w .

Light Scattering. A Fica 50 light-scattering photometer was used for all the measurements with vertically polarized or unpolarized incident light of wavelength 436 nm. We measured R^*_{Uv} and R_{θ}^* to determine $R_{\theta=0}$ and ρ_u from eqs 1 and 3, respectively. The measurements were carried out at angles θ between 30 and 150°. As for R^*_{Uv} , which must be independent of θ for small molecules, we adopted as its value the mean of the values obtained at different angles. For calibration of the apparatus, the intensity



Figure 1. Concentration dependence of ρ_u for a solution of toluene in cyclohexane at 25.0 °C. The filled circle represents the value for pure toluene at 22-24 °C.11

of light scattered from pure benzene was measured at 25.0 °C at $\theta = 90^{\circ}$, where the Rayleigh ratio $R^*_{\theta=\pi/2}$ of pure benzene at 25.0 °C for wavelength 436 nm was taken as 46.5×10^{-6} cm⁻¹. The value of ρ_u at 25.0 °C was determined to be 0.41 ± 0.01. The solutions and solvent were optically purified by filtration

through a Teflon membrane of pore size 0.10 μ m. Refractive Index and Its Increment. The refractive index n was

measured at 436 nm for the solutions and solvent at 25.0 °C with an Abbe refractometer (Atago, 2T). The refractive index increment $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ was measured at 436 nm for the solutions of concentrations $c = 0-0.4 \text{ g/cm}^3$ at 25.0 °C by the use of a Shimadzu differential refractometer. In practice, its values at finite concentrations were determined from measurements of Δn for two solutions of slightly different concentrations.

Density. The solution density ρ_w required for the calculation of the mass concentration c was measured at 25.0 °C with a pycnometer of the Lipkin-Davison type. The results (in g/cm3) may be expressed by the equation

$$\rho_w = 0.7735 + 0.0633w + 0.024w^2 \tag{26}$$

for weight fractions w < 0.5. We note that the molar volume of the solution calculated from eq 26 is at most only ca. 0.6% larger than the value calculated from the values for the pure components on the assumption of additivity of the volume.

IV. Results and Discussion

Values of ρ_{u} , R^*_{Uv} and $R_{\theta=0}$. Figure 1 shows a plot of ρ_{u} against c together with the value (filled circle) obtained by Coumou et al.¹¹ for pure toluene at 22-24 °C. It is seen that ρ_u is very small for pure cyclohexane (c = 0) but it increases rather rapidly with increasing c and connects smoothly with the value for pure toluene, as indicated by the dashed curve.

The values of R^*_{Uv} and $R_{\theta=0}$ determined are plotted against c in Figure 2. At c = 0, the value of $R_{\theta=0}$ is only slightly smaller than that of R^*_{Uv} , indicating that the contribution of the anisotropic scattering is necessarily small for pure cyclohexane with very small ρ_u . However, the anisotropic contribution is seen to increase with increasing c and amount to ca. 34% of R^*_{Uv} at c $= 0.40 \text{ g/cm}^3$.

Concentration Dependence of R_d . As seen from eq 20, the term R_d depends on concentration c through n and κ_T . Figure 3 shows plots of n and $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ against c. The former plot is slightly concave upward, while the latter follows a straight line represented bv

$$(\partial n/\partial c)_{T,n} = 0.081_2 + 0.037_8 c$$
 (27)

for c < 0.4 g/cm³, as indicated. The values of *n* calculated from eq 27 by integration with $n_0 = 1.4325$, which are represented by the dashed curve in Figure 3, agree with the directly measured values, indicating that both observed values are consistent and accurate.

⁽¹⁹⁾ Lorentz, H. A. Wiedem. Ann. 1880, 9, 641. Lorenz, L. Wiedem. Ann. 1881. 11. 70.

⁽²⁰⁾ Eykman, J. F. Recl. Trav. Chim. 1895, 14, 185

 ^[20] EYKMAR, J. F. Reci, 1740. Chim. 1875, 174, 162.
 [21] Gialstone, J. H.; Dale, T. P. Philos. Trans. 1865, 153, 317.
 [22] Oster, G. Chem. Rev. 1948, 43, 319.
 [23] Laplace, P. S. Traite de mecanique celeste, t. IV, libr. X; 1821, 32.
 [24] Berry, G. C. J. Chem. Phys. 1946, 16, 1093.
 [25] Zimm, B. H. J. Chem. Phys. 1946, 16, 1093.



Second Virial Coefficient for Oligomers

Figure 2. Plots of $R^*_{U_V}$, $R_{t=0}$, and R_d against c for a solution of toluene in cyclohexane at 25.0 °C. The solid curves 1–5 represent the values of R_d calculated from eq 20 with eqs 21–25, respectively.



Figure 3. Concentration dependence of n and $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ for a solution of toluene in cyclohexane at 25.0 °C. The solid and dashed curves represent values calculated from eq 27.

In this work, the values of κ_T at finite concentrations required for the evaluation of R_d are calculated on the assumption of the additivity of the volume, which is equivalent to assuming that the partial molar volume of each component is independent of concentration. That is, we calculate them from

$$\kappa_T = \kappa_{T,0} + (\kappa_{T,1} - \kappa_{T,0}) v_1^0 c \tag{28}$$

with the values of $\kappa_{T,0}$ (solvent) and $\kappa_{T,1}$ (solute) for the pure components, where w_1^0 is the specific volume of the pure solute (1.1597 cm³/g for toluene at 25.0 °C). For $\kappa_{T,0}$ and $\kappa_{T,1}$, we use the literature values, 1.14 × 10⁻³ cm³/J for cyclohexane at 25.0 °C²⁶ and 9.23 × 10⁻⁴ cm³/J for toluene at 25.0 °C²⁷. For the

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 96, No. 10, 1992 3951

Figure 4. Plots of $(Kc/\Delta R_{s=0})^{1/2}$ against c for toluene in cyclohexane at 25.0 °C, where the values of $\Delta R_{s=0}$ have been obtained with the values of R_d calculated from eq 20 with eqs 21 (O), 22 (Θ), 23 (Θ), 24 (Θ), and 25 (Θ).

present case, the above assumption is valid in a very good approximation (for w < 0.5), as mentioned in section III.

The values of R_d calculated from eq 20 with eqs 21-25 (Lorentz-Lorenz to Laplace) and with the observed value of R_{d0} and the values of n and κ_T thus determined are also plotted in Figure 2. It is seen that R_d increases gradually from R_{d0} with increasing c, depending on the equation used for the function f(n). Although this increase is not very large, e.g., 2-4% and 5-11% of R_{d0} at c = 0.20 and 0.40 g/cm³, respectively, it has significant effects on the determination of M and A_2 , as further discussed below.

For the present case, from the rather small values of M and $(\partial n/\partial c)_{T,p}$, it is anticipated that the difference between R_{so} and R_{s} , i.e., the composition scattering ΔR_{s-0} , is not large. In fact, it amounts to only ca. 10% of R_d for the solution of the lowest concentration examined. This is the reason why we cannot reach high dilution.

Determination of the Molecular Weight and Second Virial Coefficient. Figure 4 shows the Berry square-root plots of $\Delta R_{s=0}$ against c, where the values of K containing n and $(\partial n/\partial c)_{T_p}$ at finite concentrations have been used, and the values of $\Delta R_{s=0}$ have been obtained with the values of R_d calculated from eq 20 with eqs 21–25 (Lorentz-Lorenz to Laplace), as mentioned above. In every case, the data points somewhat scatter but follow a straight line for c < 0.25 g/cm³, as indicated. Thus we can determine Mand A'_2 from the intercept and slope of each straight line as usual, and then A_3 from eq 13 (with $RT_{KT,0}/2M^2 = 1.65 \times 10^{-4}$ cm³ mol/g²).

The values of M and A_2 thus determined are listed in Table I. The best agreement between the observed value of M and its true value 92 for toluene is obtained when we use the Lorentz-Lorenz equation for h or f. When we use the Eykman equation, the difference between the two values is within experimental error. In the other three cases, the observed values of M are somewhat or appreciably larger than the true value. Thus we may conclude that A_2 can also be determined correctly in the manner above with the use of the Lorentz-Lorenz or Eykman equation. This may be expected to be in general the case with other simple molecules and oligomers. The present conclusion seems to be inconsistent with that of other investigators, ^{1,2,8} who claim that the Eykman

⁽²⁶⁾ Holder, G. A.; Whalley, E. Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 2095.

⁽²⁷⁾ Freyer, E. B.; Hubberd, J. C.; Andrews, D. H. J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 759.

3952 The Journal of Physical Chemistry, Vol. 96, No. 10, 1992

TABLE I: Values of M and A_2 for Toluene in Cyclohexane at



Figure 5. Plots of $(K_0 c / \Delta R_{\theta=0}^{(0)})^{1/2}$ against c for toluene in cyclohexane at 25.0 °C.

equation is preferable to the Lorentz-Lorenz equation. However, the latter concerns the value of $R_{4,0}$ itself for pure liquids, while in the present case, the concentration-dependent part of R_d has effects on the determination of M and A_2 .

In the present case, the concentration-dependent part of K_d has effects on the determination of M and A_2 . Apparent Molecular Weight and Second Virial Coefficient. In the conventional analysis of light scattering data, use is made of the excess Rayleigh ratio $\Delta R_{d=0}^{(0)}$ and the optical constant K_0 defined by

$$\Delta R_{\theta=0}^{(0)} = R_{\theta=0} - R_{d,0} \tag{29}$$

$$K_0 = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{T,p,0}^2 \tag{30}$$

Here and hereafter, the subscript 0 is used to denote the value at infinite dilution. Figure 5 shows plots of $(K_0 c/\Delta R_{00}^{4/2})^{1/2}$ against c for the present system. The data points follow a straight line for c < 0.25 g/cm³ as in Figure 4. If we calculate M and A₂ from the intercept $(=M^{-1/2})$ and slope $(=A_2M^{1/2})$ of this straight line in the usual fashion, we obtain $M = 125 \pm 4$ and $A_2 = -1.1 \times 10^{5}$ cm³mol/g². This value of M is ca. 36% larger than the rue value, and the value of A₂ is quite different from those in Table I. As for M, a similar discrepancy has already been found by Sicotte and Rinfret²⁸ for some simple molecules.

The situation is made clear if we expand $K_0c/\Delta R_{\theta=0}^{(0)}$ in powers of c. If we expand R_d and K in powers of c as

$$R_{\rm d} = R_{\rm d,0}(1 + f_1c + f_2c^2 + ...) \tag{31}$$

$$K = K_0 (1 + k_1 c + ...)$$
(32)

then we obtain for the desired expansion

$$\frac{K_0 c}{\Delta R_{\theta=0}^{(0)}} = \frac{1}{M_{\rm ap}} + 2A'_{2,\rm ap} c + \dots$$
(33)

with

$$M_{\rm ap} = M \left(1 + \frac{R_{\rm d,0}f_1}{K_0M} \right) \tag{34}$$

$$A'_{2,ap} = \left(A'_{2} - \frac{R_{d,0}f_{2}}{2K_{0}M} - \frac{k_{1}}{2M}\right) / \left(1 + \frac{R_{d,0}f_{1}}{K_{0}M}\right)^{2} (35)$$

(28) Parfitt, G. D.; Wood, J. A. Trans. Faraday Soc. 1968, 64, 805. (29) Sicotte, Y.; Rinfret, M. Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 1090. where

$$f_{1} = \left(\frac{\partial \ln \kappa_{T}}{\partial c}\right)_{T,0} + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n}\right)_{T,p,0} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{T,p,0}$$
(36)

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{1}{2\kappa_{T,0}} \left(\frac{\partial^2 \kappa_T}{\partial c^2} \right)_{T,0} + \left(\frac{\partial \ln \kappa_T}{\partial c} \right)_{T,0} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n} \right)_{T,\phi,0} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T,\phi,0} + \\ &\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n} \right)_{T,\phi,0} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial c^2} \right)_{T,\phi,0} + \frac{1}{2f_0} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} \right)_{T,\phi,0} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T,\phi,0}^2 (37) \\ &k_1 = 2 \left(\frac{\partial \ln n}{\partial c} \right)_{T,\phi,0} + 2 \left[\frac{\partial}{\partial c} \ln \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right) \right]_{T,\phi,0} (38) \end{aligned}$$

From eqs 34 and 35, it is seen that the difference between the apparent molecular weight M_{ap} obtained in the conventional manner and the true M arises from the concentration dependence of R_d and is particularly large for the large density scattering relative to the composition scattering, while the difference between the apparent light-scattering second virial coefficient $A'_{2,ap}$ and its true value A'_2 arises not only from the concentration dependence of R_d but also from that of K, i.e., n and $(dn/dc)_{T_p}$. It is also important to see that these differences disappear only for large M, but not otherwise, even if light-scattering measurements are carried out on sufficiently dilute solutions.

V. Concluding Remarks

On the basis of the well-established theory of fluctuations in multicomponent systems,^{8,3} we have developed a procedure for determining the molecular weight M and second virial coefficient A_2 for simple molecules or oligomers from light-scattering measurements. It is different from the conventional method in that we use values of the density scattering R_a , refractive index n, and its increment $(\partial n/\partial c)_{T_p}$ at finite concentrations. For the evaluation of the concentration-dependent part of R_d , the use of the Lorentz-Lorenz (or Eykman) equation is recommended. In some cases,³⁹ the apparently correct M has been obtained by the conventional method with the use of the values of the above quantities at infinite dilution on the basis of the Bullough theory.¹⁴ However, this is meaningless since the theory is erroneous, as demonstrated in the Appendix.

The present procedure will be applied in the near future to a determination of A_2 for oligomers.

Acknowledgment. This research was supported in part by a Grant-in-Aid (02453100) from the Ministry of Education, Science, and Culture, Japan.

Appendix: Error in the Bullough Theory

According to Bullough,¹⁴ we consider a binary system of volume V containing N_0 and N_1 molecules of species 0 and 1 with isotropic polarizabilities α_0 and α_1 , respectively. If we neglect intermolecular correlations of higher than second order and convert the turbidity to the Rayleigh ratio, his general expression for the latter may be written in the form

$$R_{\delta=0} = \frac{8\pi^4(n^2+2)^4}{81\lambda^4} (\alpha_0^2 \rho_0 + \alpha_1^2 \rho_1 + \alpha_0^2 G_{00} \rho_0^2 + 2\alpha_0 \alpha_1 G_{01} \rho_0 \rho_1 + \alpha_2^2 G_{01} \rho_1^2)$$
(A1)

where we have omitted the factor relating to the internal field, ρ_i is the number density N_i/V of species *i*, and G_{ij} is defined by

$$G_{ij} = \int [g_{ij}(r) - 1] \,\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{A2}$$

with $g_{ij}(r)$ the pair correlation function between molecules of species *i* and *j* as a function of separation *r*.

Now we use the results for $(\partial \pi/\partial \rho_1)_{T,\mu_0}$, κ_T , and the partial molecular volume V_i derived by Kirkwood and Buff³⁰ to rewrite eq A1 as

(30) Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. J. Chem. Phys. 1951, 19, 774.

Einaga et al.

Second Virial Coefficient for Oligomers

$$R_{\theta=0} = \frac{8\pi^4(\pi^2 + 2)^4 k_B T}{81\lambda^4} \left[\frac{\alpha_0^2}{V_0^2} \kappa_T + \frac{2\alpha_0}{V_0} \left(\alpha_1 - \frac{V_1}{V_0} \alpha_0 \right) \kappa_T \rho_1 + \left(\alpha_1 - \frac{V_1}{V_0} \alpha_0 \right)^2 \rho_1 \left/ \left(\frac{\partial \pi}{\partial \rho_1} \right)_{T, \omega_0} \right]$$
(A3)

We assume the (Lorentz-Lorenz) equation for n (following Bullough):

$$h(n) \equiv \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \alpha_0 \rho_0 + \alpha_1 \rho_1 \tag{A4}$$

(this h differing from that in the text by the numerical factor $3/4\pi$). Differentiation of both sides of eq A4 with respect to N_i at constant T, V, and $N_i(j \neq i)$ leads to

$$h'(n)\left(\frac{\partial n}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} = \frac{\alpha_i}{V} \qquad i = 0, 1$$
 (A5)

with h' = dh/dn. We use the relation

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{w,z} = -\frac{(\partial w/\partial y)_{x,z}}{(\partial w/\partial x)_{y,z}}$$
(A6)

to obtain, from eq A5

$$\frac{\alpha_0}{V_0} = \kappa_T^{-1} h'(n) \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T,V,N_1}$$
(A7)

$$\alpha_1 - \frac{V_1}{V_0} \alpha_0 = h'(n) \left[\left(\frac{\partial n}{\partial \rho_1} \right)_{T,V,N_0} - \kappa_T^{-1} V_1 \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,V,N_1} \right]$$
(A8)

According to Bullough, substitution of eqs A7 and A8 into eq A3 with *erroneous* omission of the second term on the right-hand side of eq A8 leads to

$$R_{\delta=0} = \frac{2\pi^2 n^2 k_{\rm B} T}{\lambda^4} \left[\kappa_T^{-1} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)^2_{T,V,N_1} + 2 \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,V,N_0} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T,V,N_0} c + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T,V,N_0} c / \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,\omega_0} \right]$$
(A9)

Further, Bullough has regarded erroneously the derivatives

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 96, No. 10, 1992 3953

 $(\partial n/\partial p)_{T,V,N_1}$ and $(\partial n/\partial c)_{T,V,N_0}$ in eq A9 as $(\partial n/\partial p)_{T,a_1}$ and $(\partial n/\partial c)_{T,p_r}$ respectively. Subsequently, many investigators^{29,31-35} have applied this equation to analyze experimental results, further confusing $(\partial \pi/\partial c)_{T,p_r}$. Merefore, all these analyses are quite meaningless.

Next we show that eq 4 with eqs 5 and 6 (of the text), i.e., the results of Kirkwood and Goldberg⁸ and Stockmayer⁹ can be derived from eq A1. With the results for $(\partial \mu_1/\partial \rho_1)_{T,p}$, κ_T , and V_i derived by Kirkwood and Buff.³⁰ we obtain instead of eq A3

$$R_{\theta=0} = \frac{8\pi^{4}(n^{2}+2)^{4}k_{B}T}{81\lambda^{4}} \left[\kappa_{T}(\alpha_{0}\rho_{0}+\alpha_{1}\rho_{1})^{2} + V_{0} \left(\alpha_{1} - \frac{V_{1}}{V_{0}}\alpha_{0} \right)^{2} \rho_{0} \right] \left(\frac{\partial\mu_{1}}{\partial\rho_{1}} \right)_{T,\rho} (A10)$$

with μ_1 the chemical potential of species 1.

Differentiation of both sides of eq A4 with respect to p at constant T, N_0 , and N_1 leads to

$$\alpha_0 \rho_0 + \alpha_1 \rho_1 = \kappa_T^{-1} h'(n) \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T, N_0, N_1}$$
(A11)

Differentiation of both sides of eq A4 with respect to N_1 at constant T,p, and N_0 with the relation $V_0\rho_0 + V_1\rho_1 = 1$ leads to

$$\alpha_1 - \frac{V_1}{V_0} \alpha_0 = \frac{V}{V_0 \rho_0} h'(n) \left(\frac{\partial n}{\partial N_1}\right)_{T, \rho, N_0}$$
(A12)

If we substitute eqs A11 and A12 into eq A10 with the use of the relations

$$\frac{\partial n}{\partial N_1} \bigg|_{T,p,N_0} = \frac{V_0 \rho_0 M}{N_A V} \bigg(\frac{\partial n}{\partial c} \bigg|_{T,p}$$
(A13)

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1}\right)_{T,p} = -\frac{\rho_0 M^2}{N_A^2 c} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial c}\right)_{T,p}$$
(A14)

then we arrive at eq 4 with eqs 5 and 6.

(31) Schmidt, R. L.; Clever, H. L. J. Phys. Chem. 1968, 72, 1529.
 (32) Lewis, H. H.; Schmidt, R. L.; Clever, H. L. J. Phys. Chem. 1970, 74, 4377.

(33) Huglin, M. B.; Sokro, M. B. Polymer 1980, 21, 651.
 (34) Kamata, T.; Nakahara, H.; Hattori, S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50, 2558.

(35) Soni, V. K.; Stein, R. S. Macromolecules 1990, 23, 5257.

6.2 ミセル溶液の光散乱

紐状ミセル溶液の光散乱

1. はじめに

非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル H(CH₂)_i(OCH₂CH₂)_fOH (略称 C_iE_i)は稀薄水溶液中で濃度 cの増加あるいは温度 Tの上昇に伴い、長い組状のミセルを 形成する。形状とサイズが通常の線状高分子に類似していることから、ミセルははしばしば "Living Polymer" あるいは "Equilibrium Polymer" と呼ばれる。そのようなミセル溶液は通常の高分子溶 液に類似した物性を示し、ミセルの特性解析には光散乱あるいは小角中性子散乱を中心とする高分 子溶液で用いられてきた実験的、理論的手法がよく用いられている。ミセルが高分子と大きく異な る点は、ミセルは共有結合によって構築されている分子ではなく、界面活性剤分子間の相互作用に 基づく熱力学平衡によって形成されている会合体であることで、そのサイズおよびサイズ分布が界 面活性剤濃度 cや温度 T の函数になっていることである。したがって、高分子溶液の静的 (SLS) 転 手は剤濃度 cや温度 T の函数になっていることである。したがって、高分子溶液の静的 (SLS) 手法は用いることができない。ミセル溶液の場合、ミセルが形成されている特定の有限濃度におい ての特性を評価せねばならない。そこでは、ミセル間の相互作用の影響を分離評価するための工 夫が必要となる。

本講演では、静的 (SLS) および動的 (DLS) 光散乱法を用いたミセル特性の解析に対する我々の 最近の試みを述べる。また、 C_iE_j 分子が形成するミセルは疎水基鎖長 i、親水基鎖長 j によってそ の特性が変化するが、そのような特性変化について得た結果も紹介する。 $^{1)-6)}$

2. 静的光散乱

稀薄溶液中の高分子の特性解析には通常次の基礎式が用いられる。

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2 c + \cdots$$
(1)

ここで、Kは

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{T,p}^2 \tag{2}$$

で定義する光学定数、 ΔR_{θ} は散乱角 θ での過剰 Rayleigh 比、 M_w は重量平均分子量、 $\langle S^2 \rangle$ は平均2 乗回転半径、 A_2 は第2ビリアル係数、nは溶液の屈折率、 $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ は屈折率増分、 N_A は Avogadro 定数、 λ_0 は真空中での入射光波長、qは

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{3}$$

で定義する散乱ベクトルの大きさである。

2.1. ミセルのモル質量

ミセル溶液の場合、式(1)中の M_w はミセルのモル質量を表すが、先に述べたように M_w はcの函数であり、高分子溶液の場合と同様に $c \rightarrow 0$ の外挿を適用できず、特定の有限濃度で形成されるミセルの M_w を決定せねばならない。図1と2に $Kc/\Delta R_0$ の濃度依存性の例を示す。



Fig. 1. Plots of $Kc/\Delta R_0$ vs. c for the C₁₀E₅ micelle solutions.



Fig. 2. Plots of $Kc/\Delta R_0$ vs. c for the C₁₀E₆ micelle solutions.

 $Kc/\Delta R_0$ は温度の上昇とともに小さくなるがこれはミセルが成長すること、すなわち M_w が大きくなることを示す。一方、各温度のデータ点は下に凸の曲線にしたがっており、この結果は式(1) 中の A_2 以下の項で表されるミセル間の熱力学的相互作用および M_w の濃度変化を含んでいる。前者を分離して後者の $M_w(c)$ を求めるには理論の援けが要る。

ここでは、そのような理論として wormlike spherocylinder model に対する佐藤理論⁷⁾を 用いた。モデルは図3に示すように直径がdで 長さがL - dの屈曲性をもつ円筒の両端に直径 がdの半球が被さったものである。結果は

$$Kc/\Delta R_0 = 1/M_w(c) + 2A(c)c \qquad (4)$$

と書ける。 $M_w(c) \ge A(c)$ はそれぞれミセルの モル質量、高次のビリアル頂を含む見かけの第 2ビリアル係数で、ともに濃度 cの函数である。 これらの函数はミセルの成長を支配する自由エ ネルギーパラメータ $g_2 \ge$ ミセル間の熱力学相互 作用の程度を表すパラメータ ϵ を含んでいる。 $(M_w(c) \ge A(c)$ の表現は複雑なので詳しくは ref.7 を参照されたい。) I) d d

Fig. 3. Wormlike Spherocylinder Model

式(4)を用いて図1と2のデータを解析した結果を図4と5に示す。



Fig. 4. Double-logarithmic plots of $Kc/\Delta R_0$ vs. c for the C₁₀E₅ micelle solutions.



Fig. 5. Double-logarithmic plots of $Kc/\Delta R_0$ vs. c for the C₁₀E₆ micelle solutions.

実線は理論値で、データ点をよく表しており、ミセルが屈曲性円筒状の形態をとっていること を示す結果と云える。このような解析から $M_w(c)$ と円筒断面の径dが求められる。図中の破線は M_w^{-1} を示す。破線の勾配は-1/2で M_w が $c^{1/2}$ に比例することがわかる。この結果は単一の界面 活性剤分子を含む様々な会合数のミセルの間の多重平衡を考えたミセル溶液に対する古典的な熱 力学理論の予測と一致している。

実線と破線は低濃度ではほぼ一致するが、高濃度になるほど差が大きくなる。これはミセル間相 互作用が低濃度では無視できるが、高濃度では寄与(式(4)の右辺第2項)が大きくなることを示し ている。

2.2. ミセルの回転半径

図 6 に $Kc/\Delta R_{\theta}$ の散乱角 θ 依存性の例を示した。ここで、w は溶液中の界面活性剤の重量分率 である。w および T を一定とするデータ点は直線にしたがっている。それらの直線の勾配から式 (1) にしたがって有限濃度におけるミセルの見かけの平均 2 乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を算出した。このと き、 M_w の値には上記のようにして決定した各濃度の値を用いた。また、得られた $\langle S^2 \rangle$ はミセル内 およびミセル間の排除体積効果に対する濃度の影響を含む可能性があるので見かけの量 $\langle S^2 \rangle_{\rm app}$ と した。この解析から得た $\langle S^2 \rangle_{\rm app}^{1/2}$ の M_w 依存性を図 7 に示した。また、異なるミセルについての例 を図 8 と 9 に示した。図中のシンボルの違いは温度の違いを表す。





Fig. 7. Double-logarithmic plots of $\langle S^2 \rangle$ vs. M_w for the C₁₈E₈ micelles.



Fig. 8. Double-logarithmic plots of $\langle S^2 \rangle$ vs. M_w for the C₁₂E₆ micelles.

 $\log M_{\rm w}$

Fig. 9. Double-logarithmic plots of $\langle S^2 \rangle$ vs. M_w for the C₁₄E₆ micelles.

これらの例に見られるように、上記のようにして求めた $\langle S^2\rangle_{\rm app}$ に対するcおよびTの異なるデータは1本の合成曲線を形成する。この結果は $\langle S^2\rangle_{\rm app}$ に対する排除体積効果の濃度の影響がほとんどないことを示すもので、孤立ミセルに対する $\langle S^2\rangle$ と M_w の関係を与えていると云える。そこで、これらのデータをみみず鎖モデルに対する理論

$$\lambda^2 \langle S^2 \rangle = \frac{\lambda L}{6} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4\lambda L} - \frac{1}{8\lambda^2 L^2} (1 - e^{-2\lambda L})$$
(5)

を用いて解析した。ここで、 λ^{-1} は剛直性パラメータである。なお、ミセルの全長 (重量平均値) L_w と M_w の関係にはミセルの体積から導かれる

$$L_w = \frac{4vM_w}{\pi N_{\rm A}d^2} + \frac{d}{3} \tag{6}$$

を用いた。ここで、vはミセルの部分比容である。図7.8,9中の実線はこれらの式を用いた理論値である。理論値は実測値をよく表しており、この結果もミセルが屈曲性を持つ円筒状であることを示している。この解析から、ミセルの剛直性パラメータλ⁻¹を評価できる。

3. 動的光散乱

動的光散乱測定では、次式で定義する時間 tにおける散乱光強度の規格化自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ を求める。

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0)I(t)\rangle}{\langle I(0)\rangle^2} \tag{7}$$

 $g^{(2)}(t)$ は散乱光電場の自己相関関数 $g^{(1)}(t)$ と Siegert の関係

$$g^{(2)}(t) = 1 + f|g^{(1)}(t)|^2$$
(8)

がある。ここで、fは光学系 (散乱体積と測定時間幅)で決まる定数である。 $g^{(1)}(t)$ に対する cumulant 展開を用いた式 (

$$1/2)\ln[g^{(2)}(t) - 1] = (1/2)\ln f - K_1 t + \cdots$$
(9)

を適用して, $g^{(2)}(t)$ のデータから 1 次キュムラント K_1 を求め,

$$D = \lim_{q \to 0} K_1/q^2 \tag{10}$$

を使うと相互拡散係数 D が決定できる。

3.1. 流体力学半径

図 10 と 11 に D の c 依存性の例を示す。



Fig. 10. Plots of D vs. c for the $\mathrm{C_{10}E_5}$ micelle solutions.

Fig. 11. Plots of D vs. c for the $\mathrm{C_{10}E_6}$ micelle solutions.

図1と2のSLSの結果と同様、Dの濃度変化は高分子溶液の結果に比べてかなり複雑である。D は溶質と溶媒間の摩擦係数ζと

$$D = \frac{(1 - vc)^2 M}{N_A \zeta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_{T,p} \tag{11}$$

の関係がある。 $^{8),9)}$ ここで、 $(\partial \pi / \partial c)_{T,p}$ は浸透圧縮率である。孤立剛体球の摩擦係数 ζ に対する Stokesの式に倣ってミセルの見かけの流体力学半径 R_{H,app}を次式で定義する。

$$\zeta = 6\pi \eta_0 R_{\rm H,app} \tag{12}$$

ここで, η_0 は溶媒粘度である。また、"見かけ"という語を冠するのは、有限濃度では $R_{\rm H,app}$ は溶 質粒子のサイズを反映するだけでなく、溶質粒子間の流体力学相互作用の影響を受けているためで ある。 $(\partial \pi/\partial c)_{T,p}$ は $Kc/\Delta R_0$ と

$$\frac{Kc}{\Delta R_0} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_{T,p}$$
(13)

の関係があり、SLS測定から決定できる。Rは気体定数である。以上の式を纏めると

$$D = \frac{(1 - vc)^2 M k_{\rm B} T}{6 \pi \eta_0 R_{\rm H,app}} \left(\frac{Kc}{\Delta R_0}\right) \tag{14}$$

ここで、 $k_{\rm B}$ はBoltzmann 定数である。この式あるいは式 (11) と (12) は $c \rightarrow 0$ の極限で となる。 はよく知られた Stokes-Einstein の関係

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta_0 R_{\rm H}}$$
(15)

に還元される。式(14)を用いて図 $10,\,11$ に示したDから求めた $R_{\rm H,app}$ の濃度変化の結果をそれ ぞれ図 12 と 13 の示す。



Fig. 12. Concentration dependence of $R_{\rm H,app}$ for the $C_{10}E_5$ micelles.

Fig. 13. Concentration dependence of $R_{\rm H,app}$ for the C₁₀E₆ micelles.

T-定の $R_{\rm H,app}$ は cとともに大きくなるが、これはミセルの実際の成長に加えて、濃度の増加によるミセル間の流体力学相互作用の増大の影響を含んでいる。図 14 と 15 にこれらの $R_{\rm H}$ を M_w に対して両対数プロットした。また、他のミセルに対する結果の例を図 16, 17 に示した。



Fig. 14. Double-logarithmic plots of $R_{\rm H,app}$ vs. M_w for the C₁₀E₅ micelles.



Fig. 16. Double-logarithmic plots of $R_{\rm H,app}$ vs. M_w for the C₁₂E₆ micelles.



Fig. 15. Double-logarithmic plots of $R_{\rm H,app}$ vs. M_w for the C₁₀E₆ micelles.



Fig. 17. Double-logarithmic plots of $R_{\rm H,app}$ vs. M_w for the C₁₄E₆ micelles.

図7,8,9 に示した (S^{2})^{1/2}_{AP}の場合と異なり, $R_{\text{H,app}}$ は1本の合成曲線は形成しない。この結果 は $R_{\text{H,app}}$ に対しては濃度の増加による流体力学相互作用の変化の影響が非常に大きいことを示し ている。どのミセルの場合も各温度の $R_{\text{H,app}}$ は下に凸の曲線にしたがって減少するが, M_w が小 さい、すなわちcが低い領域のみを見ると、異なる温度のデータ点は1本の合成曲線を形成する。 これらのデータ点は流体力学相互作用が無視できる個々のミセルに対する $R_{\text{H}} \ge M_w$ の関係を与 えているものと見なせる。 則末ら¹⁰⁾ は球を含む短い棒状に近い形態の wormlike spherocylinder に対する $\zeta \varepsilon$, 山川ら^{11),12)} はより長い wormlike cylinder に対する $\zeta \varepsilon$ 計算した。これら2つの理論を組み合わせると、ミセルの全長Lについて球を含む全ての領域の $R_{\rm H}$ を計算できる。 $R_{\rm H}$ の式は

$$R_{\rm H} = \frac{L}{2f(\lambda L, \lambda d)} \tag{16}$$

と書ける。(函数 $f(\lambda L, \lambda d)$ は非常に長いので詳細は ref 10, 11, 12 を参照されたい。) 理論はパラ メータとして $d \geq \lambda^{-1}$ を含んでいるが、ここでは d には SLS の解析より得た値を用い、 λ^{-1} を変え て最適フィットを得た。図14 - 17 中の実線は式 (16) と(6) を用いて計算した証シモレルに対する ものと見なせるデータ点に最も良く合う理論値を示す。このようにしてミセルの剛直性パラメータ λ^{-1} を評価することができる。図中の理論値は実験値をよく表しており、この結果もミセルが屈曲 性円間状の形態をとっていることを示している。破線で示したように、各温度のデータ点が M_u の 増大とともに理論値から上方にずれるのは eとともに流体力学相互作用が大きくなるためである。

4. ミセルの特性

図 18 に c = 0.01 g/cm³ における種々の $C_i E_j \ge t$ レルについて重量平均ミセル長 $L_w \in T$ に対し てプロットした (ただし, $C_{18}E_7 \ge t$ レルについては c = 0.005 g/cm³)。 どのミセルでも L_w は $T \ge t$ ともに大きくなるが、界面活性剤分子中の疎水基鎖長 i が大きいほど、あるいは親水基鎖長 j が小 さいほどミセルは長く成長することが分かる。この結果は異なる $C_i E_j$ 分子の疎水基間の引力的相 互作用が強いほどミセルは長く成長し、親水基間の反発的相互作用が強いほどミセルの成長は阻害 されることを示している。





表1にSLSデータの解析から得たミセルの円筒断面の直径dの値をまとめた。表の縦方向は界 面活性剤分子の疎水基鎖長iの変化を、横方向は親水基鎖長jの変化を表す。dは疎水基鎖長iお よび親水基鎖長jが変わっても大きくは変化していない。また、dの絶対値はC_iE_j分子がミセル 中で完全に伸びきったとしたときの値に比べて小さい。この結果は疎水基であるアルキル鎖およ び親水基であるオキシエチレン鎖がミセル中でランダムコイル状の形態を取っていることを示唆 する。

Table 1. Values of the Cross-Sectional Diameter d/nm

	E_5	E_6	E_7	\mathbf{E}_8	
$\begin{array}{c} C_{10} \\ C_{12} \\ C_{14} \\ C_{16} \\ C_{18} \end{array}$	$2.6 \\ 2.2 \\ 2.5$	$2.6 \\ 2.3 \\ 2.4 \\ 2.5$	$2.4 \\ 2.4 \\ 2.5 \\ 2.5 $	$2.3 \\ 2.4 \\ 3.2$	

表 2 に $R_{\rm H}$ の解析より得た λ^{-1} の値をまとめた。この結果から同じ j では i が大きくなるほど λ^{-1} は小さくなり, i が同じ場合 j が大きくなるほど λ^{-1} は大きくなることが分かる。この結果は親 水基鎖長が長くなりミセルは固くなり, ミセ ルコアにおける疎水基間の引力が強いほどその効果が和らげられることによるものと考えられる。

 E_5 E_6 E_7 E_8 C_{10} 35.075.0 C_{12} 12.014.014.0 C_{14} 6.0 7.013.018.024.0 C_{16} 5.06.0 C_{18} 6.025.0

 Table 2. Values of the Stiffness Parameter λ^{-1}/nm
 \Box
 \Box
 <t

 M_w, L_w 、および d からミセル表面における親水基間距離の平均値 s を求めた。結果は表 3 に示 すように、s の値は同じ i では j が大きくなるほど、同じ j では i が大きくなるほど少しずつ大きく なる。こららの値は回転異性体モデル (RIS model)を用いて計算した親水基であるオキシエチレ ン鎖の両端間距離の値と同程度である。このことはミセル表面のオキシエチレン鎖がランダムコイ ル状で、一端をミセルに固定され水中でランダムな方向に動いていることを示していると云える。

Table 3. Values of the Spacing s/nm

	E_5	E_6	E_7	E_8
$\begin{array}{c} C_{10} \\ C_{12} \\ C_{14} \\ C_{16} \\ C_{18} \end{array}$	$1.12 \\ 1.25 \\ 1.31$	$1.15 \\ 1.29 \\ 1.30 \\ 1.31$	$1.33 \\ 1.38 \\ 1.37 \\ 1.41$	$1.46 \\ 1.46 \\ 1.29$

References:

- S. Yoshimura, S. Shirai, and Y. Einaga, J. Phys. Chem. B., 108, 15477 (2004).
- J. Phys. Chem. B., 108, 15477 (2004).
 N. Hamada and Y. Einaga, J. Phys. Chem. B., 109, 6990 (2005).
- K. Imanishi and Y. Einaga, J. Phys. Chem. B., 109, 7574 (2005).
- Y. Einaga, A. Kusumoto, and A. Noda, *Polymer J.*, 37, 368 (2005).
- Y. Shirai and Y. Einaga, Polymer J., 37, 913 (2005).
- Y. Einaga, Y. Inaba, and M. Syakado, *Polymer J.*, 38, 64 (2006).

- T. Sato, Langmuir, 20, 1095 (2004).
- B. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, J. Wiley: New York, 1976.
- P. Štěpánek, W. Brown, and S. Hvidt, Macromolecules, 29, 8888 (1996).
- T. Norisuye, M. Motowoka, and H. Fujita, Macromolecules, 12, 320 (1979).
- H. Yamakawa and M. Fujii, Macromolecules, 6, 407 (1973).
- H. Yamakawa and T. Yoshizaki, Macromolecules, 12, 32 (1979).

6.3 演習問題

ここでは、W. H. Stockmayer によって *J. Phys. Chem.* の M. Fixman の還暦記念号に出された未完の論文を挙げる。完成を試みられたい。

J. Phys. Chem. 1992, 96, 4084-4085

Light Scattering by Solutions of Associating Polymers at Equilibrium

W. H. Stockmayer

.

If the various associated species are all in chemical equilibrium with each other, so that the system contains only two components (though many species), is it legitimate to use the standard formula [H. C. Brinkman and J. J. Hermans, J. Chem. Phys. 1949, 17, 574; J. G. Kirkwood and R. J. Goldberg, J. Chem. Phys.1950,18,54; W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys.1950,18,58] for scattering from a many-component system and then introduce the condition of chemical equilibrium only at the end, or must one introduce the equilibrium condition at the very start and thus perhaps obtain a different scattering formula? Since the mean-square concentration fluctuations that enter the relation for the scattering intensity are quadratic quantities, the answer did not seem obvious to the writer. On the one hand, one might suppose that the standard formula, derived by treating each solute species as an independently fluctuating component, might overshoot the correct result if in fact the species were interdependent by virtue of the association equilibrium; on the other hand, this very interdependence means that the various species drag each other along, thus perhaps pruducing greater net fluctuations of refractivity.

.

It turns out that if the specific refractive index increment (dn/dc) is the same for all the species, the condition of equilibrium can be introduced at any stage (at least for Flory-Huggins system) without altering the final result, and so the question may after all have been trivial. However, if the specific refractive increment (or neutron scattering length) differs from species to species, the two approaches do not yield identical predictions.

Specific Example: Quasi-Binary Flory-Huggins System A "quasibinary" system obeying standard Flory-Huggins thermodynamics is defined as one in which all polymer species are described by the same interaction parameter χ . Using the subscript 0 to denote the solvent and k for the polymer species k, we have the following expression for the free enthalpy 0f mixing per mole of lattice sites:

.

$$\frac{\Delta G}{NRT} = \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{k \ge 1} \frac{1}{r_k} \phi_k \ln \phi_k + \chi \phi_0 \phi \tag{6.1}$$

where the ratios of molar volumes are $r_k = V_k/V_0$ and the volume fractions are

$$\phi_k = \frac{r_k n_k}{N} \qquad \phi = \sum_{k \ge 1} \phi_k = 1 - \phi_0$$

with $N = n_0 + \sum_k r_k n_k$, the *n*'s being number of moles. The corresponding chemical potentials are given by

$$\frac{\mu_0 - \mu_0^0}{RT} = \ln(1 - \phi) + \phi \left(1 - \frac{1}{\langle r \rangle_n}\right) + \chi \phi^2 \tag{6.2}$$

$$\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} = \ln \phi_k + 1 - r_k \left(\phi_0 + \frac{\phi}{\langle r \rangle_n} \right) + r_k \chi \phi_0^2 \tag{6.3}$$

where the number-average chain length is $\langle r \rangle_n = \phi / \sum_k r_k^{-1} \phi_k$. If the polymer is at an association equilibrium, with all the species being aggregates of species 1, we have $r_k = kr_1$ and $\mu_k = k\mu_1$, so that from eq (6.3)

we find the equilibrium relation

$$\phi_k = K_k \phi_1^k \tag{6.4}$$

with

$$\ln K_k = k - 1 + \frac{k\mu_1^0 - \mu_k^0}{RT}$$

When this condition is applied, we now have a binary system, for which the zero-angle Rayleigh ratio R_0 (with neglect of the contribution due to density fluctuations) is inversely proportional to the so-called osmotic modulus (concentration derivative of the osmotic pressure). The result of straightforward calculation with eqs (6.2) and (6.4) is

$$\frac{1}{R_0} \sim -\frac{1}{\phi RT} \frac{\partial \mu_0}{\partial \phi}
= \frac{1}{\phi \langle r \rangle_w} + \frac{1}{\phi_0} - 2\chi$$
(6.5)

where the average sizes are

$$\langle r \rangle_n = \frac{r_1 \phi}{\sum_{k \ge 1} k^{-1} \phi_k} \qquad \langle r \rangle_w = \frac{r_1 \sum_{k \ge 1} k \phi_k}{\phi} \tag{6.6}$$

We now take the alternative route and start from the multi-component scattering formula in the form handiest to eq(6.1):

$$\frac{1}{R_0} \sim \frac{\det|G_{kl}|}{\sum_{k\geq 1}\sum_{l\geq 1}\xi_k\xi_l A_{kl}} \tag{6.7}$$

where

$$G_{kl} \equiv \left[\frac{\partial^2 (\Delta G/NRT)}{\partial \phi_k \partial \phi_l}\right]_{T,p,\phi_m(m \neq k,l)}$$

Here A_{kl} is the cofactor of G_{kl} in the above "spinodal determinant" and ξ_k is the specific refractive increment of the *k*th species. From eq (6.1), expressing the free enthalpy as a function of the solute species concentrations, we get

$$G_{kl} = \frac{\delta_{kl}}{r_k \phi_k} + \frac{1}{\phi_0} - 2\chi$$
 (6.8)

For the case of interest, with ξ_k having the same value for all the solute species, we then arrive at exactly eq (6.5), but with $\langle r \rangle_w$ yet to be specified. This is the well-known standard result for a multicomponent quasi-binary Floty-Huggins solution. We can now finally introduce the equilibrium value of $\langle r \rangle_w$ and thus arrive at complete agreement with eqs (6.5) and (6.6), obtained by a different sequence of operations.

General Case. The grand partition function of a system of the type being considered is

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{|N|} Q(T, V, \mathbf{N}) \exp[\beta(\mu_0 N_0 + \sum_{k \ge 1} \mu_k N_k)]$$
(6.9)

where N_k is the number of molecules of the *k*th species, Q is the petit canonical partition function, and $\beta = 1/k_{\rm B}T$. Introduction of the equilibrium condition and the mass balance

$$\mu_k = k\mu_1 \qquad \sum_{k \ge 1} kN_k = N \tag{6.10}$$

reduces eq (6.9) to

$$\Xi = \sum_{|N|} Q(T, V, \mathbf{N}) \exp[\beta(\mu_0 N_0 + \mu_1 N)]$$
(6.11)

showing that the fluctuations of the solute component concentration (i.e., of N) can be found directly from the chemical potential μ_1 of that component or, equally well, via the Gibbs-Duhem relation, from the potential μ_0 of the solvent. When the specific refractive index increment is the same for all the solute species, these flactuations directly control the Rayleigh scattering.

Unfortunately we have not managed as yet to follow the alternative route (deferment of the equilibrium specification until the end) to a final demonstration in the general case, and must leave this for a future exercise.

索引

1次Cumulant 118
Euler の公式67 オリゴマー溶液137 Onsager の相反則126
Gauss 鎖65 化学ポテンシャル32 活量係数32, 89
キュムラント法118 極座標系15
クラスター積分90 クラスター展開89
光学定数34 光散乱光度計93 剛体球66 剛体棒68 混合 Gibbs 自由エネルギー・47 混合溶媒系 38
散乱角
Stegert WIV 113

z-平均並進拡散係数 118
時間相関函数 110
自己相関函数 110
Zimm プロット72
重量平均分子量 71
準弾性光散乱 109
準 2 成分系 35
浸透圧88
振動双極子 2
浸透平衡 34

数平均分子量………73 Stokes-Einstein の関係… 119 spinodal ······ 48

正準集団83
絶対屈折率 18
選択吸着46
尖点温度48

相互拡散係数………127 相互作用パラメータ …… 47 組成揺らぎ ……… 29

大正準分配函数 ………82 第2ビリアル係数……71,92

対相関函数 58 デカルト座標系 ………15 Debve 函数 ………… 65 诱析平衡......40 動的光散乱 ……… 109 動的構造因子……… 115 Thomson 散乱.....17 濃度散乱.......31 濃度揺らぎ 29 配位分配函数 ……… 83 Hybrid Ensemble 23 物質保存則 ……… 125 Florv-Huggins 理論 ……47 分極率 ………10 平均2 乗回転半径……63 平均2 乗光学異方性 …… 81 平均2 乗両端間距離 …… 64 平均力のポテンシャル……88 並進拡散係数………116 ベクトル公式………15 Heterodyne 法………113 Berry 平方根プロット……72 Hertz ベクトル ……… 4 Helmholtz 方程式 …… 19 偏光解消度77

Poynting ベクトル……9 Homodyne 法 …… 112

McMillan-Mayer 理論……82 摩擦係数……127 Maxwell の波動方程式……18 Maxwell 方程式 ……1

ミセル溶液 ……… 144 密度散乱……31 密度揺らぎ ……… 30

揺らぎ…………23,125

Rayleigh 散乱 ……… 17 Rayleigh 比……8 連続の式……124

Lorentz-Lorenz の式……14