

レオロジーの幾何学的研究 — XIII

— 状態パラメータによる高分子溶液の一考察 —

東理大・理工 池 田 恵

(9 月 2 5 日 受 理)

§ 1. 序

この論文では、今まで一般的見地からのべてきた流体系の粒子系としての扱い^{1), 2)}から、より統計力学的取扱いに則した考察を試みたい。その際、液体及び溶液構造論^{3), 4)}で問題とするのは、分子分布函数を規定する分子間ポテンシャルの扱い故、ここでも、その点に重点をおき、高分子溶液を想定して取扱ってみたい。

§ 2. 分子間ポテンシャル

まず、高分子溶液として、一つの分子が n 個の segments をもち、segment 一個は溶媒分子一個に相当するが、体積は同じでなくともよいとする。この高分子が N_1 個、溶媒分子が N_2 個存在し、格子点の数は $N = nN_1 + N_2$ 個存在するとする。つまり、構造論的には、格子モデルを採用していることになる⁵⁾。全体積を V とおくと、 $\frac{V}{N} = v$ は平均的な粒子一個の自由体積で、高分子一個の自由体積は qv 、溶媒分子のそれは $\frac{\sigma}{2}v$ とする時、 $\sigma_1 > \sigma_2$ で、 $\sigma_1 \cong n\sigma_2$ と考えられる。

二種類の物質の混合溶液で、それぞれの分子の位置が、それぞれの種類と、分子自身の位置座標とに依存する、状態パラメータ ξ_1^i ($i = 1, \dots, nN_1$) と ξ_2^j ($j = nN_1 + 1, \dots, N$) によって決められていると仮定する。各状態パラメータが、 $\xi_1^i = \xi_2^j = 1$ の時は、すべての分子が格子点に位置している時の配置を表わし、 $\xi_1^i = \xi_2^j = 0$ の時は、全分子間ポテンシャルエネルギーが存在しない、理想状態での配置を表わすものとする。通常は、高分子 segment と溶媒分子を格子点へ並べる方法の数を勘定して、entropy 混合 entropy を求めるのであるが、我々は、統計力学的な溶液論から出発していきたい。

その際、着目されるのは、分子間ポテンシャルである。統計力学的取扱いでの要点は、分子間ポテンシャルを如何に求めるかという点に還元される。我々の立場からだと、各

点 x^i (i -粒子の位置座標) と状態パラメータ ξ^i が付随しているから, 結局, element of support (x^i, ξ^j) を基本とする Finsler 的取扱いに於て, すべての幾何学的量を対応づけていくことができるが, 基本となる分子間 potential は, 計量 $g_{ji}(x, \xi)$ に結びつけられる。そして, それを, 今,

$$g_{ji}(x, \xi) = g_{ij}^0(x) + g_{jik}^1(x) \xi^k + \frac{1}{2} g_{jikel}^2(x) \xi^k \xi^l \dots \quad (2.1)$$

の如くに展開した後, 通常の分子間 potential は (i)-粒子と (j)-粒子間の それとして, 状態パラメータ ξ^i と ξ^j からの寄与を考慮に入れた, 右辺第 3 項が対応してくる。そこで, 今, 改めて分子間 potential を ξ^i と ξ^j とがからみあってくるということを強調して, $U_{ij} \xi^i \xi^j$ で表わすことにしたい。 U_{ij} は, 状態パラメータ ξ^i からの寄与をまとめる係数で二粒子間の距離に依存してくる。いわば, U_{ij} は分布函数に相当し, potential-field の metric そのものと考えられる。その時, N -粒子系全体の potential-energy は, Kirkwood³⁾ に従えば, 状態パラメータでかくと,

$$V_N(\xi_1^i, \xi_2^j) = \sum_{i < j=1}^N (U_{ij} \xi_1^i \xi_1^j + 2U_{(ij)} \xi_1^i \xi_2^j + U_{ji} \xi_2^i \xi_2^j) \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{k, l \neq i, j=1}^{nN_1} U_{kl} \xi_1^k \xi_1^l + \sum_{k \neq i > j} U_{kj} \xi_1^k \xi_1^j + \sum_{l \neq j < i} U_{il} \xi_1^i \xi_1^l + U_{ij} \xi_1^i \xi_1^j \\ &+ \sum_{k, l \neq i, j} U_{kl} \xi_1^k \xi_2^l + \sum_{k \neq i} U_{kj} \xi_1^k \xi_2^j + \sum_{l \neq j} U_{il} \xi_1^i \xi_2^l + U_{ij} \xi_1^i \xi_2^j \\ &+ \sum_{k, l \neq i, j} U_{kl} \xi_2^k \xi_2^l + \sum_{k \neq i} U_{kj} \xi_2^k \xi_2^j + \sum_{l \neq j} U_{il} \xi_2^i \xi_2^l + U_{ij} \xi_2^i \xi_2^j \\ &+ \sum_{k, l \neq i, j}^N U_{kl} \xi_2^k \xi_2^j + \sum_{k \neq i} U_{kj} \xi_2^k \xi_2^j + \sum_{l \neq j} U_{il} \xi_2^i \xi_2^l + U_{ij} \xi_2^i \xi_2^j \\ &= nN_1 + 1 \end{aligned}$$

とかける。一つの segment と一つの溶媒分子の間の potential は $U_{ij} \xi_1^i \xi_2^j$ で表わされるが, 一つの高分子と一つの溶媒分子との間の potential は, その分子が第 x 番目の分子 (分子に番号をつける) であるとする,

$$\begin{aligned}
& U_{n(x-1)+1,j} \xi_1^{n(x-1)+1} \xi_2^j + \dots + U_{ij} \xi_1^i \xi_2^j + U_{i+1,j} \xi_1^{i+1} \xi_2^j + \dots + U_{nx,j} \xi_1^{nx} \xi_2^j \\
& = \sum_{i=n(x-1)+1}^{nx} U_{ij} \xi_1^i \xi_2^j \quad (x=1, 2, \dots, N_1) \quad (2.3)
\end{aligned}$$

とかける。各分子の各 segment は、すべて同じ形、同じ体積をもつもので、(2.3)で異なるのは、どの分子をとってくるかという x のちがいのみで、和は、いずれの x についても、 n segments と一溶媒分子との間の potential の n 項の和である。

§ 3. 化学ポテンシャル

これから、化学 potential を計算していきたいわけだが、溶媒分子のもの μ_2 については、ある溶媒分子一個についての ξ_2^j の変化のみに着目し、状態和から次のように求められる。即ち、 ξ_2^i ($i=nN_1+1, \dots, N$) が 0 の時の全体系の potential energy を

$$\begin{aligned}
V_{N-1} & \equiv V_N(\xi_1^1, \dots, \xi_1^{nN_1}, \xi_2^1, \dots, \xi_2^{i-1}, \overset{i}{0}, \xi_2^{i+1}, \dots, \xi_2^N) \\
& = \sum_{i>j}^{nN_1} U_{ij} \xi_1^i \xi_1^j + \sum_{j \neq i}^{nN_1+1} U_{ij} \xi_1^i \xi_2^j + \sum_{\substack{k>l \\ k \neq i, j}} U_{kl} \xi_2^k \xi_2^l + \sum_{k \neq i} U_{kj} \xi_2^k \xi_1^j \\
& \quad + \sum_{\substack{k, l \neq i, \\ nN_1+1}}^N U_{kl} \xi_2^k \xi_2^l + \sum_{k \neq i} U_{kj} \xi_2^k \xi_2^j \quad (3.1)
\end{aligned}$$

とおくと、 V_N とのちがいは、

$$V_N = V_{N-1} + \sum_{j=1}^{nN_1} U_{ij} \xi_1^j \xi_2^i + \sum_{j=nN_1+1}^N U_{ij} \xi_2^j \xi_2^i \quad (3.2)$$

である。そこで、(2) 一種の粒子一個が減少することによる全自由エネルギーの変化量が、とりもなおさず、(2) 一種粒子のもつ化学 potential μ_2 であるから、それは、統計力学理論³⁾⁴⁾⁵⁾より

$$\mu_2(\xi_2^i) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{f_2(T)}{N_2} \cdot \frac{Z(nN_1, N_2; T, V)}{Z(nN_1, N_2-1; T, V)} \right] \quad (3.3)$$

と与えられる。但し, $\beta = \frac{1}{kT}$, $f_2(T)$ は, (2)-粒子一個のもつ運動エネルギーと, 内部エネルギーをまとめたもので, 温度の函数である。そして Z は, 配置状態和で, 今の場合,

$$\begin{aligned} Z(nN_1, N_2; T, V) &\equiv \int \cdots \int e^{-\beta V_N(\xi_1^i, \xi_2^j)} (d\omega)_1^{nN_1} (d\omega)_2^{N_2} \\ &\equiv Z_N(\xi_1^1 \cdots \xi_1^{nN_1}, \xi_2^{nN_1+1}, \dots, \xi_2^{N_2}) \\ &\equiv Z_N(\xi^i) \end{aligned} \quad (3.4)$$

とおける。ここで, $d\omega_1, d\omega_2$ は, それぞれ segment 及び溶媒分子一個の動きうる自由体積要素である。着目する粒子の ξ_2^i が 0 となったもの $Z_N(0)$ は, (3.4) から,

$$Z_N(0) = \int \cdots \int e^{-\beta V_{N-1}} (d\omega)_1^{nN_1} (d\omega)_2^{N_2} = \sigma_2 v Z(nN_1, N_2-1; T, V) \quad (3.5)$$

で与えられるから, (3.3) より,

$$\begin{aligned} \mu_2(\xi_2^i) &= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{f_2(T)}{N_2} - \frac{1}{\beta} \ln \sigma_2 v + \int_0^{\xi_2^i} \frac{\partial \ln Z_N(\xi^i)}{\partial \xi_2^i} d\xi_2^i \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{f_2(T)}{N_2} - \frac{1}{\beta} \ln \sigma_2 v + \int_0^{\xi_2^i} \frac{(\sum_{j=1}^{nN_1} U_{ij} \xi_1^j + \sum_{j=nN_1+1}^{N_2} U_{ij} \xi_2^j) d\xi_2^i}{Z_N(\xi^i)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

とかける。

$$\text{但し, } \left(\begin{array}{l} \overline{\sum U_{ij} \xi_1^j} = \frac{1}{Z_N(\xi^i)} \int \cdots \int (\sum U_{ij} \xi_1^j) e^{-\beta V_N} (d\omega)_1^{nN_1} (d\omega)_2^{N_2} \\ \text{などとおいた。} \end{array} \right)$$

今, 体積分率を $\phi_2 = \frac{N_2}{nN_1+N_2}$, $\phi_1 = \frac{nN_1}{nN_1+N_2}$ ($\phi_1 + \phi_2 = 1$) とおくと, (3.6) は,

$$\mu_2(\xi_2^i) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\phi_2 N}{v} - \frac{1}{\beta} \ln f_2(T) \sigma_2 + \int_0^{\xi_2^i} \frac{(\sum U_{ij} \xi_1^j + \sum U_{ij} \xi_2^j) d\xi_2^i}{Z_N(\xi^i)} \quad (3.7)$$

とかきなおせる。又、純粹の溶媒溶液のみの時の化学 potential を $\mu_2^0(\xi_2^i)$ とおくと $\xi_1^j = 0$, $\phi_2 = 1$ とおいて,

$$\mu_2^0(\xi_2^i) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{N}{v} - \frac{1}{\beta} \ln f_2(T) + \int_0^{\xi_2^i} \left(\sum_{j=1}^N U_{ij} \xi_2^j \right) d\xi_2^i \quad (3.8)$$

とかける。但し、 $\sum U_{ij} \xi_2^j$ は、 V_N をすべて ξ_2^i におきかえたものに基づく Z_N により、全体積で平均したものを意味する。

よって、混合化学 potential $\Delta \mu_2(\xi_2^i)$ は、

$$\begin{aligned} \Delta \mu_2(\xi_2^i) &\equiv \mu_2(\xi_2^i) - \mu_2^0(\xi_2^i) \\ &= \frac{1}{\beta} \ln \phi_2 + \int_0^{\xi_2^i} (\sum U_{ij} \xi_1^j + \sum U_{ij} \xi_2^j) d\xi_2^i \\ &\quad - \int_0^{\xi_2^i} \left(\sum_{j=1}^N U_{ij} \xi_2^j \right) d\xi_2^i \end{aligned} \quad (3.9)$$

と求められる。これより混合エントロピー ΔS_2 は、 $\Delta S_2 = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial T} \right)_{P_1 N_1}$ より、混合エンタルピー ΔH_2 は、 $\Delta H_2 = \left(\frac{\partial (\Delta \mu_2 / T)}{\partial (1/T)} \right)_{P_1 N_1}$ から計算される。又、浸透圧は、 $\pi = - \frac{\Delta \mu_2}{v}$ から計算され、ビリアル係数の質量依存性を論ずることができる*)。

この節でのべたところは、全く統計力学理論に従ったわけで、幾何学的見地からは、(3.7)、(3.8) に於ける平均操作に興味がある。それは、Kirkwood らの平均力 potential の概念と結びついてきており、状態和による平均化を、改めて平均空間への移行と考えれば、平均力 potential がその空間の metric を与えることになる。それは、又、Finsler 的様相を呈しているものの、 ξ^i による平均化 (cf. (3.9)) に他ならず、パラメータによる平均化という一般的操作に帰着できる。統計力学的な平均操作を我々の立場から幾何学化することも考えてしかるべき問題だが、いずれ近い将来に論

*) $\frac{\phi_1}{n N_A v} = \frac{N_1}{N_A \cdot V} = \frac{c}{V}$ (c は濃度) で、質量 $m = \frac{M}{n}$ と結びついてくるから。

ずることにして、この論文では、一応、このままにしておいて、先に進もう。

§ 4. 高分子の化学ポテンシャル

前節でのべたところを、今度は、高分子側について行う。その際、 $V_N(\xi_1^1 \dots \xi_1^{nN_1}, \xi_2^{nN_1+1}, \dots, \xi_2^N)$ は (2.2) の如くにかかれるが、ここで改めて、(i) 一番目の高分子(その状態パラメータは $\xi_1^{n(i-1)+1}, \dots, \xi_1^{ni}$ をもつ) に着目した形に書き直すと、

$$\begin{aligned} V_N(\xi_1^{(1)}, \dots, \xi_1^{(i)}, \dots, \xi_1^{(N_1)}, \xi_2^{nN_1+1}, \dots, \xi_2^N) \\ = \sum_{i>j=1}^{N_1} U_{(i)(j)} \xi_1^{(i)} \xi_1^{(j)} + \sum_{i>j=1} U_{(i)j} \xi_1^{(i)} \xi_2^j + \sum U_{i(j)} \xi_2^i \xi_1^{(j)} + \\ + \sum_{\substack{i>j \\ =nN_1+1}}^N U_{ij} \xi_2^i \xi_2^j \end{aligned} \quad (4.1)$$

とかけるから、(i) 高分子の状態パラメータ $\xi_1^{(i)}$ のみに着目し、(i) 高分子一個を除去する操作によって生ずる potential energy を

$$V_{N-1} \equiv V_N(\xi_1^{(1)}, \dots, \overset{(i)}{0}, \dots, \xi_1^{(N_1)}, \xi_2^{nN_1+1}, \dots, \xi_2^N) \quad (4.2)$$

とおくと、(4.1) より、(3.1), (3.2) と同様にして

$$V_N(\xi_1^{(i)}) = V_{N-1} + \sum_{j=1}^{N_1} U_{(i)(j)} \xi_1^{(j)} \xi_1^{(i)} + \sum_{j=nN_1+1}^N U_{(i)j} \xi_2^j \xi_1^{(i)} \quad (4.3)$$

とかける。よって、高分子溶質側についての化学 potential $\mu_1(\xi_1^{(i)})$ は、(3.3) と同様に、

$$\mu_1(\xi_1^{(i)}) = -\frac{1}{\beta} \ell_n \left[\frac{f_1(T)}{N_1} \frac{Z(N_1, N_2; T \cdot V)}{Z(N_1-1, N_2; T \cdot V)} \right] \quad (4.4)$$

で計算される。ここに、状態和として、

$$Z(N_1, N_2; T \cdot V) \equiv \int \dots \int e^{-\beta V_N(\xi_1^{(i)})} (d\Omega)_1^{N_1} (d\omega)_2^{N_2}$$

$$\equiv Z_N(\xi_1^{(i)}), \quad (d\Omega_1 \equiv (d\omega_1)^n) \quad (4.5)$$

と定義すると、 $\xi_1^{(i)} = 0$ とおいたもの $Z_N^{(0)}$ は、

$$Z_N^{(0)} = \int \cdots \int e^{-\beta V_{N-1}} (d\Omega_1)^{N_1} (d\omega_2)^{N_2} = (\sigma_1 v)^n Z(N_1-1, N_2; T, V) \quad (4.6)$$

だから、(4.4) より、化学 potential は、(3.6) と同様にして、

$$\begin{aligned} \mu_1(\xi_1^{(i)}) &= \frac{1}{\beta} \ln \frac{N_1}{v^n} - \frac{1}{\beta} \ln f_1(T) \sigma_1^n + \int_0^{\xi_1^{(i)}} \frac{\partial \ln Z_N(\xi_1^{(i)})}{\partial \xi_1^{(i)}} d\xi_1^{(i)} \\ &= \frac{1}{\beta} \ln \frac{N_1}{v^n} - \frac{1}{\beta} \ln f_1(T) \sigma_1^n + \int_0^{\xi_1^{(i)}} \frac{N_1}{\left(\sum_{j=1}^{N_1} U_{(i)j} \xi_1^{(i)} + \sum_{j=N_1+1}^N U_{(i)j} \xi_2^j \right)} d\xi_1^{(i)} \end{aligned} \quad (4.7)$$

とかける。但し、

$$\overline{\sum U_{(i)j} \xi_1^{(j)}} = \frac{1}{Z_N(\xi_1^{(i)})} \int \cdots \int \left(\sum U_{(i)j} \xi_1^{(i)} \right) e^{-\beta V_N(\xi_1^{(i)})} (d\Omega_1)^{N_1} (d\omega_2)^{N_2},$$

である。

体積分率 $\phi_1 = \frac{nN_1}{nN_1+N_2}$ を用いると、 $N_1 = \frac{\phi_1 N}{n}$ だから、(4.7) は

$$\begin{aligned} \mu_1(\xi_1^{(i)}) &= \frac{1}{\beta} \left(\ln \phi_1 + \ln \frac{N}{nv^n} - \ln f_1(T) \sigma_1^n \right) + \\ &\quad + \int_0^{\xi_1^{(i)}} \frac{N}{\left(\sum U_{(i)j} \xi_1^{(j)} + \sum U_{(i)j} \xi_2^j \right)} d\xi_1^{(i)} \end{aligned} \quad (4.8)$$

とかける。全体積を高分子分子で占める時の化学 potential を $\mu_1^0(\xi_1^{(i)})$ とおくと、溶媒分子はないとするから $\xi_2^j = 0$ 、 $\phi_1 = 1$ とおいて、

$$\mu_1^0(\xi_1^{(i)}) = \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{N}{nv^n} - \ln f_1(T) \sigma_1^n \right) + \int_0^{\xi_1^{(i)}} \frac{N}{\left(\sum U_{(i)j} \xi_1^{(j)} \right)} d\xi_1^{(i)} \quad (4.9)$$

と求められる。但し、 $\overline{\sum U_{(i)j} \xi_1^{(j)}}$ は、 $V_N(\xi_1^{(i)}, \xi_2^j \equiv \xi_1^{(j)})$ とおきかえた V_N に基づく Z_N により、全体積にわたって平均したものである。

よって、混合化学 potential $\Delta \mu_1(\xi_1^{(i)})$ は、

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1(\xi_1^{(i)}) &\equiv \mu_1(\xi_1^{(i)}) - \mu_1^0(\xi_1^{(i)}) \\ &= \frac{1}{\beta} \ln \phi_1 + \int_0^{\xi_1^{(i)}} (\overline{\sum U_{(i)j} \xi_1^{(j)} + \sum U_{(i)j} \xi_2^j}) d\xi_1^{(i)} \\ &\quad - \int_0^{\xi_1^{(i)}} (\overline{\sum U_{(i)j} \xi_1^{(j)}}) d\xi_1^{(i)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

で与えられ、混合エントロピーは $\Delta S_1 = -(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial T})_{P_1 N_2}$ 混合エンタルピーは、

$$\Delta H_1 = (\frac{\partial (\Delta \mu_1 / T)}{\partial (1/T)})_{P_1 N_2} \text{ で求められる。}$$

Gibbs 自由エネルギーと Helmholtz 自由エネルギーは、液体の場合、体積変化 $\Delta V = 0$ において、混合自由エネルギーに等しくなり、

$$\Delta G = \Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (4.11)$$

で与えられ、 $\Delta \mu = \Delta H - T \Delta S$ を用いると、

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta \mu_1(\xi_1^{(i)}) + \Delta \mu_2(\xi_2^i) \\ &= \frac{1}{\beta} \ln \phi_1 + \frac{1}{\beta} \ln \phi_2 + \int_0^{\xi_1^{(i)}} (\overline{\sum_{j=1}^{N_1} U_{(i)j} \xi_1^{(j)} + \sum_{j=nN_1+1}^N U_{(i)j} \xi_2^j}) d\xi_1^{(i)} \\ &\quad - \int_0^{\xi_1^{(i)}} (\overline{\sum_{j=1}^{N_1} U_{(i)j} \xi_1^{(j)}}) d\xi_1^{(i)} \\ &\quad + \int_0^{\xi_2^i} (\overline{\sum_{j=1}^{nN_1+1} U_{ij} \xi_1^j + \sum_{j=nN_1+1}^N U_{ij} \xi_2^j}) d\xi_2^i - \int_0^{\xi_2^i} (\overline{\sum_{j=1}^N U_{ij} \xi_2^j}) d\xi_2^i \end{aligned} \quad (4.12)$$

で与えられることになる。

§ 5. 自由体積による考察

前節までの議論を自由体積を用いて議論しよう。というのは、前節まででは、状態和の計算は、平均操作におきかえてしまっているものの、具体的に計算するまでには至っていないし、物理的意味もあいまいである。そこで、その平均化を自由体積で代表させようというわけである。

今、(1) - 及び (2) - 種の分子が、一個だけ、格子点位置からずれたことによる歪 potential - energy を

$$\begin{aligned}\Psi(1, \dots, \xi_1^i, \dots, 1, 1 \dots 1) &\equiv V_N(1, \dots, \xi_1^i, 1 \dots 1, 1 \dots 1) - V_N(1 \dots 1, 1 \dots 1) \\ \Psi(1, \dots, 1, 1 \dots \xi_2^j, \dots 1) &\equiv V_N(1 \dots 1, 1 \dots \xi_2^j, \dots 1) - V_N(1 \dots 1, 1 \dots 1)\end{aligned}\quad (5.1)$$

とおき、 ξ_α^i ($\alpha=1, 2$) の粒子の入っている cell の体積 Δ_α 全体で、これを積分したものを、

$$\int_{\Delta_\alpha} e^{-\beta \Psi(1 \dots 1, \xi_\alpha^i, \dots 1)} d\omega \equiv v_\alpha(\xi) \quad (5.2)$$

とおくと、これが、この粒子の自由体積である。そうすると、状態和 $Z_N(\xi_1^1 \dots \xi_1^{nN_1}, \xi_2^{nN_1+1} \dots \xi_2^N)$ は、順次、(5.2) を適用していくことにより、結局、

$$Z_N(\xi_1^1 \dots \xi_1^{nN_1}, \xi_2^{nN_1+1} \dots \xi_2^N) = e^{-\beta V_N(1 \dots 1)} [v_1(\xi)]^{nN_1} [v_2(\xi)]^N \quad (5.3)$$

とかける。そして、高分子は、 n - segments が一分子だから、これを次の様にかきなおす必要がある。即ち、

$$Z_N(\xi_1^{(1)} \dots \xi_1^{(N)}, \xi_2^{nN_1+1} \dots \xi_2^N) = e^{-\beta V_N(1 \dots 1, 1 \dots 1)} [v_1(\xi)]^{N_1} [v_2(\xi)]^{N_2} \quad (5.4)$$

$$v_1(\xi) \equiv \int_{(d)_1^n} e^{-\beta \Psi(1, \dots, \xi_1^{(i)}, \dots, 1, 1 \dots 1)} d\Omega,$$

但し

$$\Psi(1, \dots, \xi_1^{(i)}, \dots, 1, 1 \dots 1) \equiv V_N(1 \dots \xi_1^{(i)}, \dots, 1, 1 \dots 1) - V_N(1 \dots 1, 1 \dots 1)$$

Gibbs の自由エネルギーは、定義によると、

$$\zeta = -\frac{1}{\beta} \sum_{\alpha=1}^2 \ell_n \left(\frac{f_{\alpha}(T)}{N_{\alpha}!} \right)^{N_{\alpha}} - \frac{1}{\beta} \ell_n Z_N \quad (5.5)$$

故に, (5.4) を代入すると,

$$\begin{aligned} \zeta = & -\frac{1}{\beta} (N_1 \ell_n \frac{f_1(T)}{N_1} + N_1) - \frac{1}{\beta} (N_2 \ell_n \frac{f_2(T)}{N_2} + N_2) + V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) \\ & - \frac{1}{\beta} (N_1 \ell_n \frac{V_1(\xi)}{1} + N_2 \ell_n \frac{v_2(\xi)}{2}) \quad (5.6) \end{aligned}$$

で与えられ, 体積分率 $\phi_2 = \frac{N_2}{N}$, $\phi_1 = \frac{nN_1}{N}$ を用いると

$$\begin{aligned} \zeta = & -\frac{1}{\beta} \left[N_1 \ell_n f_1(T) + N_2 \ell_n f_2(T) + N \left(\frac{\phi_1}{n} + \phi_2 \right) - \frac{N\phi_1}{n} \ell_n \frac{N\phi_1}{n} - N\phi_2 \ell_n N\phi_2 \right] \\ & + V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) - \frac{1}{\beta} \left[\frac{N\phi_1}{n} \ell_n V_1(\xi) + N\phi_2 \ell_n v_2(\xi) \right] \quad (5.7) \end{aligned}$$

となる。

一方, 化学 potential は, 定義 (3.3), (4.4) より, (5.4) を用いることにすれば,

$$\left. \begin{aligned} \mu_1(\xi_1^{(i)}) &= \frac{1}{\beta} \left(\ell_n \phi_1 + \ell_n \frac{N}{nv^n} - \ell_n f_1(T) \sigma_1^n \right) - \frac{N_1}{\beta} \ell_n \frac{\left[\frac{V_1(\xi)}{1} \right]}{\left[\frac{V(0)}{1} \right]}, \\ \mu_2(\xi_2^j) &= \frac{1}{\beta} \left(\ell_n \phi_2 + \ell_n \frac{N}{v} - \ell_n f_2(T) \sigma_2 \right) - \frac{N_2}{\beta} \ell_n \frac{\left[\frac{v_2(\xi)}{2} \right]}{\left[\frac{v(0)}{2} \right]}, \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

あるいは, (3.6), (4.7) から

$$\left. \begin{aligned} \mu_1(\xi_1^{(i)}) &= \frac{1}{\beta} \left(\ell_n \phi_1 + \ell_n \frac{N}{nv^n} - \ell_n f_1(T) \sigma_1^n \right) - \frac{N_1}{\beta} \int_0^{\xi_1^{(i)}} \frac{\partial \ell_n V_1(\xi)}{\partial \xi_1^{(i)}} d\xi_1^{(i)} \\ \mu_2(\xi_2^i) &= \frac{1}{\beta} \left(\ell_n \phi_2 + \ell_n \frac{N}{v} - \ell_n f_2(T) \sigma_2 \right) - \frac{N_2}{\beta} \int_0^{\xi_2^i} \frac{\partial \ell_n v_2(\xi)}{\partial \xi_2^i} d\xi_2^i \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

とかける。ところで, 自由体積 $V_1(\xi)$, $v_2(\xi)$ については, 厳密な計算は困難で, 又,

これら自身が、既に平均値であるから、我々は、ここで、これらに対して、自由平均体積 $v_\alpha(0) = \frac{\sigma v}{\alpha}$ と、格子点間にある二分子間 potential U_{ij} による自由体積 $v_\alpha(1)$ との中間値があると考えて、

$$\ln v_\alpha(\xi^i) = (1 - \xi^i) \ln v_\alpha(0) + \xi^i \ln v_\alpha(1) \quad (5.10)$$

と仮定することにする。これについては、種々の仮定が考えられている⁵⁾。

(5.10) の仮定の下で、(5.8)、(5.9) は、

$$\left. \begin{aligned} \mu_1(\xi_1^{(i)}) &= \frac{1}{\beta} \left(\ln \phi_1 + \ln \frac{N}{nv^n} - \ln f_1(T) \sigma_1^n \right) - \frac{N\phi_1}{\beta^n} \left[\xi_1^{(i)} \ln v_1(1) - \xi_1^{(i)} \ln v_1(0) \right], \\ \mu_1(\xi_2^i) &= \frac{1}{\beta} \left(\ln \phi_2 + \ln \frac{N}{v} - \ln f_2(T) \sigma_2 \right) - \frac{N\phi_2}{\beta} \left[\xi_2^i \ln v_2(1) - \xi_2^i \ln v_2(0) \right] \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

となる。但し、

$$\left. \begin{aligned} \Psi(1 \cdots \overset{(i)}{\underset{\vee}{0}} \cdots 1, 1 \cdots 1) &= V_N(1 \cdots \overset{(i)}{\underset{\vee}{0}} \cdots 1, 1-1) - V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) \\ &= V_{N-1} - V_N(1-1) = - \sum_{j=1}^N U_{(i)j} \\ \Psi(1 \cdots 1, 1- \overset{j}{\underset{\vee}{0}} \cdots 1) &= V_N(1-1, 1 \cdots \overset{j}{\underset{\vee}{0}} \cdots 1) - V_N(1-1, 1-1) \\ &= V_{N-1} - V_N(1 \cdots 1) = - \sum_{j=1}^N U_{ij} \\ \Psi(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

だから、

$$\left. \begin{aligned} V_1(0) &= \int_{(\Delta_1)^n} e^{\beta \sum_{j=1}^N U_{(i)j}} d\Omega_1, & V_1(1) &= \int_{(\Delta_1)^n} d\Omega_1 = \left(\frac{\sigma v}{1} \right)^n, \\ v_2(0) &= \int_{\Delta_2} e^{\beta \sum_{j=1}^N U_{ij}} d\omega_2, & v_2(1) &= \int_{\Delta_2} d\omega_2 = \frac{\sigma v}{2} \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

とかける。

混合化学 potential は、それぞれの純粋流体の化学 potential が、

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^0(\xi_1^{(i)}) &= \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{N}{nv^n} - \ln f_1(T) \sigma_1^n \right) - \frac{N}{\beta n} \xi_1^{(i)} (\ln V_1(1) - \ln V_1(0)) \\ \mu_2^0(\xi_2^i) &= \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{N}{v} - \ln f_2(T) \sigma_2 \right) - \frac{N}{\beta} \xi_2^i (\ln v(1) - \ln v(0)) \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

だから

$$\left. \begin{aligned} \Delta \mu_1(\xi_1^{(i)}) &= \frac{1}{\beta} \ln \phi_1 - \frac{N}{\beta n} (\phi_1 - 1) \xi_1^{(i)} \ln \left[\frac{V_1(1)}{V_1(0)} \right], \\ \Delta \mu_2(\xi_2^i) &= \frac{1}{\beta} \ln \phi_2 - \frac{N}{\beta} (\phi_2 - 1) \xi_2^i \ln \left[\frac{v(1)}{v(0)} \right] \end{aligned} \right\} \quad (5.15)$$

とかける。 $\xi_1^{(i)} = 1$, $\xi_2^i = 1$ とおくと、この場合は格子点に配置している時の状態であり、 $\xi_1^{(i)} = 0$, $\xi_2^i = 0$ の時は、理想溶液状態であることがわかる。

化学物理の方で問題となる浸透圧は、今の場合 $\pi = -\frac{\Delta \mu_2}{v}$ で与えられるから^{3)4)5) *}

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{1}{\beta v} \ln \phi_2 - \frac{N}{\beta v} (\phi_2 - 1) \xi_2^i \ln \left[\frac{v(1)}{v(0)} \right] \\ &= kT \left[\frac{1}{v} \ln (1 - \phi) + \frac{N}{v} \phi_1 \xi_2^i \left\{ \ln \sigma_v - \ln \left(\int_{\Delta_2} e^{\beta \sum_{j=1}^N U_{ij}} d\omega \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (5.16)$$

とかける。

今、

$$\ln \frac{v(1)}{v(0)} = \ln \left(\frac{r_*^3}{r_0} \right) \quad (5.17)$$

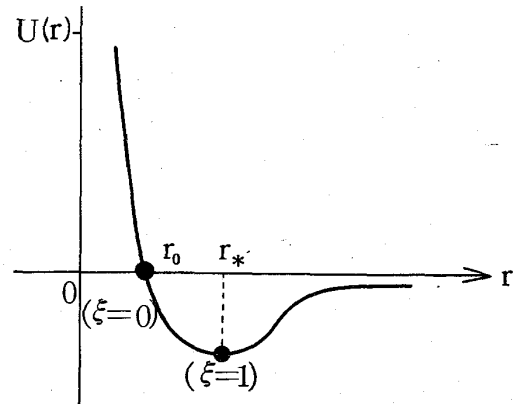
と近似する。但し、分子間 potential U が r の函数として、次図の如き場合、その最低の時の r (分子間距離) が r_* で、 $U=0$ となる位置が r_0 である。 $\xi_2^i = 1$ とおいて、

*) 状態方程式の圧力の定義にもどってみれば、明らかである。

格子点配置をしていると仮定した準結晶模型では,

$$\pi = kT \left[\frac{1}{v} \ln(1 - \phi_1) + \frac{3N}{v} \phi_1 \ln\left(\frac{r_*}{r_0}\right) \right] \quad (5.18)$$

と近似できる。但し、溶媒分子が球対称で、 U_{ij} が二分子間の距離 r のみに依存した時の potential $U(r)$ を、右図の如く Lennard-Jones Devonshire 型の potential⁶⁾ と仮定した。



§ 6. 高分子の“からまり”の効果

今までの取扱いでは、cell への分配を、各 cell へ一個の segment しか入らないと考えて、cell の大きさは、全粒子数 $N = nN_1 + N_2$ による平均体積 $\frac{V}{N} = v$ から、分子、segment 固有の、運動する範囲を考えた修正値 $\sigma_1 v$, $\sigma_2 v$ の大きさをしていると考えた。実際に動きうる範囲としては、分子間 potential の作用のみを取り入れた時の自由体積を考えなければならない。

さて、その cell の中に segments が二個以上入る時のことを考えることが、即ち、高分子のからまり合いを意味すると考えられる。従って、以前の取り扱い方は、稀薄溶液のモデルであることになり、濃厚溶液へ移行するに際しては、このようなからまり合いを考えていかねばならない。ということは、cell の中に、何個かの粒子が入ると同時に、空孔の cell が出現するという、空孔理論⁷⁾⁸⁾への移行を意味することになる。

(5.4) で用いた状態和は、からみあいのない、cell に一粒子ずつ配置させたときのものであり、これを一般化して、cell に二粒子以上入ることを許した時、その時の状態和 $Z_{N_1}^{(i)}$ にとって、 $Z_{N_1}^{(i)}$ は、その第一近似を与え、例えば、

$$Z_{N_1}^{(i)} = Z_{N_1}^{(i)} \eta_1^{nN_1} \eta_2^{N_2} \quad (6.1)$$

など関係づけると、 η_1, η_2 は、それぞれ、segment 及び溶媒分子が cell を共有するための、共有エントロピーとする議論ができる。あるいは、空孔理論そのままに、cell のまわりの空孔ができる数を勘定してやる議論が行なえる。それによると、i-

番目の segment を含む cell のまわりの cell で、空孔であるものの数の割合を P_i とすると、最近接 cell の数 z の時、 zP_i 個が空孔で、 $z(1-P_i)$ 個が segments, あるいは溶媒分子で占められていることになる。その時、(5.4)で考えたと同様に、すべてを平均化した形で表わすと、

$$\mathcal{Z}_N(\xi, \xi; P_1, P_2) \equiv \prod_{i=1}^{nN_1+1} v(\xi, P_1) \prod_{j=1}^{N_2} v(\xi, P_2) e^{-\beta V_N(1 \cdots 1)(1-X)} \quad (6.2)$$

とかける。但し、 $X = \sum_{i=1}^{nN_1+1} P_1^i + \sum_{j=nN_1+1}^N P_2^j$ は、全体の空孔の割合、 $v(\xi, P_1)$, $v(\xi, P_2)$ は、前と同様に、各粒子一個当りの自由体積である。

今、

$$\left. \begin{aligned} v(\xi, P_1=0) &\equiv v(\xi)_{11}, & v(\xi, P_2=0) &\equiv v(\xi)_{22} \\ v(\xi, P_1=1) &\equiv v(1)_{11} = \sigma v_1, & v(\xi, P_2=1) &\equiv v(1)_{22} = \sigma v_2 \end{aligned} \right\} \quad (6.3)$$

とおく、そして、再び、(5.10)と同じ様にして、

$$\left. \begin{aligned} \ln v(\xi, P_1) &= (1-P_1) \ln v(\xi)_{11} + P_1 \ln v(1)_{11} \\ \ln v(\xi, P_2) &= (1-P_2) \ln v(\xi)_{22} + P_2 \ln v(1)_{22} \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

と仮定すると、(6.2) から

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}_N(\xi, \xi; P_1, P_2) &= -\beta(1-X)V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) + \\ &\quad + \sum_{i=1}^{nN_1+1} \ln v(\xi, P_1) + \sum_{j=1}^{N_2} \ln v(\xi, P_2) \\ &= -\beta(1-X)V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) + \sum_{i=1}^{nN_1+1} [(1-P_1^i) \ln v(\xi^i)_{11} + P_1^i \ln v(1)_{11}] \\ &\quad + \sum_{j=nN_1+1}^N [(1-P_2^j) \ln v(\xi^j)_{22} + P_2^j \ln v(1)_{22}] \end{aligned} \quad (6.5)$$

となる。後は、 P_1^i, P_2^j を各粒子毎に考えてやるわけだが、どうせ自由体積自身をも近

似するのだから、今、ある segment を含む cell のまわりの cell のうち、空孔であるものの平均的確率を $\bar{P}_1$ 、同じく、溶媒分子についてのそれを $\bar{P}_2$ とおくことにする。そうすると、(6.2) は、

$$\begin{aligned}
 Z_N(\xi, \xi; \bar{P}_1, \bar{P}_2) &= e^{-\beta V_N(1\cdots 1)(1-\bar{X})} \{v_{11}(\xi, \bar{P}_1)\}^{nN_1} \{v_{22}(\xi, \bar{P}_2)\}^{N_2} \\
 &\quad (\text{但し, } \bar{X} = nN_1\bar{P}_1 + N_2\bar{P}_2)
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

とかける。そして、この時、(6.4) に於ても、 P_1, P_2 を $\bar{P}_1, \bar{P}_2$ におきかえた関係が成立っていると仮定すると、(6.5) に対して、

$$\begin{aligned}
 \ln Z_N(\xi, \xi; \bar{P}_1, \bar{P}_2) &= -\beta(1-\bar{X})V_N(1\cdots 1, 1\cdots 1) + nN_1 \ln v_{11}(\xi, \bar{P}_1) \\
 &\quad + N_2 \ln v_{22}(\xi, \bar{P}_2) \\
 &= \ln Z_N(\xi, \xi) + \beta \bar{X} V_N(1\cdots 1, 1\cdots 1) \\
 &\quad - nN_1\bar{P}_1 \ln \frac{v_{11}(\xi)}{v_{11}(1)} - N_2\bar{P}_2 \ln \frac{v_{22}(\xi)}{v_{22}(1)}
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

で与えられることになる。つまり、

$$\begin{aligned}
 Z_N(\xi, \xi; \bar{P}_1, \bar{P}_2) &= Z_N(\xi, \xi) \left[e^{\beta V_N(1\cdots 1, 1\cdots 1) \frac{v_{11}(1)}{v_{11}(\xi)} nN_1\bar{P}_1} \right] \\
 &\quad \times \left[e^{\beta V_N(1\cdots 1, 1\cdots 1) \frac{v_{22}(1)}{v_{22}(\xi)} N_2\bar{P}_2} \right]
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

とおくことに対応し、ということは、(6.1) との比較から、共有 entropy として、

$$\eta_1 \equiv \left[e^{\beta V_N(1\cdots 1, 1\cdots 1) \frac{v_{11}(1)}{v_{11}(\xi)} \bar{P}_1} \right], \quad \eta_2 \equiv \left[e^{\beta V_N(1\cdots 1, 1\cdots 1) \frac{v_{22}(1)}{v_{22}(\xi)} \bar{P}_2} \right] \tag{6.9}$$

とおくことに相当する。

$Z_N \equiv Z_N$ となるのは、 $\bar{P}_1 = \bar{P}_2 = 0$ の時、即ち、 $\eta_1 = \eta_2 = 1$ の時で、空孔が存在しない場合のものに帰着することになる。

池田 恵

この Z_N は、いわゆる大きな状態和の役目を果しており、熱力学的函数への移行は、状態方程式、

$$\left. \begin{aligned} PV &= kT \ell_n Z_N \\ \text{あるいは} \\ P &= kT \left(\frac{\partial \ell_n Z_N}{\partial V} \right)_{N, \mu} \end{aligned} \right\} \quad (6 \cdot 10)$$

によって結びつけられる。

溶媒のみ存在する時の圧力を P_0 とすると、

$$\begin{aligned} P_0 V &= kT \ell_n Z_N \left(\xi \equiv \xi_1, \xi_2; \bar{P}_1 \equiv \bar{P}_2, \bar{P}_2 \right) \\ &= -\beta V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) + N \ell_n \frac{v(\xi)}{2 \ 2} \\ &\quad + \beta N \bar{P}_2 V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) + N \bar{P}_2 \ell_n \frac{v(1)}{v(\xi)} \end{aligned} \quad (6 \cdot 11)$$

となるから、浸透圧 $\pi = P - P_0$ は、

$$\begin{aligned} \frac{\pi V}{kT} &= n N_1 \ell_n \frac{v(\xi)}{v(\xi)} + n N_1 (\bar{P}_1 - \bar{P}_2) V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) + \\ &\quad + n N_1 \bar{P}_1 \ell_n \frac{v(1)}{v(\xi)} - n N_1 \bar{P}_2 \ell_n \frac{v(1)}{v(\xi)} \end{aligned} \quad (6 \cdot 12)$$

$$\begin{aligned} &= n N_1 (1 - \bar{P}_1) \ell_n \frac{v(\xi)}{1 \ 1} - n N_1 (1 - \bar{P}_2) \ell_n \frac{v(\xi)}{2 \ 2} \\ &\quad + n N_1 (\bar{P}_1 \ell_n \frac{v(1)}{1 \ 1} - \bar{P}_2 \ell_n \frac{v(1)}{2 \ 2}) + n N_1 (\bar{P}_1 - \bar{P}_2) V_N(1 \cdots 1, 1 \cdots 1) \end{aligned}$$

から求められる。その他の量も、通常の統計熱力学の議論から容易に求められる。(cf. 8))。

§ 7. 討 論

熱的平衡にある高分子溶液の議論としては、上記のようなもので、残るは、拡散方程式に基づく輸送現象としての粘性、粘弾性への approach であるが、それには、時間的

変化を考えていかねばならないから、力学系の方程式と並行して論じていかねばならない。振率的性格は、resistive な dissipative energy への寄与をする要素で、これが輸送現象の場合、粘性になることは想像に難くはない。そのような, rheonomic な状態を考察する場合には、熱的平衡状態から逸脱して、熱力学的函数は拡張されねばならなくなる。そして、この場合の振率的性格は、粘性から entropy へと移行するであろう。

粒子の配置の仕方の normal 性というのは、純粋液体から溶液へ移り、理想溶液から非理想溶液へ移ることを考えると、我々の場合、理想溶液状態を基準にすることに対応し、それからのずれというのは、potential energy の出現を意味する。そのような状態の規定のための状態量は、element of support (x^i, ξ^i) で特徴づけられる $U_{ij} \xi^i \xi^j$ なる量である。potential 係数 U_{ij} が粒子の配置の変化に対応して、平均的な量として登場するのが、平均力 potential, 平均力なる概念である。その段階までくれば、potential-field としての扱いが、連続函数的に行なえる。

液体論・溶液論に於ける、もう一つの扱い方である分布函数の積分方程式の問題も、平均力 potential の order からの議論であり、又、その根本は、分子間ポテンシャルの平均化故、ここで論じたところから、その問題を洞察することも可能であろう。

最後に注意すべきことをまとめておく。

- i) 輸送現象を論ずるためには、時間変化を論じなければならぬ。流動に際しての自由エネルギーが粘性を支配し、速度勾配の存在が必要である。
- ii) 高分子は、からみあって網目をつくっている。その影響が稀薄溶液の場合には大きくないが、濃厚溶液になると大きくなる。一般の網目理論への応用も考えて然るべきである。
- iii) 応力の order は、数密度の order で、液体構造論の立場からは、かなり macro である。粘弾性の議論は、i) の立場から、macro に平均化してやることにより、通常の議論との比較ができる。

§ 8. 参考文献

- 1) 池田 恵, 物性研究, 12(1969), 245.
- 2) 池田 恵, 同上, 13(1970), 443.
- 3) J.G.Kirkwood, J.Chem. Phys., 3(1935), 300.

池田 恵

- 4) W.G.McMillan, Jr. & J.E.Mayer, J.Chem. Phys., 13(1945), 276.
- 5) J.S.Rowlinson & C.F.Curtiss, J.Chem. Phys., 19(1951), 1519.
- 6) J.E.Lennard-Jones & A.F.Devonshire, Proc. Roy. Soc., A163(1937), 53.
- 7) H.S.Green, Molecular Theory of Fluids. North-Holland Publ. Co., 1952.
- 8) R.H.Fowler & E.A.Guggenheim, Statistical Thermodynamics. Cambridge Univ. Press, 1939.