

レイリー比 R_θ が $R_\theta = KMc$ と書ける理由

光散乱の理論から出発しよう。入射光強度 I_0 と散乱光強度 I の間には次の関係がある。

$$I = \frac{16\pi^4 (\Delta\alpha)^2 \nu}{\lambda^4 r^2} I_0 \quad (\text{直線偏光の場合：入射光強度 } I_0 \text{ と散乱光強度 } I \text{ の比例関係})$$

レイリー比 R_θ の定義より

$$R_\theta = \frac{Ir^2}{I_0} = \frac{16\pi^4 (\Delta\alpha)^2 \nu}{\lambda^4} \quad (\text{この式を Rayleigh の式という})$$

ただし、 λ は波長、 $\Delta\alpha$ は過剰分極率、 ν は単位体積中の分子数である。

ここで電磁気学より

$$\Delta\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi\nu} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu} \right)_0$$

なので (ε : 溶液の光学的誘電率、 ε_0 : 溶媒の光学的誘電率)

$$\Delta\alpha = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu} \right)_0 = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_0 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0 \left(\frac{\partial c}{\partial \nu} \right)_0 = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_0 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0 \frac{M}{N_A}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \nu} \right)_0 = \frac{c}{\nu} = \frac{M}{N_A}$$

濃度を分子数で割ったものは、分子量を
アボガドロ数で割ったものに等しい

$\varepsilon = n^2$ (n : 屈折率) より、 $\partial \varepsilon = 2n \partial n$ なので、 $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \right)_0 = 2n_0$ となるから、

$$\Delta\alpha = \frac{1}{4\pi} 2n_0 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0 \frac{M}{N_A} = \frac{Mn_0}{2\pi N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0$$

ここで、 $\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0$ を比屈折率増分といい、溶媒と溶質の組み合わせで決まる固有の値である。

したがって、

$$R_\theta = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \frac{M^2 n_0^2}{4\pi^2 N_A^2} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_0^2 \frac{N_A c}{M} = K \cdot M \cdot c$$

$$\frac{c}{\nu} = \frac{M}{N_A} \text{ をつかって } \nu \text{ を消去している。}$$

ただし、

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (\partial n / \partial c)_0^2}{N_A \lambda^4}$$

である。

教科書 p. 114 では光源に “ 自然光 ” を用いた場合が書いてあり、その場合、

$$R_\theta = \frac{Ir^2}{I_0} \frac{1}{1 + \cos^2 \theta} \text{ となり、} K \text{ は上記の値の半分 (} K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (\partial n / \partial c)_0^2}{N_A \lambda^4} \text{) となる。}$$

Zimm プロットの補足説明

粒子散乱関数を考慮すると、

$$R_{\theta} = K \cdot M_w \cdot P(\theta) \cdot c$$

なので、濃度 $c=0$ の極限では、

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w \cdot P(\theta)}$$

散乱角 $\theta=0$ (粒子散乱関数 $P(\theta)=1$) では、濃度 c のべき級数になって、

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right) = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots$$

$$\left(\because \frac{\pi}{RT} = \frac{c}{M} + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots \text{より} \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\pi}{RT} \right) = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \text{だから} \right)$$

二式を組み合わせると、 $\frac{Kc}{R_{\theta}}$ が c と θ の二変数の関数として書ける。

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w \cdot P(\theta)} + 2A_2Q(\theta)c + \dots$$

ここで $Q(\theta)$ は θ のある関数である。

$\theta=0$ と $c=0$ の両極限において、

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{Kc}{R_{\theta}} \right)_{\theta=0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \\ \left(\frac{Kc}{R_{\theta}} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_w \cdot P(\theta)} \end{array} \right.$$

粒子散乱関数は要素 i と j の間の干渉効果の総和なので、

$$P(\theta) \propto \sum_{i,j=1}^N \exp(i \cdot r_{ij} \cdot k) \quad (\text{フーリエ変換})$$

k が小さいときには近似的に、

$$P(\theta) = 1 - \frac{1}{3}k^2 \langle S^2 \rangle + \dots$$

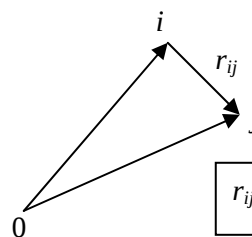
と書けて、

$$\frac{1}{P(\theta)} \approx 1 + \frac{1}{3}k^2 \langle S^2 \rangle$$

と近似できる。

したがって、

$$\left(\frac{Kc}{R_{\theta}} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_w} \left\{ 1 + \frac{1}{3}k^2 \langle S^2 \rangle \right\}$$



r_{ij} は i と j を結ぶベクトル

散乱ベクトル k とは、

$k = k_j - k_i$ で定義されるベクトル。

ただし、 k_j と k_i は波数ベクトルで

$$k_j \approx k_i = \frac{2\pi}{\lambda}$$

したがって、 k の大きさは、

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

