

# 光散乱の光子数分布と液体内単一微粒子の検出条件

伊 藤 進 一\*

## Photon Distribution in Light Scattering and the Detection of a Single Small Particle in a Liquid

Shin-ichi ITOH

The possibility of light scattering technique is analysed, when it is applied to the detection of a single small particle suspended in a highly purified liquid. The scattering light from a liquid and the photon distribution in the scattered light make difficult to observe the signal from a small particle.

The experimental condition is derived under the assumption that the photon distribution from both a liquid and a particle can be well separated from that from only a liquid. For example, this condition gives the necessary minimum laser power for the experiment.

### 1. 序 論

極めて純度の高い液体は、現在、工業的に重要な意味をもっている。本論文ではこれに関連して、波長に比して十分に小さい単一の微粒子を、光散乱法によって検出するときの実験条件について論じる。その際、微粒子が浮かんでいる液体からの光散乱及び散乱光子数の揺らぎが雑音成分として考慮される。

微粒子による散乱は、19 世紀末にレーリーによって理論的な基礎が与えられ<sup>1-3)</sup>、それが発展して現在では液体中の高分子の濃度や形状の測定に用いられる標準的な手法になっている<sup>4)</sup>。この場合は、液体中に多数分布している微粒子による光散乱を測定する。そのため、微粒子群からの散乱光は十分強いので、液体の構成分子の持つ揺らぎによる各種散乱光が存在するが無視してよい。また散乱光子数の揺らぎの相対値も問題も小さく、通常は考慮されることはない。

しかし、微粒子の濃度が小さくなり観測領域内に一つ一つ数えられる位になると、微粒子からの

散乱光は微弱になるので、相対的に液体からの散乱光が無視できなくなる。同時に、散乱光中の光子数が小さくなるので、光子数の相対な揺らぎが大きくなり、微粒子自身の散乱光を識別する際の妨げになる。本論文ではこの問題を単純化して、単一の微粒子を対象とし、それを光散乱法で観測する際の信号対雑音比の基礎とその応用について簡単な仮定を置いて考察する。次節以下の考察において、極微粒子と液体からの光散乱の断面積をあたえる。ついでこれに基づいて、簡単な光学系によって極微粒子を検出する際の条件の検討を行う。

### 2. 極微粒子と液体からの光散乱の断面積

液体及びそのなかに浮遊している超微粒子による光散乱の機構を考える。その際問題を単純化するために、次の場合を考察する。

(1) 照射光源は、可視域に単一周波数をもつレーザとする。

(2) 超微粒子および液体は、紫外領域にエネルギー準位を持ち可視光領域では透明とする。また、完全に均質とする。

(3) 極微粒子の大きさは、液体中のレーザ光の波長に比べて十分に小さいとする。

\* 東京工芸大学工学部写真工学科助教授  
昭和 61 年 10 月 3 日受理

(4) 液体と超微粒子の分極率テンソルは、等方的とする。

すると、散乱の種類は次のようなものである。

(1) 粒子と液体の境界からの散乱 (レーリー散乱)

(2) 粒子内部からの分子性散乱

(3) 液体からの分子性散乱 (熱的レーリー散乱、ブリルアン散乱、ラマン散乱)

ここで分子性散乱とは<sup>1-2)</sup>、液体の構成分子が有限温度で本来持つ揺らぎによって生ずるものを指す。この揺らぎは、液体が巨視的には均質であっても常に存在する微視的揺らぎであり、これが光散乱を引き起す。この微視的揺らぎは、液体の密度のエントロピー揺動と圧力揺動 (熱的音波)、及び分子内振動に分類できる。エントロピー揺動は熱的レーリー散乱を、熱的音波はブリルアン散乱を、また分子内振動はラマン散乱を引き起す。本論文では、微粒子による散乱とエントロピー揺動による散乱を、それぞれレーリー散乱、熱的レーリー散乱と呼ぶことにする。

粒子は透明で内部は光学的に均一であるとすれば、(2)の散乱光強度は、(1)の機構に比して全く無視してよい。

従って、(1)と(2)の光散乱について考えればよい。さらに分子性散乱のうちラマン散乱の振動数変化は大きく (約  $100 \text{ cm}^{-1}$  以上)、一方ブリルアン散乱と熱的レーリー散乱の際に生ずる振動数変化に非常に小さい (約  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  以下)。このためラマン光は、狭帯域干渉フィルターによって除去することになると、以下における考察では、レーリー散乱、熱的レーリー散乱及びブリルアン散乱を対象とすればよい。

(i) 微粒子の有効微分断面積

液体中にあって、大きさが光の波長よりも小さいがしかし巨視的と見なせる微粒子による光の散乱は、レーリーによりすでに 19 世紀末に取り上げられている。

球形の微粒子の有効微分断面積  $d\sigma_p$  は、次のように与えられる<sup>1)</sup>。

$$d\sigma_p = \left( \frac{2\pi n_l}{\lambda_0} \right)^4 \alpha^2 v^2 \sin^2 \theta d\Omega \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_l$  は液体中での波長で、真空中のレーザ光の波長  $\lambda_0$ 、液体の屈折率  $n_l$  により次式で与えられる。

$$\lambda_l = \frac{\lambda_0}{n_l} \quad (2)$$

また、 $\theta$  は散乱の方向と直線偏向入射波の電場のなす角度であり、 $v$  は微粒子の体積、 $d\Omega$  は立体角である。また、 $\alpha$  は分極率で、粒子と媒質の相対屈折率  $n$  から次の式で求めることができる。

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (3)$$

相対屈折率  $n$  は、微粒子の屈折率を  $n_p$  として

$$n = \frac{n_p}{n_l} \quad (4)$$

また超微粒子の直径を  $a$  とすると体積は、

$$v = \frac{\pi}{6} a^3 \quad (5)$$

また、液体と微粒子の屈折率差が小さいときには、1からのずれ  $\Delta n$  によって表すと

$$n = 1 + \Delta n \quad (6)$$

$\Delta n$  が 1 に比べて十分に小さいときは、散乱断面積は次のように表わされる。

$$d\sigma_p = \frac{\pi^4}{9} \frac{n_l^4}{\lambda_0^4} \Delta n^2 a^6 \sin^2 \theta d\Omega \quad (7)$$

(ii) 熱的レーリー散乱、ブリルアン散乱の有効微分断面積

熱的レーリー散乱のスペクトルはレーザ光と同じ振動数のところに位置し僅かな線幅 (10 MHz 程度の) をもち、ブリルアン散乱は音波によるドップラー効果によるわずかな振動数変化 ( $0.3 \text{ cm}^{-1} = 9 \text{ GHz}$  程度の) を生じている。この 2 種類の散乱光の単位体積当たりの散乱断面積の合計は次のように与えられる<sup>1-2)</sup>。

$$d\sigma_l = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} \left( \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T k T \sin^2 \theta d\Omega \quad (8)$$

あるいは、 $d\Omega$  の前の量を  $R$  と置いて

$$d\sigma_l = R d\Omega \quad (9)$$

ここで、 $\epsilon$ ,  $\rho$ ,  $\beta_T$ ,  $k$ ,  $T$  はそれぞれ、誘電率、密度、等温圧縮率、ボルツマン定数、絶対温度である。

またこのうち、ブリルアン線の散乱断面積は

$$d\sigma_B = \frac{c_v}{c_p} d\sigma_l \quad (10)$$

レーリー散乱の散乱断面積は

$$d\sigma_R = \left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right) d\sigma_l \quad (11)$$

ここで,  $c_p, c_v$  はそれぞれ, 等圧比熱, 等積比熱である.

### 3. 散乱光子数の確率分布と標準偏差

散乱光子を, 光電子計測法によりある時間で繰り返し測定してときの光子数の揺らぎについて考察する<sup>5)</sup>. レーザ光はコヒーレントであるが, 微粒子と液体によって散乱された光はカオス光になる. それは微粒子は液体中で乱雑なブラウン運動をしているためにレーザ光は位相が乱雑になるからである. 一方, 液体からの熱的レーリー散乱とブリルアン散乱の原因であるエントロピーの揺らぎと熱的音波も, 乱雑な振幅と位相の変動を受けることは避けられず, 散乱レーザ光をカオス的にする. これらの乱雑さは, 微粒子からのレーリー線, 熱的レーリー線およびブリルアン線に線幅をもたらす. これらの線幅をそれぞれ,  $r_p, r_R, r_B$  とすると, それぞれの散乱線のコヒーレンス時間は, これらの量の逆数で与えられるが,  $1/r_B$  は最も小さい. それに対して,  $1/r_p$  は最も大きい, 共に  $10^{-3}$  秒程度以下である. 散乱光子が定常的ならば, 観測時間  $\tau$  がこれらのコヒーレンス時間より十分に大きいとき, その間に  $m$  個の光電子が観測される確率は次のようにポアソン分布で与えられる (図 1).

$$P_m = \frac{\bar{m}^m}{m!} \exp(-\bar{m}) \quad (12)$$

ここで  $\bar{m}$  は平均値であり,  $\bar{m} = \zeta N_s \tau$  である.  $N_s$  は単位時間に光電素子に入射する散乱光子数,  $\zeta$  は光電素子の効率である. この分布の標準偏差  $\Delta m$  は, 次のように与えられる.

$$\Delta m = \sqrt{\langle (m - \bar{m})^2 \rangle} = \sqrt{\bar{m}} \quad (13)$$

### 4. 光子数分布を考慮した微粒子検出の条件

図のようにレーザ光を細いビームとして液体を照射する. 90 度散乱光をレーズによって受け,

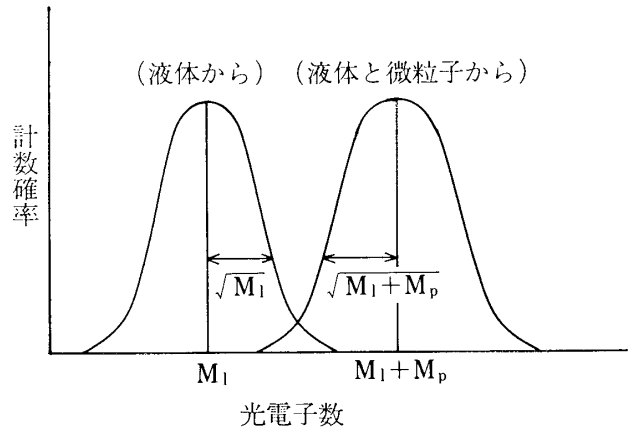


図 1 光電子数の分布 ( $g=1.3$  のとき)

結像面にスリットを設けて光電子計数方式によって検出を行うものとする.

レンズに入射するのは照射領域に対してレンズが張る立体角  $\Omega$  は, レンズの直径を  $D$  として,

$$\Omega_L \doteq \frac{1}{16} \left( \frac{D}{l} \right)^2 \quad (14)$$

この立体角  $\Omega_L$  に対応する散乱断面積は, 微粒子に対しては,  $\theta$  を 90 度として

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \frac{\pi^4}{9} \frac{n_l^4}{\lambda_0^4} 4n^2 a^6 \int_{\Omega_L} \sin^2 \theta d\Omega \\ &\doteq \frac{\pi^4}{9} \frac{n_l^4}{\lambda_0^4} 4n^2 a^6 \Omega_L \end{aligned} \quad (15)$$

同様に, 液体にたいしては

$$\sigma_l = R \Omega_L \quad (16)$$

入射レーザ光が単位時間に単位面積を通過する光子数を  $N$  とすると, 微粒子から散乱されてレンズに入射する光子数は, 単位時間当たり

$$N_p = \sigma_p N \quad (17)$$

また, 液体からの散乱光子数はその観測する体積を  $V$  とすると

$$N_l = \sigma_l V N \quad (18)$$

これらの光子により観測時間  $\tau$  に生ずる光電子数は微粒子によるものが

$$M_p = \zeta N_p \tau = \zeta \sigma_p N \tau \quad (19)$$

液体によるものが

$$M_l = \zeta N_l \tau = \zeta \sigma_l V N \tau \quad (20)$$

である. 次に, 散乱領域内に微粒子が存在しているかどうかを, 実験的に判別するための条件について検討しよう. (19), (20) 式の  $M_p, M_l$  は,

繰り返し測定を行った時の平均値であり、実際には3節で述べたようにこの値の回りにある拡がり分布している。これを考慮して検出可能な条件を決定する必要がある(図1)。

微粒子が存在しないときの光電子  $M_l$  の標準偏差は  $\sqrt{M_l}$  である。また微粒子が存在しているときの平均光電子数は  $(M_l + M_p)$  であり、標準偏差は、 $\sqrt{M_l + M_p}$  である。十分確実に、微粒子が存在していると判断してよいのは、それぞれの場合の分布が殆ど重ならないときである。すなわち、分布間の平均的な距離  $M_p$  が、分布の拡がりよりも十分に大きいことである。このために標準差の  $g$  倍を、目安として用いることにして次の条件を得る。

$$M_p \geq g(\sqrt{M_l} + \sqrt{M_l + M_p}) \quad (21)$$

以下では、 $g$  を分離係数と呼ぶことにする。液体と微粒子系は与えられたものと考え、この条件はレーザ光の光子密度  $N$  の下限を与える。(19), (20)を用いると、

$$N \geq \frac{g^2 [\sqrt{\sigma_l V} + \sqrt{\sigma_l V + \sigma_p}]^2}{\zeta \tau \sigma_p^2} \quad (22)$$

特に微粒子からの散乱光が、液体からの散乱光に比較して小さいときには簡単になる。

$$N \geq \frac{4g^2}{\tau \zeta} \frac{\sigma_l V}{\sigma_p^2} \quad (23)$$

微粒子に対しては、この条件は十分に成立していると考えられる。(15), (16)式を代入して

$$N \geq \frac{342 g^2 \lambda_0^8 R V}{\pi^8 \tau \zeta n_l^8 (4n)^4 a^{12} \Omega_L} \quad (24)$$

さらに散乱断面積  $R$  から、明らかな波長依存性を分離して

$$R = U / \lambda_0^4 \quad (25)$$

$$U = \frac{\pi^2}{2} \left( \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T k T \quad (26)$$

と置く。これを用いると

$$N \geq \frac{342 g^2 \lambda_0^4 d U}{\pi^8 \tau \zeta n_l^8 (4n)^4 a^{12} \Omega_L} \quad (27)$$

これらの式を実験的な実験条件下で使用し易い形に変形する。レーザを直径  $d$  のビームに絞り、

その長さが  $d$  の部分を 90 度方向から観測するとしよう(図2)。このときの、散乱体積  $V$  は、

$$V = \frac{\pi}{4} d^3 \quad (28)$$

である。この断面内でレーザ光の強度が均一とすると、レーザのパワー  $P$  は

$$P = \frac{\pi h c d^2}{4 \lambda_0} N \quad (29)$$

(27), (28), (29)より、パワーに対する条件を得る。

$$\begin{aligned} P &\geq \frac{81 h c g^2 \lambda_0^3 d^5 U}{4 \pi^6 \tau \zeta n_l^8 (4n)^4 a^{12} \Omega_L} \\ &= 4.19 \times 10^{-13} \frac{g^2 \lambda_0^3 d^5 U}{\tau \zeta n_l^8 (4n)^4 a^{12} \Omega_L} \quad (\text{ワット}), \end{aligned} \quad (30)$$

このように、必要な最小レーザパワーは、微粒子の直径  $a$ 、観測領域の大きさ  $d$ 、レーザ波長  $\lambda_0$ 、液体の屈折率  $n_l$ 、微粒子の屈折率  $4n$  に高い次数で依存していることがわかる。このため、適切な実験条件の設定が重要であるが、以上の関係を利用することにより可能である。

#### 4. 超純水中の微粒子に対する数値計算例

以上の結果を、具体的に純水中の超微粒子の検出の問題に適用してみよう。次の数値を使う。

$$\begin{aligned} n_p &= 1.50, \quad a = 1000 \text{ \AA}, \\ n_l &= 1.33, \quad d = 100 \text{ \mu m}, \\ \lambda_0 &= 5145 \text{ \AA}, \quad U = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \lambda_0^{4.2}) \\ l &= 10 \text{ cm}, \quad D = 7.5 \text{ cm}, \quad \tau = 1 \text{ sec}, \\ \zeta &= 0.2 \end{aligned}$$

すると、粒子の相対屈折率は、 $4n = 0.13$ 、観測する立体角は、 $\Omega_L = 0.035 \text{ rad}$ 。また、分離パラメ

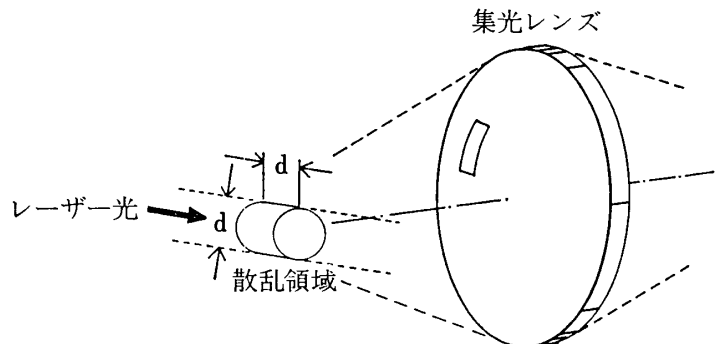


図2 散乱領域と集光系

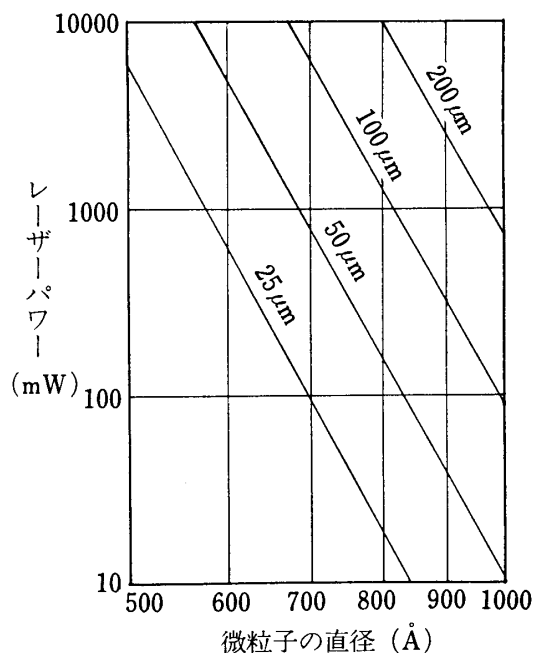


図3 微粒子を検出するのに必要なレーザーパワー  
(グラフ内の数値は、散乱領域の寸法  $d$ )

ータとして、 $g=1.3$  を用いる。

このときの、必要な最小のレーザーパワーは、  
(30) 式を用いて計算すると

$$P \doteq 87 \text{ mW}$$

である。微粒子からの、散乱光によって生ずる光電子数は、(15)、(24)、(19) により

$$M_p \doteq 130 \text{ 個/sec}$$

また液体からの散乱光による光電子数、(16)、(24) (20) により

$$M_l \doteq 2500 \text{ 個/sec}$$

である。

このような諸量の数値は現実的な値であり、実験装置の設計に役立てることができる。

図3に、種々の散乱領域の寸法に対する、微粒子径と必要なレーザーパワーの関係を示した。

#### 4. 結 論

光散乱により、極めて純度の高い液体中の単一微粒子を検出するときの実験系に要求される条件を求めた。その際、液体からのレーリー散乱とブリルアン散乱を考慮し、散乱光を光電子計数により測定する場合の、光電子数の統計分布が必然的に生ずることに注意した。これにより微粒子が存在どうかの条件を考察し、レーザーパワー、微粒子の直径等の間に成立する関係を導いた。これにより、レーザーパワー等に必要とする実験条件を定めることができる。

また、本論文においては透明な微粒子を仮定したが、金属に対しても容易に拡張できる。しかし、微粒子の分極率テンソルが強い異方性を持っていると、入射レーザー光の偏光方向にも散乱光が生ずる。これに対して液体の分極率テンソルの異方性が比較的小さいならば、液体からの散乱光は少ないのでこの方向での観測が有利になり、条件は緩められる。さらに、微粒子の検出を2次元光電素子によって行うことにより更に条件を緩和できるかも知れない。このためには、ここでの取扱を像形成の問題に適用する必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) ランダウーリフシッツ, 電磁気学 2, 井上健男他訳, 東京図書
- 2) I. L. Fabelinskii, Molecular Scattering of Light (translated by R. T. Beyer), Plenum Press, New York, 1968.
- 3) H. C. van de Hulst, Light Scattering by Small Particles, John Wiley Sonf, inc. 1954
- 4) 中垣正幸, 稲垣博共編: 光散乱実験法, 南江堂, 1965.
- 5) R. Loudon, The Quntum Theory of Light, Oxford University Press. 1973.