

多重散乱光の時間相関関数を用いた微粒子凝集体の計測

附属電子計測開発施設 石井 勝弘, 岩井 俊昭

本研究では、高濃度微粒子凝集体からの多重散乱光の時間相関関数を実験的に解析し、それを用いた微粒子凝集体の計測について議論する。実験により、高濃度微粒子凝集体からの多重散乱光の時間相関関数は、単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の和として表わすことが可能であり、それにより、クラスタの成長を調べることが可能となることを明らかにした。

1 はじめに

動的光散乱法は、微粒子計測において非常に有効な計測法であり、様々な分野で利用されている。これは、希薄な散乱媒質からの散乱光の時間相関関数が負指数関数的に減衰し、その減衰率は散乱体の拡散定数に比例する特性を用いた計測法であり、散乱体サイズや散乱体サイズ分布の計測が可能である。また、微粒子凝集体に対して動的光散乱法を適用すると、平均クラスタサイズの推定や凝集過程のモニタリングが可能となる。しかし、従来の動的光散乱法は、単散乱現象を基礎としているため、多重散乱現象が支配的であるような高濃度散乱媒質に対しては適用することができない。そのような媒質に対する時間相関関数は、拡散波分光理論を用いて表わすことができ、その理論によると、遅れ時間の平方根の関数として負指数的に減衰する。分散系の高濃度媒質に対する時間相関関数は拡散波分光理論の予測と一致することが示されているが、高濃度微粒子凝集体からの散乱光の時間相関関数に関しては明らかになっていない。そこで、本研究では、高濃度微粒子凝集体からの散乱光の時間相関関数を実験的に解析し、多重散乱光を用いた平均クラスタサイズの測定、および、凝集過程のモニタリングの可能性について議論する。

2 実験

直径 6mm、波長 514nm の直線偏光レーザビームを媒質に入射し、媒質からの後方散乱光のうち逆反射方向に散乱された成分のみを、焦点距離 50mm のレンズの焦点面に設置された光ファイバによって

集光し、光電子増倍管で検出する。光電子増倍管によって検出された信号は、デジタルコリレータを内蔵したコンピュータに送られ、時間相関関数が計算される。散乱媒質として、粒子径 1.0 μm 、体積濃度 10 % のポリスチレンラテックス懸濁液を用いる。懸濁液中のラテックス粒子は、通常、その周りに形成される電気二重層により互いに反発しあい安定に分散している。その媒質に塩化ナトリウム水溶液を加えると、溶液中のイオンにより粒子の周りの電気二重層が中和され、粒子は凝集する。

3 結果および考察

図 1 に、ポリスチレンラテックス懸濁液に塩化ナトリウム水溶液を加えた時の時間相関関数の時間変化を示す。 $t = 0$ は NaCl 水溶液を加えた時刻である。時間の経過とともに、時間相関関数の減衰が遅くなり、遅れ時間の長い領域まで相関が伸びることがわかる。これは、クラスタが成長し、動きが遅くなったためであり、この時間相関関数の変化を解析することで、クラスタの成長を調べることが可能になることを示唆している。

図 2 は、塩化ナトリウム水溶液を加えてから 30 分経過し、凝集が十分に進んだ段階における時間相関関数を示す。遅れ時間の短い領域では、時間相関関数の速い減衰が見られる。これは、多重散乱光の影響によるものであり、実験結果が点線で示されている多重散乱光の時間相関関数へのフィッティング結果に一致する。しかし、遅れ時間の長い領域では、時間相関関数はゆっくり減衰するようになり、多重散乱光の時間相関関数から外れる。これは、単散乱光の影響によるものであると考えられる。

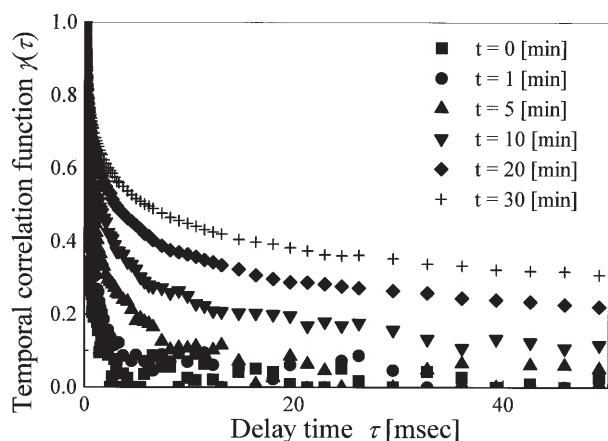


図1 凝集過程の進行による時間相関関数の変化。

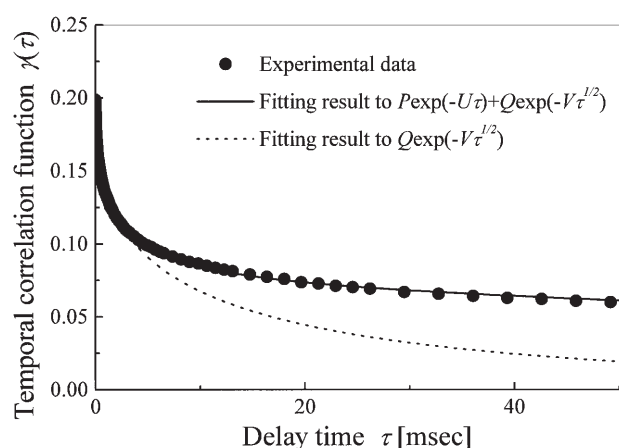


図2 高濃度微粒子凝集体からの散乱光の時間相関関数。

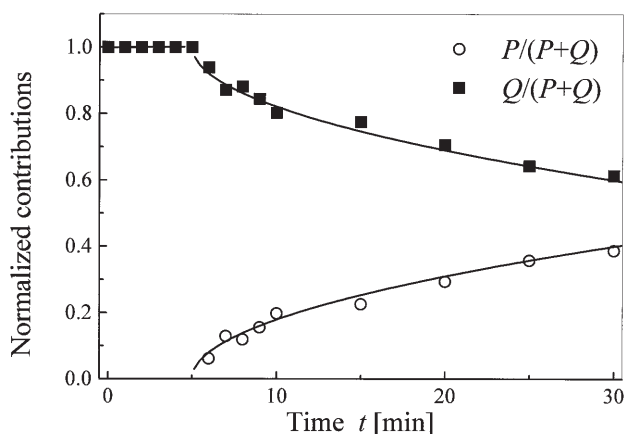


図3 単散乱光と多重散乱光の全強度への寄与の時間変化。

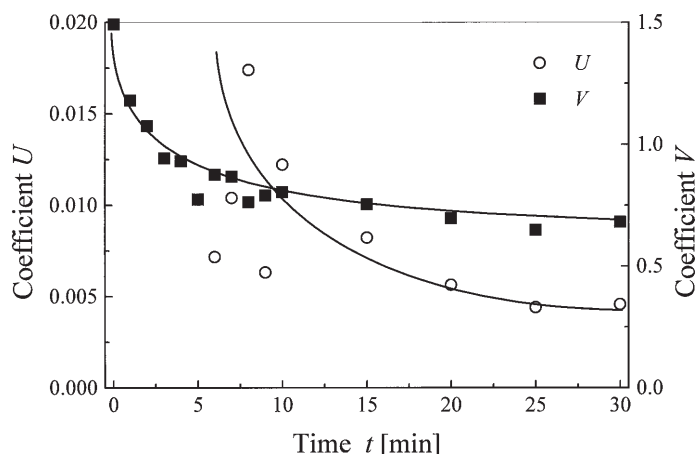


図4 単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の減衰率の時間変化。

この時間相関関数の性質を表すために、我々は、次のようなモデルを仮定する。クラスタ内部では、粒子の相対的な動きはなく、散乱光への影響はクラスタ全体の動きのみであると考えられる。したがって、1つのクラスタ内で多重散乱され出射する散乱光は、大きな1つの粒子からの単散乱光とみなすことができる。この散乱光成分の時間相関関数は、クラスタの拡散定数に依存し、負指数的に減衰する。一方、多くのクラスタによって多重散乱された光波は、多重散乱光の時間相関関数で表われ、その減衰率もクラスタの拡散定数の変化に依存する。したがって、高濃度凝集媒質からの多重散乱光の時間相関関数は、単散乱光の時間相関関数と多重散乱光の時間相関関数の和として、

$$\gamma(\tau) = P \exp(-U\tau) + Q \exp(-V\sqrt{\tau}) \quad (1)$$

と定義する。ここで、パラメータ P と Q は単散乱光と多重散乱光の全強度への寄与を表す定数であり、 U と V は、単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の減衰率に関した定数である。

図2の実線は、(1)式で示される時間相関関数を実験結果にフィッティングした結果である。ここで、実験結果とモデル関数とがよく一致していることから、我々のモデルが妥当であることがわかる。また、(1)式のパラメータによって、クラスタの成長による時間相関関数の変化を表わすことができ、平均クラスタサイズの測定や凝集過程のモニタリングが可能となる。

図3は、単散乱光と多重散乱光の寄与の時間変化を示す。凝集のはじめの段階では、クラスタが小さいために、単散乱光成分の寄与が存在しない。つ

まり、凝集媒質の時間相関関数は多重散乱光の時間相関関数に一致し、その減衰率から平均クラスタを見積もることができる。時間が経過しクラスタサイズが増加すると、多重散乱光の寄与は減少し、単散乱光の寄与が増加する。これは、1つのクラスタ内部のみで散乱された散乱光の寄与が増加するためであり、我々のモデルが妥当であることを示している。

図4は、単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の減衰率の変化を示す。凝集のはじめの段階では、多重散乱光の時間相関関数の減衰率が平均クラスタサイズの変化を表わしている。さらにクラスタが成長すると、単散乱と多重散乱光の両方の寄与が存在する。このとき、単散乱光の時間相関関数の減衰率の変化が顕著であるのに対し、多重散乱光の減衰率はほとんど変化しない。これは、我々のモデルでは、粒子の凝集による多重散乱光の時間相関関数の変化は、クラスタの拡散定数の変化によると仮定しているが、実際には、散乱係数や濃度などの変化による影響も受けるため、クラスタの成長のみの影響を表

していないためである。従って、この領域では、単散乱光の時間相関関数からの凝集の測定が有効である。これらの減衰率はクラスタの拡散定数に比例するので、これらを用いたクラスタの拡散定数、つまり、平均クラスタサイズの推定が可能となる。

4 おわりに

高濃度凝集媒質からの時間相関関数を実験的に測定し、時間相関関数が単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の和として表わすことができることを明らかにした。その時間相関関数を用いると、凝集過程の進行による時間相関関数の変化を表わすことやクラスタサイズの推定が可能となることを示した。小さなクラスタを形成している媒質に対しては多重散乱光の時間相関関数が、一方、大きなクラスタを形成している媒質に対しては単散乱光の時間相関関数がクラスタの成長をよく反映していることを実証した。

電子科学研究 第7巻

2000年2月28日

編集 電子科学研究所広報委員会

印刷 興国印刷株式会社
