

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03492

研究課題名（和文）自己光混合法の超高光感度化による電気泳動現象の非線形緩和の解明に関する研究

研究課題名（英文）Investigation of the nonlinear relaxation of electrophoresis phenomenon by ultra-high sensitive laser using self-mixing laser

研究代表者

須藤 誠一（Sudo, Seiichi）

東京都市大学・理工学部・教授

研究者番号：10453945

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：これまで、固体レーザーを用いて微弱散乱光を検出する自己光混合効果の研究を展開してきた。本計測の測定原理では、変調強度がレーザー媒質の蛍光対光子寿命比の自乗に比例する。そこで、蛍光寿命が3.4 msのルビーレーザーが連続発振する光学系を開発した。光子寿命時間が163 psで蛍光対光子寿命比（すなわちシステムの光感度）が $K=2.09 \times 10^7$ の乗となった（従来技術の10倍以上の高光感度化が達成できた）。このシステムを用いて、交流電気泳動するコロイド粒子の泳動速度の時間変化が、マイクロ秒の分解能で測定できるようになった。これらの結果から泳動現象の非線形緩和効果の分子モデリングを展開していく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ルビーレーザーは1960年に人類が初めて手にしたレーザーであるが、4準位レーザーと比べて発振効率が悪く、パルス発振に限られるため、近年では忘却された技術となっていた。本研究で、連続発振が達成できた。自己光混合法は、様々な状態の振動体の振動計測、速度計測など、幅広いメテオロジーに応用できることから、ルビーレーザーの優れた応用の可能性が拓けた。コロイド粒子の泳動特性の非線形緩和効果は、理論的アプローチが進められているが、実験的検証が進んでいない。構築したシステムで泳動速度の時間依存性が取得できるようになった。これらの結果から泳動現象の非線形緩和効果の分子モデリングが展開できるようになった。

研究成果の概要（英文）：We have been studying the self-photomixing effect of detecting weak scattered light using a solid-state laser. In this measurement principle, the modulation intensity is proportional to the square of the fluorescence-to-photon lifetime ratio of the laser medium. We have developed an optical system that uses a rubylaser with a fluorescence lifetime of 3.4 ms to continuously oscillate. The photon lifetime is 163 ps, and the fluorescence-to-photon lifetime ratio (i.e., the optical sensitivity of the system) is  $K=2.09 \times 10^7$  to the power of 7 (a photosensitivity more than 10 times higher than that of conventional technology). Using this system, we have been able to measure the time change in the migration speed of colloidal particles undergoing AC electrophoresis with a resolution of microseconds. From these results, we will develop molecular modeling of the nonlinear relaxation effect of the migration phenomenon.

研究分野：レーザー光学、溶液科学

キーワード：ルビーレーザー 自己光混合効果 コロイド粒子 電気泳動

### 1. 研究開始当初の背景

一般的に、コロイド粒子の凝集を防ぐために、粒子表面には正あるいは負の電荷が与えられている。しかし、溶媒に分散するイオンと粒子間の静電気力によって、粒子近傍ほど多くのイオンが滞在する。また、図 1(a)のように粒子が運動するとき、イオン層は時間的遅れを伴いながら粒子を追従していく。

コロイド粒子の電気特性の評価には、粒子の溶媒中での泳動速度から算出されるゼータ電位が用いられる。図 1(b)のように、コロイド分散液に直流電場  $E$  を印加すると、粒子はその電気特性に従った泳動運動をする。このとき、泳動速度  $v(t)$  で運動する粒子には、クーロン力  $F_q$  と溶媒からの抵抗力  $F_r = \eta v(t)$  (ここで  $\eta$  は粘性率を示す) が作用しており、粒子の質量を  $m$  とするとその運動方程式は  $mdv/dt = F_q - \eta v(t)$  と書ける。この方程式の解となる泳動速度  $v(t)$  は指数関数となり、粒子の泳動が緩和現象であることが分かる。十分な泳動時間が経過するとき、一定となった泳動速度  $v_\infty$  から、粒子周囲のイオン層を含む帯電特性としてゼータ電位  $\zeta$  が計算できる。しかし、Yamashita(2007)らは、粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以下のナノ粒子には追従するイオン層の変形等による非線形の緩和効果  $X(t)$  が生じるため、泳動速度  $v(t)$  が指数関数から外れると予測している。従って、ナノ粒子の泳動現象は非線形緩和効果を含む複雑系であり、その観測にはマイクロ秒オーダーの時間分解能が必要とされている。

これまで、粒子の泳動速度の評価には、レーザードップラ法が用いられてきた。泳動する粒子に試料光を照射すると、粒子からの散乱光は泳動速度に応じたドップラシフトを受ける。このとき、参照光と散乱光が干渉することで生じるビート周波数から、粒子の泳動速度が求められる。しかし、この散乱光は強度が微弱なため、SN比を向上させるための積算が必須であり、泳動の定常状態でのみ速度が評価できる。言い換えれば、定常状態に達する過程の実時間観測ができず、実験的検証は未開の領域となっている。そこで、本研究の学術的「問い」は、ナノ粒子の泳動現象の実時間観測を行い、その全容を解明することとする。

### 2. 研究の目的

申請者はこれまで、固体レーザーを用いて微弱散乱光を高感度で検出するオリジナルの自己光混合効果の研究を展開してきた。この手法では(図 2)、レーザー光を試料に照射することで生じる散乱光をレーザーに帰還させると、散乱帰還光と発振光が干渉し、発振レーザー光が強度変調される。変調された発振レーザー光には試料の情報が重畳されており、レーザー光を検出器で観測することで試料の状態が評価できる。この手法ではレーザーがミキサー発振器として動作し、その実効変調指数は試料からの光帰還率とレーザーの蛍光対光子寿命比に比例する。従って、蛍光対光子寿命比が格段に大きなレーザーを設計することで、微弱な散乱光に対しても十分な変調強度が得られ、計測の高光感度性が保証できる。また、SN比の向上のための積算が不要で、高い時間分解能での計

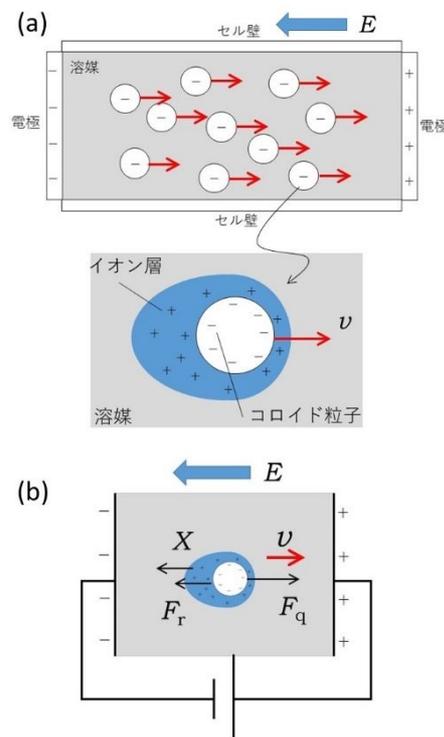


図1. コロイド分散系の電気泳動

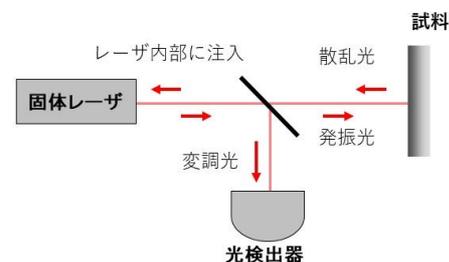


図2. 自己光混合法の概略

測も可能である。申請者らはこれまで、本システムを用いてコロイド分散液の拡散運動や並進運動を反映したスペクトルを観測してきた。一方、非線形緩和効果を含む泳動現象の観測は達成できていない。これは実時間でのスペクトル観測が必要となるが、粒子の散乱特性がレイリー則に従うため、散乱光強度は粒子径の減少と共に急激に減少する。そのため、既存の自己光混合法では、粒子径が 10 nm 以下の粒子の泳動現象の実時間観測ができない。そこで本研究は、自己光混合法の高光感度化を達成し、ナノ粒子の電気泳動現象の実時間観測を行い、泳動現象を観測することで、この解明を行う。

### 3. 研究の方法

本計測の測定原理である自己光混合法(図 3)では、変調強度がレーザー媒質の蛍光対光子寿命比の自乗に比例する。共振器長に比例した短い光子寿命(数 100 ps)を有する薄片固体レーザーの蛍光対光子寿命比は他のレーザーに比べて極めて大きいので、自己光混合法の光源に用いるこ

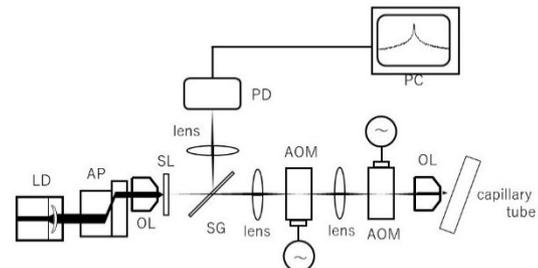


図 3. 光学系

とで高光感度での変調波の観測が可能となる。蛍光寿命 90  $\mu\text{s}$  の薄片 Nd:GdVO<sub>4</sub> レーザーを用いたことで、従来の動的光散乱法や自己相関計測法等と比べて 10<sup>3</sup> 倍程度の高光感度化が達成できた。また、変調波の観測は 1 ns の時間分解能で達成できており、解析アルゴリズムの改良によって時間分解能を 1  $\mu\text{s}$  まで高性能化させることができる。一方、ルビーレーザー (Cr:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は 1960 年に人類が初めて手にしたレーザーであるが、固体 4 準位レーザーと比べて発振効率が悪く、パルス発振に限られるため、近年では研究・産業にも使われない忘却された技術となっている。しかし、申請者らは以下のルビーレーザーの特徴に注目している。

・Nd:YAG に代表される他の固体 4 準位レーザー(蛍光寿命:90~900 $\mu\text{s}$ )に比べて、Cr イオンが極めて長い蛍光寿命(3.4 ms)を持つため、連続発振が達成できれば格段に大きな蛍光対光子寿命比を持つ自己光混合計測用光源としての優れた応用の可能性が拓ける。

そこでルビーレーザーを光源に用いた自己光混合計測法を完成させ、既存技術に比べて 10<sup>5</sup> 倍以上の超高光感度化を達成し、0.1 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  のナノ粒子の泳動の実時間観測を達成する。

### 4. 研究成果

本研究では、自己光混合計測を用いた計測手法が必要で、この計測にはルビーレーザー光を連続発振させる必要がある。そこで、最終年度である本年度は、ルビーレーザーの連続発振を実現することで、自己光混合計測を達成させた(図 4)。実験では、厚さ 5mm、直径 10 mm、Cr 濃度 0.05wt%、c 軸が結晶軸に対して 60° のルビー単結晶を用いて、レーザー光源を作製した。ルビー結晶の両端の表面に誘電体ミラー M1 (532nm での透過率:95%、694nm での反射率:R1=99.8%) と M2 (694nm での反射率:R2=99%) をそれぞれ直接コーティングした。LD 励起直線偏光を焦点距離 100 mm の平凸レンズを使用してルビー結晶上に集光した。レーザーパターンはモードプロファイラー (DataRay Inc. WinCam D-UHR) で測定した。レーザー場とレーザーに再注入された周波数シフト散乱場との干渉によるビート信号によって強度変調されたレーザー光、いわゆる変調波は、Si フォトダイオード (New Focus 1801M、125MHz 帯域幅) で検出された。変調波のパワースペクトルは、AD コンバータ (RFSPACE、SDR-14) を備えた PC を使用して、変調波のフーリエ変換から計算された。

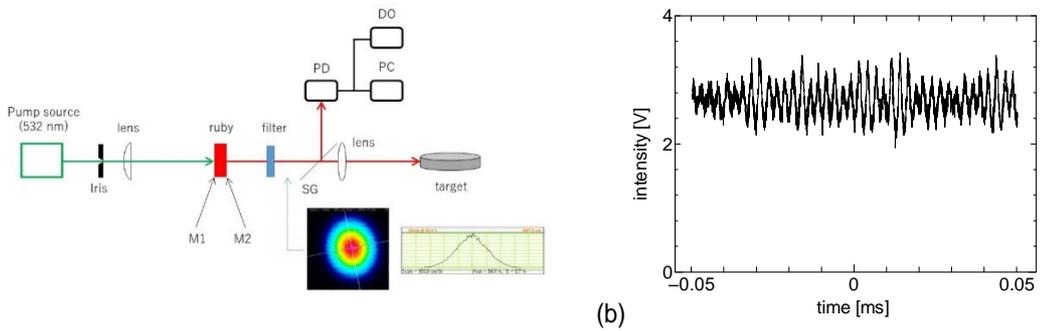


図 4. (a) Experimental setup. SG: slide glass, PD: Photodiode receiver, DO: digital phosphor oscilloscope, PC: personal computer. (b) waveform of the lasing ruby laser.

図 4(b)に変調信号波形を示す。設計した光学系では、スパイク振動は観測されず、連続発振を示す緩和振動を表す周期波形が観測された。すなわち、ルビーレーザーの連続発振を達成した。このレーザーを基盤として、自己光混合計測システムの構築が達成できた。構築されたルビーレーザーの蛍光寿命が 3.4 ms、光子寿命時間が 163 ps と得られた。自己光混合計測における測定感度は、蛍光と光子寿命の比で決定されるが、構築されたルビーレーザーでは  $K=2.09 \times 10^7$  の 7 乗となった。**これまでの報告されている K 値は、10 の 5 乗程度の数値であり、従来技術の 10 倍以上の高光感度化が達成できた。**

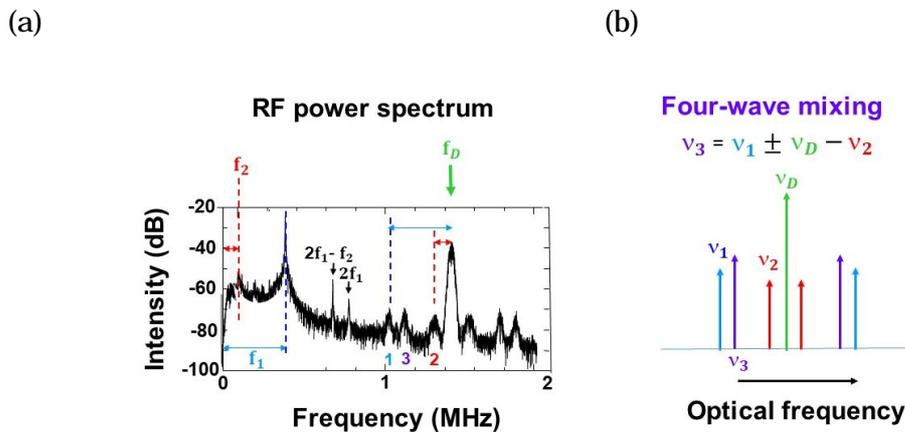


図 5. (a) 典型的な短期自己混合 LDV スペクトル。 (b) 図 5(a) のピーク 3 の生成に関する、ドップラーシフト場とその AM サイドバンド場のイメージ図。

図 5(a) は、回転する AI シリンダーをターゲットとして使用して取得した比較的短期間の信号のパワースペクトルの例を示している。レーザーの緩和振動を反映するローレンツスペクトルのピークが  $f_1 = 400$  kHz 付近で観測され、ドップラービート信号が  $f_D$  に 50dB という非常に高い信号対雑音比 (SNR) で現れる。驚くべきことに、AM サイドバンドが  $f_D$  付近の 1, 2, 3 に現れる。ピーク 1 は、緩和振動周波数  $f_1$  によるドップラーシフト信号の強度変調を反映しており、ピーク 2 は、図 5(a) に示すように、低い緩和振動周波数  $f_2 < f_1$  によるドップラーシフト信号の強度変調によって生じる。一方、空間ホールバーニングによる分布反転を伴う均一に広がったマルチ縦モードおよび/または横モードレーザーの場合、モード出力は  $N$  個の緩和振動周波数、 $f_1 > f_2 > f_3$  を示す。このとき、 $f_N$  ( $N$ : 振動モードの数) であるのに対し、低周波の緩和振動は完全に消え、ビーム全体が検出されたときには  $f_1$  での緩和振動のみが残る。このような自己組織化挙動は、全体出力がシングルモードレーザーのように振る舞うため、グローバルに結合した非線形システムにおける逆位相ダイナミクスとして説明できる。

回転ディスクの入射角を小さくして、長時間の観測で自己混合 LDV 測定を実施した。回転速度を上げてさまざまな速度  $v_z$  で測定した 100 個のパワースペクトルの平均 LDV スペクトルを図 6 に示す。図 5 と比較してノイズが減少し、スペクトル幅が狭い高解像度測定が実現され、SNR > 40 dB となっている。特に  $f_2$  での緩和振動

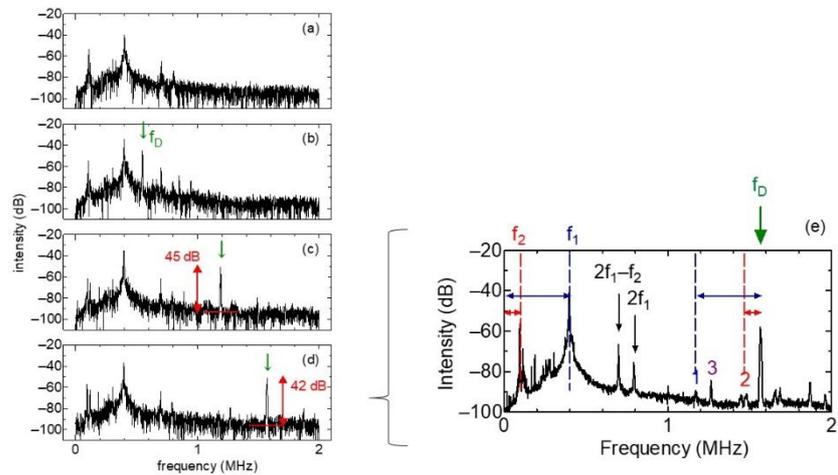


図 6. (a) 変調なしの自由走行スペクトル。 (b) ~ (d) さまざまなディスク速度で回転するディスクの変調波のスペクトル。 (e) (d) のスペクトルが観測された回転速度で測定された長期自己混合 LDV スペクトル。

による AM サイドバンドのわずかな分割が、この高解像度測定によって確認されており、 $f_D$  付近の特異な AM サイドバンド スペクトルは図 5 に似ている。この分割は、R1 および R2 ラインのレーザー発振モードのドップラーシフト周波数のわずかな違いを反映している可能性が認められた。

21 年度には、本計測原理とシステムにマッチした流路電極を構築した。電気泳動セルは、内部にコロイド分散液を充填して両端に直流電圧を加えることで、分散液中のコロイド粒子を泳動させる構造となっている。このとき、泳動セルに対してレーザー光を平行に近づけることで、変調度が増加し、観測が容易になる。しかし、対物レンズを泳動セルに近づける必要があるため、泳動セル全体と対物レンズの空間配置が重要となる。一般に測定用セルには石英セルを用いるが、セルの表面がマイナスに帯電することで、セル中心付近では逆向きの流れが生じる。そのため、泳動セルの中心付近に安定した電場を形成させるための、セルサイズを検討した。これらの問題を解決するために、電場シミュレーターを用いて、泳動セル内部及び周囲の電場を計算し、最適化を行った。

構築したセルを用いて、最終目標であるコロイド粒子の交流電気泳動の実時間測定を実施した。測定系の高感度化によって、明瞭なスペクトルが得られた。スペクトルは  $0.1 \mu\text{s}$  の実時間取得が可能であるが、データ量の問題から  $1\text{ms}$  での計算を行った。取得したデータから、泳動速度の非線形応答関数の解析が行えるようになった。10wt%のグリセロール水溶液に比率 0.5wt%となるように直径 330 nm のポリスチレンラテックスを添加した試料を、前述の泳動セルに充填した。0.1 Hz、180 Vpp のステップパルス印加して、粒子に交流泳動を行わせた。変調スペクトルの解析から得られたドップラーシフト周波数と、泳動速度の時間依存性を図 7 に示した。泳動速度の時間依存性は、引き伸ばされた指数関数で記述できた。溶媒の粘性係数や粒子サイズ・濃度を変えた試料の測定を行っており、これらの結果から泳動現象の非線形緩和効果の分子モデリングを行っていく。

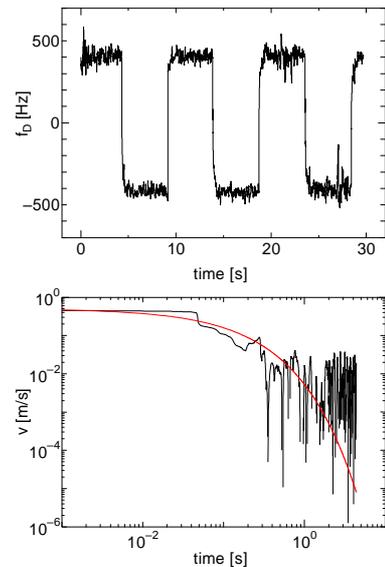


図 7. スペクトル解析から得られたドップラーシフト周波数、泳動速度の時間

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sudo Seiich, Sato Sachie, Kurihara Norihiko, Asano Megumi, Hayakawa Kenji	4. 巻 35
2. 論文標題 Nondestructive observation of state of water in concrete using dielectric spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Measurement Science and Technology	6. 最初と最後の頁 015501 ~ 015501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6501/acfba1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Otsuka Kenju, Sudo Seiichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Spiking ruby revisited: self-induced periodic spiking oscillations leading to chaotic state in a Cr:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> laser with cw 532-nm pumping	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Optics Continuum	6. 最初と最後の頁 1911 ~ 1911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/optcon.497640	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sudo Seiichi, Asano Megumi, Kuroiwa Takashi, Takagi Shinsaku, Yagihara Shin	4. 巻 384
2. 論文標題 Dielectric relaxation processes observed in hydroxypropyl Cellulose-Ethanol solutions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 122247 ~ 122247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2023.122247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sudo Seiichi, Suzuki Youki, Asano Megumi, Yagihara Shin	4. 巻 56
2. 論文標題 Investigation of the molecular description of small molecules in void spaces of wood using dielectric measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Wood Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1887 ~ 1902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00226-022-01433-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sudo S., Kawaguchi T., Asano M., Fukuzaki M., Yagihara S.	4. 巻 438
2. 論文標題 Investigation of dynamical properties of free water in hydroxypropyl cellulose?water mixture by PFG-NMR	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica D: Nonlinear Phenomena	6. 最初と最後の頁 133348 ~ 133348
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physd.2022.133348	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Isobe Ryota, Sato Sachie, Kurihara Norihiko, Sudo Seiichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Estimation of Strength Development of Concrete Using Dielectric Measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Lecture Notes in Civil Engineering	6. 最初と最後の頁 459 ~ 466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-19-3303-5_39	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Otsuka Kenju, Sudo Seiichi	4. 巻 106
2. 論文標題 Self-mixing interference in a thin-slice solid-state laser with few feedback photons per observation period	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 53504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.106.053504	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Otsuka Kenju, Sudo Seiichi	4. 巻 104
2. 論文標題 Nonlinear dynamics of a self-mixing thin-slice solid-state laser subjected to Doppler-shifted optical feedback	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 44203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.104.044203	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 須藤 誠一, 浅野 恵美, 八木原 晋
2. 発表標題 ヒドロキシプロピルセルロース-グリセロール溶液の誘電緩和
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤 誠一, 浅野 恵美, 八木原 晋
2. 発表標題 ヒドロキシプロピルセルロース-エタノール溶液で観察された誘電緩和プロセス
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sudo, S., Yagihara, S., Suzuki, Y., and Asano, M
2. 発表標題 Investigation of the molecular dynamics of water in void spaces of wood using dielectric measurements
3. 学会等名 13th International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances, ISEMA 2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 セメント硬化体の状態推定方法及び誘電測定装置	発明者 早川健司、前原聡、 鈴木将充、須藤誠 一、佐藤幸恵、栗原	権利者 学校法人五島育 英会、東急建設 株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願 2 0 2 1 - 1 2 0 9 7 2	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------