

Title	光のゆらぎを用いたスペクトル線の測定に関する研究
Author(s)	吉村, 武晃
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2216">https://hdl.handle.net/11094/2216</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

光のゆらぎを用いたスペクトル線の  
測定に関する研究

吉 村 武 晃

4  
7

論文目録

大阪大学

報告番号 甲第1750号

吉村武晃

主論文 光のゆらぎを用いたスワクトル線の測定に関する研究

(主論文のうち印刷公表したもの)

1. 光子計数法

応用物理 39巻3号  
昭和45年3月10日

1. Single Photoelectron Counting 法における S/N の改善

分光研究 21巻4号  
昭和47年8月31日

1. 遅延同時計数分光器の試作

光学 1巻5号  
昭和47年10月25日

1. Spectroscopy of Light Scattered by Suspended Charged Particles

(分散した荷電粒子によって散乱された光の分光測定)

Japanese Journal of  
Applied Physics 11巻12号  
昭和47年12月5日

1. Dead-Time Losses of Multichannelized Delayed Coincidence Spectrometer

(多チャンネル化した遅延同時計数分光器の不感時間による計数損失)

Japanese Journal of  
Applied Physics 12巻4号  
昭和48年4月5日

1. 光電流および暗電流パルスの統計分布とその応用  
分光研究 22巻 4号  
昭和 48年 8月 31日

1. Determination of Random Component in Delayed Coincidence Spectroscopy  
(遅延同時計数分光法におけるランダム成分の決定)  
Japanese Journal of Applied Physics 13巻 4号  
昭和 49年 4月 5日

1. A Delayed Coincidence Spectrometer and Spectral Line Profile of Scattered Lights  
(遅延同時計数分光器と散乱光のスペクトル線の形状)  
Japanese Journal of Applied Physics 13巻 9号  
昭和 49年 9月 5日

(主論文のうち未公表のもの)

1. Spectral Profiles of the Light Scattered by Particles of Two Sizes in Electrophoresis  
(電気泳動中の二種類の大きさの粒子による散乱光のスペクトル線の形状)

執筆中

Optics Communication

投稿予定

光のゆらぎを用いたスペクトル線の  
測定に関する研究

昭和49年9月

吉 村 武 晃

# 目 次

緒 論 .....	1
第1章 光電流のゆらぎとスペクトル線の形状 .....	3
— 光ビート分光 —	
1-1 緒 言 .....	3
1-2 光ビート分光法 .....	4
1-2-1 光電流のゆらぎ .....	4
1-2-2 単掃引型ビート分光器 .....	6
1-2-3 レーリー散乱光 .....	10
1-3 多重掃引型ビート分光器 .....	12
1-3-1 装置の構成 .....	13
1-3-2 $S/N$ に対する検討 .....	18
1-3-3 電気泳動スペクトルの安定化 .....	20
1-3-4 単分散ポリスチレン粒子の電気泳動特性 .....	23
1-3-5 二分散粒子の電気泳動特性 .....	25
1-3-6 電解質溶液中における二分散粒子の電気泳動特性 .....	27
1-4 結 言 .....	30
第2章 光電流パルスのゆらぎ .....	32
2-1 緒 言 .....	32
2-2 光子の統計分布 .....	33
2-3 光電子増倍管からの出力パルスの波高分布特性 .....	37
2-3-1 測定装置の構成 .....	38
2-3-2 光電子増倍管の性質 .....	40
2-3-3 ディスクリミネーター法と $PHA$ 法との比較 .....	45
2-4 光電子増倍管からの出力パルスの統計的性質 .....	48
2-4-1 測定装置の構成 .....	48
2-4-2 暗電流パルスの統計分布 .....	49
2-4-3 光電流パルスの統計分布 .....	54

2-5	結 言 .....	57
第3章	光電流パルスのゆらぎとスペクトル線の形状 .....	59
	— 遅延同時計数分光 —	
3-1	結 言 .....	59
3-2	遅延同時計数法 .....	60
3-2-1	遅延同時計数値の性質 .....	60
3-2-2	遅延同時計数値の問題点 .....	62
3-3	遅延素子としてカウンターを用いた遅延同時計数装置 .....	64
3-3-1	装置の構成 .....	65
3-3-2	計数損失に対する検討 .....	68
3-3-3	暗電流パルスの遅延同時計数値 .....	72
3-3-4	光電流パルスの遅延同時計数値 .....	74
3-4	遅延素子としてツフトレジスターを用いた遅延同時計数装置 .....	75
3-4-1	装置の構成 .....	76
3-4-2	<i>random</i> 成分の決定 .....	77
3-4-3	装置の性能 .....	80
3-4-4	単分散粒子による散乱光測定 .....	81
3-4-5	二分散粒子による散乱光測定 .....	83
3-4-6	種々の散乱体試料からの散乱光測定 .....	84
3-5	結 言 .....	87
	謝 辞 .....	89
	参考文献 .....	90

## 緒 論

散乱光には入射光の波数に対してソフトするラマン線およびブリルアン線があり、ソフトしないとみなされていた中心線がある。これら散乱光のうちブリルアン線および中心線は近年まで分光法における分解能の限界から総称してレーリー線と呼ばれていた。しかし分光装置の分解能の飛躍的向上および励起光として極めて単色性のよいレーザー光が用いられることにより、この散乱光のうちソフトする散乱光を特にブリルアン線と称し中心線と区別するようになり、さらに近年ソフトしないとみなされていた中心線も微少なソフトを示すことがあることが観測されている。従って散乱光を分光学的方法によりソフトするかしないかで分類することが困難となってきた。本研究ではラマン線およびブリルアン線を除いた散乱光をレーリー散乱光と呼ぶことにする。

このような意味でのレーリー散乱光としては非伝播性の音子による散乱光および高分子による散乱光が挙げられる。近年このようなレーリー散乱光のスペクトル形状およびスペクトル幅が散乱体に関する重要な情報を提供することから、スペクトルを高精度で検出することが重要な課題となってきた。分光方法としてラマン線の測定にはグレーティング分光器が用いられ、さらに高分解能が要求されるブリルアン線の測定にはファブリーペロー干渉計が用いられている。またレーリー散乱のうち非伝播性の音子による散乱光のスペクトル幅は数百 $MHz$ 程度であり、この幅の測定はブリルアン線と同様ファブリーペロー干渉計で行なわれている。

これらの分光器はいずれも光学的分光素子を用いており、分解能は $10^5 \sim 10^7$ 程度である。しかしながら高分子からの散乱光のスペクトル幅は数百 $Hz$ 程度であることから、このレーリー散乱光のスペクトル幅を検出するためには入射光の周波数が $10^{14} Hz$ であるとする $10^{11} \sim 10^{12}$ 程度の分解能が必要となり従来の分光方法では困難である。このようなレーリー散乱光スペクトルの検出法として、光学的分光素子を用いず、すなわち散乱光を分光しないで検知器からの光電流のゆらぎ成分を分析する方法が近年開発されている。すなわち検出される光電流はある平均値のまわりにゆらいであり、このゆらぎには *shot noise* 成分以外に入射光のスペクトル情報を包含している *excess noise* 成分がある。この成分から入射光のスペクトル情報を得る方法として、ビート分光法および光子の統計的性質を利用する方法がある。ビート分立法ではこの *excess noise* 成分をフーリエ変換し、周波数分析を行うことにより入射光のスペクトルを検出する。光子の統計的性質を利用する方法では光電流をパルスとして検出し、*excess noise* をパルスの統計分布の様子の変化から検出し、入射光のスペクトルに関する情報を得る。しかしながら極めて高分解能を有するこれらの分光法は十分開発されておらず問題点を多く含んでいる。またこれらの分光器を利用した応用研究はほとんどなされておらず、目的に応じた分光器の開発、および応用研究が重要となっている。



本研究は高分子からのレーリー散乱光のスペクトル形状またはスペクトル幅を測定対象とし、測定装置の高精度化を行い、さらに装置の特徴を利用した応用研究を行った結果をまとめたものである。第1章ではビード分光法を取り上げる。先ずビード分光装置の重要な部分を占める周波数分析器の高精度化を試みる。高精度化の方法として、周波数分析時間を短縮し、十分な $S/N$ が得られるまで分析をくり返す方式すなわち多重掃引方式を採用する。この方式を実現させるため装置をデジタル化し、周波数分析性能および制御機能の向上を行った。次にこのビード分光法は任意のスペクトル形状の散乱光を測定するのに適している点を利用し、従来医化学分野で用いられている電気泳動法を併用することにより、分析機器としての応用の可能性の検討を行う。第2章および第3章では光子の統計的性質を利用してスペクトル線の形状を求める遅延同時計数法を取り上げる。第2章では光子統計を扱う装置を構成するのに必要な基礎的な研究として、一般の光の性質と光電流パルスの統計分布との関係を明確にする。

また光電流パルスのゆらぎを測定対象とするため、測定精度の向上に注意を払う。このため検知器から発生する暗電流パルスの統計的性質を十分検討する。さらに光電流パルスおよび暗電流パルスの波高分布特性の差異に着目し、暗電流パルスの影響を減少させることを試みる。第3章では第2章で得られた結果に基づき遅延同時計数装置を構成し、散乱光のスペクトル測定を行う。遅延同時計数法ではパルスを遅延させる必要があるが入力パルスは統計的に分布しており、統計分布をゆがめないで遅延させることが困難である。この遅延の方式としてカウンターおよびシフトレジスターを用いる方式を提起し、それぞれについて特徴および性能を検討する。この方式の中で特にシフトレジスターを用いる方式では短時間にしかも高精度にスペクトル幅を測定することが可能となり、この方式の特徴を利用した応用研究についても触れる。

# 第1章 光電流のゆらぎとスペクトル線の形状

## — 光ビート分光 —

### 1-1 緒 言

レーリー散乱光のゆらぎを測定する方法として、散乱光自身、または散乱光と参照光との干渉により、そのビート周波数成分のパワースペクトルを求める方法がある。この方法は1955年Forrester<sup>1)</sup>が2光束のビート信号を検出可能としたことから注目をあびた。次いでガス、液体、高分子溶液等からのレーリー散乱光スペクトルが検出されるようになり、<sup>2)~7)</sup>さらにはビート分光法の $S/N$ に対する議論<sup>8)~14)</sup>がなされるにおよび、急速に進歩し、ビート分光技術の有用性が重視されてきた。一方ではレーリー散乱光スペクトルがもつ物理的情報を理論的に導出し、<sup>15)~19)</sup>その意味づけがなされ、非破壊、非接触で情報が得られる点から物性分野<sup>20), 21)</sup>化学分野<sup>22), 23)</sup>での研究の一手段となって来ている。最近では、このビート分光法の改善、<sup>24)~27)</sup>および速度計等への応用研究<sup>28)~33)</sup>が一段と進められている。ビート分光法はすでに多くの研究がなされているが、特に任意のスペクトル形状の散乱光が直接測定される利点に着目し、目的に応じた周波数分析器の開発、およびその応用研究を一段と進めることに意義があるものと思われる。

本章は多重掃引型ビート分光器を試作し、その応用研究を進めた結果を示してある。第2節ではレーリー散乱光スペクトルの形状とビート分光法の基本原理の概略を論じ、以下の節での取り扱いを簡単にする。また従来開発されている技術を用い簡単な分光器の一例として単掃引型ビート分光器を示し、レーリー散乱光を実測することによりビート分光器の特徴および問題点を指摘する。さらにレーリー散乱光の性質を把握するため、特にそのスペクトル幅の性質を把握するため、ポリスチレン粒子による散乱光のスペクトル幅を取り上げ分散媒の性質と密接な関係があることを指摘する。第3節では従来用いられている単掃引型周波数分析器を改善し、多重掃引型周波数分析器の試作を行う。従来のアナログ的データー処理方法を可能な限りデジタル化すると同時に制御機構を完全デジタル化する。このことにより、単掃引型に比べて短時間に高精度でスペクトルの検出を可能とする。一方ヘテロダイン光学系を構成することにより、ソフトスペクトルが容易に測定可能であることから、その応用として、従来化学および医学分野で使用されている電気泳動現象の測定を試みる。電気泳動法<sup>34)~39)</sup>とは帯電している分散粒子の溶液に電場を与え、その易動度測定または分散粒子の分析などを行うことである。従来用いられている方法は粒子の易動度を測定する方法としてコロイド粒子のTyndall効果を直接顕微鏡で観測する限界顕微鏡法があるが粒子の大きさに対する情報が得られぬ上に、測定が極めて限定され、しかも長時間を要する。またTiselius法に代表される界面移動法もあるが、取り扱いが技術的に困難であり、さらに測定時間が1時間程度要するという欠点がある。

また溶液中に分散している各種粒子の分析法として、支持体を使用するゾーン電気泳動法があり、支持体により口紙、寒天、セルロースアセテート膜電気泳動法とあるが、いずれも泳動時間が長いこと、泳動後さまざまな処理をほどこす必要があり、通常3~5時間程度要する。このような電気泳動現象をビート分光法を用いて測定すること<sup>40)~42)</sup>により、測定時間の短縮化、取り扱いの簡便化、電気泳動易動度の測定精度の高精度化、分析への可能性などの検討を行う。

## 1-2 光ビート分光法

### 1-2-1 光電流のゆらぎ

本研究で測定対象とする光はレーザー光によって散乱されたレーリー散乱光である。本節では散乱光のスペクトル形状との関係を *Pecora*<sup>16), 17)</sup> によって展開された理論に基づいて簡単にふれ、次にこの散乱光を検出したときの検知器からの光電流のゆらぎについて概説する。試料の分極率が熱励起等により、ゆらぎが生じているとする。この試料に光が入射するとそのゆらぎ量に相当する双極子が誘起され散乱光が発生する。ここでこのゆらぎが溶液中に分散した粒子により生ずるとする。すなわち、溶液による散乱光は無視できるとする。粒子間に相互作用がなく、しかも粒子の誘電率が等方的であり、粒子が完全球体であるとする、散乱光スペクトルは次のように表わされる。

$$I(\mathbf{K}, \Delta\omega) \propto \int \int J(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r} - i\Delta\omega t} d^3\mathbf{r} dt \quad (1-1)$$

ここで  $\mathbf{K}$  は散乱ベクトル、 $\Delta\omega$  は散乱光の角周波数と入射光のそれとの差を示す。  $J(\mathbf{r}, t)$  は *Van Hove*<sup>43)</sup> によって定義され、次のように表わされる。

$$J(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \langle \sum_i \sum_j \exp[-i\mathbf{K}\{\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)\}] \rangle e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} d^3\mathbf{K} \quad (1-2)$$

時刻  $t=0$ 、位置  $\mathbf{r}_i$  にある粒子と時刻  $t$ 、位置  $\mathbf{r}_j$  にある粒子との相関を示す。本研究で密接な関係にある典型的な散乱光スペクトルを(1-1)式から求める。

i) 粒子が定速度  $\mathbf{V}$  で運動しているとき、 $J(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{V}t)$  となるから、

$$I(\mathbf{K}, \Delta\omega) = \delta(\Delta\omega - \mathbf{K}\mathbf{V}) \quad (1-3)$$

となる。散乱光スペクトルは入射光の角周波数から  $\mathbf{K}\mathbf{V}$  だけシフトする。

ii) 粒子が溶媒分子から連続的に衝突を受け、拡散定数  $D$  で拡散するとする。またこのとき衝突時間が非常に小さく無視できるとすると  $J(\mathbf{r}, t)$  は拡散方程式を満足するから、

$$J(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right)$$

となる。<sup>19)</sup> 但し初期条件として  $J(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$  を用いた。従ってスペクトルは

$$I(\Delta\omega, \mathbf{K}) \propto \frac{1}{\Delta\omega^2 + (DK)^2} \quad (1-4)$$

となり、ローレンツスペクトルとなる。ここで粒子が球形であり、その半径  $a$  とすると拡散定数  $D$  は *Einstein-Stokes* の関係より、

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (1-5)$$

と与えられる。 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\eta$  は溶液の粘性係数である。(1-4)、(1-5) 式より、散乱光のスペクトル幅は粒子の大きさに依存する。以上の例題以外に液体の拡散、散乱粒子の回転、<sup>19)</sup> 化学反応<sup>44)</sup> などに適用されている。

さて以上の散乱光のスペクトルを検出する方法として光ビート分光法を述べる。<sup>45)</sup> 光ビート分光法にはホモダイン検出およびヘテロダイン検出法がある。

先ずホモダイン検出法を述べ、次いでヘテロダイン検出法を述べる。散乱光の電磁場を  $\mathbf{E}(t)$  とし、検知器の量子効率を無視するとすると、定常状態での光電流  $\langle i \rangle$  は、

$$\langle i(t) \rangle = e \langle \mathbf{E}^*(t) \mathbf{E}(t) \rangle \quad (1-6)$$

となる。また散乱光が *Gaussian* 過程から生ずるとすると光電流の自己相関々数は

$$C_i(\tau) = e \langle i \rangle \delta(\tau) + \langle i \rangle^2 (1 + |g^{(1)}(\tau)|^2) \quad (1-7)$$

となる。但し、散乱光の一次相関々数  $g^{(1)}(\tau)$  を

$$g^{(1)}(\tau) = \langle \mathbf{E}^*(t) \mathbf{E}(t+\tau) \rangle / \langle \mathbf{E}^*(t) \mathbf{E}(t) \rangle \quad (1-8)$$

とし、二次相関関数  $g^{(2)}(\tau)$  が

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (1-9)$$

と表わされることを用いた。入射光が(1-4)式で示されるようにローレンツ型スペクトルの場合、半値幅を  $\Gamma$  とすると、光電流スペクトルは、

$$P(\omega) = \frac{e \langle i \rangle}{\pi} + \langle i \rangle^2 \delta(\omega) + 2 \langle i \rangle^2 \frac{2\Gamma/\pi}{\omega^2 + (2\Gamma)^2} \quad (1-10)$$

となる。第1項は *shot noise* を示し、第2項は *dc* 成分を示し、第3項は入射光のスペクトルを反映した信号スペクトルである。

一方、入射光として、散乱光および散乱光より十分強い参照光を重畳して入射する場合、すなわち、ヘテロダイン光学系でスペクトル観測する場合の光電流のパワースペクトルを求める。参照光の角周波数を  $\omega_{L0}$ 、その光電流を  $i_{L0}$  とし、散乱光の光電流を  $i_s$  とするとき、光電流のパワースペクトルは

$$P(\omega) = \frac{e}{\pi} i_{L0} + i_{L0}^2 \delta(\omega) + 2 \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - |\omega_0 - \omega_{L0}|)^2 + \Gamma^2} i_{L0} \langle i_s \rangle \quad (1-11)$$

となる。但し、 $\omega_0$  は励起光としてのレーザー光の角周波数である。

以上の議論で散乱光は完全なコヒーレント光の重ね合せとして取り扱った。しかし実際の散乱光はこのような理想的な光ではない。一般に光の重ね合せを行う場合、(1-8)式の相関々数は時

間および場所の関数となる。特に散乱光が純光であるとすると、この関数は時間と場所の関数の積として変数分離可能である。すなわち、(1-8)式は

$$\varphi^{(1)}(\mathbf{r}', t; \mathbf{r}' + \mathbf{r}, t + \tau) = \varphi^{(1)}(\mathbf{r}) \varphi^{(1)}(\tau) \quad (1-12)$$

と表わされる。<sup>46), 47)</sup>規格化された空間コヒーレンス関数 $\varphi^{(1)}(\mathbf{r})$ は使用する光学系により異なり、*Van Cittert-Zernik*の定理より評価される。<sup>48)</sup> $|\varphi^{(1)}(\mathbf{r})|^2$ は1より小さく、ビート信号検出の効率を悪くする。ホモダイン光学系のこの効果による効率を $\sigma_M$ とする。ヘテロダイン光学系ではさらに参照光と散乱光との空間的マッチングが加わる。その効率を $\sigma_T$ とすると、(1-10)(1-11)式は

$$P(\omega) = \frac{e \langle i \rangle}{\pi} + \langle i \rangle^2 \delta(\omega) + 2 \langle i \rangle^2 \sigma_M \frac{2\Gamma/\pi}{\omega^2 + (2\Gamma)^2} \quad (1-13)$$

$$P(\omega) = \frac{e}{\pi} i_{LO} + i_{LO}^2 \delta(\omega) + 2\sigma_T \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - |\omega_0 - \omega_{LO}|)^2 + \Gamma^2} i_{LO} \langle i_S \rangle \quad (1-14)$$

となる。これらのことにより、 $\sigma_M, \sigma_T$  がゼロでない限り光電流のパワースペクトルを測定することにより、入射光のスペクトルを求めることができる。

### 1-2-2 単掃引型ビート分光器

前節で論じた光電流のゆらぎを検出する装置の一例として、従来用いられている単掃引型ビート分光器を構成し、ビート分光法の特徴および問題点を高分子からのレーリー散乱光を検出することによって検討する。散乱光を干渉させビート信号を検出するための光学系の配置には前節で指摘したようにホモダイン光学系とヘテロダイン光学系とがある。これらのうち安定にビート信号を検出するには散乱光自身のビート信号を生み出すホモダイン光学系が適している。その光学系の配置を図1-1に示す。励起光の光源として約3mWのHe-Neレーザー(NEC, GLG2010)を用いる。励起光の安定度は直接光電流の

ゆらぎに影響を与えるので目的に応じたレーザーを選択する必要がある。使用するレーザーの変動は1時間程度では1%程度以内である。また発振線は縦モードのみで、このモードの間隔は共振器長から計算すると375MHz程度である。光電流の周

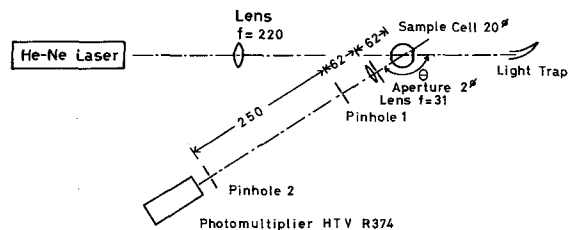


図1-1 ホモダイン光学系の配置

波数解析領域を  $1\text{ KHz}$  程度までとすると縦モード間のビート信号は検出されない。レーザー光は焦点距離  $220\text{ mm}$  の長焦点レンズを用いて散乱セルの中心で絞られる。散乱セルは円筒型であり、レーザー光が通過する端面は光学的に平面となっており、レーザー光はこの面に垂直に入射する。散乱光は  $2\phi$  の *Aperture* を通り、焦点距離  $31\text{ mm}$  のレンズで第1ピンホールの上に散乱セル内の励起光の軌跡の像を倍率1で結像させる。*Aperture* を使用したのは迷光が検知器に入射するのを防ぐためである。第1ピンホールと第2ピンホールを通過した散乱光は検知器に入射する。これらのピンホールは散乱光が十分干渉するよう空間コヒーレンス条件を良くするためのものである。第1ピンホールと第2ピンホールは約  $250\text{ mm}$  離れており、ビート信号が大きくなる様ピンホールの大きさを選択する必要がある。最近の研究では、ピンホールの大きさを増大していくとき、コヒーレンス面積程度までは  $S/N$  が増加するが、それ以上増加させても  $S/N$  はほとんど増大せず、かえって入射光の条件によって減少することが知られている。<sup>11)~14)</sup> 本研究では直径  $266\text{ }\mu\text{m}$  および  $340\text{ }\mu\text{m}$  のピンホールをそれぞれ使用する。検知器としては *HTV R374* 光電子増倍管を使用する。検知器よりの光電流の周波数分析する装置をセミアクタガナルセルを用いた光学系と共に図1-2に示す。

分析方法は従来よく知られている電氣的ヘテロダイン方式である。本研究で測定対象とする散乱光のスペクトル幅は  $100\sim 200\text{ Hz}$  程度であるから、増幅器の帯域幅を  $5\text{ Hz}\sim 700\text{ Hz}$  とした。特に *DC* 成分を除去するのは散乱体試料にちり等が混入しているとき、レーザー光が直接反射されて検知器に入射し、増幅

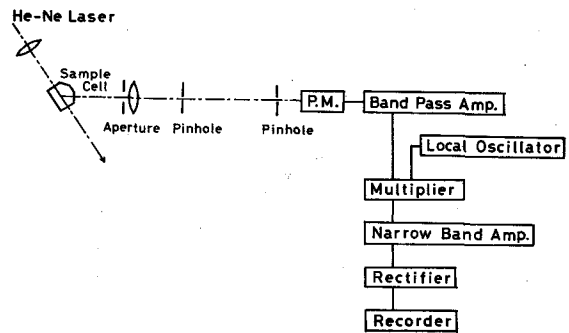


図1-2 単掃引型ビート分光器

器を飽和させることを防ぐためである。この帯域増幅器で増幅された信号は通常の低周波正弦波発振器からの出力と市販の掛算器 (*B.B. 4096*) で混合される。掛算器からの出力信号は中心周波数約  $900\text{ Hz}$  の狭帯域増幅器で増幅される。この増幅器の出力信号は局部発振器の周波数と狭帯域増幅器の中心周波数との差または和周波数をもつ光電流信号の周波数成分のみである。この信号を検波整流し、レコーダーに記録する。このとき局部発振器の周波数を掃引することにより光電流の周波数が分析され (1-13) 式により入射光スペクトルが検出される。

この単掃引型ビート分光器を用いて、高分子からのレーリー散乱光を測定する。水中に分散した粒子による散乱光は粒子が球形であるとき粒子の *Brown* 運動により (1-4) 式に示したローレンツ型スペクトルを示し、そのスペクトル幅  $\Gamma$  は散乱角に依存する。

溶液中での入射光の波長 $\lambda$ , 屈折率 $n$ , 散乱角 $\theta$ とすると

$\Gamma$  (rad/sec)は

$$\Gamma = DK^2 = D \left( \frac{4\pi n}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1-15)$$

となる。このスペクトル幅の角度分布特性を図1-1の光学系で測定する。散乱体試料としてDow Chemical社製の10%濃度球形ポリスティレンラテックス粒子を水で希釈して使用する。粒子の直径は $0.109 \mu\text{m}$ であり、カタログによると直径の分散は2.5%であり極めて一様である。検出した結果の一例を図1-3に示す。横軸としては局部発振器の周波数 $f_L$ と狭帯域増幅器の中心周波数 $f_C$ との差周数 $f_L - f_C$ をとった。観

測されるスペクトルは負周波数領域と正周波数領域とで対称となるべきであるが、非対称となって観測されている。これは帯域増幅器の高周波側のカットオフ特性が十分でないことを示す。この改善策としてはカットオフ特性を良くするかまたは $f_C$ の値をさらに大きくすることが考えられる。一方光電流のDC

成分を消去する増幅器を用いているため周波数ゼロ近傍では信号強度が歪んでいる。またホモダイン光学系を使用しているためshot noiseレベルを実測することが不可能である。これらのことはビート分光法を用いる限り本質的な欠点と考えられる。従ってビート分光法を用いてレーリー散乱光スペクトル幅の絶対値を測定することが困難である。しかしながら、図1-3で観測された二つのスペクトルは明らかにスペクトル幅が異な

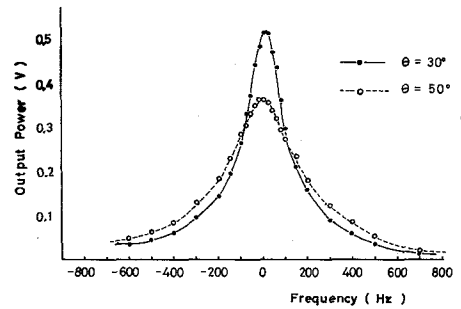


図1-3 レーリー散乱光のスペクトル

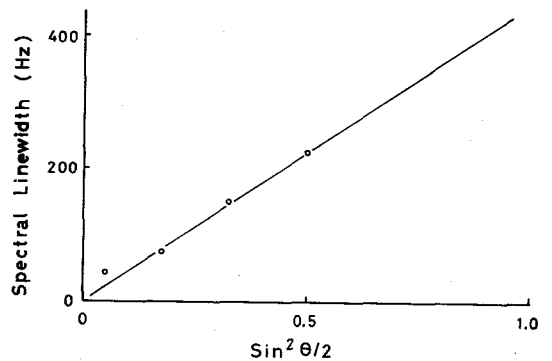


図1-4 スペクトル幅の角度依存性

って観測される。このため散乱光はローレンツスペクトルである点からカーブフィットすることにより相対的なスペクトル幅の変化を取り扱うことが可能となる。散乱角によるスペクトル幅 $\Gamma$ 依存性を実測したものを図1-4に示す。実線は室温 $20^\circ\text{C}$ におけるEinstein-Stokesの関係(1-5)式を用いて算出した理論値を示す。狭帯域増幅器の半値幅を $\delta$ とし、利得特性をローレンツ型と近似すると実測されるスペクトル幅は散乱光のスペクトル幅 $\Gamma$ を用いて $2\Gamma + \frac{\delta}{2}$ となる。この点を補正してスペクトル幅 $\Gamma$ をブ

ロットしてある。このように散乱角  $45^\circ \sim 90^\circ$  近傍でスペクトル幅は  $100 \sim 300 \text{ Hz}$  であり、この範囲においては理論曲線と同様の傾向を示す。従って測定する光のスペクトル幅を限定すればスペクトル幅について定性的議論が可能である。

一方散乱体が移動しているとき移動速度を検出することも可能であり、この測定にはヘテロダイン光学系を用いる。光学系を図1-5に示す。

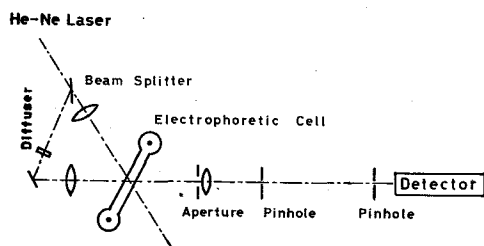


図1-5 ヘテロダイン光学系の配置

参照光は散乱板で散乱され、レンズで散乱板でのレーザー光の像をセルの中心で結ぶように配置する。他の光学系は前述のホモダイン光学系と同様である。散乱セルの配置は次のようにして決定された。散乱体の移動速度を  $V$  とし、拡散定数を  $D$  とする。

このとき Doppler 効果による角周波数シフトは (1-3) 式より  $VK$  であり散

乱体の Brown 運動によるスペクトルの拡がりは  $DK^2$  である。従って周波数シフトを観測するためには  $VK/DK^2$  が大きい方がよいから  $K \rightarrow 0$  とする必要がある。しかしながらこの条件ではシフト周波数が小さくなる。従って周波数分析装置の分解周波数および使用する散乱体の  $V$  の大きさによって最適の  $K$  を決定する。ここではこれらの点を考慮して散乱角  $45^\circ$  とした。ポリステレン粒子は電荷を持っており、電場を与えることにより移動することが知られている。このためポリステレン粒子を散乱体とし、溶液に電圧を与えることにより移動することを測定する。図1-5の光学系を用い、局部発振器の周波数  $f_L$  を掃引した結果を図1-6に示す。ヘテロダイン光学系を用いるため shot noise レベルを正確に測定可能であること、

スペクトルのピーク位置がシフトして観測されることから  $S/N$  さえ十分であれば散乱光スペクトルが正確に求まる。

またビート分光法の特徴として、任意のスペクトル形状の散乱光を測定することが可能である。従って散乱体の平均速度はスペクトルのシフトとして測定され、シフト周波数から容易に求まる。図1-6でスペクトルのシフト周波数は印加電圧と比例しており移動速度が正確に求まる可能性がある。

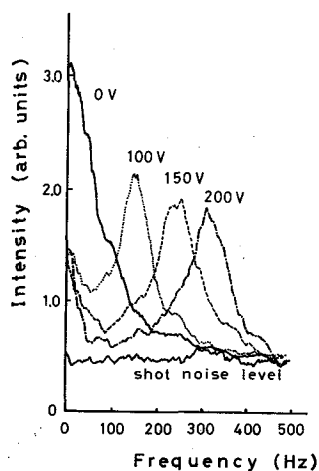


図1-6 水中に分散したポリステレン粒子の電気泳動スペクトル



### 1-2-3 レーリー散乱光

*Brown*運動している球形粒子からのレーリー散乱光スペクトルの幅は(1-5)式より粒子径および(1-15)式より散乱角に依存する。しかし他の要因によってもスペクトル幅が変化することの一例を示す。<sup>49)</sup>前節で示した単掃引型ビート分光器を用いて分散媒の条件を変えたとき、ポリスチレン粒子からの散乱光スペクトル幅を測定する。正確にスペクトル幅を求めることが困難であるので相対的スペクトル幅が互いに比較可能であるように試料からの散乱強度がほぼ一定となる様、散乱体の濃度を一定とした。さらに前節の結果から散乱角を $45^\circ$ とし、 $700\text{Hz}$ でのスペクトル強度を規格化してスペクトル幅を求めた。また単掃引型であるため十分な $S/N$ を得るために長時間測定が必要である。このため光学的安定なホモダイン方式を用いる。また電気系のドリフトを補正する方法として一つの試料につき多数回測定を繰り返し、その平均値からスペクトル幅を求めた。さらにスペクトル幅は(1-5)式に示したように温度の関数となっている。その上スペクトル幅は散乱角 $45^\circ$ 近傍では散乱角のわずかな設定誤差によって大きく影響をうける。しかも多種類の試料のスペクトル幅を比較する必要がある。従って測定するにあたって、多種類の試料を同時に作り、試料をサイクリックに必要な応じて多数回測定を行った。このため試料の温度、散乱セルの設定誤差、電気系のドリフトなど同一条件となる様にして測定を行った。使用した試料はDow Chemical社製の $0.109\ \mu\text{m}$ 球形ポリスチレンラテックス粒子である。市販されているものは

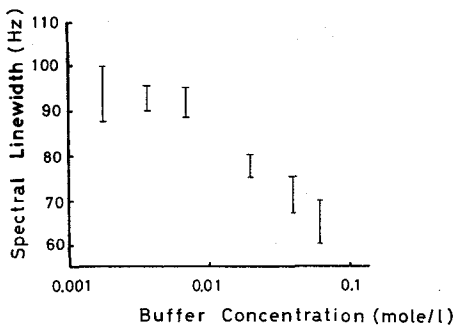


図1-7 スペクトル幅の緩衝液濃度依存性

10%濃度であり、緩衝液で希釈して試料を作った。緩衝液は $\text{KH}_2\text{PO}_4$ と $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合比を変えたものを多種類準備した。緩衝液の $\text{pH}$ をほぼ一定にして、緩衝液の濃度を変えたときのスペクトル幅の測定結果を図1-7に示す。ポリスチレンラテックス濃度は0.0025%に一定としてある。緩衝液濃度を $0.01\ \text{mol/l}$ 以下ではスペクトル幅はほぼ一定であるが、濃度を $0.1\ \text{mol/l}$ まで増加させるとスペクトル幅は濃度とともに

減少する。一方図1-8に $\text{pH}$ 依存性を示す。緩衝溶液のイオン強度 $\mu$ が大きいときには $\text{pH}$ 依存性を示さず小さいときには $\text{pH}$ 依存性が顕著となる。しかも $\text{pH} \approx 7.5$ 附近でスペクトルは鋭くなる。散乱体が球形の場合(1-5)式より粒子の半径 $a$ 、温度 $T$ 、および粘性係数 $\eta$ が一定であればスペクトル幅が一定となる。本実験条件では半径 $a$ 、温度 $T$ は一定と考えられるが、粘性係数 $\eta$ は分散媒の種類により異なることが考えられる。しかし、図1-8に示すように緩衝液の濃度(イオン強度に比例)が一定のとき溶液の粘性係数はほぼ一定と考えられるにもかかわらず、スペクトル

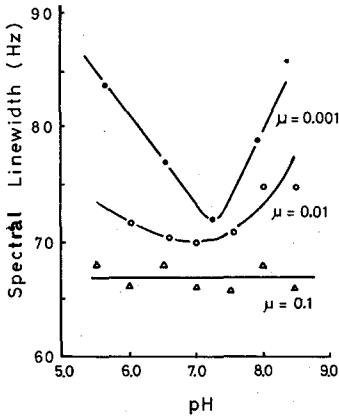


図1-8 スペクトル幅のpH依存性

ル幅は大きく変化している。このことは溶液中に分散した粒子の運動がEinstein-Stokesの法則(1-5式)からずれることを示す。このように分散媒の条件によりスペクトル幅が変化する実験例はいくつかある。<sup>50)</sup>しかし、いずれも十分に測定が行なわれておらず、上記の結果のようにpHおよび濃度について総合的実験例はなく、分散媒と粒子との相互作用があるときの粒子のBrown運動に対する知見が得られると思われる。

ここでは一つの知見として、これらのスペクトルの変化がポリスチレンラテックスが持つ電荷が大きく存在していることを簡単に述べる。ここで使用しているポリスチレン粒子が電荷を持っていることは、一例として図1-6に示したように試料に電場を加えたとき粒子が等速度運動していることから明らかである。

特にイオン強度を0.001とし、pHのみを変えたときの移動速度を図1-9に示す。pH=7.5の場合よりもpH=5.5の場合の方が泳動速度が大きく、このことは粒子のもつ有効電荷量が異なっていると推定される。さらに分散媒の条件によりポリスチレン粒子が持つ電荷量が異なる例を図1-10に示す。ポリスチレン粒子は緩衝液を用いて希釈される。ポリスチレン粒子を入れる前の緩衝液のpHとポリスチレン粒子を入れた後の緩衝液のpHが変化することが観測された。緩衝液の濃度がうすければこの変化が著しい。これは緩衝液の緩衝能力が弱まっているためである。しかしpHのずれ方が7~8近傍では小さく、ずれるに従って大きく変化

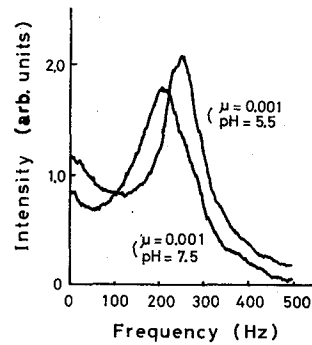


図1-9 電気泳動速度のpH依存性

する。ポリスチレン粒子が何らかの解離基を持っているとするとpHの値により解離度が異なることが推察される。これらの結果により図1-7、図1-8のスペクトル幅の変化は主として粒子の持つ電荷量が大きく影響を与えているためだと推定される。

これらの現象を統一的に解釈するにはコロイド化学分野で認められている電気二重層モデル<sup>36)~39), 51)</sup>を導入する必要があると思われる。しかし散乱分光法を用いたコロイド粒子の研究は未発達分野であり今後の研究がまたれる。

以上の結果により散乱体試料としてポリスチレン粒子を用いる場合、レーリー散乱光のスペクトル

幅は分散媒の影響を強く受ける。従って以下の章および節では互いに比較可能なように分散媒として最も単純な脱イオン水を主として用いる。

### 1-3 多重掃引型ビート分光器

従来医学、化学分野で一般に使用されている電気泳動法は帯電した粒子が分散している溶液に電場を与えることにより、粒子の界面動電現象の研究<sup>36)~39)</sup> または粒子の種類による濃度分布等を分析<sup>34), 35)</sup> するために重要な方法である。この現象を光ビート分光器を用いて観測するにはさまざまな利点がある反面、技術的に困難な点が多い。

従来用いられている電気泳動法では粒子の移動距離を測定するため、弱い電場のもとで長時間泳動させて検出する方法をとっている。しかし光ビート法を用いるには速度の検出限界があるために電場を強めて速度検出精度を上げる必要がある。強い電場を試料に加えると、粒子は非平衡状態に移るため、粒子の運動は極めて不安定となる。しかも速度検出を可能とするためヘテロダイン光学系を採用することにより、光学系が不安定となる。従ってビート分光法を用いて電気泳動現象を観測するためには試料の安定化および測定時間の短縮を行う必要がある。測定装置に関しては次の点を考慮する。被測定系の時間的变化に比べて短い時間に粒子による散乱光スペクトルを測定可能とする。つまり被測定系に変化が起きたかどうかを確認しつつ測定が行われること、さらにある短い時間範囲内でスペクトル測定を行い、被測定系が安定に動作している間測定を繰り返し行い、その間の信号を蓄積し、十分な $S/N$ のスペクトル測定が行えるようにする。これらのことを実現するためにビート分光器を多重掃引型とし、1回の掃引時間を極めて短縮し、目的とする周波数領域の周波数分析を行う。また掃引回数は被測定系の不安定度または得られるスペクトルの $S/N$ により任意に設定できるようにする。さらに試料の安定化に関しては、次の点に着目して検討する。試料の不安定さを生じさせる要因として、Brown運動による粒子間衝突によって生ずる凝集、通電によって生ずる擾乱等がある。このうち前者に対しては試料の性質によって凝集を防ぐ対策が異なり、本研究では取り扱わない。後者に関しては、通電方法又は電気泳動セルの形状により改善が期待でき、本装置で十分安定に測定可能な条件を求める。次に電気泳動現象を実測し、粒子の電気泳動速度の検出、特に二分散系試料での混合濃度比の検出を行い、試作した多重掃引型ビート分光器が電気泳動現象を観測するのに十分な性能を有することを示す。

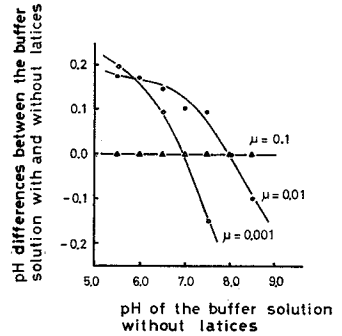


図1-10 分散媒の条件により、ポリスチレン粒子のもつ電荷量が異なる例

## 1-3-1 装置の構成

周波数分析器を多重掃引型とするためには全装置の制御を正確に行う必要がある。特に信号の周波数分析時間および分析周波数を極めて再現よく行う必要がある。この方法として1-2-2節で示した周波数分析器内の局部発振器を従来のRC素子を用いた発振器で構成する場合、RC時定数を任意の設定された時間ごとに変え発振周波数を掃引する方法または異なった発振周波数のRC発振器を多数個並べ、掃引する方法等が考えられる。しかしRC素子を用いた発振器の発振周波数を安定化することが困難であり、長時間にわたって再現よく同一発振周波数を得ることが困難となる。さらに高精度に掃引時間を設定することが困難であり、装置が極めて複雑となる。このため本研究では局部発振器を完全デジタル化する。この方法は標準発振器の出力をある設定された数だけカウントダウンすることにより必要な周波数を得る。局部発振器をこのようにデジタル化することにより、周波数の掃引および掃引時間をデジタル制御することができ、装置の高精度、高安

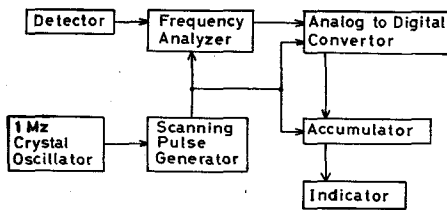


図1-11 多重掃引型周波数分析器の構成

定化が可能となる。試作した多重掃引型周波数分析器の全体構成を図1-11に示す。図1-5に示したヘテロダイン光学系を構成することにより、検知器からの出力電流には(1-14)式で与えられる信号成分が含まれている。この信号成分の周波数分析を周波数分析部で行う。この方法は1-2-2節と基本的には同じであり、電気的ヘテロダイン

方式を用いている。但し、本節での局部発振器はデジタル発振器である。周波数分析部からの信号はA/D変換部に入る。ここでは信号成分がデジタル量に変換され、制御しやすいコードに変換される。このデジタル信号はaccumulatorに送られ20 channel 8 bitメモリーに記録される。このメモリーに記録された信号は手動スイッチを押すことによりいつでもデジタル表示される。このため、一定の時間ごとに表示することが可能であり、測定時間を増加させることによりS/Nが改善されること、測定されるスペクトル形状が時間とともに変化する様子等を観測することが可能となる。scanning pulse generatorは全装置を制御するためのものである。周波数分析部に入るscanningパルスは設定された時間および設定された周波数を局部発振器で発振させるために、次にA/D変換部に入るscanningパルスは局部発振器の発振周波数が同一である時間信号を積分し、その値をA/D変換するために、さらにaccumulatorに入るscanningパルスはデジタル量に変換された信号を局部発振器の発振周波数に対応したメモリーのchannelに記録させるためにそれぞれ使用される。このように各部の制御がscanningパルスによって統一的に行える機能をもつ。一方generatorはデ

デジタル素子で構成されており、1MHz水晶発振器の出力パルスを基準に動作する。使用した水晶発振器は温度補正された市販のTC08D<sub>2</sub>（東洋通信機）であり、精度10<sup>-8</sup>程度である。従って試作した装置の制御は単一の高精度水晶発振器を用いて行なわれており、高安定な多重掃引型周波数分析器が得られた。以下各部の構成について詳細に論ずる。

### 1) 周波数分析部

ここでは光電流の周波数成分を電氣的ヘテロダイン方式で分析する。構成を図1-12に示す。光電子増倍管からの出力電流は帯域増幅器で増幅される。4Hzから450Hzにわたって利得は約60dBである。増幅された信号は前節(1-2-2)で用いたのと同じ掛算器(B.B.4096)でデジタル局部発振器の出力(矩形波信号)と乗算される。

この掛算器素子からの出力信号は狭帯域増幅器に入る。本装置での分解周波数幅はこの増幅器のバンド幅により決定される。中心周波数 $f_c$ は高いほど(1-2-2)節で述べたスペクトルの非対称性がなくなる。従ってバンド幅が狭く、しかも中心周波数が高い方が誤差が少なくなる。ここではRC素子を用いて中心周波数を3KHz(正確には3028Hz)とし、バンド幅16Hz程度のもを試作した。中心周波数を3KHzとした場合の狭帯域増幅器の出力信号について検討する。局部発振器としてデジタル発振器を用いているため出力波形は矩形波である。このため矩形波の高調波の影響が問題となる。

矩形波をフーリエ展開すると

$$f(t) = \sin \omega_0 t + \frac{1}{3} \sin 3 \omega_0 t + \frac{1}{5} \sin 5 \omega_0 t + \dots$$

となる。第1項のみが必要とする信号であり、第2項以上の高調波成分は誤差となる。局部発振器の発振周波数を3KHzから高周波側に掃引するとする。第2項以上の高調波が検出されるスペクトルに最も大きく影響を与えるのは局部発振器の周波数が3KHzのときである。このとき第2高調波による信号が狭帯域増幅器の出力としてあらわれる光電流の周波数は6KHzである。しかし帯域増幅器のカットオフ周波数は約500Hzに設定してあり、6KHzでの利得は測定領域の約1/14に設定してある。しかも第2高調波成分は、基本波の1/3である。従って高調波の影響は約2%程度である。しかし測定の対象であるスペクトル幅は100Hz程度であ

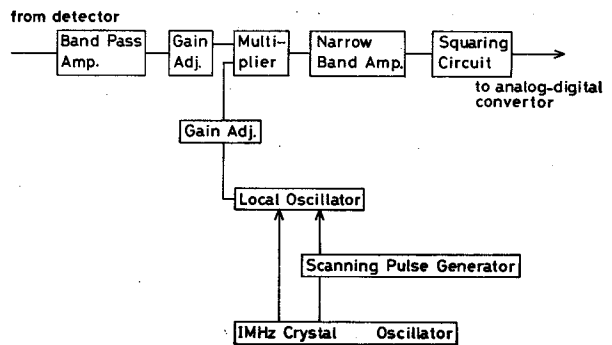


図1-12 周波数分析部の構成

は6KHzである。しかし帯域増幅器のカットオフ周波数は約500Hzに設定してあり、6KHzでの利得は測定領域の約1/14に設定してある。しかも第2高調波成分は、基本波の1/3である。従って高調波の影響は約2%程度である。しかし測定の対象であるスペクトル幅は100Hz程度であ

り、6 KHzでは減衰しており局部発振器出力として矩形波を用いても十分精度よく測定が可能である。たとえば500Hzに中心を持つスペクトル幅100Hzのローレンツスペクトルに対して6 KHzでは0.03%となる。shot noiseレベルが十分低いとき高調波の影響は0.0006%程度となり無視できる。試作したデジタル発振器の構成を図1-13に示す。Frequency controllerは1個のscanning pulseが入ると発振周波数を設定し、Multiplexerにゲート信号を送る。一方水晶発振器からの1MHzパルス列をSN74190で構成された10進カウンターで計数し、設定値になるとMultiplexerを通りANDゲートよりパルスを出す。このパルスは同時に10進カウンターをリセットし、再び設定値まで1MHzのパルスを計数する。従ってANDゲートの出力パルスをフリップフロップを通すことによりデューティ比50%の矩形波信号が得られる。Frequency controllerによる周波数の設定は、scanning パルスが入るたびに3 KHzから3.4 KHzまで約20 Hzずつ増加させ、これを繰り返す。局部発振器が同一周波数を発振継続している時間はscanningパルスの周期によって決められ、発振周波数はscanningパルスの入っている個数で決められている。試作した局部発振器の発振周波数と対応するメモリーのchannel数とを表1-1に示す。

以上により、scanning パルスの周期を変えるだけで光電流のある周波数成分を測定している時間を変えることができる。その上デジタル発振器を使用しているため発振周波数が極めて安定しており、高精度に周波数分析が行なわれる。

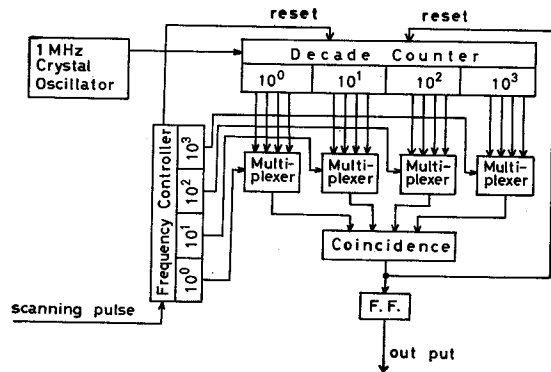


図1-13 デジタル局部発振器の構成

表 1-1 局部発振器の発振周波数

Local Oscillator Frequency (Hz)	Detected Signal Frequency (Hz)	Channel Number of Memory
3030.0	2	1
3049.0	19	2
3067.4	39	3
3086.4	58	4
3105.6	77	5
3125.0	97	6
3144.6	116	7
3164.5	136	8
3184.7	156	9
3205.1	177	10
3225.8	194	11
3246.7	218	12
3267.9	240	13
3289.5	261	14
3311.3	283	15
3333.3	305	16
3355.7	327	17
3378.3	350	18
3401.4	373	19
3425.0	397	20

ii) A/D 変換部

A/D変換部では局部発振器が同一の周波数で発振持続している時間信号を積分し、その値をデジタル量に変換する。構成を図1-14に示し、タイミングチャートを図1-15に示す。周波数分析部の二乗器よりの出力信号は *scanning* パルスによって制御されたタイミング回路-1により、決められた時間だけアナログゲートが開かれ、積分器で積分される。積分値は A/D変換器に入り、タイミング回路-2で指定された時刻から変換が開始される。変換が終了すると EOD (End of

scanning パルスによって制御されたタイミング回路-1により、決められた時間だけアナログゲートが開かれ、積分器で積分される。積分値は A/D変換器に入り、タイミング回路-2で指定された時刻から変換が開始される。変換が終了すると EOD (End of

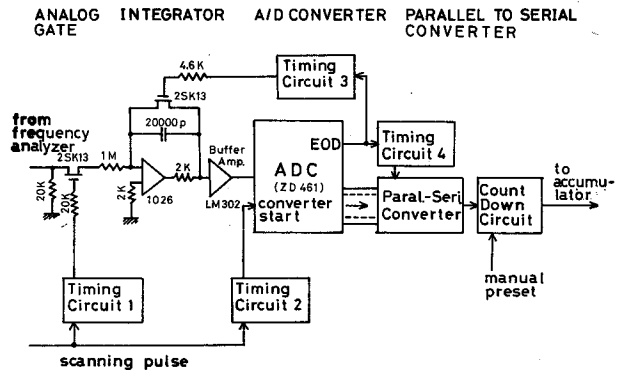


図 1-14 A/D変換部の構成

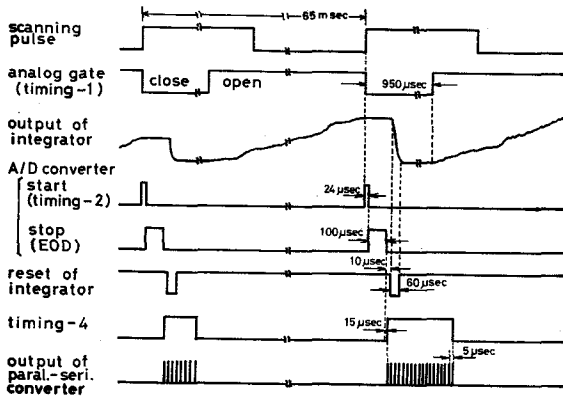


図 1-15 A/D変換部のタイミングチャート

Recording)より終了信号が出る。この信号はタイミング回路-3を通り、積分器をリセットし次のアナログゲートが開かれるのを待ちうける。一方デジタル化されたA/D変換器の出力はパラレルである。この出力信号をパラレル-シリアル変換器でシリアルに変換して信号を送る。この方法はEODからの出力パルスはタイミング回路-4を通り、パラレル出力をSN74190で記憶させる

と同時に、200KHzの発振器を駆動させ、記憶された値だけのパルス数をカウントダウン回路へ5µsecの周期パルス列として送る。カウントダウン回路はメモリーが各channelにつき8bitであることによりもうけた。一定の測定時間にオーバーフローしないようカウントダウン数を手動でプリセットする。

従ってA/D変換分はscanningパルスによって制御されており、局部発振器の発振周波数に対応して、光電流の周波数成分がデジタル変換される。このため、周波数分析部とA/D変換部とは、scanningパルスによって完全に同期がとられている。

### iii) メモリー部

A/D変換部からのパルス列はメモリー部に入り、20channel 8bitメモリーに記録される。構成を図1-16に示し、タイミングチャートを図1-17に示す。このメモリー部もscanningパルスによって制御される。ゲート回路1は設定された時間の間、カウントダウンされたパルス列を通すためのものである。ゲート回路-1を通

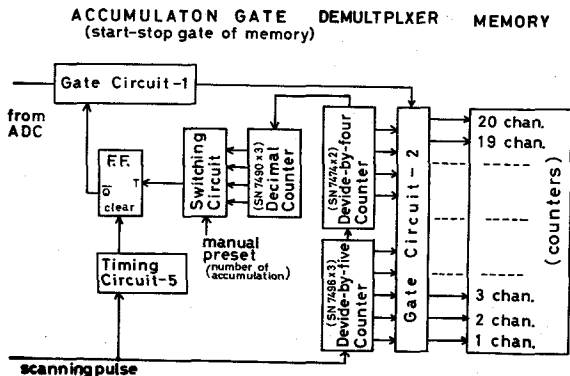


図 1-16 メモリー部の構成



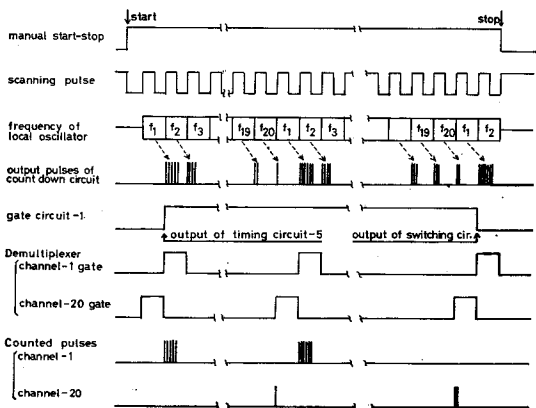


図 1-17 メモリー部のタイミングチャート

の選択をする。一方この 20 進カウンターの出方は channel 1~20 まで 1 回の掃引が終ると 1 個の脉冲がでるようになっていいる。この脉冲は 10 進カウンターで計数される。掃引回数をあらかじめプリセットしておく、スイッチング回路でこの計数された数とが一致したときゲート回路-1 を閉じる。

以上により試作した多重掃引型周波数分析器は scanning パルスにより全装置が制御され、掃引回数、カウントダウン数を設定すれば自動的に周波数が分析される。掃引回数は 10, 40, 100 に設定でき、カウントダウン数は  $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{16}$  に設定できる。なお 1 回の掃引に要する測定時間は scanning パルスの周期を変えることにより簡単に変わることができ、本装置では 1.3 秒に設定してある。このため試料が時間的に数分のオーダーで変化しても正しい測定値が得られる。

### 1-3-2 S/N に対する検討

本装置は多重掃引方式であり、測定周波数領域を 1 回測定するのに 1.3 秒であり、この測定を多数回行なうことにより、必要な S/N のスペクトルを得る。従ってヘテロダイン光学系の長時間の間の変動、周波数分析器のアナログ部分のドリフトなどは解消されるものと思われる。また局部発振器の出力波形が矩形波であることから生ずる高調波の影響は (1-3-1) 節で述べたように無視できる。従って本節では信号のパワースペクトルを測定するときの出力信号の S/N を求め、周波数分析器の使用条件を求める。

本装置の主要部分のブロック図を図 1-18 に示す。入射光を光電子増倍管で検出したとき光電流  $i_1(t)$  が出力となってあらわれる。そのパワースペクトルを  $P_1(\omega)$  とする。狭帯域フィルターとし

たパルス列は Demultiplexer で局部発振器の発振周波数に対応した channel に信号を送る。この方法は scanning パルスの 1 周期は局部発振器が同一の発振周波数で発振している時間に対応していることを用いる。5 進カウンターおよび 4 進カウンターで構成された 20 進カウンターで scanning パルスを計数し、ゲート回路-2 にある各 channel に対するゲートを開いて発振周波数に対応する channel

ては中心周波数  $f_c = \frac{\omega_c}{2\pi}$  が約  $3\text{KHz}$

であり、バンド幅  $\delta$  は  $16\text{Hz}$  であ

る。使用したフィルターの特性をロ

ーレンツ型と近似すると伝達アドミ

ッタンスは次のようになる。

$$Y_N(\omega) = \frac{\frac{1}{2}\delta}{i(\omega - \omega_c) + \frac{1}{2}\delta} \quad (1-16)$$

このとき狭帯域増幅器の出力パワースペクトル  $P_2(\omega)$  は入力信号のパワースペクトル  $P_1(\omega)$  を用いて

$$P_2(\omega) = \frac{(\frac{1}{2}\delta)^2}{(\omega - \omega_c)^2 + (\frac{1}{2}\delta)^2} P_1(\omega_c) \quad (1-17)$$

で与えられる。二乗器を通ったパワースペクトル  $P_3(\omega)$  は  $i_2(t)$  が *Gaussian* ランダム変数とすると次のようになる。

$$P_3(\omega) = \langle |i_2(t)|^2 \rangle^2 \left[ \delta(\omega) + \frac{\delta/\pi}{\delta^2 + \omega^2} \right] \quad (1-18)$$

さらに積分器は  $-\frac{T}{2} \sim \frac{T}{2}$  まで理想的に信号を積分すると伝達アドミッタンス  $Y_I(\omega)$  は次のようになる。

$$Y_I(\omega) = \sin\left(\frac{T\omega}{2}\right) / \frac{T\omega}{2} \quad (1-19)$$

従って積分器の出力  $\langle i_4(t)^2 \rangle$  は

$$\langle i_4(t)^2 \rangle = \langle |i_2(t)|^2 \rangle^2 + \langle |i_2(t)|^2 \rangle^2 \left[ 2 \frac{e^{-\delta T} - 1}{T^2 \delta^2} + \frac{2}{\delta T} \right] \quad (1-20)$$

となる。積分器からの出力電流の平均二乗偏差  $\langle \Delta i_4(t)^2 \rangle$  は (1-20) 式より

$$\langle \Delta i_4(t)^2 \rangle = \langle \{ i_4(t) - \langle i_4(t) \rangle \}^2 \rangle = \langle i_4(t) \rangle^2 \left\{ \frac{2}{\delta T} - \frac{2(1 - e^{-\delta T})}{\delta^2 T^2} \right\} \quad (1-21)$$

となる。一般に光を検出するとき出力パワースペクトルは (1-13), (1-14) 式で示したように *shot noise* 成分をもつ。従ってこのことを考慮し、 $N$  回掃引したときの積分器の出力パワーの  $S/N$  は

$$\frac{S}{N} = \frac{P_s(\omega)}{P_s(\omega) + P_{SN}(\omega)} \left[ \frac{2}{\delta NT} - \frac{2(1 - e^{-\delta NT})}{(\delta NT)^2} \right]^{-1/2} \quad (1-22)$$

となる。ここで  $P_s(\omega)$  および  $P_{SN}(\omega)$  はそれぞれ信号および *shot noise* 成分のパワースペクトルを示す。試作装置の使用条件は  $\delta \doteq 100\text{rad/sec}$ ,  $T_{min} \doteq 65\text{msec}$  である。このとき掃引回数  $N$  に対する  $S/N$  を図 1-19 に示す。但し  $P_{SN}(\omega) = 0$  として計算した結果である。 $N = 1$  としても  $S/N > 1$  であり、本装置でスペクトルを測定するとき  $S/N$  の低下はみられない。また以下の測定で  $N = 40$  を基準として使用した。このときの  $S/N$  はほぼ  $10$  となる。次に  $i_4(t)$  の信号は時間  $T$  の間積分され、*A/D* 変換され、積分値に対応した数のパルス列として変換される。このパルス

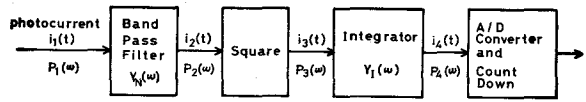


図 1-18 周波数分析器の主要部の構成

列はさらに設定された数だけカウントダウンされ、メモリーに蓄積される。ここで問題となるのはアナログ量をデジタル化するときの量子化誤差による  $S/N$  の低下およびカウントダウンすることによる  $S/N$  の低下である。今仮りに量子化が十分行なわれたとし、 $n$  個のパルス列の  $S/N$  を  $(S/N)_{in}$  とし、カウントダウン回路で  $m$ -bit カウントダウンされ、このときの  $S/N$  を  $(S/N)_{out}$  とする。 $n \gg m$  のとき  $n = 2^m$  と近似されるから  $(S/N)_{out} = (S/N)_{in}$  となり、カウントダウンによる  $S/N$  の低下はおこらない。

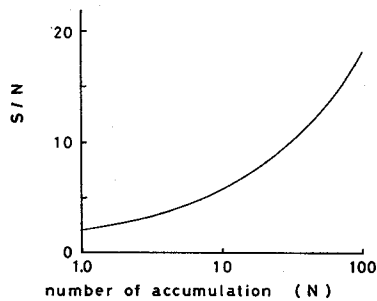


図 1-19 掃引回数に対する  $S/N$  の評価

しかしカウントダウン数が大きいまたは  $A/D$  変換での量子化があらわい場合、計数される出力パルス数が極めて減少し、 $S/N$  の低下がおこる。この点を総合的に検討するため実測した結果を図 1-20 に示す。散乱光強度、積分時間ある一定値にしておきカウントダウン回路を通さないとき

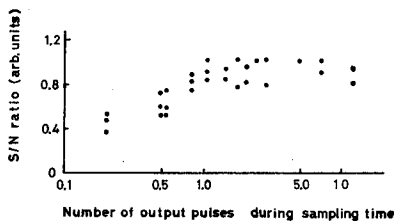


図 1-20  $A/D$  変換に対する  $S/N$  評価

の  $S/N$  と、散乱光強度および積分時間を減少させ、さらにカウントダウンを行なったときの  $S/N$  との比を積分時間 (サンプリング時間) 当りの平均計数値に対して図示した。但し、 $S/N$  は accumulation 回数を 40 回に設定し、

測定を 20 回繰り返して決定した。図より、サンプリング時間 (積分時間) 当り平均 1 個以上の出力パルス数があれば、すなわち、掃引回数 (acc-

umulation 数) を  $N$  とすると測定終了後  $N$  個以上の計数値があればデジタル量への量子化およびカウントダウンによる  $S/N$  の低下なしに測定されることになる。従ってこのことは逆に本装置で設定できる最大の掃引回数は 100 であるが、この範囲においてメモリーの容量が 8-bit でも  $S/N$  の低下なしに十分測定可能であることを示す。

### 1-3-3 電気泳動スペクトルの安定化

分散粒子の電気泳動スペクトルを再現よく正確に観測するために、周波数分析時間を短縮すると同時に、試料が電場のもとで安定にふるまうことが要求される。粒子の移動速度を正確に測定するには、粒子の移動速度を大きくする必要があり、このために高電場を印加する。また、試料濃度が低い場合、 $S/N$  良くスペクトルを得るには掃引回数を増す必要があり、測定時間がどうしても長くなる。従って高電場のもとで長時間試料が安定であることが望まれる。

分散粒子が安定に泳動するために、次の点に注意して泳動セルの試作を行なった。

- 1) セル内に電流が流れるため、ジュール熱が発生する。この熱の発生は分散粒子の運動エネルギーを増大させ、凝集をおこしやすくする。また局部的に発生する熱により対流が生じ、分散粒子の速度に大きな誤差を生じさせる。従って、熱の発生をおさえる方法として、セルの電気抵抗を大きくして流れる電流量を小さくする。このためセルの断面積を極力小さくする。
- 2) 電極表面で分散媒と化学反応が起こりやすい。化学反応が起きると分散媒が変質する。このため、電極は化学反応が起こりにくい白金材料に選定する。
- 3) 電場が一樣となるよう、特に被測定位置で一樣となるように、電極は被測定位置より十分離す。

上記の点を考慮して試作した電気泳動セルを図1-21に示す。

さらに印加電圧を直流でなく、矩形波電圧(交番電圧)とすることにより電気泳動の安定化を試みた。印加電圧の極性を変化させ、その周波数に対するポリスチレン粒子の泳動速度すなわち、散

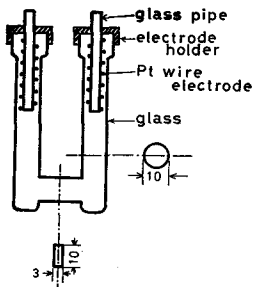


図1-21 電気泳動セル

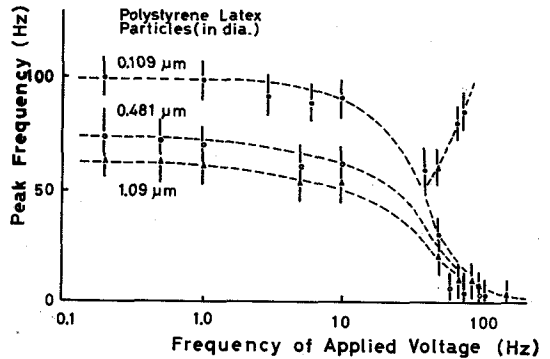


図1-22 シフト周波数と印加電圧の交番周波数との関係

乱光スペクトルのピーク位置の周波数

を調べた結果を図1-22に示す。いずれも図1-21のセルでポリスチレン粒子を水中に分散させた試料に75Vの電圧を加えたものである。交番電場の周波数が1Hz以下では各粒子ともほぼ一定の電気泳動速度を示す。しかし、1Hz程度以上では移動速度が減少し、100Hz程度以上では移動速度がゼロとなり平均的に移動しないことを示す。従って印加電圧の周波数依存性に関する限り、各粒子の大きさによる差異はなく、低周波の交番周波数を使用すれば、印加電圧を直流から交番にする影響がなくなると思われる。

またこれらのスペクトル測定で、交番電場の周波数を高くすれば安定する傾向にある。0.2Hzのとき30分程度まで測定をくり返したが、ピーク位置およびスペクトルの形状に異常は観測されなかった。試料に電圧を加えてから30分までを5回測定したときの結果の一例を図1-23に示

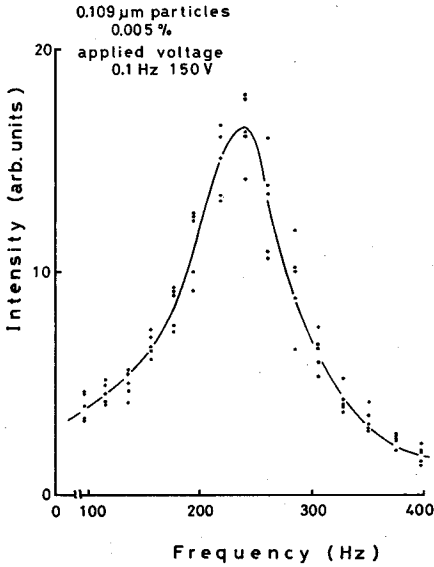


図 1-2-3 電気泳動スペクトルの安定度

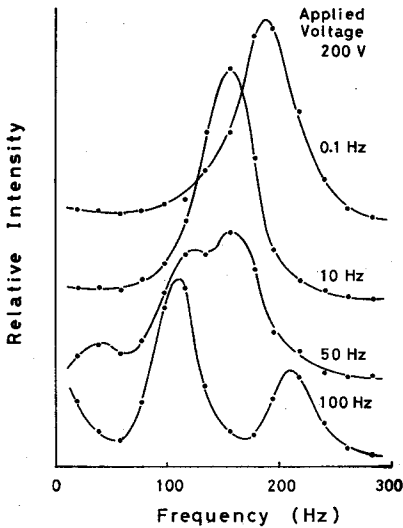


図 1-2-4 電気泳動スペクトルと印加電圧の交番周波数との関係

す。図中の各点は  $2.6 \text{ sec}$  で測定した結果を示してある。スペクトル形状が再現良く観測されることが認められる。ここで用いたポリスチレン粒子は、印加電圧を  $75 \text{ V}$  程度にすれば十分な移動速度が得られた。しかし一般には電気泳動易動度が小さいものもある。このような試料に対してはさらに印加電圧を大きくする必要があり、安定に泳動する時間は短くなると思われる。従って印加電圧を変化させたときの特性、交番周波数をさらに増加させたときの特性の詳細な検討を要する。印加電圧を  $100 \text{ V}$  以上とし、交番周波数を  $10 \text{ Hz}$  以上に増加させると、泳動スペクトルは複雑となり、同時に 2 個以上のピークが存在する。このスペクトル形状と印加電圧の大きさ、および交番周波数との関係を

図 1-2-4 に示す。いずれも粒子の直径が  $0.481 \mu\text{m}$  のときの電気泳動スペクトルである。交番周波数を増加していくとき、ピーク位置の周波数が減少すると同時に、印加電圧の交番周波数と同じ周波数位置またはその倍周波数位置に新たにピークが出現することを示す。またこれら二種類のピークが重なり合ったとき、互いに強め合い、散乱強度は重畳される傾向にある。

以上により本節をまとめると次のようになる。試料として水中に分散したポリスチレン粒子を用いる場合、印加電圧を交番することにより電気泳動スペクトルの安定時間が長くなり、しかもその周波数を  $0.1 \text{ Hz}$  以下とすると印加電圧が直流であるときと同じ移動速度が観測される。交番周波数を  $0.1 \text{ Hz}$  以上に増加するとさらに

電気泳動スペクトルの安定化が可能であるが、スペクトルは複雑となり粒子の移動速度を測定する目的では不適當である。また以上のことはポリスチレン粒子の大きさにはよらず、同様の結果とな

る。しかしながら、以上の結果は水中に分散したポリスチレン粒子に関してであり、他の種類の粒子又は分散媒として水以外のものを使用する場合には、その都度検証する必要がある。

#### 1-3-4 単分散ポリスチレン粒子の電気泳動特性<sup>53)</sup>

分散系に電場を加えたとき分散粒子や分散媒が移動し、これにもなって生ずる諸種の現象は界面動電現象として知られている。この界面動電現象の中でコロイド化学分野で重要なものの一つに電気泳動現象すなわち、帯電粒子が電場のもとで移動することである。半径  $a$  の球形粒子の移動速度を  $v$  とすると、電場の強さ  $E$  との関係は次のようになる。<sup>54), 55)</sup>

$$v = \frac{\epsilon \zeta E}{6 \pi \eta} f(\kappa, a) \quad (1-23)$$

$\eta$  は媒質の粘性係数、 $\epsilon$  は媒質の誘電率、 $\zeta$  は Zeta ポテンシャル、 $f(\kappa, a)$  は Henry 関数であり、 $\kappa a$  の値より 1 から 1.5 の間の値をもつ。 $1/\kappa$  は Debye length と言われるもので、媒質に 1-1 型の電解質が溶けているとき、1 オンの単位体積当りの平均数を  $n_0$  とすると

$$\zeta^2 = \frac{8 \pi n_0 e^2}{\epsilon \kappa T} \quad (1-24)$$

と表わされる。<sup>36)~38)</sup>

一方帯電粒子が球形のとき、 $\zeta$  電位と粒子のもつ全電荷量  $Q$  との関係は

$$\zeta = \frac{Q}{a \epsilon (1 + \kappa a)} \quad (1-25)$$

と近似される。従って電場  $E$  での移動速度  $v$  を測定すれば電荷量  $Q$  が求まる。

水中に分散したポリスチレンラテックスの電気泳動現象をヘテロダイナミクス光学系で測定した結果の一例は図 1-23 に示してある。粒子が一定速度で移動しているときのドップラーソフト周波数は (1-3) 式で与えられる。従って電気泳動スペクトルのピーク位置の周波数を測定すれば粒子の平均速度が求まる。さらに図 1-23 より平均速度が求まると同時に、光散乱法を用いて測定することによって Brown 運動による粒子の拡散状態も同時に測定されていることが認められる。

従来用いられている限界顕微鏡を用いる方法では、散乱体 1 個 1 個の速度を測定し、極めて多数個の速度を平均することによって求める必要がある。この点本装置では同時に平均化されて測定される利点がある。さらにスペクトルの広がりには Brown 運動による粒子の拡散状態を示すが、他の方法たとえば電気泳動速度が正確に測定されると言われている Tiselius 法では測定誤差となる。Tiselius 法は別名界面移動法と言われるように、分散粒子を含んだ分散媒と含まない分散媒との間に界面を作り通電することにより、この界面の移動を両者の屈折率が異なることを利用して測定する。従って分散粒子の濃度勾配による拡散は界面を不明瞭とし、測定誤差を与える。しかし本測定ではこの拡散はスペクトルの広がりとして観測され、拡散定数の情報を与える。さらに Tiselius 法ではこの界面を作る技術的困難さがある上に泳動セルが複雑となる。しかし本測定では

濃度勾配がなく平衡状態で測定され取り扱いが簡単であり、しかも泳動セルは図1-21に示すように単純でよい。

スペクトルのピーク位置の周波数が印加電圧に依存することを図1-25に示す。電気泳動速度はほぼ線型に印加電圧と共に増大し、(1-23)式を満足する。粒子の大きさにより、電気泳動易動度が異なるのは $\kappa$ および $f(\kappa, a)$ が異なるためと思われる。

ここで得られる移動度には実験誤差として、特に泳動セルとの相互作用および分散媒の純度(脱イオン水で希釈したが透析などを行っていない)等がある。従って移動度の絶対値および電荷量の絶対値の議論を正確に行なうことは困難である。しかし(1-23)式~(1-25)式を用いると粒子1個に帯電する電荷量 $Q$ は粒子の大きさとともに増大し、 $0.109 \mu m$ 粒子に比べて $1.09 \mu m$ 粒子の $Q$ は約10倍であることが求

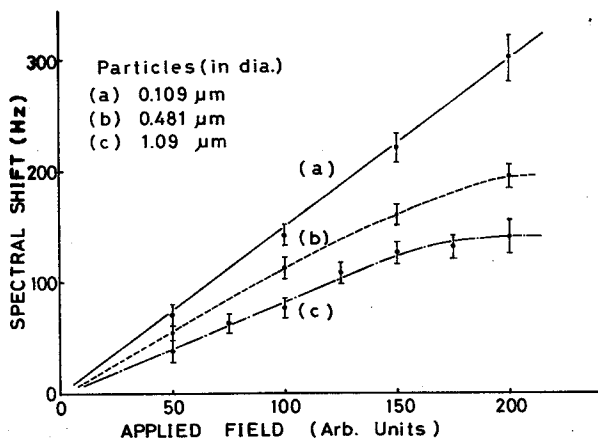


図1-25 電気泳動スペクトルのシフト周波数に対する印加電圧依存性

まる。さらに表面電荷密度は $0.6 \sim 9 \mu C/cm^2$ の程度であることが求まる。通常電荷量の測定は滴定によって行なわれる。*Van den Hul*等<sup>56)</sup>によるポリスチレン粒子に対する結果すなわち、電荷量が粒子の大きさとともに増大することおよびその粒子の表面電荷密度が $\mu C/cm^2$ 程度であることと本研究で得た結果とは定性的に一致する。

印加電圧が $200 V$ であるときの移動速度と分散粒子の濃度との関係を図1-26に示す。 $0.109 \mu m$ 粒子については $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \%$ まで測定を行ない、濃度依存性がないことが確かめられた。 $5 \times 10^{-2} \%$ 以上の濃度では濃度を増すにつれて散乱光強度が減少する。すなわち、多重散乱の影響があらわれる。一方 $5 \times 10^{-3} \%$ 以下での測定では散乱光強度が弱く十分な $S/N$ を得るためには長時間の測定が必要であり、測定が困難である。

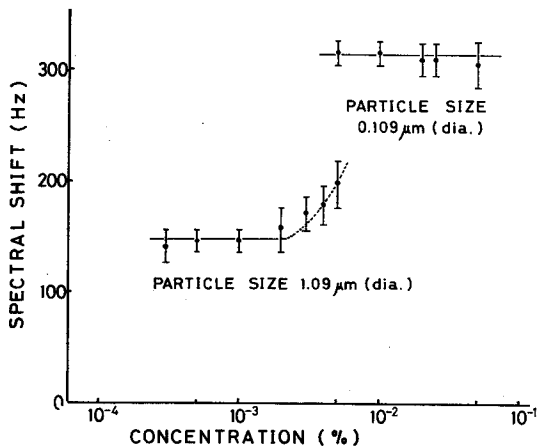


図1-26 シフト周波数のポリスチレン粒子濃度依存性

1.09  $\mu\text{m}$  粒子については  $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \%$  にわたって一定の泳動速度を示す。  $2 \times 10^{-3} \%$  以上の濃度においては速度が増大したり、あるいはピーク強度が減少し相対的にバックグラウンドレベルが上昇したりする結果、スペクトルに再現性がない。図の点線は速度が最大に増加した場合を示してある。  $2 \times 10^{-4} \%$  以下の濃度では十分な  $S/N$  で観測されなかった。このように濃度による検出限界が粒子の大きさによって異なるのは散乱体の大きさが大きくなるにつれて散乱光強度に角度依存性が生じてくるためである。<sup>57)</sup>

### 1-3-5 二分散粒子の電気泳動特性<sup>53)</sup>

電気泳動移動度が異なる2種類のポリスチレン粒子が水中に分散しているときの電気泳動スペクトルの特性を検討する。(1-3-4)節で調べたように、0.109  $\mu\text{m}$  粒子の移動度が大きく1.09  $\mu\text{m}$  粒子の移動度が小さい。また印加電圧を大きくするにつれて、移動速度差が大きくなり、印加電圧200Vでは約100  $\mu\text{m}/\text{sec}$  の速度差が生ずる。本節では移動速度差が大きい実験条件、すなわち、0.109  $\mu\text{m}$  粒子と1.09  $\mu\text{m}$  粒子を取り上げ、印加電圧を200Vと設定した。これら2種類の粒子を混合した試料の電気泳動スペクトルの一例を図1-27に示す。(a)および(c)は、1.09  $\mu\text{m}$  粒子および0.109  $\mu\text{m}$  粒子のみが水中に分散した場合のスペクトルである。それぞれの濃度は0.001%および0.01%である。(b)は、それぞれの濃度を0.001%にしたときすなわち濃度比を1として水中に分散した場合のスペクトルである。このように泳動速度差が異なる二種類の粒子の混合溶液からのスペクトルが単分散粒子溶液からのスペクトルと同様に単一のスペクトルを示す。しかも2種類の粒子の濃度比が1である場合、スペクトルシフトはほぼ(a)と(c)との中間に位置している点が注目される。

この濃度比を1のまま一定にして、それぞれの粒子の濃度を0.005%から0.0005%まで希釈した場合のスペクトルを図1-28に示す。

スペクトルのシフト周波数はほぼ一定である。スペクトル幅については第3章で述べる遅延同時計数法を用いて測定を行なった。この場合は光学系としてホモダイン方式を用いた。印加電圧を加える前および200Vの電圧を通電中および通電後

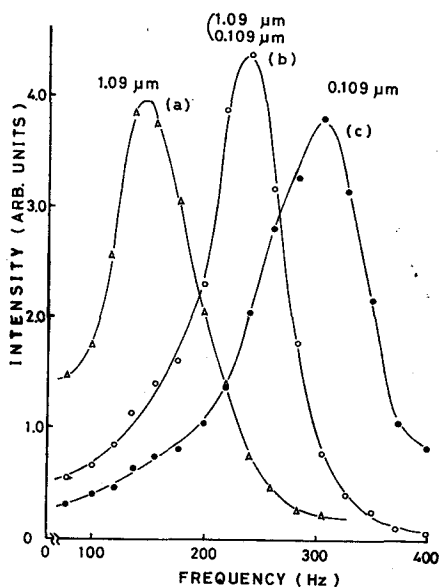


図1-27 電気泳動スペクトル

- (a); 1.09  $\mu\text{m}$  粒子, 0.001%
- (b); 1.09  $\mu\text{m}$  粒子, 0.001%; 0.109  $\mu\text{m}$  粒子, 0.001%
- (c); 0.109  $\mu\text{m}$  粒子, 0.01%



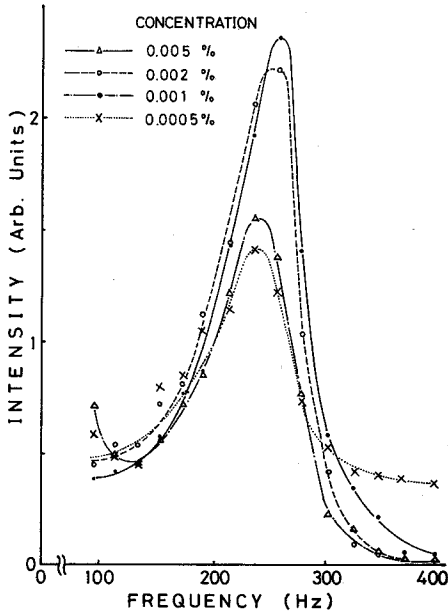


図 1-28 二分散粒子による電気泳動スペクトルの濃度依存性

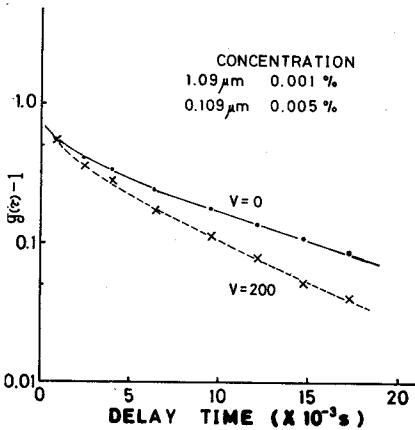


図 1-29 二分散粒子による電気泳動スペクトルの遅延同時計数値

(印加電圧ゼロ)についての結果を図 1-29 に示す。通電前および通電後は全く同じ値を示し、通電前後でポリスチレン粒子に凝集<sup>58)</sup>などの変化がなかったことを示す。

一方通電中は傾きが急になっており、泳動中のスペクトル幅が広がっていることを示す。このことは通電中は電流によるジュール熱の発生により、濃度が上昇し、ブラウン運動が活発となること、分散媒に対流が発生し、流れにみだれが発生することなどが考えられる。しかも遅延時間とともに単調に減少していることはそれぞれ 2 種類の粒子による散乱光スペクトルの中心周波数が一致していること。すなわち、移動速度の異なる粒子が存在していない<sup>59)~61)</sup>ことを示す。

以上図 1-27~図 1-29 をまとめると次のようになる。移動速度の異なる 2 種類のポリスチレン粒子を水中に分散させたときの電気泳動スペクトルが単一であることより、これら粒子間に何らかの相互作用が働き同一の速度を持って運動している。またこの相互作用の一つとして分散粒子の凝集とも考えられるが図 1-29 により凝集による相互作用とは考えられない。これらの結果はそれぞれの粒子濃度が 0.005~0.0005% の範囲についてであり、さらに希釈した場合については検討を要する。

次にこれら 2 種類の粒子の混合比とスペクトルのソフト周波数との関係を図 1-30 に示す。ここで 1.09 μm 粒子濃度を 0.001% に一定として、0.109 μm 粒子の濃度を変えることにより混合比を変えた。0.109 μm 粒子の濃度を増大するにつれてソフト周波数が増大することが認められる。ここで注目すべき点は図 1-26 と比較すると 0.109 μm 粒子のみの単分散系の散乱強度は弱く、本装置での検出限界での濃度は  $5 \times 10^{-3}$  % であった。しかし混合比によりソフト周波数が求まっているとすると  $10^{-4}$  % の濃度まで検出可能

となる。従って適当な標準試料と測定対象の試料との間に図1-30に示した関係が前もって知ることができれば、電気泳動スペクトルを測定することにより極めて微量の試料濃度まで検出可能となる。図1-30は試料の調合、散乱セルの設定、電極の取り付け方等を含めた再現性を包括した測定結果であり、測定値に誤差がある。この中で試料の調合の点に問題があり、再現性は改善できると思われる。従って検出限界の向上という点では十分実用性があると思われる。勿論この方法を実際に適用するには粒子間の相互作用についての説明がなされることが望ましいが現在のコロイド化学分野で本研究のようにビート法を導入した研究例は少なく、不明な点が多い。

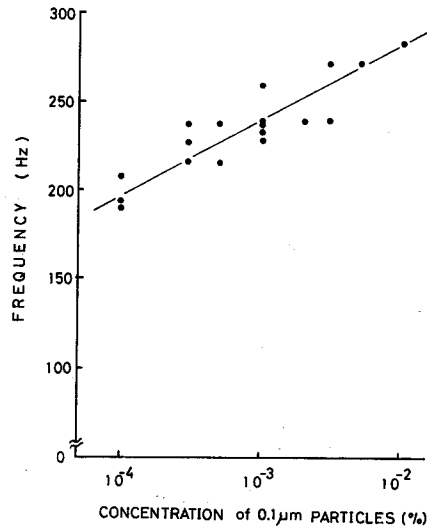


図1-30 1.09 μm粒子濃度を0.001%にし、0.109 μm粒子濃度を変えたときの電気泳動スペクトルのソフト周波数

### 1-3-6 電解質溶液中における二分散粒子の電気泳動特性

水中に分散したポリスチレン粒子は前節に示したように、特異なふるまいをする。本節では分散媒として、脱イオン水でなく、特に電解質としてKClを添加した場合の電気泳動スペクトルについて検討する。試料は前節と同様Dow chemical社製のポリスチレン粒子を使用する。しかし試料として新たに購入したものを使用したために、粒子に帯電する電荷量が異なり、前節まで述べてきた電気泳動特性と異なった結果が生じた。その結果を図1-31に示す。印加電圧が150Vであるにもかかわらず直径0.109 μm, 0.481 μm粒子はそれぞれ移動速度が大きくなっ

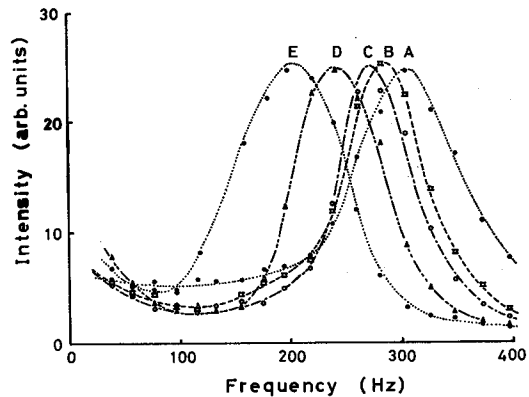


図1-31 電気泳動スペクトル

- A; 1.09 μm粒子, 0.01%
- B; 0.481 μm粒子, 0.001%; 1.09 μm粒子, 0.005%
- C; 0.481 μm粒子, 0.001%; 1.09 μm粒子, 0.003%
- D; 0.481 μm粒子, 0.001%; 1.09 μm粒子, 0.002%
- E; 0.481 μm粒子, 0.001%

ている。しかし(1-3-5)節で示したように水中では単一のスペクトルを示し、しかもそのソフト周波数は両者の粒子の混合比と共に変化することが確認され、同じ現象を示す。従って本節で使用する試料は(1-2-3)式および(1-2-5)式から粒子に帯電している電荷量のみが異なったものと考え、混合系における電気泳動現象は同じであるとして以下取り扱う。

0.481 $\mu\text{m}$ および0.109 $\mu\text{m}$ 粒子をそれぞれ0.001%および0.005%の濃度に混合させ、KClの電解質濃度を増加させたときの電気泳動スペクトルを図1-3-2(分りやすくするため各スペクトルのゼロレベルをソフトして示してある)に示す。KCl濃度を $10^{-5}N$ としたとき、電解質を加えないときと同様スペクトルは単一である。しかし、スペクトル幅は広がる傾向にある。電解質濃度を $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ とすると、スペクトルに二つのピークが表われる。さらに濃度を増し $2 \times 10^{-4}N$ とすると、スペクトルは時間的に極めて不安定であり、一例を図に示してある。

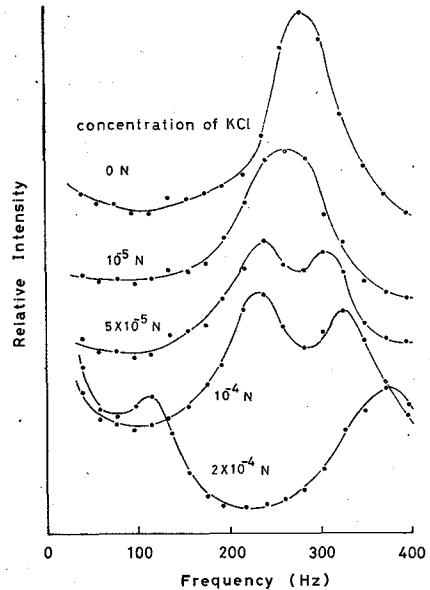


図1-3-2 二分散粒子による電気泳動スペクトルの分散媒濃度依存性  
(0.109 $\mu\text{m}$ 粒子, 0.005%; 0.481 $\mu\text{m}$ 粒子, 0.001%)

KCl濃度が $10^{-4}N$ のとき0.481 $\mu\text{m}$ 粒子または0.109 $\mu\text{m}$ 粒子の単分散系の電気泳動スペクトルを図1-3-3に示す。

$10^{-4}N$ の電解質濃度ではそれぞれの粒子による散乱光スペクトルが重畳されたものとして二つのピークを持つスペクトルが観測されていることが認められる。このことは他の粒子についても同様のことが観測された。0.109 $\mu\text{m}$ 粒子と1.09 $\mu\text{m}$ 粒子との混合溶液の電気泳動スペクトルを図1-3-4に示す。

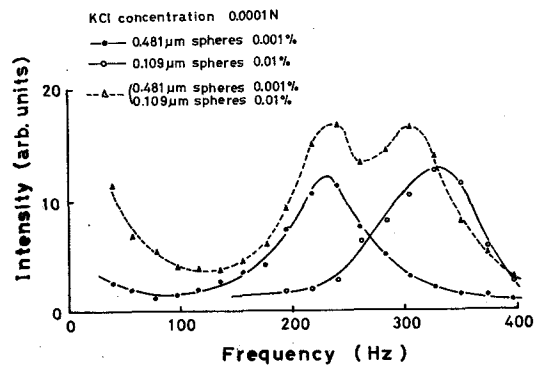


図1-3-3 単分散および二分散粒子による電気泳動スペクトル

さらに一般にポリスチレン粒子の電気泳動速度は電解質の種類および濃度によって変化すること<sup>62)~64)</sup>が知られており、必ずしもピーク位置は正確に対

応しない。従って厳密に対応関係を調べるためには電解質の条件を同一にした測定結果をもとに比較する必要がある。

以上の図1-32~図1-34の結果をまとめると、前節で議論したように二粒子系で電気泳動を行わせると相互作用が働くが、電解質を試料に添加することにより相互作用は弱まる。この結果、それぞれの粒子は単分散系での電気泳動と同じふるまいをし、それぞれの粒子は互いに独立に運動を行うと推定される。

さて、二分散系粒子が互いに独立に運動を行なう実験条件のもとでの特性の検討を行なう。0.481 $\mu\text{m}$ 粒子の濃度を0.001%に一定に保ち0.109 $\mu\text{m}$ 粒子濃度を変えたときの混合比依存性を図1-35に示す。ここでも0.481 $\mu\text{m}$ 粒子に対応するスペクトルピーク強度を規格化して図示してある。0.109 $\mu\text{m}$ 粒子濃度を増すにつれピーク強度比が変化することが認められる。この比を図示したものを図1-36に示す。0.109 $\mu\text{m}$ 粒子濃度を増大し、0.04%にすると再び電解質がない場合と同様単一のスペクトルとなる。

ここで再び電解質を添加し、電解質濃度を $1.5 \times 10^{-4} \text{ N}$ にすると図1-37に示すように二つのピークがあらわれる。しかし、図1-32で電解質濃度が大きいときと同様スペクトル形状に再現がない。

本装置は、ヘテロダイナミクス系をとっているため、散乱光強度の絶対測定を行うことが特に困難である。しかし、各粒子の散乱断面積の比又は図1-36のような関係が知られておれば、適当な濃度の標準試料を添加し、散乱光強度比

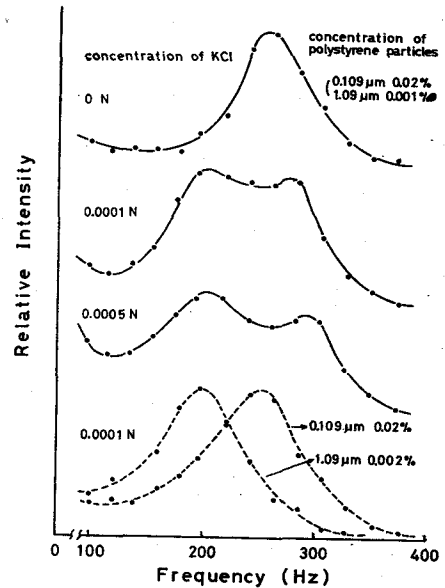


図1-34 二分散粒子による電気泳動スペクトルの分散媒濃度依存性

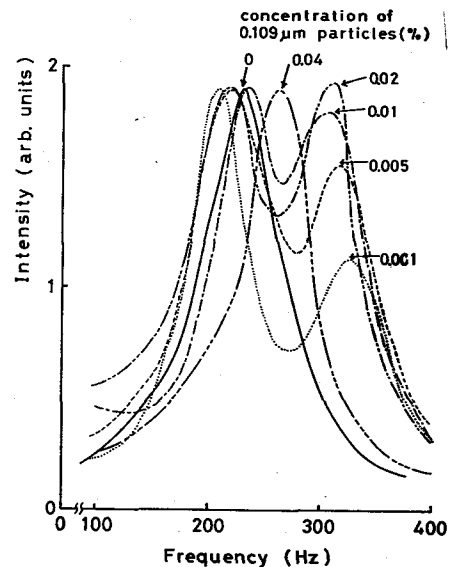


図1-35 0.481 $\mu\text{m}$ 粒子濃度を0.001%にし、0.109 $\mu\text{m}$ 粒子濃度を変えたときの電気泳動スペクトル

を検出することにより、目的の散乱粒子の濃度測定が可能となる。従って従来用いられている電気泳動法に比べて目的の試料の絶対濃度を正確に検出することが可能となる。

分析機器として従来用いられている電気泳動法にゾーン電気泳動法がある。この方法を用いて試料中の成分を分析する場合、速くても3~5時間を必要とする。しかも泳動後試料を染色し、乾燥後、着色度をデントメーターで測定を行うため、試料に含まれている粒子の種類によりあるいは染色条件により着色度が異なるため、濃度の絶対測定を行うことが極めて困難である。しかし散乱分光法を電気泳動法に適用することにより、上述のように濃度を測定することが可能である上に、測定時間が数分であり、極めて短時間に分析可能であり、分析のための処理が不必要である。なお、医学分野では微量の試料で分析することが要求されており、ゾーン電気泳動法は0.1cc以下でも十分分析可能であることにより、用いられている。これに反し、本研究での泳動セルでは10cc程度必要である。しかし、Vsgiris<sup>42)</sup>の使用している散乱セルの電極間距離は1mmであり、今後の研究によっては、必要な試料の量を減少させることも可能となろう。

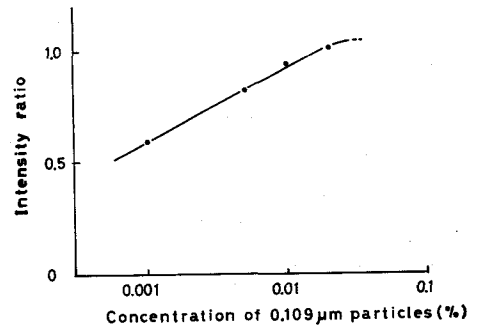


図1-36 0.109 μm粒子濃度とスペクトルのピーク強度比との関係

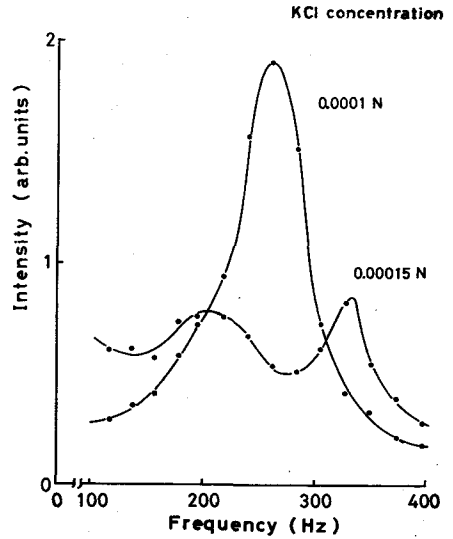


図1-37 分散媒濃度による電気泳動スペクトルの変化

#### 1-4 結 言

本章においてはレーリー-散乱光スペクトルの特性を検討するとともに、そのスペクトル形状を検出する方法として光ビート分光法を取り上げ、多重掃引型周波数分析器の試作を行なった。しかもビート分光法は任意のスペクトル形状の分析が可能であることを利用して、電気泳動現象の観測を行った。以下これらの結果をまとめる。

##### レーリー-散乱光のスペクトル幅について

球形ポリスチレン粒子のブラウン運動によるスペクトル幅は分散媒の濃度、PHなどの条件によ

り変化することが求めた。このことにより、荷電粒子のブラウン運動は *Einstein-stokes* の関係に従がわないことが求めた。

#### 多重掃引型ビート分光器について

- (1) 局部発振器をデジタル化することにより、周波数分析器をデジタル制御することが可能となり、周波数分析精度を向上させることができた。
- (2) 周波数分析器を多重掃引型とすることにより、系のドリフトをおさえるとともに不安定なレーザ散乱光を測定可能とした。
- (3) 交番電場を用いることにより、安定に電気泳動を行なわせることができ、さらに多重掃引型ビート分光器を用いることにより電気泳動現象を測定可能とした。
- (4) 電気泳動易動度を測定するのに *Tiselius* 法に比べて取り扱いが簡単である上に短時間で測定が可能となった。
- (5) 特に相互作用のある二分散系の電気泳動測定を行う場合、適当な標準試料を選択することにより低濃度の試料を検出することの可能性を示した。
- (6) 互いに相互作用がない分散系粒子の電気泳動測定により、ゾーン電気泳動法に比べて極めて短時間に濃度分析可能とした。

## 第2章 光電流パルスのゆらぎ

### 2-1 諸 言

第1章では検知器からの光電流がもつゆらぎを周波数解析することにより入射光のスペクトル線の検出を行った。一方、検知器を量子論的モデルで取り扱くと、単色性のより入射光強度を検出することは入射光の光子数を検出することに対応する。入射光がレーリー散乱光のように極めて狭いスペクトル幅を持つ光であるとき、この光子の統計的性質(ゆらぎ)にスペクトル情報が含まれている。このため本章では光子の統計分布の基本的性質および検出方法について十分検討し、次章で取り扱う光子の統計的性質を用いたスペクトル線幅測定法の基本的概念を把握する。

検知器として高周波応答性がありしかも高利得の光電子増倍管( $P.M.$ )が用いられるとき、入射光強度が微弱になるにつれて光電子パルスが分離されて検出され、そのパルスがそれぞれ入射光の光子に対応するようになる。この状態を *Single Photoelectron Event (S.P.E.)* と言う。この *S.P.E.* 状態で入射光の光子と光電流パルスとの統計的性質は等しいものと考えられる。従って光電流パルスを測定することにより光子のゆらぎを直接求めることが可能となる<sup>65)</sup>。Arrechi等<sup>66)~69)</sup>はレーザーからの光を測定し、光電流パルスがポアソン分布に従うことを示した。しかし近年のコヒーレンス理論<sup>70)~75)</sup>によると一般の熱光源からの光は必ずしもポアソン分布に従がわなことが指摘されている。むしろJakeman等<sup>76)</sup>はこの分布がポアソン分布からずれることを積極的に検出して入射光のスペクトル情報の導出さえも試みている。しかしながら光電子パルスの統計的性質を厳密に調べるためには  $P.M.$  からの暗電流パルスの統計的性質の把握およびその対策を十分行なわなければならない。このために一つは光電流パルスに比べて暗電流パルスを無視し得るように暗電流パルス数を減少させることである。この方法として、 $P.M.$ を冷却し、熱暗電流パルスの発生を防ぐ方法<sup>77)~81)</sup>およびダイノードより発生する暗電流パルスをディスクリミネーターを用いて除去する方法<sup>82)~84)</sup>が用いられている。しかしさらに残余暗電流パルスが存在し、光電流パルスおよび残余暗電流パルスの波高分布の差異を利用して暗電流パルス数を減少させることが考案される<sup>85)~86)</sup>。

他の一つは暗電流パルスの統計分布を正確に把握し、データ処理で暗電流成分を除去することである。近年の研究では  $P.M.$  の暗電流パルスはポアソン分布に従がうということが一般的であるが、ポアソン分布に従がわないという報告も多数ある<sup>87)~89)</sup>。いずれにしても使用する  $P.M.$  について十分検討する必要がある。

本章では以上の点から特に光電流パルスの統計的性質を詳しく検討するため、先ず光電流パルス数に比べて暗電流パルス数を減少させる方法を検討し<sup>90)</sup>、次いで暗電流パルスの統計分布を検討した上で、光電流パルスの統計分布について検討する<sup>91)</sup>。

第2節では光子の統計的性質をコヒーレンス理論に基づいて略述し、後節の理解を容易にする。第3節では光電流パルスの統計分布を精度よく検出するために光電流パルス数に比べて暗電流パルス数を減少させる方法を取り扱う。このため本節では *Figure of Merit* として  $S/N$  を用い、微弱光を検出するときの  $S/N$  の改善方法という観点から *Synchronous Single Photoelectron Counting* 装置 (*S. S. P. C.*)<sup>92)~94)</sup> を用いて検討する。従来 *P. M.* の冷却効果およびディスクリミネーターを用いているがさらに  $S/N$  を改善する方法として、残余暗電流パルスおよび光電流パルスの波高分布特性の差異を利用することを試みる。このため従来のディスクリミネーターレベルを2準位 ( $h_1, h_2$ ) もうけ、 $h_1$  と  $h_2$  との間 (*window*) の波高値を持つパルスのみを計数する方法 (*Pulse Height Analyser, P. H. A.*) を使用する。先ず *P. M.* からの出力パルスの波高分布特性を *P. M.* の冷却効果をも含めて検討し、次に *P. H. A.* と従来用いられているディスクリミネーターとを用いた場合、 $S/N$  値について比較し、*P. H. A.* を用いるときの条件等について検討する。第4節では検知器からの暗電流パルスの統計分布および光の基本的性質として光子の統計分布の特性を取り上げる。*P. M.* の増倍過程により、出力パルスは波高分布を持ち、さらに暗電流パルスはその発生機構により異なった波高値を持つため、波高分布特性を調べつつ統計的性質を検討する。さらに入射光として、レーザー光、タングステン灯よりの光、および散乱光のそれぞれについて光電流パルスの統計分布を測定し、その特性を検討する。

## 2-2 光子の統計分布

光電子増倍管を検知器として使用し *S. P. E.* の使用条件で用いるとき入射光の光子はそれぞれ光電流パルスとして検出することが可能である。従って、光子の持つ情報は光電流パルス測定することによって求めることが可能となる。本節では観測しようとする量 (入射光のスペクトル) と測定量 (ある測定時間内に計数される光子数) との関係から光子の統計的性質を取り扱う。このために *Glauber*<sup>73)</sup> にならい量子論的に扱うのが便利である。時刻  $t$ , 空間の位置  $\mathbf{r}$  を座標

$$\chi = \{ t, \mathbf{r} \} \text{ で代表させると } \chi \text{ における光電場 } \mathbf{E}(\chi) \text{ は一般に正, 負の周波数部分に分けられ } \mathbf{E}(\chi) = \mathbf{E}^{(+)}(\chi) + \mathbf{E}^{(-)}(\chi) \quad (2-1)$$

と表わされる。ここで各成分はモード  $\mathbf{k}$  の振幅演算子、すなわち生成演算子  $a_{\mathbf{k}}^+$ , 消滅演算子  $a_{\mathbf{k}}$  を用いて次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}^{(+)}(\chi) &= i \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right)^{\frac{1}{2}} a_{\mathbf{k}} \mathbf{U}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i \omega_{\mathbf{k}} t} \\ \mathbf{E}^{(-)}(\chi) &= -i \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right)^{\frac{1}{2}} a_{\mathbf{k}}^+ \mathbf{U}_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{i \omega_{\mathbf{k}} t} \end{aligned} \right\} \quad (2-2)$$

ここで  $\mathbf{U}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  はモード関数であり、規格化されている。検知器が (2-1) 式で示される光を吸



収して、光電子を放出させる過程を取り扱ふと次のようになる。検知器が光を吸収することによって、光の電場を示す状態が始状態  $|i\rangle$  から終状態  $|f\rangle$  へ変化するとし、その確率  $P$  は消滅演算子  $a$  にのみ寄与するから

$$P = \left\{ \sum_f |\langle f | E^{(+)}(x) | i \rangle|^2 \right\}_{av} \quad (2-3)$$

となる。但し検知器の量子効率を 1 とする。(2-3) 式は終状態の完全性  $\sum |f\rangle\langle f| = 1$  および、密度演算子  $\rho$  を用いて

$$P = \text{Tr} \{ \rho E^{(-)}(x) E^{(+)}(x) \} \quad (2-4)$$

となる。つまり光を検出することはこの  $P$  を求めることになる。一方電磁波の状態を表示する方法に二通りあり、一つは光子数に対応する粒子演算子  $(a^+a)$  の固有状態  $|n\rangle$  であり、他の一つは電磁波の振幅に対応する消滅演算子  $a$  の固有状態  $|\alpha\rangle$  である。状態  $|n\rangle$  と生成、消滅演算子  $a, a^+$  との関係は

$$\begin{aligned} a_k^+ a_k |n_k\rangle &= n_k |n_k\rangle \\ a_k |n_k\rangle &= n_k^{\frac{1}{2}} |n_k - 1\rangle \\ a_k^+ |n_k\rangle &= (n_k + 1)^{\frac{1}{2}} |n_k + 1\rangle \end{aligned} \quad (2-5)$$

である。但し  $\{n_k\}$  は  $k$  に関する集合を表わすものとする。一方状態  $|\alpha\rangle$  は  $a$  の固有状態であるから

$$a_k |\alpha_k\rangle = \alpha_k |\alpha_k\rangle \quad (2-6)$$

である。この状態  $|\alpha\rangle$  は Glauber<sup>95)</sup> により提案されたもので *Coherent state* と言われている。(2-5) と (2-6) 式とから二種類の状態を示す関数の関係は<sup>95)</sup>

$$| \alpha_k \rangle = e^{-\frac{1}{2} |\alpha_k|^2} \sum_k \frac{\alpha_k^{n_k}}{(n_k!)^{\frac{1}{2}}} | n_k \rangle \quad (2-7)$$

である。すなわち光の振幅に関する状態  $|\alpha_k\rangle$  は光子数に関する状態  $|n_k\rangle$  を用いて展開される。(2-4) 式および (2-7) 式を用いて、入射光を検知器で検出することを考える。すなわち、測定時間  $T$  内に  $n$  個の光電子パルスを計数する確率  $P(n, T)$  を求める。簡単のため規格化された空間  $L^3$  内の光子数  $n$  に対する  $l$  次のモーメント  $\langle n^l \rangle$  を求める。粒子数を基とした表記で (2-4) 式を計算すると  $n$  個の光電子が発生する確率  $P(n)$  を用いて簡単に

$$\langle n^l \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n^l P(n) \quad (2-8)$$

と表わされる。但し、モード  $k$  の光子数を  $n_k$  とし、 $\sum_k n_k = n$  とした。一方 *coherent state*  $|\alpha_k\rangle$  を基とした表記で計算すると (2-4) 式に (2-7) 式を代入し、重み関数  $P(\{\alpha_k\})$  を用いて、

$$\langle n^{\ell} \rangle = \int P(\{\alpha_k\}) \frac{n^{\ell} \sum_{\{n_k\}} \prod_k \frac{|\alpha_k|^{2n_k}}{n_k!} e^{-|\alpha_k|^2} d^2\{\alpha_k\}}{n!} \quad (2-9)$$

と表わされる。但し、 $d^2\{\alpha_k\}$ は $d(\operatorname{Re}\{\alpha_k\}) d(\operatorname{Im}\{\alpha_k\})$ を示す。 $L^3$ の空間内に  $n$ 個の光子数が存在する確率 $P(n)$ は(2-8), (2-9)式から,

$$P(n) = \int P(\{\alpha_k\}) \frac{(\sum_k |\alpha_k|^2)^n}{n!} e^{-\sum_k |\alpha_k|^2} d^2\{\alpha_k\} \quad (2-10)$$

となる。ここで空間 $L^3$ 内の積分された光強度 $W$ を考え、平面波の光が検知器に垂直に入射すると考える。光電面の面積を $S$ とし、光速を $C$ とし、 $L^3 = SCT$ となるような時間 $T$ を定義すると、 $W$ は

$$\begin{aligned} W &= \int_{L^3} E^{(+)}(x) E^{(-)}(x) dx \\ &= \int_0^T \varepsilon^*(t) \varepsilon(t) dt \end{aligned} \quad (2-11)$$

と表わされる。但し $\varepsilon$ は $E^{(+)}$ の固有値とする。(2-11)式に示した $W$ に対する表記を用いると(2-10)式の $P(n)$ は時間 $T$ で検知器に入射する光が光子数 $n$ である確率 $P(n, T)$ となる。すなわち、

$$P(n, T) = \int_0^{\infty} P(W) \frac{W^n}{n!} e^{-W} dW \quad (2-12)$$

となる。従って一般の光について $P(W)$ が正確に求まっていれば、入射光に対する光電流パルス<sup>96)</sup>の統計分布 $P(n, T)$ が求まる。以下典型的な光を取り上げ $P(n, T)$ の性質を議論する。

レーザー光のように完全にコヒーレントな光については複素振幅 $\alpha$ は一定であるから

$$P(W) = \delta(W - \langle W \rangle) \quad (2-13)$$

である。時間 $T$ 内の平均光子数を $\langle n \rangle$ とすると $\langle W \rangle = \langle n \rangle$ であるから

$$P(n, T) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad (2-14)$$

となり、ポアソン分布となる。さらにランダム過程により発光する光について $P(W)$ は次のように与えられる。入射光のコヒーレンス時間を $T_c$ とすると $T \ll T_c$ の条件では時間間隔 $T$ 内で $W$ は近似的に一定と考えられる。このとき入射光の振幅分布はガウス分布をとるから $W$ は指数分布で表わされ、

$$P(W) = \frac{1}{\langle W \rangle} e^{-\frac{W}{\langle W \rangle}} \quad (2-15)$$

となる。従って  $P(n, T)$  は

$$P(n, T) = \frac{\langle n \rangle^n}{(1 + \langle n \rangle)^{1+n}} \quad (2-16)$$

となり、ボーズ-アインシュタイン分布である。

$T \gg T_c$  のとき  $W$  は (2-11) 式の定義より、積分により平滑化されゆらぎがなくなる。このとき  $W$  は  $\delta$  関数で示され

$$P(W) = \delta(W - \langle W \rangle)$$

となり、

$$P(n, T) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad (2-17)$$

となる。レーザー光を検出した場合と同じポアソン分布となる。測定時間  $T$  が任意のとき任意のスペクトルについて厳密解が得られていない。しかし入射光がローレンツスペクトルであるとき厳密に解かれており、近似解もいくつか提案されている。一例として *Jakeman* 等<sup>96)</sup> によって提案された  $P(W)$  についての近似解を図 2-1 に示す。従って入射光の振幅分布がガウス型でそのスペクトルがローレンツ型 ( $G-L$  光という) であるとき、測定時間  $T$  の値により、 $P(n, T)$  がさまざまな分布を持ち、光電流パルスは必ずしもポアソン分布に従わない。このような確率分布の異なりを積極的に利用して、逆に入射光のスペクトル幅を測定する試み<sup>76)</sup> がある。この方法は、 $P(n, T)$  の厳密な解を求めなくても、

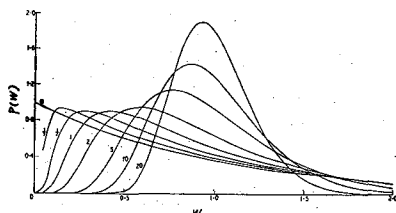


図 2-1 Gaussian Lorentzian 光の  $P(W)$

$\Gamma T$  の値に対して示し、 $\langle W \rangle = 1$  とした。(参考文献 96 より引用)

入射光が  $G-L$  光であるとき、 $P(n, T)$  のファクターリアルモーメント  $m_2$  が

$$m_2 = \sum \frac{n(n-1)}{\langle n \rangle^2} P(n, T) = 1 + \frac{1}{r} - \frac{1}{2r^2} + \frac{e^{-2r}}{2r^2} \quad (2-18)$$

(但し  $r = \Gamma T$ )

で与えられることを利用する。ここで  $\Gamma$  はローレンツスペクトルのスペクトル幅を示す。 $P(n, T)$  がポアソン分布であれば  $m_2 = 1$  となるから (2-18) 式右辺第 2 項以下はポアソン分布からのずれを示しており、そのずれが  $\Gamma T$  の値によって異なってくることを示している。 $r \rightarrow 0$  のとき  $m_2 = 2$  となり、(2-16) 式と一致し、 $r \rightarrow \infty$  のとき  $m_2 = 1$  となり (2-17) 式と一致する。 $m_2$  の値が  $r$  によって大きく変化する  $r = 1$  附近に測定時間  $T$  を設定し  $P(n, T)$

から  $m_2$  を求めれば (2-18) 式よりスペクトル幅  $\Gamma$  が決定される。(2-18) 式は原理的であり、実際の測定に当っては暗電流パルスが発生し、光電流パルスと区別がつかないこと、(2-18) 式は平面波が入射するとして算出したもので実際の光学系では空間コヒーレンス条件が十分満足されないこと、さらに他に入射光の偏光度などがあり、補正を要する。もしもポアソン分布に従う余剰のパルスが混在しているとすると、補正因子  $f$  を用いて

$$m_2 = 1 + f \left( \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{2\gamma^2} + \frac{e^{-2\gamma}}{2\gamma^2} \right) \quad (2-19)$$

と表わすことができる<sup>48)</sup>。特に次節では光電流パルスをポアソン分布に従うという設定のもとで考察を行う。これは使用する光学系 (図 2-2) が空間コヒーレンス条件を全く満足せず、 $f$  中のコヒーレンス因子がゼロとなること、および使用した光源はタングステン灯でありこの場合 (2-17) 式を満足することから、ポアソン分布に従うとしても十分満足される。

### 2-3 光電子増倍管からの出力パルスの波高分布特性

光電流パルス数に比べて暗電流パルス数を減ずる方法を検討するのに微弱光を測光するときの  $S/N$  値を改善するという方法を用いる。光電子増倍管を使用するのに *Single photoelectron event* を用いる。このとき入射光強度  $I_0$  に対し毎秒の平均出力パルス数  $\langle N_s \rangle$  は

$$\langle N_s \rangle = \sigma \frac{I_0}{h\nu} \quad (2-20)$$

となる。 $h\nu$  は入射光の光子のエネルギー、 $\sigma$  は光電面の量子効率および光電子収集効率を含んだ定数である。*S.S.P.C* 方式における雑音成分は信号パルスおよび暗電流パルスがポアソン分布に従っているとすると (前節参照)、パルス計数の  $S/N$  は

$$\frac{S}{N} = \frac{\langle n_s \rangle}{\sqrt{\langle n_s \rangle + 2\langle n_d \rangle}} T^{\frac{1}{2}} = \frac{\langle n_s \rangle}{\sqrt{2\langle n_d \rangle}} T^{\frac{1}{2}} \ll \langle n_d \rangle \gg \langle n_s \rangle \quad (2-21)$$

となる。 $T$  は測定時間を示す。ここで暗電流パルスおよび信号パルスの波高分布の密度関数を波高値  $h$  を用いてそれぞれ  $P_d(h)$ ,  $P_s(h)$  とする。関数  $P(h_1, h_2)$  を

$$P(h_1, h_2) = \frac{\int_{h_1}^{h_2} P_d(h) dh}{\int_{h_1}^{h_2} P_s(h) dh} \quad (2-22)$$

と定義すると<sup>97)</sup>  $S/N$  は

$$\frac{S}{N} = \sqrt{\frac{\langle n_s \rangle}{2P(h_1, h_2)}} T \quad (2-23)$$

となる。光電子パルスと暗雑音パルスとの波高分布の異なりにより  $P(h_1, h_2)$  は大きく変化し、波高値  $h_1, h_2$  を適当に設定することにより  $S/N$  の改善が可能である。従って  $S/N$  値を大き

くするためには  $P.M.$  の印加電圧の最適な設定および冷却により  $\langle n_s \rangle$  に比べて  $\langle nd \rangle$  を小さくするとともに、 $P(h_1, h_2)$  を小さくする必要がある。本節ではこのような観点から *window* 幅 ( $h_2 - h_1$ ) を微小な値に設定し、微分波高分布を測定し、 $P(h_1, h_2)$  を小さくするための条件を求め。次に微弱光を測光し、最適な  $h_1, h_2$  を設定した場合 ( $P.H.A.$  法) と、従来使用されているディスクリミネーターを用いた場合 (ディスクリミネーター法) とを  $S/N$  値において比較する。

### 2-3-1 測定装置の構成

$P.M.$  からの出力パルスの波高分布特性を詳しく検討することが可能であるように、測定装置は *window* 幅および波高値を独立に設定できる  $P.H.A.$  装置を内蔵するものとする。さらに従来用いられているディスクリミネーター ( $h_2 \rightarrow \infty$ ) をも併用して測定可能な  $P.H.A.$  とする。さらに  $S.S.P.C.$  方式で計数できるように計数装置は基本的にはリバーシブルカウンターで構成する。試作した光子計数装置のブロック図を図 2-2 に光学系とともに示す。検出方式は  $S.S.P.C.$  方式であり、入射光はチョッパーで断続される。 $P.M.$  の出力パルスは

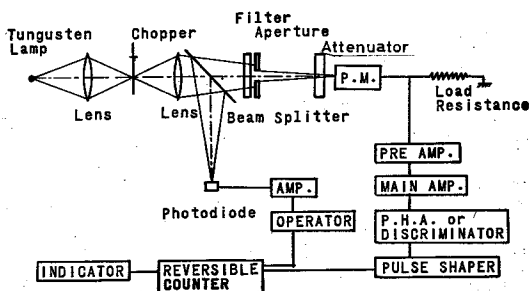


図 2-2 (a) 光子計数装置の構成

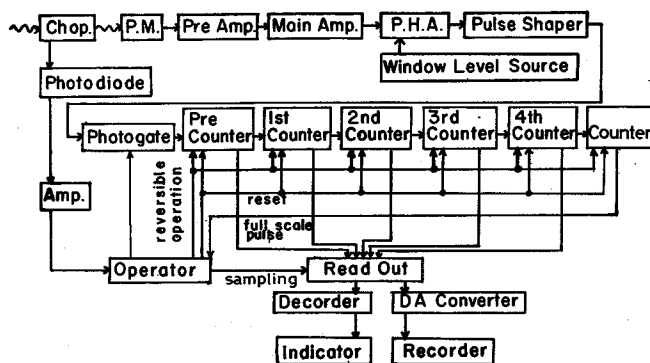


図 2-2 (b) 光子計数装置の構成

増幅されたのち、*P. H. A.* に送られ、ある設定された波高値をもつパルスのみ通過し、パルスの高さ(約5V)およびパルス幅(100  $\mu$ sec)を整えられたのち可逆計数器で計数される。計数値はデジタル表示される。この計数器は *P. M.* に光が入射しているとき加算演算され、チヨッパーが閉じているとき、減算に演算される。一般に暗電流パルスおよび光電流パルスは時間的にポアソン分布に従って計数されるので、1%の精度で計数するためには  $10^4$  個のパルスを計数する必要があり、4個の10進カウンターをもうけている。表示は4桁で示され、これら4個のカウンターの計数値に対して表示される。*pre*-カウンターは測定精度を上げるために附置してあり、1~4 bit のカウンターである。最後のカウンターはこの計数装置は可逆演算を行うため、表示された計数値にオーバーフローした結果の値が示されないよう4-bit のカウンターを附置した。計数装置の動作は指令回路によって制御されておりタイミングチャートを図2-3に示す。

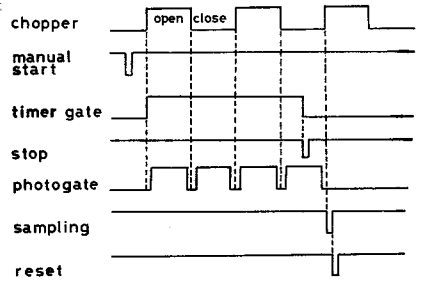


図2-3 光子計数装置のタイミングチャート

前置増幅器は *P. M.* の出力端子の直後に設置されており、低雑音演算増幅器 (RCA3022) で構成されている。主増幅器として、*NECμpc 6* を用い、帯域幅は  $10\text{MHz}$  である。*P. H. A.* のブロック図を図2-4に示す。*P. H. A.* の波高準位

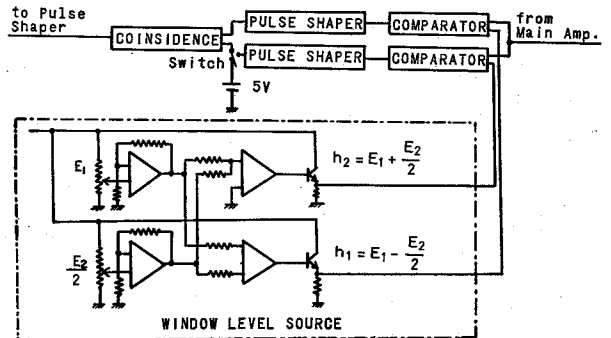


図2-4 *P. H. A.* の構成

$h_1, h_2$  は

$$h_1 = E_1 - \frac{E_2}{2} \quad h_2 = E_1 + \frac{E_2}{2} \quad (2-24)$$

で与えられる。従って *window* の中心電圧 (波高値) は  $(h_1 + h_2)/2$  で与えられその電圧は  $E_1$  となる。また *window* 幅は  $(h_2 - h_1)$  で与えられ、その電圧幅は  $E_2$  となる。*window* は波高値  $E_1$  の電圧を中心に  $E_2$  の電圧幅に設定される。しかも  $E_1$  と  $E_2$  とはそれぞれのポテンシオメーターで互いに独立に設定することが可能である。さらにこの方式の *window level source* を用いることにより、温度的に安定した波高準位  $h_1, h_2$  を得ることができた。*window level source* として、 $\mu PC 51$ , *comparator* に  $\mu PC 71$  を用い、一致をとるのに *M 5340 P NAND* ゲートを使用した。特に *P. H. A.* をディスクリミネーターとして使用する場合は、図

2-4のスイッチを5VDCに接続し、一致をとる回路の動作が $h_1$ 以上の波高値を持つパルスを通過させるようにした。このとき $E_2$ を一定にしておき、 $E_1$ を変化させて測定を行う。

### 2-3-2 光電子増倍管の性質

検知器としてP.M.を用いる場合、出力パルスの特性を与える要素として、印加電圧、温度、暗電流パルスおよび光電流パルスの波高分布等がある。これらの特性について暗電流パルスを減ずる観点からS/Nの改善策の可能性を検討する。使用したP.M.はEMI 6255Bであり、陰極を負電位、陽極を接地電位とし、負荷抵抗を100Ωとして使用した。またP.M.の各ダイノード間のブリーダー抵抗として100KΩを使用し、ダイノード間に均等な電位差を与えた。また光学系および装置の配置として図2-2と同じものを用いた。

#### (1) 印加電圧依存性

P.M.からの出力パルスの波高分布は印加電圧によって極めて大きな変化をする。P.M.が常温であるときの暗電流パルスの波高分布特性を図2-5に示し、光電流パルスの波高分布特性を図2-6に示す。いずれもwindow幅は0.25に設定してある。パルスの高さはP.M.の出力の高さに換算して0.54 mVに相当し、これを単位として示してある。window幅についても同じ値である。暗電流パルスの波高分布はいずれも中間波高領域にピークを持ち、印加電圧とともに

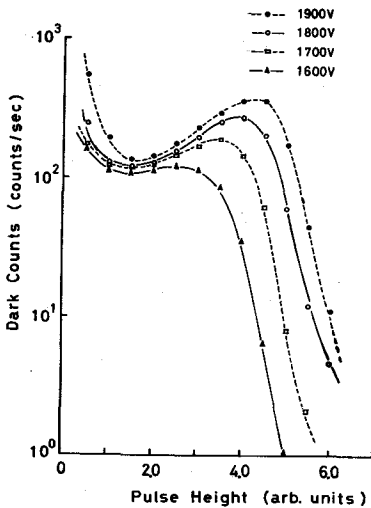


図2-5 暗電流パルスの波高分布特性

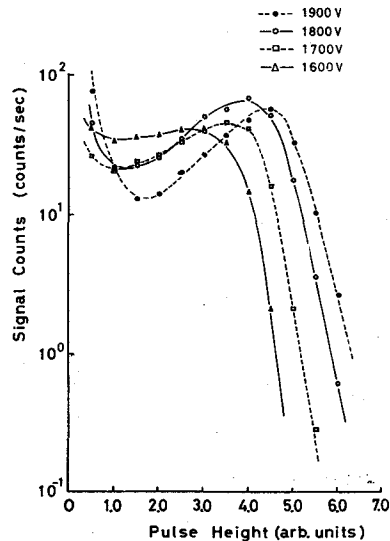


図2-6 光電流パルスの波高分布特性

ピーク位置が高波高側にずれ、ピークがはっきりあらわれてくる。またピークの計数率および全波高領域にわたっての計数率が電圧とともに増加する。一方光電流パルスの各印加電圧におけるピーク位置は暗電流パルスのピーク波高値とほぼ一致している。しかしピークの計数率は1800V程度が限界であり、印加電圧を増加しても増加しない。また1600V以下の電圧ではピークが消滅する傾向にあり、二次電子増倍係数が小さくなるためと考えられ、P.M.の使用条件としては不適當と推定される。P.M.の印加電圧の使用条件として、 $S/N$ を*figure of merit*として評価される。図2-5図2-6の結果を用い

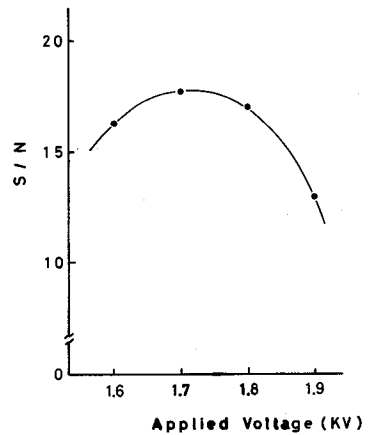


図2-7 P.H.A.法による  
 $S/N$ の印加電圧依存性

て(2-21)式を用いて計算したものを図2-7に示す。P.H.A.のwindow幅 $E_2 = 0.25$ として、各波高値の $S/N$ の中で最大のものを各印加電圧について図示した。一般にディスクリミネーター又はP.H.A.を用いる場合、光電流パルスがある波高値に集中して分布していることが望ましい。従って図2-6および図2-7より印加電圧として1700V~1800Vが適當と推定される。本章においては1700Vとして測定を行う。

さらに波高分布の形状に差があらわれれば $S/N$ が一段と改善されることが(2-23)式より期待される。この場合 $P(h_1, h_2)$ を図2-5, 図2-6の結果をもとに計算した結果を図2-8に示す。但し確率密度関数 $P(h_1, h_2)$ を求めるに当り、ディスクリミネーターレベルを最低にしたときの全計数率を用いて規格化した。従って $P(h_1, h_2)$ の絶対値は正確ではない。P.M.が常温であるとき各印加電圧について差があらわれない。しかも波高値とともに単調に減少しており、波高分布の特性から $S/N$ を改善するための条件 $P(h_1, h_2) < 1$ を満足する領域は波高値が大きい全領域である。このことは常温でP.M.を動作させる場合、ディスクリミネーターを用いれば $S/N$ の改善が期待されるが、P.H.A.法を導入しても期待されない。

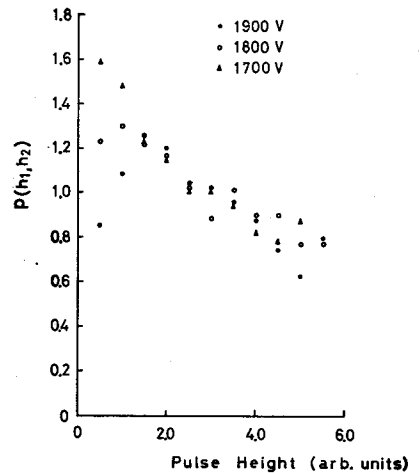


図2-8 各波高値における $P(h_1, h_2)$

## (2) 暗電流パルスの温度依存

入射光を $S/N$ 良く検出する方法として $\langle nd \rangle$ を小さくすることがある。この方法として



$P.M.$  を冷却して  $\langle nd \rangle$  を小さくすることが通常行なわれている。本節では暗電流パルスの温度依性について詳しく検討する。 $P.M.$  の冷却に液体窒素ガスを用いる方法がある。ここでは温度を任意に設定できしかもその温度を正確に検出できるように、寒剤を使用した。 $NaCl$ ,  $NaNO_3$ , 氷などの寒剤により必要な温度に設定した恒温槽を作り、アルコール水を熱変換器を通し、設定温度に冷却する。この冷却されたアルコール水を  $P.M.$  のまわりを直接循環させて冷却する。温度測定は循環後のアルコール水について行った。恒温槽の温度と循環後の冷却水との温度差は最大  $0.5^\circ C$  であり、以下の測定で温度変化は  $\pm 0.5^\circ C$  以内であると判断される。 $P.M.$  の冷却効果を図 2-9 に示す。冷却を始めてから 2 時間程度までは波高分布に変化があり特に低波高領域において顕著である。以下測定は冷却開始後 2~3 時間経過後行なわれる。暗電流パルスの温度依存性は多く報告されている。<sup>77)~81)</sup>

EMI 6255B (S-13) の冷却効果を図 2-10 に示す。測定にはディスクリミネーターが用いられ、電気系の雑音が出力パルスとして出現しない程度までディスクリミネーターレベルを下げた全暗電流成分を示す。 $T$  は絶対温度、 $nd$  は任意の間隔での平均カウント数である。 $\log nd / T^2$  は、 $0^\circ C$  近傍で最低値となり、さらに冷却してもほとんど一定となっている。<sup>Oliver<sup>80)</sup></sup> などの測定結果と合せて考えると室温から  $0^\circ C$  までの領域では *Richardson* の法則

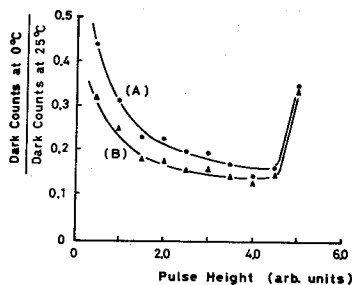


図 2-9  $P.M.$  の冷却効果  
(A); 30 分後, (B); 2 時間後

$$\frac{nd}{T^2} \propto \exp -\frac{W}{kT} \quad (2-25)$$

に従っていると考えられる。但し使用している  $P.M.$  の陰極面が S-13 であるため、*Richardson* の法則に従わなくなる温度は S-20 について測定された彼らの結果と異なる。図 2-10 で低温部で一定となっている領域では主として非熱暗雑音パルスが占めていると考えられる。

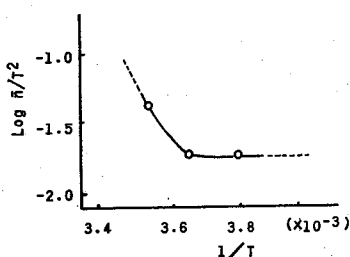


図 2-10 暗電流パルス数の温度依存性

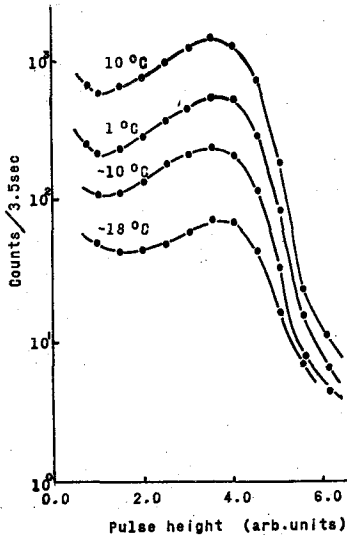


図 2-11 暗電流パルスの波高分布特性

暗電流パルスの波高分布は光電面の温度に依存するがその様子を図 2-11 に示

す。また  $-18^{\circ}\text{C}$  および  $-10^{\circ}\text{C}$  における暗電流パルス数を  $1^{\circ}\text{C}$  の暗電流パルス数で除したものを図 2-12 に示す。図 2-11 と図 2-12 とを比較すると低中波高領域においては熱暗電流パルスが多く存在していることがわかる。従って図 2-10 で減少している暗電流パルスは主として低中波高領域に偏在していることを示す。また図 2-5 に示す暗電流パルス波高分布のピーク波高値およびその計数率が印加電圧とともに増加し、しかもピーク波高値が図 2-6 に示す光電子パルスのピーク波高値と一致している。このことよりピーク波高値近傍の暗電流パルスは光電面から生ずると考えられる。さらに図 2-9 で冷却直後の値と十分冷却された後の値を低中波高領域で比較すると、低波高領域に変化がはげしい。これは使用している  $P_1M_1$  は *Head-On* 型で、陰極面を冷却水で直接冷却している反面、ダイノードは真空を介した間接冷却であるためである。つまりダイノードの温度が周囲の温度と平衡に到るまで時間経過を要するからであると思われる。従って低波高領域でのパルスは主としてダイノードから発生していることを意味し、中間波高領域では陰極面より生じていることを裏付けている。以上まとめると、熱暗電流パルスは低中波高領域に多く分布し、低波高領域では主としてダイノードより発生したパルスが分布し、中波高領域では主として陰極面より発生したパルスが多く分布していると思われる。また非熱暗電流パルスは高波高領域に多く分布していることが確かめられた。

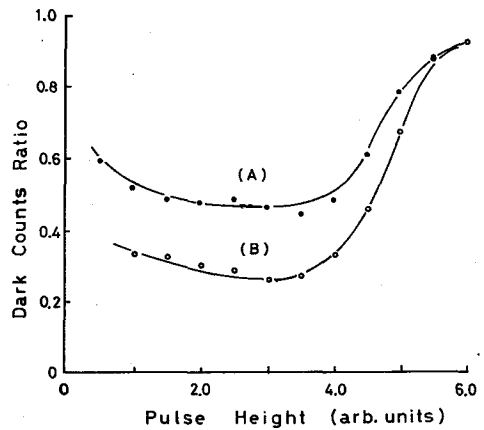


図 2-12 暗電流パルスの温度依存性

$$(A); \frac{-10^{\circ}\text{Cでの暗電流パルス数}}{1^{\circ}\text{Cでの暗電流パルス数}}$$

$$(B); \frac{-18^{\circ}\text{Cでの暗電流パルス数}}{1^{\circ}\text{Cでの暗電流パルス数}}$$

### (3) 暗電流パルスと光電流パルスの波高分布

光電流パルスの出力波高分布は暗電流パルスの波高分布とは様子が異なり、一例を図2-13に示す。実線は1℃、点線は-10℃で測定した結果である。入射光量はそれぞれ異なっており、-10℃では $50 \pm 10 \text{ counts/sec}$ であり1℃ではその1/3程度である。光電流パルスは光電面からのみ発生するために中間波高領域でピークを持ち、凸形の波高分布を示す。この分布の形状の詳細は測定条件(使用しているP.M.の種類、ダイノードへの電界のかけ方等)により異なってくる事が報告されている<sup>98), 99)</sup>。ここでは分布の形状を問題としないので触れずにおく。さらに、光電流パルスによる波高分布の温度依存性について図2-13より求めたものを図2-14に示す。全波高領域にわたって1℃と-10℃での計数値の比は一定であり、波高分布に温度および入射光量の影響がないことがわかる。光電流パルスと暗電流パルスとの比の温度依存性を図2-15に示す。低温に冷却した場合、特に高波高領域において暗電流パルス数が相対的に大きくなることを意味する。10℃では光電流パルス数と暗電流パ

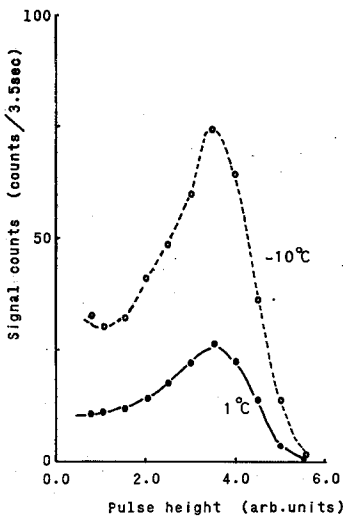


図2-13 光電流パルスの波高分布特性

ルス数との比が昇り勾配となっている。つまり低波高領域では熱暗電流パルスが多く存在し、この比が小さくなっている。これに対し、高波高領域では熱暗電流パルスはわずかしかな存在せず、しかも温度が高いため暗電流パルス全体の中で占める非熱暗電流パルスが数的に少なく、この比が相対的に大きくなっている。このことは常温で測定した結果図2-8と比較するとさらに顕著となる。しかし、1℃に

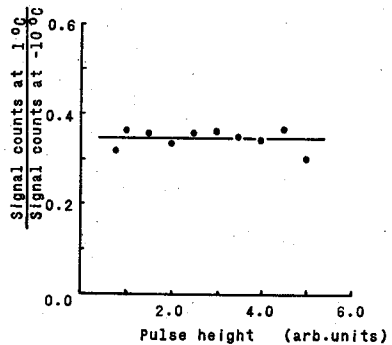


図2-14 光電流パルスの温度依存性

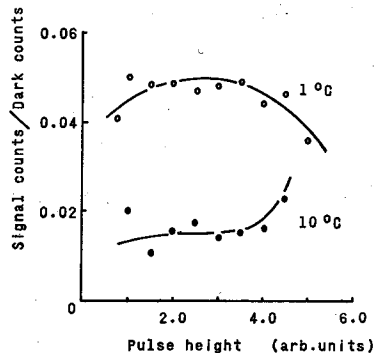


図2-15 光電流パルス数と暗電流パルス数との比の温度依存性

冷却されるとこの比は凸の形を示す。10℃から1℃に冷却されると非熱暗電流パルスの影響が出はじめ無視し得なくなってくる。つまり高波高領域において下り勾配となる。低波高領域でも光電流パルスと暗電流パルス数との比が減少しているのは図2-12で負の勾配となっているからであり、ダイノードより発生する暗電流パルスは1℃の温度でも比較的発生しやすいためであろう。さらに(2-22)式で定義した関数 $P(h_1, h_2)$ を用いて $S/N$ について検討する。図2-15において光電流および暗電流パルスの確率密度関数を求めることができないので $S/N$ を改善する条件 $P(h_1, h_2) < 1$ を定量的に求めることは困難である。図2-15の光電流パルス数と暗電流パルス数との比はすべて一定のwindow幅で測定された結果であり、 $P(h_1, h_2)$ の逆数に比例する。従って $P(h_1, h_2)$ を小さくする条件を満足する領域は10℃においては高波高領域、1℃では中間波高領域である。10℃でのこの領域は図2-13と比較すると光電流パルスのピークの波高値から離れている。このことは常温での図2-8に対する結果を考慮すると $P.H.A.$ よりもむしろディスクリミネーターで十分 $S/N$ が改善できることを示す。しかし、1℃については中間波高領域であり、光電流パルスのピーク波高値領域を含んでいる。従ってこの場合にはディスクリミネーターよりもむしろ $P.H.A.$ で $S/N$ が改善されることが期待できる。

以上により光電流パルスの波高分布は冷却されたとき変化しないにもかかわらず、暗電流パルスの波高分布は温度依存性が著しい。*Richardson*の法則よりはずれてくるような温度に冷却されると非熱暗電流パルスの存在が無視できなくなりその効果は特に高波高領域にあらわれてくる。さらにこのとき、 $P.H.A.$ を用いることにより $S/N$ の改善の可能性がある。

### 2-3-3 ディスクリミネーター法と $P.H.A.$ 法との比較

(2-3-2)節で暗電流パルスおよび光電流パルスの性質の温度依存性を調べ、さらに $P.M.$ が冷却されたとき $P.H.A.$ 法で $S/N$ が改善される可能性について触れた。本節ではこれらの結果をもとに、従来用いられてきたディスクリミネーター法よりも $P.H.A.$ 法で $S/N$ が改善されることを論ずる。 $P.H.A.$ での最適 $S/N$ を求めるためにはwindow幅( $E_2$ )およびwindowレベル( $E_1$ )を決めなければならない。従って $E_2$ をパラメーターとして $E_1$ に対して $S/N$ をプロットした結果を図2-16に示す。ここで $S/N$ とは平均信号パルス数をそのときの標準偏差で除したものである。あるwindow幅での最大の $S/N$ を取り得る波高値( $E_1$ )はwindow幅によって異なる。またwindow幅を広げて行くとそのwindow幅での最大の $S/N$ は向上するが、あるwindow幅以上に広げて行くと逆に減少していることが認められる。このことは $P.H.A.$ 法では適当な波高領域で適当なwindow幅で最適の $S/N$ が得られることを意味しており、windowレベル、window幅の設定を測定条件に応じて適当に行なわねばならないことを

意味する。

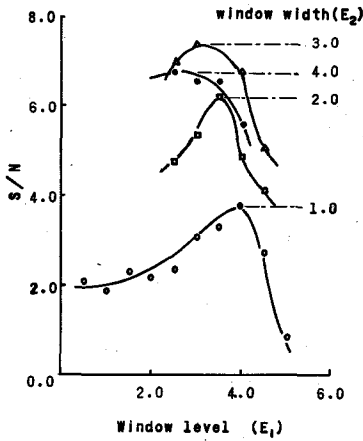


図 2-16  $-10^{\circ}\text{C}$ での  $P.H.A.$  法による  $S/N$

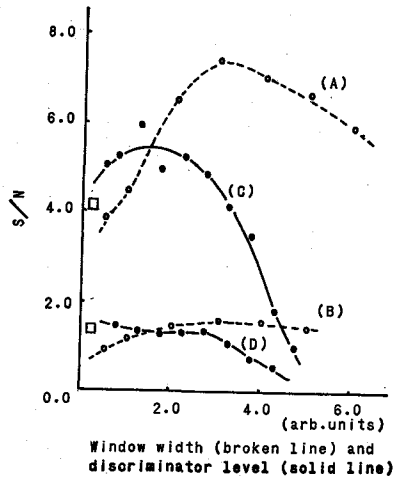


図 2-17  $P.H.A.$  法 (点線) と ディスクリミネーター法 (実線) との比較 (A)と(C)とは  $-10^{\circ}\text{C}$ での、(B)と(D)とは  $1^{\circ}\text{C}$ での測定結果を示す。

図 2-16 から任意の  $window$  幅 ( $E_2$ ) に対して、そのとき最大の  $S/N$  の値をプロットしなおしたものを図 2-17 に示す。また従来用いられて来た ディスクリミネーター法による  $S/N$  を ディスクリミネーターレベル ( $h_1$ ) に対してプロットしたものも合せて図示してある (実線)。ディスクリミネーター法では ディスクリミネーターレベル以上のパルスの高さを持つパルスを全て計数するのでこの方法での  $S/N$  の改善は低波高領域を対象としている。つまり低波高領域で暗電流パルスが多く存在し、しかも光電子パルスがわずかしかなかったことを利用する。 $1^{\circ}\text{C}$  では  $S/N$  曲線にプラトーがあらわれているが  $S/N$  の最大となるのは ディスクリミネーターレベルを最小としたときである。さらに  $1^{\circ}\text{C}$  より高温になると  $S/N$  曲線のプラトーさえもあらわれなくなり一様に減少する。しかし  $-10^{\circ}\text{C}$  ではプラトーが強くあらわれ、ディスクリミネーターレベルを最小の位置より高い位置に設定した場合に  $S/N$  が最大となる。これは図 2-12 に見られるように低波高領域では中間波高領域に比べて温度依存性が少なく信号パルスが図 2-14 のように温度依存がないためと思われる。つまり、低温になった場合、中間波高領域での  $S/N$  が他の領域に比べて極めて大きくなり、これが支配的となってプラトーが顕著にあらわれるからであろう。従って低温ではディスクリミネーターの効果が増大し、最適のディスクリミネーターレベルを正確に決める必要がある。 $P.H.A.$  法では  $-10^{\circ}\text{C}$  については  $window$  幅と共に  $S/N$  が増加から減少に向う。しかし、 $1^{\circ}\text{C}$  では、ある  $window$  幅までは増加するが、さらに広げると減少しているが極めてわずかでほとんど一定である。この理由として次のことが上げられる。

(2-3-2) 節で示したように常温近くでは非熱暗電流パルスの影響は熱暗電流パルスに比べ

て無視することができる。さらに *Richardson* の法則よりはずれる温度以下に冷却されると非熱暗電流パルスの割合が相対的に多く存在し、この領域で信号パルス数は暗電流パルス数に比べて相対的に少なくなり、 $S/N$  に直接影響を及ぼすからである。

常温付近で  $P.M.$  を動作させるときはディスクリミネーター法でも  $P.H.A.$  法でも  $S/N$  の改善が期待されない。冷却されたときはディスクリミネーター法でも  $S/N$  が改善されるが、 $P.H.A.$  法ではそれよりもさらに有効に改善される。図で口印はディスクリミネーターレベルが最小のとき、測定された平均信号パルス数  $\langle n_s \rangle$  と平均雑音パルス数  $\langle n_d \rangle$  を (2-21) 式に与えて得られた  $S/N$  である。ディスクリミネーター法ではレベルの低極限の  $S/N$  が口印に近づく。 $P.H.A.$  法では *window* 幅が最大に広げられたときの  $S/N$  が口印に近づく。1℃ではこの  $S/N$  よりディスクリミネーター法で約1.2倍、 $P.H.A.$  法で約1.3倍、-10℃ではディスクリミネーター法で約1.4倍、 $P.H.A.$  法で約1.9倍、改善されている。従って1℃から-10℃に冷却されたとき  $S/N$  の改善される割合がディスクリミネーター法では約1.2倍であるのにひかえ、 $P.H.A.$  法では約1.5倍である。また-10℃よりさらに-18℃に冷却されると図2-10より *Richardson* の法則に全く従がわなくなる領域にあることが知られる。図2-11および図2-12より中低波高領域の暗電流パルス数は減少しているが、高波高領域では余り減少せず、この非熱暗電流パルス数が極めて大きくなっていることを示す。従って、低温に冷却されるほどディスクリミネーター法よりも  $P.H.A.$  法による効果が一段と期待される。

以上まとめると次のようになる。常温で  $P.M.$  を用いる場合、 $P.H.A.$  法でもディスクリミネーター法でも効果が少なく、 $S/N$  はほとんど改善されない。*Richardson* の法則よりはずれる温度以下に  $P.M.$  が冷却された場合にはディスクリミネーター法および  $P.H.A.$  法で  $S/N$  の改善ができ、しかもディスクリミネーター法よりも  $P.H.A.$  法で  $S/N$  の改善がより顕著となった。 $P.H.A.$  法では *window* 幅の設定、*window* レベルの設定を独立に決めるのでは最適な  $S/N$  を決めることができないと思われる。従って  $P.H.A.$  法を有効に使用するためには従来のディスクリミネーター法よりも最適動作条件を求めめるのに困難さが伴う。しかし、極微弱光の検出を目的としたり、(2-4) 節で触れ、第3章で述べる様に暗電流パルスの統計分布の性質が重要となる測定法では  $P.H.A.$  法を用いることが有効な手段となる。さらに上記の結果は設定温度および使用した  $P.M.$  の数など極めて限定された範囲での結論である。しかし、 $P.M.$  の量子効率が温度に依存することも考えられるが暗電流パルスのそれと比べるとほとんど無視しうること、さらに非熱暗電流パルスは主として *multi - electron event* より生じていると考えられることなどにより、一般の  $P.M.$  についても上記の結果が適用できるものと思われる。

## 2-4 光電子増倍管からの出力パルスの統計的性質

入射光のスペクトル情報は2-2節で指摘したように光電流パルスのゆらぎ量のうち、ポアソン分布からのずれに含まれている。このため光電流パルスの統計分布を直接測定し、その性質を正確に把握することが重要となる。しかしながら光電流パルスを実測するにあたり、前節で示したように、 $P.M.$ を冷却し、 $P.H.A.$ を用いても暗電流パルス数を皆無とすることが不可能である。また入射光が微弱になるにつれて相対的に残余暗電流パルス数が増大する。その上光電流パルスのゆらぎ量を測定対象とするため、暗電流パルスに対する対策が重要となる。従って本節では光電流パルスについてと同時に暗電流パルスについても統計的性質を検討する。しかも2-3節で示したように $P.M.$ からの出力パルスの波高値によって発生機構が異なると推定されるため、各波高値に対して統計分布を求める。

### 2-4-1 測定装置の構成

サンプリング時間 $T$ 内で $n$ 個のパルスを計数する確率分布 $P(n, T)$ を求めるには通常平均計数値 $\langle n \rangle$ を測定する方法に比べて数段高精度の測定が必要である。つまり測定時間にわたりサンプリング時間 $T$ を厳密に設定すること、さらに確率分布を精度よく測定するため、測定回数を十分多くして測定することが可能であることなどである。このため全装置をデジタル制御すると同時に高精度の水晶発振器で駆動させる。試作した全装置のブロック図を図2-18に示し、タイミングチャートを図2-19に示す。光電子増倍管( $P.M.$ )からの出力パルスは2-3節で示した $P.H.A.$ を通り、ある波高値をもつパルスがゲート回路に入る。ここではサンプリング時間 $T$ の間ゲートが開かれ、この時間に入射したパルスは必要に応じて処理された後、シフトレジスタに入る。時間 $T$ の間に $n$ 個パルスが入ると $n$ 番目のレジスターにある信号が $n+1$ 番目のchannelのカウンターに計数1だけ計数される。

$Cut$ 回路はサンプリング時間 $T$ 内に多数個のパルスが存在するとき、限られたメモリー容量で測定されるようにもうけた。メモリーは前章で使用したものと同様カウンターで構成されており、特に本章では10 channel 16 bitの容量である。従って $Cut$ 回路は $T$ 内のパルス数を設定された一定の数のパルスを減ずる。実際の測定では設定値を適当に選び、 $T$ 内の平均計数値を

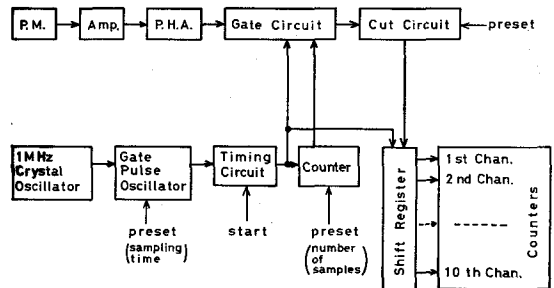


図2-18  $P(n, T)$  測定装置の構成

1~2程度にする。一方ゲート回路の開閉は厳密に行う必要があり1 MHz水晶発振器(TCO8D<sub>2</sub>)を基準として駆動させる。Gate Pulse Oscillatorでゲートパルスを発振させ、サンプリング時間Tを設定しタイミング回路で任意の時刻にスタートスイッチを押してもサンプリング時間を正確に設定できるようにしたものである。測定回数はカウンタ

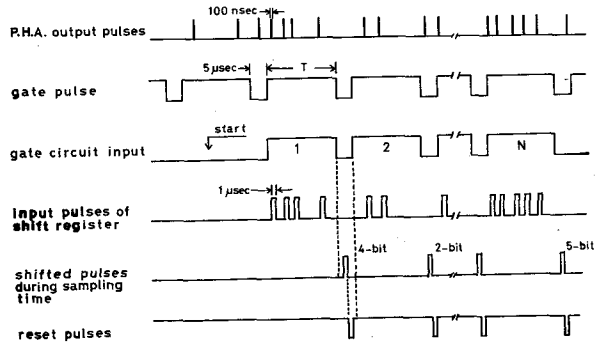


図 2-19  $P(n_1 T)$  測定装置のタイミングチャート

でゲートパルス数を計数し、設定された値 ( $10^4 \sim 10^5$ )まで計数するとゲート回路を閉じさせる。

#### 2-4-2 暗電流パルスの統計分布

(2-3) 節の結果から光電子増倍管からの出力パルスの波高値は発生機構により異なり、しかも温度依存性はそれぞれの波高値で顕著な変化を示すことが知られている。このため暗電流パルスの統計を議論するのに、各波高値、各温度についての統計的性質を知ることが望ましい。

測定は常温にある二種類の光電子増倍管 (HTVR 374, RCA 1P28) について行った。特に R374 については Head-On 型であるため、液体窒素温度に冷却した場合についても測定を行った。各波高値の設定は図 2-4 に示してあるポテンシオメーターを変えて、0.4~4.0 まで 0.2 ごとに 19 点選び、window 幅はいずれも 0.2 に固定する。サンプリング時間 T を 4 msec とし、サンプル数を  $10^4$  に設定した。各 P.M. についての波高分布特性を図 2-20, 図 2-21 に示す。印加電圧は R374 については 1300V, 1P28 については 1000V である。各 P.M. について波高分布に大きな差異が認められる。また同じ種類の R374 についても波高分布に相違があることも報告されている。<sup>100)</sup> また図 2-20 において常温と低温とで波高分布が著しく異なっていることが認められる。特に低温の場合、波高分布に二つのピークがあらわれている。このことについての原因は解明されていないが、第 1 ダイノードの 2 次電子放出率を高めることにより単一光電子放出による波高分布に数個のピークがあらわれるという報告<sup>101)</sup> があり、さらに検討を要する。このように各光電子増倍管ごとに、しかも温度によって波高分布に著しい相違があることから、暗電流パルスの統計的性質を検討するのに各波高値ごとに調べる必要があることを意味する。サンプリング時間 T をいろいろ変化させ、確率分布  $P(n, T)$  の測定を行った一例を図 2-22 に示す。プロットしてある点が測定値であり、点線はそのときの平



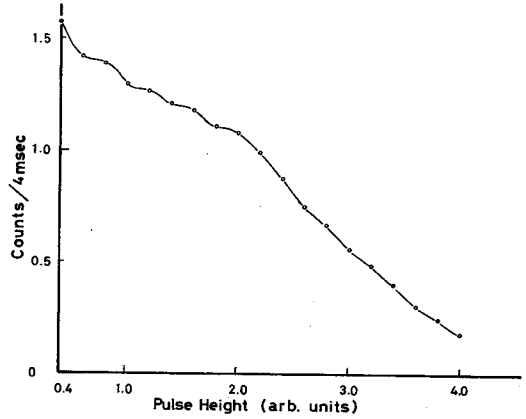
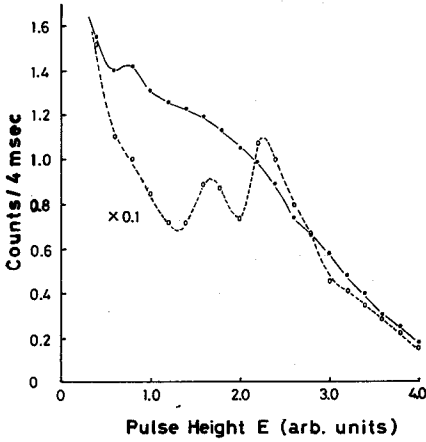


図 2-20 P.M. (R374) の波高分布特性 図 2-21 P.M. (1P28) の波高分布特性

均計数値を平均とするポアソン分布を示してある。使用した P.M. は常温にある R374 であり、波高値は 0.6 のものを示してある。測定点と理論値とが極めて良い一致を示している。一致の仕方がどの程度であるか検定する必要があるが、入力パルスが確率過程であり、しかもサンプル数が有限であることから、正確に断定を下すことが困難である。しかも確率分布  $P(n, T)$  (2-19 式参照) あるいは *bunching* 効果 (第 3 章参照) からスペクトル情報を得る場合、2 次のファクトリアル

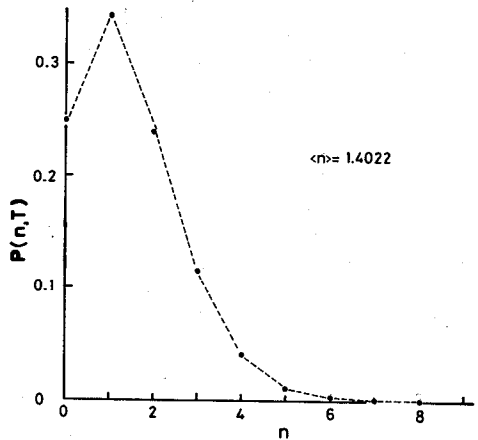


図 2-22 暗電流パルスの  $P(n, T)$

ルモーメントがポアソン性からのずれることを利用する。このとき暗電流パルスの非ポアソン性が重大な影響を与える。つまり 3 次以上の高次のファクトリアルモーメントがたとえポアソン分布による値からずれた結果を示したとしても、2 次のファクトリアルモーメントが 1 の値を示せばその影響は無視される。従ってここでは 2 次のファクトリアルモーメントについてのみポアソン性の評価を行う。

各 P.M. について測定された平均値  $\langle n \rangle$  および 2 次ファクトリアルモーメント  $m_2$  を表 2-1 ~ 表 2-3 に示す。この中で許容誤差は次のようにして得られた計算結果である。<sup>102)</sup> (2-11) 式で与えられる  $W$  を *periodic* サンプリングして、その光電流パルスを計数し  $l$  次のファクトリアルモーメントを求めるときの分散は

$$Var m_l = Var_R m_l + \frac{2 \{M_l\}^2}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \left(1 - \frac{i}{N}\right) \left( \frac{\langle W_b^l W_{b+i}^l \rangle}{\langle W_l \rangle^2} - 1 \right) \quad (2-26)$$

と一般に与えられる。但し  $Var_R$  はランダムサンプリングを行ったときの分散,  $m_\ell$  は  $\ell$  次の規格化されたファクトーリアルモーメント,  $M_\ell$  は  $\ell$  次の規格化されていないファクトーリアルモーメント,  $N$  は

表 2-1 常温での  $P.M.$  (R374) の暗電流パルス特性

Pulse Height (E)	Mean Number of Pulses during 4.0 msec < n >	Normalized 2nd Order Factorial Moment ( $m_2$ )	
		Observed	Theoretical
0.4	1.5538	1.003	1.000 ± 0.036
0.6	1.4022	1.004	1.000 ± 0.038
0.8	1.4179	1.001	1.000 ± 0.038
1.0	1.3142	0.999	1.000 ± 0.039
1.2	1.2600	0.995	1.000 ± 0.042
1.4	1.2303	0.994	1.000 ± 0.042
1.6	1.1850	1.021	1.000 ± 0.043
1.8	1.1303	1.001	1.000 ± 0.045
2.0	1.0492	0.977	1.000 ± 0.046
2.2	0.9897	1.017	1.000 ± 0.048
2.4	0.8900	0.997	1.000 ± 0.052
2.6	0.7396	0.990	1.000 ± 0.059
2.8	0.6627	1.014	1.000 ± 0.064
3.0	0.5792	1.010	1.000 ± 0.071
3.2	0.4803	1.018	1.000 ± 0.081
3.4	0.4013	1.037	1.000 ± 0.093
3.6	0.3040	1.02	1.00 ± 0.12
3.8	0.2463	1.01	1.00 ± 0.14
4.0	0.1847	1.17	1.00 ± 0.18

表 2-2 低温での  $P.M.$  (R374) の暗電流パルス特性

Pulse Height (E)	Mean Number of Pulses during 4.0 msec < n >	Normalized 2nd Order Factorial Moment ( $m_2$ )	
		Observed	Theoretical
0.4	0.1524	1.03	1.00 ± 0.21
0.6	0.1108	1.18	1.00 ± 0.28
0.8	0.1034	1.16	1.00 ± 0.29
1.0	0.0854	1.27	1.00 ± 0.35
1.2	0.0718	1.04	1.00 ± 0.41
1.4	0.0715	1.08	1.00 ± 0.41
1.6	0.0893	1.00	1.00 ± 0.34
1.8	0.0877	1.22	1.00 ± 0.34
2.0	0.0739	0.70	1.00 ± 0.40
2.2	0.1082	1.34	1.00 ± 0.28
2.4	0.0998	0.86	1.00 ± 0.30
2.6	0.0800	1.07	1.00 ± 0.37
2.8	0.0662	1.39	1.00 ± 0.45
3.0	0.0454	1.22	1.00 ± 0.64
3.2	0.0411	1.18	1.00 ± 0.70
3.4	0.0348	0.16	1.00 ± 0.82
3.6	0.0288	1.46	1.00 ± 0.99
3.8	0.0215	2.1	1.0 ± 1.3
4.0	0.0158	-	1.0 ± 1.8

表 2-3 常温での P.M. (1P28) の暗電流パルス特性

Pulse Height (E)	Mean Number of Pulses during 4.0 msec <n>	Normalized 2nd Order Factorial Moment ( $m_2$ )	
		Observed	Theoretical
0.4	1.6913	0.990	1.000 ± 0.034
0.6	1.2750	1.023	1.000 ± 0.042
0.8	0.9874	1.015	1.000 ± 0.048
1.0	0.7688	1.041	1.000 ± 0.057
1.2	0.6480	1.012	1.000 ± 0.065
1.4	0.5050	1.015	1.000 ± 0.078
1.6	0.3917	0.961	1.000 ± 0.094
1.8	0.2946	0.96	1.00 ± 0.12
2.0	0.2074	1.05	1.00 ± 0.16
2.2	0.1452	1.08	1.00 ± 0.22
2.4	0.0915	1.03	1.00 ± 0.33
2.6	0.0541	1.37	1.00 ± 0.54
2.8	0.0395	0.77	1.00 ± 0.73
3.0	0.0221	1.6	1.0 ± 1.3
3.2	0.0147	4.6	1.0 ± 1.9
3.4	0.0101	—	—
3.6	0.0074	—	—
3.8	0.0054	—	—
4.0	0.0051	—	—

サンプル数,  $P$  は任意の定数である。しかし入力パルスがポアソン分布であるとき, (2-26) 式はサンプリング時間内の平均計数値  $\langle n \rangle$  を用いて次のようになる。

$$Var m_l = Var_{R} m_l = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^l i / \binom{l}{i} \langle n \rangle^{2l-i} \quad (2-27)$$

従って 2 次のファクトリアルモーメント  $m_2$  の標準偏差  $\sigma m_2$  は

$$\sigma m_2 = \sqrt{\frac{2}{N \langle n \rangle^2} (2 \langle n \rangle + 1)} \quad (2-28)$$

と与えられる。ここで  $m_2$  の値がポアソン分布による値からずれたかどうかを判定するためには  $m_2$  の測定を多数回行って  $\sigma m_2$  の範囲内にあるかどうかを調べねばならない。しかし現実には極めて長い測定時間を要し, 不可能に近い。従ってここでは測定によって得られた  $m_2$  が正規分布に従うとして 95% 以上の確率で測定される範囲, すなわち分散値の 1.96 倍以内であれば  $P(n, T)$  がポアソン分布であると仮定する。従って表に示してある許容誤差は (2-28) 式を用い

$$m_2 \text{ theory} = 1 \pm 1.96 \sigma m_2 \quad (2-29)$$

とした値である。(2-29) 式での条件では各光電子増倍管の中低波高領域での暗電流パルス

はポアソン分布を示していることが認められる。しかし高波高領域では各  $P.M.$  もポアソン分布よりずれている結果を示し、高波高領域での暗電流パルスは特殊な事情にあるパルスと言える。2-3-2節において高波高領域でのパルスは温度依存性が少ないことが示された。しかも、その発生機構が他の領域の暗電流パルスとは異なると推定されている。上記で得られた高波高領域での暗電流パルスの統計的性質はこのことを示しているものと思われる。

以上により、暗電流パルスの非ポアソン性が2次のファクトリアルモーメントで問題となる場合、適切な波高領域のみを検出すべく  $P.H.A.$  の *window* レベルおよび *window* 幅の設定を行う必要がある。さらに以上の暗電流パルスがほぼポアソン分布に従う結果を得たことは逆に第2-3節で使用したパルス増幅器および  $P.H.A.$  等が正常に動作していることを示す。もし、 $P.M.$  での光電子増幅、パルス増幅器等にドリフトまたはリップル等の雑音成分が混入しているとすると、*Periodic* サンプリングを行っているから (2-26) 式で右辺第2項はゼロとならない。このとき2次ファクトリアルモーメント  $m_2$  は当然大きくポアソン性からずれる。

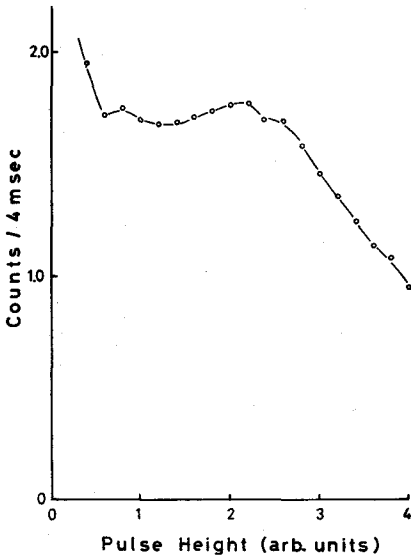


図 2-23 光電流パルスの波高分布特性

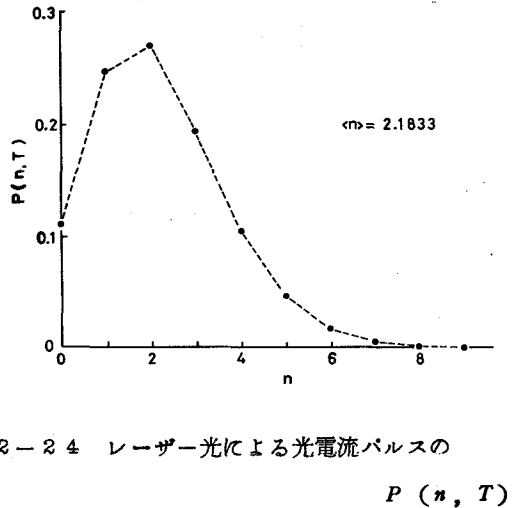


図 2-24 レーザー光による光電流パルスの

$P(n, T)$

表 2-4 レーザー光による光電流パルスの特性

Pulse Height (E)	Mean Number of Pulses during 4.0 msec $\langle n \rangle$	Normalized 2nd Order Factorial Moment ( $m_2$ )	
		Observed	Theoretical
0.4	2.1833	0.999	1.000 ± 0.028
0.6	2.0492	1.008	1.000 ± 0.031
0.8	1.9040	0.999	1.000 ± 0.030
1.0	1.8592	0.995	1.000 ± 0.033
1.2	1.8197	1.000	1.000 ± 0.033
1.4	1.8070	0.991	1.000 ± 0.033
1.6	1.8420	0.995	1.000 ± 0.033
1.8	1.7643	0.995	1.000 ± 0.032
2.0	1.5558	1.005	1.000 ± 0.036
2.2	1.4935	1.015	1.000 ± 0.037
2.4	1.2857	0.994	1.000 ± 0.041
2.6	1.1335	0.986	1.000 ± 0.045
2.8	0.9353	1.034	1.000 ± 0.049
3.0	0.8189	1.010	1.000 ± 0.054
3.2	0.6953	0.982	1.000 ± 0.062
3.4	0.5762	1.004	1.000 ± 0.071
3.6	0.4600	1.031	1.000 ± 0.083
3.8	0.3743	0.981	1.000 ± 0.098
4.0	0.2742	1.03	1.00 ± 0.13

2-4-3 光電流パルスの統計分布

2-2節で示したように、レーザー光に代表されるコヒーレント光すなわち複素振幅 $\alpha$ が一定の光、および Gaussian 光として  $T \gg T_c$  の条件にある光子の確率分布  $P(n, T)$  が正確に求まっている。このようなレーザー光および  $T \gg T_c$  の条件で Gaussian 光を測定し、その確率分布を求める。さらに  $T \approx T_c$  の条件での Gaussian 光としてレーリ-散乱光を測定し、その統計分布を2次ファクトリアルモーメントから検討し、入射光のスペクトル幅との関係を検討する。

(i) コヒーレント光として He-Ne レーザー光 (NEC GLG 2010) を用い、光電子増倍管は HTV R374 を用いた。暗電流パルスの影響を除くため液体窒素で冷却して使用した。レーザー光による光電流パルスの波高分布を暗電流パルスとともに図 2-23 に、また一例として波高値  $E = 0.4$  のときの確率分布を図 2-24 に示す。点線は平均計数値が測定された値と同じであるときのポアソン分布を示す。レーザー光による光電流パルスの確率分布がポアソン分布に一致していることが認められる。各波高値についての2次ファクトリアルモーメントを表 2-4 に示す。許容誤差は (2-29) 式を用いて算出したものである。2次フ

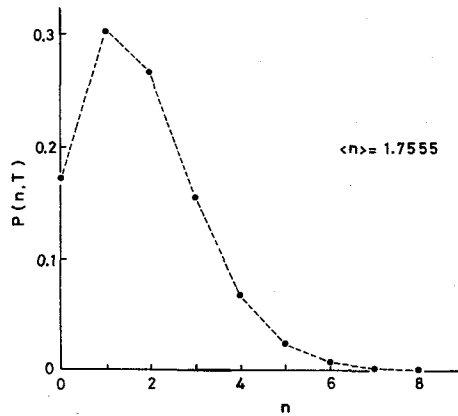


図 2-25 タングステン灯からの Gaussian 光による光電流パルスの  $P(n, T)$

表 2-5 Gaussian 光による光電流パルスの特性

Pulse Height (E)	Mean Number of Pulses during 4.0 msec $\langle n \rangle$	Normalized 2nd Order Factorial Moment ( $m_2$ )	
		Observed	Theoretical
0.4	1.9519	1.0003	$1.000 \pm 0.031$
0.6	1.7162	1.0009	$1.000 \pm 0.034$
0.8	1.7555	1.0001	$1.000 \pm 0.032$
1.0	1.7027	1.0006	$1.000 \pm 0.034$
1.2	1.6814	0.9994	$1.000 \pm 0.034$
1.4	1.6948	1.0006	$1.000 \pm 0.034$
1.6	1.7149	1.0002	$1.000 \pm 0.034$
1.8	1.7402	1.0008	$1.000 \pm 0.032$
2.0	1.7679	1.0000	$1.000 \pm 0.032$
2.2	1.7774	0.9993	$1.000 \pm 0.032$
2.4	1.7000	1.0002	$1.000 \pm 0.034$
2.6	1.7002	1.0000	$1.000 \pm 0.034$
2.8	1.5854	0.9998	$1.000 \pm 0.036$
3.0	1.4682	0.9996	$1.000 \pm 0.039$
3.2	1.3626	1.0008	$1.000 \pm 0.040$
3.4	1.2506	0.9888	$1.000 \pm 0.042$
3.6	1.1430	1.030	$1.000 \pm 0.043$
3.8	1.0949	1.0005	$1.000 \pm 0.044$
4.0	0.9504	1.0000	$1.000 \pm 0.050$

ファクトリアルモーメントで判定する限り、レーザー光による確率分布は(2-15)式に示したようにポアソン分布に従うことが確認された。

- (ii) Gaussian 光としてたとえばタングステン灯よりの光がある。この光は白色光に近く発光スペクトルは極めて広く、サンプリング時間を 4 msec としても  $T \gg T_c$  の条件を十分満足す

るものと思われる。従って  $T \gg T_c$  の Gaussian 光としてタングステン灯よりの光を測定した。測定中輝度に変調がかからぬ様、タングステン灯の励起には乾電池を使用した。P.M. は前述と同じ条件で使用し、一例として波高値 0.8 での  $P(n, T)$  を図 2-25 に示す。また 2 次ファクトリアルモーメントを表 2-5 に示す。2 次モーメントで調べる限り各波高値での光電流パルスの  $P(n, T)$  はポアソン分布を示すことが確認される。

iii) Gaussian 光として水中に分散したポリスチレン粒子によるレーリー散乱光がある。この散乱光のスペクトルは第 1 章で示したようにローレンツ型スペクトルを示し、 $T \approx T_c$  の条件を簡単に実現できる。この条件では第 2-2 節で述べたように、確率分布  $P(n, T)$  はポアソン分布からずれる。このずれを正確に検出し、しかも入射光のスペクトル幅を導出するためには極めて高い測定精度が要求される。測定される 2 次ファクトリアルモーメントの分散を小さくするため (2-28) 式参照) サンプルング当りの平均計数値  $\langle n \rangle$  を大きくする方法がある。 $\langle n \rangle$  を大きくするには  $T$  を増大することも可能であるがスペクトル幅を効率よく測定するための条件  $T \approx T_c$  を満足しなくなる。従って第 2-3 節での結果すなわち中低波高領域での暗電流パルスはポアソン分布に従う点を考慮して、window 幅を広げて  $\langle n \rangle$  を大きくして測定を行った。しかしながらメモリーの channel 数が 10 であるため平均計数値  $\langle n \rangle$  は 1~2 程度にして測定を行った。光学系は図 1-2 を使用し、散乱体として直径  $0.109 \mu m$  のポリスチレン粒子を使用した。散乱角は  $45^\circ$  でありこのとき Einstein - Stokes の関係を用いると常温で  $\Gamma = 399.5 \text{ rad/sec}$  である。サンプルング時間  $T$  を  $T_c$  前後、 $0.1 \text{ msec}$ ,  $0.5 \text{ msec}$ ,  $1.0 \text{ msec}$  について測定を行い、サンプルング数を  $10^4$  に設定した。  $T = 0.5$

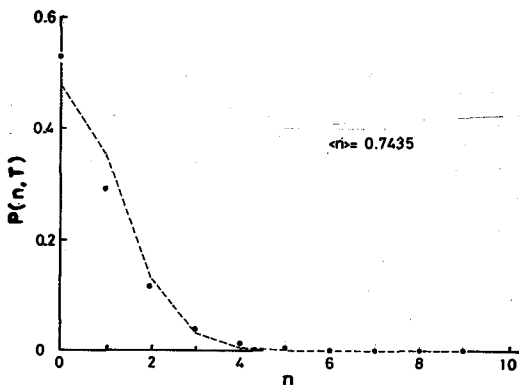


表 2-6 レーリー散乱光による光電流パルスの特性

$T \text{ (msec)}$	$m_2$	$\Gamma \text{ (rad/sec)}$
0.1	1.437	410
0.5	1.484	530
1.0	1.453	320

図 2-26 レーリー散乱光による光電流パルスの  $P(n, T)$

$msec$  のときの確率分布  $P(n, T)$  を図 2-26 に示す。またそのときの平均計数値に対するポアソン分布をも示してある。ポアソン分布からのずれが著しく認められる。2 次ファクトリアルモーメントに関してこのずれを調べたものを表 2-6 に示す。また (2-19) 式

に従ってスペクトル幅を算出した値をも示す。但し、暗電流パルスの影響および光学系における空間コヒーレンス度の低下の影響等に対する補正因子  $f$  の値は本装置で使用されている光学系および試料に対して第3章で調べた結果を用いた。表2-6より得られた散乱光のスペクトル幅  $\Gamma$  は

$$\Gamma = 420 \pm 100 \text{ rad/sec}$$

となり、*Einstein - stokes* の関係から得られた値と一致する結果が得られた。以上のように確率分布  $P(n, T)$  がポアソン分布より著しくずれることを利用し、スペクトル幅の測定が行われたが極めて精度は悪い。しかし *Jakeman* 等<sup>76)</sup> によって得られた結果においても精度は悪く、確率分布からスペクトル幅を正確に求めることは困難である。

## 2-5 結 言

暗電流パルスおよび光電流パルスの波高分布と  $P, M.$  の温度との関係を調べ、それらの性質から *EMF 6255B* の  $P, M.$  についてであるが暗電流パルス数の減少を  $S/N$  の観点から検討した。特に *P, H, A.* 法を用いることにより、従来のディスクリミネーター法より良好な結果が得られた。次に光電流パルスおよび暗電流パルスの統計分布を各波高値のパルスについて検討を行った。以下結果をまとめる。

波高分布特性について、

- (i)  $P, M.$  からの暗電流パルスの波高分布特性を検討し、低波高領域のパルスは主としてダイノードから、中間波高領域は主として光電面から発生しており、これらのパルスは温度依存が極めて大きく高波高領域のパルスは温度依存が極めて小さいことが確認された。さらに光電流パルスは温度依存性がないことが確認された。
- (ii)  $P, M.$  からの暗電流パルスが *Richardson* の法則に従っている温度範囲では *P, H, A.* による  $S/N$  の改善が期待されない。すなわちディスクリミネーターを用いる以上に暗電流パルス数を減少させることが不可能である。
- (iii) *Richardson* の法則からはずれる温度範囲では従来用いられているディスクリミネーター法に比べて *P, H, A.* 法を用いることにより  $S/N$  の改善がなされ、暗電流パルス数を減少させることができる。
- (iv) *P, H, A.* 法を用いる場合、*window* 幅、*window* レベルを独立に最適値を設定する必要がある、ディスクリミネーター法に比べて煩雑となる。

統計分布特性について

- (i) 常温における  $P, M.$  *HTV R374* および *RCA 1P28* の暗電流パルスの確率分布を測定しポアソン分布に従うことが確認された。



- (ii) 液体窒素温度における *HTV R374* の低中波高領域の暗電流パルスはポアソン分布に従う。しかし高波高領域のそれはポアソン分布からずれる傾向にある。
- (iii) レーザー光による光電流パルスはポアソン分布に従うことが確認され理論と一致した。
- (iv) タングステン灯よりの光を  $T \gg T_c$  という条件で測定することにより、その光電流パルスはポアソン分布に従うことが確認された。
- (v) 水中に分散した粒子からのレーリー散乱光を  $T \approx T_c$  の条件で測定し、その光電流パルスはポアソン分布から著しくずれることを確認し、そのずれを2次ファクターリアルモーメントで評価することによりスペクトル幅の決定を行った。

# 第3章 光電流パルスのゆらぎとスペクトル線の形状

## —— 遅延同時計数分光 ——

### 3-1 緒言

スペクトル情報を得るのに第1章では光電流の自己相関関数のフーリエ成分を求める方法を取り扱った。この方法と本質的には同じであるが、光電流パルスの自己相関関数を直接求める遅延同時計数法がある。この方法は光電流パルスを二つの途に分け一方は任意の時間遅延させ、他方は遅延させないパルス列を作り、両者のパルスが同時刻に存在する確率(coincidence rate)すなわち、光電流パルスの条件確率分布を求めることにより入射光の情報を検出する。従って coincidence rateには excess noiseに対応するところの bunching 成分と、偶然相関によって生ずる random 成分とから構成される。光の情報はこの bunching 成分に含まれ、coincidence rate から random成分を除去することによって得られる。この方法は原理的にはMandel,<sup>46)</sup> Glauber<sup>95), 103)</sup> 等により導出され、入射光がローレンツスペクトルのときスペクトル幅を高精度に検出可能であることから研究が進められている。現在ではレーリー散乱光のスペクトル幅検出には重要な手段となっており、特に溶液中に分散する高分子の動的現象の研究や臨界現象の研究などに用いられている。<sup>104)-107)</sup>

しかしながらこの遅延同時計数装置を用いてスペクトル幅を検出するには多くの問題点がある。大きく分けて1つはパルスを任意の時間遅延させること、他の1つは検知器から暗電流パルスが発生することである。前者に対する問題点は光電流パルスが第2章で示されたように統計分布をしていることから生じている。

このようなパルスを dead time なしに正確に遅延させなければパルスの統計的性質をゆがめ、入射光の正確な情報を効率よく得ることができない。このことは現実には不可能であるが、改善策としていくつかの方法が考案されている。大別してアナログ的遅延方法とディジタル的遅延方法とがある。アナログ的遅延法は同軸ケーブルまたは遅延同軸ケーブル等の長さを長くすることにより、その伝達時間の有限性から遅延させる方法である。<sup>108)</sup> この方法の利点は dead time がパルス幅程度であることである。ディジタル的遅延法はディジタル素子を用いてパルスを遅延させる方法である。従来良く用いられている単安定素子を用いる場合、入力パルスに対して単安定素子を駆動させ、動作終了と同時に入力パルスと同じ形のパルスを発生させて、任意の時間遅延させることができる。しかしこの方法では dead time は遅延時間に等しく、遅延時間が長くなるにつれて dead time が極めて大きくなる欠点がある。この対策として dead time によって生ずる効果を補正する方法、<sup>104), 109)</sup> 入力パルスをカウントダウンして dead time の効果を防ぐ方法、<sup>110)</sup> 単安定素子を並列に多数個並べ遅延回路全体の dead time を等価的に減ずる方法、シフトレジ

スターを用いて dead time を小さくする方法<sup>111)~114)</sup>等が考案されている。しかしこれらの方法を用いてもそれぞれ問題点があり、遅延方法の検討および dead time の取り扱いに対する検討が要求されている。さらにスペクトル幅の測定精度を低下させる他の問題点としては検知器から暗電流パルスが発生し、一般にその寄与が光電流パルスに比べて無視し得ない。しかしこの点に関しては暗電流パルスの統計的性質がポアソン分布であることが確かであればその性質を利用して処理することが可能である。<sup>106)115)</sup> 本研究で使用する P・M・の暗電流パルスの統計的性質は第 2 章で詳しく検討され、適当な波高領域の暗電流パルスはポアソン分布に従うという結果が得られている。

本章では上記の点から溶液中に分散した高分子からのレーリー散乱光スペクトルを検出対象として、すなわち数十 msec まで遅延可能な装置の開発を行い、遅延同時計数法を用いた応用測定を行う。第 2 節では遅延同時計数法に対する基本概念を示し、後節の理解を容易にする。さらにアナログ的遅延方法の一例として超音波遅延素子を用いて遅延同時計数装置を構成し、レーリー散乱光を実測することにより、遅延同時計数装置の問題点を明確にする。第 3 節では遅延素子としてカウンターを使用することを考案し、光電流パルス、暗電流パルスを実測し装置の性能を検討し、高精度な装置が得られたことを示す。第 4 節では遅延素子としてシフトレジスターを用いた遅延同時計数装置を取り上げる。シフトレジスターを用いる方法は Foord 等<sup>113)</sup> が clipping correlator として開発したものであるが、本研究では特に高集積度のシフトレジスターを用い、入力パルスを clipping しないで遅延させる方法を適用する。このため Foord 等の用いた方法に比べ、わずかの dead time で入力パルスを長時間遅延させることが可能となり、極めて高精度にしかも短時間に遅延同時計数値が測定されることを示す。また、random 成分を入力パルスの平均周波数の測定から求める方法を提起し、第 2 章で得た結果をもとに検討し、短時間に random 成分が決定されることを示す。さらにこの装置を用いて応用測定を行い、溶液中に二種類の散乱体が含まれているとき、その成分の分離法に関する検討を行い、生化学および工業への応用例を示す。

### 3-2 遅延同時計数法

#### 3-2-1 遅延同時計数値の性質

2-2 節で触れたように光子は統計的ふるまいをしており、入射光のスペクトル幅によって異なったゆらぎをする。このゆらぎの相関を光電流パルスの遅延同時確率を測定することにより求めることができる。光子の自己相関々係を 2-2 節にひきつづき Glauber の理論に基づいて展開する。入射光強度を検知器で検出するときの光電流パルスの計数率は (2-4) 式より求められ

る。ここでは一次の相関々数  $G^{(1)}(\chi, \chi)$  を用いて

$$G^{(1)}(\chi, \chi) = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{E}^{(-)}(\chi) \mathbf{E}^{(+)}(\chi) \} \quad (3-1)$$

と定義する。ここで  $\chi_1 = \{y_1, t_1\}$ ,  $\chi_2 = \{y_2, t_2\}$  からの光の干渉光の検出を考えると (3-1) 式は一般的に

$$G^{(1)}(\chi_1, \chi_2) = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{E}^{(-)}(\chi_1) \mathbf{E}^{(+)}(\chi_2) \} \quad (3-2)$$

と表わされる。同様に、二次相関々数  $G^{(2)}(\chi_1; \chi_2)$  を考え、

$\chi_1$  および  $\chi_2$  の光強度の相関を求めるとすると、

$$G^{(2)}(\chi_1; \chi_2) = G^{(1)}(\chi_1, \chi_1) G^{(1)}(\chi_2, \chi_2) \{ 1 + |g^{(1)}(\chi_1, \chi_2)|^2 \} \quad (3-3)$$

となる。但し、

$$g^{(1)}(\chi_1, \chi_2) = \frac{G^{(1)}(\chi_1, \chi_2)}{G^{(1)}(\chi_1, \chi_1) G^{(1)}(\chi_2, \chi_2)}$$

である。また入射光の複素振幅分布がガウス型 (2-15 式参照) と仮定した。ここで右辺第一項は random 成分であり、第二項は excess noise による bunching 成分である。

従って  $\chi_1$  および  $\chi_2$  での光強度を測定し、検知器からの光電流パルスの相関を求めれば、 $G^{(2)}(\chi_1; \chi_2)$  が求められる。このことから  $g^{(1)}(\chi_1, \chi_2)$  が求められ、入射光のスペクトル情報が得られる。入射光が  $y$  軸の正方向に伝搬する直線偏光した平面波であるとし、中心角周波数  $\omega_0$  でスペクトル幅  $\Gamma$  のローレンツスペクトルであるとする (2-2) 式および (3-2) 式から

$$G^{(1)}(\chi_1, \chi_2) = G^{(1)}(\chi_1, \chi_1) e^{-i\omega_0 s - |\Gamma s|} \quad (3-4)$$

と表わされる。但し、 $s = t_1 - t_2 + \frac{1}{c}(y_1 - y_2)$  とした。

ここで検出する検知器は 1 個とし、定常状態を考えると

$$s = t_1 - t_2 = \tau \quad (3-5)$$

となる。(3-4)、(3-5) 式を (3-3) 式に代入すると

$$G^{(2)}(\tau) = \{G^{(1)}(0)\}^2 \{1 + e^{-2\Gamma\tau}\} \quad (3-6)$$

となる。従って検知器からの光電流パルスの時間差  $\tau$  での同時計数値を測定すれば  $G^{(2)}(\tau)$  が求まり、スペクトル幅  $\Gamma$  が求まる。

さてここで(3-6)式を実測するに当り、いろいろな効率の低下がおこる。その因子を $f$ とすると(3-3)式は一般的に

$$G^{(2)}(\tau) = \{G^{(1)}(0)\}^2 \{1 + f |g^{(1)}(\tau)|^2\} \quad (3-7)$$

となる。 $f$ の因子について以下言及する。検知器からの単位時間当りの平均出力パルス数 $\lambda$ は、光電流パルスのそれ $\lambda_L$ と暗電流パルスのそれ $\lambda_D$ との和で表わされる。しかし暗電流パルスが全くランダムでありポアソン分布に従っているとすれば暗電流パルスの影響を除去することができ、

$$f_1 = \left( \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \lambda_D} \right)^2 \quad (3-8)$$

とあらわされる。<sup>108)</sup><sup>115)</sup>さらに、第1章で言及したように測定光学系が十分空間コヒーレンス条件を満足していないとき、ホモダイナミクス効率 $\sigma_M$ を用いて、

$$f_2 = \sigma_M \quad (3-9)$$

とすることができる。<sup>48)</sup>この他に $f$ の因子として入射光の偏光度等が考えられる。<sup>116)</sup><sup>118)</sup>しかしこの点を無視すると(3-8)、(3-9)式より

$$f = \left( \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \lambda_D} \right)^2 \sigma_M \quad (3-10)$$

と表わされる。

### 3-2-2 遅延同時計数装置の問題点

遅延同時計数法を用いてスペクトル幅の測定を行うには前節で示したように、光電流パルスが時刻 $t$ および $t+\tau$ ( $t$ は任意)に同時に存在する割合を求めることである。このため、任意の時間 $\tau$ だけ光電流パルス列を遅延させることが必要である。しかもこの時間は測定対象のスペクトル幅によって異なる。レーリー散乱光のスペクトル幅を測定対象とするとき、第1章で述べたようにポリスチレン粒子による散乱光は散乱角を大きくし( $\theta = 140^\circ$ )、粒子の大きさを小さく(直径 $0.109 \mu\text{m}$ )したとしても、約 $400 \text{ Hz}$ のスペクトル幅を持つ。このときのコヒーレンス時間は $0.4 \text{ msec}$ である。bunching効果の測定を十分精度良く行うために、この効果が1%以下まで減衰するまで測定するとして4.6倍すなわち、遅延時間を $1.8 \text{ msec}$ としなければならない。しかも遅延同時計数を能率よく行うためには、パルスが遅延させるとき生ずる遅延線によって生ずるdead timeを防がねばならないから、遅延線として膨大な容量を持つものが必要であり、技術的困難がともなう。この点からアナログ的遅延法が目される。

このアナログ的遅延方法の一例として、固体内での伝搬速度が電子の伝搬速度に比べて極めて遅い超音波の伝搬を利用した超音波遅延線がある。超音波遅延線はパルスを数msecまで容易に遅延させることができることから注目される。本節ではアナログ的遅延方法として、超音波遅延線を利用して遅延同時計数装置の試作を行い、レーリー散乱光を実測し、問題点を検討する。

試作した遅延同時計数装置のブロック図を図3-1に示す。

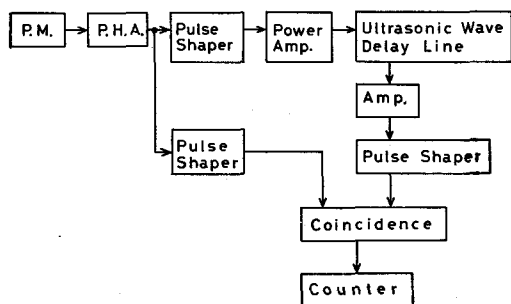


図3-1 超音波遅延線を用いた遅延同時計数装置の構成

ここで用いられた超音波遅延線はアナログ的遅延線であるために極めて大容量である。1 msec までの遅延が行なわれたときパルス幅の広がりには最大800 nsecである。従って約1000個の単安定素子を用いるのと同じ容量であり、入力パルス数を増加させても dead time による影響は小さい。しかしながら、電流パルスを超音波に変換して遅延させるためさまざまな問題点が生ずる。遅延されるにつれてパルス幅が広がり遅延時間の設定が困難であり、分解時間が悪くなる。また超音波伝搬体の端面でどうしてもパルスの反射が起り、反射を防ぐには技術的に困難である。また遅延されるにつれて信号パルスは減衰し、反射によるパルスと区別つかなくなる。試作装置の入力パルス87 mVに対して遅延時間300, 600, 1000 μsec での出力パルスは63, 45, 29 mVであり、遅延時間とともに出力は減衰する。また遅延時間1000 μsec での反射パルスは12 mVあり、信号パルスと正確に区別することが困難となる。さらに本装置では、任意の遅延時間で出力パルスを検出することが不可能である。

また、P. H. A. までのパルス処理装置は図2-1に示してあるものを使用した。超音波遅延線として市販の昭和電線K.K. UDLT-1000C-20を使用した。周波数応答の最大値は1 MHz であるにもかかわらず1 msec まで遅延可能である。この遅延線を駆動させるには入力パルス幅を0.5 μsec とし、電流を50 mA とする必要がある。

このためP. H. A. の出力パルス

幅0.1 μsec を単安定回路で0.5 μsec に広げ、電力増幅器で増幅し、遅延線の入力パルスとした。出力パルスは減衰されパルス幅が広がっているため、増幅したのち単安定回路でパルス幅を0.8 μsec に整えた。一方遅延されないパルスを単安定回路で12.2 μsec まで広げ整形した。これら遅延および非遅延パルスを coincidence 回路で一致をとり、出力パルスをカウンターで読みとる。

従って多数の遅延点で同時計数を行うには多数個の超音波遅延素子が必要となる。以上の長所および短所はアナログ的に遅延させる場合の本質的問題点と思われる。

次にレーリー散乱光を実測し、アナログ的遅延素子を用いた遅延同時計数装置の問題点を検討する。水中に分散したポリスチレン粒子(0.109 $\mu$ m粒子)のレーリー散乱光を実測した結果を図3-2に示す。光学系は図1-1を使用し、散乱角 $\theta$ は140 $^{\circ}$ に設定した。

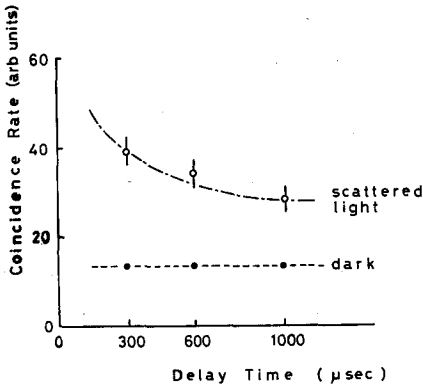


図3-2 光電流パルスおよび暗電流パルスの遅延同時計数値

一点鎖線は(1-5)式より計算されるスペクトル幅2496 rad/secを用い、遅延同時計数値(3-7)式を用いて計算した理論値である。但し、遅延時間1 msecでの測定値をrandom成分とし他2点をカーブフィットした。理論値と測定値がほぼ実験誤差内で一致していることが認められる。暗電流パルスのみでの遅延同時計数値も同図に示してある。破線の理論値は、暗電流パルスの平均計数値が310.4 counts/secであるので後述の(3-29)式を用いて計算した値約13 countsを示してある。

この場合も理論値と実験値と実験誤差内で良い一致が観測された。このことは第2章における暗電流パルスに相関がないことの一つの確認ともなる。以上のことより本装置においても bunching 成分を観測することができた。しかしながら、スペクトル幅の測定あるいはローレンツスペクトルであるかどうかの断定を下すには測定精度を上げる必要があり、その条件として次の点が挙げられる。測定点数の増加、同時計数値の精度を上げるため長時間測定に耐えることである。

またスペクトル幅の正確な測定が可能となるためには暗電流パルス数が多く、散乱光が弱い場合に random 成分を精度良く決定することである。

これらの点については、アナログ的遅延線を用いる限り改善することが困難である。次節以下では最近急速に開発されているディジタル素子を利用した遅延線を用いて改善する。また random 成分の決定に関しても理論的実験的検討を行っていく。

### 3-3 遅延素子としてカウンターを用いた遅延同時計数装置

3-2節でアナログ的遅延素子を用いて bunching 効果の測定を行った。この方法は単一の遅延線で dead time が入力パルス幅程度であり利点があるが、欠点も多く指摘され実用化することに本質的困難さがあった。本節ではパルスの遅延を TTL ディジタル IC 素子を用いて構成し、

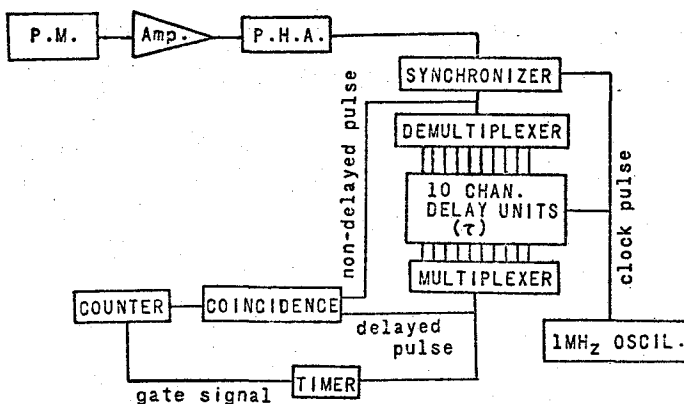
dead time が大きいという欠点を防ぐことを試みる。原理的には A. De Volpi 等<sup>110)</sup>が用いた単安定素子による遅延線を多数個並べる方法である。入力パルスを scaler で振り分け、単安定素子の dead time による損失を防ぐ。この方法は単安定素子数さえ増加させれば dead time による計数損失を減ずることが可能であるという特徴がある。しかしこの方法を装置として実現するには技術的困難さがともなう。すなわち、使用する単安定素子すべての時定数を厳密に同一に設定し、しかも前節で指摘したように測定点を増加させるために、その時定数を同じ値だけ変化させる必要がある。このことを RC 素子の時定数を用いて実現するには極めて困難であり、素子数が増加するにつれてどうしても設定遅延時間に誤差が生ずる。

この精度を向上させる改善策として遅延時間設定を標準発振器からのクロックパルスを計数して行い、計数値を変えることによって任意の時間設定を行う方法が考案される。

この方法は単安定素子を用いる方法に比べて装置がやや複雑となるが、全装置を完全にデジタル化することができ、クロックパルスの発振精度でパルスを遅延させることができ、高精度化が容易に可能となる。本節ではこのようなデジタル素子を用いて遅延同時計数装置を構成し、遅延線の dead time という観点からその性能を検討する。

### 3-3-1 試作装置の構成<sup>119)</sup>

遅延線としてデジタルカウンターを用いて試作した遅延同時装置のブロック図を図 3-3 に示す。またタイミングチャートを図 3-4 に示す。



P. M. からの出力パルスは第 2 章で示した装置(図 2-2)を用いて処理される。

P. H. A. からのパルスは先ず synchronizer で  $1\text{MHz}$  のクロックパルスに同期される。時間軸をクロックパルスの周期を用いて  $1\mu\text{sec}$  の時間間隔に量子化する。i 番目の

図 3-3(a)

カウンターを用いた遅延同時計数装置の構成

の周期内に入力パルスが入ると  $i+1$  番目の 1 周期 ( $1\mu\text{sec}$ ) が出力パルスとなって現われる。

この方式では入力パルスが極めて接近して存在し、その間隔が 2 周期以内であるとき出力パルス



が得られず、synchronizerの dead time は最大  $2 \mu\text{sec}$  となる。クロックパルスに同期されたパルス列は二つの系列に分けられ、一方は corrector を通り coincidence 回路に送られる。他方は scaler に入りパルスが遅延される。scaler は 10 進カウンターで構成されており、入力パルスを順次 10 個の出力端に振り分けられる。scaler の出力パルスは  $0.5 \mu\text{sec}$  のパルス幅に整形されたのち、10 channel の遅延線に送られる。従って入力パルスは scaler によって 10 個の channel に振り分けられる。

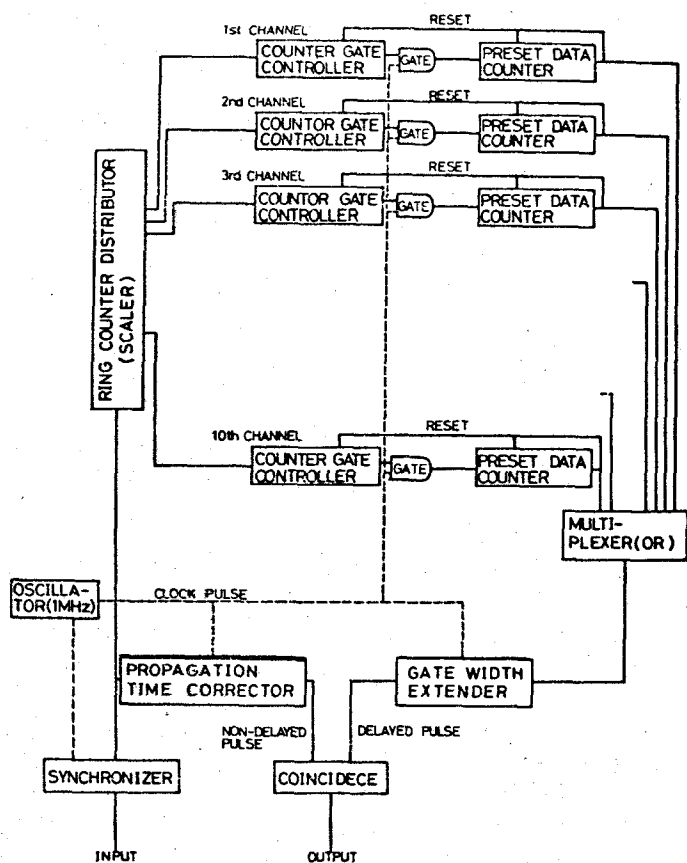


図 3-3 (b)

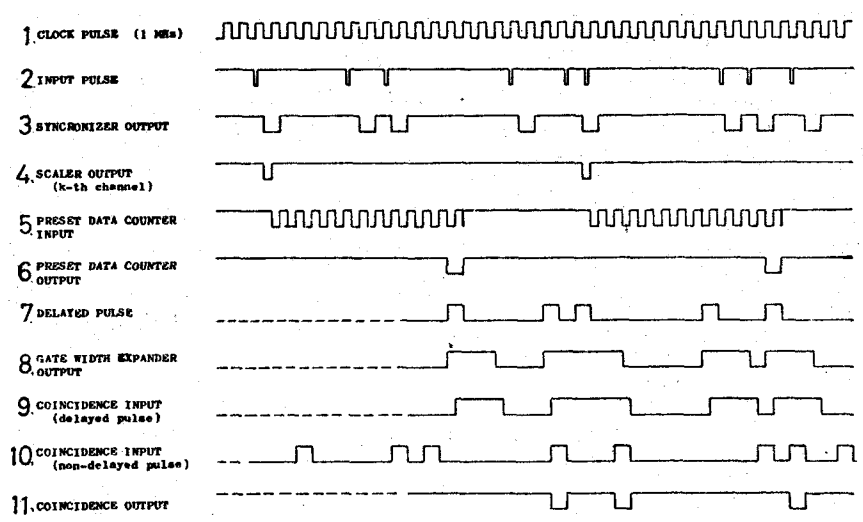


図 3-4 遅延同時計数装置のタイミングチャート

なおこの scaler の入力パルス間隔は最小でも  $2 \mu\text{sec}$  であり、dead time は無視される。

各 channel の遅延線は counter gate controller, gate および preset data counter から構成されている。scaler からパルスを受けると counter gate controller が動作し、ゲートを開け  $1 \text{MHz}$  のクロックパルスを pre set data counter に送る。このカウンターは前もって設定された値まで計数すると出力パルスを出す。このパルスは multi plexer に入ると同時に、counter gate controller および preset data counter をリセットする。counter gate controller はリセットされると同時に gate を閉じ次に scaler からの入力を待ちうる。preset data counter も同時にリセットされクロックパルスの入力を待ち受ける。

preset data counter の設定計数値はパルスの遅延時間に相当し、4 個の 10 進カウンターから構成されているのでクロックパルスの同期を  $1 \mu\text{sec}$  とすると約  $10 \text{msec}$  まで遅延させることができる。またこの設定値は外部から指定でき、最小の測定可能な遅延時間間隔は  $1 \mu\text{sec}$  である。この各 channel の dead time は単安定素子と同様設定された遅延時間に等しい。

10 channel に振り分けられ、遅延されたパルスは NAND gate で構成された multi plexer によって再び合成され、遅延パルスとなる。この遅延パルスは gate width expander でパルス幅を広げられ coincidence 回路に送られる。

gate width expander は、クロックパルスに同期して動作し、クロックパルスの同期の倍数にパルス幅  $\Delta T$  を広げることができる。この倍数は外部から設定できる。この系での dead time を減少させるため、1 個前のパルス入力に対する出力が終らないうちに次の入力パルスがきても、応答するようにしてある。すなわち、2 個のパルス間隔時間  $t_w$  が  $\Delta T$  に比べて小さいとき、出力パルスの幅は  $t_w + \Delta T$  となるようにする。このパルスは coincidence 回路に入り、非遅延パルスと一致がとられる。ここで、遅延パルスは、多くの回路素子を通過してくるのでタイミングのずれが生じている。このため非遅延パルスを propagation time corrector で補正し、正確に一致がとられるようにする。

この coincidence からの出力パルスはカウンターで計数され、遅延同時計数値が得られる。装置を完全デジタル化すると同時に単一の発振器 (TC08D; 精度  $10^{-8}$ ) を用いて駆動されるため、高精度、遅延同時計数装置が得られた。以下その性能および特徴をまとめる。

遅延線を 10 channel もうけたが各 channel の遅延時間を全く同一にすることが容易にできる。遅延時間の設定はクロックパルスの周期の間隔ででき、 $7.8 \text{msec}$  まで任意に設定できる。この設定精度はクロックパルスの周期  $1 \mu\text{sec}$  以内であり、遅延時間には依存しない。

従って入力パルスを  $1 \mu\text{sec}$  以内の精度で遅延させることができる。またクロックパルスの周期を短かくすれば遅延の精度を向上させることができる。さらに channel 数の増設、遅延時間の延長を簡単にでき、しかも遅延時間の設定精度はクロックパルスの周期内におさえられる。

前述の単安定素子を用いた方法ではRC時定数のドリフト、遅延時間の設定精度の誤差による結合時でのバラッキ等により、0.5~1.0%程度の設定精度が報告<sup>109), 110)</sup>されており、この値に比べ簡単に十分高精度の遅延線が得られた。

また遅延パルス、非遅延パルスを1μsecのクロックパルスに同期してあるために、一致を取る際パルスの重なりは常に1μsecであり、パルスの重なりが不完全であるために生ずる誤動作がなく、安定に確実に一致がとられる。dead timeに関しては次節で詳しく取り扱う。

### 3-3-2 計数損失に対する検討<sup>120)</sup>

前節で試作した遅延同時計数装置内で最も大きなdead timeが生ずるのは遅延線であり、遅延線での計数損失を検討する。平均計数率λの入力パルスがポアソン分布に従うとき、t=0にパルスが発生しているとき、t=tでk番目のパルスが存在する確率P<sub>k</sub>(0, t)は

$$P_k(0, t) = \frac{\lambda^k t^{k-1}}{(k-1)!} e^{-\lambda t} \quad (3-11)$$

と与えられる。<sup>121)</sup> 入力パルスは平均周波数λのパルス列であるから、t=0~δtでパルスが発生する確率はδt/λである。従ってt=0でパルスが発生し、しかもk番目のパルスがt=tで発生する確率P(t, k)は次のように表わされる。

$$P(t, k) = \frac{1}{\lambda} P_k(0, t) \quad (3-12)$$

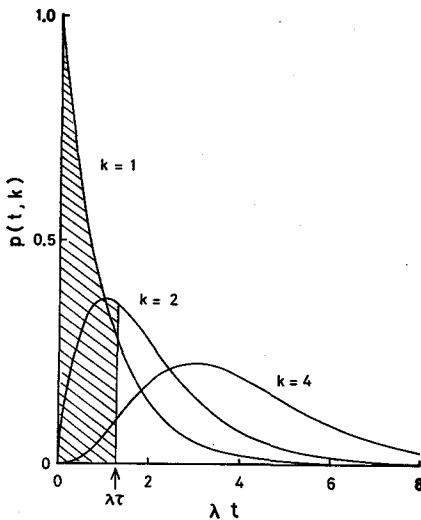


図3-5 ポアソン分布をするパルスの時間間隔分布(文献121より引用)

λtの値とP(t, k)との関係を図3-5に示す。入力パルスがポアソン分布であるときのk番目ごとのパルス間の時間間隔分布が示されている。従って装置にdead time τがあるとき斜線部分に相当するパルスが計数損失の割合となる。たとえば、入力パルスを直接dead time τの系に入れるとき、隣り合ったパルス間隔分布が問題となるからk=1に対応する。このとき系での計数損失が極めて大きいことが示されている。

しかし、入力パルスのある個数ごとのパルスにのみ着目すると平均時間間隔は大きくなり、同じ dead time の系に対して計数損失が小さくなることが期待される。試作した装置ではこの点を考慮し、図 3-3 に示したように scaler をもうけ、入力パルスを振り分け、その出力端子数に対応して遅延線を設置し、再び合成される方式がとられている。このような系では scaler および遅延線で dead time が発生する。この場合、次のようにして、全系の計数損失率  $\eta$  を求めることができる。<sup>122) 123)</sup>  $k$  次の scaler に  $k$  個の遅延線が対応している。 $k$  個のうち 1 つの遅延線の出力パルスの平均時間間隔を  $\langle t_u \rangle$  とし、scaler の入力パルスのそれを  $1/\lambda$  とする。このとき測定時間  $T$  を十分長くとり、定常状態では

$$\eta = \frac{\lambda T - k T / \langle t_u \rangle}{\lambda T} \quad (3-13)$$

となる。さらに 1 個の遅延線からの出力パルスの (3-11) 式に対応する条件確率分布  $P_u(o, t)$  が求まっているとすると、その Laplace 変換された関数  $P_u(s)$  を用いて  $\langle t_u \rangle$  は

$$\langle t_u \rangle = - \frac{\partial P_u(s)}{\partial s} \Big|_{s=0} \quad (3-14)$$

で与えられる。 $P_u(s)$  が求まれば全系の計数損失率  $\eta$  が求まる。従って試作した装置に (3-13)、(3-14) 式を適用することにより  $\eta$  を直接求めることができる。

dead time を発生させる機構は大別して 2 つの形式がある。一方は dead time が発生している系にパルスが入射するとき、このパルスに回答しさらに dead time が延長される paralyzable 型である。他方は dead time が発生している系にパルスが入射してもこのパルスに回答しない non-paralyzable 型である。系の dead time が  $\tau$  であるときの回答の様子を図 3-6 に示す。

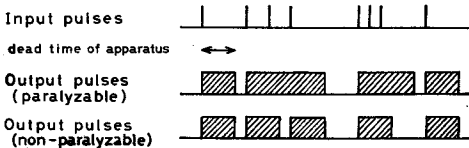


図 3-6 dead time のある系の応答特性

試作した scaler および各 channel の遅延素子は non-paralyzable 型であり、この性質を用いて理論を展開する。 $k$  次に scaling されたパルスが時刻  $t = 0$  でパルスが発生し、そのパルスから第 1 番目のパルスが  $t$  に発生する確率  $P_{1,s}^k(o, t)$  は、入力パルスがポアソン分布に従うとき (3-11)

式と同じとなるから、

$$P_{1,s}^k(o, t) = \frac{\lambda^k t^{k-1}}{(k-1)!} e^{-\lambda t} \quad (3-15)$$

と表わされる。従って scaler からの1つの出力端子からのパルス列の条件確率分布は(3-15)式から

$$P_{j,s}^k(o,t) = \frac{\lambda^{kj} t^{kj-1}}{(jk-1)!} e^{-\lambda t} \quad (3-16)$$

となる。\$P\_{j,s}^k(o,t)\$ のパルスが dead time \$\tau\$ の系に入射したとき、出力パルス列の条件確率分布 \$P\_{1,u}^k(o,t)\$ は一般に

$$P_{1,u}^k(o,t) = 1(t-\tau) \left\{ P_{1,s}^k(o,t) + \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^{\tau} P_{j,s}^k(o,\tau') \times P_{1,s}^k(\tau',t) d\tau' \right\} \quad (3-17)$$

と表わされる。但し、関数 \$1(t-\tau)\$ の値は \$1(t \ge \tau)\$、または \$0(t < \tau)\$ である。さらに定常状態では

$$P_{1,s}^k(\tau',t) = P_{1,s}^k(o,t-\tau') \quad (3-18)$$

であるから(3-16)、(3-18)式を(3-17)式に代入して

$$P_{1,u}^k(o,t) = 1(t-\tau) e^{-\lambda t} \left\{ \frac{\lambda^k t^{k-1}}{(k-1)!} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\lambda^{k(j+1)}}{(jk-1)!(k-1)!} \times \int_0^{\tau} \tau'^{kj-1} (t-\tau')^{k-1} d\tau' \right\} \quad (3-19)$$

となる。さらに部分積分法により積分を実行したのち、Laplace 変換すると

$$P_{1,u}^k(s) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{k-1} \frac{(\lambda\tau)^{jk+l} \lambda^{k-l}}{(jk+l)! (s+\lambda)^{k-l}} e^{-(s+\lambda)\tau} \quad (3-20)$$

となる。一方 \$\langle t\_u \rangle\$ は(3-14)式から求まり(3-20)式を代入して

$$\langle t_u \rangle = \tau + \frac{e^{-\lambda\tau}}{\lambda} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{k-1} \frac{(k-l)(\lambda\tau)^{jk+l}}{(jk+l)!} \quad (3-21)$$

となる。従って試作した遅延装置の計数損失率 \$\eta\$ は(3-13)、(3-21)式から求まる。その計算結果を図3-7に示す。\$\lambda\tau\$ の値が小さいとき scaler の次数 \$k\$ を大きくするにつれて急速に \$\eta\$ が小さくなり、scaler の効果が顕著となる。すなわち遅延線が multi-channel 化されると

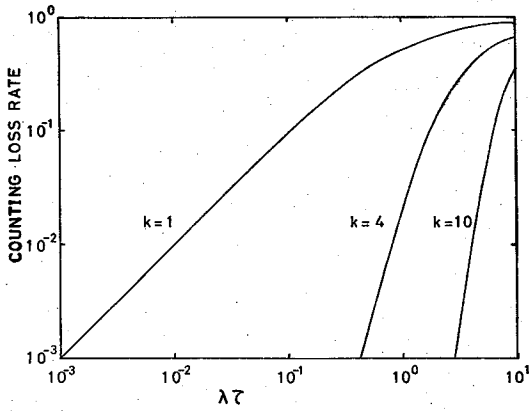


図 3-7 計数損失率

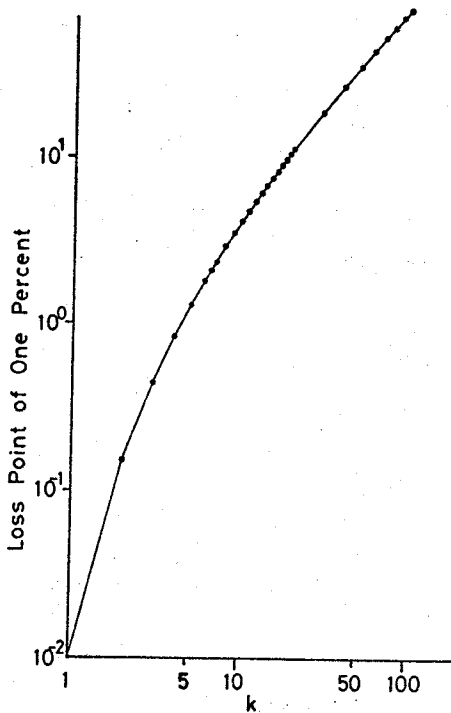


図 3-8 channel 数 (k) に対する 1% 計数損失をおこす  $\lambda\tau$  の値

計数損失は極めて小さくなる。この計数損失の効果をはっきりさせるため図示したのが図 3-8 である。(3-13) 式で 1% の計数損失をおこす  $\lambda\tau$  を channel 数 k に対して示してある。 $\lambda\tau$  の値は channel 数を増加するにつれて急速に増加する。試作した装置の channel 数は 10 である。1 channel の遅延線に比べると 1% の損失をおこす  $\lambda\tau$  の値は約 400 倍改善されている。たとえば入射光強度が一定であるならば遅延時間を 400 倍まで伸ばしても dead time による損失は 1% 以内である。また図 3-7、図 3-8 より試作装置を用いて 1% 以内の計数損失で測定する条件は  $\lambda\tau \leq 4$  であり、測定対象とする入射光のスペクトル幅によって  $\lambda$  を制限して測定する必要がある。さらに Improvement Factor F を導入して channel 数の最適値を検討する。channel 数 k のときの 1% 計数損失をおこす  $\lambda\tau$  の値を  $(\lambda\tau)_{0.01}^k$  とするとき、F を次の様に定義する。

$$F_k = \frac{(\lambda\tau)_{0.01}^k}{(\lambda\tau)_{0.01}^{k-1}} \quad (3-22)$$

この channel 数 k のとき  $F_k$  を図 3-9 に示す。

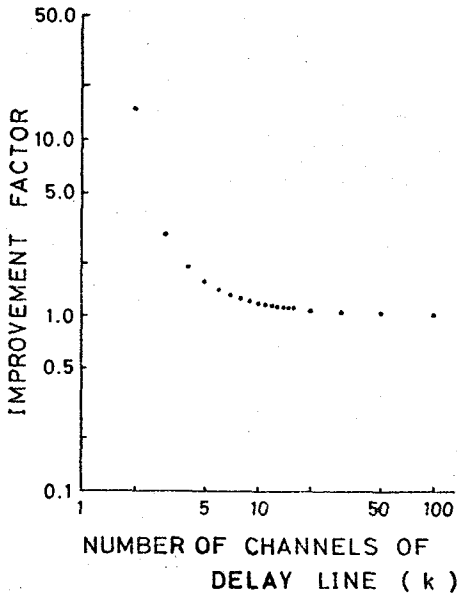


図 3-9 channel 数に対する計数損失の改善率

$k$  を増加させるにつれて  $F_k$  の値は減少し、ほぼ 10 channel 近傍以上では一定となり、channel 数を増設しても計数損失が改善される割合は一定となる。従って channel 数を最少限 10 とし、実際の測定で必要に応じて増設することが望まれる。

3-3-3 暗電流パルスの遅延同時計数値  
前節ではポアソン分布に従うパルスが遅延装置に入射したときの計数損失を定量的に指摘した。ここではこれらの計数損失が遅延同時計数値に与える影響を検討する。遅延線を通り、multiplexer の出力パルスの評価として前節とは逆の計数効率を用いる。 $k$  個の channel の遅延線を用いるときの計数効率  $\zeta_k$  は入力パルスの平均計数率  $\lambda$  に対する出力パルスの平均計数率の割合いで定義する。

出力パルスの平均計数率は (3-21) 式で示したパルスの平均時間間隔の逆数であるから

$$\zeta_k = \frac{k}{\lambda \langle t_k \rangle} \quad (3-23)$$

と与えられる。1 個の channel の遅延線の dead time を  $\tau$  としたとき、 $\lambda \tau$  に対する  $\zeta_k$  を図 3-10 に示す。

従って遅延線から出てきた出力パルスの計数率は  $k=1$  に対してはほぼ全領域にわたって曲線となっているが、 $k=16$  とすると  $\lambda \tau = 10$  程度までほぼ 1.0 となっている。つまり  $k$  を増大することにより遅延線の dead time 効果が無視される。

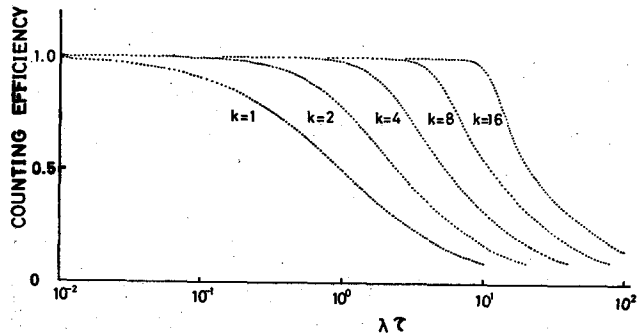


図 3-10 計数効率

第2章でP. M. の暗電流パルスは window レベル、window 幅を適当に設定することにより、ポアソン分布に従うことを指摘した。ここではこの結果をもとに暗電流パルスを用いて(3-23)式を実測する。計数効率はmultiplexer の出力パルス数と遅延線への入力パルス数(約3000 counts/sec)とを測定しその比から求められた。その結果を図3-11に示す。理論値と実測値とが極めて良い一致を示し、試作した各 channel

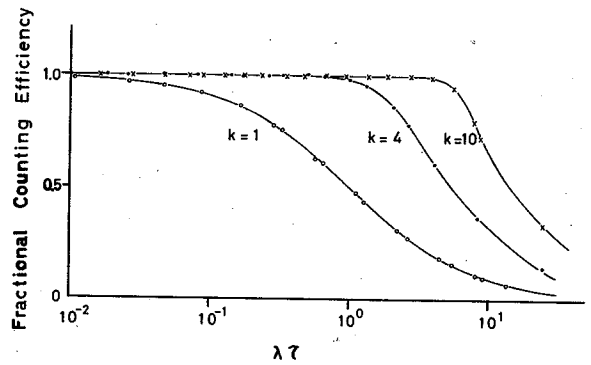


図3-11 暗電流パルスの計数効率

の遅延線が極めて高精度に動作していることが確認された。さてmultiplexer からの遅延されたパルスはパルス列となって gate width expander に入る。このゲート幅を  $\Delta \tau$  に設定すると、このゲートが単位時間に開いている時間  $r(\Delta \tau)$  は任意の時刻  $t_0$  を基準として時刻  $t$  から  $t+\Delta \tau$  の間に少なくとも1個以上のパルスが存在する確率  $q(t_0, t) dt$  を用いて

$$r(\Delta \tau) = \int_t^{t+\Delta \tau} q(t_0, t) dt \quad (3-24)$$

と表わされる。ここで  $\Delta \tau$  が極めて小さいとし、gate width expander でのパルスの重なりがないものとする、 $q(t_0, t)$  は(3-21)式から簡単に

$$q(t_0, t) = \frac{k}{\langle t_u^k \rangle} \quad (3-25)$$

とすることができる。従って(3-24)式は

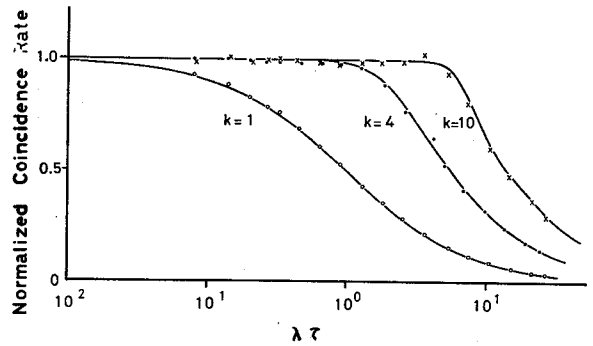
$$r(\Delta \tau) = \frac{k}{\langle t_u^k \rangle} \Delta \tau = \lambda \zeta_k \Delta \tau$$

となる。このゲートが開いている時間に非遅延パルスが coincidence 回路に到着すると、その非遅延パルスは出力パルスとして通過する。単位時間当り非遅延パルスが通過する割合すなわち、coincidence rate  $R(\tau)$  は遅延時間  $\tau$  には無関係で

$$R(\tau) = \lambda r(\Delta \tau) = \lambda^2 \zeta_k \Delta \tau \quad (3-26)$$



となる。P. M. からの出力パルスがポアソン分布に従うことを用い、暗電流パルスの coincidence rate を測定する。この結果を図 3-12 に示す。曲線は (3-23), (3-26) 式より導出したものである。但し、ここで遅延時間は本装置では dead time  $\tau$  に等しいことを用いた。



また、ゲート  $\Delta t$  は  $10 \mu\text{sec}$  に設

定し、 $\lambda$  は約  $3000 \text{ counts/sec}$  図 3-12 暗電流パルスの遅延同時計数率

として測定を行った。理論値と実測

値とが極めて良い一致が示され、試作した遅延同時計数装置が高精度に動作していることを示す。このことは A De Volpi 等<sup>110)</sup>の結果と比較すると  $\lambda\tau$  が大きく系に損失が顕著である場合についても極めて良い一致が測定されたことから示される。また逆に図 3-11、図 3-12 で得られた測定結果は第 3 章で示した P. M. からの暗電流パルスがポアソン分布に従っていることも実証するものとして注目される。

### 3-3-4 光電流パルスの遅延同時計数値

試作した遅延同時計数装置は遅延線を 10 個もうけることにより遅延線による dead time を減少させることができた。しかし入力パルスの平均周波数  $\lambda$  または delay time  $\tau$  が増加するとき  $\lambda\tau$  の値が 4 以上となると計数損失率が 1% 以上となり損失を無視することができなくなる。さらに遅延同時計数値から入射光のスペクトル幅を求めるのに random レベルを決定する必要がある(3-2 節参照)。random レベルを 1% 以上の精度で決定するためには通常、bunching 成分が 1% 以下である delay time で遅延同時計数値を測定することによって決定する。このとき入射光のスペクトル幅が  $\Gamma$  であるとき delay time  $\tau$  は  $5/\Gamma$  より大きい値に設定する必要がある。従って一般に入射光のスペクトル幅を測定する際、random 成分を測定する遅延時間では、遅延線で計数損失が起っていると推定され、その影響をレーリー散乱光を実測することによって検討する。

光学系は図 1-2 を使用し、散乱体として水中に分散したポリスチレン粒子(直径  $0.109 \mu\text{m}$ )を使用した。入力パルスの平均周波数  $\lambda$  は synchronizer の出力パルスを測定し(図 3-3 a 参照)、その値は  $2865 \text{ counts/sec}$  である。また random レベルを測定するのに本装置での最高設定遅延時間  $7.8 \text{ msec}$  で行う。このときの  $\lambda\tau$  の値は 2.26 であり計数損失率は極め

て大きい(図3-11)。このとき random レベルを正確に測定することが不可能である(図3-12参照)。

しかしこのような損失がある場合、損失を補正して測定する方法すなわち live timer 法<sup>124)</sup>が一般に用いられている。この方法は遅延線を通ったパルス数を一定として同時計数値を測定する方法である。すなわち遅延線での dead time によって生ずるパルスの損失率に相当する時間だけ延長して測定する方法である。この方法で測定した結果を図3-13に示す。

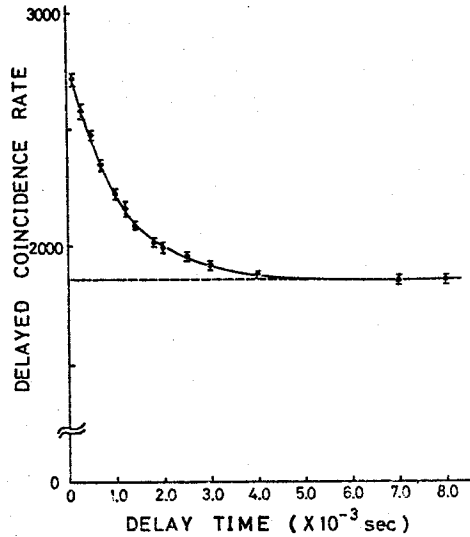


図3-13 レーリー散乱光の遅延同時計数値

gate width expander の出力パルス数を  $2^{17}$  個に一定として測定を行い、ゲート幅  $\Delta T$  を  $5 \mu\text{sec}$  とした。このとき random 成分は  $1850 \text{ counts}$  であり、2%の誤差内で測定された。bunching 成分を図3-14に示す。

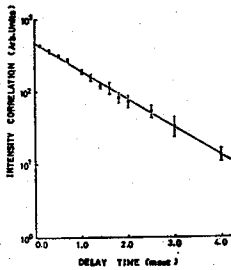


図3-14

レーリー散乱光の bunching 成分

スペクトル幅は  $7.0 \pm 5 \text{ Hz}$  と求まる。この値は(1-5)式から求めた値  $6.9 \text{ Hz}$  と極めて良い一致が得られた。

以上のように試作した遅延同時計数装置は高精度に動作しており、スペクトル幅を十分な精度で求めることが可能である。しかしながら、live timer 法を用い

るため遅延時間  $T$  が大きいとき遅延線で計数損失が起り測定時間が増加するという欠点がある。さらに本装置でスペクトル幅を高精度に求めるには遅延同時計数値を求めるのに遅延時間を変えて測定する必要があり、測定点数を増加するにつれて測定時間が増加するという欠点がある。

### 3-4 遅延素子としてシフトレジスターを用いた遅延同時計数装置

遅延素子としてアナログ的遅延線とデジタル的遅延線とについてこれまで特徴を指摘した。アナログ的遅延法では容量が大きいため dead time は極めて小さく、装置は簡単でしかも小型となる。デジタル遅延法では極めて厳密にパルスを遅延させることができるが、dead time が大きく、系の容量を増加させるため遅延線の multi channel 化を行う必要があり複雑な装置とな

る。これら二つの方式の利点を兼ね備えた方法としてシフトレジスタを用いる方法がある。遅延線は3-3節と対応させると1 channelであり、簡単な装置となる。この方法で dead time を少なくし、パルスの遅延を長時間とするためにはシフトレジスタを多数個直列に連結する。

この方法は原理的に考えられていたがシフトレジスタ素子数が極めて膨大となることから困難とされてきた。つまり  $10 \mu\text{sec}$  の dead time で  $10 \text{ msec}$  まで遅延させるには  $10^8$  個の素子数を必要とする。Foord 等<sup>113)</sup> は遅延時間を十分大きくし、結果として生ずる dead time を補正した形で測定する clipping correlator 方式を考案した。しかし限ぎられた素子数では遅延時間を大きくするにつれて dead time が大きくなるという本質的問題は解決されない。

この方法に対して、最近大容量の MOS LSI シフトレジスタが開発され、この素子を用いることにより簡単にシフトレジスタによる遅延方法の欠点を解決可能とすることができる。本節ではこの MOS LSI シフトレジスタ素子を用いて遅延同時計数装置の構成を試みる。さらにこの装置は前節で示した装置に比べて測定時間の短縮を容易に実現することが可能であることを示す。

### 3-4-1 試作装置の構成

遅延素子としてシフトレジスタを用いて試作した遅延同時計数装置のブロック図を図3-15に示し、タイミングチャートを図3-16に示す。P. M. からの出力パルスは前節と同様(図2-2参照)処理される。従って遅延装置への入力パルスは  $100 \text{ nsec}$  である。

このパルスは先ず前節(図3-3参照)と同様 synchronizer に入り、クロックパルスに同期される。このクロックパルスは水晶発振器(精度  $10^{-8}$ )からの出力パルスで構成され、最小パルス間隔は  $1 \mu\text{sec}$  である。クロックパルス間隔(サンプリング時間  $\Delta\tau$ )内に1個以上の入力パルスがあるとき、synchronizer

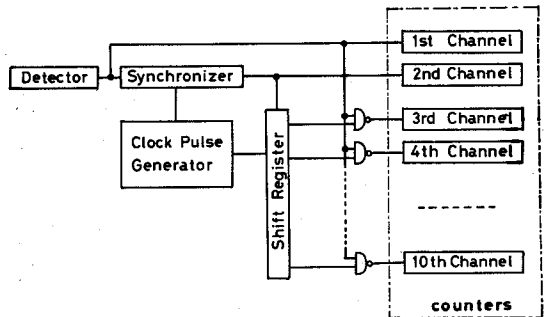


図3-15 シフトレジスタを用いた遅延同時計数装置の構成

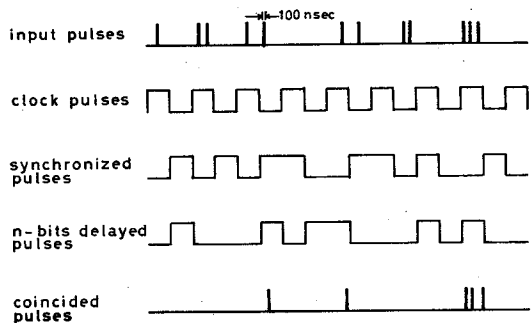


図3-16 遅延同時計数装置のタイミングチャート

の出力パルス数は1個であり、その幅はクロックパルス間隔と同じである。このパルスは遅延線に入る。遅延線は多数個のシフトレジスタから構成され、おのおののシフトレジスタはクロック入力があると1つ前に記憶されている信号を記憶する。従って遅延線に入力パルスがあるとクロックパルスが入るたびに1ビットずつ伝達される。この遅延線での遅延時間は伝達されたビット数とサンプリング時間との積で与えられる。本装置では256ビット、80ビットのLSI素子を用いており、サンプリング時間 $\Delta\tau$ を10 $\mu$ sec とするとき約20 msec まで遅延させることが可能である。この遅延されたパルスは synchronizer からの出力パルスと一致がとられ同時計数値が計数される。特にこのシフトレジスタを用いた方式での一致回路はシフトレジスタの出力パルスと入力パルスとをNANDゲートの入力とすれば良く、極めて簡単である。試作したメモリー容量は10 channel 16ビットである。このうち8 channel は同時計数値を測定するために、他の2 channel は3-4-2節で示す random レベル決定するために平均周波数の測定に使用される。本装置は高精度のクロックパルスによって駆動するため synchronizer, 遅延時間の設定、coincidence 等は十分な精度で動作する。また系の dead time は synchronizer のみで生じ、その大きさはサンプリング時間によって決る。

### 3-4-2 random 成分の決定<sup>125)</sup>

遅延同時計数装置で測定される遅延同時計数値は random 成分と bunching 成分とから構成されている。入射光のスペクトル情報はこれら成分のうち bunching 成分にのみ含まれている。このために、random 成分を十分正確に測定することがスペクトル幅の測定精度を向上させる上に極めて重要である。しかしながら random 成分を決定する方法として3-3-4節で取り扱ったように、入射光のコヒーレンス時間に比べて十分長い遅延時間での遅延同時計数値を測定する方法 (coincidence 法) はパルスを長時間遅延させねばならないという本質的困難さがある。

本節では入力パルスの平均周波数 $\lambda$ のみを測定することにより、逆に遅延同時計数値を測定せずに、random 成分を求める方法すなわち mean frequency 法 (M. F. 法) を提起する。さらにこの方法は coincidence 法に比べて短時間に高精度に random 成分を決定することが可能であり、3-4-1節で示した装置を用いてレーリ-散乱光を実測することによって示す。

入射光が Gaussian で定常状態であるとし、暗電流パルスがポアソン分布に従うとき coincidence rate  $R(\tau)$  は (3-7), (3-10) 式を用いて

$$R(\tau) = (\lambda_L + \lambda_D)^2 \left\{ \Delta\tau + \sigma_M \frac{\lambda_L^2}{(\lambda_L + \lambda_D)^2} \int_{\tau}^{\tau + \Delta\tau} |g^{(1)}(\tau')|^2 d\tau' \right\} \quad (3-27)$$

となる。入射光のスペクトル幅が任意であるとしても遅延時間を入射光のコヒーレンス時間に比

べて十分長くするとき

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} g^{(1)}(\tau) = 0 \quad (3-28)$$

となる。このとき coincidence rate は

$$R(\infty) = (\lambda_L + \lambda_D)^2 \Delta\tau \quad (3-29)$$

となる。すなわち random 成分は全入力パルスの二乗平均周波数  $\lambda^2$  とサンプリング時間  $\Delta\tau$  との積の形で与えられる。さらに synchronizer での損失を考慮し、シフトレジスタからの出力パルスの平均周波数を  $\lambda_S$  とすると

$$\begin{aligned} R(\infty) &= (\lambda_L + \lambda_D)^2 \zeta_k \Delta\tau \\ &= \lambda \lambda_S \Delta\tau \end{aligned} \quad (3-30)$$

となる。従って計数損失がほぼ無視されるときは入力パルス数を測定することにより、計数損失が大きいときは入力パルス数および遅延線からの出力パルス数を測定することにより、random 成分が求まる。

この M. F. 法を用いて random 成分が測定される条件は第 1 に (3-27) 式が成立する条件すなわち暗電流パルスがポアソン分布に従うことである。この点については第 2 章および (3-3-3) 節に示したように保証されており問題はない。第 2 に  $\Delta\tau$  が極めて厳密に設定される必要があることである。本装置ではクロックパルスの精度すなわち水晶発振器の精度に対応し、 $10^{-8}$  程度の精度が保証されている。試作装置を用いてこの M. F. 法が適用できるかどうかをレーリ-散乱光を測定することにより確かめた。

光学系は図 1-2 を使用し、散乱体として水中に分散したポリスチレン粒子 (直径  $0.109 \mu\text{m}$ ) を使用した。サンプリング時間  $\Delta\tau$  を  $10 \mu\text{sec}$  とし、10 分間測定した結果を図 3-17 に示す。

このときのパルスの平均周波数  $\lambda$  および  $\lambda_S$  はそれぞれ  $5511.0 \text{ counts/sec}$  および  $5245.5 \text{ counts/sec}$  である。この結果を用いて random 成分を決定すると  $173447 \text{ counts}$  である。測定された遅延同時計数値と M. F. 法で得られた random 成分とから bunching 成分を求め

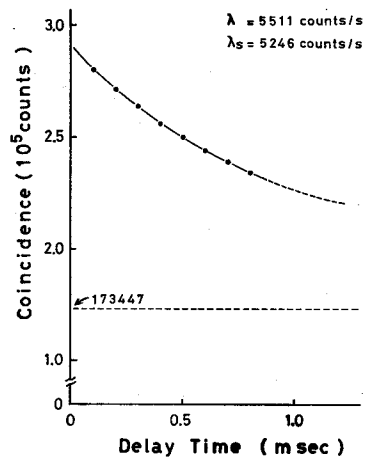


図 3-17 レーリ-散乱光の遅延同時計数値

た結果を図 3-18 に示す。この結果を (3-7) 式を用いて単一のローレンツスペクトルにカーブフィットしたときの測定値の最小自乗誤差は 0.6% であった。このとき得られたスペクトル幅は  $64.3 \pm 0.7 \text{ Hz}$  であり、1.5% の誤差内で測定された。またこの実験条件では Einstein-Stokes の法則から求めたスペクトル幅は  $63.6 \text{ Hz}$  であり、十分良い一致が得られた。

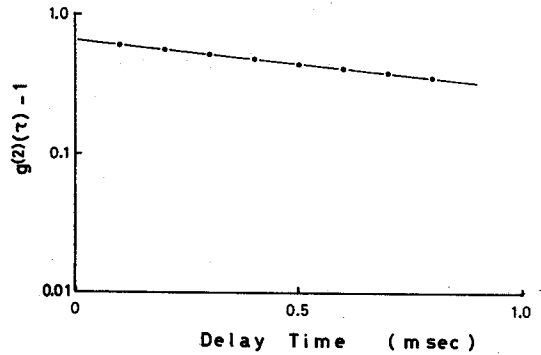


図 3-18 M. F. 法を用いて決定された bunching 成分

以上により、使用している P. M. の条件および遅延同時計数装置のサンプリング時間  $\Delta\tau$  が高精度であることにより、M. F. 法を用いて random 成分を決定することが可能となった。

次に random 成分を決定する場合、M. F. 法の特徴を従来用いられている coincidence 法との比較において指摘する。

- (1) coincidence 法を用いて random 成分の値を 1% の精度で測定する際、計数損失を無視する条件  $\lambda \Delta\tau < 10^{-2}$  さらに bunching 成分が無視される条件  $\tau > 5/\Gamma$  を満足しなければならない。M. F. 法においては本質的にこれらの条件はない。しかも coincidence rate と独立に random 成分を求めることができ、 $\Gamma$  が小さくても十分測定可能となる。
- (2) coincidence 法で計数損失を補正する方法として、前述のように前もって計数損失率を求め計算から補正する方法、および計数損失に応じて測定時間を自動的に変える live timer 法がある。前者は実験条件によりそのつど (3-13), (3-21) 式を用いて計算を行う必要があり現実的ではなく、後者は計数損失とともに測定時間が大きくなる難点がある。
- (3) random 成分の値を 1% の精度で求めるのに要する測定時間は coincidence 法よりも M. F. 法を用いる方が短かくてすむ。このことは次のようにして評価される。M. F. 法で G-L 光を測定するとき 1% 以下の誤差で測定するのに要する時間  $T_R$  は (2-18) 式を用いると

$$T_R > \left( \frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{\lambda} \right) 10^4 \quad (3-31)$$

となる。一方 coincidence 法では bunching 成分が無視される遅延時間での遅延同時計数パルス列はポアソン分布と考えると (3-29) 式から

$$T_R > \frac{10^4}{\lambda^2 \Delta\tau} \quad (3-32)$$

となる。さらに coincidence 法ではサンプリング時間 $\Delta\tau$ による計数損失を1%以下とする条件

$$\lambda\Delta\tau < 10^{-2} \quad (3-33)$$

が必要となる。従って(3-32),(3-33)式より測定時間は

$$T_R > \frac{10^6}{\lambda} \quad (3-34)$$

としなければならない。ここで $10^2 I > \lambda$ という条件のとき、M. F. 法で必要な測定時間は coincidence 法よりも短かくてすむ。本装置において $\Delta\tau$ の最小値は $1\mu\text{sec}$ であり、入射光は弱いと考えられるので $10^2 I > \lambda$ の条件は通常十分満足される。従って逆にM. F. 法は短時間で random 成分が測定される。

### 3-4-3 装置の性能

試作装置を用いてレーリ-散乱光を測定するときの問題点および精度を以下指摘する。

#### (1) dead time 効果

本装置での計数損失は synchronizer においてのみであり、本質的には遅延時間には依存しない。また synchronizer は non-paralyzable 型であるから、計数損失率は図3-7の $k=1$ から求められる。しかし3-3-2節の取り扱いは入力パルスがポアソン分布に従う場合である。ここではさらに厳密に第2章で取り扱った光の性質をも考慮して検討する。通常本装置を動作させるにはサンプリング時間 $\Delta\tau$ は数十 $\mu\text{sec}$ 以下である。またレーリ-散乱光のコヒーレンス時間 $T_C$ は msec 程度である。従って $\Delta\tau \ll T_C$ という条件を満足する。この条件では光電流パルスは Bose - Einstein 統計に従う。一方 synchronizer での計数損失はサンプリング時間 $\Delta\tau$ 内に2個以上の入力パルスがあるときそのパルス数である。従って $\Delta\tau$ の時間に入力パルス数が2個以上ある確率 $\eta_2$ は入力パルスが Bose - Einstein 統計に従うとして

$$\begin{aligned} \eta_2 &= \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{1+\langle n \rangle} \left\{ \frac{\langle n \rangle}{1+\langle n \rangle} \right\}^n \\ &= \left\{ \frac{\langle n \rangle}{1+\langle n \rangle} \right\}^2 \end{aligned} \quad (3-35)$$

となる。ここで $\langle n \rangle$ は $\Delta\tau$ の時間での平均パルス数である。この損失が1%以下である条件

$$\langle n \rangle < 0.11 \text{ または } \lambda < \frac{0.11}{\Delta\tau} \quad (3-36)$$

となる。 $\lambda$ は入力パルスの平均周波数である。通常の測定では $\Delta T$ は数十 $\mu\text{sec}$ 以下であり、 $\lambda$ は数千の値である。従って通常の実験条件では満足されると思われる。また、入力パルスをすべて Bose - Einstein 分布に従うとしたが、暗電流パルスなどポアソン分布に従うパルスが存在し、実際の測定では上式の制限を多少緩和してもよい。

## (2) スペクトル幅の測定精度

本装置で8個の遅延時間で同時計数値が同時に測定され、さらに random 成分も同時に測定可能である。従って測定時間が大幅に短縮されるとともに、ドリフト(例えばレーザー光源のドリフト)があってもその影響が無視され、スペクトル幅を高精度で求めることが可能である。このことはたとえば3-4-2節で示したレーリー散乱光の実測例で、10分の測定時間でスペクトル幅が1.5%の実験誤差内で決定され、しかも理論値と十分良い一致が得られたことで示される。また特にこの実験誤差を小さくして、スペクトル幅をさらに高精度に測定を行うにはメモリーの容量を増大すれば良く、本質的問題ではないのでここでは取り扱わない。

### 3-4-4 単分散粒子による散乱光測定

遅延同時計数装置をシフトレジスターで構成することにより、短時間に高精度でスペクトル幅が求まる。この点を利用して、水中に分散したポリスチレン粒子によるレーリー散乱光のスペクトル幅を高精度に求めることを試みる。光学系は図1-2に示してある配置をとり、散乱セルとしてセミオクタゴナルセルを使用する。3種類のポリスチレン粒子についてそれぞれ測定し、bunching 成分をセミログ表示した結果を図3-19に示す。

実験値は直線にフィットしている。このことは入射光が実験誤差内でローレンツ型スペクトルであることを示す。入射光が単一ローレンツ型

スペクトルであるとして、実験値をカーブフィットし、その最小自乗誤差は最大で1.5%以内であり、極めて高精度に測定される。このとき得られるスペクトル幅 $\Gamma_0$ を最小自乗誤差によって生ずるスペクトル幅の誤差とともに表3-1に示す。また同一実験条件での理論より求められるスペクトル幅 $\Gamma_t$ は次のようにして求められた。散乱体粒子が完全球形であり、水中でBrown運動しているとする。このとき Einstein - Stokes の関係が適用でき、(1-5)式からスペクトル

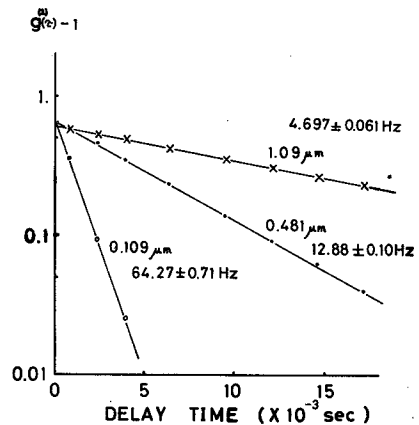


図3-19 レーリー散乱光の bunching 成分



表 3-1 粒子径とレーリー散乱光スペクトル幅との関係

Sample (dia.)	Obtained Spectral Linewidth $\Gamma_0$ ( $H_z$ )	Mean Square Error of Curve Fitting	Deviation of Theoretical Spectral Linewidth $\frac{\Gamma_0 - \Gamma_t}{\Gamma_t}$ (%)
0.109 $\mu m$	64.27 $\pm$ 0.71	0.0058	-1.07
0.481 $\mu m$	12.882 $\pm$ 0.098	0.0195	10.79
1.09 $\mu m$	4.697 $\pm$ 0.061	0.0121	26.13

ル幅が得られる。またここで使用したポリステレン粒子は第1章で用いた粒子と同様、Dow Chem. 社製のものである。その大きさは一様であり粒子の直径の標準偏差は2.5%以内である。従って Einstein - Stokes の関係から求めた  $\Gamma_t$  には2.5%程度の誤差が生ずる可能性がある。これらの実験誤差および理論値の誤差を含めても表3-1から粒子の大きさが大きくなるにつれて散乱光のスペクトルは鋭くなり、しかもそのスペクトル幅は理論値  $\Gamma_t$  よりも小さくなっていくことが観測される。 $\Gamma_0$  が  $\Gamma_t$  よりもずれる点に関してその原因の一つとして、(1-2-3)節および(1-3-4)節で得られた結果とを合せて考察すると、粒子の帯電量が影響しているものと思われる。しかしこの点については今後検討する必要がある。

さらに高精度に bunching 成分が測定されることにより、(3-7)式における  $f$  値が評価される。遅延時間がゼロであると、規格化された2次の自己相関々数は

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = f \quad (3-37)$$

となる。図3-19より求められる  $f$  の値は約0.6である。この結果を用いると使用した光学系のコヒーレンス因子  $\sigma_M$  は約0.8である。この結果は Jakeman 等<sup>48)</sup>によって導出された方法を用いて計算すると0.94の値が得られ、かなりずれている。しかし、彼らの計算法では入射光が完全に直線偏光であるという仮定、光学系のピンホールが完全円形であるという仮定を用いており、試作した光学系に対して  $\sigma_M$  を厳密に解くことが困難である。しかし、2-4節でゆらぎ量からスペクトル幅を求める方法では  $f$  の値が必要であり、本節での遅延同時計数法から実測される値を使用すれば十分であり、特に  $\sigma_M$  を求める必要はない。また遅延同時計数法でスペクトル幅を求めるには図3-19における傾きから求められ、 $\sigma_M$  の値を知る必要がない。

3-4-5 二分散粒子による散乱光測定<sup>126)</sup>

前節で単一ローレンツスペクトルの散乱光を高精度で測定されることが示された。本節では複雑なスペクトルをもつ入射光の測定を行う。遅延同時計数法では3-2節で示されたように任意のスペクトル形状を持つ散乱光については解析が困難である。従って2つの異なったスペクトル幅をもつローレンツスペクトルの合成された入射光の測定に限定する。このため、直径0.109 μmおよび1.09 μmポリエチレン粒子を混合し、水で希釈された試料からの散乱光を観測する。

光学系は前節と同じ配置をとり、0.109 μm粒子および1.09 μm粒子の濃度比を変え、測定された結果を図3-20に示す。(A)および(B)は1.09 μm粒子および0.109 μm粒子による単分散試料からの bunching 成分を示す。混合散乱体

試料からの bunching 成分はいずれも(A), (B)の間に存在し、単分散粒子による結果とは異なり、曲線となって表われる。実線は次のようにして求められる理論曲線を最小自乗法でカーブフィットした結果を示す。スペクトル幅  $\Gamma_1$  および  $\Gamma_2$  のローレンツスペクトルがその中心周波数を一致して合成されるとき、規格化された2次相関々数は(3-7)式から

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + f(N_1 e^{-\Gamma_1 \tau} + N_2 e^{-\Gamma_2 \tau})^2$$

$$= 1 + f(N_1^2 e^{-2\Gamma_1 \tau} + 2N_1 N_2 e^{-(\Gamma_1 + \Gamma_2)\tau} + N_2^2 e^{-2\Gamma_2 \tau}) \quad (3-50)$$

となる。<sup>127)</sup> 但し、 $N_1 + N_2 = 1$ とする。 $N_i$ はそれぞれの粒子によるスペクトル強度に対応する。さらに $\Gamma_1, \Gamma_2$ の値は前節で得られた結果を用いる。ここで得られる曲線を実測値にカーブフィットすると $f$ および $N_1, N_2$ が求まる。この比 $N_1/N_2$ と試料の混合濃度比 $\rho_1/\rho_2$ との関係を図3-21に示す。

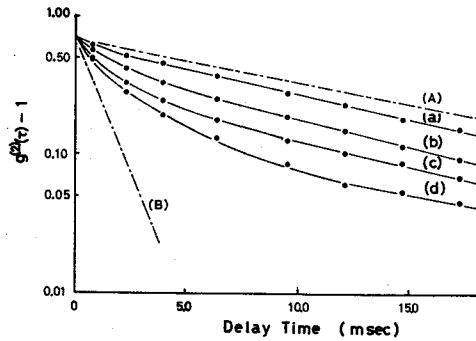


図3-20 二分散粒子によるレーリー散乱光の bunching 成分

- (a) : 0.109 μm, 0.001%; 1.09 μm, 0.001%
- (b) : 0.109 μm, 0.005%; 1.09 μm, 0.001%
- (c) : 0.109 μm, 0.01%; 1.09 μm, 0.001%
- (d) : 0.109 μm, 0.02%; 1.09 μm, 0.001%
- (A) : 1.09 μm, 0.001%
- (B) : 0.109 μm, 0.005%

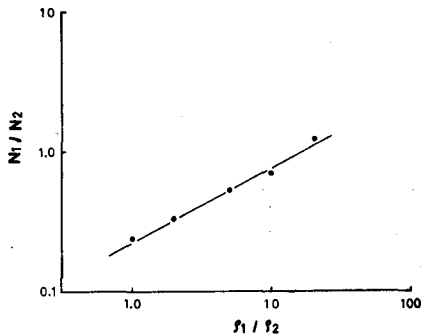


図 3-21 ポリスチレン粒子の混合比に対する散乱光強度比

テックス粒子を使用してきた。

本節では生体高分子または粒子の大きさが一様でない分布を持った散乱体試料からのレーリー散乱光を測定し、試作装置の応用を検討する。

#### (1) 生体高分子からの散乱光

生体高分子の諸性質を調べるとき特に問題となる点は試料を長時間放置すると変質すること、さらに溶液中に分散した状態で測定されなければ真の性質が求まらないことなどが上げられる。通常生体高分子の大きさまたはその分布を測定する方法として超速心分離器又は第1章で述べた電気泳動法などがある。しかしいずれも測定に長時間を要すること、試料に薬品を添加することにより変質する可能性がある。これに対し、レーリー散乱光スペクトルから試料の情報を得ることができれば非接触、非破壊測定が可能であり、しかもレーリー散乱光のスペクトルには散乱体の動的性質として拡散定数が求まり、もし散乱体が球形ならば(1-5)式より散乱体の大きさが求まる。また試作した遅延同時計数装置は各遅延時間に対して同時測光が可能であることから短時間に遅延同時計数値を測定でき、しかも暗電流パルスの影響を除去することが可能であることからスペクトル幅を極めて高精度に測定可能である。

この観点からリゾチン、牛血清中のアル

但し、サフィックス1, 2はそれぞれ $0.109 \mu\text{m}$ 粒子、 $1.09 \mu\text{m}$ 粒子に対応するものとする。本装置で遅延同時計数値が高精度に求まることにより、 $N_1/N_2$ から $\rho_1/\rho_2$ を求めることが可能となった。すなわち各粒子の散乱断面積およびスペクトル幅が前もって知られておれば、混合粒子の濃度が決定される。

#### 3-4-6 種々の散乱体試料からの散乱光

スペクトル幅測定装置の開発を行い、その性能を検討するため、標準散乱体試料として粒子の大きさが極めて一様なしかも球形のポリスチレンラ

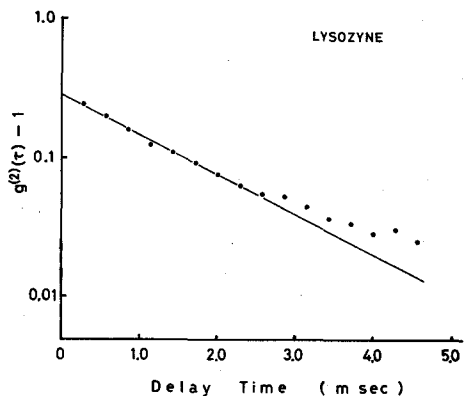


図 3-22(a) 生体高分子からのレーリー散乱光

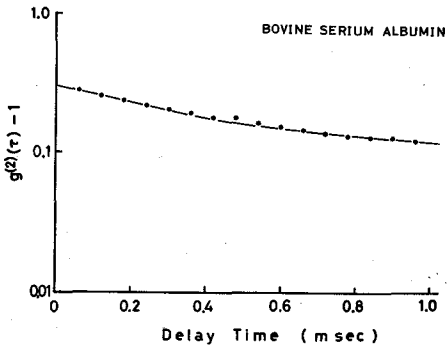


図 3-2 2(b)

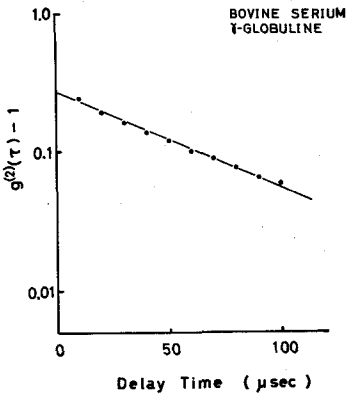


図 3-2 2(c)

ブミン、 $\gamma$ -グロブリンからのレーリー散乱光を遅延同時計数装置<sup>を</sup>用いて測定を行った。

使用した光学系は図 1-2 に示してある。測定された bunching 成分を図 3-2 2(a), (b), (c) に示す。また測定条件および得られた結果を表 3-2 に示す。リゾチン、グロブリンについて bunching 成分のセミログプロットは直線に近似される。またそのスペクトル幅は約 10% の誤差で測定される。このことより散乱光スペクトルがほぼ単一のローレンツスペクトルであることが確認され、散乱体がほぼ同一の大きさを持つことが推定される。さらにスペクトル幅から (1-15) 式を用いて散乱体試料の拡散定数がそれぞれについて  $3 \times 10^{-7}$ ,  $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  と求まる。また溶媒の粘性係数が正確に決定できれば試料が等価的に球形とした場合の粒子径が決定される。

特に溶媒の粘性係数をほぼ水のそれに等しいとすると粒子径はいずれも  $200 \text{ \AA}$  以下である。本測定方法はこのように溶液中での微粒子の大きさを測定することが可能であり、有望な一手段となろう。

アルブミンに関しては図 3-2 2(b) に示したように 0.3 msec 以下と 0.6 msec 以上の遅延時間で傾きが異なっている。これは (3-38) 式および図 3-2 0 と比較すれば分かるようにスペクトルが単一でないことを示し、粒子の大きさが 2 種類またはそれ以上の種類に分布していることを示す。生体高分子は時間的に極めて不安定であり、凝集の結果粒子径に分布が生じたと考え、測定時間の短縮が行えればこのアルブミンに対しても、リゾチン、グロブリンと同様の測定が可能となろう。本研究では励起光として 3 mW の He-Ne レーザーを使用しており、出力パワーを増加することにより S/N の低下なしに測定時間の短縮は簡単に実現可能となろう。さらに注目すべき点はこれらの測定がいずれも暗電流および光電流パルス数が同程度であるにもかかわらず十分な S/N で測定されており、この種の研究では十分利用されるものと思われる。

表 3-2 測定条件および測定結果

sample	measuring time (sec)	total mean frequency $(\lambda_L + \lambda_D)$ (Hz)	mean frequency of dark pulses $\lambda_D$ (Hz)	scattering angle $\theta$	obtained spectral line width $\Gamma$ (rad/sec)
Lysozyme	7500	1099	311	45°	3100
Bovine Serum Albumine	1800	1617	371	45°	—
Bovine Serum $\gamma$ -globuline	5400	1101	500	135°	8050

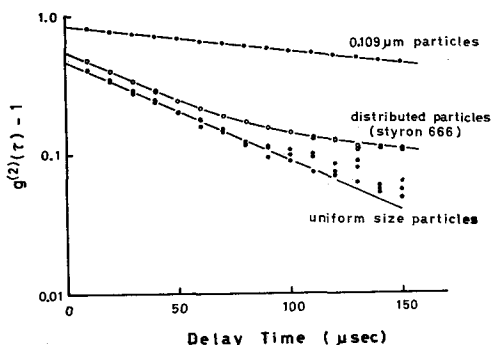


図 3-23 分子量分布があるポリスチレン粒子からのレーリ-散乱光

ことが望まれる。このため重合途上の分布を持っているポリスチレン粒子(市販のStyron666)および十分重合が行われたポリスチレン粒子(Pressure Chem.社製)の測定を行った。これらのポリスチレン粒子をシクロヘキサンに分散させ、温度をほぼ50°Cにしたときの測定結果を図3-23に示す。水中に分散した0.109 $\mu$ mポリスチレン粒子(Dow Chem.社製)を完全に一樣な粒子として比較のため並記してある。Styron 666は平均分子量 $2.4 \times 10^5$ であり、分子量分布はゲルパーミッションクロマトグラフィ(GPC)で測定した結果によるとその半値幅が $7 \times 10^4 \sim 6 \times 10^5$ にわたって広く分布している。これに対してPressure Chem社製のポリスチレンの分子量は $4.98 \times 10^5$ であり、十分重合された試料でありほぼ分子量は一定とされている。図3-23に示されたように、ほぼ分子量が一定であればスペクトルはほぼローレンツス

(2) 分子量が分布する散乱体からの散乱光

高分子の合成は単分子分子を幾段も重合過程を経て行われる。しかしながら重合過程で十分重合させ、一樣な大きさまで重合を行なわせることが必要である。ここでもし粒子の大きさに分布が存在する状態で次の重合過程に送られると、精製された高分子に不均一がおこり品質が低下する。従って短時間にリアルタイムに粒子の大きさの均一性を測定する

ベクトルを示している。逆に分子量分布があるポリスチレン粒子による散乱光は図 3-20 と同様に単一のローレンツスペクトルを示さない。このことにより遅延同時計数値のセミセグプロットが直線からのずれとして重合度を検定することが可能となろう。特に測定時間を 1800 sec として測定したが短縮にはレーザー光の強度を増大することにより簡単に可能となろう。

### 3-5 結 言

レーリー散乱光のスペクトル幅を測定する方法として光子の統計的性質を利用した遅延同時計数装置の試作を行い、特に問題となる遅延方法について検討し、さらに応用に対する可能性への検討を行った。その結果を以下まとめる。

カウンターを用いた遅延同時計数装置について

- (1) 遅延線を multi-channel 化することにより dead time による計数損失を著しく減少させることが可能となった。
- (2) channel 数を増大するにつれて dead time による計数損失は減少するが約 10 channel 以上にしても著しい減少はみられない。
- (3) デジタル的に遅延時間を設定でき、multi channel 化を行っても十分高精度に遅延時間を設定できる。
- (4) 遅延時間を伸ばすこと、channel 数を増加させることが簡単に行うことができ、しかも精度は保証される。

ソフトレジスターを用いた遅延同時計数装置について

- (1) MOS LSI 素子を用いることにより、10  $\mu$ sec の dead time で 20 msec までパルスを遅延させることができた。
- (2) random 成分を入力パルスの平均周波数から決定することが可能となり、高精度に決定することができた。
- (3) 遅延同時計数値および random 成分を同時測定することが可能となり、短時間に十分な S/N でスペクトル幅を測定することが可能となった。
- (4) 大きさが一様な完全球ポリスチレン粒子による散乱光は実験誤差内でローレンツスペクトルを示すことが確認された。しかも粒子の大きが増すにつれてそのスペクトル幅は Einstein-stokes の法則より決定される値より小さくなる。
- (5) 二分散系ポリスチレン粒子からの散乱光を測定することにより、それぞれの分散系からのスペクトル幅が知られているならばそれぞれの分散系の散乱光強度比を求めることができる。このことにより分散系内の成分の濃度比を求めることが可能となった。
- (6) 生体高分子からのレーリー散乱光が短時間に測定されることから、生体高分子の拡散定数

が正確に求まった。

- (7) 分子量に分布がある散乱光は単一ローレンツスペクトルを示さないことが求まり、そのスペクトルのずれから逆に分子量分布を検証できる可能性が求まった。

## 謝

## 辞

本論文は大阪大学工学部応用物理学教室吉永研究室で行った研究結果をまとめたものである。終始、御指導を賜った吉永弘教授、並びに研究の指針の提示および細部にわたり貴重な御教示を頂いた同工学部鈴木範人助教授に心から感謝の意を表明致します。また本研究の全般にわたり多大な御援助と助言をいただいた同工学部大学院生吉川淳氏、研究の各段階において実験上多大の御協力戴いた元本学大学院生諏訪恭一氏、塩田和生氏、大久保邦彦氏、和田映一氏に心から感謝致します。

なお、ポリスチレン粒子の性質に関しては上野山晴三博士、電気泳動法の詳しい方法論に関しては京都府立医科大学福井巖教授、帯電粒子の運動論に関しては京都大学化学研究所稲垣博教授、東京教育大学光学研究所蓮精教授、東京大学和田昭充教授、ポリスチレン粒子の電気泳動に関しては京都大学中垣正幸教授、生体高分子の性質に関しては京都大学吉永侃夫氏、分子量に分布がある高分子の性質に関しては東洋曹達工業株式会社橋本勉室長から貴重な助言をいただき感謝致します。



## 参 考 文 献

- 1) A. T. Forrester, R. A. Gudmundsen, and P. O. Johnson: *Phys. Rev.* 99(1955) 1691.
- 2) H. Z. Cummins, N. Knable, and Y. Yeh: *Phys. Rev. Letters* 12(1964)150.
- 3) N. C. Ford, and G. B. Benedek: *Phys. Rev. Letters* 15(1965)649.
- 4) S. S. Alpert, Y. Yeh, and E. Lipworth: *Phys. Rev. Letters* 14(1965)486.
- 5) R. D. Mountain: *Rev. Mod. Phys.* 38(1966)205.
- 6) J. B. Lastovka, and G. B. Benedek: *Physics of Quantum Electronics*, ed. P. L. Kelley, B. Lax, and P. E. Tannerwald (McGraw-Hill Book Company, New York, 1966)P. 231.
- 7) H. L. Swinney, and H. Z. Cummins: *Phys. Rev.* 171(1968)152.
- 8) A. T. Forrester: *J. Opt. Soc. Amer.* 57(1961)253.
- 9) A. E. Siegman: *Proc. IEEE* 54(1966)1350.
- 10) C. W. Helstrom: *J. Opt. Soc. Amer.* 57(1967)353.
- 11) D. L. Fried: *Proc. IEEE* 55(1967)57.
- 12) J. N. Lahti: *Appl. Opt.* 8(1969)1815.
- 13) J. N. Lahti, and C. M. Nagel: *Appl. Opt.* 9(1970)115.
- 14) C. M. Nagel: *Appl. Opt.* 10(1971)1937.
- 15) L. I. Komarov, and I. Z. Fisher: *Soviet Phys. JETP* 16(1963)1358.
- 16) R. Pecora: *J. Chem. Phys.* 40(1964)1604.
- 17) R. Pecora: *J. Chem. Phys.* 43(1965)1562.
- 18) R. D. Mountain: *Rev. Mod. Phys.* 38(1966)38.
- 19) H. Z. Cummins, F. D. Carlson, T. J. Herbert, and G. Woods: *J. Biophys.* 9(1969)518.
- 20) H. Z. Cummins, and H. L. Swinney: *J. Chem. Phys.* 45(1966)4438.
- 21) M. Dubois, and P. Berge: *Phys. Rev. Letters* 26(1971)121.
- 22) C. C. Gravatt: *Appl. Spectroscopy* 25(1971)509.
- 23) N. C. Ford: *Chemica Scripta.* 2(1972)193.
- 24) A. Wada, K. Soda, T. Tanaka, and N. Suda: *Rev. Sci. Instrum.* 41(1970)845.
- 25) C. M. Penney: *Appl. Phys. Letters* 16(1970)167.
- 26) L. Lading: *Appl. Opt.* 10(1971)1943.

- 27) L. E. Drain: *J. Phys.* 5(1972)37.
- 28) R. J. Goldstein, and W. F. Hagen: *Phys. Fluids* 10(1967)1349.
- 29) R. J. Bourke, J. Butterworth, L. E. Drain, P. A. Egelstaff, P. Hutchinson, B. Moss, P. Schofield, A. J. Hughes, J. O' Shaughnessey, E. R. Pike, E. Jakemann, and D. A. Jackson: *Phys. Letters* 28A(1969)692.
- 30) E. R. Pike, D. A. Jackson, P. J. Bourke, and D. I. Page: *J. Sci. Instrum.* (J. Phys. E)Ser. 2, 1(1968)727.
- 31) M. Bertolotti, B. Crosignani, P. Diporto, and D. Stette: *J. Phys. A*(Gen. Phys.)Ser. 2, 2(1969)126.
- 32) R. J. Bourke, J. Butterworth, L. E. Drain, P. A. Egelstaff, P. Hutchinson, B. Moss, P. Schofield, A. J. Hughes, J. O' Shaughnessey, E. R. Pike, E. Jakemann, and D. A. Jackson: *J. Phys. A: Gen. Phys.* 3(1970)216.
- 33) R. J. Adrian, and R. J. Goldstein: *J. Sci. Instrum.* (J. Phys. E)4(1971)505.
- 34) 森五彦, 小林茂三郎: 沔紙電気泳動法の実際(南江堂, 1960).
- 35) 木曾義之: ゾーン電気泳動法(南江堂, 1972).
- 36) 渡辺昌, 北原文雄編: 界面電気現象(共立出版, 1972).
- 37) B. Jirgensons, and M. E. Stramanis(玉虫文一 監訳): コロイド化学(培風館, 1967).
- 38) A. Scheludko(渡辺昌訳): コロイド化学(共立出版, 1968).
- 39) B. Chu(飯島俊郎, 上平恒共訳): デイバイ分子間力(培風館, 1969).
- 40) R. Nossal, S. H. Chen, and C. C. Lai: *Opt. Commun.* 4(1971)35.
- 41) B. R. Ware, and W. H. Flygare: *Chem. Phys. Letters* 12(1971)81.
- 42) E. E. Uzgiris: *Opt. Commun.* 6(1972)55.
- 43) L. Van Hove: *Phys. Rev.* 95(1954)249.
- 44) Y. Yeh, and R. N. Keeler: *J. Chem. Phys.* 51(1969)1120.
- 45) H. Z. Cummins, and H. L. Swinney: *Progress in Optics*(North-Holland, Amsterdam, 1970)Vol. 8, P. 133.
- 46) L. Mandel, and E. Wolf: *Rev. Mod. Phys.* 37(1965)231.
- 47) 久保田広, 朝倉利光: 日本物理学会誌 19(1964)348.
- 48) E. Jakeman, C. J. Oliver, and E. R. Pike: *J. Phys. A, Gen. Phys.*, 3(1970)145.
- 49) T. Yoshimura, A. Kikkawa, and N. Suzuki:

- Japan. J. appl. Phys. 11(1972)1797.
- 50) S. B. Dubin, J. H. Lunacek, and G. B. Benedek: Proc. Natn. Acad. Sci. U. S. A. 57(1967)1164.
- 51) 和田三樹, 戸田盛和: 応用物理 42(1973)1160.
- 52) 吉村, 吉川, 諏訪, 鈴木: 第9回応用スペクトロメトリ-東京討論会講演要旨集(1973).
- 53) 吉村, 吉川, 鈴木: 第21回レオロジー討論会講演要旨集(1973).
- 54) D. C. Henry: Proc. Roy. Soc. London A133(1931)106.
- 55) F. Booth: Proc. Roy. Soc. London A 203(1950)514.
- 56) H. J. Van Den Hul: J. Colloid and Interface Sci. 28(1968)336.
- 57) B. H. Zimm, R. S. Stein, and P. Doty: Light Scattering from Dilute Polymer Solutions, ed. D. Mc Intyre and F. Gornick (Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1964)P. 37.
- 58) B. A. Matthews, and C. T. Rhodes: J. Colloid and Interface Sci. 32(1970)332.
- 59) F. T. Arrechi, E. Gatti, and A. Sona: Phys. Letters 20(1966)27.
- 60) H. C. Kelly: Appl. Phys. Letters 17(1970)453.
- 61) C. Y. She: Appl. Opt. 12(1973)2415.
- 62) R. H. Ottewill, and J. N. Shaw: J. Colloid and Interface Sci. 26(1968)110.
- 63) J. Stone - Masui, and A. Watillon: J. Colloid and Interface Sci. 28(1968)187.
- 64) F. S. Chan, and D. A. I. Goring: J. Colloid and Interface Sci. 22(1966)371.
- 65) 鈴木, 吉村: 応用物理 39(1970)256.
- 66) F. T. Arrechi: Phys. Rev. Letters 15(1965)912.
- 67) F. T. Arrechi, A. Berne, A. Sona, and P. Burlamacchi: IEEE J. Quantum Electronics QE-2(1966)341.
- 68) R. M. Sillitto: Phys. Letters 27A(1968)624.
- 69) F. T. Arrechi, and V. Degiorgio: Phys. Letters 27A(1968)429.
- 70) J. Perina: Czech. J. Phys. B17(1967)1086.
- 71) H. Morawitz: Phys. Rev. 139(1965)A1072.
- 72) J. R. Klauder, and E. C. G. Sudarshan: Fundamentals of Quantum Optics (W. A. Benjamin, Inc., Amsterdam, 1968).
- 73) R. J. Glauber: Quantum Optics, ed. R. J. Glauber (Academic Press, New York, 1969)P. 15.
- 74) E. R. Pike: Quantum Optics, ed. S. M. Kay, and A. Maitland

(Academic press, New York, 1970)P. 127.

- 75) J. Perina: Coherence of Light (Van Nostrand Reinhold Company, London, 1971).
- 76) E. Jakeman, C. J. Oliver, and E. R. Pike: J. Phys. A(Proc. Phys. Soc.)  
Ser. 2, 1(1968)406.
- 77) M. Gadsden: Appl. Opt. 4(1965)1446.
- 78) J. P. Rodman, and H. J. Smith: Appl. Opt. 2(1963)181.
- 79) E. H. Eberhardt: Appl. Opt. 6(1967)251.
- 80) C. J. Oliver, and E. R. Pike: Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)Ser. 2,  
1(1968)1459.
- 81) H. Mishina: Opt. Commun. 4(1972)434.
- 82) A. T. Young: Appl. Opt. 8(1969)2431.
- 83) J. Rolfe, and S. E. Moore: Appl. Opt. 9(1970)63.
- 84) A. T. Young: Appl. Opt. 10(1971)1681.
- 85) G. A. Morton: Appl. Opt. 7(1968)1.
- 86) R. R. Alfano, and N. Ockman: J. Opt. Soc. Amer. 58(1968)90.
- 87) R. Foord, R. Jones, C. J. Oliver, and E. R. Pike: Appl. Opt. 8(1969)1975.
- 88) F. Robben: Appl. Opt. 10(1971)776.
- 89) P. B. Coates: J. Phys. D: Appl. Phys. 5(1972)915.
- 90) 吉村, 吉川, 鈴木: 分光研究 21(1972)241.
- 91) 吉村, 吉川, 鈴木: 分光研究 22(1973)242.
- 92) F. T. Arecchi, E. Gatti, and A. Sona: Rev. Sci. Instrum. 37(1966)942.
- 93) 小林, 稻場: 応用物理 36(1967)747.
- 94) J. K. Nakamura, and S. E. Schwartz: Appl. Opt. 7(1968)1073.
- 95) R. J. Glauber: Phys. Rev. 131(1963)2766.
- 96) E. Jakeman, and E. R. Pike: J. Phys. A(Proc. Phys. Soc.)Ser. 2, 1(1968)  
128.
- 97) 林: 分光研究 22(1973)233.
- 98) R. E. Simson, A. H. Sommer, J. J. Tietjen, and B. F. Wittia: Appl. Phys.  
Letters 13(1968)355.
- 99) R. Tones, C. J. Oliver, and E. R. Pike: Appl. Opt. 10(1971)1673.
- 100) 清水, 稻場: 分光研究 22(1973)195.
- 101) G. A. Morton, H. M. Smith, and H. R. Krall: Appl. Phys. Letters 13(1968)356.

- 102) E. Jakeman, and E. R. Pike : *J. Phys. A(Proc. Phys. Soc. )Ser. 2*,  
1(1968)690.
- 103) R. J. Glauber : *Phys. Rev.* 130(1963)2529.
- 104) P. N. Pusey, and W. I. Goldberg : *Appl. Phys. Letters* 13(1968)321.
- 105) C. S. Bak, W. I. Goldberg, P. N. Pusey : *Phys. Rev. Letters* 25(1970)1420.
- 106) P. N. Pusey, and W. I. Goldberg : *Phys. Rev.* A3(1971)766.
- 107) L. Mandel : *Phys. Rev.* 181(1969)75.
- 108) B. L. Morgan, and L. Mandel : *Phys. Rev. Letters* 16(1966)1012.
- 109) K. Ohbayashi, and S. Kagoshima : *Japan. J. appl. Phys.* 11(1972)808.
- 110) A. De Volpi, G. Caya, C. Rush, and S. Rudnick : *Rev. Sci. Instrum.* 42(1971)  
684.
- 111) E. Jakeman, and E. R. Pike : *J. Phys. A(Gen. Phys. )Ser. 2*, 2(1969)411.
- 112) E. Jakeman : *J. Phys. A:Gen. Phys.* 3(1970)201.
- 113) R. Foord, E. Jakeman, C. J. Oliver, and E. R. Pike : *Nature* 227(1970)242.
- 114) C. J. Oliver : *Coherence and Quantum Optics*, ed. L. Mandel, and E. Wolf  
(Plenum Press, New York, 1973)P. 395.
- 115) K. Ohbayashi, and T. Igarashi : *Japan. J. appl. Phys.* 12(1973)1606.
- 116) D. B. Scarf : *Phys. Rev.* 175(1968)1661.
- 117) J. A. Armstrong, and A. W. Smith : *Phys. Rev.* 140(1965)A 155.
- 118) C. L. Mehta : *Progress in Optics*, ed. E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1970)  
Vol. 8, P. 373.
- 119) 鈴木, 吉村, 吉川 : *光学* 1(1972)270.
- 120) A. Kikkawa, T. Yoshimura, and N. Suzuki : *Japan. J. appl. Phys.* 12(1973)586.
- 121) R. D. Evans : *The Atomic Nucleus* (Mc Graw-Hill, New York, 1955)Chap. 28.
- 122) I. De Lotto, P. F. Manfredi, and P. Principi : *Energir Nucleare* 11(1964)599.
- 123) I. De Lotto, P. F. Manfredi, and P. Principi : *Energir Nucleare* 11(1964)557.
- 124) K. G. Porges, and S. J. Rudnick : *Rev. Sci. Instrum.* 40(1969)1.
- 125) T. Yoshimura, A. Kikkawa, and N. Suzuki : *Japan. J. appl. Phys.* 13(1974)706.
- 126) T. Yoshimura, A. Kikkawa, and N. Suzuki : *Japan. J. appl. Phys.* 13(1974)1381.
- 127) C. B. Barger : *Appl. Phys. Letters* 23(1973)379.