



目 次

分析機器解説シリーズ(37)	
動的光散乱	2
中央分析センター(筑紫地区)	
装置利用経費表	6
中央分析センター工学分室(箱崎地区)	
装置利用経費表	7
お知らせ	8

動的 光 散 乱

理学部 町 田 光 男

1. はじめに

微粒子による弾性的光散乱の理論がRayleighにより提案されて以来、レーリー散乱は高分子やコロイド状粒子などの大きさや形状決定の1つの手段として発展してきた。さらに、レーザーの出現と光測定技術の進歩により散乱体の運動に依存した散乱光の揺動を時間の関数の形で記録し、解析することができるようになった。この手法はレーリー散乱に 응용され、動的散乱として確固たるものになっている。また、動的散乱はレーリー散乱光のスペクトル解析法として高感度かつ高精度な測定方法であり、高分子物理・化学やコロイド科学などの分野においてダイナミクス解明の実験手段として重要性を増しつつある。ここでは動的散乱法の中心的役割を担う光子相関法の原理とその応用例を紹介する。

2. 原 理

分極率の時間的揺らぎによりレーリー散乱光の振動数は僅かにシフトする。従って、その変動がランダムであるなら散乱光は単色入射光の振動数と等しい中心振動数をもつ準弾性散乱光となる。レーリー散乱で問題とする振動数シフトはメガヘルツ以下である場合がほとんどであり、これは通常の干渉分光法の分解能に比べるとはるかに低い振動数である。そこで、光子相関法では時間的に揺動する散乱光の自己相関を測定することにより散乱光の分光を行っている。

溶液中に単分散した球形ブラウン粒子について考える。ただし、粒子の濃度は散乱光相互の干渉が無視できる程度に希薄であるとする。このような系において、散乱光強度は粒子の並進ブラウン運動のために平均値のまわりでランダムに変動する。散乱光強度の時間に関する自己相関関数は

$$C(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau) dt, (T \gg \tau)$$

で表される。光子相関法ではC(τ)を直接測定する。散乱体が球形ブラウン粒子の場合にはゆらぎはガウスのであり、I(t)とI(t+τ)の相関は遅延時間Tとともに指数関数的に減少する。この場合、自己相関関数は

$$C(\tau) = \langle I \rangle^2 (1 + \exp(-\tau/c)), \quad c = 1/2DQ^2$$

となる。ここで、Qは散乱ベクトルの大きさを、 $\langle I \rangle$ は時間平均を表す。また、並進拡散定数Dは溶媒の粘性係数η、粒子の流体力学的半径Rを用いてD = k_BT/6πηR (k_Bはボルツマン定数、Tは絶対温度)で表される。このようにして相関時間cの測定から粒子の流体力学的半径Rを決

定することができる。

測定系（ホモダイン法）の概略を図 - 1 に示す。光源としては He - Ne レーザーあるいは Ar イオンレーザーが用いられる。レーザー光は散乱強度密度を増大させるためにレンズ L により試料中に集光される。試料からの散乱光はコヒーレンスの条件を満たすように配置された 2 つのピンホール P1、P2 を通して光電子増倍管で検出される。検出された光の自己相関関係はコリレータで解析される。測定系の詳細については文献 1 を参照していただきたい。

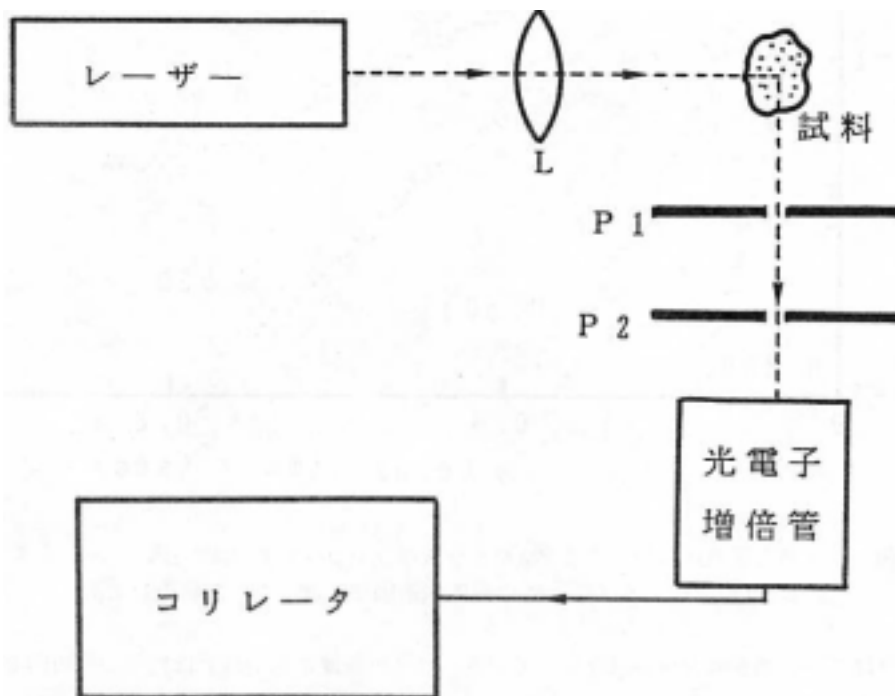


図-1 光子相関法の概略図

3. 応用例

Morgan と Mande¹⁾、Arecchi³⁾ によって始まった光子相関法はサブミクロンのディメンションを持つ系の動的情報を得る手段として非常に有効である。ここでは、コロイド分散系における結晶成長とガラス形成過程を調べた研究例を簡単に紹介する。

図 - 2 に、Megen ら⁴⁾ によって決定された poly-(methylmethacrylate) (PMMA) サスペンションの動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を示す。測定は結晶化が完了する以前の準安定な液体状態の段階で行われている。また、これらの系において、半径 170nm の球状 PMMA 粒子は単分散しており、濃度は PMMA 粒子の体積率で表されている。

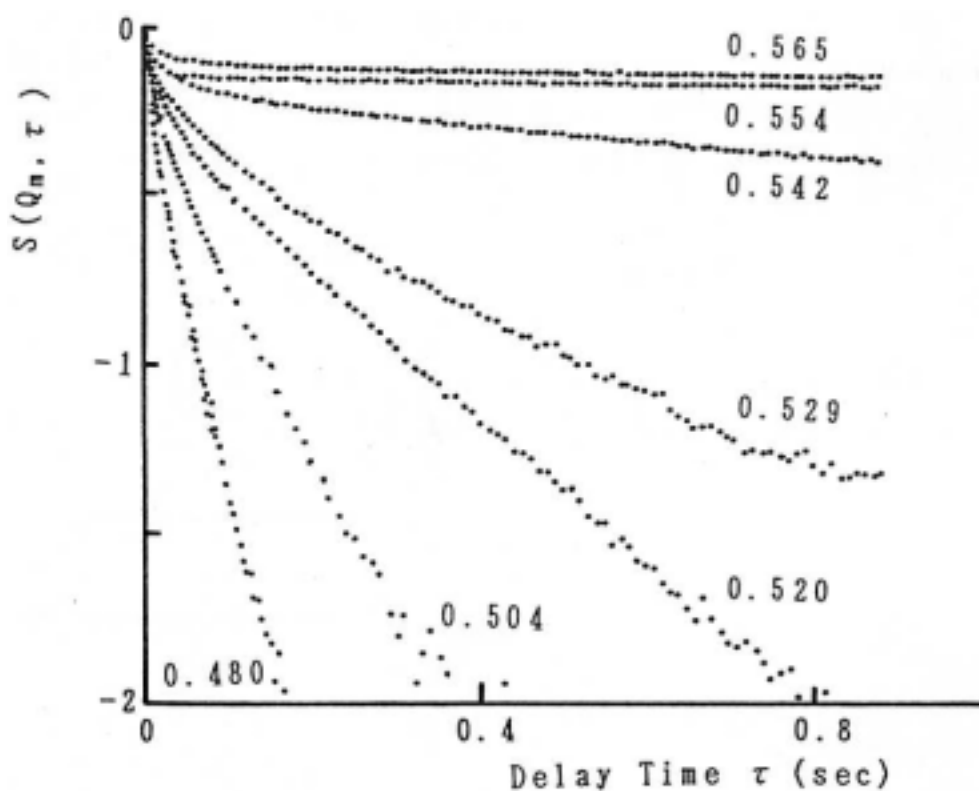


図 - 2 準安定液体状態にある PMMA サスペンションの動的構造因子 $S(Q_m, \tau)$ 。 $S(Q_m, \tau)$ は静的構造因子 $S(Q_m)$ で規格化してある。

$S(Q_m, \tau)$ は 2 つの減衰成分から成り立っている。0.3 秒程度の速い成分は粒子の局所的な運動に、また、濃度の増加と共に遅くなる成分は束縛された長距離拡散に対応している。 c が 0.542 以下では遅い成分の減衰時間は有限の値を示している。一方、 $c = 0.554$ 以上の濃度においては遅い成分は発散し、準安定な液体状態が凍結され、ガラス状態が形成される。

4 . おわりに

以上、光子相関法について述べてきたが、この方法の利点はスペクトルの測定が相関時間の測定として行われ、動的な現象を直接観測できるという点にある。また、対象となりうるものも高分子溶液の他に、臨界点における揺らぎあるいは微粒子系における集団運動など非常に広範囲にわたると考えられる。

参考文献

- 1) 大林康二、生嶋 明：日本物理学会誌 29 (1974) 349 .
- 2) B . L . Morgan and L . Mandel : Phys . Rev . Lett . 16 (1966) 1012.
- 3) F . T. Arecchi , E . Catti and A . Sona : Phys. Rev . Lett. 20 (1966) 27 .
- 4) W . van Megen , P . N . Pusey and P . Bartlett : Phase Transitions 21 (1990) 207.

中央分析センター（筑紫地区）装置利用経費表

No.	装置名	利用経費(円)				備考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	*エスカスキャンニングオージェ表面分析装置	4,000	3,000			件数 + 時間
2	走査電子顕微鏡	2,000		1,000		+ 200 円/写真 1 枚
3	蛍光 X 線分析装置			1,000		
4	エネルギー分散型 X 線回折計	2,000		1,000		件数又は日
5	* 4 軸型自動 X 線回折計	10,000				1 日
6	島津 X 線回折計			500		
7	集中法粉末 X 線回折計	2,000	2,000	1,000	1,000	
8	Weissenberg カメラ	2,000		1,000		
9	X 線小角散乱装置			4,000		
10	* 質量分析計 (JEOL-OISG-2 型)					LM の解析は m/e 1500 データ解析の場合は以下の 経費を加算 2,000 円/ピーク 2,000 円/ピーク 5,000 円/ピーク
		(1) LM(m/e < 800)		5,000		
		(2) LM(m/e 800)		10,000		
		(3) GC-LM		8,000		
		(4) HM		8,000		
		(5) GC-HM		15,000		
11	電子スピン共鳴装置	1,500		500		
12	* 超伝導核磁気共鳴装置	2,000	6,000			1 件は 20 分以内。 20 分増すごとに 2,000 円追加
13	核磁気共鳴吸収装置 (JNM-PHX60 型)			500		
14	* 核磁気共鳴吸収装置 (JNM-FX-100 型)		3,000			試料は依頼者が調整
15	* 多核種用 FT 型 NMR (JNM-FX-100 型)		3,000			試料は依頼者が調整
16	自記分光光度計			500		
17	赤外分光光度計 (IR-440 型)			500		チャート 1 枚
18	赤外分光光度計 (5670 型)			700		チャート 1 枚
19	回折格子遠赤外分光光度計			500		
20	分光蛍光光度計				300	
21	フーリエ変換赤外分光時計			5,000		+ 100 円/チャート
22	* 原子吸光・炎光発光・分光分析装置		1,200			原子吸光は光源が限られる
23	* C, H, N 元素分析計	550 900 350				C, H C, H, N N
24	* 電子式精密自動天秤	300				
25	超高压物性測定装置			10,000	1,000	1 件は 2 週間以内
26	示差走査熱量計			1,000	500	標準型
				1,500	1,000	低温型
27	双子型恒温壁熱量計				800	
28	メスバウアー分光分析装置			5,000		件数又は日
29	誘電率測定装置				1,000	
30	汎用型滴定記録装置			500		
31	雰囲気中液体急冷装置			5,000		ノズル持参
32						
33	* 単結晶育成炉	10,000				1 日
34	高周波 2 極スパッタ装置	2,000		1,000		
35	動的粘弾性測定装置			1,000		+ 液体室素実費
36	ラバープレス	1,000		500		1 回
37	* 水銀圧入式ポロシメーター	1,000				
39	熱分析装置			500		

- (1) 上記経費表中、A 欄は担当オペレーターに依頼、B 欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
(2) 上記経費表中の * 印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
(3) 利用時間は 1 時間単位で計算します。

中央分析センター工学分室（箱崎地区）
装置利用経費表（その1）

No.	装置名	利用経費(円)				備考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	核磁気共鳴吸収装置(R-24B)	1,000			700	
2	*核磁気共鳴吸収装置(R-600)	2,000				
3	核磁気共鳴吸収装置(R-90H)	1,000		700		
4	*超伝導核磁気共鳴吸収装置 (JNM-GSX400)	2,000				基本料金 2,000円 温度変化1点につき400円加算 長時間測定 3,500円
5	*超伝導核磁気共鳴吸収装置 (Bruker AC-250P)	2,000				長時間測定 3,500円 温度変化400円/点(高温) 1,000円/点(低温)
6	ガスクロマトグラフ質量分析計	3,000		1,000		チャート2m以上の場合は A:1,000円/m, B:500円/mを加算
7	高速液体クロマトグラフ				400	
8	X線回折計	1,500	1,500		500	
9	X線発生装置	1,500	1,500		500	
10	走査型電子顕微鏡(MSM-6)	2,000		1,000		200円/写真1枚
11	走査型電子顕微鏡(ABT-32) (WET-SEM)	2,000			1,000	フィルム代は別料金
12	超高分解能走査型電子顕微鏡	20,000				
13	*透過型電子顕微鏡	4,000				
14	*イオンコーティング装置		200			
15	イオンコーティング装置			200		
16	*イオンシニング装置	2,000				
17	フーリエ変換赤外分光光度計	1,500		500		Nujol法 KBr法 溶液法 ATR法 注1件につき1時間の測定時間が1時間を 超える場合は1時間 につき1件とみなし て件数を加算する
		2,500		1,000		
18	二波長分光光度計		500		250	
19	分光けい光度計	700			300	
20	レーザーラマン分光光度計	1,500			1,000	
21	円二色分散計				500	
22	誘導結合プラズマ質量分析装置					料金はセンターへお尋ね下さい
23	原子吸光分析装置	200		100		基本経費500円を加算 検量線作成500円/件
24	*発光分析装置	1,000				
25	熱天秤(TG-30)	1,000			500	
26	示差熱分析装置(DTA-30)	1,000			500	
27	示差走査熱量計	1,000			500	
28	双子型恒温壁熱量計	3,000			2,000	
29	金属中水素分析装置	600		300		校正 A:1,000円/回 B:600円/回
30	シンクログラフ				100	
31	シンクログラフ				100	チャート1m当り1時間 シンクロットは利用者負担
32	マイクロフォトメーター			50		チャート100円/mを加算
33	表面張力測定装置		600		300	
34	インピーダンス測定装置				100	
35	光透過式粒度分布測定器	1,000			500	
36	表面積測定装置	1,000			500	
37	精密天秤	300			100	

中央分析センター工学分室（箱崎地区）
装置利用経費表（その2）

No.	装 置 名	利 用 経 費 (円)				備 考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
38	プラズマデポジション装置				1,000	
39	ガラスキャピラリー作成装置				1,000	単位時間は4時間とする
40	金属顕微鏡				100	フィルムは各自持参
41	電気炉				150	
42	画像処理解析装置				1,000	

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
(2) 上記経費表中の*印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
(3) 利用時間は1時間単位で計算します。

お 知 ら せ

新設装置の紹介

工学分室(箱崎地区)で使用していましたが老朽化のため使用できなくなりましたので、下記の装置に更新しました。従来の微量水分の測定の外に固体の水分を容易に測定できる気化装置を付設しました。

京都電子工業(株)製カールフィツシャ水分計一式

本体 MKC - 210

水分気化装置 ADP - 351

仕様〔1〕 本体 MKC - 210

形 式 名 称	MKC - 210 カールフィツシャ水分計
測 定 方 式	カールフィツシャ電量滴定方式
制 御 方 式	マイクロコンピュータによる定電流パルス時間制御
終 点 検 出 方 法	交流分極法
滴 定 状 況 表 示	水分過剰状態の表示 (Pretitr) 測定粗可能状態の表示 (Ready) 測定可能状態の表示 (Stable)
終 点 表 示	電子音による報知
攪 拌 方 法	マグネチックスターラによる攪拌、回転速度はキー入力設定
滴 定 セ ル	容量 100ml (最大 150ml)
測 定 範 囲	測定試料中の含水量 10 μg ~ 100mg H ₂ O

検 出 感 度	0.1 μg H ₂ O
	再現性、水メタノール 1mgH ₂ O 測定
滴定条件時間設定	滴定開始遅延時間 × × × 秒 滴定終了制限時間 × × × 秒
滴 定 ス タ ー ト	自動スタートまたは任意手動スタートの設定可能
フ ァ イ ル 機 能	滴定条件および計算式の独立メモリすべてユーザ専用モード(5モード)
計 算 機 能	濃度計算および統計計算 <ul style="list-style-type: none"> ・ 含水量 (μg または mg H₂O) ・ 液体または固体試料を秤量して、水分測定する場合の濃度計算 ・ 液体または固体試料をあらかじめ溶媒に溶解、水分抽出し、その一部を秤量して、水分測定する場合の濃度計算 ・ 液体試料を容量で計算して、水分測定する場合の計算

仕様〔2〕 水分気化装置 ADP - 351

(1) 概 要

ADP - 351 水分気化装置はカールフィッシャ水分計に付設して、プラスチックペレットなどの固体中の水分を定量するときや、試料に滴定妨害成分を含む場合に使用する。試料を加熱して試料中の水分を気化させ、窒素または空気をキャリアガスに使用して気化した水分を滴定セルに導入する装置である。

(2) 特 長

加熱管内での試料ポートの移動は、大気中の湿分の影響のないマグネット方式により加熱管の外部から行う。

加熱管は、透明導電性発熱ガラスを使用しているため、加熱管内の試料の状態が常に観察できる。

加熱温度制御はマイクロコンピュータによる比例演算制御方式を採用しているため、すみやかに昇温し、かつ設定精度の信頼性に優れている。

加熱温度の表示および設定は、見やすいLEDによる3桁デジタルである。

形 式	model ADP - 351
加 熱 方 式	透明導電性発熱ガラス
加 熱 温 度 範 囲	室温 ~ 300
加 熱 温 度 調 節	制御方式 CPU による比例演算制御 設定範囲 0 ~ 300 最小設定 1 設定精度 ±2 測 温 体 K 熱電対

温度表示	LED3桁デジタル表示
加熱管 試料ポート	パイレックスガラス管 外径 30×全長約 345mm パイレックスガラス製 長さ 68×幅 25×高さ 15mm 容量約 16ml
キャリアガス	窒素
ガス乾燥	シリカゲル筒(約 100g 入) 1本 ゼオライト筒(約 100g 入) 1本
ガス流量	100～300ml/min