

第 4 章

時空相関関数と散乱実験

4.1 時空相関関数

4.1.1 定義と基本的性質

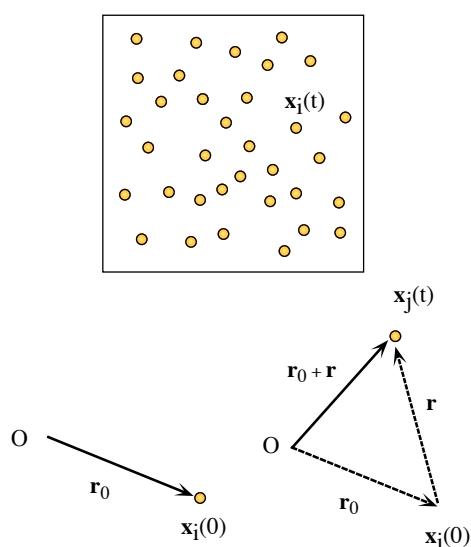


図 4.1 時空相関関数の定義に用いられる粒子の位置座標と運動

多粒子からなる巨視的体系の時間発展や空間構造を調べるためにヴァン・ホーブ (L. van. Hove) によって 1954 年に導入された時空相関関数 (**space-time correlation function**) は、中性子線、X線、光などの散乱実験の測定量と結びついているので重要な概念であることが分かってきた。この章では時空相関関数の定義と基本的性質を説明し、液体や高分子系などにどのように応用されているかをみることにする。

まず、簡単のために体積 V の容器にとじこめられた N 個の単原子分子の運動を考えよう (図 4.1)。分子の平均数密度は $\rho_0 = N/V$ である。今、分子 i が時刻 t に位置ベクトル

\mathbf{r} の場所にいる確率

$$\hat{\rho}_i(\mathbf{r}, t) \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}_i(t)) \quad (4.1)$$

を考える. $\mathbf{x}_i(t)$ は力学変数なので確率 ρ_i に $\hat{\cdot}$ 印を付けた. $\hat{\rho}_i$ は量子系では波動関数にかかる演算子となる.

次に時刻 $t = 0$ で i 番分子が位置 \mathbf{r}_0 にあり, 時刻 $t (> 0)$ で j 番分子が位置 $\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}$ に存在する確率のカノニカル平均

$$\langle \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{x}_i(0)) \delta(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} - \mathbf{x}_j(t)) \rangle \quad (4.2)$$

を考える. 一様な体系では (原点はどこにとってもよいから) この平均値は相対位置 \mathbf{r} のみの関数となるので \mathbf{r}_0 で積分した値

$$G_{ij}(\mathbf{r}, t) \equiv \int d\mathbf{r}_0 \langle \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{x}_i(0)) \delta(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} - \mathbf{x}_j(t)) \rangle \quad (4.3)$$

を考えると便利である. 古典系の場合はこの積分は

$$G_{ij}(\mathbf{r}, t) = \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i(0) - \mathbf{x}_j(t)) \rangle \quad (4.4)$$

となるが, 量子系では $\mathbf{x}_i(0)$ と $\mathbf{x}_j(t)$ とは一般に交換可能ではないので, このような積分は遂行できず注意を要する. 以下では簡単のために古典系を考えることにする.

時空相関関数は G_{ij} をすべての (i, j) の組についての和をとって粒子数 N で割り

$$G(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i(0) - \mathbf{x}_j(t)) \rangle \quad (4.5)$$

で定義される.

自己相関と他粒子相関 $i \neq j$ と $i = j$ とを分離して書くと

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i(0) - \mathbf{x}_i(t)) \rangle + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i(0) - \mathbf{x}_j(t)) \rangle \quad (4.6)$$

となる. 第1項は同一粒子についての相関関数なので自己相関 (**self correlation**) と呼ばれ, $G_s(\mathbf{r}, t)$ と書く. 第2項は異粒子相関 (**distinct correlation**) で $G_d(\mathbf{r}, t)$ と書かれる.

密度のゆらぎ 次にすべての分子についての $\hat{\rho}_i$ の和で定義される密度演算子

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_i \hat{\rho}_i(\mathbf{r}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}_i(t)) \quad (4.7)$$

を用いると, 時空相関関数は密度演算子の相関

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_0 \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_0, 0) \hat{\rho}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}, t) \rangle \quad (4.8)$$

で与えられることが分かる。積分は \mathbf{r}_0 を 0 とおいたものを体積 V 倍すればよいので

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho_0} \langle \hat{\rho}(0, 0) \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (4.9)$$

となる。そこで密度演算子を平均値 ρ_0 とそのまわりのゆらぎ $\delta\hat{\rho}$ の部分に分け

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \quad (4.10)$$

のように書く。定義より明らかに $\langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle \equiv 0$ となる。上式に代入すると

$$G(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \frac{1}{\rho_0} \langle \delta\hat{\rho}(0, 0) \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (4.11)$$

となり、時空相関は密度のゆらぎの相関である密度相関関数 (**density correlation function**) で表すことができる。 G のうち平均値 ρ_0 を除いたゆらぎの部分を記号 \sim をつけて

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{\rho_0} \langle \delta\hat{\rho}(0, 0) \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (4.12)$$

と書くことにする。以下ではこの関数のフーリエ変換を

$$\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega) \equiv \iint \tilde{G}(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (4.13)$$

と記すことにしよう。

同時刻相関 同時刻における粒子の位置の相関を見るためには、時空相関関数で $t = 0$ とおけばよい。このとき

$$G(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i(0) - \mathbf{x}_j(0)) \rangle \quad (4.14)$$

である。これはある瞬間のスナップショットをとり体系の状態を粒子の位置関係で調べた情報であると言える。この関数のフーリエ成分

$$S(\mathbf{q}) \equiv \int G(\mathbf{r}, 0) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} \rangle \quad (4.15)$$

は静的構造因子と呼ばれる。同時刻相関を

$$G(\mathbf{r}, 0) = G_s(\mathbf{r}, 0) + G_d(\mathbf{r}, 0) \quad (4.16)$$

のように自己相関と他粒子相関とに分離する。当然ながら自己相関関数は

$$G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

となる。他粒子相関は

$$G_d(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \rangle \quad (4.18)$$

で、和は異なる粒子についてとる。十分離れたところ ($r \rightarrow \infty$) では粒子は互いに独立に運動しているので相関が消え、 $G_d(\infty, 0) = N(N-1)/NV \simeq \rho_0$ となる。そこでこの平均因子を除いて

$$G_d(\mathbf{r}, 0) \equiv \rho_0 g(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

のように定義すると、関数 $g(\mathbf{r})$ は $g(\infty) = 1$ という境界条件を満たす。このように規格化された関数 $g(\mathbf{r})$ を動径分布関数 (**radial distribution function**) とよぶ。この関数は原点にひとつの粒子が存在するときに、位置 \mathbf{r} に他の粒子を見出す確率という意味を持つ。等方的な体系では \mathbf{r} の絶対値のみの関数となる。密度ゆらぎの相関関数を使って書くと

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + \rho_0(g(\mathbf{r}) - 1) \quad (4.20)$$

のように表せる。この同時刻相関関数のフーリエ成分を $\tilde{S}(\mathbf{q})$ と書くことにすると、式 (4.12) より

$$\rho_0 \tilde{S}(\mathbf{q}) = \int \langle \delta \hat{\rho}(0, 0) \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, 0) \rangle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \rho_0 \int \tilde{S}(\mathbf{q}, \omega) d\omega \quad (4.21)$$

の関係がある。関数 $\tilde{S}(\mathbf{q})$ は $\tilde{S}(\mathbf{q})$ のゆらぎによる部分である。

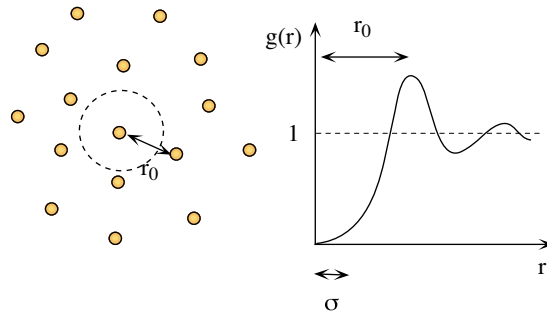


図 4.2 規格化された動径分布関数の振舞い

[問題 1] 古典理想気体の自己相関関数を求めよ。

解) 古典的理想気体では速度分布はマクスウェル分布

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\beta m}{2} v^2 \right] \quad (4.22)$$

に従うので $\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(0) = \mathbf{v}t$ の関係に注意すると

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i(0) - \mathbf{x}_i(t)) \rangle = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m\beta r^2}{2t^2} \right] \quad (4.23)$$

となる。

[問題 2] ブラウン運動をする粒子の自己相関関数を求めよ。

4.1.2 応答関数と相関関数

時空相関関数は、外界から体系に何らかの作用を与えたときに、その体系がどのような応答をするかという内容も含んでいる。体系にポテンシャル $V(\mathbf{r})$ で表される外力の場が作用しているとする。位置 \mathbf{x}_i に存在する粒子 i は $V(\mathbf{x}_i)$ の強さのポテンシャルを感じる。このとき体系のハミルトニアンは外力による摂動項が加わり

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_i V(\mathbf{x}_i) = \mathcal{H}_0 + \int \hat{\rho}(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.24)$$

と書ける。 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ は密度演算子である。位置 \mathbf{r} での粒子の平均数密度はカノニカル平均

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{V \neq 0} = \frac{\int \hat{\rho}(\mathbf{r})e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')}d\Gamma}{\int e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')}d\Gamma} \quad (4.25)$$

で与えられる。外場は微小であるとして \mathcal{H}' でべき展開し、一次の項まで考えると

$$\langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{V \neq 0} \simeq - \int \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')V(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (4.26)$$

となる。ここで

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \beta \langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{r})\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_{V=0} = \beta\rho_0\tilde{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', 0) \quad (4.27)$$

である。上式は外場のかかったときの密度の変化の平均値を外場のない体系中での密度ゆらぎの相関関数で表したもので、ここに現れる関数 $\chi(\mathbf{r})$ は応答関数 (**response function**) と呼ばれる。

フーリエ成分でみると

$$\chi(\mathbf{q}) \equiv \int \chi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} = \beta\rho_0\tilde{S}(\mathbf{q}) \quad (4.28)$$

となるので、密度の変化は

$$\langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{q}) \rangle = -\beta\rho_0\tilde{S}(\mathbf{q})V(\mathbf{q}) \quad (4.29)$$

のように外場と静的構造因子 $\tilde{S}(\mathbf{q})$ の積で与えられることが分かる。体系の外力に対する応答は、その系に内在的なゆらぎの相関関数と結びついているのである。外場が振動数 ω で周期的時間変化をする場合には、この関係を拡張した

$$\langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = -\beta\rho_0\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)V(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.30)$$

が成立する。このように体系の応答とゆらぎを線形の範囲で結びつける理論を線形応答理論という。

4.1.3 圧縮率総和則

静的相関関数は長波長の極限 ($q \rightarrow 0$) では熱力学的な量を与える。これは個々の分子のミクロな属性が現れるような空間スケールよりもはるかに大きなスケールで体系を観測していることになるからである。

式 (4.21) において $q \rightarrow 0$ の極限をとると、単純な変形により

$$\rho_0 \tilde{S}(0) = \int \langle \delta \hat{\rho}(0) \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \left\langle \left(\int d\mathbf{r} \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{V} \langle (\delta N)^2 \rangle \quad (4.31)$$

となることが分かる。すなわち、この極限では相関関数は体系の総粒子数 N の平均値からのゆらぎ $\delta N = N - \langle N \rangle$ の2乗平均を与えるのである。ところで熱力学の一般的な関係式によると

$$\frac{\langle (\delta N)^2 \rangle}{N} = \rho_0 k_B T \kappa_T \quad (4.32)$$

である。ここで

$$\kappa_T \equiv \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.33)$$

は体系の等温圧縮率である。すなわち

$$\tilde{S}(0) = \rho_0 k_B T \kappa_T \quad (4.34)$$

の関係が成立していることが分かる。相関関数は長波長の極限で等温圧縮率と結びついているのである。このように波数 $q \rightarrow 0$ の極限における相関関数を熱力学的な量を用いて表した関係を総和則 (**sum rule**) と呼ぶ。圧縮率は相転移点で異常性を示すので、相関関数の測定から相転移点を見つけることができる。また、複雑な体系の相関関数を近似的に求めるような場合、その近似の精度がどれくらい良いかを判定するために、総和則が満たされているかどうか調べられることが多い。

図 4.3 総和則

4.1.4 単分子液体の構造因子

等方的な古典単原子分子液体を考えよう。動径分布関数 $g(r)$ は \mathbf{r} の絶対値のみの関数であり、これから無限遠での値 $g(\infty) = 1$ を差し引いて

$$h(r) \equiv g(r) - 1 \quad (4.35)$$

を定義する。この関数は全相関関数 (**total correlation function**) と呼ばれる。また、密度ゆらぎの相関関数のフーリエ成分

$$\tilde{S}(q) = 1 + \rho_0 \int (g(r) - 1) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.36)$$

は液体の空間構造を反映するので構造因子 (**structure factor**) と呼ばれる。

相関関数を求めるためにオルンシュタイン (L.S.Ornstein) とゼルニケ (F.Zernike) はまず次式で定義される直接相関関数 (**direct correlation function**) と呼ばれる関数 $c(r)$ を導入した (1914)。

$$h(r) \equiv c(r) + \rho_0 \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}' \quad (4.37)$$

直接相関関数は構造因子とは

$$\tilde{S}(q) \equiv 1 + \rho_0 h(q) = \frac{1}{1 - \rho_0 c(q)} \quad (4.38)$$

の関係で結ばれている。 $c(r)$ は短距離で $\neq 0$ となる。直接相関関数 $c(r)$ は全相関関数を分子1から分子2への直接の効果 (右辺第1項) と、分子1以外のすべての分子による分子2への間接の効果 (右辺第2項) を加えたもので表すことができるという物理的な考えで導入された。

$\tilde{S}(q)$ のうちの他粒子相関の部分をフーリエ反転すると

$$4\pi r^2 (g(r) - 1) = \frac{2r}{\pi \rho_0} \int_0^\infty dq q \sin qr \tilde{S}(q) \quad (4.39)$$

となり、散乱実験により $\tilde{S}(q)$ が測定できるので、このデータから $g(r)$ が分かることになる。

さて、式 (4.37) は全相関関数と直接相関関数との定義としての関係式であり、これだけから相関関数が求まるということではない。つまり、未知関数に対する方程式が閉じていない。そこで両者の間に別の近似的な関係を要請し、方程式を閉じた形にして相関関数を求めることを考えよう。この過程で物理的な考察が必要になる。現在までに知られている有効な近似法としては次の2つがある：

- (1) ハイパーネットドチェーン近似 (HNC 近似, Hypernetted Chain) (1957)

この近似では

$$h(r) - c(r) = \ln[1 + h(r)] + \beta u(r)$$

という関係を要請する. $u(r)$ は粒子間のポテンシャルである.

(2) パーカス-イエヴィック近似 (PY 近似, Percus-Yevick) (1958)

この近似では

$$\ln[1 + h(r) - c(r)] = \ln[1 + h(r)] + \beta u(r)$$

という関係を要請する. 左辺の \ln の中を $h(r) - c(r)$ でべき展開して一次の項までとると HNC 近似に帰着する. これらと, $c(r)$ の定義である式 (4.37) とを連立させて $c(r)$ (あるいは $h(r)$) を求めるのである.

[問題] 直径 σ の剛体球粒子系の直接相関関数 $c(r)$ を PY 近似で求めよ. 数密度を ρ とする.

解) $\eta \equiv \pi\sigma^3\rho/6$ を無次元化された数密度として

$$\begin{aligned} c(r) &= -\frac{1}{(1-\eta)^4} \left[(1+2\eta)^2 - 6\eta\left(1+\frac{\eta}{2}\right)\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \frac{\eta}{2}(1+2\eta)^2\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 \right] \quad (r < \sigma) \\ &= 0 \quad (r > \sigma) \end{aligned}$$

となる.

4.1.5 静的相関関数と分子形状因子

同時刻での相関関数のフーリエ成分

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} \rangle \quad (4.40)$$

を考えよう. ここで $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$ は相対位置ベクトルである. この関数はある時刻での体系中の粒子の配置 (構造) についての情報を与えるので構造因子の名前で呼ばれる. 波数 q の逆数は観測している空間スケールを示す. この節では, 観測の空間スケールが体系を構成している粒子のサイズより十分に小さいような状況を考えよう. この時は各粒子の内部構造を反映することになるので, 構造因子は分子形状因子 (**form factor**) と呼ばれることがある. 以下に分子形状因子の簡単な例を示そう.

まず, コンホメーションの変化しない剛体分子の場合には, 分子を微細な素片に分割して考え, 各素片を単位として相関関数を求めることができる. たとえば, 半径 a , 体積 $V = 4\pi a^3/3$ の一様な剛体球の場合には, 球を微小な部分に分割して考え, ひとつの素片の体積を ω とする. 素片は全体で $n \equiv V/\omega$ 個存在する (図 4.4(a)). この球の形状因子は和を球の内部領域の積分で置き換えると

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= \frac{1}{n\omega^2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} \\ &= \frac{1}{n\omega^2} \left| \int_0^a \int_0^\pi 2\pi r^2 \sin\theta d\theta dr e^{iqr \cos\theta} \right|^2 \\ &= \frac{1}{n\omega^2} \left[\frac{4\pi}{q^3} (\sin qa - qa \cos qa) \right]^2 \end{aligned} \quad (4.41)$$

となる. $\mathbf{q} = 0$ で 1 になるように規格化すると, $P(x) \equiv S(q)/S(0)$ として

$$P(x) = \left(\frac{3}{x^3}\right)^2 (\sin x - x \cos x)^2 \quad (4.42)$$

となる. ここで, $x = qa$ である.

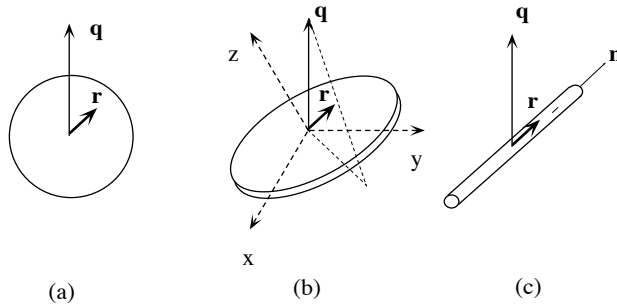


図 4.4 球, 円板, 棒の分子形状因子

[問題 1] 半径 a の薄い円板状剛体分子の分子形状因子を求めよ (図 4.4(b)).

$$P(x) = \frac{2}{x^2} \left(1 - \frac{J_1(2x)}{x}\right), \quad (x \equiv qa) \quad (4.43)$$

$J_1(x)$ は 1 位のベッセル関数である.

[問題 2] 長さ l の細い棒状分子の分子形状因子を求めよ (図 4.4(c)).

$$P(x) = \frac{1}{x} \int_0^{2x} \frac{\sin y}{y} dy - \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2, \quad (x = ql) \quad (4.44)$$

これは $x \gg 1$ で $P(x) \sim 1/x \sim 1/q$ のように振る舞う.

次に剛体分子ではなく, コンホメーションの変化する高分子鎖の形状因子を考えよう. 簡単のために高分子はガウス鎖であると仮定する. 高分子のガウス鎖モデルでは鎖上の i 番モノマーと j 番モノマーを結ぶベクトル $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$ は確率分布

$$P_0(\mathbf{r}_{ij}) = \left(\frac{3}{2\pi a^2|i-j|}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3r_{ij}^2}{2a^2|i-j|}\right] \quad (4.45)$$

に従う. 添字の 0 はガウス鎖であることを示す. $\langle (\mathbf{r}_{ij})^2 \rangle_0 = a^2|i-j|$ なので分子形状因子は

$$S(q) = \frac{1}{n} \sum_{ij} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} \rangle_0 = \frac{1}{n} \sum_{ij} e^{-\frac{1}{6}q^2 a^2|i-j|} \quad (4.46)$$

ここで $q^2 a^2/6 \equiv \kappa$ とおき, 和を積分で近似すると

$$S(q) = \frac{1}{n} \int_0^n di \int_0^n dj e^{-\kappa|i-j|} = \frac{1}{n\kappa} \int_0^n di [2 - e^{-\kappa i} - e^{-\kappa(n-i)}] \equiv nD(x) \quad (4.47)$$

ただし $x \equiv n\kappa = na^2q^2/6 = \langle s^2 \rangle_0 q^2$ である. $\langle s^2 \rangle_0 \equiv na^2/6$ は平均2乗慣性半径である. 変数 x は慣性半径の逆数を基準にして測った波数 (の2乗) である. 関数 $D(x)$ は

$$D(x) \equiv \frac{2}{x^2}(e^{-x} - 1 + x) \quad (4.48)$$

で定義され, デバイの散乱関数 (**Debye's scattering function**) と呼ばれる. $x \ll 1$ (ギニエ領域と呼ばれる) では $D(x) \simeq 1 - x/3$, $x \gg 1$ (分子内領域) では $D(x) \simeq 2/x$ のように振る舞う. 長波長領域 $\langle s^2 \rangle_0 q^2 \ll 1$ で形状因子を測定し, 波数で展開して q^2 の係数を調べると, 高分子の慣性半径が分かることになる. 散乱実験では $S(q)$ に比例する散乱強度 $I(q)$ を直接プロットするかわりに, $q^2I(q)$ を波数 q に対してプロットするクラトキープロット (**Kratky's plot**) を用いることが多い (図4.5). このプロットで水平になる部分がガウス鎖のコンホメーションを反映している. 短波長領域では波数 q に比例するようになるが, これは棒状分子の $S(q)$ が q^{-1} に比例することに関係していて, 鎖を構成するモノマーと同一のスケールで見ると鎖が棒状に見えることを表している.

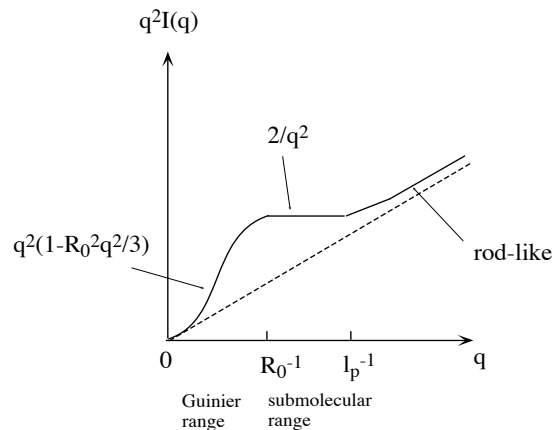


図4.5 クラトキー表示

4.2 中性子散乱断面積と時空相関関数

図4.6のように原子炉から出てくる中性子のビームをサンプルに照射し, 散乱ビームを入射方向から角 θ だけ異なる方向で測定する散乱実験を考えよう. 典型的な入射中性子の波長は $\lambda = 1.6\text{\AA}$ くらいで, 波数は $k_0 = 2\pi/\lambda$ で与えられる. この波数に対応するエネルギー $\varepsilon_0 = \hbar^2 k_0^2 / 2m$ を温度に換算すると 300K くらいである. 一般に核エネルギーはもっと高温に対応するので, このような低エネルギー中性子は冷中性子と呼ばれる. 中性子は $1/2$ のスピンを持っている. 散乱前の初期状態では, 中性子は (\mathbf{k}_0, s) , サンプルの体系は量子状態 $|n\rangle$ にあるものとする. ここでスピン変数 s は $s = \pm 1/2$ の値を取る. 波数ベクトル \mathbf{k}_0 で表される散乱前の中性子の波動関数は平面波 $\psi_0 = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} / \sqrt{L^3}$ で与えられる. L^3 はサンプル体系の体積である. 単位時間にサンプルの単位断面積に飛びこん

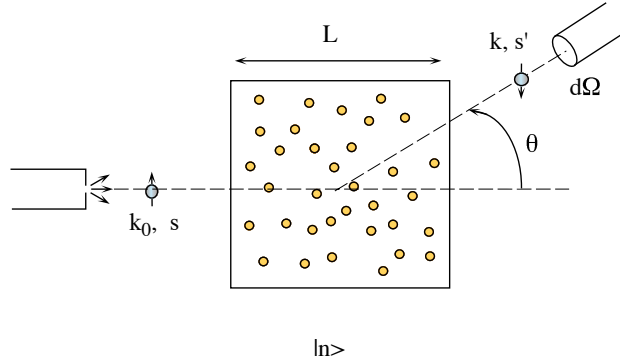


図 4.6

でくる中性子の数 j は

$$j \equiv |\psi_0|^2 v = \frac{v}{L^3} = \frac{\hbar k_0}{mL^3} \tag{4.49}$$

となる。 $v = \hbar k_0/m$ は中性子の速さである。

散乱後、中性子は θ 方向の波数ベクトル \mathbf{k} を持つものとする。散乱後のエネルギーは $\varepsilon = \hbar^2 k^2/2m$ である。 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \equiv \mathbf{q}$ は散乱ベクトル、 $\varepsilon - \varepsilon_0 \equiv \hbar\omega$ は中性子から体系へのエネルギー移動である。弾性散乱の場合には $\hbar\omega = 0$ となる。散乱後の終状態は中性子 (\mathbf{k}, s') 、体系 $|n' \rangle$ で与えられるものとする。波数空間で一辺が $2\pi/L$ のセルの体積が中性子のひとつの量子状態に対応するので、立体角 $d\Omega$ にとびこんでくる中性子のうち波数が $(k, k + dk)$ にあるものの状態の数は

$$\frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{mL^3 k}{8\pi^3 \hbar^2} d\Omega d\varepsilon \tag{4.50}$$

で与えられる。測定点での散乱ビームの強度を表すのにはいわゆる微分散乱断面積

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \tag{4.51}$$

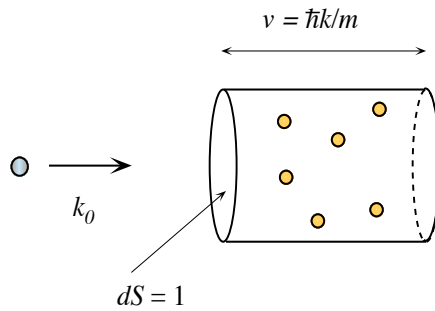


図 4.7 入射流速

が用いられる。これは「単位時間・単位断面積に入射してくる中性子の数の中で、観測角 θ の方向の微小立体角 $d\Omega$ 内に散乱されるエネルギーの値が $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ の範囲であるような中性子の数の割合」で定義される。

このような散乱の初期状態から終状態への遷移確率を求めるために、まず中性子と体系との相互作用のポテンシャルを考えよう。相互作用には主に2種類あって、ひとつは中性子と体系中の原子核との間の核力による強い相互作用、もうひとつは中性子の磁気モーメントと体系中の電子の磁気モーメントとの磁氣的相互作用である。

原子核との相互作用

核力は短距離力なのでそのポテンシャルは δ 関数を用いて

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}_j) \quad (4.52)$$

のような形で表される。この形の相互作用はフェルミ相互作用 (**E.Fermi**) と呼ばれる。 \mathbf{x}_j は j 番核子の位置ベクトル、 b_j は j 番核子との相互作用の強さを長さに換算して表したもので、散乱長 (**scattering length**) と呼ばれる。 m は中性子の質量である (図 4.8)。

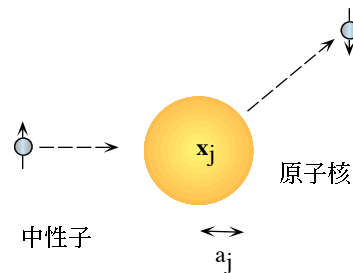


図 4.8 原子核による中性子の散乱

磁氣的相互作用

中性子の磁気モーメントは $\mu = g_n \mu_n \mathbf{s}$ で与えられる。ここで $\mu_n = e\hbar/2m$ は中性子のボーア磁子、 $g_n = -1.9131$ は g 因子である。中性子が j 番目の電子の位置 \mathbf{x}_j につくり出すベクトルポテンシャルは

$$\mathbf{A}_j(\mathbf{r}) = \frac{\mu \times (\mathbf{x}_j - \mathbf{r})}{|\mathbf{x}_j - \mathbf{r}|^3} \quad (4.53)$$

なので、荷電粒子の電磁気学によると相互作用のポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_j \left[\frac{e}{2m_e c} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_j(\mathbf{r}) + \mathbf{A}_j(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}] + \frac{e\hbar}{2m_e c} \sigma \cdot \nabla \times \mathbf{A}_j(\mathbf{r}) \right] \quad (4.54)$$

で与えられる。第1項は電子の軌道運動によるもの、第2項は電子スピンにもとづく磁気モーメント $\mu_e = (e\hbar/2m_e c)\sigma$ によるものである。 m_e は電子の質量、 σ は電子スピンである (図 4.9)。

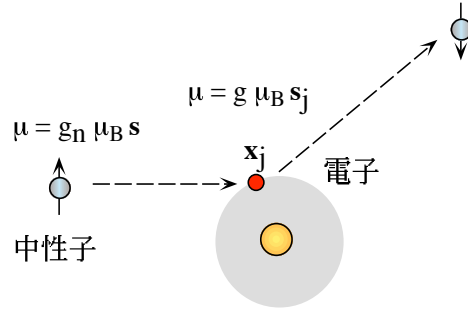


図 4.9 中性子と電子との磁氣的相互作用

さて立体角 $d\Omega$ 内で測定される散乱強度は、散乱の前後での状態の遷移が起こる遷移確率 $W(n\mathbf{k}_0s \rightarrow n'\mathbf{k}s')$ に式 (4.50) をかけたもので表される。そこで量子力学の摂動論にもとづいて遷移確率を計算しよう。

相互作用の一次項まで展開したもので得られるボルン近似 (**M.Born**) では、遷移確率は

$$W(n\mathbf{k}_0s \rightarrow n'\mathbf{k}s') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n's' | \frac{1}{L^3} V(\mathbf{q}) | ns \rangle|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_{n'} - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - E_n \right) \quad (4.55)$$

と表せる。ここで $V(\mathbf{q})$ は摂動ポテンシャルのフーリエ成分

$$V(\mathbf{q}) \equiv \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.56)$$

である。 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ は散乱ベクトルである。これから微分散乱断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 |\langle n's' | V(\mathbf{q}) | ns \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{n'} - E_n) \quad (4.57)$$

となるのが分かる。ここで $\hbar\omega \equiv \hbar^2 k^2/2m - \hbar^2 k_0^2/2m$ は中性子から体系へのエネルギーの移動である。 δ 関数の因子はエネルギー保存則を表す。

さて、一般に初期状態では体系は熱平衡状態にあるので、カノニカル分布 $P_n = e^{-\beta E_n}/Z$ について平均をとり、また中性子のスピンについては入射ビーム中の中性子のスピン状態の確率分布 w_s について平均をとらなければならない。終状態については $(n's')$ について単に和をとるだけでよい。以上の操作を行うと

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \sum_{ns} P_n w_s \sum_{n's'} \frac{k}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 |\langle n's' | V(\mathbf{q}) | ns \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{n'} - E_n) \quad (4.58)$$

となる。

以下では中性子-原子核のフェルミ相互作用による部分のみを考えよう。ポテンシャルのフーリエ成分は

$$V(\mathbf{q}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_j} \quad (4.59)$$

なので

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{k}{k_0} \sum_{ns} P_n w_s \sum_{n's'} |\langle n's' | \sum_j b_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_j} | ns \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{n'} - E_n) \quad (4.60)$$

となる。ここでスピン状態が問題になるが、以下の2つの場合を考えよう。

散乱長がスピンによらず、全粒子に対して一定のとき

すべての j について $b_j \equiv b$ となるので

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} &= \frac{k}{k_0} b^2 \sum_{nn'} P_n |\langle n' | \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_j} | n \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{n'} - E_n) \\ &= AS(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (4.61)$$

となる。ここで A は $A \equiv (N/2\pi\hbar)(k/k_0)b^2$ で表される定数、 $S(\mathbf{q}, \omega)$ は時間相関関数のフーリエ成分

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int \int G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (4.62)$$

である。このようにして散乱強度が時空相関関数と直接に結びついていることが分かった。

散乱長がスピンに依存するとき

スピン状態についての平均を $\bar{\quad}$ の記号で書いて

$$\overline{b_i b_j} = \overline{b^2} \delta_{ij} + \overline{b^2} (1 - \delta_{ij}) \quad (4.63)$$

のように分離する。第1項は自己平均、第2項は異核平均である。まとめると

$$\overline{b_i b_j} = (\overline{b^2} - \overline{b^2}) \delta_{ij} + \overline{b^2} \quad (4.64)$$

のように表せる。これを上式に代入すると

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A \left[\overline{b^2} S(\mathbf{q}, \omega) + (\overline{b^2} - \overline{b^2}) S_s(\mathbf{q}, \omega) \right] \quad (4.65)$$

第1項は干渉性散乱断面積、第2項は非干渉性散乱断面積と呼ばれる。第2項は自己相関関数 $G_s(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ成分である。

さて、微分散乱断面積を周波数 ω で積分すると、エネルギーによらない全断面積が得られる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} d\omega = AS(\mathbf{q}) \quad (4.66)$$

ここで

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho_0 \int g(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.67)$$

は同時刻相関関数のフーリエ成分である静的構造因子である。また、密度関数について $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \rho_0 + \delta\hat{\rho}(\mathbf{r})$ のようにゆらぎの部分を分離すると、散乱断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A[\rho_0\delta(\omega)\delta(\mathbf{q}) + \tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)] \quad (4.68)$$

のように分離される。右辺第1項は弾性散乱、第2項は非弾性散乱の断面積に対応している。非弾性散乱の項は

$$\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\rho_0} \int \langle \delta\hat{\rho}(0, 0)\delta\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (\omega \neq 0) \quad (4.69)$$

であり、濃度ゆらぎの相関関数と結びついている。このようにして、中性子散乱の実験を行うと、散乱強度の解析から時空相関関数が求められ、体系の構造や、構成要素の分子運動に関する情報が得られることが分かった。

4.3 光散乱実験と相関関数

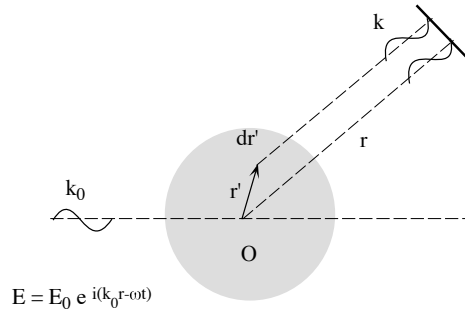


図 4.10 光散乱

光の散乱現象を利用して溶液の構造や分子運動を解析する光散乱の実験の原理を考え、散乱強度と時空相関関数との関係を調べよう。

一般に分子による光の散乱現象には大別して、分子全体としての並進や回転運動に起因するレイリー散乱と、分子内状態の変化に起因するラマン散乱とがある。本節ではレイリー散乱を考える。

物質の濁り度 τ は次のように定義される。強度 I_0 の入射光が媒質中を距離 d だけ通過したときに強度が I に減少したとすると、 I は

$$I = I_0 e^{-\tau d} \quad (4.70)$$

のような指数減衰則に従う。減衰率 τ を濁り度 (turbidity) と呼ぶ。レイリー (Lord J.W.S.Reyleigh) は物質の濁り度はその分極率 α と密度 ρ を使って

$$\tau = \frac{8\pi}{3} \frac{\omega_0^4}{c_0^4} \alpha^2 \rho \quad (4.71)$$

で与えられることを示した (1881). ここで ω_0 は入射光の振動数, c_0 は真空中の光速である. たとえば 1 気圧, 0°C の空気だと $\rho = 2.7 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, $n-1 = 2\pi\rho\alpha = 2.92 \times 10^{-4}$ (n は屈折率) となり, ナトリウムの D 線 (波長 $\lambda_0 = 5890\text{\AA}$) に対して $\tau = 0.87 \times 10^{-7}/\text{cm}$ となる. 強度が減衰する距離はおよそ $\tau^{-1} = 115\text{km}$ である. スモルコフスキー (1908) とアインシュタイン (1910) はレイリーの結果を拡張して, 濁り度が物質の誘電率 ε の密度変化, 温度変化と

$$\tau = \frac{\omega_0^4}{6\pi c_0^4} \left[k_B T \rho^2 \chi_T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 + \frac{k_B T^2}{\rho c_v} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 \right] \quad (4.72)$$

のような形で結びついていることを示した. ここで χ_T は等温圧縮率, c_v は単位質量当たりの定積比熱である. この節では, これらの結果を密度相関関数を使って一般化することを試みる.

レーザー光源から出てくる単色光ビーム (波長 $\lambda_0 = 2\pi/k_0$, 振動数 $\omega = c_0 k_0$, c_0 は真空中の光速, k_0 は光の波数) を屈折率が n で与えられた溶液に照射し, 入射方向と角 θ をなす散乱方向で光の強度を測定するものとする. 溶液の屈折率はその誘電率 ε と $n = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0}$ の関係で結びついている. ε_0 は真空の誘電率である. また溶液中での光速は $c = c_0/n$, 光の波長は $\lambda = \lambda_0/n$ で与えられる. (振動数 ω は不変である.) 入射光がサンプル中の位置 \mathbf{r} に作る電場 \mathbf{E}_{in} は

$$\mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (4.73)$$

で与えられる. 光は横波なので $\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{E}_0 = 0$ である. 今, 溶液サンプル中の位置ベクトル \mathbf{r}' で与えられる場所で溶液の密度や濃度が変化したために誘電率が平均値 $\bar{\varepsilon}$ から

$$\varepsilon(\mathbf{r}', t) = \bar{\varepsilon} + \delta\varepsilon(\mathbf{r}', t)$$

のようにゆらいだとすると, 入射した電場によってこの場所で分極ベクトル

$$\delta\mathbf{p}(\mathbf{r}', t) = \delta\varepsilon(\mathbf{r}', t) \mathbf{E}_{\text{in}}(\mathbf{r}', t) \quad (4.74)$$

が誘起される. 電磁気学によると, この分極ベクトルが観測点 \mathbf{r} (サンプルから十分遠く離れているものとしてある) に作り出す電場 $\delta\mathbf{E}$ は

$$\delta\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{k_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \delta\mathbf{p}(t))}{r^3} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (4.75)$$

で与えられる. ここで双極子モーメントのゆらぎ $\delta\mathbf{p}$ は分極ベクトルの積分量

$$\delta\mathbf{p}(t) = \int \delta\varepsilon(\mathbf{r}', t) \cdot \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (4.76)$$

で定義されている. ベクトル $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ は散乱ベクトルである (図 4.11). 散乱波の波数ベクトル \mathbf{k} と観測位置ベクトル \mathbf{r} は $\mathbf{k} = k_0 \mathbf{e}$ の関係で結ばれている. ここで $\mathbf{e} \equiv \mathbf{r}/r$ は観測点に向かう単位方向ベクトルである.

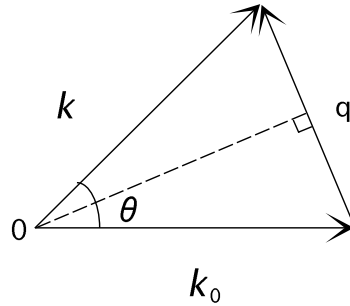


図 4.11 散乱ベクトル

光の強度 I は一般に電場のエネルギーの流束 $I = (\epsilon E^2/2)c = \sqrt{\epsilon/\mu} E^2/2$ で与えられるので、観測点での散乱強度は長時間平均 $\langle \dots \rangle$ をとり

$$\begin{aligned} I(\mathbf{e}) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} \langle |\delta E|^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} \frac{|\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0)|^2}{(4\pi\bar{\epsilon}r)^2} \iint \langle \delta\epsilon(\mathbf{r}_1 t) \delta\epsilon(\mathbf{r}_2 t) \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= I_0 \frac{k^4 \sin^2 \theta_1}{(4\pi\bar{\epsilon}r)^2} \iint \langle \delta\epsilon(\mathbf{r}_1 t) \delta\epsilon(\mathbf{r}_2 t) \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (4.77)$$

で与えられる。すなわち誘電率のゆらぎの同時刻相関関数をフーリエ変換したものに比例することが分かる。 $I_0 \equiv (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} E_0^2/2$ は入射光の強度である。ここで入射光の進行方向を z 軸にとり、散乱光の波数ベクトル \mathbf{k} と x 軸とのなす角を θ_1 、 y 軸とのなす角を θ_2 、 z 軸とのなす角を θ とした (図 4.12)。 $\sin^2 \theta_1$ の因子は入射光が xz 面内で偏光している場合の因子で、 yz 面で偏光している場合には $\sin^2 \theta_2$ の因子がかかる。自然光では $(\sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_2)/2 = (1 + \cos^2 \theta)/2$ となる。

散乱強度はレイリー比 (Rayleigh ratio)

$$R_\theta \equiv \frac{I r^2}{I_0 V (1 + \cos^2 \theta)} \quad (4.78)$$

で表される。ここで V は散乱体の体積である。上の結果を代入すると

$$R_\theta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\bar{\epsilon}} \right)^2 k^4 \int \langle \delta\epsilon(0, t) \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.79)$$

となる。

一成分系の場合には誘電率 ϵ は物質の密度 ρ が与えられると定まるので、ゆらぎ $\delta\epsilon$ は密度のゆらぎ $\delta\rho$ と

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right) \delta\rho(\mathbf{r}, t)$$

のような形で一意的に結びついている。たとえばこのような誘電率と密度との関係としてはローレンツ-ローレンツの式

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha \rho \quad (4.80)$$

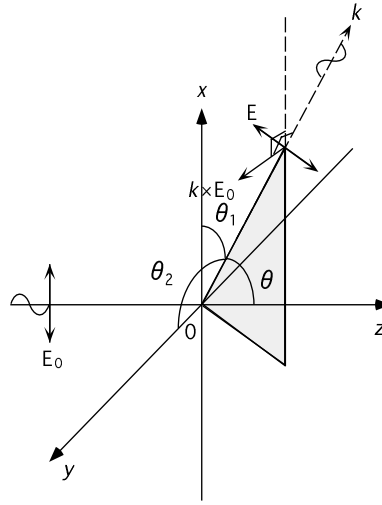


図 4.12 光散乱 (偏光)

などが考えられる. 上式に代入するとレイリー比は

$$R_\theta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\bar{\epsilon}} \right)^2 k^4 \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial \rho} \right)_T^2 \int \langle \delta \hat{\rho}(0, t) \delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.81)$$

のように密度相関関数で表せることになる. 積分の前の因子をまとめ, 密度相関関数を時空相関関数 $\tilde{G}(\mathbf{r}, t)$ で表すと,

$$R_\theta = Kc\tilde{S}(\mathbf{q}) \quad (4.82)$$

となる. ここで K は装置に固有の定数, c は液体の重量濃度である. また, $\tilde{S}(\mathbf{q})$ は構造因子 (同時刻相関関数のフーリエ成分) である.

とくに前方散乱に対する相対的な強度は

$$P(\theta) \equiv R_\theta/R_{\theta=0} = \tilde{S}(\mathbf{q})/\tilde{S}(0) \quad (4.83)$$

で定義される.

一成分液体では

$$\frac{R_\theta}{Kc} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} \rangle \quad (4.84)$$

と表せるが, 多成分溶液では光を散乱するすべての成分の分子の位置ベクトルについての和をとる必要がある (図 4.13).

散乱電場の強度のかわりにその時間相関関数

$$I(\mathbf{e}, \omega) \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \delta E(\mathbf{r}, t) \delta E^*(\mathbf{r}, 0) e^{i\omega t} dt \quad (4.85)$$

を測定したとすると, 上と同様の考察により, 振動数に依存するレイリー比が

$$R_\theta(\omega) = \frac{1}{2} \frac{k^4}{(4\pi\bar{\epsilon})^2} \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial \rho} \right)^2 \rho_0 \tilde{S}(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.86)$$

のような形で密度相関関数のフーリエ成分で表されることが分かる。

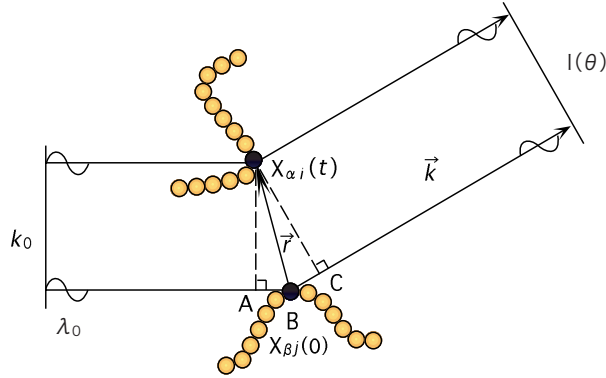


図 4.13 溶液からの散乱

4.3.1 小さな粒子からの散乱光

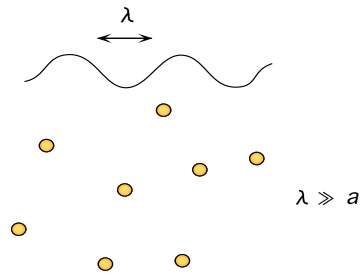


図 4.14 小さな粒子による光の散乱

入射光の波長 λ に比べて十分に小さいサイズの粒子による散乱を考えよう。このような場合には位相のシフトは $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \simeq 0$ とみなしてよいので近似的に $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1$ となる (図 4.14)。散乱光の電場をつくる双極子モーメントの表式 (4.76) 中で誘電率のゆらぎを

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}', t) = \epsilon_0 \sum_i \alpha_i \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{x}_i(t)) \quad (4.87)$$

と置き換え積分を行い、散乱強度の式に代入して結果の式において微粒子の近似 $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1$ を適用すると

$$\frac{I}{I_0} = k^4 \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \frac{\sin^2 \theta_1}{(4\pi r)^2} \left(\sum_j \langle \alpha_j^2 \rangle \right) \quad (4.88)$$

の結果が得られる。ここで分極率の平均値 $\sum \langle \alpha_i \alpha_j \rangle$ は各粒子が独立であるとみなして $\sum \langle \alpha_i^2 \rangle$ に置き換えた。この式はレイリーの散乱公式 (**Rayleigh's scattering formula**) と呼ばれる。散乱強度は k^4 に比例、従って波長の 4 乗に反比例することに注

意しよう。偏りのない入射光に対しては $\sin^2 \theta_1$ の因子を $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$ に置き換えればよい。濁り度はこれをあらゆる角度 θ で積分して

$$\tau \equiv \frac{I_{tot}}{I_0} = C \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \frac{\rho_0 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} \quad (4.89)$$

で与えられる。ここで $\alpha^2 \equiv \sum \langle \alpha_i^2 \rangle / N$ は平均の分極率、 C は数定数、 ρ_0 は粒子の平均数密度である。これはレイリーの式 (4.71) と等価である。

4.3.2 大きな剛体粒子からの散乱

粒子を波長 λ 程度の微小細片に分割して考え、各の素片からの散乱光を重ね合わせればよい。 $\tilde{S}(\mathbf{q})$ において座標 \mathbf{x}_i 等は i 番素片の位置ベクトルとなる。結果は第 4.1.5 節で求めたものになる。

4.3.3 溶液からの光散乱

以上のように、光散乱強度が相関関数と結びついていることが分かった。2成分の分子からなる溶液からの散乱ではこれらの関数は溶質濃度 c にも依存するので、今、静的散乱関数を散乱ベクトル \mathbf{q} と濃度 c の関数として $\tilde{S}(\mathbf{q}, c)$ と書くことにしよう。まず、小角散乱の極限では総和則

$$\tilde{S}(\mathbf{q} = 0, c) = \frac{RT}{M} \left(\frac{\partial c}{\partial \pi} \right)_T = \frac{cRT}{M} K_T \quad (4.90)$$

の関係が成立することに注意しよう。ここで

$$K_T \equiv \frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial \pi} \right)_T \quad (4.91)$$

は(等温)浸透圧圧縮率 (isothermal osmotic compressibility) である。 c は溶質の重量濃度、 M は分子量である。ビリアル展開式を用いると、圧縮率の逆数は

$$K_T^{-1} = cRT(1/M + 2A_2c + \dots) \quad (4.92)$$

のように濃度についてべき展開できる。 A_2 は第2ビリアル係数である。

次に、 \mathbf{q} を有限に保ちながら希薄溶液のリミット ($c \rightarrow 0$) を考えると、 $\tilde{S}(\mathbf{q}, c = 0)$ は分子内干渉因子 $P(\theta)$ を用いて $\tilde{S}(\mathbf{q}, 0) = \tilde{S}(0, 0)P(\theta) = MP(\theta)$ と書ける。以上を合わせるとレイリー比の逆数が

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c + \dots \quad (4.93)$$

のような形に濃度 c のべき級数として展開できることが分かる。右辺第1項は独立な分子からの散乱で、さらに散乱波数で展開すると

$$\frac{1}{M} \left(1 + \frac{1}{3} \langle s^2 \rangle q^2 + \dots \right) \quad (4.94)$$

のような形のべき級数に展開できる。ここで、 $\langle s^2 \rangle$ は溶質分子の慣性半径の2乗平均である。このようにレイリー比を濃度と波数ベクトルの2重級数に展開した式をジムの公式 (B.Zimm) という。

[問題] 高分子溶液の格子理論に即して圧縮率に関する総和則 (式 (4.90)) を導け。

大きな体系中に溶媒分子の数 N_0 が一定の部分 (セルの総数を Ω とする) を考える。高分子の数を N_1 , その重合度を n , 溶媒分子の数を N_0 とすると, $\Omega = nN_1 + N_0$ であるから高分子の出入りによる濃度のゆらぎは

$$\delta\phi = \delta\left(\frac{nN_1}{\Omega}\right) = \left(\frac{nN_0}{\Omega^2}\right)\delta N_1$$

で与えられる。多成分系のゆらぎについての熱力学の関係式 $\langle (\delta N_1)^2 \rangle = k_B T / (\partial\mu_1 / \partial N_1)_T$ において, ギブス-デュエムの関係 $N_1 d\mu_1 + N_0 d\mu_0 = 0$ から得られる

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1} = \frac{N_0}{N_1} a^3 \frac{\partial\pi}{\partial N_1} = \frac{n}{N_1} a^3 \phi_0^2 \frac{\partial\pi}{\partial\phi}$$

の結果を用いると

$$\langle (\delta N_1)^2 \rangle = \frac{k_B T N_1}{a^3} \frac{\phi}{n \phi_0^2} K_T \tag{4.95}$$

となる。 K_T は浸透圧圧縮率である。

一方 $\tilde{S}(\mathbf{q}=0) = \langle (\int \delta\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r})^2 \rangle / \phi\Omega = (n\phi_0)^2 \langle (\delta N_1)^2 \rangle / \phi\Omega$ であるから上式を代入して

$$\tilde{S}(\mathbf{q}=0) = \frac{k_B T}{a^3} \phi K_T = \frac{cRT}{M} K_T \tag{4.96}$$

を得る。

4.4 高分子混合体の時空相関関数

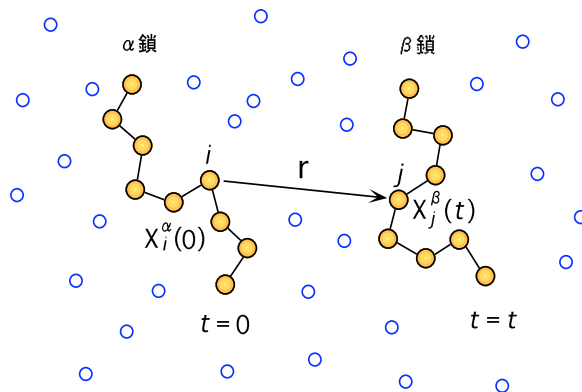


図 4.15 高分子混合体の時空相関関数

本節では時空相関関数を高分子系に応用することを考える。高分子はモノマーが多数連なってできた鎖状分子なので, その位置座標を考えるとときには分子を識別する番号 α, β

と鎖上のモノマーを識別する番号 i, j とを導入する必要がある。今 α 番目の分子鎖上の i 番モノマーの時刻 t での位置ベクトルを $\mathbf{x}_i^\alpha(t)$ と書くことにすると、対応する密度演算子は

$$\hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t) \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}_i^\alpha(t)) \quad (4.97)$$

のように書くことができる (図 4.15)。以下では高分子溶液を格子理論の視点に基づいて考えるので、体系の全体積 V を基本格子セルの体積 a^3 (モノマーの体積と等しい) で割った総格子数を $\Omega \equiv V/a^3$ とする。また、位置座標は長さ a を単位にして測ったものとする。モノマー (α, i) はどこかの格子セルに収容されているはずだから、密度演算子の平均値は

$$\langle \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = 1/\Omega$$

で与えられる。そこで、密度のゆらぎを

$$\hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t) = 1/\Omega + \delta\hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t)$$

のように平均値からのはずれで定義することにする。以下では多成分のモノマー (A 種, B 種... の記号で区別する) から構成された高分子の混合体を考える。具体的には一種のモノマーから構成されるホモポリマーの混合体, 2種以上のモノマーから構成されるブロックコポリマーやランダムコポリマーを対象とする。成分 A のモノマーの位置 \mathbf{r} , 時刻 t での総体積分率は

$$\hat{\phi}_A(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \sum_{i \in A} \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t)$$

のように書け、これを全空間で積分すると平均の体積分率は

$$\int \langle \hat{\phi}_A(\mathbf{r}, t) \rangle d\mathbf{r} = \phi_A$$

が得られる。ホモポリマーの混合系では $\phi_A = n_A N_A / \Omega$ となる。また, $A \cdot B$ 型ブロック共重合体の集合系では $\phi_A = f$ (A ブロックの割合) である。ここで n_A は A 鎖上の統計単位の数 (つまりセルの数で数えた分子量), N_A は体系中の A 鎖の総数である。いずれの場合も, この平均部分を分離すると

$$\hat{\phi}_A(\mathbf{r}, t) = \phi_A + \sum_{\alpha} \sum_{i \in A} \delta\hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t) \quad (4.98)$$

のように, 平均部分とゆらぎの部分との和の形で書くことができる。

さて, 時空相関関数を考えるためにまず関数

$$\begin{aligned} G_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) &\equiv \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i^\alpha(0) - \mathbf{x}_j^\beta(t)) \rangle \\ &= \int \langle \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}', 0) \hat{\rho}_j^\beta(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \rangle d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

を考える。ゆらぎの相関で書くと

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Omega} + \int \langle \delta\hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}', 0) \delta\hat{\rho}_j^\beta(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) \rangle d\mathbf{r}'$$

である。第2項を $\tilde{G}_{ij}^{\alpha\beta}$ のように \sim 印を付けて表すことにする。 α と β が同一鎖であるときには自鎖相関、異なる鎖であるときには他鎖相関となる。また、 $t = 0$ のときは同時刻相関を与える。

さて、高分子を構成する成分 A のモノマーの時空相関関数はこの $G_{ij}^{\alpha\beta}$ を用いると、

$$G_{AA}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j \in A} G_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{\phi}_A(0, 0) \hat{\phi}_A(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (4.99)$$

のように、 A 成分についての和をとる形で定義される。 $G_{AB}(\mathbf{r}, t)$ など同様に定義される。

中性子の散乱実験で測定される散乱断面積は散乱強度

$$I(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k}{k_0} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j} b_i^\alpha b_j^\beta S_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.100)$$

に比例することが前節と同様にして導くことができる。ここで b_i^α は α 鎖上の i 番モノマーの散乱長である。 $S_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ は $G_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ をフーリエ変換したもの

$$S_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \int \int G_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (4.101)$$

である。 G を平均とゆらぎの部分に分離すると

$$I(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k}{k_0} \left[\sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} b_i^\alpha b_j^\beta \tilde{S}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) + \frac{1}{\Omega} \left(\sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} b_i^\alpha b_j^\beta \right) \delta(\mathbf{q}) \delta(\omega) \right] \quad (4.102)$$

のような形で弾性散乱の項 ($\omega = 0$ の第2項) を分離することができる。さらに、各原子核のスピンの間に相関がないときには、スピン状態について平均をとると

$$\overline{b_i^\alpha b_j^\beta} = \bar{b}^2 + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \delta^{\alpha\beta} \delta_{ij} \quad (4.103)$$

と書けるので

$$I(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k}{k_0} \left[\bar{b}^2 \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} \tilde{S}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \sum_{\alpha, i} \tilde{S}_{ii}^{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega) + \text{elastic term} \right] \quad (4.104)$$

となる。右辺第1項は可干渉性(コヒーレント)の散乱断面積、第2項は非干渉性(インコヒーレント)の散乱断面積と呼ばれる。

4.5 乱雑位相近似

高分子混合体の静的な構造を解析するためには、散乱強度を全振動数領域で積分した同時刻相関を調べればよい。静的散乱強度は

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha\beta} \sum_{i, j} b_i^\alpha b_j^\beta S_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \quad (4.105)$$

で与えられる。ここで $S_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ は (α, i) モノマーと (β, j) モノマーについての同時刻相関関数

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, 0) \equiv \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{x}_i^\alpha(t) - \mathbf{x}_j^\beta(t)) \rangle \quad (4.106)$$

のフーリエ成分である。

以下で考える高分子混合体は非圧縮性（体積変化がおこらない）と仮定するので、モノマーについての密度演算子に対して恒等式

$$\sum_{\alpha, i} \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (4.107)$$

が成立する。これから、ゆらぎの部分に関して常に関係

$$\sum_{\alpha, i} \delta \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (4.108)$$

が成立していることが分かる（非圧縮性条件）。時刻 t は固定されているので以下では変数としてあらわに書かないことにする。

外場に対する応答関数と相関関数との一般的な線型応答の関係

$$\langle \delta \rho_i^\alpha(\mathbf{r}) \rangle = -\beta \sum_{\beta, j} \int d\mathbf{r}' \tilde{S}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_j^\beta(\mathbf{r}') \quad (4.109)$$

に基づいて相関関数を求める一般的な近似法を考えよう。ここで $V_j^\beta(\mathbf{r}')$ は位置 \mathbf{r}' に存在する (β, j) モノマーに作用する外力のポテンシャルで、 \tilde{S} は密度ゆらぎの相関関数、 $\beta \equiv 1/k_B T$ である。体系が一様な場合、 \tilde{S} は相対ベクトル $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ だけの関数となる。以下ではこのような体系について考察する。

近似法の基本的アイデアは、多数の鎖がお互いに相互作用を及ぼし合っている複雑な混合体中の密度ゆらぎを、その中の一本の鎖に注目し、残りすべての鎖がこの鎖に平均的な外力のポテンシャル $\delta V(\mathbf{r})$ を及ぼしているとみる平均場近似法の観点である。すると (α, i) モノマーにはその近傍の (β, j) モノマーより直接の相互作用（フローリの χ パラメータで表される）の他に、この平均力のポテンシャルが作用している。その結果、密度のゆらぎがどの点においても厳密に求めた値に一致しているという要請をおくことにより、平均力のポテンシャルを求めることができる。このアイデアを数式で表現するため、線型応答の関係をフーリエ変換した式 (4.29) に対応する

$$\langle \delta \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{q}) \rangle = -\beta \sum_{\beta j} \tilde{S}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) V_j^\beta(\mathbf{q}) \quad (4.110)$$

の表式から出発しよう。仮に注目する α 鎖のみが存在し、他鎖が存在しないとすると、この表式は

$$\langle \delta \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{q}) \rangle = -\beta \sum_{\beta j} \tilde{S}^0(\mathbf{q})_{ij}^{\alpha\beta} V_j^\beta(\mathbf{q}) \quad (4.111)$$

となるはずである。ここで $(\tilde{S}^0)_{ij}^{\alpha\beta}$ は注目している鎖1本に関する自鎖相関関数である。実際には他鎖が存在するので、上記のアイデアに従って直接の相互作用と平均場の影響を

これに加えて

$$\langle \delta \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{q}) \rangle = -\beta \sum_{\beta j} \tilde{S}^0(\mathbf{q})_{ij}^{\alpha\beta} \left\{ V_j^\beta(\mathbf{q}) - \beta^{-1} \sum_{\gamma, l} \chi_{jl}^{\beta\gamma} \langle \delta \rho_l^\gamma(\mathbf{q}) \rangle + \delta V(\mathbf{q}) \right\} \quad (4.112)$$

と書くことにする。平均場近似法では、この2つの式が互いに等価であることを要請するのである。ここで $\chi_{jl}^{\beta\gamma}$ は (β, j) モノマーと (γ, l) モノマーが隣接した時に χ 、離れている場合には0を取るような行列の成分である。平均場のポテンシャルはモノマーの種類によらず一定値 $\delta V(\mathbf{q})$ であると仮定した。この式において α と i についての和をとり、非圧縮性の条件 (4.108) を用いると未知の平均場ポテンシャル δV を既知の量で表すことができる。結果は行列の記号を用いて

$$\delta V(\mathbf{q}) = - \sum_{\alpha\beta, ij} [(\hat{S}^0) \cdot (1 + \hat{\chi} \cdot \hat{S})]_{ij}^{\alpha\beta} V_j^\beta(\mathbf{q}) / \sum_{\alpha\beta, ij} (\hat{S}^0)_{ij}^{\alpha\beta} \quad (4.113)$$

となる。これを再び $\langle \delta \hat{\rho}_i^\alpha(\mathbf{q}) \rangle$ の式 (4.112) に代入して、線型応答のもともとの関係式 (4.110) と比較すると、相互作用を含んだ散乱関数 S が求まる。求めた S を行列の形で表すと

$$\hat{S}(\mathbf{q})^{-1} = \hat{Q}(\mathbf{q})^{-1} - \hat{\chi} \quad (4.114)$$

あるいは

$$\hat{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{1 - \hat{Q}(\mathbf{q}) \cdot \hat{\chi}} \cdot \hat{Q}(\mathbf{q}) \quad (4.115)$$

となる。ここで行列 \hat{Q} は

$$\hat{Q} \equiv \hat{S}^0 - (\hat{S}^0 \cdot \mathbf{e}) : ({}^t \mathbf{e} \cdot \hat{S}^0) / ({}^t \mathbf{e} \cdot \hat{S}^0 \cdot \mathbf{e}) \quad (4.116)$$

で定義される。ベクトル \mathbf{e} はすべての成分が1であるような列ベクトル、 ${}^t \mathbf{e}$ はそれを転置した行ベクトル、記号 $:$ は2つのベクトルのジアドを作る演算である。成分で書くと

$$Q_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = S^0(\mathbf{q})_{ij}^{\alpha\beta} - \left(\sum_{\gamma l} S^0(\mathbf{q})_{il}^{\alpha\gamma} \right) \left(\sum_{\delta m} S^0(\mathbf{q})_{mj}^{\delta\beta} \right) / \sum_{\alpha\beta, ij} S^0(\mathbf{q})_{ij}^{\alpha\beta} \quad (4.117)$$

となる。このような相関関数に対する平均場近似法を乱雑位相近似 (**random phase approximation RPA**) と言う。ガウス鎖に対する分子内相関関数は

$$S^0(\mathbf{q})_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \delta_{\alpha\beta} J_{ij} \quad (4.118)$$

であるので RPA 近似によって多鎖の相関関数を求めることができる。ここで $J_{ij} \equiv e^{-\kappa|i-j|}$, $\kappa \equiv (aq)^2/6$ である (図 4.16)。固い鎖や、棒状分子などに対しては異なった形の J_{ij} を用いなければならない。ガウス鎖に対してはモノマーについての添字に関する和をとると

$$\sum_j J_{ij} = \frac{1}{\kappa} (2 - e^{-\kappa i} - e^{-\kappa(n-i)}) \quad (4.119)$$

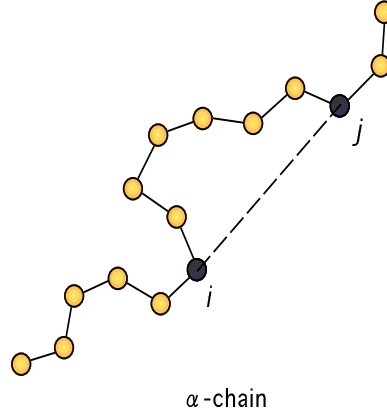


図 4.16 α 番目の鎖の i 番モノマーと j 番モノマーとの分子内相関

$$\sum_{i,j} J_{ij} = n^2 D(x) \quad (4.120)$$

が成立することが分かる. ここで $x \equiv n\kappa = na^2q^2/6$, $D(x)$ はデバイ関数 (4.48) である. 特にモノマーが A, B の2種類だけからなる2成分系では, それぞれの散乱長を A, B とすると, 一般に

$$b_i^\alpha = A \tau_i^\alpha + B(1 - \tau_i^\alpha) \quad (4.121)$$

のような形に書ける. ここで τ_i^α はモノマー (α, i) が A 種であれば1, B 種であれば0をとるような2値の変数 (イジング変数) である. 相互作用行列は

$$\chi_{ij}^{\alpha\beta} = \chi \{ \tau_i^\alpha (1 - \tau_j^\beta) + (1 - \tau_i^\alpha) \tau_j^\beta \} \quad (4.122)$$

と書ける. このような形の散乱長を散乱強度の式に代入すると

$$I(\mathbf{q}) = (A - B)^2 \sum_{\alpha,\beta,i,j} \tau_i^\alpha \tau_j^\beta S_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \quad (4.123)$$

となる. この一般式において, RPA の近似結果 (5.43) を代入すると

$$I(\mathbf{q}) = (A - B)^2 S(\mathbf{q}) \quad (4.124)$$

のような簡単な形にまとめられる. ここで

$$S(\mathbf{q})^{-1} \equiv G(\mathbf{q})/W(\mathbf{q}) - 2\chi \quad (4.125)$$

である. 関数 G, W は一本鎖に関する散乱関数を用いて

$$G(\mathbf{q}) = S_{AA}^0 + S_{BB}^0 + 2S_{AB}^0 \quad (4.126)$$

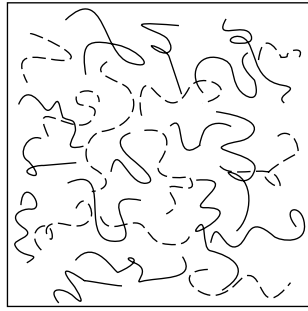
$$W(\mathbf{q}) = S_{AA}^0 S_{BB}^0 - [S_{AB}^0]^2 \quad (4.127)$$

と書くことができる。ここで S^0 は

$$\begin{aligned} S_{AA}^0 &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \sum_{ij} J_{ij} \tau_i^{\alpha} \tau_j^{\alpha} \\ S_{BB}^0 &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \sum_{ij} J_{ij} (1 - \tau_i^{\alpha})(1 - \tau_j^{\alpha}) \\ S_{AB}^0 &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \sum_{ij} J_{ij} \tau_i^{\alpha} (1 - \tau_j^{\alpha}) \end{aligned} \quad (4.128)$$

で定義され、鎖上に A , B 両成分がどのように配列しているかによって異なった形をとる分子内相関関数である。以下では具体的な体系に対して RPA で求めた散乱関数がどのような特性を持つか調べてみよう。

4.5.1 2成分ブレンド



$$\Omega = n_A N_A + n_B N_B$$

図 4.17 2種類の高分子の非圧縮性ブレンド

まず、 A ホモポリマーと B ホモポリマーの混合体（ブレンド）に適用する。重合度 n_A の A 鎖が N_A 本と、重合度が n_B の B 鎖が N_B 本混合したブレンドで全格子セルの数は $\Omega = n_A N_A + n_B N_B$ である（図 4.17）。分子内相関関数は

$$\begin{aligned} S_{AA}^0 &= \frac{N_A}{\Omega} \sum_{ij} e^{-\kappa|i-j|} = n_A \phi D(x) \\ S_{BB}^0 &= \frac{N_B}{\Omega} \sum_{ij} e^{-\kappa|i-j|} = n_B (1 - \phi) D(y) \\ S_{AB}^0 &= 0 \end{aligned} \quad (4.129)$$

となる。 $D(x)$ はデバイ関数である。ここで $x \equiv \langle s^2 \rangle_A q^2 = n_A (aq)^2 / 6$, $y \equiv \langle s^2 \rangle_B q^2 = n_B (aq)^2 / 6$ である。従って散乱関数は

$$S(q)^{-1} = \frac{1}{n_A \phi D(x)} + \frac{1}{n_B (1 - \phi) D(y)} - 2\chi \quad (4.130)$$

という一般的な形で表される。無限小波数 ($q \rightarrow 0$) の極限で

$$S(0)^{-1} = \frac{1}{n_A \phi} + \frac{1}{n_B(1-\phi)} - 2\chi \quad (4.131)$$

となり、これはフローリ・ハギンスの格子理論での浸透圧圧縮率 K_T の逆数に比例しているため RPA は総和則 (4.90) を満たしていることがわかる。

4.5.2 溶液の散乱関数

高分子溶液の場合には A 成分を重合度 $n_A = n$ の高分子、 B 成分を重合度 $n_B = 1$ の低分子溶媒と考えればよい。デバイ関数は A 成分については $D(x)$ 、 B 成分については $D(y) = 1$ となるので、散乱関数は

$$S(q)^{-1} = \frac{1}{n\phi D(x)} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (4.132)$$

となる。小角領域 $x \equiv \langle s^2 \rangle_0 q^2 \ll 1$ では高分子の拡がり半径よりも十分大きな空間スケールで観測することになる。近似式 $D(x) \simeq 2/x = 2/\langle s^2 \rangle_0 q^2$ を用いると

$$S(q) = \frac{A}{q^2 + \kappa^2} = \frac{S(0)}{1 + q^2 \xi^2} \quad (4.133)$$

と書かれる。ここで A と κ は高分子濃度に依存する波数によらない定数で

$$A \equiv \frac{2n\phi}{\langle s^2 \rangle_0} = \frac{12\phi}{n^2} \quad (4.134)$$

$$\kappa^2 \equiv \frac{1/(1-\phi) - 2\chi}{\langle s^2 \rangle_0} \cdot n\phi = \frac{6\phi}{a^2} \left(\frac{1}{1-\phi} - 2\chi \right) \quad (4.135)$$

で定義される。濃度が十分小さい ($\phi \ll 1$) 希薄溶液では κ^2 は $12(1/2 - \chi)\phi/a^2$ となりテータ温度からのずれ $1/2 - \chi$ と濃度との積に比例する。 κ の逆数 $\xi \equiv \kappa^{-1}$ は相関の影響領域の典型的なサイズを表すので相関長と呼ばれる。相関長は RPA 近似では

$$\xi_{RPA} = \kappa^{-1} = \left(\frac{a^2}{12(1/2 - \chi)\phi} \right)^{1/2} \simeq (\phi\tau)^{-1/2} \quad (4.136)$$

となる。温度は Θ 温度を基準とした無次元温度 $\tau = 1 - \Theta/T$ で表されている。 $1/2 - \chi = \psi\tau$ だから $(1/2 - \chi)a^3$ が排除体積パラメーターであると考えればよい。高分子準濃厚溶液のスケーリング則によると、相関長は

$$\xi \simeq \phi^{-3/4} \tau^{-1/4} \quad (4.137)$$

で与えられる。平均場の近似ではべき指数が正しいもので与えられないことに注意しよう。

4.5.3 高分子のラベル化

原子核 H と D の散乱長の違い

$$b_H = -0.374 \times 10^{-12} \text{ cm} \quad (4.138)$$

$$b_D = 0.667 \times 10^{-12} \text{ cm} \quad (4.139)$$

を利用し、モノマーの一部を重水化することによって、その部分だけの空間分布や分子運動を調べることができる。D と H は化学的には同一と見なされるので $\chi \simeq 0$ である。ラベルする前は $A = B$ なので当然ながら $I(q) = 0$ である。

(1) 1本の鎖をラベル

多数の A 鎖の中にある一本の鎖だけを B にラベルすると

$$\begin{aligned} S_{AA}^0(q) &= \frac{N-1}{nN} n^2 D(x) = \left(1 - \frac{1}{N}\right) nD(x) \\ S_{BB}^0(q) &= \frac{1}{nN} n^2 D(x) = \frac{n}{N} D(x) \\ S_{AB}^0(q) &= 0 \end{aligned} \quad (4.140)$$

となる。ここで $x \equiv na^2q^2/6$ である。これから $G(q) = nD(x)$, $W(q) = (1/N)(1 - 1/N)n^2D(x)^2$ となるので散乱関数は

$$S(q) = \frac{1}{N} \left(1 - \frac{1}{N}\right) nD(x) \quad (4.141)$$

となりデバイ関数 $D(x)$ に比例するので一本のラベル化した鎖の姿が見えることになる。 N_D 本が重水化されたときは $nD(x)$ の前の因子は $(N_D/N)(1 - N_D/N)$ となる。

このような考えにもとづき、フランスの中性子散乱の実験グループは重水素化したポリスチレンを用いて融液中の高分子の慣性半径を求めた。その結果、高分子はあたかも排除体積効果をもたないガウス鎖のように振る舞うことを確認した (1974)。濃厚溶液や融液中では相互作用のしゃへい効果がモノマー単位の空間サイズまでいきわたり、排除体積効果が実質的に消失してしまっているのである。

(2) 片末端ラベル

すべての A 鎖の片末端モノマーだけ B にラベルすると

$$\begin{aligned} S_{AA}^0 &= \frac{1}{nN} \cdot N(n-1)^2 D(x) \simeq nD(x) \\ S_{BB}^0 &= \frac{1}{nN} \sum_{\alpha} 1 = \frac{1}{n} \\ S_{AB}^0 &= \frac{N}{nN} \sum_j J_{ij} = E(x) \end{aligned} \quad (4.142)$$

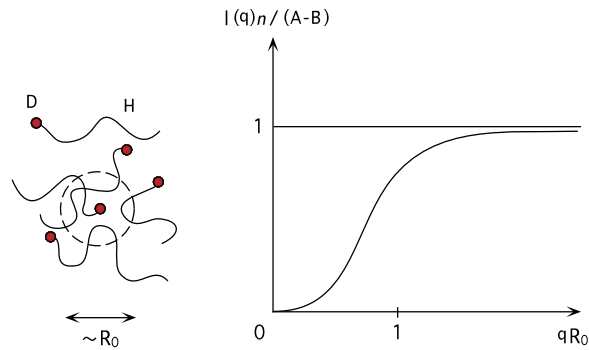


図 4.18 片末端がラベルされたガウス鎖の集合体の散乱関数. 慣性半径程度の領域で相関の穴がみられる.

ここで関数 $E(x)$ は

$$E(x) \equiv (1 - e^{-x})/x \quad (4.143)$$

で定義されている. これから $G(q) = nD(x) + 2E(x)$, $W(q) = D(x) - E(x)^2$ となるので

$$S(q) = \frac{1}{n} \left\{ 1 - \frac{(1 - e^{-x})^2}{2(x - 1 + e^{-x})} \right\} \quad (4.144)$$

右辺第1項はラベルしたモノマーが拘束条件なしで独立に運動をしていると仮定した場合の散乱強度を与え, 個別散乱の項と呼ばれる. 第2項は, ある B モノマーに着目したときに, その B モノマーが高分子の末端に付いているために A 鎖の部分の阻害により他の B モノマーがその近傍の領域に近づけなくなる効果を表している (図 4.19). このように負の相関のある領域 (排除されている領域) を相関の穴 (correlation hole) と呼ぶ. この領域のサイズは鎖の慣性半径程度である.

図 4.19 両末端をラベルした鎖の散乱関数

(3) 両末端ラベル

すべての A 鎖の両末端モノマーを B にラベルすると

$$\begin{aligned} S_{AA}^0 &\simeq nD(x) \\ S_{BB}^0 &\simeq \frac{1}{nN} \cdot 2N \cdot (1 + e^{-\kappa n}) = \frac{2}{n}(1 + e^{-x}) \\ S_{AB}^0 &\simeq \frac{1}{nN} \cdot 2N \cdot \sum_j J_{ij} = 2E(x) \end{aligned} \quad (4.145)$$

となり，上と同様にして

$$S(q) = \frac{2}{n} \left\{ 1 + e^{-x} - \frac{(1 - e^{-x})^2}{x - 1 + e^{-x}} \right\} \quad (4.146)$$

が得られる．右辺第1項は個別散乱，第2項はひとつの鎖の両末端間の分子内相関，第3項は相関の穴を生み出す負の相関を表す．

4.5.4 ブロック共重合体

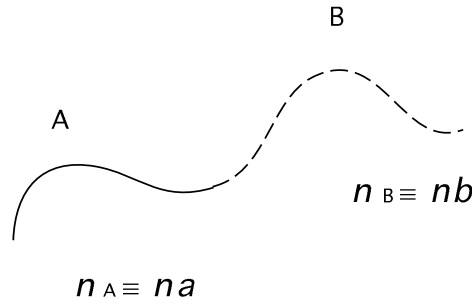


図 4.20 ジブロック共重合体

ブロック共重合体 (block copolymer) は A ブロックと B ブロックが化学的に結合された共重合体である (図 4.20)． A ブロックの重合度を n_A ， B ブロックの重合度を n_B とすると全重合度は $n = n_A + n_B$ である． A ブロックの割合を a ， B ブロックの割合を b とすると， $n_A = na$ ， $n_B = nb$ で $a + b = 1$ が成立する．以下では散乱ベクトルを全分子の慣性半径で無次元化した変数 $x \equiv (aq)^2 n / 6$ を用いる．非圧縮性を仮定しているので，全モノマー数 nN は格子セルの総数 Ω に等しい．定義により

$$\begin{aligned} S_{AA}^0 &= \frac{1}{nN} \cdot (an)^2 D(ax) \cdot N = na^2 D(ax) \\ S_{BB}^0 &= \frac{1}{nN} \cdot (bn)^2 D(bx) \cdot N = nb^2 D(bx) \\ S_{AB}^0 &= \frac{n}{2} [D(x) - a^2 D(ax) - b^2 D(bx)] = nE(ax)E(bx) \end{aligned} \quad (4.147)$$

となる．散乱関数の逆数は

$$nS^{-1}(q) = \frac{D(x)}{a^2 b^2 D(ax) D(bx) - E(ax)^2 E(bx)^2} - 2n\chi \quad (4.148)$$

となる。特に対称ブロック共重合体では $a = b = 1/2$ なので

$$S(q) = \frac{n}{4/[D(x/2) - D(x)] - 2n\chi} \quad (4.149)$$

これらの散乱関数は x の関数としてピークを持つ (図 4.21)。散乱強度が有限波数で極大値をとることは、この波数に対応する空間スケールのゆらぎに対して体系が不安定になっていることを示唆する。実際対称ブロック共重合体では $n\chi = 10.5$ の時に $x = 3.78$ でこのピークが無限大に発散する。これは体系が自発的にこの波数に対応する周期性を持つ規則構造に相転移を引き起こすことを示している。このように高分子の拡がり半径程度のミクロな空間スケールで周期的秩序を形成するような相転移現象をミクロ相分離 (**microphase separation**) とよぶ。高分子系特有の相転移現象なので基礎と応用の両面から興味を持たれている。

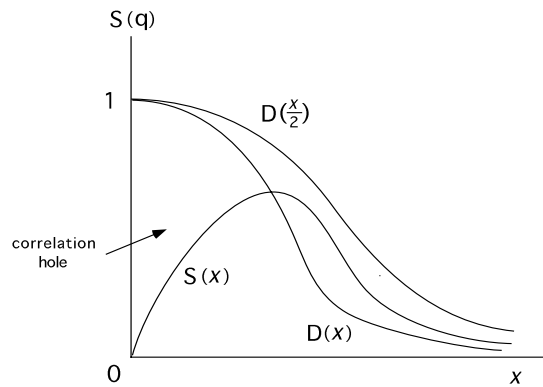


図 4.21 対称ジブロック共重合体の散乱関数

[問題] 図 (4.22) のような (a) 櫛型および (b) 星型ブロック共重合体の散乱関数を求めよ。(a) では側鎖 B (重合度 m) は f 本あり、となりあう側鎖間の主鎖 A 上の重合度は一定量 n とする。(b) では A 鎖 (重合度 m) が f 本、 B 鎖 (重合度 n) が g 本あるものとする。

図 4.22 櫛形 (a)、星形 (b) のブロック共重合体

4.6 臨界ゲルの散乱関数

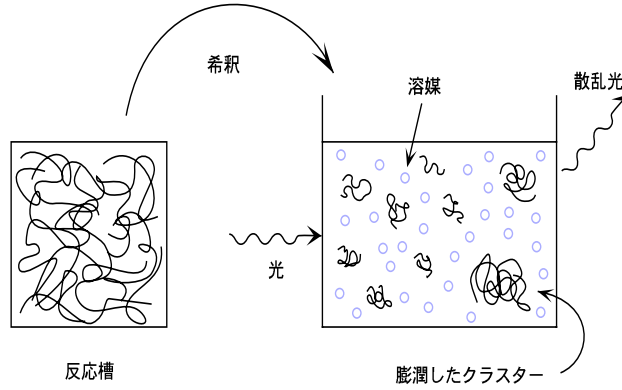


図 4.23 臨界ゲルの散乱

反応槽で進行中のゲル化反応をある時点で終結させ、できた反応生成物を取り出して溶媒で希釈した溶液からの光散乱実験を考えよう (図 4.23)。反応の進行度は反応度 α で表せるが、これは実質的には反応時間に対応している。以下ではゲル点直前まで進行した系について生成したクラスターの数分布にスケーリング則を適用し、溶液の散乱関数を求めよう。十分に希釈すると個々のクラスターは溶媒で膨潤し、その質量は慣性半径とフラクタル次元 D により関係づけられている。すなわち m 量体の慣性半径を $R(m)$ とすると $m \simeq R(m)^D$ の関係がある。また、個々のクラスターはお互いに十分離れていて、入射光に対しては独立の散乱体として振る舞うと仮定する。 m 量体の数分布についてはスケーリング則

$$f_m(\alpha) \simeq m^{-\tau} F(m/m^*) \quad (4.150)$$

が成立しているものとする。ここで、 $m^* \simeq (\Delta\alpha)^{-1/\sigma}$ は z -平均のクラスターサイズ、 $\Delta\alpha$ は $\Delta\alpha \equiv \alpha^* - \alpha (> 0)$ で定義されていて、ゲル点からのはずれで表した反応度である。クラスターの独立性により無限希釈では散乱強度は個々の散乱体からの散乱強度の単純和

$$I(q) = \sum_{m \geq 1} w_m I_m(q) \quad (4.151)$$

で与えられる。ここで I_m は m 量体 1 個からの散乱関数で、自己相関関数 $g_m(r)$ のフーリエ変換

$$I_m(q) = \int dr e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} g_m(r) \quad (4.152)$$

で与えられる。数分布 f_m のかわりに重量分布 $w_m \equiv m f_m$ が現れたのは、実際の散乱はモノマーが単位となって起こるからである。 m 量体の構造の自己相似性により相関関数は

$$g_m(r) = \frac{1}{r^{d-D}} \tilde{g}\left(\frac{r}{R(m)}\right) \quad (4.153)$$

のように慣性半径 $R(m)$ でスケールした形で表せるはずである。 D はフラクタル次元、関数 $\tilde{g}(x)$ はスケーリングの関数である。 フーリエ成分をとると

$$I_m(q) = q^{-D} \tilde{I}(qR(m)) \quad (4.154)$$

となる。これを式 (4.151) に代入すると

$$I(q) = \sum_{m \geq 1} (mf_m) q^{-D} \tilde{I}(qR(m)) = \sum_{m \geq 1} m^{1-\tau} F(m/m^*) \tilde{I}(qR(m)) / q^D \quad (4.155)$$

となる。引数 $qR(m)$ は $qm^{1/D}$ とも考えられるので、ここで $m = m^*x$ と置換して和を x についての積分で近似すると

$$I(q) = h(qR_z)(m^*)^{2-\tau} / q^D = q^{-(3-\tau)D} h(qR_z) \quad (4.156)$$

となる。ここで関数 $h(z)$ は

$$h(z) \equiv \int_1^\infty x^{1-\tau} F(x) \tilde{I}(zx^{1/D}) \quad (4.157)$$

で定義される関数で、 $z \gg 1$ のとき $h(z) \simeq 1$ 、 $z \ll 1$ のとき $h(z) \simeq z^{(3-\tau)D}(1-x^2)$ のように振る舞う。このスケーリング形は別のスケーリング関数 $F(z)$ を用いて

$$I(q) = \langle m \rangle_w F(qR_z) \quad (4.158)$$

のように表すこともできる。とくに小角散乱の極限では

$$I(q \simeq 0) = R_z^{(3-\tau)D} = (m^*)^{3-\tau} \simeq \langle m \rangle_w \simeq (\Delta\alpha)^{-\gamma} \quad (4.159)$$

となり、ゲル化に伴って小角散乱が増大することが分かる。この現象は小角散乱の増強 (**enhanced low-angle stattering ELAS**) とよばれている。ゲル点直上では重量平均分子量と同一のべき乗則で発散することになる。

逆に $qR_z \gg 1$ をみたとすような大波数領域 (短波長領域) では

$$I(q) \simeq q^{-(3-\tau)D} \quad (4.160)$$

のような波数のべき乗則に従う。従って散乱強度の大きな q 領域でのデータを対数プロットしてその傾きから指数 D 、 τ の情報が得られることがわかる。表 4.1 には古典論とパーコレーション理論におけるスケーリング指数をまとめてある。

表 4.1 散乱指数

	d	D	τ	σ	$(3-\tau)D$
古典論 (FS)	任意	4	2.5	0.5	2.0
パーコレーションスケーリング	3	2.5	2.2	0.45	2.0

いずれの理論も $(3-\tau)D$ に対してはたまたま同一の値を与えるので、散乱関数の情報だけからでは残念ながらどちらの理論が実験をよりよく再現するか判定できない。