

ブラウン粒子からの光散乱と低コヒーレンス動的散乱法

岩井俊昭

Light Scattering Phenomena from Brownian Particles in Dense Media and a Low-Coherence Dynamic Light Scattering Method

Toshiaki IWAI

A dynamic light scattering (DLS) method was well established on the basis of the Stokes-Einstein law introduced to the theory of Brownian motion of particles. We have proposed the low-coherence DLS method as a new DLS method for particle-sizing of extremely dense media. The purpose of this report is to demonstrate the feasibility of the proposed new method in characterization of particles suspended in the extremely dense media.

Key words: low-coherence dynamic light scattering, Brownian particle, Stokes-Einstein law, particle sizing

液体に浮遊する微粒子のブラウン運動の研究は、1740年ニーダムと1827年ブラウンが水に浮かぶ花粉内の微粒子の運動を顕微鏡観測した現象研究に始まる。1905年、アインシュタインは、ブラウン粒子にかかる外力を溶液論から導出し、外力による粒子運動と密度勾配による拡散との関係を流体論からそれぞれ導出した。拡散現象を粒子密度分布の時空発展する確率過程とみなして拡散係数を2つの関係式に導入し、ストークス・アインシュタインの関係式

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (1)$$

を得た。彼は、式(1)を実験検証することによって、粒子をブラウン運動させている原因、すなわち原子、または分子の存在を証明できる可能性を示唆した。式(1)において、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は溶媒の粘性、 d は粒子の直径である。1908年以降、ペランがアインシュタインの理論の実証実験を行い、原子の概念を確立させた。ブラウン運動の理論に従う顕微鏡観測を基礎にした現象研究から原子の概念を確立したことは驚異的である。さらには、ブラウン運動の理論はゆらぎや雑音を扱う確率過程論へ発展展開され、量子論や通信論などにおける確率過程論の基礎となった。

光応用計測に限定すると、ブラウン運動は身近な現象と

理論である。ブラウン粒子に光を照射したときに発生する散乱光ゆらぎから粒質を計測する動的散乱法は、まさに式(1)の直接的な応用であり、単位ナノ技術開発にしのぎを削る現代においても重要な要素技術のひとつとなっている^{1,2)}。筆者らは、生体計測と医療診断において注目されている光波コヒーレンス断層影画像法³⁾と動的散乱法とを融合させた「低コヒーレンス動的散乱法」の提案を行い、濃厚媒質の粒径分布計測にはじめて成功した^{4,5)}。さらに、粒子運動の独立性が成り立たない粒子間相互作用下でのブラウン粒子の粒質計測や、固液境界の近傍における微粒子の動態計測などに新しい知見を得た。本報告では、筆者らが提案する「低コヒーレンス動的散乱法」といくつかの計測結果を紹介する。

1. 低コヒーレンス動的散乱法

位相変調型光ファイバーマイケルソン干渉計を用いた低コヒーレンス干渉計を、図1に示す。中心波長 $\lambda=850$ nm、コヒーレンス長 $l_c=15$ μ mのスーパールミネセントダイオードを、低コヒーレンス光源として用いる。光源からの光は、ファイバーカップラーによって2分割され、一方はピエゾ素子に接着された平面鏡に、他方は媒質にコリメート入射される。ピエゾ素子に周波数 $f_m=2$ kHzの交流電圧を印加して、平面鏡を光軸方向に最大振幅 $\Delta l=$

北海道大学電子科学研究所 (〒060-0812 札幌市北区北12条西6丁目) E-mail: iwai@es.hokudai.ac.jp

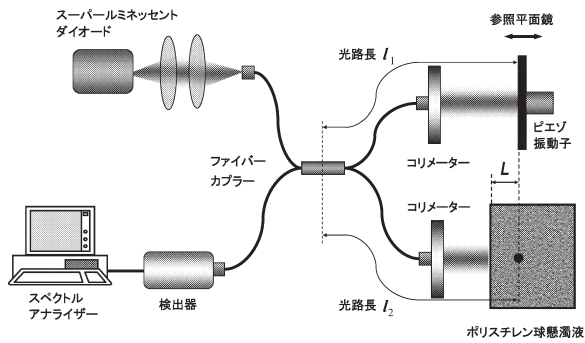


図1 光ファイバー・マイケルソン干渉計を用いた低コヒーレンス動的散乱法の実験系。

$0.18 \mu\text{m}$ で正弦振動させ、参照光を位相変調する。ガラスセルと懸濁液との固液境界面を基準として参照平面鏡を L だけ前方に移動させることで、検出深度を特定することができる。光路長 $2l_1$ だけ伝搬して位相変調された参照光と、光路長 $2l_2 + s$ だけ伝搬した散乱光との時間平均された干渉強度変動の時間相関関数をフーリエ変換すると、そのパワースペクトルは次式で与えられる⁶⁾。

$$P(\omega) = (I_i + I_s)^2 \delta(f) + (\langle I_s^2 \rangle - I_s^2) P_{I_s}(f) + 2I_i \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2(\bar{k}\Delta l) \int_0^{\infty} I_s(s) P_{E_{s0}}(f + nf_m, s) \times \left| \gamma \left[\frac{2(l_2 - l_1) + s}{c} \right] \right|^2 ds \quad (2)$$

ここで、 I_i は入射光強度、 I_s は散乱光強度、 c は真空中の光速度、 \bar{k} は真空中における平均波数、および $J_n(x)$ は第1種ベッセル関数を表す。式(2)において、第1項目は直流成分、第2項目は散乱光の強度パワースペクトルであり、第3項目が散乱光のヘテロダイン振幅パワースペクトルである。散乱光の振幅パワースペクトルは、光路長 s だけ伝搬した散乱光の振幅パワースペクトル $P_{E_{s0}}$ の積分で与えられ、光源のコヒーレンス関数 γ に依存する。コヒーレンス長 l_c が短い低コヒーレンス光源を用いると、 $2l_2 + s - 2l_1 \leq l_c$ を満足する光路長 s だけ伝搬した散乱光に対してのみ γ は値をもち、干渉強度変動を発生させる。 $2l_2 + s - 2l_1 > l_c$ を満足する長い光路長を伝搬した散乱光は干渉強度を発生しないため、多重散乱光の影響は大幅に低減されることになる。さらに、式(2)は、位相変調によってヘテロダイン振幅パワースペクトルが振動周波数の整数倍の位置に発生することを示す。振動周波数が強度パワースペクトルの帯域より高いときには、振幅パワースペクトルの第一高調波成分と強度パワースペクトルおよび直流成分とは完全に分離することが可能になり、高 S/N 比測定を実現できる。

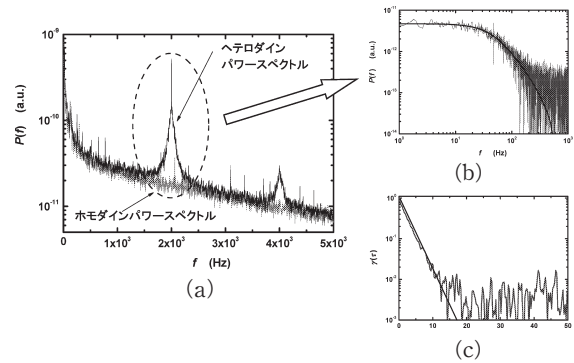


図2 (a) 観測された散乱光の干渉強度パワースペクトル、(b) ヘテロダイン振幅パワースペクトル、および (c) 振幅時間相関関数。(b) と (c) の実線は、それぞれ対数表示されたローレンツ型関数と指数関数を表す。

2. 濃厚媒質の粒径分布測定と拡散係数測定

図2は、濃度10%の半径235 nmポリスチレンラテックス懸濁液の深度 $L=25 \mu\text{m}$ における散乱光の干渉強度パワースペクトル、ヘテロダイン振幅パワースペクトル、および振幅時間相関関数を示す。なお、図2(a)の干渉強度パワースペクトルには、参照平面鏡をガラスセルよりも手前の位置に合わせ、参照光と散乱光を干渉させずに測定したホモダインパワースペクトルも示す。図より、散乱光の干渉強度パワースペクトルには、2 kHz に第一高調波成分、4 kHz に第二高調波成分が発生していることが判別できる。いま、干渉強度パワースペクトルからホモダインスペクトルを減算したのち第一高調波成分を切り出すと、ヘテロダイン振幅パワースペクトルのみを計測できる(図2(b))。図2(b)において、実線はローレンツ関数へのフィッティング結果を示す。図2(c)は、(b)のヘテロダイン振幅パワースペクトルをフーリエ変換して得られた振幅時間相関関数である。単散乱光の振幅時間相関関数は、負指数関数となる⁷⁾。図2(c)より、対数表示の振幅相関関数は直線的に減少しているため、単散乱光の振幅時間相関関数が計測できていると判断できる。

それでは、本手法を用いて、どの程度の深さと濃度まで単散乱光の時間相関関数を測定できるのだろうか。図3は、検出深さ L の変化に対する振幅時間相関関数の緩和時間の変化を示す⁵⁾。緩和時間は、単散乱光の緩和時間 τ_0 で規格化されており、図において垂直軸の1.0の実線は単散乱光の緩和時間を表している。図より、 $20 \mu\text{m} < L < 40 \mu\text{m}$ の範囲では、単散乱光の振幅時間相関関数が計測されていることがわかる。そこで、体積濃度10%の半径165 nmと403 nmポリスチレン懸濁液の混合試料に対して、深度 $L=25 \mu\text{m}$ からの散乱光の振幅時間相関関数を求め、それにCONTIN法を適用して従来の動的散乱法の精度

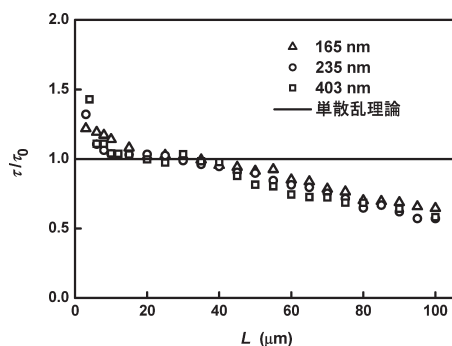


図3 検出深さ L に対する振幅時間相関関数の緩和時間の変化⁵⁾。緩和時間は、縦軸は単散乱光の緩和時間 τ_0 で規格化されており、縦軸の 1.0 の実線は単散乱光の緩和時間を表す。

に匹敵する粒径分布計測に成功した⁵⁾。 $L > 40 \mu\text{m}$ では、緩和時間は単散乱光の緩和時間より短いので、多重散乱光の影響で散乱光の位相相関が低下していることを示す。逆に、 $0 \mu\text{m} < L < 20 \mu\text{m}$ の領域では、散乱光の緩和時間が単散乱光のそれよりも増加している。これは、固液境界近傍におけるブラウン粒子とガラスセルの壁面との相互作用により、実効的な拡散係数の低下が発現していることを示す。このような効果を Wall-Drag 効果とよび、最近本手法で検証されている⁷⁾。

つぎに、体積濃度 10% を超えて、どの程度の濃度まで測定が可能かを示す。図 4 は、半径 165 nm, 235 nm, および 403 nm のポリスチレン懸濁液の体積濃度を 1~20% まで増加させたときに、深度 $L = 20 \mu\text{m}$ からの散乱光に対して本手法で計測された拡散係数の変化を表す⁸⁾。拡散係数は式 (1) の拡散係数で規格化されているため、その粒子径依存性はみられない。さらに、濃度の増加とともに拡散係数は単調に減少し、拡散運動が低下することを示す。このような現象は、1~20% まで溶液濃度が増加すると平均自由行程距離が 3~16 μm 程度になるため、粒子間相互作用が顕著になることから発生する。事実、実験結果は、粒子間相互作用を考慮した Carnahan-Starling の近似式⁹⁾によって計算された実効的な拡散係数の理論曲線とよく一致している。したがって、本手法で拡散係数を測定し、Carnahan-Starling の近似式を用いて拡散係数を補正することにより、現時点で体積濃度 20%、光源や検出器の条件さえ整えばさらにそれ以上の濃度の媒質に対してさえ、粒径分布計測が可能である。

ブラウン運動の理論の応用としては、光散乱現象を利用した粒質計測は最も直接的かつ有効な計測応用のひとつである。本報告では、新しい動的散乱法として筆者らが提案した「低コヒーレンス動的散乱法」の最近の成果を紹

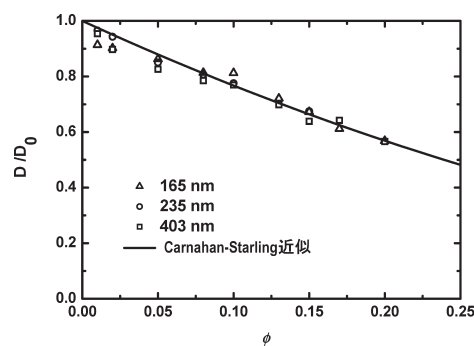


図4 拡散係数の散乱媒質の体積濃度依存性。体積濃度が 1~20% の範囲で、半径 165 nm, 235 nm, および 403 nm のポリスチレン懸濁液を試料として用いた。実線は、Carnahan-Starling の近似⁹⁾によって計算された理論曲線である。

介した。本手法は、媒質内の検出深度を特定しながら、多重散乱光から単散乱光の振幅時間相関関数を計測できる特徴的な計測法である。濃厚媒質の粒質計測のニーズは高い^{2,10)}。したがって、本手法の基礎データの蓄積と測定精度と限界のさらなる向上を行い、現在のラボレベルから一般の研究者・技術者に測定法として提供できる日が来ることを期待したい。

本論で紹介した研究は、石井勝弘博士 (光産業創成大学院大学), 村井偉志氏 (オムロン(株)), 吉田力也氏 (本田技研工業(株)), 夏輝氏 (北海道大学大学院博士課程) との共同研究の成果であり、ここに深謝の意を表す。

文 献

- 1) B. J. Berne and R. Pecora: *Dynamic Light Scattering* (John Wiley & Sons, New York, 1976).
- 2) 岩井俊昭, 相津佳永, 朝倉利光: “レーザー計測の基礎 II: 散乱計測”, *レーザー研究*, **27** (1999) 642-651.
- 3) 丹野直弘: “光コヒーレンス断層画像化法と生体映像への応用”, *光学*, **28** (1999) 118-125.
- 4) K. Ishii, R. Yoshida and T. Iwai: “Single-scattering spectroscopy for extremely dense colloidal suspensions by use of a low-coherence interferometer,” *Opt. Lett.*, **30** (2005) 555-557.
- 5) H. Xia, K. Ishii and T. Iwai: “Hydrodynamic radius sizing of nanoparticles in dense polydisperse media by low-coherence dynamic light scattering,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 6261-6264.
- 6) 岩井俊昭: “低コヒーレンス干渉法による新しい動的散乱法”, 第 15 回散乱研究会テキスト, 2-1-2-21 (2003).
- 7) 夏輝, 石井勝弘, 岩井俊昭: “低コヒーレンス動的散乱法における Wall-Drag 効果の影響”, 第 52 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (2005) p. 1127.
- 8) H. Xia, K. Ishii and T. Iwai: “Study on hydrodynamic properties in dense media,” *Proceedings of the Second Asian and Pacific Rim Symposium on Biophotonics (APBP2004)* (2004) pp. 55-56.
- 9) E. G. Cohen and I. M. de Schepper: “Comment on “Scaling of transient hydrodynamic interaction in concentrated suspension”,” *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 2252.
- 10) 岩井俊昭: “光散乱計測”, *光学*, **30** (2001) 136-143.

(2005年7月21日受理)