



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三成分系溶液の状態和
Author(s)	小野寺, 昌二; Onodera, Masaji
Citation	北海道大學工學部研究報告, 63, 115-133
Issue Date	1972-03-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41074">https://hdl.handle.net/2115/41074</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	63_115-134.pdf



# 三成分系溶液の状態和

小野寺昌二\*

(昭和46年8月30日受理)

## Configurational Partition Function of Ternary Solutions

Masaji ONODERA

### Abstract

It is shown that the asymptotic method established in the theory of binary regular solutions can be applied to ternary systems, with help of multinomial formula. As example the solution of three components each having simple structure and the polymer solution consisting from a solvent and two kinds of polymer molecules, are treated. The configurational partition function thus obtained provides excellent relations for the enthalpy of mixing, heat capacity and excess volume of mixing.

### 1. 緒言

溶液についての関心は、専ら二成分のみを含む二成分溶液に集中されているが、多くの問題は、三成分或はそれ以上の成分からなる複雑な混合物を含んでいる。

これまで二成分溶液を取扱う進んだ方法として、Kirkwoodの方法<sup>1)</sup>、Betheの方法<sup>2)</sup>及び準化学的方法<sup>3)</sup>があって、それらは第1次近似と呼ばれている。それらの中 Betheの方法と準化学的方法とは完全に等価であることが証明されている<sup>4)~6)</sup>。上にのべた方法はいずれも、二成分系をうまく取扱うことができるが、三成分系に応用することはできない。従って現在第0次近似のほかの三成分系の進んだ理論は開発されていない。

最近筆者は二成分系の漸近的方法<sup>7)</sup>を開発した。これは準化学的方法でつくられる combinatory formula を漸近的表現に変換し、和を積分に置き換えて、状態和を計算するのである。計算された結果は、Kirkwoodの方法で計算された自由エネルギーと、エネルギーの二次の項まで一致する。また高分子溶液に応用されると、これまでどんな理論でも説明できなかった実験結果<sup>8),9)</sup>をうまく再現することができる。更に二成分系と全く同様に、三成分系をも取扱うことができる。

### 2. 三成分系の配置エネルギー

三成分系を構成する分子は、すべて単純な構造をもつと仮定する。それらはランダムに格子点を占める。

$l$ 個の分子1よりなる系の純粋状態における相互作用エネルギーを  $-l\chi_1$  とすれば、平均として1-1対の相互作用エネルギーは、 $-2\chi_1/Z$  (ここで  $Z$  は結晶の配位数である) で与えられる。

\* 工業力学第2講座

同様に  $m$  個の分子 2 よりなる系の純粋状態における相互作用エネルギーを  $-m\lambda_2$  とすれば、2-2 対の平均の相互作用エネルギーは  $-2\lambda_2/Z$  である。同様に  $n$  個の分子 3 の相互作用エネルギーを  $-n\lambda_3$  とすれば、3-3 対の相互作用エネルギーは、 $-2\lambda_3/Z$  である。

純粋状態にある 1 個の分子 1 と 1 個の分子 2 を交換すると、1-1 対が  $Z$  個、2-2 対が  $Z$  個がこわされ、 $2Z$  個の 1-2 対が生ずる。その時交換に要する仕事を  $2W_{12}$  とすれば、1-2 対の相互作用エネルギー  $\phi_{12}$  は

$$\phi_{12} = \frac{1}{Z} (-\lambda_1 - \lambda_2 + W_{12})$$

で与えられる。同様の操作を、分子 2 の集合及び分子 3 の集合について行なうと 2-3 対の相互作用エネルギー  $\phi_{23}$  :

$$\phi_{23} = \frac{1}{Z} (-\lambda_2 - \lambda_3 + W_{23})$$

を得る。同様に 3-1 対の相互作用エネルギーは

$$\phi_{31} = \frac{1}{Z} (-\lambda_3 - \lambda_1 + W_{31})$$

で与えられる。

次に  $l$  個の分子 1,  $m$  個の分子 2 及び  $n$  個の分子 3 を混合したとき、 $ZX_{12}$  個の 1-2 対,  $ZX_{23}$  個の 2-3 対及び  $ZX_{31}$  個の 3-1 対ができたとすれば、1-1 対, 2-2 対及び 3-3 対の数は、それぞれ  $Z(l - X_{12} - X_{13})/2$ ,  $Z(m - X_{12} - X_{23})/2$ ,  $Z(n - X_{23} - X_{31})/2$  である。対の種類, 対の数及びそれに対応する相互作用エネルギー, 後節で必要となる体積を表-1 に示しておく。

表-1

対の種類	対の数	相互作用エネルギー	対当りの体積
1-1	$(l - X_{31} - X_{12}) Z/2$	$-2\lambda_1/Z$	$2v_1/Z$
1-2	$X_{12} Z/2$	$(-\lambda_1 - \lambda_2 + W_{12})/Z$	$2v_{12}/Z$
1-3	$X_{13} Z/2$	$(-\lambda_3 - \lambda_1 + W_{31})/Z$	$2v_{13}/Z$
2-2	$(m - X_{12} - X_{23}) Z/2$	$-2\lambda_2/Z$	$2v_2/Z$
2-3	$X_{23} Z/2$	$(-\lambda_2 - \lambda_3 + W_{23})/Z$	$2v_{23}/Z$
2-1	$X_{21} Z/2$	$(-\lambda_1 - \lambda_2 + W_{12})/Z$	$2v_{21}/Z$
3-3	$(n - X_{23} - X_{31}) Z/2$	$-2\lambda_3/Z$	$2v_3/Z$
3-1	$X_{31} Z/2$	$(-\lambda_3 - \lambda_1 + W_{31})/Z$	$2v_{31}/Z$
3-2	$X_{32} Z/2$	$(-\lambda_2 - \lambda_3 + W_{23})/Z$	$2v_{32}/Z$

但し  $X_{12} = X_{21}$ ,  $X_{13} = X_{31}$ ,  $X_{32} = X_{23}$

表-1 を参照すれば、考えている溶液の全体の配置エネルギー  $E$  は

$$E = -l\lambda_1 - m\lambda_2 - n\lambda_3 + X_{12}W_{12} + X_{23}W_{23} + X_{31}W_{31} \quad (1)$$

で与えられる。

### 3. 状態和

$l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31}$  が指定されたときの縮退の数を  $g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31})$  とすれば、状態和  $Q$  は

$$Q = \sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31}) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

で与えられる。

表-1によれば縮退の数は

$$g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31})$$

$$= \frac{h(l, m, n) \left\{ (l+m+n) \frac{Z}{2} \right\}!}{\left\{ (l-X_{31}-X_{11}) \frac{Z}{2} \right\}! \left\{ (m-X_{12}-X_{23}) \frac{Z}{2} \right\}! \left\{ (n-X_{23}-X_{31}) \frac{Z}{2} \right\}! \left\{ \left( X_{12} \frac{Z}{2} \right)! \left( X_{23} \frac{Z}{2} \right)! \left( X_{31} \frac{Z}{2} \right)! \right\}^2} \quad (3)$$

で与えられる。ここで  $\left( X_{12} \frac{Z}{2} \right)!$  のような項が現われるのは、1-2 対及び 2-1 対の配置の向きを区別でき、且つその数が同数あると仮定しているからである。 $h(l, m, n)$  は、次の条件を満足するよ  
うに決定される定数である。

$$\sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31}) = \frac{(l+m+n)!}{l! m! n!}. \quad (4)$$

(4) は確率の考えから課せられる要請である。公式:  $(\alpha N)! = \alpha^{\alpha N} (N!)^{\alpha}$  を用いれば、(3) から

$$g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31}) = h(l, m, n) \cdot \left[ \frac{(l+m+n)!}{(l-X_{31}-X_{12})! (m-X_{12}-X_{23})! (n-X_{23}-X_{31})! (X_{12}! X_{23}! X_{31}!)^2} \right]^{2/2} \quad (5)$$

を得る。この大きな括弧の内部の漸近的表現を求めることがこれからの目的である。

#### 4. 平均値及び分散

(5) の括弧内の漸近的表現を得るために (14) で定義される或る定数  $C$  (その明確な値を知る必要はない) をもつ

$$\sum_{\{X_{ij}\}} \tau \omega'(X_{ij}) = \sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} \frac{C l! m! n!}{(l-X_{12}-X_{31})! (m-X_{12}-X_{23})! (n-X_{23}-X_{31})! (X_{12}! X_{23}! X_{31}!)^2} \quad (6)$$

の和を求めることから始める。そのために次の多項展開を利用する:

$$(x+y+z)^l = \sum_{X_{31}, X_{12}} \binom{l}{l-X_{31}-X_{12}} \binom{X_{31}+X_{12}}{X_{31}} x^{l-X_{31}-X_{12}} y^{X_{31}} z^{X_{12}}, \quad (7)$$

$$(x+y+z)^m = \sum_{X'_{12}, X_{23}} \binom{m}{m-X'_{12}-X_{23}} \binom{X'_{12}+X_{23}}{X'_{12}} x^{m-X'_{12}-X_{23}} y^{X'_{12}} z^{X_{23}}, \quad (8)$$

$$(x+y+z)^n = \sum_{X'_{23}, X'_{31}} \binom{n}{n-X'_{23}-X'_{31}} \binom{X'_{23}+X'_{31}}{X'_{23}} x^{n-X'_{23}-X'_{31}} y^{X'_{23}} z^{X'_{31}}. \quad (9)$$

(7), (8), (9) を辺々相乗じ、 $x^l y^m z^n$  の項を拾い出す。その条件は

$$X_{31} + X_{12} = X'_{12} + X'_{31}, \quad X'_{12} + X_{23} = X_{12} + X'_{23}, \quad X'_{23} + X'_{31} = X_{31} + X_{23}$$

であるが、これらは相互に独立でないので、結局

$$X'_{31} - X_{31} = X_{23} - X'_{23} = X_{12} - X'_{12} \quad (10)$$

である。(10) の各項を  $k$  とおき、

$$X'_{31} = X_{31} + k, \quad X'_{12} = X_{12} - k, \quad X'_{23} = X_{23} - k \quad (11)$$

を得る。 $k$  は正或は負の整数であるが、(11) を (8), (9) に代入した時いずれの冪も負ならしめないことが必要である。 $k$  の実際の役割は、 $X'_{12}$ ,  $X'_{23}$ ,  $X'_{31}$  の変動領域を制限することである。

(7), (8), (9) を辺々相乗じ、(11) を代入すれば、右辺から  $x^l y^m z^n$  の係数として

$$\sum_{k, X_{12}, X_{23}, X_{31}} \binom{l}{l-X_{31}-X_{12}} \binom{X_{31}+X_{12}}{X_{31}} \binom{m}{m-X_{12}+k-X_{23}} \binom{X_{12}-k+X_{23}}{X_{12}-k} \cdot \binom{n}{n-X_{23}-X_{31}} \binom{X_{23}+X_{31}}{X_{23}-k} \equiv \sum_{k, X_{12}, X_{23}, X_{31}} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k) \quad (12)$$

を得る。これは左辺  $(x+y+z)^{l+m+n}$  の展開における  $x^l y^m z^n$  の係数に等しい筈であるから

$$\frac{(l+m+n)!}{l!m!n!} = \sum_{k, X_{12}, X_{23}, X_{31}} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k) \quad (13)$$

を得る。

(13) から  $\sum_{\{X_{ij}\}} \omega'(X_{ij})$  を導き出すことを試みる。 $\sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, 0)$  は、 $k=0$  のときの  $x^l y^m z^n$  の係数であり、それは  $x^l y^m z^n$  の項のすべてではなく、一部を拾い出したものであるから明らかに

$$\sum_{k, X_{12}, X_{23}, X_{31}} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k) = C \sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, 0) \quad (14)$$

が成立つ。(6)を定義するとき、この定数  $C$  を用いれば、(14)の右辺は、(6)の和  $\sum_{\{X_{ij}\}} \omega'(X_{ij})$  そのものであるから、(13)から

$$\sum_{\{X_{ij}\}} \omega'(X_{ij}) = \frac{(l+m+n)!}{l!m!n!} \quad (13a)$$

を得る。

(14)は、 $k$  について和を実行できることを意味している。若し  $X_{12}$  と  $k$  とが互に無関係であるならば、(14)により

$$\sum_{k, X_{12}, X_{23}, X_{31}} X_{12} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k) = C \sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} X_{12} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, 0) \quad (14a)$$

と書いてよい。(14a)を(14)で相除せば、

$$\frac{\sum_{k, X_{12}, X_{23}, X_{31}} X_{12} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k)}{\sum_{k, X_{12}, X_{23}, X_{31}} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k)} = \frac{C \sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} X_{12} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, 0)}{C \sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, 0)} \quad (14b)$$

を得る。(14b)は、(11)のような変換をうけない量の平均は  $f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k)$  で平均しても、 $C f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, 0) \equiv \omega'(X_{ij})$  で平均しても同じになることを示している。実際にあとでわかる通り、 $X_{12}$ ,  $X_{23}$ ,  $X_{31}$  の平均値及び分散を計算して見ると、 $k$  によらない。

$f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k)$  による平均を横棒で示す。まず  $X_{12}$  の平均値を求めよう。そのために(7), (8), (9)及び(13)を使用する。

(7)を  $y$  で微分し、(8), (9)を辺々相乗じ、(13)で辺々相除し、条件(11)を用いれば、右辺から  $x^l y^{m-1} z^n$  の係数として  $\bar{X}_{12}$  を得る。それは、その時得られる左辺：

$$\frac{l(x+y+z)^{l+m+n-1}}{(l+m+n)!} \frac{1}{l!m!n!}$$

の展開に於ける  $x^l y^{m-1} z^n$  の係数に等しい筈であるから

$$\bar{X}_{12} = \frac{lm}{l+m+n} \quad (15)$$

を得る。同様に

$$\bar{X}_{23} = \frac{mn}{l+m+n}, \quad (16)$$

$$\bar{X}_{31} = \frac{nl}{l+m+n} \quad (17)$$

を得る。

次に分散をもとめよう。(7)を  $y$  で二回微分し、それに(8), (9)を辺々相乗じ、(13)で辺々相除し、条件(11)を用いれば、右辺から  $x^l y^{m-2} z^n$  の係数として、 $\overline{X_{12}(X_{12}-1)}$  が得られ、それは左辺の展開に於ける  $x^l y^{m-2} z^n$  の係数に等しい筈であるから

$$\bar{X}_{12}^2 - \bar{X}_{12} = \frac{l(l-1)m(m-1)}{(l+m+n)(l+m+n-1)}$$

を得る。これに(15)を代入すれば分散  $\sigma_{12}^2$  を得る：

$$\sigma_{12}^2 = \bar{X}_{12}^2 - \bar{X}_{12}^2 = \frac{lm}{l+m+n} \cdot \frac{lm+n(l+m+n)}{(l+m+n)(l+m+n-1)}. \quad (18)$$

同様に

$$\sigma_{23}^2 = \frac{mn}{l+m+n} \cdot \frac{mn+l(l+m+n)}{(l+m+n)(l+m+n-1)}, \quad (19)$$

$$\sigma_{31}^2 = \frac{nl}{l+m+n} \cdot \frac{nl+m(l+m+n)}{(l+m+n)(l+m+n-1)}. \quad (20)$$

(15)~(20)は、(14 b)により  $w(X_{ij})$  の平均値及び分散である。

$f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k)$  の性質を更に詳しく知るために、 $X'_{12}$  の平均値を求めよう。そのために(8)を  $x$  で微分し、それに(7)及び(9)を辺々相乗じ、(13)で相除し、条件(11)を用う。そのとき右辺から  $x^{l-1} y^m z^n$  の係数として  $\bar{X}'_{12}$  が得られる。これは、その時の左辺：

$$\frac{m(x+y+z)^{l+m+n-1}}{\frac{(l+m+n)!}{l!m!n!}}$$

の展開に於ける  $x^{l-1} y^m z^n$  の係数に等しいから

$$\bar{X}'_{12} \equiv \overline{X_{12} - k} = \frac{lm}{l+m+n} \quad (21)$$

を得る。(15)と比較して

$$\bar{k} = 0 \quad (22)$$

を得る。

次に  $\overline{X_{12} X'_{12}}$  を求めよう。(7)を  $y$  で微分し、(8)を  $x$  で微分し、それらと(9)を辺々相乗じ、(13)で相除し、条件(11)を用うると  $x^{l-1} y^{m-1} z^n$  の係数として  $\overline{X_{12} X'_{12}}$  を得る。それは、その時得られる左辺：

$$\frac{lm(x+y+z)^{l+m+n-2}}{\frac{(l+m+n)!}{l!m!n!}}$$

の展開に於ける  $x^{l-1} y^{m-1} z^n$  の係数に等しいから

$$\overline{X_{12} X'_{12}} \equiv \overline{X_{12}^2} - \overline{X_{12}} \bar{k} = \frac{l^2 m^2}{(l+m+n)(l+m+n-1)} \quad (23)$$

を得る。(18)を使用すれば、(23)から

$$\overline{X_{12} k} = \frac{lmn}{(l+m+n)(l+m+n-1)} \quad (24)$$

を得る。

さらに (8) を  $x$  で二回微分し、同様の方法を繰返せば、

$$\overline{X_{12}^2} = \frac{ml(m-1)(l-1)}{(l+m+n)(l+m+n-1)} \quad (25)$$

を得る。(25) に (11) を代入し、(24) を使用すれば、

$$\overline{k^2} = \frac{2lmn}{(l+m+n)(l+m+n-1)} \quad (26)$$

を得る。(22) を参照すれば、(26) は同時に  $k$  の分散である。 $k$  の平均値及び分散からわかる通り、 $k$  についての  $f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k)$  の値は、 $k=0$  のまわりに gauss 型のひろがりをもって分布している。従って (14) は、 $k$  についての分布  $f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, k)$  を、 $k=0$  の値  $f(X_{12}, X_{23}, X_{31}, 0)$  と定数  $C$  を二辺とする正方形の分布で近似したものとみなすことができる。

$\omega'(X_{ij})$  による平均値を求める別の方法を示そう。(6) の対数を取り、それぞれ  $X_{12}, X_{23}, X_{31}$  で微分し zero とおけば

$$\begin{aligned} (l - X_{31} - X_{12})(m - X_{12} - X_{23}) &= X_{12}^2, \\ (m - X_{12} - X_{23})(n - X_{23} - X_{31}) &= X_{23}^2, \\ (n - X_{23} - X_{31})(l - X_{12} - X_{31}) &= X_{31}^2 \end{aligned}$$

を得る。この連立方程式を、 $X_{12}, X_{23}, X_{31}$  について解けば、

$$X_{12} = \frac{lm}{l+m+n}, \quad (15')$$

$$X_{23} = \frac{mn}{l+m+n}, \quad (16')$$

$$X_{31} = \frac{ln}{l+m+n} \quad (17')$$

を得る。これらの値は  $\omega'(X_{ij})$  を最大ならしめる値であるから、それぞれ平均値と考えてよい。これらは (3) を最大ならしめる値でもある。

## 5. 漸近的表現

平均値及び分散を用い、 $\omega'(X_{ij})$  の漸近的表現を求める代りに、(13 a) を変形した

$$\omega(X_{12}, X_{23}, X_{31}) = \frac{l!m!n!}{(l+m+n)!} \omega'(X_{ij}) \quad (27)$$

の漸近的表現を求めよう。そのために次のような変換を行なう。

$$t_1 = \frac{X_{12} - \bar{X}_{12}}{\sigma_{12}}, \quad \text{即ち } X_{12} = \bar{X}_{12} + \sigma_{12} t_1, \quad (28)$$

$$t_2 = \frac{X_{23} - \bar{X}_{23}}{\sigma_{23}}, \quad \text{即ち } X_{23} = \bar{X}_{23} + \sigma_{23} t_2, \quad (29)$$

$$t_3 = \frac{X_{31} - \bar{X}_{31}}{\sigma_{31}}, \quad \text{即ち } X_{31} = \bar{X}_{31} + \sigma_{31} t_3. \quad (30)$$

$$R = l+m+n, \quad S = l+m+n-1 \quad (31)$$

とおき、(15)~(20) を用いれば、(28), (29), (30) は

$$X_{12} = \frac{lm}{R} (1 + \beta_1 t_1), \quad (28')$$

$$X_{23} = \frac{mn}{R} (1 + \beta_2 t_2), \quad (29')$$

$$X_{31} = \frac{nl}{R} (1 + \beta_3 t_3) \quad (30')$$

となる。但し

$$\beta_1 = \frac{\left(1 + \frac{n}{lm} R\right)^{\frac{1}{2}}}{S^{\frac{1}{2}}}, \quad \beta_2 = \frac{\left(1 + \frac{l}{mn} R\right)^{\frac{1}{2}}}{S^{\frac{1}{2}}}, \quad \beta_3 = \frac{\left(1 + \frac{m}{nl} R\right)^{\frac{1}{2}}}{S^{\frac{1}{2}}}. \quad (32)$$

また

$$l - X_{31} - X_{12} = \frac{l^2}{R} \left\{ 1 - \left( \frac{m}{l} \beta_1 t_1 + \frac{n}{l} \beta_3 t_3 \right) \right\}, \quad (33)$$

$$m - X_{12} - X_{23} = \frac{m^2}{R} \left\{ 1 - \left( \frac{n}{m} \beta_2 t_2 + \frac{l}{m} \beta_1 t_1 \right) \right\}, \quad (34)$$

$$n - X_{31} - X_{23} = \frac{n^2}{R} \left\{ 1 - \left( \frac{l}{n} \beta_3 t_3 + \frac{m}{n} \beta_2 t_2 \right) \right\}. \quad (35)$$

(28')~(30') 及び (33)~(35) は、これから  $\omega(X_{12}, X_{23}, X_{31})$  の対数を計算するとき使用される。さて (27) の両辺の対数を取り、Stirling の公式を用いれば、

$$\begin{aligned} & -\log \omega(X_{12}, X_{23}, X_{31}) \\ &= -\log C + (l+m+n) \log (l+m+n) - (l+m+n) \\ & \quad + \left( l - X_{21} - X_{12} + \frac{1}{2} \right) \log (l - X_{31} - X_{21}) - (l - X_{31} - X_{12}) + \frac{1}{2} \log 2\pi \\ & \quad + \left( m - X_{12} - X_{23} + \frac{1}{2} \right) \log (m - X_{12} - X_{23}) - (m - X_{12} - X_{23}) + \frac{1}{2} \log 2\pi \\ & \quad + \left( n - X_{23} - X_{31} + \frac{1}{2} \right) \log (n - X_{23} - X_{31}) - (n - X_{23} - X_{31}) + \frac{1}{2} \log 2\pi \\ & \quad + 2 \left( X_{12} + \frac{1}{2} \right) \log X_{12} - 2X_{12} + \log 2\pi \\ & \quad + 2 \left( X_{23} + \frac{1}{2} \right) \log X_{23} - 2X_{23} + \log 2\pi \\ & \quad + 2 \left( X_{31} + \frac{1}{2} \right) \log X_{31} - 2X_{31} + \log 2\pi \\ & \quad - 2 \left( l + \frac{1}{2} \right) \log l + 2l - \log 2\pi \\ & \quad - 2 \left( m + \frac{1}{2} \right) \log m + 2m - \log 2\pi \\ & \quad - 2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \log n + 2n - \log 2\pi. \end{aligned}$$

ここで  $(l+m+n)!$  に対してのみ荒い近似を用いてある。簡単にすれば順次に

$$\begin{aligned} & -\log \omega(X_{12}, X_{23}, X_{31}) \\ &= -\log C + \frac{3}{2} \log 2\pi + (l+m+n) \log (l+m+n) \\ & \quad - 2 \left( l + \frac{1}{2} \right) \log l - 2 \left( m + \frac{1}{2} \right) \log m - 2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \log n \\ & \quad + \left( l - X_{31} - X_{12} + \frac{1}{2} \right) \log (l - X_{31} - X_{12}) \\ & \quad + \left( m - X_{12} - X_{23} + \frac{1}{2} \right) \log (m - X_{12} - X_{23}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(n - X_{23} - X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log(n - X_{23} - X_{31}) \\
& + 2 \left(X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log X_{12} \\
& + 2 \left(X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log X_{23} \\
& + 2 \left(X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log X_{31} \\
= & -\log C + \frac{3}{2} \log 2\pi + (l+m+n) \log(l+m+n) \\
& - 2 \left(l + \frac{1}{2}\right) \log l - 2 \left(m + \frac{1}{2}\right) \log m - 2 \left(n + \frac{1}{2}\right) \log n \\
& + \left(l - X_{31} - X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(l - X_{31} - X_{12})}{l^2} \right\} + \left(l - X_{31} - X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log l^2 \\
& + \left(m - X_{12} - X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(m - X_{12} - X_{23})}{m^2} \right\} + \left(m - X_{12} - X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log m^2 \\
& + \left(n - X_{23} - X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(n - X_{23} - X_{31})}{n^2} \right\} + \left(n - X_{23} - X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log n^2 \\
& + 2 \left(X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log \left(\frac{X_{12}}{ml}\right) + 2 \left(X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log(ml) \\
& + 2 \left(X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log \left(\frac{X_{23}}{mn}\right) + 2 \left(X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log(mn) \\
& + 2 \left(X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log \left(\frac{X_{31}}{ln}\right) + 2 \left(X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log(nl) \\
= & -\log C \\
& + \frac{3}{2} \log 2\pi + (l+m+n) \log(l+m+n) + \log(l^2 m^2 n^2) \\
& + \left(l - X_{31} - X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(l - X_{31} - X_{12})(l+m+n)}{l^2} \right\} - \left(l - X_{31} - X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log(l+m+n) \\
& + \left(m - X_{12} - X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(m - X_{12} - X_{23})(l+m+n)}{m^2} \right\} - \left(m - X_{12} - X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log(l+m+n) \\
& + \left(n - X_{23} - X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(n - X_{23} - X_{31})(l+m+n)}{n^2} \right\} - \left(n - X_{23} - X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log(l+m+n) \\
& + 2 \left(X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{X_{12}(l+m+n)}{ml} \right\} - 2 \left(X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log(l+m+n) \\
& + 2 \left(X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{X_{23}(l+m+n)}{mn} \right\} - 2 \left(X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log(l+m+n) \\
& + 2 \left(X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{X_{31}(l+m+n)}{nl} \right\} - 2 \left(X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log(l+m+n) \\
= & -\log C \\
& + \frac{3}{2} \log 2\pi + \log(l^2 m^2 n^2) - \frac{9}{2} \log(l+m+n) \\
& + \left(l - X_{31} - X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(l - X_{31} - X_{12})(l+m+n)}{l^2} \right\} \\
& + \left(m - X_{12} - X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(m - X_{12} - X_{23})(l+m+n)}{m^2} \right\} \\
& + \left(n - X_{23} - X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{(n - X_{23} - X_{31})(l+m+n)}{n^2} \right\} \\
& + 2 \left(X_{12} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{X_{12}(l+m+n)}{lm} \right\} \\
& + 2 \left(X_{23} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{X_{23}(l+m+n)}{mn} \right\}
\end{aligned}$$

$$+2\left(X_{31} + \frac{1}{2}\right) \log \left\{ \frac{X_{31}(l+m+n)}{ln} \right\}.$$

(28')~(30') 及び (33)~(35) を代入し, 公式:

$$\log(1+u) = u - \frac{u^2}{2} + \dots$$

を用いれば

$$\begin{aligned} & -\log \omega(X_{12}, X_{23}, X_{31}) \\ &= -\log C + \frac{3}{2} \log 2\pi + \log(l^2 m^2 n^2) - \frac{9}{2} \log(l+m+n) \\ &+ \left[ \frac{l^2}{R} \left\{ 1 - \left( \frac{m}{l} \beta_1 t_1 + \frac{n}{l} \beta_3 t_3 \right) \right\} + \frac{1}{2} \right] \left[ - \left( \frac{m}{l} \beta_1 t_1 + \frac{n}{l} \beta_3 t_3 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{m}{l} \beta_1 t_1 + \frac{n}{l} \beta_3 t_3 \right)^2 \right] \\ &+ \left[ \frac{m^2}{R} \left\{ 1 - \left( \frac{n}{m} \beta_2 t_2 + \frac{l}{m} \beta_1 t_1 \right) \right\} + \frac{1}{2} \right] \left[ - \left( \frac{n}{m} \beta_2 t_2 + \frac{l}{m} \beta_1 t_1 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{n}{m} \beta_2 t_2 + \frac{l}{m} \beta_1 t_1 \right)^2 \right] \\ &+ \left[ \frac{n^2}{R} \left\{ 1 - \left( \frac{l}{n} \beta_3 t_3 + \frac{m}{n} \beta_2 t_2 \right) \right\} + \frac{1}{2} \right] \left[ - \left( \frac{l}{n} \beta_3 t_3 + \frac{m}{n} \beta_2 t_2 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{l}{n} \beta_3 t_3 + \frac{m}{n} \beta_2 t_2 \right)^2 \right] \\ &+ 2 \left\{ \frac{lm}{R} (1 + \beta_1 t_1) + \frac{1}{2} \right\} \left( t_1 \beta_1 - \frac{1}{2} \beta_1^2 t_1^2 \right) \\ &+ 2 \left\{ \frac{mn}{R} (1 + \beta_2 t_2) + \frac{1}{2} \right\} \left( t_2 \beta_2 - \frac{1}{2} t_2^2 \beta_2^2 \right) \\ &+ 2 \left\{ \frac{nl}{R} (1 + \beta_3 t_3) + \frac{1}{2} \right\} \left( t_3 \beta_3 - \frac{1}{2} t_3^2 \beta_3^2 \right). \end{aligned}$$

$l, m, n \rightarrow \infty$  のとき,  $t_1, t_2, t_3$  は有限にとどまる。それ故に

$$\begin{aligned} & -\lim_{l, m, n \rightarrow \infty} \log \omega(X_{12}, X_{23}, X_{31}) = \log \left[ C^{-1} \left\{ (2\pi)^{\frac{3}{2}} \frac{l^2 m^2 n^2}{(l+m+n)^{\frac{9}{2}}} \right\} \right] \\ &+ \frac{t_1^2}{2} + \frac{t_2^2}{2} + \frac{t_3^2}{2} + \frac{1}{2} t_1 t_3 + \frac{1}{2} t_1 t_2 + \frac{1}{2} t_2 t_3 \end{aligned}$$

を得る。即ち

$$\omega(X_{12}, X_{23}, X_{31}) = C \left\{ \frac{(l+m+n)^{\frac{9}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} l^2 m^2 n^2} \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} (t_1^2 + t_2^2 + t_3^2 + t_1 t_3 + t_1 t_2 + t_2 t_3) \right\}. \quad (36)$$

変数  $X_{12}, X_{23}, X_{31}$  で書き直せば,

$$\omega(X_{12}, X_{23}, X_{31}) = C \frac{(l+m+n)^{\frac{9}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} l^2 m^2 n^2} \exp(-\Phi). \quad (37)$$

但し

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{(X_{12} - \bar{X}_{12})^2}{\sigma_{12}^2} + \frac{(X_{23} - \bar{X}_{23})^2}{\sigma_{23}^2} + \frac{(X_{31} - \bar{X}_{31})^2}{\sigma_{31}^2} + \frac{X_{12} - \bar{X}_{12}}{\sigma_{12}} \cdot \frac{X_{31} - \bar{X}_{31}}{\sigma_{31}} \right. \\ &+ \left. \frac{X_{12} - \bar{X}_{12}}{\sigma_{12}} \cdot \frac{X_{23} - \bar{X}_{23}}{\sigma_{23}} + \frac{X_{23} - \bar{X}_{23}}{\sigma_{23}} \cdot \frac{X_{31} - \bar{X}_{31}}{\sigma_{31}} \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

(37) は (27) の漸近的表現である。(6) によれば, (5) が (37) で書きかえられることがわかる。 $h(l, m, n)$  は (4) を満足するように決定される定数であることを思い出し,

$$g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31}) = \frac{(l+m+n)!}{l! m! n!} C_0 \exp \left( -\frac{z}{2} \Phi \right) \quad (39)$$

を得る。但し

$$C_0^{-1} = \left( \frac{4}{z} \pi \right)^{\frac{3}{2}} \sigma_{12} \sigma_{23} \sigma_{31} \frac{1}{\alpha \beta},$$

$$\alpha = \left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\beta = \left\{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

(39) を用いれば, 状態和(2)は積分:

$$Q = \iiint_{-\infty}^{\infty} g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31}) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dX_{12} dX_{23} dX_{31} \quad (40)$$

で与えられる。(40)は

$$\begin{aligned} X_{12} - \bar{X}_{12} &= x_1 \\ X_{23} - \bar{X}_{23} &= x_2 \\ X_{31} - \bar{X}_{31} &= x_3 \end{aligned}$$

とおき, 容易に積分することができる。その結果

$$\begin{aligned} Q = \frac{(l+m+n)!}{l!m!n!} \exp\left\{-\bar{X}_{12} \frac{W_{12}}{kT} - \bar{X}_{23} \frac{W_{23}}{kT} - \bar{X}_{31} \frac{W_{31}}{kT} + \frac{\sigma_{12}^2 W_{12}^2}{z\beta^2 k^2 T^2} \right. \\ \left. + \frac{\sigma_{23}^2 W_{23}^2}{z\beta^2 k^2 T^2} + \frac{\sigma_{31}^2 W_{31}^2}{z\beta^2 k^2 T^2} - \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \sigma_{12} \sigma_{23} \frac{W_{12}}{kT} \frac{W_{23}}{kT} \right. \\ \left. - \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \sigma_{23} \sigma_{31} \frac{W_{23}}{kT} \frac{W_{31}}{kT} - \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \sigma_{31} \sigma_{12} \frac{W_{31}}{kT} \frac{W_{12}}{kT}\right\} \quad (41) \end{aligned}$$

を得る。ここで純粋状態のエネルギーがはぶかれている。また  $A$  は

$$A = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

で定義される。

以上の取り扱いを高分子溶液に応用することは容易である。

## 6. 三成分高分子溶液

$N_1$  個の分子 1,  $N_2$  個の高分子 2 (1 個の高分子 2 は  $n_2$  個のセグメントをもち, そのセグメントをセグメント 2 と名づける。) 及び  $N_3$  個の高分子 3 (1 個の高分子 3 は  $n_3$  個のセグメントをもち, そのセグメントはセグメント 3 という) から成る高分子溶液を考える。通常のように, 一つの格子点を占める分子 1, セグメント 2 及びセグメント 3 は殆んど同じ大きさをもつと仮定する。格子点の総数  $N$  は

$$N = N_1 + n_2 N_2 + n_3 N_3$$

である。分子 1, 高分子 2 及び高分子 3 が, それぞれ  $z$ ,  $q_2 z$  及び  $q_3 z$  の最隣接格子点をもつとすれば, 高分子の化合結合をのぞいた他のすべての対の総数は

$$(zN_1 + zq_2 N_2 + zq_3 N_3)/2$$

で与えられる。この対の総数に, 高分子の化学結合による対の数を加えれば, 溶液の中の全体の対の数に等しくなるはずであるから,

$$N \frac{z}{2} = (N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3) \frac{z}{2} + (n_2 - 1) N_2 + (n_3 - 1) N_3$$

を得る。書きかえれば

$$N_2 \left\{ (n_2 - 1) - \frac{z}{2} (n_2 - q_2) \right\} + N_3 \left\{ (n_3 - 1) - \frac{z}{2} (n_3 - q_3) \right\} = 0 \quad (43)$$

となる。若し高分子 2 及び高分子 3 が任意の割合で混合するとすれば、(43) から

$$(n_2 - 1) - (n_2 - q_2) \frac{z}{2} = 0,$$

$$(n_3 - 1) - (n_3 - q_3) \frac{z}{2} = 0$$

を得る。また若し  $p$  個の高分子 2 と 1 個の高分子 3 が同数の格子点を占めるとすれば、1 個の高分子 3 に対応する、 $p$  個の高分子 2 の特別の配置において

$$pzq_2 - 2(p - 1) = zq_3 \quad (44)$$

が成り立つ。

さて  $N_1$  個の分子 1 の集合、 $N_2$  個の高分子 2 の集合及び  $N_3$  個の高分子 3 の集合の相互作用エネルギーを、それぞれ  $-N_1\lambda_1$ 、 $-N_2\lambda_2$ 、 $-N_3\lambda_3$  とする。分子 1 及び高分子 2 の純粋な状態における内部の高分子 2 と、それに対応して相互に隣接している  $n_2$  個の分子 1 とを交換するとき、その交換のために必要な仕事を  $2W_{12}$  とする。この交換の過程に於いて、それぞれ  $zq_2$  個のセグメント 2-セグメント 2 対及び分子 1-分子 1 対が破壊され、新たに  $2zq_2$  個のセグメント 2-分子 1 対が作られる。分子 1-分子 1 対及びセグメント 2-セグメント 2 対の平均の相互作用エネルギーは、それぞれ  $-2\lambda_1/z$  及び  $-2\lambda_2/zq_2$  であるから、セグメント 2-分子 1 対の平均の相互作用エネルギーは

$$\phi_{12} = -\lambda_1/z - \lambda_2/zq_2 + W_{12}/zq_2$$

で与えられる。同様に純粋状態にある高分子 3 と、それに対応して相互に隣接している  $n_3$  個の分子 1 とを交換するとき、分子 1-セグメント 3 対の平均の相互作用エネルギーは

$$\phi_{31} = -\lambda_1/z - \lambda_3/zq_3 + W_{31}/zq_3$$

である。高分子 3 と、それに対応して相互に隣接している  $p$  個の高分子 2 とを交換するとき、(37) により  $zq_3$  のセグメント 2-セグメント 2 対及びセグメント 3-セグメント 3 対がこわれ、 $2zq_3$  個のセグメント 2-セグメント 3 対が生ずるから、

$$\phi_{23} = -\lambda_2/zq_2 - \lambda_3/zq_3 + W_{23}/zq_3$$

を得る。

考えている溶液に於いて分子 1-セグメント 2 対、セグメント 2-セグメント 3 対及びセグメント 3-分子 1 対がそれぞれ  $X_{12}z$ 、 $X_{23}z$  及び  $X_{31}z$  でできているとする。そのとき分子 1-分子 1 対の数は、 $(N_1 - X_{31} - X_{12})z/2$ 、セグメント 2-セグメント 2 対の数は  $(N_2q_2 - X_{12} - X_{23})z/2$ 、セグメント 3-セグメント 3 対の数は、 $(N_3q_3 - X_{23} - X_{31})z/2$  である。

対の種類、それら対の数及び相互作用エネルギーが知られたから、全体の相互作用エネルギー  $E_p$  は、

$$E_p = -N_1\lambda_1 - N_2\lambda_2 - N_3\lambda_3 + X_{12}W_{12}/q_2 + X_{23}W_{23}/q_3 + X_{31}W_{31}/q_3 \quad (45)$$

で与えられる。(45) と (1) を比較すれば

$$W_{12} \longrightarrow W_{12}/q_2$$

$$W_{23} \longrightarrow W_{23}/q_3$$

$$W_{31} \longrightarrow W_{31}/q_3$$

の対応があることがわかる。一方(3)に対応する式は

$$g(N_1, N_2, N_3, X_{12}, X_{23}, X_{31}) = \frac{h(N_1, N_2, N_3) \left\{ (N_1 + N_2 q_2 + N_3 q_3) \frac{z}{2} \right\}!}{\left\{ (N_1 - X_{31} - X_{12}) \frac{z}{2} \right\}! \left\{ (N_2 q_2 - X_{12} - X_{23}) \frac{z}{2} \right\}! \left\{ (N_3 q_3 - X_{23} - X_{31}) \frac{z}{2} \right\}!} \cdot \frac{1}{\left\{ \left( X_{12} \frac{z}{2} \right)! \left( X_{23} \frac{z}{2} \right)! \left( X_{31} \frac{z}{2} \right)! \right\}^2} \quad (46)$$

である。(4)に対応するものは

$$\sum_{X_{12}, X_{23}, X_{31}} g(N_1, N_2, N_3, X_{12}, X_{23}, X_{31}) \equiv W(N_1, N_2, N_3) = \left\{ z(z-1)^{(n_2-2)} \right\}^{N_2} \left\{ z(z-1)^{(n_3-2)} \right\}^{N_3} \frac{(N_1 + n_2 N_2 + n_3 N_3)!}{N_1! N_2! N_3!} \cdot \left[ \frac{(N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3)!}{(N_1 + n_2 N_2 + n_3 N_3)!} \right]^{\frac{z}{2}} \quad (47)$$

である。(47)の導出<sup>10)</sup>は、Appendix Aで行なう。

(3)と(46)の対応から、平均値は

$$\bar{X}_{12} = \frac{N_1 q_2 N_2}{N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3}, \quad (48)$$

$$\bar{X}_{23} = \frac{q_2 N_2 q_3 N_3}{N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3}, \quad (49)$$

$$\bar{X}_{31} = \frac{q_3 N_3 N_1}{N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3}. \quad (50)$$

分散は

$$\sigma_{12}^2 = \left( \frac{N_1 q_2 N_2}{N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3} \right)^2 \cdot \frac{1 + \frac{q_3 N_3}{N_1 q_2 N_2} (N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3)}{(N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3 - 1)}, \quad (51)$$

$$\sigma_{23}^2 = \left( \frac{q_2 N_2 q_3 N_3}{N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3} \right)^2 \cdot \frac{1 + \frac{N_1}{q_2 N_2 q_3 N_3} (N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3)}{(N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3 - 1)}, \quad (52)$$

$$\sigma_{31}^2 = \left( \frac{q_3 N_3 N_1}{N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3} \right)^2 \cdot \frac{1 + \frac{q_2 N_2}{q_3 N_3 N_1} (N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3)}{(N_1 + q_2 N_2 + q_3 N_3 - 1)}, \quad (53)$$

となる。

(48)~(53)と(15)~(20)とを比較すれば

$$\begin{aligned} l &\longrightarrow N_1 \\ m &\longrightarrow N_2 q_2 \\ n &\longrightarrow N_3 q_3 \end{aligned}$$

の対応があることがわかる。それ故状態和  $Q_p$  は、次式で与えられる。

$$Q_p = W(N_1, N_2, N_3) \exp \left\{ -\bar{X}_{12} \frac{W_{12}}{q_2 k T} - \bar{X}_{23} \frac{W_{23}}{q_3 k T} - \bar{X}_{31} \frac{W_{31}}{q_3 k T} + \frac{\sigma_{12}^2 W_{12}^2}{z \beta^2 q_2^2 k^2 T^2} \right. \\ \left. + 1 \frac{\sigma_{23}^2 W_{23}^2}{z \beta^2 q_3^2 k^2 T^2} + \frac{\sigma_{31}^2 W_{31}^2}{z \beta^2 q_3^2 k^2 T^2} - \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \sigma_{12} \sigma_{23} \frac{W_{12}}{q_2 k T} \cdot \frac{W_{23}}{q_3 k T} \right. \\ \left. - \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \sigma_{23} \sigma_{31} \frac{W_{31}}{q_3 k T} \cdot \frac{W_{23}}{q_3 k T} - \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \sigma_{31} \sigma_{12} \frac{W_{31}}{q_3 k T} \cdot \frac{W_{12}}{q_2 k T} \right\}. \quad (54)$$

ここで

$$\alpha = \left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\beta = \left\{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right)\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

及び

$$A = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2}\right)^2.$$

状態和(54)及び(41)を用いれば、混合による過剰な体積を計算することができる。

### 7. 混合による過剰な体積

$l$  個の分子 1,  $m$  個の分子 2,  $n$  個の分子 3 の体積を, それぞれ  $lv_1, mv_2, nv_3$  とすれば, それらは

$$lv_1 = l \frac{z}{2} \left(\frac{2}{z} v_1\right), \quad (55)$$

$$mv_2 = m \frac{z}{2} \left(\frac{2}{z} v_2\right), \quad (56)$$

$$nv_3 = n \frac{z}{2} \left(\frac{2}{z} v_3\right) \quad (57)$$

と書ける。これら右辺の括弧内の量は, それぞれ 1-1 対当たりの体積, 2-2 対の体積, 3-3 対の体積と見なされる。他方分子 1 が分子 2 で囲まれているとき, その分子 1 の体積を  $v_{12}$  とすれば, 1-2 対当たりの体積は  $2v_{12}/z$  である。同様に  $2v_{21}/z, 2v_{23}/z, 2v_{32}/z, 2v_{31}/z, 2v_{13}/z$  が定義される。表-1 によってそれぞれの対の数とそれに対応する体積を相乗じ, 加え合わせれば,  $X_{12}, X_{23}, X_{31}$  が指定された時の溶液の体積が得られる:

$$V(X_{12}, X_{23}, X_{31}) = lv_1 + mv_2 + nv_3 + X_{12} \lambda_{12} + X_{23} \lambda_{23} + X_{31} \lambda_{31}, \quad (58)$$

但し

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{12} &= (v_{12} + v_{21} - v_1 - v_2), \\ \lambda_{23} &= (v_{23} + v_{32} - v_2 - v_3), \\ \lambda_{31} &= (v_{31} + v_{13} - v_3 - v_1). \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

分子 1 と分子 2 を混合した時, 体積が増すならば  $\lambda_{12}$  は正で, 減少するならば負である。 $\lambda_{23}, \lambda_{31}$  についても同様に考えられる。(58)を状態和(41)で平均すれば,

$$V(\bar{X}_{12}, \bar{X}_{23}, \bar{X}_{31}) = V_0 + \bar{X}_{12} \lambda_{12} + \bar{X}_{23} \lambda_{23} + \bar{X}_{31} \lambda_{31} \quad (60)$$

を得る。但し

$$V_0 = lv_1 + mv_2 + nv_3,$$

$$\bar{X}_{ij} = \frac{1}{Q} \iiint_{-\infty}^{\infty} X_{ij} g(l, m, n, X_{12}, X_{23}, X_{31}) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dX_{12} dX_{23} dX_{31}.$$

実際に積分を実行すれば,

$$\bar{X}_{12} = \bar{X}_{12} - \frac{\sigma_{12}^2}{\beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{12}}{kT} + \sigma_{31} \sigma_{12} \frac{A}{\alpha^2} \frac{1}{\beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{31}}{kT} + \sigma_{12} \sigma_{23} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{23}}{kT}, \quad (61)$$

$$\bar{X}_{23} = \bar{X}_{23} - \frac{\sigma_{23}^2}{\beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{23}}{kT} + \sigma_{12} \sigma_{23} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{12}}{kT} + \sigma_{23} \sigma_{31} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{31}}{kT}, \quad (62)$$

$$\bar{X}_{31} = \bar{X}_{31} - \frac{\sigma_{31}^2}{\beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{31}}{kT} + \sigma_{31} \sigma_{12} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{12}}{kT} + \sigma_{23} \sigma_{31} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{23}}{kT}. \quad (63)$$

高分子溶液の場合には、純粋状態の体積は

$$\begin{aligned} N_1 v_1 &= N_1 \frac{z}{2} \left( \frac{2}{z} v_1 \right), \\ N_2 v_2 &= \frac{N_2 z q_2}{2} \left( \frac{2}{z q_2} v_2 \right), \\ N_3 v_3 &= \frac{N_3 z q_3}{2} \left( \frac{2}{z q_3} v_3 \right) \end{aligned}$$

(64), (65), (66) は (55), (56), (57) に対応している。対の種類, 対の数, 対当たりの体積は次の通りである。

1-1	$(N_1 - X_{31} - X_{12}) z/2$	$2v_1/z$
1-2	$X_{12} z/2$	$2v_{12}/z$
1-3	$X_{13} z/2$	$2v_{13}/z$
2-2	$(q_2 N_2 - X_{12} - X_{23}) z/2$	$2v_2/zq_2$
2-3	$X_{23} z/2$	$2v_{23}/zq_2$
2-1	$X_{21} z/2$	$2v_{21}/zq_2$
3-3	$(q_3 N_3 - X_{31} - X_{23}) z/2$	$2v_3/zq_3$
3-1	$X_{31} z/2$	$2v_{31}/zq_3$
3-2	$X_{32} z/2$	$2v_{32}/zq_3$

この表から

$$V(X_{12}, X_{23}, X_{31}) = V_0 + X_{12} \lambda_{12} + X_{23} \lambda_{23} + X_{31} \lambda_{31} \quad (67)$$

を得る。但し

$$\begin{aligned} V_0 &= N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3, \\ \lambda_{12} &= v_{21}/q_2 + v_{12} - v_2/q_2 - v_1, \\ \lambda_{23} &= v_{32}/q_3 + v_{23} - v_3/q_3 - v_2/q_2, \\ \lambda_{31} &= v_{31}/q_3 + v_{13} - v_1 - v_3/q_3. \end{aligned}$$

$\bar{X}_{12}$ ,  $\bar{X}_{23}$ ,  $\bar{X}_{31}$  の計算を容易に行なうことができるが、それを実際に計算するよりは、簡単な構造をもつ分子の溶液の場合と今の場合との対応を思い起こすならば、次のように容易に書き下すことができる。即ち

$$V(\bar{X}_{12}, \bar{X}_{23}, \bar{X}_{31}) = V_0 + \bar{X}_{12} \lambda_{12} + \bar{X}_{23} \lambda_{23} + \bar{X}_{31} \lambda_{31}, \quad (68)$$

但し

$$\bar{X}_{12} = \bar{X}_{12} - \frac{\sigma_{12}^2}{\beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{12}}{q_2 kT} + \sigma_{31} \sigma_{12} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{31}}{q_3 kT} + \sigma_{12} \sigma_{23} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{23}}{q_3 kT}, \quad (69)$$

$$\bar{X}_{23} = \bar{X}_{23} - \frac{\sigma_{23}^2}{\beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{23}}{q_3 kT} + \sigma_{12} \sigma_{23} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{12}}{q_2 kT} + \sigma_{23} \sigma_{31} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{31}}{q_2 kT}, \quad (70)$$

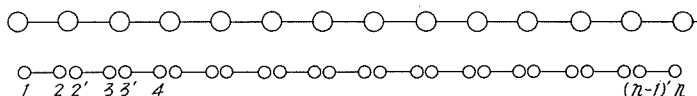
$$\bar{X}_{31} = \bar{X}_{31} - \frac{\sigma_{31}^2}{\beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{31}}{q_3 kT} + \sigma_{31} \sigma_{12} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{12}}{q_2 kT} + \sigma_{23} \sigma_{31} \frac{A}{\alpha^2 \beta^2} \frac{2}{z} \frac{W_{23}}{q_3 kT}. \quad (71)$$

ここでは (48)~(53) を使用しなければならない。また (69), (70) 及び (71) を用いれば、混合のエネルギーを求めることができる。

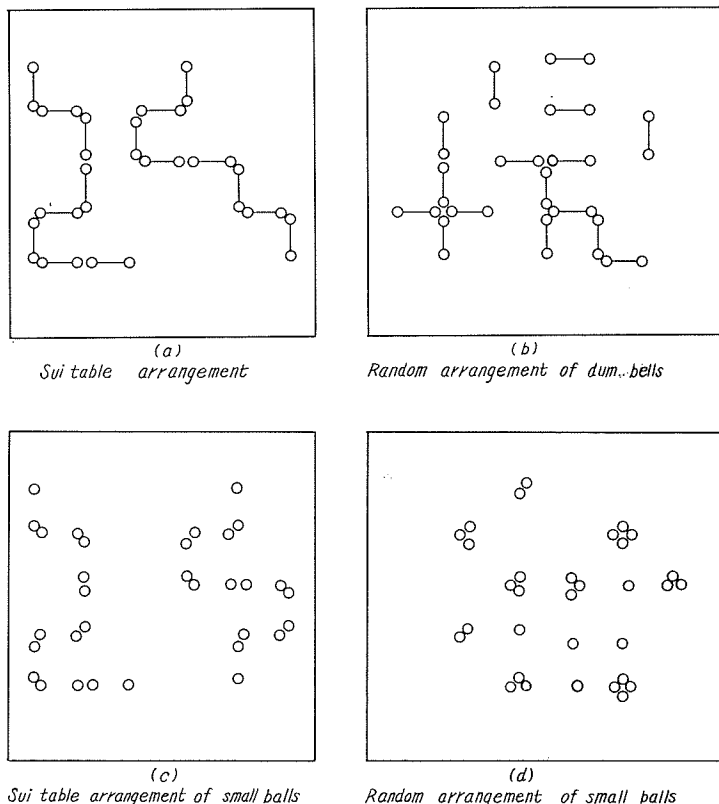
8. Appendix A.  $W(N_1, N_2, N_3)$  の導出

一つの高分子の一端からはじめて高分子のセグメントに 1, 2, 3... と番号づけをする。次に高分子のボンドをつなぎ目のところで切りはなし、切りはなされたボンドの両端に小球をとりつけ、亜鈴に似たものをつくる。 $i$  番目のセグメントについていたボンドの端には、 $i$  と  $i'$  の小球をつけることにすれば、一つの高分子 2 につき、第 1 図のような亜鈴型のボンドが  $(n_2-1)$  個でき、高分子 3 については、 $(n_3-1)$  個のボンドを得る。 $N_2$  個の高分子 2 では、 $N_2(n_2-1)$  個のボンドがあり、 $N_3$  個の高分子 3 では、 $N_3(n_3-1)$  個のボンドがある。これらすべてのボンドを格子点の対の上に配置するとき、これらボンドがきっちり結合されて、もともとの  $N_2$  個の高分子 2 と  $N_3$  個の高分子 3 ができれば、私たちは高分子 2 及び 3 を正しく配置したことになる。そのような配置の数が  $W(N_1, N_2, N_3)$  (第 2 図の a) である。

若し二種のボンドがすべてランダムに格子点の対の上に配置されるならば、その数は



第 1 図



第 2 図

$$\frac{\left(N \frac{z}{2}\right)! 2^{(n_2-1)N_2+(n_3-1)N_3}}{(N_2!)^{n_2-1} (N_3!)^{n_3-1} \left\{N \frac{z}{2} - (n_2-1)N_2 - (n_3-1)N_3\right\}!} \quad (\text{A. 1})$$

で与えられる。ここで分子に  $2^{(n_2-1)N_2+(n_3-1)N_3}$  の因数がつくのは、ボンドの方向をかえたときに得られる配置と、もともとの配置が区別できると仮定しているからである。また他の因数は、格子点対の総数  $Nz/2$  の上に  $N_2$  個の高分子 2 の、1-2 ボンド、2'-3 ボンド… 及び  $N_3$  個の高分子 3 の 1-2 ボンド、2'-3 ボンド… を配置する方法の数である。そのような配置の様子を第 2 図 (b) に示す。

(a) に対応する適正な配置の数と (b) に対応する、ボンドのランダムな配置の数との比を  $r$  とすれば、

$$r = \frac{W(N_1, N_2, N_3) (N_2!)^{n_2-1} (N_3!)^{n_3-1} \left\{N \frac{z}{2} - (n_2-1)N_2 - (n_3-1)N_3\right\}!}{\left(N \frac{z}{2}\right)! 2^{(n_2-1)N_2+(n_3-1)N_3}} \quad (\text{A. 2})$$

を得る。

他方 (a) に対応する適正な配置を、ボンドにつけた小球の配置から観察する。 $N_2$  個の格子点には各々高分子 2 の小球 1 及び  $n_2$  が一つずつある。同様に  $N_3$  個の格子点には各々高分子 3 の小球 1 及び  $n_3$  が一つずつある。他の  $N_2$  個の格子点には小球 2 と 2' をあわせて二つずつある。他の  $N_3$  個の格子点にも同様に二つの小球がある。これに反し (b) では一つの格子点に集まる小球の組み合わせは、でたらめである。

そこでボンドから小球をとりはずせば、1, 2, 2', 3…  $n_2$  の小球を得る。高分子 3 についても同じことを行なう。それらを (c) 図のように配置するのに、小球 1 と  $n_2$  は格子点の近傍に一つ、小球 2 及び 2', 3 及び 3' は、それぞれ格子点の近傍に二つずつ並べるとすると、その並べ方の数は

$$\frac{N!}{(N_2!)^{n_2} (N_3!)^{n_3} N_1!} \cdot z^{2N_2+2N_3} \cdot \left\{z(z-1)\right\}^{(n_2-2)N_2} \left\{z(z-1)\right\}^{(n_3-1)N_3} \quad (\text{A. 3})$$

で与えられる。ここで高分子 3 の小球の配置についても高分子 2 と同様に行なうものとする。最初の因子は、 $N$  個の格子点から高分子 2 に属する小球 1, 2, …  $n_2$  を配置すべき  $N_2$  個の格子点の  $n_2$  グループ及び高分子 3 の小球 1, 2…  $n_3$  を配置すべき  $N_3$  個の格子点の  $n_3$  グループを取り出す方法の数である。第 2 の因子のあらわれる根拠は次の通りである。高分子 2 に属する小球 1 をおくために取り出された  $N_2$  個の格子点の、近傍  $z$  個の中どこに小球をおいてもよいから  $z^{N_2}$  を得る。同じことが小球  $n_2$  についてもいえるから  $z^{N_2}$  を得る。合わせて  $z^{2N_2}$  である。高分子 3 の小球についても同じように考えて  $z^{2N_3}$  を得る。第 3 の因子は次の通りである。2 から  $(n_2-1)'$  までの高分子 2 の小球は、格子点の近傍  $z$  個の場所に二つずつ配置され、えらばれた二つの場所に配置された二つの小球の交換がゆるされるから、

$$\binom{z}{2} \times 2$$

個の配置の仕方の数が得られ、そのような格子点の総数は高分子 2 について  $(n_2-2)N_2$  であり、高分子 3 について  $(n_3-2)N_3$  であるから

$$\left\{z(z-1)\right\}^{(n_2-2)N_2} \left\{z(z-1)\right\}^{(n_3-2)N_3}$$

を得る。

若し小球の格子点上への配置が(d)に対応して全くランダムならば、その配置の数は

$$\frac{(zN)!}{(N_2!)^2(N_2!)^{2(n_2-2)}(N_3!)^2(N_3!)^{2(n_3-2)}\{zN-2(n_2-1)N_2-2(n_3-1)N_3\}} \quad (\text{A. 4})$$

である。

(A. 3)の(A. 4)に対する比を $r'$ としよう。 $r=r'$ と考えられる<sup>11)</sup>から

$$W(N_1, N_2, N_3) = \left\{ z(z-1)^{n_2-2} \right\}^{N_2} \left\{ z(z-1)^{n_3-2} \right\}^{N_3} \frac{(N_1+n_2N_2+n_3N_3)!}{N_1!N_2!N_3!} \left\{ \frac{(N_1+q_2N_2+q_3N_3)!}{(N_1+n_2N_2+n_3N_3)!} \right\}^{\frac{z}{2}} \quad (\text{A. 7})$$

を得る。ここで $(\alpha N)! = \alpha^{\alpha N} (N!)^\alpha$ なる近似を用いた。

### 9. Appendix B. (40)の計算

(40)のexpの内部のみをとり出して書き下せば、

$$-\frac{z}{2}\phi - \frac{E}{kT} = -\frac{z}{4} \left\{ \frac{x_1^2}{\sigma_{12}^2} + \frac{x_2^2}{\sigma_{23}^2} + \frac{x_3^2}{\sigma_{31}^2} + \frac{x_1}{\sigma_{12}} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + \frac{x_1}{\sigma_{12}} \frac{x_2}{\sigma_{23}} + \frac{x_2}{\sigma_{23}} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + \frac{4}{z} (x_1 + \bar{X}_{12}) \frac{W_{12}}{kT} + \frac{4}{z} (x_2 + \bar{X}_{23}) \frac{W_{23}}{kT} + \frac{4}{z} (x_3 + \bar{X}_{31}) \frac{W_{31}}{kT} \right\}. \quad (\text{B. 1})$$

まず積分変数に無関係な部分：

$$\exp(-\bar{X}_{12}W_{12}/kT - \bar{X}_{23}W_{23}/kT - \bar{X}_{31}W_{31}/kT) \quad (\text{B. 2})$$

が積分の外に出てくることがわかる。次に

$$\alpha_1 = \frac{4}{z} \frac{W_{12}}{kT}, \quad \alpha_2 = \frac{4}{z} \frac{W_{23}}{kT}, \quad \alpha_3 = \frac{4}{z} \frac{W_{31}}{kT} \quad (\text{B. 3})$$

とおき、(B. 1)を書きなおせば、

$$-\frac{z}{4} \left[ \left\{ \frac{x_1}{\sigma_{12}} + \left( \frac{1}{2} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + \frac{1}{2} \frac{x_2}{\sigma_{23}} + \frac{\sigma_{12}}{2} \alpha_1 \right) \right\}^2 + \frac{x_2^2}{\sigma_{23}^2} + \frac{x_3^2}{\sigma_{31}^2} + \frac{x_2}{\sigma_{23}} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + x_2 \alpha_2 + x_3 \alpha_3 - \left( \frac{1}{2} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + \frac{1}{2} \frac{x_2}{\sigma_{23}} + \frac{\sigma_{12}}{2} \alpha_1 \right)^2 \right]. \quad (\text{B. 4})$$

$$X = \frac{x_1}{\sigma_{12}} + \left( \frac{1}{2} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + \frac{1}{2} \frac{x_2}{\sigma_{23}} + \frac{\sigma_{12}}{2} \alpha_1 \right) \quad (\text{B. 5})$$

とおけば、(B. 4)は

$$-\frac{z}{4} \left\{ X^2 - \left( \frac{1}{2} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + \frac{1}{2} \frac{x_2}{\sigma_{23}} + \frac{\sigma_{12}}{2} \alpha_1 \right)^2 + \frac{x_2^2}{\sigma_{23}^2} + \frac{x_3^2}{\sigma_{31}^2} + \frac{x_2}{\sigma_{23}} \frac{x_3}{\sigma_{31}} + x_2 \alpha_2 + x_3 \alpha_3 \right\} \quad (\text{B. 6})$$

となる。これから積分変数に無関係な部分：

$$\exp\left(\frac{z}{4} \frac{\sigma_{12}^2}{4} \alpha_1^2\right) \quad (\text{B. 7})$$

がそのまま積分の外に出てくる。積分変数は

$$dx_1 dx_2 dx_3 = \sigma_{12} dX dx_2 dx_3 \quad (\text{B. 8})$$

のように変換される。 $X$ で積分したとき係数として

$$\left(\frac{4\pi}{z}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B. 9})$$

を得る。 $X$ で積分した後expの内部は

$$-\frac{z}{4} \left\{ \frac{x_2^2}{\sigma_{23}^2} \alpha^2 + \frac{2x_2}{\sigma_{23}} \frac{x_3}{\sigma_{31}} A + 2 \frac{x_2}{\sigma_{23}} \left( \sigma_{23} \frac{\alpha_2}{2} - \frac{1}{4} \sigma_{12} \alpha_1 \right) + \frac{x_3^2}{\sigma_{31}^2} \left( 1 - \left( \frac{1}{2} \right)^2 \right) + \frac{x_3}{\sigma_{31}} \left( \alpha_3 \sigma_{31} - \frac{1}{2} \sigma_{12} \alpha_1 \right) \right\} \quad (\text{B.10})$$

となる。但し

$$\alpha^2 = 1 - \left( \frac{1}{2} \right)^2, \quad \frac{1}{2} - \left( \frac{1}{2} \right)^2 = A. \quad (\text{B.11})$$

(B.10)を書き直せば、

$$-\frac{z}{4} \left[ \left\{ \frac{x^2}{\sigma_{23}} \alpha + \frac{1}{\alpha} \left( \frac{x_3}{\sigma_{31}} A + \frac{\sigma_{23}}{2} \alpha_2 - \frac{1}{4} \sigma_{12} \alpha_1 \right) \right\}^2 + \alpha^2 \frac{x_3^2}{\sigma_{31}^2} - \frac{1}{\alpha^2} \left( \frac{x_3}{\sigma_{31}} A + \frac{\sigma_{23}}{2} \alpha_2 - \frac{1}{4} \sigma_{12} \alpha_1 \right)^2 + \frac{x_3}{\sigma_{31}} \left( \alpha_3 \sigma_{31} - \frac{1}{2} \sigma_{12} \alpha_1 \right) \right] \quad (\text{B.12})$$

となる。

$$Y = \frac{x_2}{\sigma_{23}} \alpha + \frac{1}{\alpha} \left( \frac{x_3}{\sigma_{31}} A + \frac{\sigma_{23}}{2} \alpha_2 - \frac{1}{4} \sigma_{12} \alpha_1 \right) \quad (\text{B.13})$$

とおけば、積分変数は

$$\sigma_{12} dx_2 dx_2 = \sigma_{12} \sigma_{23} dY dx_3 / \alpha \quad (\text{B.14})$$

と変換され、変数に無関係な部分：

$$\exp \left\{ \frac{z}{4} \frac{1}{\alpha^2} \left( \frac{\sigma_{23}}{2} \alpha_2 - \frac{1}{4} \sigma_{12} \alpha_1 \right)^2 \right\} \quad (\text{B.15})$$

がそのまま積分の外にでてくる。Yで積分すると係数として

$$\left( \frac{4\pi}{z} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.16})$$

を得る。

$$\left. \begin{aligned} 1 - \left( \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{\alpha^2} A^2 &= \beta^2, & \alpha_3 \sigma_{31} - \frac{1}{2} \sigma_{12} \alpha_1 &= D, \\ \frac{\sigma_{23}}{2} \alpha_2 - \frac{1}{4} \sigma_{12} \alpha_1 &= E \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.17})$$

とおけば、Yで積分した後に exp の内部に残るものは

$$-\frac{z}{4} \left\{ \frac{x_3^2}{\sigma_{31}^2} \beta^2 + \frac{x_3}{\sigma_{31}} \left( D - \frac{1}{\alpha^2} 2AE \right) \right\} \quad (\text{B.18})$$

となる。書き直せば

$$-\frac{z}{4} \left[ \left\{ \frac{x_3}{\sigma_{31}} \beta + \frac{1}{2\beta} \left( D - \frac{2}{\alpha^2} AE \right) \right\}^2 - \frac{1}{4\beta^2} \left( D - \frac{2}{\alpha^2} AE \right)^2 \right] \quad (\text{B.19})$$

となる。

$$Z = \frac{x_3}{\sigma_{31}} \beta + \frac{1}{2\beta} \left( D - \frac{2}{\alpha^2} AE \right) \quad (\text{B.20})$$

とおけば、積分変数は

$$\sigma_{12} \sigma_{23} dx_3 / \alpha = \sigma_{12} \sigma_{23} \sigma_{31} dz / \alpha \beta \quad (\text{B.21})$$

となる。積分の外にそのまま出てくるものは

$$\exp \left\{ \frac{z}{4} \frac{1}{4\beta^2} \left( D - \frac{2}{\alpha^2} AE \right)^2 \right\} \quad (\text{B.22})$$

であり、 $Z$ で積分した時に得られる係数は

$$\left(\frac{4\pi}{z}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B. 23})$$

である。(B. 9), (B. 16), (B. 23) 及び (B. 21) から得られる係数は、 $C_0$ と共に取り消されて残るものは、(B. 2), (B. 7), (B. 15) 及び (B. 22) から

$$\begin{aligned} & \frac{(l+m+n)!}{l!m!n!} \exp\left(-\bar{X}_{12} \frac{W_{12}}{kT} - \bar{X}_{23} \frac{W_{23}}{kT} - \bar{X}_{31} \frac{W_{31}}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{z}{4} \frac{\sigma_{12}^2}{4} \alpha_1^2\right) \\ & \cdot \exp\left\{\frac{z}{4} \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{\sigma_{32}}{2} \alpha_2 - \frac{1}{4} \sigma_{12} \alpha_1\right)^2\right\} \cdot \exp\left\{\frac{z}{4} \frac{1}{4\beta^2} \left(D - \frac{2}{\alpha^2} AE\right)^2\right\} \end{aligned}$$

となる。これから (41) を得る。

#### 参 考 文 献

- 1) Kirkwood, J. G.: J. Chem. Phys. 6 (1938), 70.
- 2) Bethe, H. A.: Proc. Roy. Soc. A 150 (1935), 552.
- 3) Fowler, R. H. and Guggenheim, E. A.: Proc. Roy. Soc. A 174 (1940), 189.
- 4) Rushbrooke, G. S.: Proc. Roy. Soc. A 166 (1938), 296.
- 5) Guggenheim, E. A.: Proc. Roy. Soc. A 169 (1939), 134.
- 6) Kirkwood, J. G.: J. Chem. Phys. 8 (1940), 623.
- 7) Onodera, M.: J. Chem. Phys. 40 (1964), 916.
- 8) Staverman, A. J. and Cekking, P.: C. R. 2<sup>e</sup> Réunion Soc. Chim. Phys. Paris (1952), 166.
- 9) 小野寺昌二: 北大工学部研究報告, 44 (1967), 179.
- 10) 斎藤信彦: 高分子物理学 (裳華房), (1967), p. 150.
- 11) Kurata M., Tamura M. and Watari T.: J. Chem. Phys. 23 (1955), 991.