

コロイド粒子の電気泳動速度差から求まる配向度 ：正と負のサイトを有する棒状粒子の配向因子

Orientation factor calculated from the differences of electrophoretic velocity of a colloidal particle : Orientation factor of a rigid rod particle with positive and negative sites.

松本光弘・林 直樹

徳島大学総合科学部自然システム学科物質科学

Abstract

An orientation factor for a colloidal particle with positive and negative sites has been obtained by considering the differences of electrophoretic velocity of the particle under an action of electric field. A simple model that many spheres are linearly connected with each other is assumed and the electrophoretic velocity of each part of the particle is estimated from the number of unoccupied sites calculated by Langmuir's adsorption isotherm. The orientation factor we obtained depends on the number of site and the equilibrium constant for adsorption and can be used to explain the field dependence of electric birefringence of polyelectrolytes.

Keywords: Electric Birefringence, Orientation Factor, Electrophoretic movement, Colloidal particle, Polyelectrolyte

1) 諸言

電気複屈折測定はカー(Kerr)が最初に始めたもので、電場によって生ずる複屈折をカー効果と言っている。一般に複屈折は低い電場では電場の二乗に比例する。これをカーの法則という。この関係は溶液についても成立する。電場をかけると分子やコロイド粒子は電場に配向し始め、ある程度配向したところで回転拡散と釣り合っ、定常状態になる。高分子やコロイドの場合はカーの法則が成立する領域をはるかにこえ、完全配向に近いところまで観測できる。その定常状態についての理論式は扁長回転楕円体に対して O'konski-Yoshioka [1]により計算された。また、扁平回転楕円体で軸方向に永久双極子があ

る場合の理論式は Shahら[2]によって導かれた。過渡的な変化では、ある電場をかけた直後から定常状態に至るまでの立ち上がり過程の低電場での近似式は Benoit[3]により求められ、反転パルスに対する近似式は Tinoco-Yamaoka[4]によって求められている。一方西成ら[5]は、時間について展開し、初期の複屈折変化についての理論式を得た。これは任意の電場で成立する。これらの理論は永久双極子モーメントと誘起双極子モーメントが粒子を配向させる原因になっているとしたもので、その誘起双極子モーメントは電気的分極率の軸方向の値と軸と直角な方向の値との差(電気的分極率の異方性)を使って説明される。その後、種々の溶液についての観測がなされるようになり、理論と一致しない結果

や、これまでの理論では解釈できない現象が見つかってきた。その一つは、比較的早くから観測されたものであるが、異常な電気複屈折といわれるものである。電場が切れた後に複屈折が大きくなり、また0になった後、再び複屈折が大きくなる現象である。著者ら[6]はこれを正と負の複屈折を持つ成分が共存するとして説明できるとしたが、現在でも全ての場合について十分に説明できているわけではない。他の一つはこれも早くから観測されていたが、ポリスチレンスルホン酸カリウムの水溶液などではカーの法則は成立せず、複屈折は電場の一乗に比例するというものである。これに対して、Yoshioka[7]は誘起双極子モーメント(m)の飽和効果を簡単なモデルで表した。ある電場までは電場に比例するが、それ以上では一定になる、 $m = \alpha E \cos \theta$ ($E < E_0$)および $m = \alpha E_0$ ($E \geq E_0$)、として複屈折を計算し、それが電場の一乗に比例することを示している。同時に Dickmann ら[8,9]はこのような場合とこれと類似な誘起双極子モーメントに対する関数

$$m = \alpha E \cos \theta / (1 + [E \cos \theta / E_0]^2)^{1/2}$$

$$m = \alpha E_0 \tanh[E \cos \theta / E_0].$$

を仮定して、DNAの電気二色性を説明している。また Yamaoka ら[10]は Yoshioka らの関数に従来の誘起双極子モーメントを付け足し、電気複屈折の電場依存性を説明している。一方著者らは定常流動場の下で電場を作用させたときの通過光強度から電気的分極率の異方性を決定する方法を提案し[11]、この方法を使ってペントナイト[12]とイモゴライト[13]の電気的分極率を決定した。その結果は、低電場でその値が急激に低下し、次第にある値に近づいていくことを示した。このことを説明するために最近球形の粒子がいくつか直線状につながったモデルを考えた。その球上に正または負のサイトがあり、対イオンと吸着平衡にあるとし、電場のもとでそれぞれの球の電気泳動を考える。電場の下では対イオンの分布が変わり、サイトが対イオンにより占有されている割合も変化する。これにより電気泳動の速度差が生じ、その結果として配向が起こると考えた[13]。事実、電気泳動のシュミ

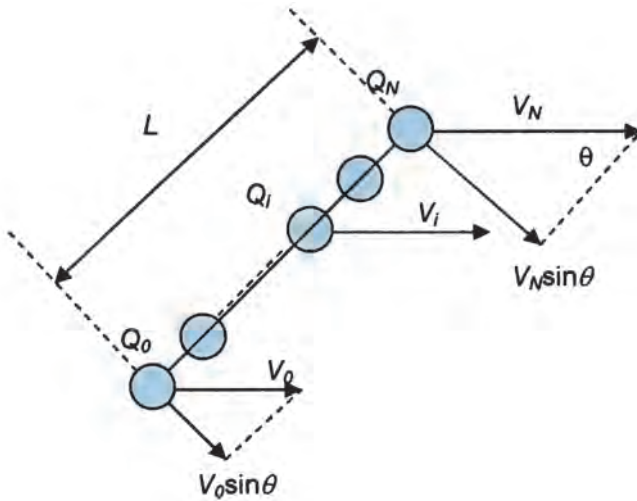
レーション計算では配向も同時におきていること[14]、また高分子イオンと対イオンの動きをシュミレーション計算した際に配向がみられること[15]が示されている。この考えのもとに求められた配向分布関数およびそれから求まる電気複屈折の理論曲線は実験結果とよく一致した。別に電気的分極率の異方性が変化すると考える必要はない。しかし、一般には吸着サイトは正と負の両方のサイトを有するので、このような場合に拡張しておく必要がある。ここにその検討結果を報告する。

2)理論

2-1)回転拡散方程式

棒状高分子電解質および電荷を帯びたコロイド粒子を考える。対イオンが中心粒子の電荷の周りを取り囲んでいるとする。これがある電場のもとで配向するのを、従来は誘起双極子モーメントと電場との相互作用により説明してきた。しかし、一般には高分子電解質およびコロイド粒子は等電点以外では、電場のもとで一定方向に移動する。これは電気泳動として観測され、その理論も種々検討されている。このような粒子の電場のもとでの配向は電気泳動している間に起こる。従って電気泳動の観点から粒子の配向を考える方がより現実の姿に近いと思われる。これに対して、これまでは電気泳動の理論と電気複屈折の理論は別々に発達し、それぞれの成果を収めている。電気泳動は並進運動であり、並進拡散が関係しているのに対して、電気複屈折は粒子の回転運動を取り扱い、回転拡散が関係している。両方を同時に取り扱うのは理論上複雑であり、自然にそれぞれを分離し、より簡単に取り扱ったことによるであろう。従って、この問題をより一般的に取り扱うには、並進拡散方程式と回転拡散方程式とを含み込んだ一つの拡散方程式を考える必要がある。しかしこれは簡単でないので、第一段階として、一つの粒子のそれぞれの部分での電気泳動速度を考え、それぞれの速度差から配向を考え、回転拡散方程式を解く。電気泳動を考える場合、最も簡単でよく検討されているのは荷電を帯びた球形粒子である。従ってこのモデルを使い、棒

状の粒子に近いモデルとして $N+1$ 個の球形粒子が直線上に連なったものを考える。それぞれの荷電を帯びた球形粒子はその周りにイオン雰囲気有し、そこに対イオンが分布しているとす。各粒子のイオン雰囲気は重ならず、それらはイオンが通過できる小さなパイプでつながっているとす。各球形粒子は一般的に正のサイトと負のサイトを持つ場合を考。こう考することは、従来イオン雰囲気の考を修正せざるをえないように思。従来高分子電解質理論では、中心粒子が全体として正または負の電荷を帯びていて、その電荷の影響で対イオンがその周りに分布していると考えている。しかし、正と負のサイトを同時に考るとイオン雰囲気はそれぞれのサイトの近傍にのみに限られ、特にサイト数の密度が大きくなると、その領域は小さくなる。直ぐに溶質粒子が共有する共通な領域になってしまう。いずれにしても、各サイトの近傍にはイオン雰囲気があり、そこには対イオンがある濃度で分布しているとす。サイトの分布によってはイオン雰囲気の領域の大きさは各サイトにより異なる。場合によっては対イオンの濃度も異なるかもしれない。それをさける意味でサイト分布は均一で、その周りの対イオンの濃度も一定とす。



模型の模式図

各サイトと対イオンとの間では吸着平衡が成り立っていて、その関係はラングミュアの吸着等温式で表せるとす。つまり、 i 番目の球の正のサイト数 S_p の内、 p_i が負の対イオンに占有

されている。また負のサイト数 S_n の内、 n_i が正の対イオンに占有されている。すると、それぞれのイオンについて次の関係が成り立つ。

$$\frac{p_i}{S_p - p_i} = K_p C_{mi} \quad (1)$$

$$\frac{n_i}{S_n - n_i} = K_n C_{pi} \quad (2)$$

ここで K_p および K_n は定数で、 C_{pi} と C_{mi} それぞれの対イオンのイオン雰囲気内の陽イオンと陰イオンの濃度である。すると、それぞれの対イオンによって占有されているサイト数は、

$$n_i = \frac{S_n K_n C_{pi}}{1 + K_n C_{pi}} \quad (3)$$

$$p_i = \frac{S_p K_p C_{mi}}{1 + K_p C_{mi}} \quad (4)$$

となる。電場 E のもとでは、イオン雰囲気内の対イオンの分布が変化し、濃度が変わる。それと同時にサイトへの吸着平衡も変化する。その濃度と両端の球の濃度比は、

$$\frac{C_{mi}}{C_{nN}} = \exp\left\{-\frac{(N-i)eEL}{NkT} \cos\theta\right\} \quad (5)$$

$$\frac{C_{pi}}{C_{p0}} = \exp\left\{-\frac{ieEL}{NkT} \cos\theta\right\} \quad (6)$$

と表される。ここで、 L は粒子の長さ、 e は電気素量、 θ は粒子と電場のなす角度である。また k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。(5) と(6)式の左辺の分母の C_{nN} と C_{p0} は電場のもとで対イオンが集まってくる側の対イオン濃度である。これらは、電場のない平衡時に中心のイオンが抱えられる限界のイオン濃度と等しくかつ一定であるとす。電場のもとでそれ以上のイオンを抱える理由は何もないであろう。この端の球においても、電場の正極側と負極側でイオンの分布が異なるであろうと考えられるので、減少することはあっても増えることはないと考えられる。(5)と(6)式の関係(3)と(4)の式に代入し、 $b=eL/kT$ とおくと、

$$n_i = \frac{S_n K_n C_{p0} \exp\{-ibE \cos \theta/N\}}{1 + K_n C_{p0} \exp\{-ibE \cos \theta/N\}} \quad (7)$$

および

$$p_i = \frac{S_p K_p C_{nN} \exp\{-(N-i)bE \cos \theta/N\}}{1 + K_p C_{nN} \exp\{-(N-i)bE \cos \theta/N\}} \quad (8)$$

となる。従って i 番目の球の電荷 Q_i は、

$$Q_i = e(S_p - p_i) - e(S_n - n_i) \quad (9)$$

と表せるので、それぞれ両端の球の電荷 Q_0 および Q_N は次のようになる。

$$Q_0 = \frac{eS_p}{1 + K_p C_{nN} \exp\{-bE \cos \theta\}} - \frac{eS_n}{1 + K_n C_{p0}} \quad (10)$$

$$Q_N = \frac{eS_p}{1 + K_p C_{nN}} - \frac{eS_n}{1 + K_n C_{p0} \exp\{-bE \cos \theta\}} \quad (11)$$

ここで、 Q_i が $Q_0 + i(Q_N - Q_0)/N$ と表せる場合は問題はないが、(7)と(8)を(9)式に代入してもわかるように、それから少しずれる。このことは電氣的な力と速度に比例した摩擦力の間に差があり、その力により各々の球は平衡な位置から少しずれ、復元力(δ_i)が働いていることを意味する。結局この復元力と電氣的な力と摩擦力が釣り合っ、それぞれの部分は等速で移動することになる。従って、それぞれの球の速度 V_N と V_0 は次のようになる。

$$V_N = (Q_N E - \delta_N) / \zeta_T \quad (12)$$

および

$$V_0 = (Q_0 E - \delta_0) / \zeta_T \quad (13)$$

ここで、 δ_N と δ_0 は両端の球が棒状の位置から少しずれることによる復元力である。剛体と考えることはこのずれが無視できる程小さいことを意味する。 ζ_T は球の摩擦係数で、アインシュタインの関係から、

$$\zeta_T = kT / \Theta_T \quad (14)$$

となる。ここで、 Θ_T は球の並進拡散定数である。また、ストークスの法則によれば球の半径を r とすれば、

$$\zeta_T = 6\pi\eta r \quad (15)$$

とも表される。従って、両端の速度差 ΔV は復元力の差を無視するか、両復元力を無視すれば、

$$\Delta V = V_N - V_0 = \frac{eE\Theta_T}{kT} (G_p + G_n) \quad (16)$$

となる。ここで G_p と G_n はそれぞれ、

$$G_p = \frac{S_p K_p C_{nN}}{1 + K_p C_{nN}} g_p \quad (17)$$

および

$$G_n = \frac{S_n K_n C_{p0}}{1 + K_n C_{p0}} g_n \quad (18)$$

であり、また関数 g_p と g_n は

$$g_p = \frac{\exp\{bE \cos \theta\} - 1}{\exp\{bE \cos \theta\} + K_p C_{nN}} \quad (19)$$

$$g_n = \frac{\exp\{bE \cos \theta\} - 1}{\exp\{bE \cos \theta\} + K_n C_{p0}} \quad (20)$$

である。

時間 dt の間に $-d\theta$ だけ回転しているとすると、

$$-Ld\theta = (V_N - V_0) \sin \theta dt \quad (21)$$

となる。粒子方向が $\theta \sim \theta + d\theta$ の間にある数の割合は、半径 1 の球面上の点で表した場合、その間の表面積が $2\pi \sin \theta d\theta$ であるので、 $2\pi \sin \theta F(t, \cos \theta) d\theta$ となる。この粒子は dt の間に $-d\theta$ だけ角度を変えるので、全て $\theta \sim \theta + d\theta$ の間から出ていく。一方 $\theta + d\theta \sim \theta + 2d\theta$ の間の表面積は $2\pi \sin(\theta + d\theta) d\theta$ で、分布関数は $F(t, \cos(\theta + d\theta))$ であるので、その数の割合は $2\pi \sin(\theta + d\theta) F(t, \cos(\theta + d\theta)) d\theta$ となる。この粒子は全て $d\theta$ だけ角度を減少するので、 dt 後には $\theta \sim \theta + d\theta$ の間の方向を向くことになる。従って、この差、 $2\pi \sin(\theta + d\theta) F(t, \cos(\theta + d\theta)) d\theta - 2\pi \sin \theta F(t, \cos \theta) d\theta$ が、この回転による配向分布関数 $F(t, \cos \theta)$ の dt の間における増加に伴う粒子数の割合の増加、 $2\pi \sin \theta F(t + dt, \cos \theta) d\theta - 2\pi \sin \theta F(t, \cos \theta) d\theta$ に等しいはずである。これに回転ブラウン運動による拡散項を付け加え、(16)式と(21)式を使うと、拡散方程式が得られる。それは次のように

表される。

$$\left(\frac{1}{\Theta_R} \frac{\partial}{\partial \alpha} - \mathbf{D} \right) F = -H \frac{\partial}{\partial u} \left\{ (G_p + G_n)(1-u^2)F \right\} \quad (22)$$

ここで、 $u = \cos \theta$ で、粒子には頭と尾の区別はないので常に正で0から1の間の値をとるとする。また、

$$\mathbf{D} = \frac{\partial}{\partial u} \left\{ (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} \right\} \quad (23)$$

$$H = bE \frac{1}{L^2 (\Theta_R / \Theta_T)}$$

である。 Θ_R は粒子全体の回転拡散定数である。(22)式の右辺は低電場では

$$-\frac{\partial}{\partial u} \left\{ b^2 E^2 u(1-u^2)F \right\}$$

に比例する形で、誘起双極子モーメントのみの配向の場合と同じ形になる。また電場無限大では g_p と g_n は1になるので、

$$-\frac{\partial}{\partial u} \left\{ bE(1-u^2)F \right\}$$

に比例する形になる。これは永久双極子モーメントのみによる配向の場合に相当する。これと同様な性質を持つ誘起双極子モーメント(m)に対する式、

$$m = (nzeL/2) \left[\coth(zbE/2) - (1/2) \coth(zbE/2N) \right]$$

が Neumann and Kachalsky[16]によって Mandel の理論[17]を使って得られている。ここで、 n は対イオンの数、 N は荷電サイトの数である。また、Kikuchiら[19,20]はこの関係から次の様な配向因子(Φ)を得ている。

$$\Phi = \frac{3 \int_0^1 u^2 \left(\frac{\sinh \kappa u}{\kappa u} \right)^n du}{2 \int_0^1 \left(\frac{\sinh \kappa u}{\kappa u} \right)^n du} - \frac{1}{2}$$

また、Yoshioka[18]は一次元結晶模型を使って、同様の性質を持つ別の式を得ている。

$$m = (zeL/2) \tanh(zbE/2)$$

2-2)定常状態の解

定常状態では角度分布関数 F は時間に依存せず、一定になる。従って、

$$\frac{d}{du} \left\{ (1-u^2) \frac{d}{du} \right\} F = H \frac{d}{du} \left\{ (G_p + G_n)(1-u^2)F \right\} \quad (24)$$

となり、この解は、

$$F = \frac{\left\{ \exp(bEu) + K_{cp} \right\}^c \left\{ \exp(bEu) + K_{cn} \right\}^a}{A \exp(\kappa bEu)} \quad (25)$$

となる。ここで、 $K_{cn} = K_n C_{p0}$ 、 $K_{cp} = K_p C_{nN}$ である。また、 $R_D = L^2 (\Theta_R / \Theta_T)$ とすれば、

$$\kappa = \left(\frac{S_p}{1 + K_p C_{nN}} + \frac{S_n}{1 + K_n C_{p0}} \right) / R_D$$

$$A = \int_0^1 \frac{\left\{ \exp(bEu) + K_{cp} \right\}^c \left\{ \exp(bEu) + K_{cn} \right\}^a}{\exp(\kappa bEu)} du$$

である。ここで、 $c = S_p / R_D$ 、 $a = S_n / R_D$ である。

2-3)電気複屈折

電気複屈折は電場方向に振動している偏光に対する屈折率(n_{\parallel})とそれに直角な方向に振動している偏光に対する屈折率(n_{\perp})との差 $\Delta n (= n_{\parallel} - n_{\perp})$ をいう。これは分布関数から次のように計算される。

$$\Delta n = \frac{2\pi C_v (g_1 - g_2)}{n} \Phi \quad (26)$$

$$\Phi = \frac{\int_0^1 P_2 F du}{\int_0^1 F du} \quad (27)$$

ここで、 C_v は溶質の体積濃度で、 $(g_1 - g_2)$ は光学的異方性因子。 P_2 は $(3u^2 - 1)/2$ で、 Φ は配向因子である。定常状態の電気複屈折は(27)式に分布関数を代入し、配向因子を計算して、(26)式から求めればよい。本報告では数値積分によって求めたものを示す。

3)結果と検討

図1に前[13]に得られた一種のサイトに対する理論式で求めた配向度を示す。電場のない平衡時に、ほとんどのサイトが対イオンにより占

扱われているような場合(KC_0 が大きい場合)はその程度が増す程電場を上げていってもなかなか配向度は上がらない。ある電場に達すると急に配向し始め、完全配向に近づいていく。ただ、このような場合は高分子やコロイドの電荷が対イオンにより打ち消された場合に当たり、分散系は安定でなく、沈殿すると思われる。逆に、

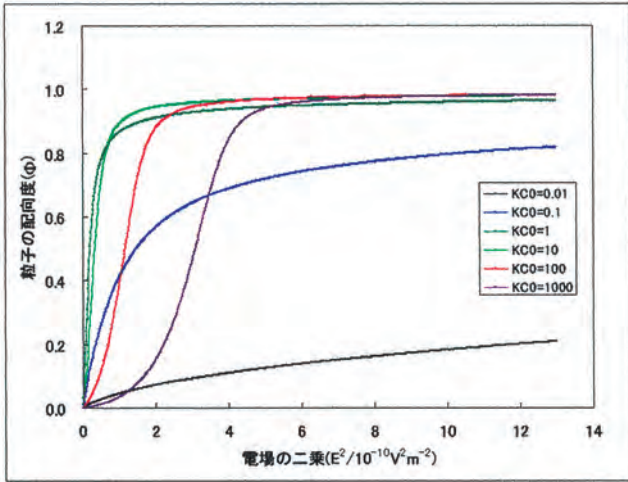


図1. 棒状粒子の配向。 $eL=1.3 \times 10^{-25} \text{Cm}$, $\alpha=15$, 25°C 。 KC_0 =イオン吸着サイト数/空のサイト数。

ほとんどのサイトが空の場合(KC_0 が小さい場合)は空の度合いが大きいほど配向度は小さくなる。その中間である、 KC_0 の値で1から10位のときは、従来の電気複屈折の理論曲線と類似で、電場が低いところで電場の二乗に比例して増加し、良く配向する。明らかに KC_0 の値により配向度の電場依存性は大きく変わる。

次に、本報告の理論のところでも示した正と負のサイトを有する場合の理論式について比較して見る。図2は正と負のサイト数が同一の場合である。図1と同様な曲線であるが、一種のサイトしかない場合の淡紅色の曲線と二種のサイトがある場合の黒色の曲線とを比較してわかるように、サイトの種類を増した方が配向度は大きくなる。これは一種のサイトの場合のサイト数を二倍にしたときとほとんど同じである。正のサイトの条件(K_{cp})を固定し、負のサイトの吸着されている割合を変えたときの配向度変化は K_{cn} の値が小さい0.01のとき以外は図1に比べ少し大きくなっている程度である。

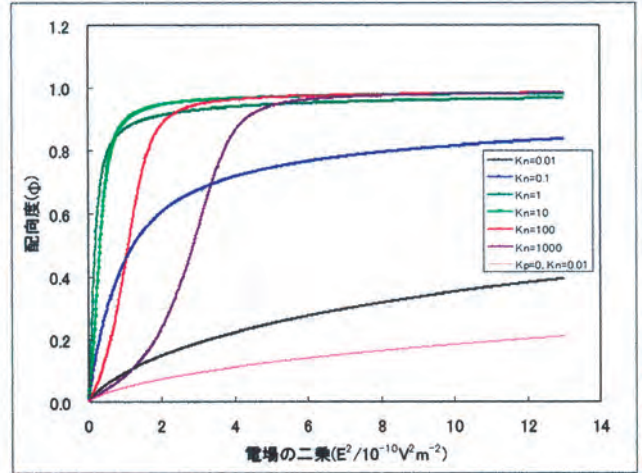


図2. 正負の二種のサイトを有する棒状粒子の配向度。正のサイトがほとんど空の時。ここで K_n は K_{cn} を意味する。 $eL=1.3 \times 10^{-25} \text{Cm}$, $c=\alpha=15$, $K_{cp}=0.01$, 25°C 。 K_{cn} は負のサイトに対するイオン吸着サイト数/空のサイト数。 K_{cp} は正のサイトに対するもの。

これに対して、正のサイトの K_{cp} を大きな値10000に固定し、 K_{cn} の値を変えたときの様子を図3に示す。これは正のサイトがほとんど負のイオンによって占拠された場合に当たる。この図で特に目につくのは $K_{cn}=0.1$ の場合で、その曲線は一見二成分の溶質よりなる溶液に対するものの様である。

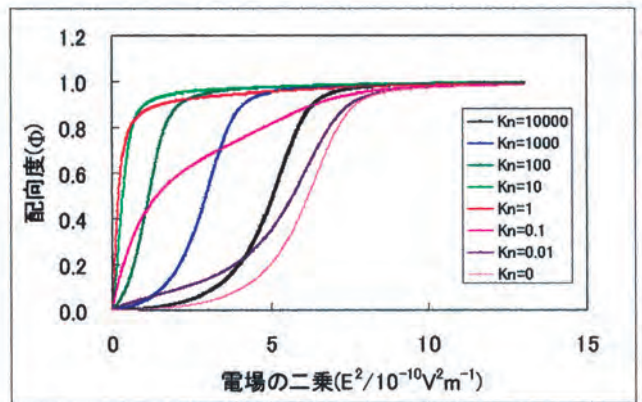


図3. 正負の二種のサイトを有する棒状粒子の配向度。正のサイトがほとんど対イオンにより打ち消されている場合。ここで K_n は K_{cn} を意味する。 $eL=1.3 \times 10^{-25} \text{Cm}$, $\alpha=c=15$, $K_{cp}=10000$, 25°C 。 K_{cn} は負のサイトに対するイオン吸着サイト数/空のサイト数。 K_{cp} は正のサイトに対するもの。

このように一種のサイトの場合には考えられないような配向度曲線が現れる。生体高分子は正のサイトになり得るアミノ基と負のサイトになり得るカルボキシル基を持ち得る。従って、条件によっては複雑な電気複屈折の電場依存性が観測される可能性がある。

多くが空のサイトであるような場合は一見カーの法則が成立してないかのように見える。これは一種のサイトのときは K_{c0} の値が小さい場合と二種のサイトがあるときは K_{cn} と K_{cp} 共に小さい場合とがそれに相当する。実験的にはポリスチレンスルホン酸カリウム(中山等[19,20])やDNA(Stellwagen [21], Houssier et. al. [22], Soda et.al.[23])について観測されている。図 4a にサイト数に比例するパラメータ a および c を変えたとき、配向度の電場の二乗に対する変化を示した。一見、配向度が電場の二乗に比例しているかに見える。しかし、非常に低い電場では直線からずれる。

このことは菊池等[18]によってポリスチレンスルホン酸カリウムの水溶液で観測され、非常に低い電場では“電場の 2 乗に比例するであろう”, つまり“カーの法則は成立しているであろう”と指摘されている。この場合も同様である。非常に低い電場での配向度と電場の 2 乗との関係を図 4b に示してあるが、直線に近くなっている。実線は原点を通る直線を表している。直線から少しずれているが、低いところでは直線になっている。

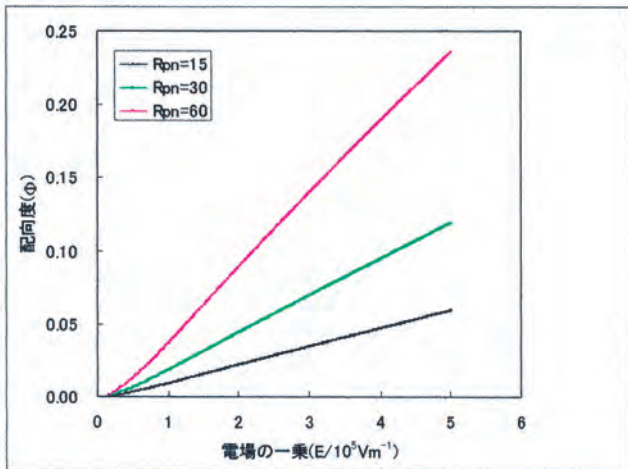


図 4a. 配向度と電場 1 乗との関係。 $eL=1.3 \times 10^{-25}$, $K_{cn}=K_{cp}=0.001$. $R_{pn}=30$ は $c=a=30$ を意味する。

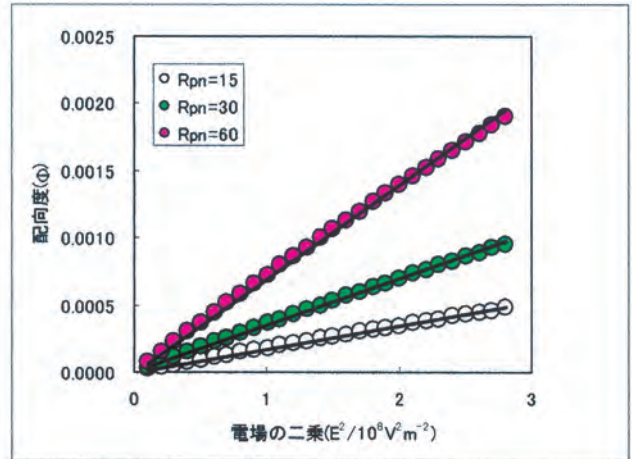


図 4b. 図 4a の低い電場での配向度と電場の 2 乗との関係。

菊池等は Mandel[17]の模型を使った Neumann と Katchalsky[16]のイオンによる誘起双極子モーメントの飽和についての理論から、配向度についての式を得て結論している。同様の結果が、誘起双極子モーメントを計算しなくても、粒子のそれぞれの部分における電気泳動速度の相違から配向を考えることにより得られる。更に二種のサイトを考えることにより、より複雑な電気複屈折と電場との関係を説明できそうである。

最後にイモゴライトの電気複屈折と、今回得た理論式との比較を図 5 に示す。低い電場で少しずれがみられるが、実験誤差を考えると一致

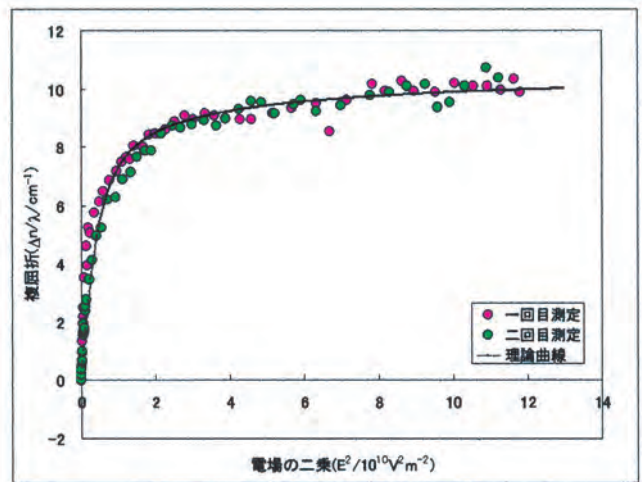


図 5. イモゴライトの電気複屈折と理論曲線との比較。分別したイモゴライト 0.05mg/ml 水溶液。 $eL=1.3 \times 10^{-25}$ Cm, $a=c=15$, $K_{cn}=K_{cp}=0.1$, 電気複屈折の飽和値=0.01105。

しているとみてよいであろう。これまで著者等が実験的に求めてきた電气的分極率の異方性が電場の増加と共に減少するとして説明してきたことが、その様なことを考えなくても難なく説明できる。また、イモゴライトの長さは電気複屈折の消滅曲線から求められる回転拡散定数を使って計算できる。その値は約 $L=800\text{nm}$ である。電気素量 $e=1.6\times 10^{-19}\text{C}$ であるから、 $eL=1.8\times 10^{-25}\text{Cm}$ となる。上の理論曲線の値と良く一致する。

電気泳動は粒子全体の平均の一方向への動きである。それと粒子の配向速度との関係が明らかになれば、電気泳動を直接測定しなくても、粒子の配向速度から電気泳動速度を求めることができるように思われる。しかし、配向は粒子の各部分における泳動速度の差に関係していて、その速度には関係していないので、互いの関係を得ることは出来そうにない。

今後は具体的に実験曲線を解析し、得られた物理量が妥当なものになっているかを確認する必要がある。また、扁平な粒子に対する理論曲線や永久双極子モーメントを有する粒子についても検討する必要がある。

4)文献

- [1] C. T. O'konski, K. Yoshioka and W. H. Orttung, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959)1558.
- [2] M. J. Shah, D. C. Thompson and C. M. Hart, *J. Phys. Chem.*, **67** (1963) 1170.
- [3] H. Benoit, *Ann. Phys.*, **6** (1951)561
- [4] I. Tinoco, Jr. and K. Yamaoka, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959)423
- [5] K. Nishinari and K. Yoshioka, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **235**(1969)1189.
- [6] M. Matsumoto, H. Watanabe and K. Yoshioka, *Biopolymers*, **11**(1972)1711.
- [7] K. Yoshioka, *J. Chem. Phys.*, **79** (7), (1983) 3482.
- [8], S. Diekman, W. Hillen, M. Jung, R. D. Wells and D. Pörschke *Biophys. Chem.* **15**(1982)157.
- [9] S. Diekmann, M. Jung, M. Teubner, *J. Chem. Phys.*, **80** (3) (1984) 1259.
- [10] K. Yamaoka and K. Fukudome, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988)4994
- [11] M. Matsumoto, *Biophysics. Chem.*, **58** (1996) 173.
- [12] M. Matsumoto, *Colloids and Surfaces. A*, **148** (1999)75.
- [13] M. Matsumoto and N. Hayashi. 投稿中, Special Edition of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Elsevier.
- [14] M. Makino and M. Doi, 未発表結果, Biorheo Simulator: MIKAN (version 3.0), ホームページ上で公開.
- [15] M. Yoshida, PH Thesis, 1996, University of Tokyo.
- [16] E. Neumann and A. Katchalsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **69**(1972)993
- [17] M. Mandel, *Mol. Phys.*, **4**(1961)489
- [18] K. Yoshioka, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **68**(1983)122
- [19] K. Kikuchi and K. Yoshioka, *Biopolymers*, **15** (1976) 583
- [20] K. Kikuchi and K. Yoshioka, *J. Phys. Chem.*, **77**(1973)2101.
- [21] H. Nakayama and K. Yoshioka, *J. Polym. Sci. A*, **3**(1965)813.
- [22] 中山春夫・吉岡甲子郎, 日本化学雑誌, **85**(1964)258.
- [23] N. C. Stellwagen, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, 1967.
- [24] C. Housier and E. fredericq, *Biochim. Biophys. Acta*, **88**(1964)450.
- [25] T. Soda and K. Yoshioka, 日本化学雑誌, **89**(1966)1326.