

光散乱光度計の光学調整

福 田 三 壽
 亀 谷 登 美
 橋 本 勉

Optical Arrangement of Light Scattering Photometer

Mitsutoshi Fukuda
 Tomi Kametani
 Tsutomu Hashimoto

A Shimizu Photoelectric light scattering photometer (PG-21 type) was modified in order to extend measurable angle down to as low as 10° .

The precise low-angle light scattering photometer constructed by Utiyama et al, supplied a model pattern for our modification.

The stray light amounts to 4% of the scattering intensity from benzene at 15° .

The particle scattering function obtained by the experiments of polystyrene ($\langle M_w \rangle = 4.90 \times 10^5$) is found to be in good agreement with that calculated by Debye for monodisperse random coils.

1. ま え が き

高分子の分岐度定量法の中で原理的に最も正確な方法は同じ分子量の分岐高分子と直鎖状高分子の平均自乗慣性半径 $\langle S^2 \rangle$ を比較する方法である¹⁾。 $\langle S^2 \rangle$ を測定する装置としては光散乱光度計が知られているが、現在市販されている装置では散乱光の測定範囲が $35^\circ \sim 140^\circ$ に限られ、正確な $\langle S^2 \rangle$ 、重量平均分子量 $\langle M_w \rangle$ を評価するには不十分で、もっと低角度まで、測定可能範囲を拡げる必要がある。DNA のように分子の形状が棒状の場合はこの方向の改良が特に重要であって、Katz は DNA 溶液測定の目的で 9° まで測定可能角度を拡げた²⁾。またガラスの屈折率と近似的に等しい屈折率をもった液体中にセルを浸す液浸型低角度測定用光度計が報告されている^{3), 4), 5)}。

そこで著者らは内山らの装置 (LS-Model II) を模範として、島津 PG-21 型光散乱光度計を改装して 10° まで測定可能な液浸型光散乱光度計とした。

この報文では、装置の光学調整、純粋液体を用いた装置の性能試験、更には単分散ポリスチレンの測定結果について報告する。

2. 装置の概略と光学調整

[1] 入射光学系

Fig. 1 に示すように、水銀灯からの光をレンズ L_1 で集光させてアパチャーストップ A に結像させ、これを二次光源として、コリメータレンズ L_2 でセル中心に集光させる。セル中心での光束は $2 \times 3 \text{ mm}$ である。従来の PG-21 型では平行光束 ($4 \times 8 \text{ mm}$) であったが、低角度まで測定するためには、光束を小さくする必要があるので、従来の光学系にレンズを追加して集光系とし入射光強度の減少を防いだ。入射光の一部をビームスプリッター B からとりだし光源監視用光電子倍增管 PM_2 に導く。散乱光は PM_2 と PM_1 の受ける光の強度の比として Ratio-Recorder に記録されるから、光源のふらつきが解消されることになる。

[2] 恒温槽

この部分の構造は本装置で最も重要であって、特徴はガラスの屈折率とほとんど等しい屈折率の液体 (シリコンオイル) 中にセルを浸すことによって、a) ガラス-空気界面での複雑な反射、屈折を解消して迷光レベルを低下させ、b) フレネル補正の問題を解消し、c) その

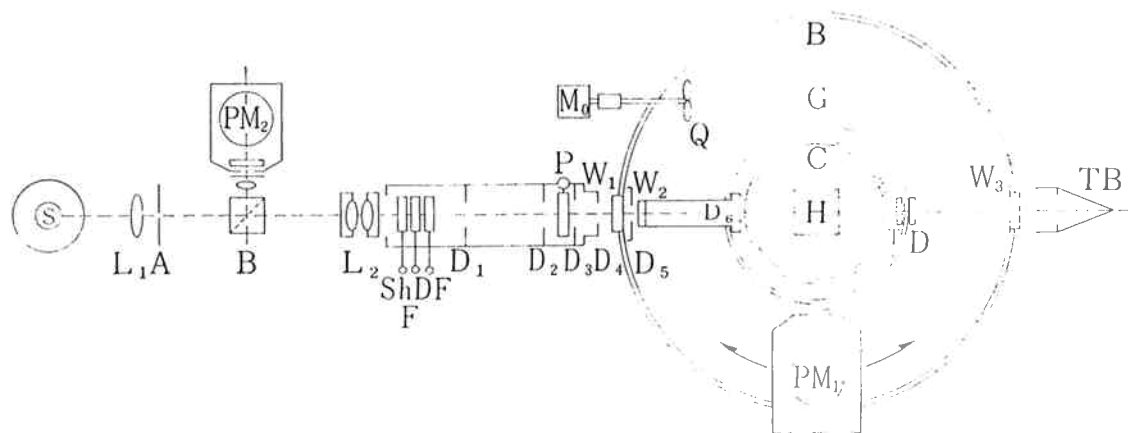


Fig. 1 Schematic drawing of the projecting optical system.
 S, mercury lamp; L₁, L₂, lenses; A, aperture stop; B, beam splitter; Sh, shutter; F, four neutral filters; DF, diffraction colour filters, 436, 546, 578m μ ; D₁-D₆, diaphragms; P, polarizer; W₁-W₃, glass windows; B, bath; G, glass cylinder; C, cell; H, cell holder; T, neutral filter; D, diffuser; TB, beam trap; Mo, motor; Q, propeller; PM₁, PM₂, photomultiplier tubes.

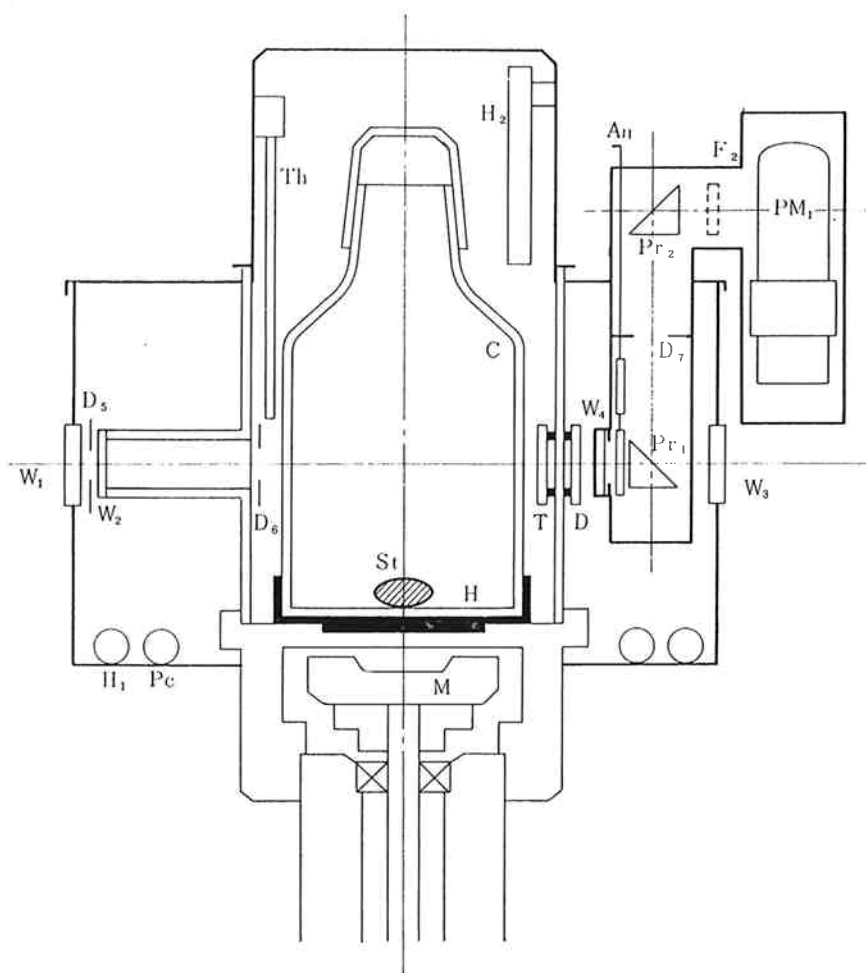


Fig. 2 The structure of the bath.
 H₁, see-the heater; H₂, band heater; Pc, circulating pipe; M, magnetic stirrer; St, stirrer tip; Pr 1, Pr 2, prisms; F₂, filter.

液体が同時に熱媒となるために温度制御の精度を向上させる。

この恒温槽は二重恒温槽型であって、バスの中心にガラスシリンダーを置いている。Fig. 2 にその概略を示すが、この構造の詳細、及び温度制御機構については内山ら⁵⁾によって報告されている。

[3] 受光部

ウィンドウ W_4 によって恒温槽液が受光部に浸入するのを防いでいる。受光部に入る光束はアナライザー、 A_n , 互に直交する2つの全反射プリズムを通過して光電子倍増管 PM_1 に入る。光電子倍増管は IP-21H (浜松テレビ) を用い、管室にはシリカゲルボックスと、水冷用の蛇管がとりつけられている。

[4] 光学調整

まず水銀灯からの光が光軸の中心を通るように水銀灯の位置を固定する。次に光束がセル中心に集光するように、レンズ L_1, L_2 , アパチャーストップ A, ビームスプリッター B を固定する。最後に光束の大きさと同じ大きさに作られたダイアフラム $D_1 \sim D_6^*$ を注意深くとりつける。その際に、外側、内側の恒温槽をも同時に正確な位置に固定する。

3. 性能試験

[1] 蛍光補正

この装置でも光路の短い部分については平行光束としてよいから、角度 θ と 90° での散乱体積、 V_θ, V_{90} に関して

$$V_{90}/V_\theta = \sin\theta \quad (1)$$

が成立する。蛍光物質としてはフルオレッセンのメタノール溶液を用い、入射光は $436m\mu$ の垂直偏光である。

[2] ベンゼンの散乱強度測定

ベンゼンの散乱光の四成分を測定して迷光量を評価した。受光部にはアナライザーを用いなかったため、測定する散乱光の成分は、入射光として垂直、水平偏光を用

いて自然光で受光する U_v, U_H 成分のみである。この二成分から V_H, V_v, H_H, H_v 成分を決定する方法は内山らの方法⁵⁾に従った。なおベンゼンはスペクトル用試薬を用い、偏光解消度の値は、 $0.433^5)$ を用いて偏光特性のパラメータを決定した。入射光の波長は $436m\mu$ で、測定温度は $30^\circ C$ である。

[3] 単分散ポリスチレンの測定

装置定数 ϕ はベンゼンの 90° での散乱強度⁶⁾ ($R_{90} = 46.5 \times 10^{-6}$, $20^\circ C$) を用いて決定した。試料は Pressure Chemical 社の単分散ポリスチレン (S-50) のベンゼン溶液であり、光学異方性に対する補正を行った⁷⁾。溶媒、溶液の光学精製には $0.1\mu, 0.3\mu$ のミリポアフィルターを用いた。入射光の波長は $436m\mu$ で、測定温度は $30^\circ C$ である。

4. 結果と考察

Fig. 3 にはフルオレッセンを用いた蛍光の測定結果を示す。 $10^\circ \sim 150^\circ$ の全角度範囲で(1)の関係を満たしているため、受光部光学系、セルなどに問題がないことを示している。四コのセルについてもほぼ同様の結果を得た。Fig. 4 にはベンゼンの散乱光の角度依存性のようすを示す。純粋液体の散乱光の四成分について

(i) V_v, V_H, H_v 成分は角度に依存しない、

(ii) 90° で $V_H (=H_v)$ は H_H に等しい、

ことが要求されるが、測定結果は (i), (ii) 共に満たしていることがわかる。低角度での測定点のずれは迷光によるもので、 15° で 4%, 10° でも 20% 程度である。内山らの装置⁵⁾ (15° で 2%, 9° で 15%) には及ばないが、この程度の迷光量ならば、 $10^\circ \sim 12^\circ$ の低角度まで測定可能である。四コのセルについてもほぼ同様の結果が得られた。

以上の結果より、本装置については、光学系、セル共に完全であり、低角度まで測定角度を拡げるといふ当初の改装目標はほぼ完全に達成された。

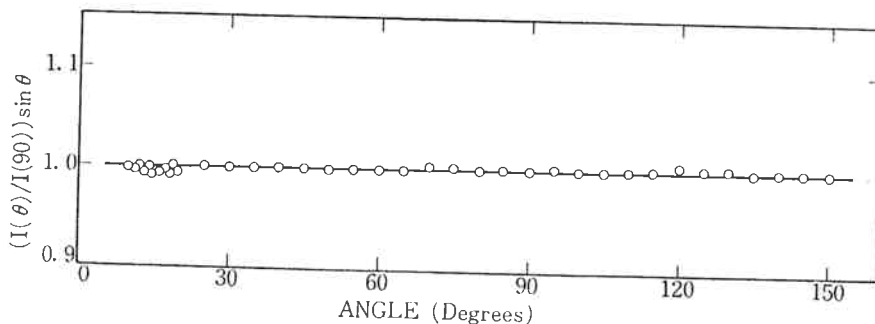


Fig. 3 Angular variation of fluorescence from fluorescein-methanol solution, measured at $30^\circ C$ with use of vertically polarized light, $436m\mu$. $I(\theta)$ denotes recorder deflection at angle θ .

* ダイアフラムは、ステンレスのカミソリの刃で作られている。

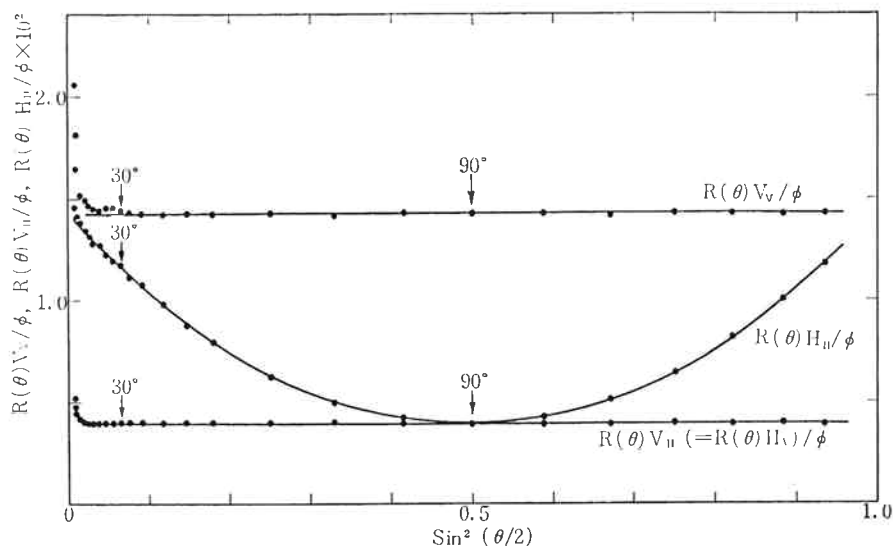


Fig. 4 Angular variation of the four components of scattering intensity from benzene, measured at 30°C, 436m μ .

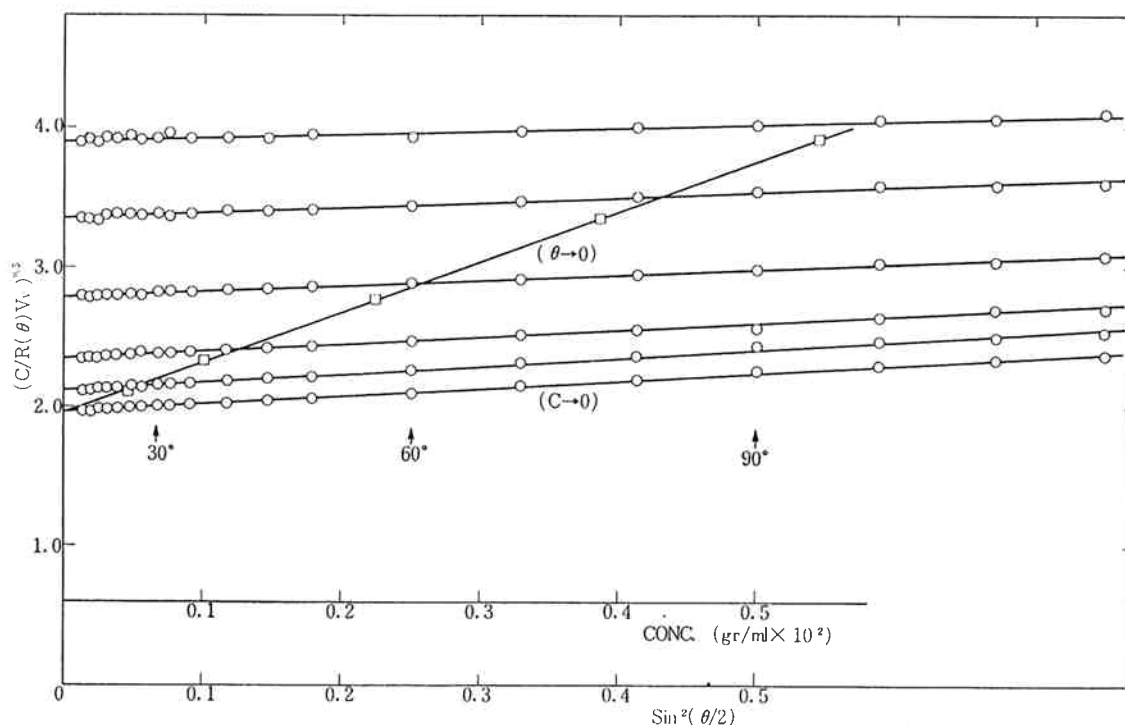


Fig. 5 Data for polystyrene (S-50)-benzene at 30°C, 436m μ .

次に高分子希薄溶液の測定結果について述べる。一般に高分子溶液の光散乱理論によると、

$$\frac{KC}{R(\theta)V_v} = \frac{1}{\langle M_w \rangle P(\theta)} + 2A_2C + \dots \quad (2)$$

であり、ここで $K = 4\pi^2 n_0^2 (\delta n / \delta c)^2 / N_A \lambda_0^4$ である。

$R(\theta)V_v$ は散乱還元強度の V_v 成分から光学異方性の寄与の項を差し引いた値であり、 C は溶液濃度 (g/ml)、 A_2 は第2ビリアル係数、 n_0 は溶媒の屈折率、 $\delta n / \delta c$ は溶液の屈折率の濃度勾配、 N_A はアボガドロ数、 λ_0 は

真空中での入射光の波長を表わし、 $P(\theta)$ は分子内構造因子と呼ばれ、高分子鎖の平均自乗慣性半径 $\langle S^2 \rangle$ との間には

$$P(\theta) = 1 - (\langle S^2 \rangle / 3) (4\pi n_0 / \lambda_0)^2 \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (3)$$

の関係が成立する。

Berry⁸⁾ は、単分散ランダムコイルに対しては $P^{-1}(\theta)$ よりも $(P^{-1}(\theta))^{1/2}$ の方が比較的高角度まで直線関係を満たすことを報告している。Fig. 5 は S-50 のベンゼン溶液の測定結果を Berry の方法に従って平方根プロッ

トしたものであって、 $(C/R(\theta)Vv)^{1/2} C \rightarrow O$ vs. C , $(C/R(\theta)Vv)^{1/2} \theta \rightarrow O$ vs. $\sin^2(\theta/2)$ の両プロット共によい直線関係を得た。低濃度試料について低角度領域で、直線から若干ずれを示しているが、これは溶液希釈の際のわずかのちりが混入し迷光が増したことによるもので本質的な問題ではない。

(2), (3)より

$$\langle M_w \rangle = 4.90 \times 10^5 (\text{g/mol})$$

$$A_2 = 3.72 \times 10^{-4} (\text{ml} \cdot \text{mol/g}^2)$$

$$\langle S^2 \rangle = 9.06 \times 10^{-12} (\text{cm}^2)$$

という結果を得た。なお S-50 の P. C. 社の標分子量は 4.98×10^5 である。

単分散ランダムコイルについて $P(\theta)$ の具体的な函数形は Debye の計算⁹⁾によると

$$P(\theta) = (2/x^2)[\exp(-x) - (1-x)] \quad (4)$$

$$x = (4\pi n_0/\lambda_0)^2 \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2) \quad (5)$$

である。上で得た $\langle S^2 \rangle$ の値を用いて(5)より x の値を計算し、実測の $P^{-1}(\theta)$ をプロットして(4)の計算値と比較したのが Fig. 6 である。この系のように非理想状態においても、ランダムコイルの $P(\theta)$ 函数とよく一致するのは興味深い。排除体積効果の $P(\theta)$ に及ぼす影響が非常に小さいことを示すものであって、この問題については D. McIntyre ら¹⁰⁾, J. Mazur ら¹¹⁾, T. E. Smith ら¹²⁾, 内山ら¹³⁾ によって詳細に議論されている。

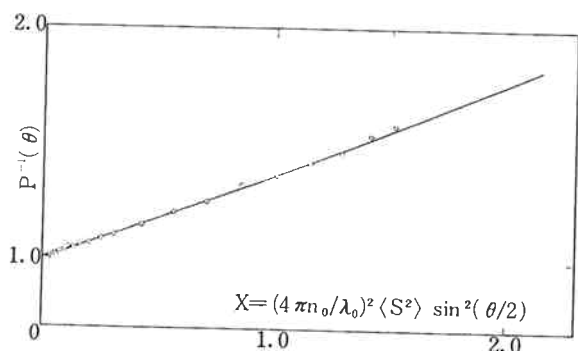


Fig. 6 Reciprocal particle scattering function on the system polystyrene (S-50)-benzene at 30°C. The solid line indicates Debye equation (4).

5. 結 論

著者らは低角度測定用液浸型光散乱光度計の必要にせ

まられて、島津 PG-21 型光度計の改装を行ない、 $10^\circ \sim 12^\circ$ の低角度まで測定が可能になり、ほぼ当初の目標を達成することができた。

分子量数百万の高分子量高分子に、又分岐高分子に本装置が適用された場合に、特に $\langle S^2 \rangle$ の評価に真価を発揮するもので、現在その方面の研究を進行中である。

最後に、本装置の改装は一年間の長期間にわたったが、その間精力的に御基力いただいた伊藤博氏、装置の調整に御協力いただいた山崎英勝氏はじめ島津製作所の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer; *J. Chem. Phys.*, **17**, 1701 (1949).
- 2) S. Katz; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2238 (1952).
- 3) 加藤忠哉, 高橋 彰, 永沢 満, 香川 隼美; “日化誌”, **88**, 524 (1967).
- 4) H. Utiyama, N. Sugi, M. Kurata, M. Tamura; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **46**, 198 (1968).
- 5) 内山敬康, 網島良祐, 杉 長俊, 倉田道夫, 田村幹雄; 第17回高分子討論会, 松山 (1968).
H. Utiyama, Y. Tsunashima; *Appl. Optics*, **9**, 1330 (1970).
- 6) J. P. Krato\vil, G. J. Dezelj\v{c}, M. Kerker; E. Matijevj\v{c}; *J. Polymer Sci.*, **57**, 59 (1962).
- 7) 中垣正幸, 稲垣 博; 「光散乱実験法」, 南江堂 (1965).
- 8) G. C. Berry; *J. Chem. Phys.*, **44**, 4550 (1966).
- 9) P. Debye; *J. Phys. and Colloid chem.*, **51**, 18 (1947).
- 10) D. McIntyre, J. Mazur, A. M. Wims; *J. Chem. Phys.*, **49**, 2887 (1968).
- 11) J. Mazur, D. McIntyre, A. M. Wims; *J. Chem. Phys.*, **49**, 2896 (1968).
- 12) T. E. Smith, D. K. Carpenter; *Macromolecules*, **1**, 204 (1968).
- 13) H. Utiyama, Y. Tsunashima, M. Kurata; *J. Chem. Phys.*, to be published.