

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	https://hdl.handle.net/11094/2216
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

# 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

論文目録 大阪大学 前文目録 大阪大学 吉村武晃 主論文 光のゆらぎを用いたス100トル線の測定に関わる研究 (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卷 3号 昭和45年 3月 10日

1. Single Photoelectron Counting 法にあける 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卷 5号

### 昭和 47年 10月 25日

1. Spectroscopy of Light Scattered by Suspended Charged Particles

(分散した荷電粒チャ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4ャンネル化エルト 遅延同時計数分光器の不威時間による 計数損失)

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

- 1. 光電流からが暗電流パルスの税計分布とその応用 分光研究 22巻4号 昭和 48年 8月31日
- Determination of Random Component in Delayed Coincidence Spectroscopy (遅近同時計数分光法 へかりるランタム成分の決定) Japanese Journal of

Applied Physics 13巻4号 昭和49年4月5日

 A Delayed Coincidence Spectrometer and Spectral Line Profile of Scattered Lights (遅延同時計数介光器と散乱光のス1ッフトル線の形状) 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)

 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ての粒子による散乱光の スパックトル線の形状)

執筆中

Optics Communication

投搞予定

# 光のゆらぎを用いたスペクトル線の **測定**に関する研究

9 年 9月 昭和 4

吉 村 武

晃

	目	次	
緒 論			••••••• 1
第1章 光電流の	りゆらぎとスペクトル線の甩	状	
	光ビート分光 ―		
1-1 緒 1		•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	
1-2 光ビー	▶分光法 ······	•••••••••••••••	
1 — 2 — 1	光電流のゆらぎ	••••••	
1 - 2 - 2	単掃引型ビート分光器 …	•••••	
1 - 2 - 3	レーリー散乱光	······································	
1-3 多重掃引	型ビート分光器	•••••••	
1-3-1	装置の構成		13
1 - 3 - 2	S/N に対する検討 ・・・・・・		
1 - 3 - 3	電気泳動スペクトルの安定	圣化	20
1 - 3 - 4	単分散ポリスチレン粒子の	)電気泳動特性	
1 - 3 - 5	二分散粒子の電気泳動特性	£	
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…	
1-4 結	言		30
第2章 光電流パ	ルマのゆらず		32
2-1 <del>按</del>	· ハッウッと 一 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
2 · 福 2 2 米子の×	ロー		
	前のであらの出力パルスの波	· 夏日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日日	
2 3 元电J·	御守法慶の構成		
2 3 2	※ 電子道位等の性質		
2 - 3 - 3	「「コクリミネーター注」	- <i>PHA</i> 注との比較	
2	ショ ヘノット ホーシー 広し 首体管からの出力 パルヌのを		
2 7 几电丁4		uロ1 H リ 上上 J風	
2 - 4 - 1	1997年本は2014月20日		
2 - 4 - 3	光電流パルスの統計分布		
2 - 4 - 5	ル電肌ヘルヘジ統計分布		

;

2 —	·5 結	i ·	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
		一遅延	E同時	特計数分为	ť —						
3	·1 緒	<b>ب</b>	言			••••••			•••••		59
3 —	2 遅	延同時	計数	法				••••••		•••••	60
	3 — 2	<b>—1</b> ;	遅延	同時計数	値の性質	•••••	•••••••	•••••	•••••••	•••••	60
	3 — 2	<b>-2</b>	遅延	同時数值	の問題点	•••••	•••••		• • • • • • • • • • • • •		62
3 —	3 遅	延素子	とし	てカウン	ターを用い	へた遅延	同時計	数装置	•••••	•••••	64
	3 — 3	— 1 🛔	装 摺	置の 構	成	••••••	••••••	•••••	• • • • • • • • • • • •	•••••	65
	3 — 3	-2	計数	損失に対	する検討	•••	•••••	•••••	• • • • • • • • • • • • •	••••	68
	3 — 3	— 3 I	暗電	流パルス	の遅延同時	寺計数値	•••••	•••••	•••••	•••••	72
	3 — 3	-4	光電	流パルス	の遅延同時	寺計数値	•••••	•••••	•••••	•••••	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 信	星の 構	成	•••••	•••••••	••••••	••••••	•••••	76
	3 — 4	- 2	r a i	nd om成	分の決定・	•••••	•••••		••••••	•••••	77
	3 — 4	-3	装置	しの性	能	•••••	•••••	•••••	•••••	••••••	80
	3 — 4	<u> </u>	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 紀	L L	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シフトするラマン線およびブリルアン線があり、シフトしない とみなされていた中心線がある。これら散乱光のり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 ちシフトする散乱光を特にプリルアン線と称し中心線と区別するようになり、さらに近年シフトし ないとみなされていた中心線も微少なシ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シ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 マン線およびプ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。

このより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ベ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MH<sup>2</sup>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ベロー干渉計で行なわれている。

と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<sup>5</sup>~10<sup>7</sup>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 $H_2$ 程度であるととから、 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<sup>14</sup> $H_2$ であるとすると10<sup>11</sup>~10<sup>12</sup> 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 りにゆらいでおり、このゆらぎには*shoi 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包含し ている*excess noise*成分がある。ビート分立法ではこの*excess noise*成分をフーリ<sub>エ</sub>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ベルスとして検出し、*excess noise*をベルスの 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。

- 1 -

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。先ずビート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 ィジタル化し、周波数分析性能および制御機能の向上を行った。次にこのビート分光法は任意のス 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はらう。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積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<sup>V</sup>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ピート分光 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イジィタル化すると同時に制御機構 を完全ディジイタル化する。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糸を構成することにより、シ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 T i s e l i u s 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。

- 3 -

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、泳動後さまざまの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 光ピート分光法

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と、散乱光スペクトルは次のように表わさ れる。

 $I(\mathbf{K}, \Delta \omega) \propto \int \int J(\mathbf{r}, t) e^{i \mathbf{K} \mathbf{r} - i \Delta \omega t} d^{3} \mathbf{r} dt \qquad (1-1)$ ここで **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。  $J(\mathbf{r}, t)$  $dVan Hove^{45}$  によって定義され、次のように表わされる。

 $J(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \langle \sum_{ij} e_{xp} [-i\mathbf{K} \{\mathbf{r}_i(o) - \mathbf{r}_j(i)\} ] \rangle e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d^3 K (1-2)}$ 時刻 t = o, 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。

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

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

となる。散乱光スペクトルは入射光の角周波数からKV だけシフトする。

 
 ii) 粒子が溶媒分子から連続的に衝突をうけ、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(**r**, *t*)は拡散方程式を満足するから、

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

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

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

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

$$D = \frac{\ell T}{6 \pi \eta^a} \tag{1-5}$$

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 E(\*) 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<i>は、

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

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

$$C_{i}(\tau) = e < i > \delta(\tau) + \langle i \rangle^{2} (1 + | e^{(1)}(\tau)|^{2})$$
(1-7)  
となる。但し、散乱光の一次相関々数  $e^{(1)}(\tau)$ を

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

とし、二次相関関数  $g^{(2)}(\tau)$  が

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

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**Γ**とすると、光電流スペクトルは、

$$P(\omega) = \frac{e < i >}{\pi} + ^{2} \delta(\omega) + 2 ^{2} \frac{2\Gamma/\pi}{\omega^{2} + (2\Gamma)^{2}}$$
(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 の角周波数をの<sub>LO</sub>、その光電流をi<sub>LO</sub>とし、散乱光の光電流をisとするとき、光電流のパワ ースペクトルは

$$P(\omega) = \frac{e}{\pi} i_{\rm LO} + i_{\rm LO}^2 \delta(\omega) + 2 \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - 1\omega \, o - \omega_{\rm LO} \, 1)^2 + \Gamma^2} i_{\rm LO} < i_s > (1 - 1 \, 1)$$

となる。但し、ωο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

 $q^{(1)}(\mathbf{r}', t; \mathbf{r}' + \mathbf{r}, t + \tau) = q^{(1)}(\mathbf{r}) q^{(1)}(\tau)$  (1-12) と表わされる。<sup>46)</sup>, <sup>47)</sup>規格化された空間コヒーレンス関数 $q^{(1)}(\mathbf{r})$ 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>  $|q^{(1)}(\mathbf{r})|^2$ 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 $\sigma_{\rm M}$ 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 $\sigma_{\rm T}$ とすると、 (1-10)(1-11)式は

$$P(\omega) = \frac{e < i>}{\pi} + ^{2} \delta(\omega) + 2 ^{2} \sigma_{\rm M} \frac{2\Gamma/\pi}{\omega^{2} + (2\Gamma)^{2}}$$
(1-13)  
$$P(\omega) = \frac{e}{\pi} i_{\rm LO} + i_{\rm LO}^{2} \delta(\omega) + 2\sigma_{\rm T} \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - |\omega_{\rm O} - \omega_{\rm LO}|)^{2} + \Gamma^{2}} i_{\rm LO}$$
(1-14)

となる。これらのことにより、 $\sigma_{\rm M}$ , $\sigma_{\rm T}$ 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

- 6 --

波数解析領域を1KH2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220mm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200Apertureを通り、焦点距離31mmのレンズで第1ビ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ビンホールと第2ビンホールを通過した散乱光は検知器に入射する。こ れらのビ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ビンホールと第2ビンホールは約250mm離れており、ビート信号が大きくなる様ビンホール の大きさを選択する必要がある。最近の研究では、ビ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266µm および340µm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オクタゴ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 電気的  $\sim \tau r s 1 \sim j \pi c$  ある。本 研究で測定対象とする散乱光のスペ クトル幅は 100~200 H z程度であ るから、増幅器の帯域幅を5 $H z \sim$ 700H z とした。 特にD C 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900Hz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Γは散乱角に依存する。

-7-

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

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

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 µm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<sub>L</sub>と狭帯域増幅器の中心

周波数fc との差周数fL -fc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と 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 fc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 って観測される。このため散乱光はロー



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

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厂依存性を実測したものを図1-4に示す。実 線は室温20℃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るとし、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厂を用いて2厂+ <u>る</u>となる。 この点を補正してスペクトル幅厂をプ

-8 -

ロットしてある。このように散乱角45~90°近傍でスペクトル幅は100~300H2であり、 この範囲においてほぼ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。



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♥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♥Kであり散

参照光は散乱板で散乱され、レンズで散乱

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  $VK/DK^2$  が大きい方が良いから $K \rightarrow 0$ 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°とした。 ポリスチレン粒子 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。このためポリスチレ 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、

-9-

スペクトルのピーク位置がシフトして観測されるととから*S*ℳ 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 水中に分散したボリス チ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ベクトルの幅は(1-5)式により粒子 径および(1-15)式に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°とし、700Hz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 SM 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°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に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 μm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 $KH_2PO_4 \ge Na_2 HPO_4$ ・2 $H_2$ のの混合比を変えたものを多種類準備 した。緩衝液のpHをほぼ--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 mol/l 以下ではスペクト ル幅はほぼ一定であるが、濃度を 0.1mol/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PH 依存性を示さず小さいときにはPH 依存性が顕著となる。しかもPH 寺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(1 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

-10 -



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介

図1-8 スペクトル幅のPH依存性

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 の濃度がり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。 36)~39),51)

と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 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の分野で 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

-11 -

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とも単純な脱 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



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

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、粒子は非平衝状態に移るため、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。被測定系の時間的変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っ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り。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。とのり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。

52) 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ィジタル化する。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ィジィタル化するこ とにより、周波数の掃引および掃引時間をディジィ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ィジィタル発振器である。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ィジィタル量に変換され、制御しやすいコード に変換される。このディジィタル信号は*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ィッチを押すことによりいつでもデ ィジィタル表示される。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 ためにもうけたものである。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*sanning* パルスはディジィ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 ィジィタル素子で構成されており、1 MH & 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TCO8D<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気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) でディジィタル局部発振器の出力(短形波信号)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fc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3KHs(正確には3028Hs)とし、バンド幅16Hs程度の ものを試作した。中心周波数を3KHs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ィジィタル発振器を用いているため出力波形は短形波である。このため短形波 の高調波の影響が問題となる。

短形波をフーリェ展関すると

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

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3KHs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 に最とも大きく影響を与えるのは 局部発振器の周波数が3KHs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



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½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

-14-

り、6KHs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500Hsに中心を持つスペクトル幅100Hsのローレンツスペクトルに対して6 KHs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。試作したディジィ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、Muliplexer にゲート信号を送る。一方水晶発振器からの1MHs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Muliplexer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1MHs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3KHzから3.4KHsまで約20Hsずつ増加させ、これを繰り返す。局部発振器が 同一周波数を発振持続している時間は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。その上ディジ ィ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 ディ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
<b>3030</b> .0	2	1
<b>3049.</b> 0	19	2
3067.4	39	3
3086.4	58	4
3105.6	77	5
<b>3 1 2 5</b> . 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
3 3 5 3. 3	305	16
3355.7	327	17
3378.3	350	18
3401.4	373	19
3425.0	397	2 0

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、その値をディ ジィタル量に変換する。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 s c a n n i n g パルスによ って制御されたタイミング回路 ー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

-16-



Decording)より終了信号が 出る。この信号はタイミング回路 ー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 を待ちりける。一方ディジィタル 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 ラレルー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 E O D 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

図1-15 A/D変換部のタイミングチャート

と同時に、200KHzの発振器を駆動させ、記憶された値だけのバ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 s c ann ing バ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ィジィタル変換される。このため、周波数分析部と A/D 変換 部とは、 s c ann ing バルスによって完全に同期がとられている。

||) 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、20 channel 8 bit 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sca-nning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を通っ



図1-16 メモリー部の構成

-17 -



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

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個のパルスがでるようになっている。このパルスは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と、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 回路一1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* バ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 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_4, \lambda_8, \lambda_6$  に設定できる。 なお1回の掃引に要する 測定時間は*scanning* バルスの周期を変えることにより簡単に変えることができ、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*<sub>1</sub>(*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*<sub>1</sub>(*u*)とする。狭帯域フィルターとし

-18-

ては中心周波数 $fc = \frac{\omega c}{2\pi} が約3KHz$ であり、バンド幅るは16Hz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。



(1 - 16)

図1-18 周波数分析器の主要部の構成

$$Y_{\rm N}(\omega) = \frac{\frac{1}{20}}{i(\omega - \omega c) + \frac{1}{20}}$$

このとき狭帯域増幅器の出力パワースペクトルP2(ω)は入力信号のパワースペクトルP1(ω)を用いて

$$P_{2}(\omega) = \frac{(\frac{1}{2}\delta)^{2}}{(\omega - \omega_{c})^{2} + (\frac{1}{2}\delta)^{2}} P_{1}(\omega_{c}) \qquad (1 - 17)$$

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

$$P_{3}(\omega) = \langle |i_{2}(t)|^{2} \rangle^{2} \left[ \delta(\omega) + \frac{\delta/\pi}{\delta^{2} + \omega^{2}} \right] \qquad (1 - 18)$$

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。

$$Y_{I}(\omega) = \sin\left(\frac{T\omega}{2}\right) / \frac{T\omega}{2} \qquad (1-19)$$

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

$$\langle i_4(t)^2 \rangle = \langle |t_2(t)|^2 \rangle^2 + \langle |i_2(t)|^2 \rangle^2 \Big[ 2 \frac{e^{-\delta T} - 1}{T^2 \delta^2} + \frac{2}{\delta T} \Big] (1 - 20)$$

となる。積分器からの出力電流の平均二乗偏差<⊿i₄(オ)²>は(1-20)式より

 $< \Delta i_{4}(t)^{2} > = < \{ i_{4}(t) - < i_{4}(t) > \}^{2} > = < i_{4}(t) >^{2} \left\{ \frac{2}{\delta T} - \frac{2(1 - e^{-\delta T})}{\delta^{2} T^{2}} \right\}$  (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

$$\frac{S}{N} = \frac{P s (\omega)}{P s (\omega) + P_{SN}(\omega)} \left[ \frac{2}{\delta NT} - \frac{2 (1 - e^{-\delta NT})}{(\delta NT)^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$
(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  $\delta \Rightarrow 100 rad/sec$ ,  $Tmin \Rightarrow 65 msec$  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

-19-

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 量をディジィ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≫mのとき



 $n = 2^{m}$ と近似されるから (S/N) out = (S/N)in 図1-19 掃引回数に対する S/N の評価 となり、カウントダウンによる S/N の低下はおこらない。

しかしカウントダウン数が大きいかまたは A/D 変換での量子化があらい場合、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,積分時間を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



図1-20 A/D変換に対する S/N 評価

きの 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(サンブリング時間)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 ブリング時間(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ィジィタル量への量子化 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て長時間試料が安定であることが望まれる。

-20-

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。

- 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。また局所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) 電場が一様となるよう、特に被測定位置で一様となるように、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



乱光スペクトルのピーク位置の周波数

図1-22 シフト周波数と印加電圧の交番 周波数との関係

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1H×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、1H×程度以上では移動速度が減少し、100H×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。0.2 Hz 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

-21-









す。図中の各点は2.6 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75V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かくなると思わ 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 しい検討を要する。印加電圧を100ド以上と し、交番周波数を10Hz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1-24に示す。いずれも粒子の直径が 0.481 μm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 ら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 H z 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 H z 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 目的では不適当である。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

-22-

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53)

分散系に電場を加えたとき分散粒子や分散媒が移動し、これにと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>

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

ηは媒質の粘性係数、ε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、 $\kappa a$ の値により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

$$\zeta^{2} = \frac{8 \pi n_{0} e^{2}}{\varepsilon \mathbf{k} T} \qquad (1 - 2 4)$$

と表わされる。<sup>36)~38)</sup>

一方帯電粒子が球形のとき、く電位と粒子のもつ全電荷量 Q との関係は

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

と近似される。従って電場Eでの移動速度の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ン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ンフト周波数は (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

-23-

濃度勾配がなく平衝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ととを図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**ぐ**およびf(に, 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なっていな い)等がある。従って移動度の絶対 値および電荷量の絶対置の議論を正 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 2 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2 は約10倍であることが求



まる。さらに表面電荷密度は 0.6~9 μC/cm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μC/cm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200V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× 10<sup>-3</sup>~5×10<sup>-2</sup>%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。 5×10<sup>-2</sup>%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× 10<sup>-3</sup>%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。



濃度依存性

-24-

1.09 $\mu$ m粒子については2×10<sup>-4</sup>~2×10<sup>-3</sup>%にわたって一定の泳動速度を示す。2×10 %以上の濃度においては速度が増大したり、あるいはビ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。2×10<sup>-4</sup>%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53)

電気泳動易動度が異なる2種類のボ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ベクトルの特性を検討する。(1-3-4)節で調べたように、0.109 $\mu$ m粒子の移動度が大きく1.09 $\mu$ 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 $\mu$ m/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 $\mu$ m粒子と1.09 $\mu$ 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 $\mu$ m粒子および0.109 $\mu$ 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% 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 0.00 5%から 0.000 5 %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200<sup>V</sup>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); 1.09µm粒子, 0.001%
- (b); 1.09μm粒子, 0.001%; 0.109μm 粒子, 0.001%

(c); 0.109µm粒子, 0.01%

-25-



(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くな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種類のボリ 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らき同一の速度を 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

ルのシフト周波数との関係を図1-30に示す。ここで1.09μm粒子濃度を0.001%に一定とし て、0.109μm粒子の濃度を変えることにより混合比を変えた。0.109μm粒子の濃度を増大する につれてシ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0.109μm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5×10<sup>-3</sup>% であった。しかし混合比によりシフト周波数が求まっているとすると10<sup>-4</sup>%の濃度まで検出可能

-26-

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、電気泳動スベクトルを測 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解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。



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 0.109µm, 0.481µm 粒子はそれぞれ移動速度が大きくなっ



図1ー31 電気泳動スペクトル

- A;0.109μm粒子,001% B;0.481μm粒子,0001%;0.109μm粒子, 0.005%
- C;0.481µm粒子,0.001%;0.109µm粒子,0.003%
- D;0.481μm粒子,0.001%;0.109μm粒子, 0.002%
- E; 0.481 $\mu$ m粒子, 0.001%

-27-

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、しかもそのシ 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(1-23)式および(1-25)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 $\mu$ mおよび 0.109 $\mu$ m粒子をそれぞれ 0.001%および 0.005%の濃度に混合させ、 **KC!**の電解質濃度を増加させたときの電気泳 動スベクトルを図1-32(分りやすくするた め各スペクトルのゼロレベルをシフトして示し てある)に示す。KC ! 濃度を10<sup>-5</sup> N とした とき、電解質を加えないときと同様スベクトル 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5×10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> 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2×10<sup>-4</sup> 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。

**KCl** 濃度が10<sup>-4</sup>Nのとき0.481 $\mu$ m 粒 子または0.109 $\mu$ m粒子の単分散系の電気泳動 スペクトルを図1-33に示す。 10<sup>-4</sup>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 のとして二つのビ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 $\mu$ m粒子と 1.09 $\mu$ m粒子との混合溶液の電気泳動 スペクトルを図1-34に示す。 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</sup>~64)</sup>が知られて おり、必ずしもビーク位置は正確に対



図1-32 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







-28-

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。 0.481µm粒子の濃度を 0.001%に一定に保ち 0.109µm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 0.481µm粒 子に対応するスペクトルビーク強度を規格化し て図示してある。 0.109µm粒子濃度を増すに つれビ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。 0.109µm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。

ことで再び電解質を添加し、電解質濃度を1.5× ×10<sup>-4</sup>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、ヘテロダイン光学系をとっている 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 ベクトルの分散媒濃度依存性



図1-35 0.481 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

-29-
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<del>す</del>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、着色度をデンシ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 0.1 cc以下でも十 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、Vagiris<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と 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

-30 -

9変化することが求まった。このことにより、荷電粒子のプラウン運動はEinstein-stokesの関係に従がわないことが求まった。

多重掃引型ビート分光器について

- 局部発振器をディジィタル化することにより、周波数分析器をディ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リ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うと,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 ( $P_M_{\bullet}$ )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バルスが分離されて検出され、そのバルスがそれぞれ入 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。従って光電流バ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。 Arrechi 等<sup>66</sup>)~69) はレーザーからの光を測定し、光電流バルスがポアッソン分布に従うこと 70)~75) を示した。しかし近年のコヒーレンス理論 によると一般の熱光源からの光は必らずしも ポアソン分布に従がわないことが指摘されている。むしろJakeman 等 はこの分布がポアッ 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バ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 77)~81) して、P.M.を冷却し、熱暗電流バルスの発生を防ぐ方法 およびダイノードより発生す 82)~64) る暗電パルスをディスクリミネーターを用いて除去する方法 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 85)~86) 用して暗電流バルス数を減少させることが考案される

他の一つは暗電流パルスの統計分布を正確に把握し,データー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ッソン分布に従がうということが一般的であるが,ポアッソン分布に従がわないという報告も多数ある。いずれにしても使用すする 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バルスの統計的性質を詳しく検討するため、先ず光電流バルス数に比べて暗電流バルス数を減少させる方法を検討し<sup>90)</sup>,次いで暗電流バルスの統計分布を 検討した上で、光電流バルスの統計分布について検討する<sup>91)</sup>。

- 32 -

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節では光電流バルスの統計分布を精度よく検出するために光電流バルス数に比べて暗電流バ 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 C ounting 装置 (S, S, P, C)  $(S^{2})^{92}$  を用いて検討する。従来P, M, O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,残余暗電流バルスおよ 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(カィ, hヶ)もりけ, hィ と hっとの間(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,出力バルスは波 高分布を持ち,さらに暗電流バ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バ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バ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*G lauber*<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rを座標 $\chi = \{t, r\}$ で代表させると $\chi$ における光電場 E( $\chi$ ) は一般に正,負の周波数部分に分けられ E( $\chi$ ) = E<sup>(+)</sup>( $\chi$ ) + E<sup>(-)</sup>( $\chi$ ) (2-1.)と表わされる。ことで各成分はモードkの振幅演算子,すなわち生成演算子 $a_k$ +, 消滅演算子 $a_k$ を用いて次のようになる。

$$\mathbf{E}^{(\dagger)}(\mathbf{x}) = i \sum_{\mathbf{k}}^{\Sigma} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}}\right)^{\frac{1}{2}} a_{\mathbf{k}} \mathbf{U}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i \omega_{\mathbf{k}} t}$$

$$\mathbf{E}^{(\dagger)}(\mathbf{x}) = -i \sum_{\mathbf{k}}^{\Sigma} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}}\right)^{\frac{1}{2}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \mathbf{U}_{\mathbf{k}}^{\star} (\mathbf{r}) e^{i \omega_{\mathbf{k}} t}$$

$$(2-2)$$

とこでUk(I)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

-33-

収して,光電子を放出させる過程を取り扱うと次のようになる。検知器が光を吸収することによっって,光の電場を示す状態が始状態<sup>]</sup>i >から終状態<sup>]</sup>f>に変化するとし,その確率Pは消滅 演算子aにのみ寄与するから

$$P = \{ \frac{2}{f} \mid \langle f \rangle \mid \mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{x}) \mid i \rangle \mid i^{2} \}_{a v}$$
(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∑!ƒ><ƒ╹ = 1 および,密度演算子ρを用いて

$$P = Tr \left\{ \rho E^{(-)}(x) E^{(+)}(x) \right\}$$

$$(2-4)$$

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>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|a>である。状態|n>と生成、消滅 演算子a, $a^+$ との関係は

$$a_{k}^{+}a_{k} | \{ n_{k} \} \ge n_{k} | \{ n_{k} \} \ge$$

$$a_{k} | \{ n_{k} \} \ge n_{k}^{\frac{1}{2}} | \{ n_{k}^{-1} \} \ge$$

$$a_{k}^{+} | \{ n_{k} \} \ge (n_{k}^{+1})^{\frac{1}{2}} | \{ n_{k}^{+1} \} \ge$$

$$(2-5)$$

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 | α > は α の固有状態であ るから

 $a_{k} | \{ \alpha_{k} \} >= \alpha_{k} | \{ \alpha_{k} \} >$  (2-6) である。この状態 |  $\alpha > t G lauber ^{95}$  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>

$$| \{\alpha_{k}\} > = e^{-\frac{1}{2}} |\alpha_{k}|^{2} \sum_{k} \frac{\alpha_{k}^{n} k}{(n_{k}/)^{\frac{1}{2}}} | \{n_{k}\} > \qquad (2-7)$$

である。すなわち光の振幅に関する状態 | {  $\alpha_k$  } > は光子数に関する状態 | {  $n_k$  }>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 個の光電子バ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  $L^3$  内での光子数 n に対する  $\ell$ 次のモーメント <  $n^\ell$ >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

$$\langle n \ell \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \ell P(n)$$
 (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  $\{ \alpha_k \}$ 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,

$$\langle n^{\ell} \rangle = f P \left( \{ \alpha_k \} \right) n^{\ell} \sum_{\{n_k\}k} \prod \frac{|\alpha_k|^2}{n_k!} e^{-|\alpha_k|^2} d^2 \{ \alpha_k \} \quad (2-9)$$

と表わされる。但し、 $d^2$  { $\alpha_k$ }d (Re { $\alpha_k$ }) d (Pm { $\alpha_k$ }) e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,

$$P(n) = \int P(\{\alpha_{k}\}) \frac{(\sum_{k} |\alpha_{k}|^{2})^{n}}{n!} e^{-|\alpha_{k}|^{2}} d^{2}\{\alpha_{k}\} \qquad (2-10)$$

となる。ととで空間L<sup>3</sup>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<sup>3</sup>=SCTとなるような時間Tを定義する と,Wは

$$W = f_{L^{3}} E^{(+)}(x) E^{(-)}(x) dx$$
$$= f_{0}^{T} \varepsilon^{*}(t) \varepsilon (t) dt \qquad (2-11)$$

と表わされる。但し $\varepsilon$  は $\mathbf{E}^{(+)}$ 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 $P(\mathbf{n})$ は時間Tで検知器に入射する光が光子数 $\mathbf{n}$  である確率 $P(\mathbf{n},T)$ となる。 すなわち,

$$P(n,T) = \int_{0}^{\infty} P(W) \frac{W^{n}}{n!} e^{-W} dW \qquad (2-12)$$

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バルスの統計分布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ーヒーレントな光については複素振幅αは一定であるから

$$P(W) = \delta(W - \langle W \rangle) \tag{2-13}$$

である。時間↑内の平均光子数を<n>とすると<₩>=< n>であるから

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

となり,ポアッソン分布となる。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TcとするとT<<Tc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,

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

-35-

となる。従ってP (n,T) は

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

となり、ボーズーアインシュタイン分布である。

T>>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はる関数で示され

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

となり。

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

となる。レーザー光を検出した場合と同じポアッソン分布となる。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, $P(n_j$ T)がさまざまな分布を持ち、光電流バルスは必らずしもポアッ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)のファクトーリアルモーメント $m_0$ が

$$m_{2} = \sum_{\substack{n \ge 2 \\ \forall n \ge 2}}^{n} P(n,T) = 1 + \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{2\gamma^{2}} + \frac{e^{-2\gamma}}{2\gamma^{2}}$$
(2-18)  
((a)  $\gamma = \Gamma T$ )

で与えられることを利用する。ここで $\Gamma$ はローレンクスペクトルのスペクトル幅を示す。P(n, T)がポアッソン分布であれば $m_2 = 1$ となるから(2-18)式右辺第2項以下はポアッソン 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。 $T \rightarrow 0$ のとき $m_2 = 2$ となり、(2-16)式と一致し、 $T \rightarrow \infty$ のとき $m_2 = 1$ となり(2-17) 式と一致する。 $m_9$ の値が7によって大きく変化するT = 1附近に測定時間Tを設定しP(n, T) からm<sub>2</sub>を求めれば(2-18)式よりスペクトル幅厂が決定される。(2-18)式は原理的 であり、実際の測定に当っては暗電流バルスが発生し、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 ッソン分布に従り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

$$m_2 = 1 + f \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{2\gamma^2} + \frac{e^{-2\gamma}}{2\gamma^2}\right)$$
 (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ッ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の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,ポアッ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Io に対し毎秒の平均出力パルス数<Ns>は

$$\langle Ns \rangle = \sigma \frac{Io}{h\nu}$$
 (2-20)

となる。トレは入射光の光子のエネルギー,σ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バルスおよび暗電流バルスがポアッソ ン分布に従っているとすると(前節参照),バルス計数のS/Nは

$$\frac{S}{N} = \frac{\langle n_{s} \rangle}{\sqrt{\langle n_{s} \rangle + 2 \langle n_{d} \rangle}} T^{\frac{1}{2}} = \frac{\langle n_{s} \rangle}{\sqrt{2 \langle n_{d} \rangle}} T^{\frac{1}{2}} \langle n_{d} \rangle \langle n_{s} \rangle (2-21)$$

となる。Tは測定時間を示す。ここで暗電流バルスおよび信号バ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<sub>d</sub>(h), P<sub>s</sub>(h) とする。関数P(h<sub>1</sub>, h<sub>2</sub>)を

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

と定義すると<sup>97)</sup>S/N は

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

となる。光電子バルスと暗雑音バルスとの波高分布の異なりによりP(h<sub>1</sub>,h<sub>2</sub>)は大きく変化し, 波高値 h<sub>1</sub>, h<sub>2</sub>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

- 37 -

くするためには $P_{\bullet}M_{\bullet}$ 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 の条件を求める。次に微弱光を測光し, 最適の $h_{1},h_{2}$ を設定した場合  $(P_{\bullet}H_{\bullet}A_{\bullet}$ 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  $(\mathcal{F}_{4},\mathcal{I},\mathcal{I}_{2})$ 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、入射光はチョッバーで断続される。P.M.の出力パルスは







- 38 -

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 nsec) 
歴整えられたのち可逆計数器で計数さ れる。計数値はディジタル表示される。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,チョ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



図2-3 光子計数装置のタイミシグチャート

光電流バルスは時間的にポアッソン分布に従って計数されるので,1多の精度で計数するために は104 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。 カヤル ー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りため、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り 4ー 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

前置増幅器はP.M.の出力端 子の直後に設置されてあり、低 雑音演算增幅器 (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 $MH_z$  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

 $h_1 = E_1 - \frac{E_2}{2}$ 

グチャートを図 2-3に示す。



図 2-4 P.H.A. の構成

h1, h2 は

$$h_2 = E_1 + \frac{E_2}{2}$$
 (6)

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 h1,h2 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M5340 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

- 39 -

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<sub>1</sub>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<sub>2</sub>を一定にしておき, E<sub>1</sub>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,出力バルスの特性を与える要素として,印加電圧,温度, 暗電流バルスおよび光電流バルスの波高分布等がある。これらの特性について暗電流バルスを減 する観点から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100 $\Omega$ 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100 $K\Omega$ 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



ビーク位置が高波高側にずれ, ビークがはっきりあ らわれてくる。またビ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 方光電流バルスの各印加電圧におけるピーク位置は 暗電流バ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 子増信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当と推定される。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





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,光電流バ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~1800 Vが適当と推定される。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 図 2-8 各波高値における $P(h_1,h_2)$ 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。 (2) 暗電流バルスの温度依存

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

- 41 -

P.M.を冷却して<nd>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, NaNOa, 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℃であり、以下の測定で温度変化は±0.5℃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。 77)**~8〕** 暗電流バルスの温度依存性は多く報告されている。

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 は任意の問 間での平均カウント数である。  $\log nd / T^2$ は、0℃ 近傍で最低値となり、さらに冷却してもほとんど-定となっている。Oliver<sup>80)</sup> などの測定結果と合 せて考えると室温から0℃までの領域ではRichardsonの法則



$$\frac{\pi d}{r^2} \propto exp - \frac{W}{kT}$$
(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の法則に従がわなくなる温度は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。



#### 2-10 暗電流パルス数の温度依存性

- 42 -





暗電流バ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。またー18℃およびー10℃における暗電流パルス数を1℃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. M.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バ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。また非熱暗電流バ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。

#### (3) 暗電流パルスと光電流パルスの波高分布

光電流バ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±10 counts / sec であり1℃ではその1/3 程度である。光電流バ 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ことが報告されている<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,光電流バルスによる波高分布の温度依存について図 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。光電流バルスと暗電流バ 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 暗電流バルス数が相対的に大きくなることを意味する。10℃では光電流バルス数と暗電流バ



図2-13 光電流パルスの波高分布特性

ルヌ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バルスが多く存在し, 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 暗電流バルスはわずかしか存在せず, 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 パルスが数量的に少なく, 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 2-15

- 44 -

光電流バルス数と暗電流バルス数との比 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バルスの影響 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 でも光電流バルスと暗電流バ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バルスは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バ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の光電流バルス数と暗電流バ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バルスのビ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**孝慮**するとP.H.A.よりもむしる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、光電流バルスのビーク 波高値領域を含んでいる。従ってこの場合にはデ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。

以上により光電流バ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バ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)節で暗電流バルスおよび光電流バ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 $E_2$ をバラメーターとして $E_1$  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とは平均信号バ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<math>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 dP.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ればならないことを

- 45-

意味する。







図 2-16 -10 C T  $OP_H$ , A, 法による S/N



図 2 – 1 6から任意の window 幅  $(E_{2})$ に対して,そのとき最大のS 
ot < 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 (h1)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 て計数するのでとの方法での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 暗電流バルスが多く存在し、しかも光電子バルスがわずかしか存在しないことを利用する。1℃ 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℃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。しかしー10℃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が少なく信号バルスが図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 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℃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

- 46 --

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い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。図でロ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バルス数<ns>と平均雑音バルス数<nd>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 らー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バルス数は減少しているが、高波高領域で は余り減少せず、この非熱暗電流バ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バ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バルスのそれと比べるとほとんど無視し りること、さらに非熱暗電流バルスは主として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。

- 47 -

#### 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バルスのゆらぎ量のうち,ポアッ ソン分布からのずれに含まれている。このため光電流バ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バ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. を用いても暗電流バ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バルス数が増大する。その上光電 流バルスのゆらぎ量を測定対象とするため,暗電流バルスに対する対策が重要となる。従って本 節では光電流バルスについてと同時に暗電流バ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.からの出力バ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 個のバルスを計数する確率分布P(n,T)を求めるには通常の平均 計数値< n >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ィジィタル制御 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.)からの出力バルスは 2-3節で示した P.H.A.を通り,ある波高値をもつバ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バルスは必要に応じて処理された後、シ フトレジスターに入る。時間Tの間に n 個バルスが入ると 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 数個のバ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 でのバルス数を設定された一定の数の バルスを滅ずる。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

2~2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 でゲートバルスを発振
 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ーでゲートバルス数を計数し、設定さい



たものである。測定回数はカウンタ 図 2-19 P(n<sub>1</sub>T) 測定装置のタイミングチャート ーでゲートバルス数を計数し,設定された値(10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>)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バ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。このため暗電流バ 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 (HTVR374, RCA1P28) 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4m secとし,サンプル数を10<sup>4</sup>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,波高分布に二つのビークがあ 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ビ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,暗電流バ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

- 49 -





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ッソン分布を示し 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(nT)(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次のファクトーリア



図 2-22 暗電流パルスのP(n,T)

ルモーメントがポアッ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ッソ 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ーリアルモーメントがたとえポア ッソン分布による値からずれた結果を示したとしても、2次のファクトー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。従ってとこでは2次のファクトーリアルモーメントについ てのみポアッソン性の評価を行う。

各P.M.について測定された平均値<n>および2次ファクトーリアルモーメントm。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。102)(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 化次のファ クトーリアルモーメントを求めるときの分散は

$$Var \ m_{\ell} = Var_{R}^{m} \ell + \frac{2 \left\{ M_{\ell} \right\}^{2}}{N} \sum_{i=1}^{N-1} (1 - \frac{i}{N}) \quad \left( \frac{\langle W_{\ell}^{\ell} W_{\ell}^{\ell} \rangle}{\langle W_{\ell}^{\ell} \rangle^{2}} - 1 \right) \quad (2 - 26)$$

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

Pulse Height	Mean Number of Pulses during 4.0	Normalized 2 nd Order Factorial Moment (m.)	
	m sec		······································
(E)	< n >	Observed	T heoretical
0.4	l,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±0039
1.2	1,2600	0,995	1,000±0042
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±0048
2.4	0.8900	0,997	1,000±0,052
2.6	0,7396	0,990	1,000±0059
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	01847	1,17	1,00 ±0,18

表 2-1 常温でのP.M. (R 374)の暗電流パルス特性

表 2-2 低温でのP.M. (R374)の暗電流パルス特性

Pulse Height	Mean Number of Pulses during 4.0	N or ma Factor	lized 2nd Order ial Moment (m <sub>2</sub> )
(E)	<i>m set</i> < <i>n</i> >	Observed	T heoretical
0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 8.0 2.2 4 2.6 8.0 3.2 4 5.6 8 3.8 5.8 5.8 5.8 5.8 5.8 5.8 5.8 5.8 5.8 5	0.1524 0.1108 0.1034 0.0854 0.0718 0.0715 0.0893 0.0877 0.0739 0.1082 0.0998 0.0800 0.0662 0.0454 0.0411 0.0348 0.0288 0.0215	1.08 1.16 1.27 1.08 1.27 1.08 1.27 1.08 1.27 1.08 1.27 1.28 1.28 1.28 1.28 1.28 1.28 1.28 1.27 1.28 1.27 1.28 1.27 1.27 1.28 1.27 1.27 1.27 1.27 1.27 1.27 1.27 1.27	$\begin{array}{c} 1.00 \\ \pm \\ 0.28 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.29 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.35 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.41 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.41 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.34 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.34 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.34 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.30 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.37 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.57 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.99 \\ 1.0 \\ \pm \\ 1.3 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.99 \\ 1.0 \\ \pm \\ 1.3 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.99 \\ 1.0 \\ \pm \\ 1.3 \\ 1.00 \\ \pm \\ 0.99 \\ 1.0 \\ \pm \\ 0.90 \\ \pm \\ 0.99 \\ 1.0 \\ \pm \\ 0.0 \\ \pm \\ 0.0$
4.0	0.0158	~.1	$1.0 \pm 1.8$

- 51 -

Pulse Height	Mean Number of Pulses during 4.0 msec	Normal Factoria	ized 2nd Order al Moment (m <sub>2</sub> )
(E)	< n >	Observed	T heoretical
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	l.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	-	· _ ·

表2-3 常温でのP.M. (1P28)の暗電流パルス特性

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ッ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< # >を用いて次のようになる。

$$Varm_{l} = Var_{R}m_{l} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{l} i / {l \choose i} < n > 2l - i \qquad (2 - 27)$$

従って 2次のファクトーリアルモーメントm2の標準偏差のm9は

$$\sigma m_2 = \sqrt{\frac{2}{N < n >^2}} (2 < n > + 1)$$
 (2-28)

と与えられる。ここで $m_2$ の値がポアッ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  $dm_2$ の測定を多数回行って $\sigma_{m2}$ 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)がポアッ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

$$m_2 \text{ theory} = 1 \pm 1.96 \sigma m_2$$
 (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

はポアッ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.ともポアッソ 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バルスは特殊な事情にあるバルスと言 える。2-3-2節において高波高領域でのバ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バルスとは異なると推定されている。上記で得られた高波 高領域での暗電流バ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ッソン性が2次のファクトー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ッ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次ファクトーリアルモーメントm2 は当然大きくポアッソン性からずれる。





-53-

#### 表2-4 レーザー光による光電流パルスの特性

Pulse	Mean Number of	N or m	alized 2nd Order
Height	Pulses dvring 4.0	F act o	orial Moment (m <sub>2</sub> )
(E)	<n></n>	Observed	T heoretical
0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2 3.4 3.6	2.1833 2.0492 1.9040 1.8592 1.8197 1.8070 1.8420 1.7643 1.5558 1.4935 1.2857 1.1335 0.9353 0.8189 0.6953 0.5762 0.4600	0.999 1.008 0.995 1.000 0.991 0.995 1.005 1.015 0.994 0.986 1.034 1.010 0.982 1.004 1.031	$1.000\pm0.028$ $1.000\pm0.031$ $1.000\pm0.030$ $1.000\pm0.033$ $1.000\pm0.033$ $1.000\pm0.033$ $1.000\pm0.033$ $1.000\pm0.032$ $1.000\pm0.036$ $1.000\pm0.037$ $1.000\pm0.041$ $1.000\pm0.041$ $1.000\pm0.045$ $1.000\pm0.045$ $1.000\pm0.049$ $1.000\pm0.054$ $1.000\pm0.054$ $1.000\pm0.071$ $1.000\pm0.071$ $1.000\pm0.083$
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αが一定 の光、および Gaussian 光としてT >> Te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 >> Tcの条件で Gaussian 光を測定し、その確率 分布を求める。さらに $T \approx Tc$ の条件での Gaussian光としてレーリー散乱光を測定し、その統 計分布を 2次ファクトー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。暗電流バ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バルスの波高分布を暗電流バルスとともに図 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ッソン分布を示す。レーザー光による光電流バルスの確率分布がポ アッ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次フェクトーリアルモ 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

- 54 -



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)

Pulse Height	Mean Nummber of Pulses during 4.0 msec	Normeli Factoria	zed 2 ud Order 1 Moment (m <sub>2</sub> )
(E)	< n >	Observed	T heoretical
0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2	1.9519 1.7162 1.7555 1.7027 1.6814 1.6948 1.7149 1.7402 1.7679 1.7774 1.7000 1.7074 1.5854 1.4682 1.3626	$ \begin{array}{c} 1.003\\ 1.009\\ 1.001\\ 1.006\\ 0.994\\ 1.006\\ 1.002\\ 1.008\\ 1.000\\ 0.993\\ 1.002\\ 1.002\\ 1.002\\ 1.002\\ 1.002\\ 1.000\\ 0.998\\ 0.996\\ 1.008 \end{array} $	$1.000\pm0.031$ $1.000\pm0.034$ $1.000\pm0.034$ $1.000\pm0.034$ $1.000\pm0.034$ $1.000\pm0.034$ $1.000\pm0.034$ $1.000\pm0.032$ $1.000\pm0.032$ $1.000\pm0.032$ $1.000\pm0.034$
3.4 3.6 3.9	1.2506 1.1430 3.0949	0.988	$1.000\pm0.042$ $1.000\pm0.043$ $1.000\pm0.044$
4.0	0.9504	1.000	$1.000\pm0.050$

表 2-5 Gaussian 光による光電流パルスの特性

ァクトー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ッソン分布に従うことが確認された。

(jj) Gaussian 光としてたとえばタンダステン灯よりの光がある。この光は自色光に近く発光ス ペクトルは極めて広く、サンプリング時間を4msecとしてsT >> Tcの条件を十分満足す るものと思われる。従ってT>>Tc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 2-2 5に示す。また 2次ファクトー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 光電流バルスのP(n,T) はポアッソン分布を示すことが確認される。

(i) 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。との散 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、 $T \approx Tc$ の条件を 簡単に実現できる。との条件では第2-2節で述べたように、確率分布P(n,T)はポアッソ ン分布からずれる。と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52次ファクトーリアルモーメントの分散を 小さくするため((2-28)式参照)サンプリング当りの平均計数値<1 >を大きくする方 法がある。<1 >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~Tc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 域での暗電流バルスはポアッソン分布に従う点を考慮して、window幅を広げて<1 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<1 > 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°でありこのときEinstein - stokesの関係を 用いると常温で $\Gamma$ =399.5 rad / sec である。サンプリング時間TをTc 前後、0.1msec, 0.5msec, 1.0msec について測定を行い、サンプリング数を10<sup>4</sup>に設定した。T=0.5



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 ポアッソン分布をも示してある。ポアッソン分布からのずれが著しく認められる。2次ファク トー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ビ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**厂**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)がポアッ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 FMI 6255BoP.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 r P.H.A.法を用いることにより,従来のデイ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。
- (jj)  $P_{\bullet}M_{\bullet}$ 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 $P_{\bullet}H_{\bullet}A_{\bullet}$ 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。
- (iji) Richandson 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 $P_{\bullet}H_{\bullet}A_{\bullet}$  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。
- (V) 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り、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 しポアッソン分布に従うことが確認された。

- 57 -

- (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ッソン分布に従っ
   う。しかし高波高領域のそれはポアッソン分布からずれる傾向にある。
- (ii) レーザー光による光電流バルスはポアッソン分布に従うことが確認され理論と一致した。
- (V) タングステン灯よりの光をT≫Tcという条件で測定することにより、その光電流バルスは ポアッソン分布に従うことが確認された。
- √ 水中に分散した粒子からのレーリー散乱光をT≈Tcの条件で測定し、その光電流パルスは ポアッソン分布から著しくずれることを確認し、そのずれを2次フェクト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ェ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、光電流ベ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。この方法は光電流ベルスを二つの途に分け一方は任意の時間遅延させ、他方 は遅延させないベルス列を作り、両者のベルスが同時刻に存在する確率(cincidence rate)す なわち、光電流ベ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, 95, 108) Glauber 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。

しかしながらこの遅延同時計数装置を用いてスベ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ィタル的遅延方 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。ディジィタル的遅延法はディジィ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 104),109) ずる効果を補正する方法、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、 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

- 59 -

スターを用いて dead time を小さくする方法<sup>111</sup>→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ッ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ッ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、すなわち十数 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 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 で入力バ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

-00-

る。ここでは一次の相関々数G<sup>(1)</sup>(
$$\chi$$
,  $\chi$ )を用いて  
G<sup>(1)</sup>( $\chi$ ,  $\chi$ ) = Tr { $\rho E^{(+)}(\chi) E^{(+)}(\chi)$ } (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

$$G^{(1)}(\boldsymbol{\chi}_{1}, \boldsymbol{\chi}_{2}) = \operatorname{Tr} \{ \rho \mathbf{E}^{(+)}(\boldsymbol{\chi}_{1}) \mathbf{E}^{(+)}(\boldsymbol{\chi}_{2}) \}$$

$$(3-2)$$

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

$$g^{(1)}(\boldsymbol{\chi}_{1}, \boldsymbol{\chi}_{2}) = \frac{G^{(1)}(\boldsymbol{\chi}_{1}, \boldsymbol{\chi}_{2})}{G^{(1)}(\boldsymbol{\chi}_{1}, \boldsymbol{\chi}_{1})G^{(1)}(\boldsymbol{\chi}_{2}, \boldsymbol{\chi}_{2})}$$

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バルスの相関を求めれば、G<sup>(2)</sup> ( $\chi_1$ ; $\chi_2$ ) 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と(2-2)式および(3-2)式から

$$G^{(1)}(\chi_1, \chi_2) = G^{(1)}(\chi_1, \chi_1) e^{-i\omega_0 s - [s]}$$
(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

$$s = t_1 - t_2 = \tau$$
 (3-5)  
となる。(3-4)、(3-5)式を(3-3)式に代入すると

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

となる。従って検知器からの光電流パルスの時間差τでの同時計数値を測定すればG<sup>(2)</sup>(τ)が求 まり、スペクトル幅**Γ**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

 $G^{(2)}(\tau) = \{G^{(1)}(O)\}^{2} \{1+f ig^{(1)}(\tau)\}^{2}\}$  (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入は、 光電流パルスのそれ入<sub>L</sub>と暗電流パルスのそれ入<sub>D</sub>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ッソン分布に従っているとするならば暗電流パルスの影響を除去するこ とができ、

$$f_1 = \left(\frac{\lambda_{\rm L}}{\lambda_{\rm L} + \lambda_{\rm D}}\right)^2 \tag{3-8}$$

とあらわされる。<sup>108)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、ホモダイン効率の<sub>M</sub>を用いて、

 $f_2 = \sigma_M$  (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

$$f = \left(\frac{\lambda_{\rm L}}{\lambda_{\rm L} + \lambda_{\rm D}}\right)^2 \sigma_{\rm M} \tag{3-10}$$

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い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( $\theta = 1 \le 0^\circ$ )、粒子の大きさを 小さく(直径 0.1 0 9  $\mu$ m)したとしても、約400 H<sub>Z</sub>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 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 msec まぞとし 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、パルスを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の遅延法が注目される。

- 62-

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プロック図を図3-1に示す。





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1MH<sub>Z</sub>であるに もかかわらず1msec まで遅延可能 である。この遅延線を駆動させるに は入力<sup>パルス</sup>幅を0.5/*U*sec とし、 電流を50mAとする必要がある。 このためP.H.A.の出力<sup>パルス</sup>

幅 0.1 //sec を単安定回路で 0.5 //sec 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 //sec に整えた。一方遅延されないパルスを単安定回路で 1 2.2 //sec 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。

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87mVに対して遅延時間300,600,1000 //sec での出力パルスは63, 45,29mV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 //sec での反 射パルスは12mV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。

-63-

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<sup>°</sup>に設定した。





ー点鎖線は(1-5)式より計算されるス ベクトル幅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 電流バ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ィタル素子を利用した遅延線を用いて改善する。また ran ー dom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ディジィタルIC素子を用いて構成し、

- 64 -

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 R C 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、全装置を完全にディジィ タル化することができ、クロックバ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ィジィ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>

遅延線としてディジィタルカウンターを用いて試作した遅延同時装置のプロック図を図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1MH 2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1µsec の時間間隔 に量子化する。i番目

#### $\boxtimes 3 - 3(a)$

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 µsec)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 - 65-


が得られず、 synchronizer の dead time は最大 2 µsec 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. Alsec のパル ス幅に整形されたのち、10 channel の遅延線に送られる。 従って入力バルスは scaler によって10個の channel に 振り分けられる。

### 図8-8(b)

CLOCK PULSE (1 MRs) 2 INPUT PULSE γr 3 STNCRONIZER OUTPUT 18 പ ГЛ ហ ប 4. SCALER OUTPUT (k-th channel) www.www www.www. 5 PRESET DATA COUNTER 6 PRESET DATA COUNTER 7 DELAYED PULSE 8 GATE WIDTH EXPANDER 9. COINCIDENCE INPUT (delayed pulse) 10, COINCIDENCE INPUT (non-delayed pulse) Л 11. COINCIDENCE OUTPUT

図3-4 遅延同時計数装置のタイミングチャート

- 66 -

なおこの scaler の入力パルス間隔は最小でも 2 µsec 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 MH<sub>Z</sub> のクロックパルスを pre set deta 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ける。 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 dater 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/lsec とすると約10 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/lsec 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 $\Delta \tau$ 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<sub>w</sub> が $\Delta \tau$ に比べて小さいとき、出力 パルスの幅は t<sub>w</sub> + $\Delta \tau$  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 propagertion 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 を完全ディジィタル化すると同時に単一の発振器(TCO8D;精度10<sup>-8</sup>)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バルスの周期の間隔ででき、 7.8 msec まで任意に設定できる。この 設定精度はクロックバルスの周期1 µsec 以内であり、遅延時間には依存しない。

従って入力バルスを1µsec 以内の精度で遅延させることができる。またクロックバルスの周期 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バルスの周期内におさえられる。

- 67 -

前述の単安定素子を用いた方法では R C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1 µsec 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1 µsec 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 120)

前節で試作した遅延同時計数装置内で最とも大きな 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。平均計数率入の入力パルスがポアッ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 Pk(o,t) は

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

と与えられる。<sup>121)</sup> 入力パルスは平均周波数入のパルス列であるから、 $t = 0 \sim \delta t \, c \, r \, n \, x$ が発生する確率は  $\delta t / \lambda c$  ある。従って  $t = 0 \, c \, r \, n \, x$ が発生し、しかも k 番目のパルスが t = t c 発生する確率 P(t, k)は 次のように表わされる。



 $\lambda$ tの値とP(t,k)との関係を図3-5に示す。 入力バルスがポアッソン分布であるときのk番目 こ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 T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いとなる。たと えば、入力パルスを直接 dead time T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。

(3-12)

図 3 - 5 ポアッソン分布をするパルスの 時間間隔分布(文献 1 2 1 より引用)

- 68 -

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7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<t u> 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

$$\eta = \frac{\lambda T - k T / \langle t_{u} \rangle}{\lambda T}$$
(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 $P_u(a, t)$ が求まっているとすると、そのLaplace変換された関数 $P_n(s)$ を用いて $< t_n > t$ 

$$\langle t_{u} \rangle = - \frac{\partial P_{u}(s)}{\partial s} |_{s=0}$$
 (3-14)

で与えられる。P<sub>u</sub>(s)が求まれば全系の計数損失率η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η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、このパルスに応答しさらに 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応答しない nonparalyzable 型である。系の dead time が7 であるときの応答の様子を図 3 - 6 に示す。

> 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 = o 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 ポアッソン分布に従うとき(3-11)

$$(3-15)$$

式と同じとなるから、
$$\lambda^{k} t^{k-1}$$
  
P<sub>1, s</sub><sup>k</sup>(o, t)= $\frac{\lambda^{k} t^{k-1}}{(k-1)!}e^{-\lambda t}$ 

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

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

$$P_{1,u}^{k}(o,t) = 1 (t-\tau) \{ P_{1,s}^{k}(o,t) + \sum_{j=1}^{\infty} f_{0}^{\tau} P_{j,s}^{k}(o,\tau') \times P_{1,s}^{k}(\tau',t) d\tau' \}$$
(3-17)

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

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

であるから(3-16), (3-18)式を(3-17)式に代入して

$$P_{1, u}^{k}(o, t) = 1(t-\tau)e^{-\lambda\tau} \{ \frac{\lambda^{k}t^{k-1}}{(k-1)!} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\lambda^{k}(j+1)}{(jk-1)!(k-1)!} \times \int_{0}^{\tau} \tau' k^{j-1}(t-\tau')^{k-1}d\tau' \}$$
(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

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

となる。一方<tul>tul

$$<\mathbf{t}_{\mathbf{u}} \geq \tau + \frac{e^{-\lambda\tau}}{\lambda} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{k-1} (k-\ell) \frac{(\lambda\tau)^{jk+\ell}}{(jk+\ell)!}$$
(3-21)

となる。従って試作した遅延装置の計数損失率7は(3-13)、(3-21)式から求まる。その計 算結果を図 3 - 7に示す。 $\lambda$  7 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 7 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

-70-



図 3 - 8 channel 数 (k)に対する 1 %計数 損失をおこす λ τ 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入てを channel 数 k に対して示してある。 $\lambda$ ての値は 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 すんての値は約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 で測定する条件は入て ≤ 4 であり、測 定対象とする入射光のスペクトル幅に よってん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 多計数損 失をおこす入ての値を(入て)<mark>k</mark> 0.01 と するとき、Fを次の様に定義する。

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

この channel 数 k のとき F <sub>k</sub> 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<sub>k</sub> 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 前節ではボアッソン分布に従うバルスが遅
 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
 を通過し、muliplexer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
 く<sub>k</sub> は入力パルスの平均計数率入に対する出 力パルスの平均計数率の割り合いで定義する。

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

$$\zeta_{\mathbf{k}} = \frac{\kappa}{\lambda < t \mathbf{k}} >$$

(3-23)

と与えられる。1個の channel の遅延線の dead time をてとしたとき、 $\lambda \tau$ 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 カバルスの計数率は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。



-72-

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、ポアッ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(8-23)
式を実測する。計数効率はmaliplexer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 $d\tau$ 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 ( $d\tau$ ) は任意の時刻 t<sub>o</sub>を基準として時刻 t から t+d t 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<sub>o</sub>, t) d t を用いて

$$\mathbf{r} (\Delta \tau) = \int_{t}^{t+\Delta \tau} \mathbf{q} (t_{0}, t) dt \qquad (3-24)$$

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 いものとすると、 $q(t_a, t)$ は(3-21)式から簡単に

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

とすることができる。従って(3-24)式は

$$r(\Delta \tau) = \frac{k}{\langle t_{\mu}^{k} \rangle} \Delta \tau = \lambda c_{k} \Delta \tau$$

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(T)は遅延時間Tには無関係で

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

- 73 -

となる。 P. M. からの出力パルス がポアッソン分布に従うことを用い、 暗電流パルスの coincidence Tate 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 T に等しいことを用いた。 また、ゲート  $\Delta$ T は  $10 \mu$ sec に設 定し、入は約 3000 counts / sec として測定を行った。理論値と実測



図3-12 暗電流パルスの遅延同時計数率

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 $\lambda$ て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 - 1 1、図 3 - 1 2 で得 られた測定結果は第 8 章で示した P.M.からの暗電流パルスがポアッ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 てが増加するとき  $\lambda$  ての値が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 ては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  $0.1 \ 0.9 \ \mu$  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  $2 \ 8 \ 6 \ 5 \ counts / sec$  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  $7.8 \ msec$  で行う。このときの $\lambda \tau$ の値は  $2 \ 2.6 \ conthermation 表$ 

-74-

て大きい (図 3 – 1 1 )。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 – 1 2 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 - 1 3 に示す。

gate width expander の出力パルス数を 2<sup>17</sup> 個に一定として測定を行い、ゲート幅 <u>d</u> て を 5 µsec とした。このとき random 成分は



図 3 - 1 3 レ<del>ァ</del>リー散乱光の遅延同時計数値

は1850 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

スペクトル幅は70±5日<sub>Z</sub> と求まる。この値は(1 -5)式から求めた値69日<sub>Z</sub> 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 さらに本装置でスペクトル幅を高精度に求めるには遅

レーリー散乱光の bunching 成分 るため遅延時間 て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ィジィ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。ディジィ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

-75-

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ー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、ベルスの遅延を長時間とするためにはシフトレジスター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ー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 1 0  $\mu$ sec の dead time で 1 0 msec まで遅延させるには 1 0  $^3$  個の素子数 を必要とする。Foord 等 <sup>118)</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 シフトレジスターが開発され、この素子を用 いることにより簡単にシフトレジスター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 シフトレジスター素子を用いて遅延同時計数置の構成を試みる。 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。

- 76 -

3-4-1 試作装置の構成

遅延素子としてシフトレジスター 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 図3-15 は100nsec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 /usec で ある。クロックパルス間隔(サンプ リング時間 / て)内に1個以上の入



# -15 シフトレジスターを用いた遅延同時計数装置 の構成



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ーから構成され、おのおののシフトレジスターはクロ 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  $\Delta \tau \ge 10$   $\mu$ 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ーを用いた方式での一致回路はシフトレジスタ ー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 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ー散乱光を実測することによって示す。

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

$$R(\tau) = (\lambda_{L} + \lambda_{D})^{2} \{ \Delta \tau + \sigma_{M} \frac{\lambda_{L}^{2}}{(\lambda_{L} + \lambda_{D})^{2}} \int_{\tau}^{\tau} + \Delta \tau_{I} g^{(1)}(\tau') I^{2} d\tau' \} \quad (3-27)$$

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 - 77べて十分長くするとき

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

となる。このとき coincidence rate は

$$\mathbf{R}(\infty) = (\lambda_{\rm L} + \lambda_{\rm D})^2 \Delta \tau \qquad (3-29)$$

となる。すなわち random 成分は全入力バ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、シフトレジスターからの出力 パルスの平均周波数を $\lambda_c$  とすると

$$\begin{aligned} \lambda(\infty) &= \left(\lambda_{\rm L} + \lambda_{\rm D}\right)^2 \zeta_{\rm k} \Delta \tau \\ &= \lambda \lambda_{\rm S} \Delta \tau \end{aligned} \tag{3-30}$$

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ッ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△T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<sup>-8</sup>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ー散乱光を測 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 $\mu$ m) を使用した。サンプリング時間 $\Delta \tau \ge 10 \mu$ sec とし、10分間測定した結果を図3-17に示す。



このときのバルスの平均周被数  $\lambda$ および $\lambda_S$  はそれぞれ 5 5 1 1.0 counts / sec および 5 2 4 5.5 counts / sec である。この結果を用いて random 成分を決定すると 1 7 3 4 4 7 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

- 78 -

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±0.7 Hっであり、 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63.6H7 であり、十分良い 一致が得られた。



以上により、使用している P. M. の条件およ 図 3-18 M. F. 法を用いて決定された び遅延同時計数装置のサンプリング時間へて

bunching 成分

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  $\lambda riangle au < 1 \ 0^{-2}$  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<sub>R</sub>は(2-18)式を用いると

$$T_{\rm R} > (\frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{\lambda}) \, 10^4$$
 (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 列はポアッソン分布と考えると(3-29)式から

$$T_{\rm R} > \frac{10^4}{\lambda^2 \Delta \tau} \tag{3-32}$$

-79-

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

$$\lambda \triangle \tau < 1 0^{-2} \tag{3-33}$$

が必要となる。従って(3-32),(3-33)式より測定時間は

$$T_{\rm R} > \frac{10^6}{\lambda} \tag{3-34}$$

としなければならない。ここで10 $^{2}\Gamma$ > $\lambda$ 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 $\mu$ sec であり、入射 光は弱いと考えられるので10 $^{2}\Gamma$ > $\lambda$ 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ー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 3-70 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ッ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 $\triangle \tau$ は数+/ $\mu$ sec 以下である。またレーリー散乱光のコヒ ーレンス時間  $T_C$ はmsec 程度である。従って $\triangle \tau \ll T_C$ 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 $\triangle \tau$ 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 $\triangle \tau$ の時間に 入力パルス数が 2個以上ある確率7, は入力パルスが Bose – Einstein 統計に従うとして

$$\eta_{2} = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{1 + \langle n \rangle} \left\{ \frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle} \right\}^{n} = \left\{ \frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle} \right\}^{2}$$
(3-35)

となる。ここで< n >はa > 0.11 $< n > < 0.11 または<math>< \frac{0.11}{2\pi}$  (3-36)

- 80 -

となる。入は入力パルスの平均周波数である。通常の測定では今ては数十µsec 以下であり、 入は数千の値である。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ッ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 rondom 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8-4-2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ベクトル であることを示す。入射光が単一ローレンツ型



図 3-19 レーリー散乱光の bunching 成分

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

- 81 -

表 3-1 粒子径とレーリー散乱光スペクトル幅との関係

Sampte (dia.)	Obtained Spectral Linewidth $\Gamma_{0}$ (H <sub>z</sub> )	Mean Square Error of Curve Fitting	Deviation of Theoretical Spectral Linewidth $\frac{\Gamma_0 - \Gamma_t (\mathscr{H})}{\Gamma t}$
0.109µm	64.27±0.71	0.0 0 5 8	-1.07
0.481 µm	1 2.8 8 2±0.0 9 8	0.0195	1 0.7 9
1.09 µm	<b>4</b> .697±0.061	0.0121	26.13

ル幅が得られる。またここで使用したボリスチレン粒子は第1章で用いた粒子と同様、Drw 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く ることが観測される。 $\Gamma_0$  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)式におけるチ値 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

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

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 $\sigma_{\rm M}$ 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0.9 4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 $\sigma_{\rm M}$ 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 $\sigma_{\rm M}$ 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、 $\sigma_{\rm M}$ の値を知る必要がない。

- 82 -

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、0,009 μm粒子および1.09μm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1.09μm粒子およ び0.109μm粒子による単分散試料か らの bunching 成分を示す。混合散乱体



(a) :  $0.109 \mu$ tm, 0.001%;  $1.09 \mu$ tm, 0.001%(b) :  $0.109 \mu$ tm, 0.005%;  $1.09 \mu$ tm, 0.001%(c) :  $0.109 \mu$ tm, 0.01%;  $1.09 \mu$ tm, 0.001%(d) :  $0.109 \mu$ tm, 0.02%;  $1.09 \mu$ tm, 0.001%(A) :  $1.09 \mu$ tm, 0.001%(B) :  $0.109 \mu$ tm, 0.005%

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<sub>1</sub>+N<sub>2</sub>= にする。 N<sub>i</sub>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<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>が求まる。この比N<sub>1</sub>/N<sub>2</sub>と試料の 混合濃度比 $\rho_1/\rho_2$ との関係を図 3 – 2 1 に示す。

- 83-





但し、サフィックス1,2はそれぞれ0.109 $\mu$ m粒子、1.09 $\mu$ 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<sub>1</sub>/N<sub>2</sub>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

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遠心分離器又は第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 図3-22(a) 生体高分子からのレーリー散乱光

- 84 -



ブミン、アーグロブリンからのレーリー散乱光 を遅延同時計数装置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 8-2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  $3 \times 10^{-7}$ ,  $1.3 \times 10^{-7}$  $cm^{2}sec^{-1}$ と求まる。また溶媒の粘性係数が 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 A 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。

アルプミンに関しては図3-22(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3-20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 えると、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、グロプリンと同様の 測定が可能となろう。本研究では励起光として3mw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。

- 85 -

#### 表3-2 測定条件および測定結果

sample	measuring time	total mean frequency	mean frequency of dark	scattering angle	obtained spectral line width
	(sec)	(y <sup>T</sup> +y <sup>D</sup> )(Hz)	μιses λ <sub>D</sub> (Hz)	θ	[/(rad∕sec)
Lysozyne	7500	1099	311	<b>45</b> <sup>0</sup>	3100
Bovine Serium Alubumine	1800	1617	371	<b>4</b> 5 <sup>0</sup>	-
Bovine Serium 7-globuline	5400	1101	500	135 <sup>0</sup>	8050





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 様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

図3-23 分子量分布があるポリスチレン粒子からの レーリー散乱光

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へキサンに分散させ、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 様な粒子として比較のため並記してある。Sytron 6666は平均分子量2.4×10<sup>5</sup>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7×10<sup>4</sup>~6×10<sup>5</sup> 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4.98×10<sup>5</sup>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

-86-

ペ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ブ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

- 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) ディジィ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。

シフトレジスターを用いた遅延同時計数装置について

- MOS LSI素子を用いることにより、10µlsecのdead timeで20msec 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。しかも粒子の大きさが増すにつれてそのスペクトル幅はEin – stein – stokes の法則より決定される値より小さくなる。
- (5) 二分散系ボ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。

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、ボ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厳教授、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、ボ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

- A. T. Forrester, R. A. Gudmundsen, and P. O. Johnson: Phys. Rev.<u>99</u>(1955) 1691.
- 2) H. Z. Commins, 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. <u>38</u>(1966)205.
- 6) J. B. Lastovka, and G. B. Benedek: Physics of Quantum Electronics, ed. P. L. Kelley, B. Lax, and P. E. Tannenwald (McGraw-Hill Book Company, Now York, 1966) P. 231.
- 7) H. L. Swinney, and H. Z. Cummins: Phys. Rev. <u>171</u>(1968)152.
- 8) A. T. Forrester: J. Opt. Soc. Amer. <u>57</u>(1961)253.
- 9) A. E. Siegman: Proc. IEEE <u>54(1966)1350</u>.
- 10) C. W. Helstram: J. Opt. Soc. Amer. <u>57</u>(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 <u>16</u>(1963)1358.
- 16) R. Pecora: J. Chem. Phys. <u>40</u>(1964)1604.
- 17) R. Pecora: J. Chem. Phys. <u>43</u>(1965)1562.
- 18) R. D. Mountain: Rev. Mod. Phys. <u>38(1966)38</u>.
- 19) H. Z. Commins, 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 <u>26</u>(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. <u>41</u>(1970)845.
- 25) C. M. Penney: Appl. Phys. Letters 16(1970)167.
- 26) L. Lading: Appl. Opt. 10(1971)1943.

-90-

- 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. Schöfield, 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:沪紙電気泳動法の実際(南江堂,1960).
- 35) 木曽義之: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. Straumanis(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):ディバイ分子間力(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. <u>6(1972)55.</u>
- 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., <u>3</u>(1970) 145.
- 49) T. Yoshimura, A. Kikkawa, and N. Suzuki:

-91-

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回応用スベクトロメトリー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. Zinm, 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. Arecchi: Phys. Rev. Letters 15(1965)912.
- 67) F. T. Arecchi, 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. Arecchi, and V. Degiorgio: Phys. Letters 27A(1968)429.
- 70) J. Perina: Czech. J. Phys. B17(1967)1086.
- 71) H. Morawitz: Phys. Rev. <u>139</u>(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

-92-

(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(Pro. 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, <u>1</u>(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. <u>37</u>(1966)942.
- 93) 小林, 稲場: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, <u>1</u>(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 <u>13</u>(1968)355.

99) R. Tones, C. J. Oliver, and E. R. Pike: Appl. Opt. 10(1971)1673.

- 100) 清水, 稲場: 分光研究 22(1973) 195.
- 101) G. A. Morton, H. M. Smith, and H. R. Krall: Appl. Phys. Letters 13(1968)356.

-93-

- 102) E. Jakeman, and E. R. Pike : J. Phys. A(Proc. Phys. Soc. )Ser. 2, 1(1968)690.
- 103) R. J. Glauber: Phys. Rev. <u>130</u>(1963)2529.
- 104) P. N. Pusey, and W. I. Goldberg: Appl. Phys. Letters 13 (1968) 321.
- 105) C. S. Bak, W. I. Goldburg, P. N. Pusey: Phys. Rev. Letters 25(1970)1420.
- 106) P. N. Pusey, and W. I. Goldburg : 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. <u>42(1971)</u> 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. Scarl: 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. Bargeron : Appl. Phys. Letters 23 (1973) 379.