

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04505

研究課題名（和文）濁度によらない新しい動的光散乱測定技術の高分解能化および周波数領域拡張の実現

研究課題名（英文）Improvement of frequency resolution and enlargement for low frequency region of new turbidity-free dynamic light scattering method

研究代表者

高木 晋作（Takagi, Shinsaku）

東京都市大学・理工学部・講師

研究者番号：70386358

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000 円

研究成果の概要（和文）：測定系の周波数分解能の向上をはかるため、光学系の改良に取り組んだ。2本の励起光のうち一方に光チョッパーによる強度変調を加えて干渉縞の明滅周波数を数Hzレベルまで遅くして二重ロックイン検出を図った。しかし、干渉縞の明滅で励起される拡散運動では周波数の正負が弁別不可能になり、本来複素スペクトルとして観測されるべきものが、パワースペクトルと等価な単一成分のスペクトルとして観測されることが理論的に予測された。この予測を検証したところ、明滅固定干渉縞は高分解能化を可能にする反面、スペクトルからは位相情報が失われ多重散乱除去能が損なわれることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

拡散波分光に代表される従来の白濁試料測定法では白濁の度合いによって解析法を変えなければならなかった。われわれの測定技術は白濁の度合いによらず測定できる反面、特に低周波数領域では分解能が不十分であった。そこで本研究の目的達成により、純溶媒から白濁溶液までの広範囲の濃度領域を高周波・低周波を問わず包括的に研究可能にすると期待された。本研究で用いた強度変調による二重ロックイン検波は高分解能化には寄与する一方で、多重散乱除去能は失われることが解明され、白濁度と周波数領域の双方で包括的研究を進めるには周波数変調による高分解能化が不可欠であることが見出された。

研究成果の概要（英文）：We tried to reconstruct our measuring system of dynamic light scattering (DLS) to improve the frequency resolution. We set up double lock-in detection system by amplitude modulation of one of excitation beams using optical chopper. But diffusive motion excited by such modulated interference fringe cannot decide the moving direction. We inferred that we cannot obtain complex DLS spectra but single-phase DLS spectrum equal to the power spectrum without information of phase. We checked this proposition experimentally and found that fixed optical interference pattern can improve the frequency resolution sufficiently. Instead of improvement of resolution, single-phase spectrum without phase information loses the removal ability of multiple scattering.

研究分野：ソフトマターの物理化学

キーワード：動的光散乱 二重ロックイン検波 多重散乱 光強度変調

1. 研究開始当初の背景

動的光散乱は液体・固体を問わず、多様な試料の内部構造とそのダイナミクスを研究する簡便な手法として広く用いられているが、これまでの動的光散乱測定では白濁した試料では光が多重散乱されるため、スペクトルが歪む弊害があった。これを避ける手法として拡散波分光 (DWS)¹ が開発されているが、DWS は逆に多重散乱のおこらない試料には不向きであり、試料の白濁度による使い分けの必要があった。

われわれは新しい測定原理に基づいた動的光散乱測定技術である位相コヒーレント光散乱測定系を開発した²。これは、光干渉縞という刺激に対する複素応答スペクトルとして動的光散乱分光をする (図1) もので、いわば線形応答理論の動的光散乱への適用に該当し、従来法の「自己相関関数によるゆらぎの平均」を求める手法とは本質的に異なる。そのため、散乱光の位相がコヒーレントであり、多重散乱光の位相と単一散乱光の位相が異なるため、分光の過程で単一散乱光からの信号だけを検波できる。つまり、この方法は試料が白濁していても多重散乱の影響を完全に除去できるという特徴を有する。

従来の動的光散乱法は、溶液がじゅうぶん希薄で白濁のない場合しかその効力を発揮できなかった。白濁試料を希釈せずに測定する手法として拡散波分光 (DWS) と呼ばれる多重散乱分光法があるが、DWS では試料中の光の伝播をランダムウォークと近似して散乱光を解析するため、逆に低濃度の試料には適用できない。つまり、従来の白濁試料測定法では白濁の度合いによって解析法を変えなければならなかった。したがって、時間とともに次第に白濁していく試料や、温度・塩濃度などの条件により濁度を人為的に制御可能な試料を統一的・網羅的に扱う場合などでは、位相コヒーレント光散乱法が特にその強みを発揮する。このような「濁度によらない測定技術」は、純溶媒から白濁溶液までの広範囲の濃度領域を包括的に研究可能にし、従来法では困難であった新しい知見の獲得が可能ではないかと考えた。

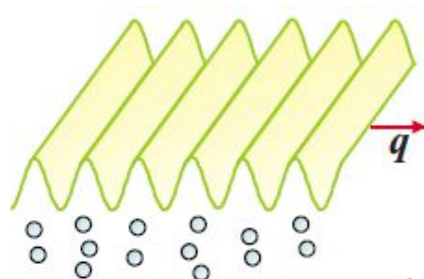


図1. 位相コヒーレント光散乱法によるコヒーレントな濃度分布励起の原理²。

2. 研究の目的

コロイド分散系などの白濁試料は、内部構造の基本サイズが可視光の波長と同程度の単位構造の集合体であり、試料を特徴づけるダイナミクスが必然的に遅い。ところが位相コヒーレント光散乱法は周波数ドメインでの分光法であるため、時間ドメインの分光法である従来の動的光散乱法とは異なり、数百 Hz から GHz 超の高周波領域での分光に強みを発揮する反面、低周波領域での分光は高い周波数分解能を必要とし、数十ミリ秒オーダーの遅いダイナミクスの測定への

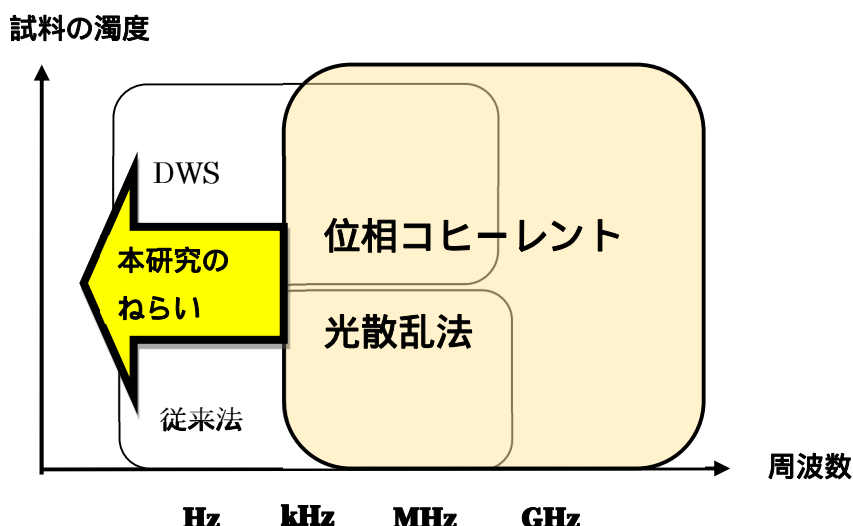


図2. 本研究の目指す方向性。従来法と DWS の両者が得意とする低周波数領域の測定を位相コヒーレント光散乱法で可能にし、周波数帯と濁度の両条件をカバーする測定手法を確立する。

ニーズには答えられなかった。そこでわれわれは、10Hz 以下の変調周波数で光チョッパーを用いた散乱光の二重ロックイン検出を試みることににより、位相コヒーレント光散乱法のさらなる高分解能化と低周波数領域への拡張を実現し、試料の白濁の原因特定や白濁試料中の特定の構造体の選択測定など、「濁度によらない多様な測定技術」の確立を目指した（図 2）。

3．研究の方法

位相コヒーレント光散乱測定系についての詳細は文献 2 を参照のこと。コロイドを含む媒質中で 2 本の CW レーザー光を交差させると交差部分に干渉縞が形成される。その際、2 本のレーザー光の周波数にわずかな差を設けると、差周波数に比例した位相速度で干渉縞が移動するため、この移動干渉縞ポテンシャル下でコロイド粒子が拡散運動をする結果、干渉縞と位相の揃ったコヒーレントな濃度変調が媒質中に励起される（図 1）。ここにプローブ光を照射して、散乱光を位相も含めて検出すると DLS スペクトルが位相情報をもった複素スペクトルで観測される。交差させる 2 光の周波数差は光路中に設置した A0 変調器により実現し、その変調周波数を信号発生器で外部制御することで任意の周波数差を設定可能になる。この周波数差を横軸に取り、フォトダイオードで検出した散乱光信号を 2 位相ロックインアンプで同相成分、90°遅れ成分として測定することで複素 DLS スペクトルが得られる。

本研究では 2 位相ロックインアンプの二重ロックイン検波機能により、散乱光信号を 2 段階で位相敏感検波を試みた。ロックインアンプは帯域幅の狭いバンドパスフィルタともみなすことができ、このフィルタを通過した信号に対する 2 段階目の低周波変調には、光チョッパー（アイアールシステム社 CH-60 およびドライバード CH-60-220-BNC を本助成金にて購入）を用いた。従来の測定系中で、励起光の一方の光路中に光チョッパーを組み込み、励起光の周波数 ω_1 とプローブ光の周波数 ω_p を固定して、チョッパーによる強度変調周波数 を掃引すると、任意の周波数 のスペクトル成分を複素振幅にもつビート信号を $\omega_p - \omega_1$ の固定周波数で検出できると考えた。

ロックインアンプ、信号発生器、光チョッパーのドライバード等の外部測定系を制御する測定プログラムおよび得られた複素スペクトルの解析には NI 社の LabVIEW（本助成金から支出）を用いた。また、白濁試料の標準サンプルとしては、Polysciences 社製のコロイド試料（ポリスチレンラテックス）を本助成金により購入した。

4．研究成果

固定干渉縞での二重ロックイン検出では干渉縞の明滅により励起される拡散運動は縞の移動方向が指定されないため、複素スペクトルの周波数の正負が弁別不可能になる。そのため、本来複素スペクトルとして観測されるべきところ、パワースペクトルと等価な単一成分のスペクトルとして観測されることが理論的に予測された（物理学会 2022 春で発表）。

上記予測を実験的に検証する段階で、光源に用いていた 2W の CW レーザー光源が不調を来したため、一時的に実験の中段を余儀なくされた。新たな光源を調達するにあたり、同じ研究組織内の複数の科研費採択テーマで効率よく光源の共用ができるよう、共通資産化の仕組みを取り入れることとしたため、複数テーマ間での調整を経て、小型全固体 OPSL グリーンレーザー Sapphire SF NX 532-200 を、本助成金を含めた 3 テーマの科研費助成金により購入することとし、世界的な半導体不足の影響を受けながらも発注から 5 か月後の 2023 年 2 月に無事納品された。

新たなレーザー光源で光学系を再構築して上記予測の検証に取り組んだところ、明滅する固定干渉縞は高分解能化を可能にする反面、スペクトルからは位相情報が失われるため多重散乱除去能が損なわれることが明らかになった。すなわち、図 2 に掲げた本研究のねらいは、試料の濁度が低い条件下で達成されたが、任意の濁度での高分解能化までは至らなかったと結論される。白濁度と周波数領域の双方で包括的研究を進めるには、チョッパーを用いた強度変調ではなく、従来同様の周波数変調による高分解能化が不可欠であることが見出された。

一方、光源の不調から納品までの期間に、これまでの測定結果を Cole-Cole プロットで解析を進めた。この検証過程で、非イオン界面活性剤/水/ヘキサノール系のスペクトル解析には誘電緩

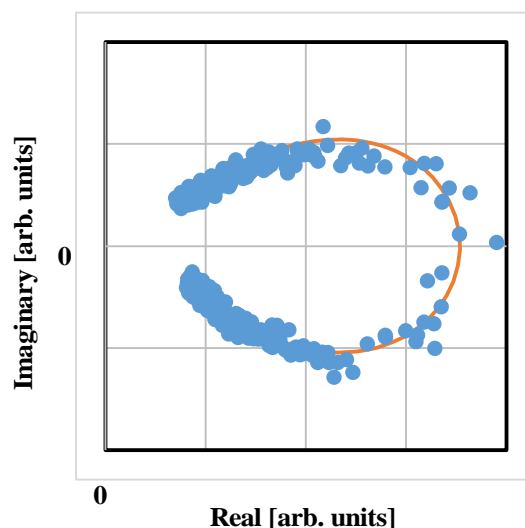


図 3. 5.0wt% $C_{12}E_5$ 水溶液における複素 DLS スペクトルの Cole-Cole プロットと Davidson-Cole 関数によるフィッティング結果（実線）。

和分光で用いられる Davidson-Cole 型関数を適用することが可能であることが偶然に見出された。その Cole-Cole プロットは誘電緩和とは異なり実軸対称のレムニスケート型を示した（図 3、物理学会 2023 春で発表）。このような実軸対称レムニスケート型の Cole-Cole プロットはわれわれの知る限り世界で初めて観測されたものである。

Davidson-Cole 型関数は緩和時間に分布がある場合に用いられるため、非イオン界面活性剤/水/ヘキサノール系の拡散時間分布を解析し、拡散時間の上限を評価した（物理学会 2024 春で発表）。

また、2024 年 6 月中に Davidson-Cole 型関数による拡散時間分布解析についての論文 “Application of Davidson-Cole function to complex dynamic light scattering spectroscopy in frequency domain for nonionic surfactant systems in isotropic phase” を Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 誌に投稿予定である。

<引用文献>

1. D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, and E. Herbolzheimer, Phys. Rev. Lett., Vol.60, No.12, pp.1134-1137 (1988).
2. Shinsaku Takagi and Hajime Tanaka, “Multiple-scattering-free light scattering spectroscopy with mode selectivity”, Physical Review E, vol81, No.2, pp.021401-1-8 (2010).

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1．発表者名 高木 晋作 |
| 2．発表標題 C12E5/ヘキサノール/水系の複素動的光散乱スペクトルのDavidson-Cole関数による評価 |
| 3．学会等名 日本物理学会2024年春季大会 |
| 4．発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1．発表者名 高木 晋作 |
| 2．発表標題 C12E5/ヘキサノール/水系の複素動的光散乱スペクトルのDavidson-Cole関数による評価 |
| 3．学会等名 日本物理学会2023年春季大会 |
| 4．発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1．発表者名 高木 晋作 |
| 2．発表標題 濁度によらない新しい動的光散乱測定技術の高分解能化 |
| 3．学会等名 日本物理学会第77回年次大会 |
| 4．発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1．発表者名 高木 晋作 |
| 2．発表標題 濁度によらない新しい動的光散乱測定技術の高分解能化 |
| 3．学会等名 日本物理学会第76回年次大会 |
| 4．発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|