



Title	光散乱を利用した単一微粒子吸収分光法に関する研究
Author(s)	松尾, 保孝
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第5706号
Issue Date	2001-12-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k5706
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/28111
Type	doctoral thesis
File Information	thesis2001.pdf



光散乱を利用した単一微粒子吸収分光法に関する研究

2001年12月

松尾保孝

第1章	序論	1
1-1	緒言	1
1-2	微粒子の分光測定に関する研究について	3
1-3	本研究の目的と意義	5
1-4	本論文の構成	8
	参考文献	10
第2章	微粒子吸収分光	12
2-1	緒言	12
2-2	種々の吸収測定法	13
2-3	光散乱理論	17
2-3-1	Rayleigh散乱	17
2-3-2	Mie散乱	19
2-4	微分干渉顕微分光	31
2-4-1	前方散乱光による干渉	32
2-4-2	微分干渉による前方散乱光の解析	35
2-4-3	微分干渉顕微過渡吸収分光	37
2-5	放射圧を利用した顕微吸収分光	39
2-5-1	放射圧	39
2-5-2	放射圧を利用した吸収分光	43
	参考文献	45
第3章	微分干渉法による単一金属微粒子の過渡吸収解析	46
3-1	緒言	46
3-2	測定システム及び試料	49
3-3	銀コロイド微粒子の過渡吸収測定	53
3-4	単一銀微粒子の検出	56
3-5	ロックインアンプによる微分干渉測定	57
3-6	過渡複素屈折率の推定	60
3-7	微分干渉信号の遅延時間依存性	63
3-8	検出限界	65
3-9	まとめ	66
	参考文献	68
第4章	放射圧測定による単一高分子微粒子の吸収解析	69
4-1	緒言	69
4-2	放射圧ポテンシャル測定法	70
4-2-1	放射圧ポテンシャル測定の原理	70
4-2-2	3次元位置検出	72
4-3	吸収によって発生する放射圧	74

4-4	測定システム及び試料	75
4-5	色素含有高分子微粒子に働く光吸収ポテンシャル	78
4-6	吸収係数の推定	82
4-7	光吸収ポテンシャルの色素濃度依存性	85
4-8	まとめ	88
	参考文献	90
第5章	総括	91
	研究業績	94
	謝辞	95

第1章 序論

1-1 緒言

近年、微細加工技術を応用することにより様々なデバイスの高密度、高精度化が図られるようになり、それらの小型化、高性能化が急速に進んでいる。特に現在の世界を大きく支えているエレクトロニクス分野における技術の進歩には目覚ましいものがあり、取り扱われるサイズはマイクロメートルオーダーからナノメートルオーダーへと微細化の一途をたどっている。また、今世紀に最も注目され、益々発展することが期待されるバイオテクノロジーの分野においても細胞一つ一つを取り扱う範囲から、蛋白質、DNA といった細胞を構成する要素を個々に応用、計測するところまでその技術は進んできている。このように大きな物体から小さな物体へと研究、応用の視線が移りつつある。

一方で物質の微細化を進めていった場合の極限要素として原子、分子さらには電子、光子といった素粒子があげられる。これらに対してもその個々の要素を解析、応用する手法自身が開発されている。例えば、走査型トンネル電子顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)といった原子レベルの情報を可視化する走査型プローブ顕微鏡(SPM)、原子トラップや単一分子分光といった単一原子、単一分子の電子状態や量子状態を観測あるいは制御する手法、さらには単一光子、単一電子による新規素子の開発、情報理論への応用といったものがあげられ、幅広い分野で精力的に研究が進められている。

このようにしてあらゆるサイズに渡って物理、化学現象についての研究がなされているなかで、バルクと原子・分子をつなぐ中間的な領域であるメゾスコピック領域(図1-1)に注目が集まっている。この領域における物質はナノクラスター、ナノ微粒子、量子ドットなどが含まれ、バルクともまた原子・分子とも異なる特異的な現象を引き起こす系として非常に興味深い。非常によくわかる例を挙げるとバルクではオレンジ色をしたCdSがその粒径を小さくすることで白色に変化する。これはCdSの吸収遷移、つまりは電子状態が変化したからに他ならず肉眼でも観測できる系である。

メゾスコピック領域は先の例からもわかるように制約された空間内により

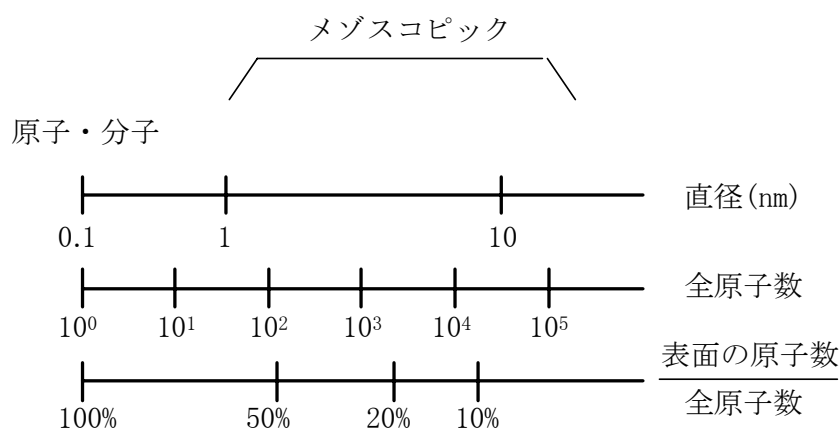


図 1-1 微粒子サイズと微粒子中の原子数、表面にしめる原子数の関係

電子状態が変化することや全原子数に対する表面原子数のしめる割合が増えることによる表面効果等が顕著に現れ、それらがサイズに依存した現象として起こりうる領域である。そして、理論面から考えた場合においては形状が電子状態などに大きく寄与することが予想される領域でもある¹。もちろんサイズや形状だけでなく金属や半導体、超伝導体といった材料特有の性質も重ね合わされてくる²。このような観点のもとに理論、実験の両面から様々な研究報告がなされている^{3,4,5}。

そこで、この注目されているメゾスコピック領域の物質を新規デバイス、材料へと応用を考えて行く上においてはその電子状態やダイナミクス等についての詳細な知見が要求されてくる。

バルクにおける電子状態の測定を行う場合は可視域～赤外域の光を用いた分光測定が一般的である。吸収測定を行えば分子構造や基底電子状態が、発光を測定すれば励起状態や半導体の価電子帯と伝導帯間の遷移などが観測されることになる。特にレーザーが開発されて以来、その特徴である高輝度、単色性、指向性、可干渉性等を生かした形で様々な分光手法が提案され、非常に強力な測定法として幅広く利用されるようになってきている。また、ここ数年はレーザーの短パルス化が進み、フェムト秒～ピコ秒領域における物理化学初期過程が明らかにされてきている。例えば、光合成反応など生命活動の基点となる現象がその典型であり、高速時間分解分光測定により明らか

にされた現象、機構は数多い。この様な中で 1999 年には A. H. Zewail がフェムト秒分光研究によりノーベル化学賞を受賞しており、その重要性と有用性は誰の目にも明らかである。また、現在の半導体エレクトロニクス高速化限界を超える技術としての期待も高く、光-光スイッチや THz 変調など光エレクトロニクスの要素技術開発、フェムト秒パルス of 時間、空間領域の分解能を利用した物性計測、制御システムの実現が進められている。

こういった流れの中にあつて、メゾスコピック領域の物性解明において短パルスレーザーを用いた種々の分光測定により研究を進めていくのはごく当然のことである。既に多くの実験結果が報告され、その物性について明らかにされつつある。

そして、それらの結果を踏まえつつ今後のさらなる発展が大きく期待される領域である。

1-2 微粒子の分光測定に関する研究について

物質の電子状態を測定する上で一般的に用いられる分光法としては吸収測定、発光測定があり、微粒子の物性測定にも用いられている。特に CuCl、CdSe などはエキシトン発光が観測されており、微粒子作製時に粒径をある程度制御できることからサイズと電子状態の相関について詳細な研究が進められている。

いくつかの例を紹介する。ItohらはCuCl微粒子において粒径が 3nm付近から発光エネルギーの増加が急激に小さくなることを見いだしている⁶。また InokumaらはGeO₂に埋め込まれたCdSeにおいて発光寿命のサイズ依存性を示し、微粒子のサイズがエキシトンの直径にほぼ等しいと考えられる付近では3種類の時定数を持つ発光を示すことを観測している⁷。これらの結果はバルクと異なる現象であり、微粒子特有の現象である。

さらに最近では単一光子計数により高感度に発光を測定する手法が開発され、単一分子の分光測定が行われるようになってきた^{8,9}。この手法は微粒子測定にも用いられており、CdSやCdSeの単一ナノ微結晶からの発光が観測され^{10,11,12}、サイズの減少とともに蛍光スペクトルが短波長へシフトする結果

が報告されている¹³。もちろん半導体微粒子だけでなく有機微結晶においても微粒子特有の現象が報告されており、Kasai らは多環芳香族のペリレンにおいてサブミクロンサイズの微結晶の発光スペクトルがバルクとは異なることを報告している¹⁴。

一方、吸収測定による研究も行われている。例えばチオールを吸着させた金ナノ微粒子の表面プラズモン吸収のサイズ依存性¹⁵、ポンププローブ法を用いたCdS, CdSeコロイド微粒子の過渡吸収測定によるエキシトンダイナミクスに関する研究^{16,17,18}、ガラスマトリックス中に分散した銀、金微粒子の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の測定などがあげられる¹⁹。さらにサイズでなく形状に関しては表面プラズモンスペクトルや散乱スペクトルが微粒子形状により変化することが報告されている^{20,21,22}。これらの研究からは微粒子のサイズだけでなく、その表面状態が電子状態とそのダイナミクスに大きく寄与していることがわかってきている。これに加えてサイズ、形状による微粒子個々の性質が顕著に現れる系では相対位置、配列による微粒子間相互作用も明確に現れると考えられる²³。既に、規則正しく配列した微粒子群において微粒子間相互作用を表面プラズモンスペクトル変化として観測した結果が報告されている¹⁹。

少し観点を変えて視野を広げてみると微粒子と光の相互作用を応用した系の研究は幅広く行われている。微粒子を高効率の光共振器としてレーザー発振を誘起する微小球レーザー発振²⁴、微粒子分散系でレーザー発振に似た特徴を示すランダムレーザーの研究²⁵、量子ドットレーザー、生体内で使用する光学プローブなどがあり²⁶、これらにおいても分光測定を用いて研究が進められている。

上記のような種々の研究により微粒子の物性、機能性において明らかにされたことは数多く、応用できる範囲も非常に幅広くなってきている。しかしながらそのすべてを見いだせたわけではなく、今後においてさらなる研究が望まれる。

1-3 本研究の目的と意義

前節で述べたように微粒子の電子物性を明らかにすることを目的とし、発光や吸収による分光測定が行われ、特定の微粒子についてはその詳細が明らかにされてきている。しかしながらそれぞれの測定には長所、短所がありそれぞれを補って測定しなければならない。例えば、単一微粒子からの発光測定は共焦点顕微鏡や近接場光学顕微鏡を用いることにより可能であり、いくつかの実験結果について報告がなされている²⁷。しかしながら無輻射失活が支配的で発光収率の低い微粒子については発光測定自体を行うことができず、励起状態についての考察は行えないことになる。当然、無輻射失活と競合するような発光の寿命についても議論することは非常に困難である。

また、発光は最低励起一重項状態からの輻射過程を見ていることになる。ところが、励起直後の電子励起状態は最低励起一重項の多様な振動準位に位置し、それらが緩和して最低励起一重項状態に移った後に発光する。他にも構造変化による緩和などがあり、発光は緩和した励起状態の観測となってしまふ(図1-2)。これでは正確な励起状態のダイナミクスについて知見を得ることはできない。

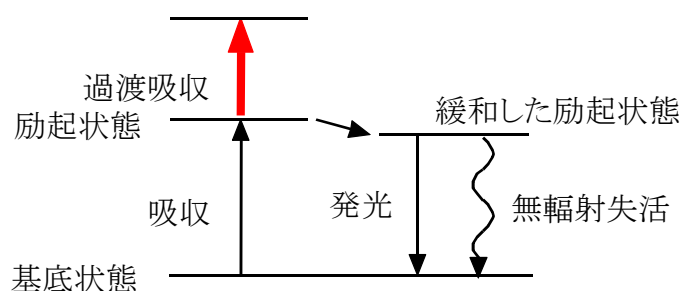


図1-2 エネルギー準位(吸収と緩和過程のモデル)

そこで用いられるのが過渡吸収測定である。過渡吸収は励起された状態からさらに高エネルギー励起状態への遷移による吸収である。そのため励起状態の直接的な観測が可能であり、時間分解測定を用いれば励起状態ダイナミクスについての知見を得ることも可能である。これは実験装置の進歩とともに一般的に用いられるようになった手法である。特に時間分解能の面においてはフェムト秒レーザーの出現とともに物理化学初期過程が観測可能となる

時間領域での測定が実現化された。もちろん過渡吸収測定が万能というわけではない。過渡吸収の遷移確率は極めて低い場合が多いことから測定に際しては高密度な励起状態を作る必要がある。このため測定試料に高強度のレーザー光を照射しなければならず、測定試料に対してダメージを与えやすい。また装置としても試料を十分励起できるに足りる出力を持った特別なレーザー光源や微小な光強度の変化をとらえる高感度な検出器が要求されることが多く、一般的に知られる様になったとはいえ、装置の規模、実験の難易度からいっても容易に行える測定ではない。しかも、蛍光測定とは異なり報告されている測定が単一微粒子でなく、コロイドやマトリックス中に微粒子が多数分散した系に限られていることも吸収測定の感度が低いことに起因している。

通常行われる吸収測定（過渡吸収測定を含む）において吸収定量性は Lambert-Beer の法則で与えられる。図 1-3 で考える。試料中を光が dx だけ進んだときその強度が dI 減少したとする。単位体積中に吸収する物質が N 個存在するならば、

$$-dI = kINdx \quad (k \text{ は比例定数}) \\ (1-3-1)$$

となり、 $x=0$ ($I=I_0$) から $x=l$ の積分を行うと

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-kNI) \quad (1-3-2)$$

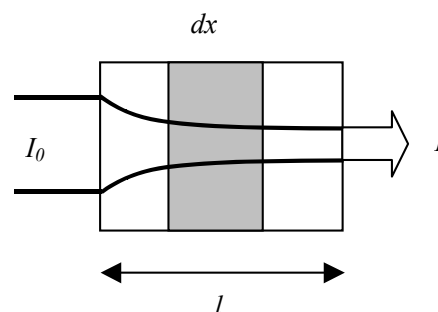


図 1-3
均一な試料を透過する光

このことから透過光は試料の厚さに対して指数関数的に減少することがわかる。

kN を試料の濃度 C と分子吸光係数 ϵ を用いて一般化すると

$$\text{Absorbance} = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon Cl \quad (1-3-3)$$

となり、これを吸光度 (Absorbance) として定義し、定量性を議論することになる。

吸光度は入射光強度 I_0 に対する透過光強度 I の比として表されている。しかしながら微粒子一個に対してこの式を適用しようと考えたと Absorbance が小さい、つまり入射光強度に対して透過光強度の変化が微弱となるために測定することが非常に困難となってくる。例えば Absorbance = 1×10^{-5} であるならば $I = 0.9999769I_0$ となり 100000 万分の 1 の変化を測定しなければならない。また、 ϵ が 100000 と非常に大きい蛍光分子を考えても分子数としては 1×10^{15} 個近くが必要であり単一分子蛍光測定の場合とはかけ離れた領域になる。もちろん多数分子の平均的な測定結果は得られるため、バルクやコロイドなどに対しては有効な手法であり、粒径分散の小さい試料に対してはサイズ依存性についての議論も可能であることから、実際に行われてもいる。しかしながら粒径がそろった試料を調整することがある程度可能となってきたとはいえ個々の物質で調整法が少しずつ異なることや新規物質などでは必要とするサイズの微粒子を得るのは困難であると考えられることから容易な実験ではない²⁸。また、調整された微粒子も粒径分散が存在するため正確なサイズ依存性を求めようとするときの障害となってくる。

このほかにも測定試料が高濃度であると Lambert-Beer 側が成り立つ均一透明な条件が満たせなくなり、反射や散乱といった現象により Absorbance の線形性が損なわれ、吸収による議論ができなくなる。一般に高濃度媒質では分子間、微粒子間相互作用が重要となってくると考えられるにも関わらず、それらに起因する現象を測定できないことになる。

金属微粒子や半導体微粒子は理論面からの研究が進んでおり、その電子状態などについてはある程度の予測がなされてはいるが形状などを含めた上での情報を得るのは難しい。また、高分子微粒子や最近注目されている dendrimer のような巨大単一分子等は理論計算に基づく現象予測が困難である。さらに微粒子間の相互作用や形状による二色性などは単一状態で観測していかなければ詳細な知見は得られない。

このような観点から、吸収分光法を用いて単一微粒子の電子状態を直接的に観測することは大きな意義があり、メゾスコピック領域における研究に大きく寄与できると考えられる。しかしながら先に述べたように従来法では

様々な問題があり非常に困難であると言わざるを得ない。

そこで、本研究では単一微粒子の吸収を測定することを目的として、微分干渉を用いた吸収分光法および放射圧を用いた吸収分光法の2つの測定手法を提案する。微分干渉吸収分光法は微粒子に光を入射した場合に生じる前方散乱光に含まれる複素屈折率を求めることにより微粒子の吸収を測定する方法である。一方、放射圧吸収分光法は微粒子に働く光の放射圧を微粒子操作の目的としてだけでなく、放射圧測定から吸収分光法に応用する全く新しい手法である。これら2つは共に光の散乱現象を利用している。Lambert-Beer則に基づいた吸収測定を行う場合、散乱により測定が阻害されることを避けるために可能な限り散乱が起こらない様に試料の調整を行う。しかしながら、提案する手法では逆に散乱を最大限に活用する方法である。散乱現象自身は理論的に十分確立されており、それらをもとにして粒径計測等の様々な研究が進められている²⁹。

本研究では散乱から吸収を求める理論についてその詳細を述べるとともに、測定システムの構築と有効性について議論を行った。

1-4 本論文の構成

第1章では序論として本研究を進めるに当たっての背景と対象である微粒子の分光研究に関する現状について述べ、最後に本研究の目的・意義について述べた。

第2章では本研究において提案する微分干渉吸収分光法および放射圧測定による吸収分光法について詳細に述べる。まず、提案する分光手法の基礎となる光散乱理論について詳細に述べる。次に4節で微分干渉の原理、微粒子からの前方散乱光、および前方散乱光検出のための微分干渉法の適用と吸収分光への応用について、5節で光の放射圧の原理と放射圧測定法、放射圧の吸収分光法への応用について述べる。

第3章では作製した微分干渉吸収分光システムについて説明を行い、そのシステムにおいて単一金属微粒子の過渡吸収測定を行った結果についてのべる。そして微分干渉吸収分光法の有効性、およびシステムの評価を行ったの

でその詳細について述べる。

第4章では放射圧を用いた吸収分光システムを用い単一高分子微粒子の吸収解析を行った。放射圧測定の結果と数値解析により吸収分光法としての有効性等について考察を行った。

第5章では以上の結果を総括し、今回作製した吸収分光システムの有効性を示すとともに、今後の展望について述べる。

参考文献

-
- ¹ U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer New York (1993)
- ² 田沼静一、家 泰弘、メゾスコピック伝導、共立出版(1999)
- ³ Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 525
- ⁴ M. M. Kappes, *Chem. Rev.* 88 (1988) 369
- ⁵ A. Henglein, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1861
- ⁶ T. Itoh, *Nonlinear Optics* 1 (1991) 61
- ⁷ T. Inokuma, T. Arai, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 11093
- ⁸ T. Bache, W. E. Moerner, M. Orrit and U. P. Wild, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, Weinheim, Tokyo (1997)
- ⁹ T. Plakhotnik and D. Walser, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4064
- ¹⁰ M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature* 383 (1996) 802
- ¹¹ S. A. Empedocles, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3873
- ¹² F. Koberling, A. Mews and T. Basché, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 1921
- ¹³ J. Tittel, W. Gohde, F. Koberling, Th. Basche, A. Kornowski, H. Weller and A. Eychmuller, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3013
- ¹⁴ H. Kasai, N. Minami, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L221
- ¹⁵ M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3706
- ¹⁶ S. Logunov, T. Green, S. Marguet, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 5652
- ¹⁷ M. C. Brelle and Z. Zhang, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 3119
- ¹⁸ C. Burda, T. C. Green, S. Link, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1783
- ¹⁹ Y. Hamanaka, A. Nakamura, S. Omi, N. D. Fatti, F. Vallee and C. Flytzanis, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 1712
- ²⁰ Y. S. Chang, C. Lee and C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6661
- ²¹ H. Ditlbacher, J. R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leithner and F. R. Aussenegg, *Opt.*

Lett. 25 (2000) 563

²² T. R. Jensen, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2394

²³ J. P. Kottmann and O. J. F. Martin. Opt. Lett. 26 (2001) 1096

²⁴ 藤原英樹、北海道大学学位論文 1999

²⁵ C. Cao, J. Y. Xu, E. W. Seelig and R. P. H. Chang, App. Phys. Lett. 76 (2000) 2997

²⁶ E. Schrock, et al. Science 273 (1996) 494

²⁷ JR. Guest *et al*, Science 293 (2001) 2001

²⁸ H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, H. Nakanishi, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1132

²⁹ R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum, New York, (1985)

第2章 微粒子吸収分光

2-1 緒言

序論で述べたように一般的に用いられている吸収分光法は入射光強度と試料透過後の透過光強度との比である透過率測定を行う方法である。ところが透過率測定では微弱変化に対しては精度不足が生じ、結果として感度の低下につながっていく。例えば $10\mu\text{m}$ のスポット径を持つビームに 10nm の金微粒子をおいた場合、消光断面積は $6.5 \times 10^{-8} \text{m}^2$ になり、透過率としては $1-8.3 \times 10^{-8}$ というほぼすべての光が透過する値になってくる。このような微弱変化を透過率測定という一般的な方法により測定することは検出器の測定限界を超えていることから非常に困難であり、単一微粒子の吸収測定が行われていない最大の理由となっている。

そこで本研究においては単一微粒子に対する吸収測定として新しい手法を提案する。

一つは微分干渉を用いた吸収分光法である。これは半導体製造過程においてシリコンウエハーなどの洗浄処理でナノメートルオーダーの微粒子混入による汚染をなくすための要求に対して提案された方法で、BatchelderとTaubenblattが単一のレイリー微粒子の存在とその種類を検出するための新しい手法として提案、実現したシステムに基づいている。これは微分干渉による前方散乱光の干渉計測を利用する事で微粒子の情報を求める手法である¹。前方散乱光には単一レイリー微粒子の複素屈折率や粒径の情報が含まれており、前方散乱光の電場成分実部と虚部が測定可能ならば複素屈折率や粒径を決定する事ができることになる。彼らはこの実部、虚部が薄膜に対するエリプソメトリーと同様の方法で解析可能であることを応用することにより、 $38 \sim 106\text{nm}$ のポリスチレン微粒子を計測し、検出した干渉信号から得られる位相変化と理論計算値から求まる位相変化が各粒径において良く一致する結果を示し、微粒子径を求めることが可能であることを報告した²。そして、ナノメートルオーダーの微粒子に対して微分干渉を用いた測定法が有効であることを示した。彼らの研究は出発点を半導体製造過程での不純物除去においていたためサイズと屈折率のみに注目していたが、屈折率の虚部が吸収係数に

比例することに着眼点を移せば吸収測定が可能であると考えられ、彼らの手法を応用し吸収測定に結びつけることが可能であることがわかる。そこで微分干渉を用いた前方散乱光の計測について理論的に検討し、吸収測定への応用について議論する。

もう一つは光の放射圧を用いた吸収測定である。放射圧はMaxwellの電磁理論より理論的に証明され、実験的にはLevedevにより光の反射による光の放射圧が測定されている³。また、光の放射圧による微粒子トラッピングを実験的に示したのはAshkinで、対物レンズを使い集光した対向するビームの間に微粒子を保持する方法でトラップを成功させた。その後、単一集光レーザービームを用いて微粒子のトラッピングに成功している⁴。現在、各分野で用いられている光ピンセットあるいはレーザーマニピュレーションといわれる技術は集光ビームによる放射圧を利用している。これらは微粒子などを非接触に駆動することが可能な力を働かせることを目的として光の放射圧を利用している。一方、理論的には微粒子に働く光の放射圧が光の散乱と吸収によって引き起こされることがわかっている。これは光の放射圧が微粒子の性質を反映した形で働くことを意味している。このことから光吸収により微粒子に働く放射圧に着目し、放射圧測定から単一微粒子吸収測定への応用を提案する。

2-2 種々の吸収測定法

物質の光吸収を測定する方法は試料の性質、形状、濃度などによる様々な制約が存在するため、各種試料に見合った方法が用いられ、それぞれに特徴的な情報を得ることができる。

以下にいくつかの吸収測定法について述べる。

1) 透過率測定による吸収測定

最も一般的に用いられている方法で、序論において述べた Lambert-Beer の法則に基づいた透過率測定を行うことにより吸収を求める。測定試料は反射や散乱の影響が起こらないように透明で均一な状態が要求される。また、吸

収が大きい場合は吸光度の線形性が保てないため試料濃度にも制限がある。

2) 反射率測定による吸収測定

反射率測定から複素屈折率を得る手法で、Simonの方法⁵、Averyの方法やKramers-Kronig解析など数多くの報告がある⁶。これらは屈折率の実部 n と虚部 κ の間に成り立つKramers-Kronigの関係式^{7,8}、

$$n(\omega') - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega \quad (2-2-1)$$

$$\kappa(\omega') - 1 = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega \quad (2-2-2)$$

に基づいた方法である。ただし、絶対反射率測定を必要とする場合があり、試料の形態や作成方法などが制限される。また試料の表面情報についての解析が中心となる。

3) 拡散反射光による吸収測定

拡散反射光を用いた方法である。試料が微結晶や粉末である場合は光を入射しても散乱されるために単結晶などを作成しなければ透過率、反射率測定を行うことできない。また、単結晶を作製できたとしても吸収が非常に強くなる場合があり、透過率測定が線形性を保つ領域での試料を準備することが難しい。このような光散乱体の吸収を測定する手法として拡散反射分光法がある。これは光の放射エネルギーの伝播を一次元的に取り扱う

Kubelka-Munk理論を用いるもので、試料表面から放射される拡散反射光を測定することにより吸収を求める方法である。光を散乱、吸収する散乱体がランダムに存在する試料を考える。吸収係数 K 、散乱係数 S と絶対反射率 R_{∞} との

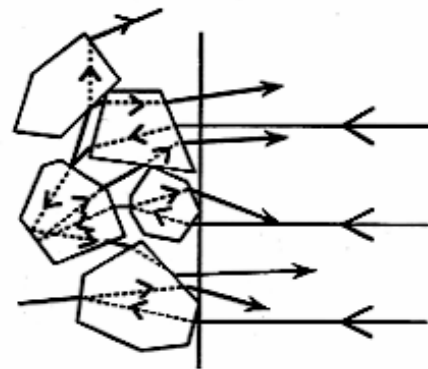


図2-1 拡散反射光
入射光は試料内部で反射、屈折、吸収を受けて試料表面から放射される

関係式は

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad K = \omega \varepsilon C \quad (2-2-3)$$

(ω :拡散反射光の角度分布、 ε :分子吸光係数、 C :濃度)

で表される。これはKubelka-Munk関数と呼ばれ、散乱係数が波長に依存しない領域ではKubelka-Munk関数が吸収スペクトルを反映したものとなる⁹。

4) 光熱変換測定

光熱変換分光法は物質が光を吸収する際に無輻射過程で熱に変換されることを利用し、熱による光学的性質を測定する方法である。代表的な測定方法としては光音響分光法や熱レンズ分光法があげられる。光音響分光法は物質が光を吸収し熱を放出することにより発生する音波（弾性波）を圧力センサーによって検出する。吸収係数 β と音響信号 Q には次のような関係式が成り立ち、

$$Q = -i\beta\mu_s(\mu_s/k_s)\{\gamma\mu_g P I_0 / 4\sqrt{2}l_g T\} \quad (2-2-4)$$

(μ_s :試料の熱拡散長、 μ_g :気体の熱拡散長、 l_g :気体層厚さ、 k_s :気体熱伝導度、 γ :比熱、 P :圧力、 T :温度)

音波測定により光学的性質を反映したスペクトルが得られることになる。

また熱レンズ効果による測定方法もある。レーザーを励起光として試料に照射するときその強度分布は通常ガウス型である。よって試料内に2次関数で与えられる温度分布が生じる。これにともない屈折率の温度依存性に応じた屈折率分布が形成されることで試料内に擬似的なレンズが形成されたことになる。熱レンズ効果の大きさはこのレンズを通過する光の広がり度合いとして検出されることから光で中心部分の強度変動を検出することで吸収測定が可能である。励起光を照射した時に誘起される熱レンズの焦点距離を F と

すれば

$$F = P_{abs} (dn/dT) / \pi k \omega_0^2 \quad (2-2-5)$$

となる。

P_{abs} は試料によって吸収されるエネルギーで $P_{abs} = P \beta l$ と近似できる（ P は入射光強度、 β は吸光度、 l は試料厚）。

つまり、焦点距離と吸収が比例関係にあり、焦点距離から試料の吸収を測定することが可能である。

2-3 光散乱理論

本研究は微粒子による光の散乱現象を利用することにより吸収測定を行う手法を提案している。微分干渉吸収分光、放射圧を利用した吸収分光のどちらの方法においてもその基礎となっているのは光散乱理論の基礎となるRayleigh散乱理論とMie散乱理論である^{10,11}。ここではこの二つの理論について詳細に述べる。

2-3-1 Rayleigh 散乱

孤立した誘電体微粒子に直線偏光が入射したとき、微粒子内部において分極が生じる。微粒子の大きさが波長に対して十分小さいとき、入射光によって誘起される瞬間的な電場は微粒子の内部において一様となり、一個の微粒子を単純に一個の電気双極子と見なすことができる。

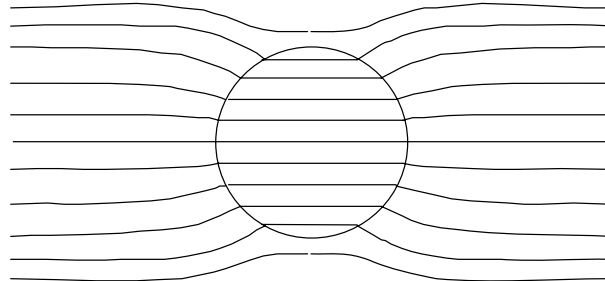


図2-2 誘電体微粒子内部の電磁場
微粒子内での電場は一様

入射光 \mathbf{E}_0 により誘起される微粒子内部の電場 \mathbf{E}_{int} は

$$\mathbf{E}_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \mathbf{E}_0 \quad (2-3-1)$$

で表される。 ε_1 と ε_2 はそれぞれ微粒子内部と外部の誘電率を表す。微粒子が光学的に等方的であれば、微粒子に誘起される電気双極子も入射光 \mathbf{E}_0 に平

行になる。この双極子モーメントは

$$\mathbf{P} = 4\pi\epsilon_2\alpha\mathbf{E}_0 \quad (2-3-2)$$

となる。 α は粒子の分極率と呼ばれるものである。

半径 a の球形微粒子を考えた場合、分極率 α は以下のようになる。

$$\alpha = a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (2-3-3)$$

入射光が角振動数 ω で正弦波的に振動しているとき、誘起された電気双極子も同様に振動し、

$$\mathbf{P}e^{i\omega t} = 4\pi\epsilon_2\alpha\mathbf{E}_0e^{i\omega t} \quad (2-3-4)$$

で表される。 t は時間、指数項は振動を表している。この振動する電気双極子は2次的な光、つまりは散乱光として電磁波を全方向に放射する。

電磁気学の理論から原点位置にある電気双極子の放射は以下の式で与えられる。

$$\mathbf{E}_s(r) = -\frac{\exp(ikr)}{4\pi\epsilon_2 r} \mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{P} \quad (2-3-5)$$

r は位置を表し、 \mathbf{k} は波数ベクトルを表している。

式(2-3-5)に(2-3-4)を代入すると入射光と散乱光の関係が得られる。

$$\mathbf{E}_s(r) = -\frac{\alpha \exp(ikr)}{r} \mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 \quad (2-3-6)$$

また、入射光強度 I_0 と散乱光強度 I_s の関係は

$$I_s = \frac{k^4 |\alpha|^2}{r^2} I_0 \sin^2 \chi \quad (2-3-7)$$

と表すことができる。 χ は電気双極子の振動方向と散乱光の伝播方向がなす角である。式(2-3-7)から散乱光強度が波長の4乗に逆比例していることがわかる。また、散乱光の偏向方向は散乱方向と入射偏光方向から式(2-3-5)のベクトル積を用いて計算することができる。Rayleighはこの理論を導き出すことで、空が青く見える現象を説明している(波長が短いほど散乱される)。

2-3-2 Mie 散乱

Mie は均一媒質中に存在する、任意直径かつ任意材質の均一な球体による平面単色波の回折を電磁気学によって取り扱うことで厳密解を得た。またその後、Debye は伝導体球の放射圧に関して同じ問題を取り扱い、Mie と等価な解を得ている。先に述べた十分小さいサイズの物体による散乱(Rayleigh 散乱)は物体を単一電気双極子として扱い議論しているが、Mie の理論の極限をとることによっても導かれる。

一般に波源を持たない電磁場の成分 \mathbf{E}, \mathbf{H} はベクトル波動方程式を満足し、

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (2-3-8)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (2-3-9)$$

となる。ここで $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ である。

また、 \mathbf{E}, \mathbf{H} については

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2-3-10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H} \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\mathbf{E} \quad (2-3-11)$$

の関係が成り立っている。

ここでスカラー関数 ψ と任意の単位ベクトル \mathbf{c} を用いて、ベクトル関数 \mathbf{M} を以下のように定義する。

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi) \quad (2-3-12)$$

この式は任意の \mathbf{M} に対して

$$\nabla \cdot \mathbf{M} = 0 \quad (2-3-13)$$

を満足している。ここでベクトル公式を用いることにより次のようなベクトル関数 \mathbf{M} とスカラー関数 ψ の関係が導かれる。

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [c(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)] \quad (2-3-14)$$

スカラー関数 ψ がスカラー波動方程式 $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$ を満足するとするならば、式から \mathbf{M} はベクトル波動方程式 $\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = 0$ を満足する。

次にベクトル関数 \mathbf{M} からもう一つのベクトル関数 \mathbf{N} を

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \quad (2-3-15)$$

と定義する。 \mathbf{N} もベクトル波動方程式

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0 \quad (2-3-16)$$

を満足し、

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M} \quad \nabla \cdot \mathbf{N} = 0 \quad (2-3-17)$$

の関係を満足する。

これらのベクトル \mathbf{M}, \mathbf{N} は \mathbf{E}, \mathbf{H} と同様にベクトル波動方程式を満たしてい

ることから電磁場を表すのに必要な条件をすべて満たしている。従って電磁場 \mathbf{E}, \mathbf{H} の解を求める問題はスカラー波動方程式を満たす関数 ψ の解を求めることに帰着する。

そこでスカラー波動方程式を満足するスカラー関数 ψ を求める。ここでは球形粒子による散乱を想定するために極座標表示によって表現する。定義した任意の単位ベクトル \mathbf{c} を動径方向 \mathbf{r} にとるならば

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi) \quad (2-3-18)$$

と表される。この \mathbf{M} は極座標系においてベクトル波動方程式の解となる。極座標表示を用いたときのスカラー波動方程式は、

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (2-3-19)$$

と表すことができる。

式を変数分離 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ することで3つに分離され、それぞれは

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (2-3-20)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (2-3-21)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (2-3-22)$$

と表される。

ここで m, n は変数分離した際に与えられる定数である。よってこれらの解からスカラー関数 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ を求めることが可能となる。

最初に式の解は

$$\Phi_e^o = \begin{cases} \sin m\phi \\ \cos m\phi \end{cases} \quad (2-3-23)$$

もしくはこれらの線形結合で与えられる。 $\cos m\phi$ をとるときの添え字を e (even) で表し、 $\sin m\phi$ をとるときは o (odd) で表す。(m は整数)

次に式の解は Legendre 多項式となり

$$P_n^{m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2^n n!} (1 - \cos^2\theta)^{|m|/2} \frac{d^{n+|m|}(\cos^2\theta - 1)^n}{d \cos^{n+|m|}\theta} \quad (2-3-24)$$

で表される。(n は $n=m, m+1, \dots$ を満たす整数)

最後に式の解を求める。まず、

$$kr = \rho \quad R(r) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} Z(\rho) \quad (2-3-25)$$

と置き換えると式は Bessel の微分方程式

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[\rho^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0 \quad (2-3-26)$$

となる。この方程式の線形独立解は半奇数次の第 1 種 Bessel 関数 $J_{n+1/2}(\rho)$ と

第 2 種 Bessel 関数 $Y_{n+1/2}(\rho)$ となる。ここではこれらの関数を

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho) \quad (2-3-27)$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho) \quad (2-3-28)$$

と変換して取り扱う。これらは第1種球 Bessel 関数と第2種球 Bessel 関数である。また、 $j_n(\rho), y_n(\rho)$ の任意の線形結合も同様に式の解となる。

この場合として

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} H_{n+1/2}^{(1)}(\rho) \quad (2-3-29)$$

$$h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} H_{n+1/2}^{(2)}(\rho) \quad (2-3-30)$$

があげられる。 $H^{(1)}, H^{(2)}$ は第3種 Bessel (第1種、第2種 Hankel 関数) であり、 $h^{(1)}, h^{(2)}$ は第3種球 Bessel 関数 (第1種、第2種 Hankel 関数) と呼ばれ、

これは散乱場に用いられる関数となる。

変数分離と式を用いると極座標表示によるスカラー波動方程式の解は

$$\psi_{e_{mn}}^o = P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \frac{\sin m\phi}{\cos m\phi} \quad (2-3-31)$$

と表される。 z_n は一般球 Bessel 関数を表し、 $j_n, y_n, h^{(1)}, h^{(2)}$ などが代入される。

式を用いてベクトル関数 \mathbf{M}, \mathbf{N} を求める。

代入すると

$$\mathbf{M}_{e_{mn}}^o = \nabla \times (\mathbf{r} \psi_{e_{mn}}^o) \quad \mathbf{N}_{e_{mn}}^o = \frac{\nabla \times \mathbf{M}_{e_{mn}}^o}{k} \quad (2-3-32)$$

となる。この式から \mathbf{M}, \mathbf{N} は以下のように表すことができる。

$$\mathbf{M}_{e_{mn}}^o = \frac{-m}{\sin\theta} P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \frac{\cos m\phi}{\sin m\phi} \hat{\mathbf{e}}_\theta - \frac{-m}{\sin\theta} \sin m\theta P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \frac{\sin m\phi}{\cos m\phi} \hat{\mathbf{e}}_\phi \quad (2-3-33)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{e_{mn}}^o &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} n(n+1) P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \frac{\sin m\phi}{\cos m\phi} \hat{\mathbf{e}}_r - \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \frac{\sin m\phi}{\cos m\phi} \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ &\pm \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] m \frac{\sin m\phi}{\cos m\phi} \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (2-3-34)$$

$\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$ は極座標における各方向の単位ベクトルを表す。

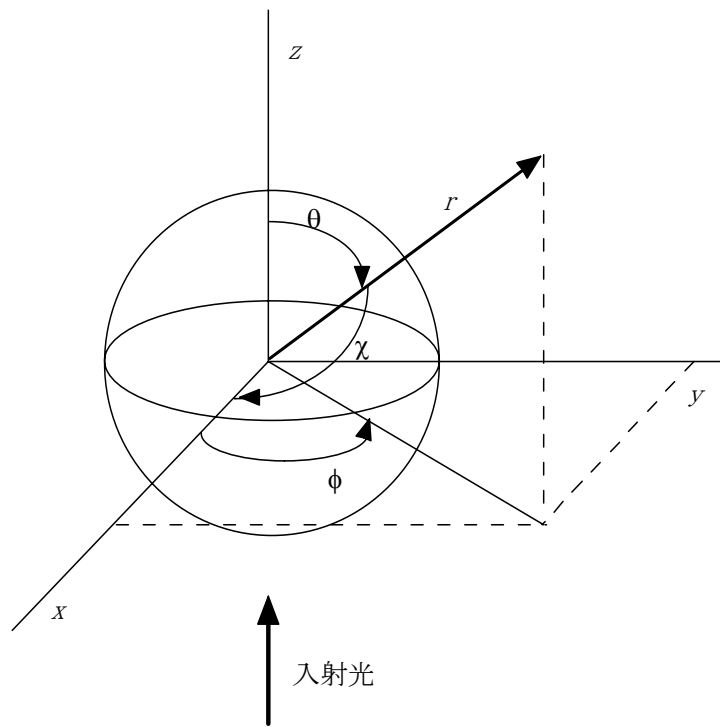


図 2 - 3 極座標系

今、微粒子に入射する平面波をベクトル関数 \mathbf{M}, \mathbf{N} を用いて展開することを考える。まず入射光を x 方向に直線偏光された平面単色波

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos\theta} \hat{\mathbf{e}}_x \quad (2-3-35)$$

$$(\hat{\mathbf{e}}_x = \sin\theta \cos\phi \hat{\mathbf{e}}_r + \cos\theta \cos\phi \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin\phi \hat{\mathbf{e}}_\phi)$$

とする。これを用いて入射光を表すと

$$\mathbf{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{m=n}^{\infty} (B_{emn} \mathbf{M}_{emn} + B_{omn} \mathbf{M}_{omn} + A_{emn} \mathbf{N}_{emn} + A_{omn} \mathbf{N}_{omn}) \quad (2-3-36)$$

となる。 $B_{emn}, B_{omn}, A_{emn}, A_{omn}$ は展開係数である。 $\mathbf{M}_{emn}, \mathbf{M}_{omn}$ は直交性を満たしており、

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{M}_{em'n'} \cdot \mathbf{M}_{omn} \sin \theta d\theta d\phi = 0 \quad (2-3-37)$$

がすべての m', m, n', n に対して満足する。また、 $(\mathbf{N}_{omn} \cdot \mathbf{N}_{emn})$ 、 $(\mathbf{M}_{omn} \cdot \mathbf{N}_{omn}), (\mathbf{M}_{emn} \cdot \mathbf{N}_{emn})$ の組み合わせに対しても同様に成立する。

よって式の係数 B_{emn} は

$$B_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{M}_{omn} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |\mathbf{M}_{omn}| \sin \theta d\theta d\phi} = 0 \quad (2-3-38)$$

から求められる。 $B_{omn}, A_{emn}, A_{omn}$ も同様に求められる。これらの結果から展開係数は $B_{emn}=0, A_{emn}=0$ となり、また B_{omn}, A_{omn} においても $m=1$ のみが係数として残る。

ここで関数 $j_n(\rho)$ は $\rho=0$ において有限であるが、 $y_n(\rho)$ は $\rho=0$ において発散してしまう。そこで入射光及び微粒子内部の光波に用いられる一般球 Bessel 関数 z_n は j_n を用いて表現されることが適当となってくる。

よって式は

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} (B_{e1n} \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + A_{o1n} \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (2-3-39)$$

と表される。添字(1)は一般球Bessel関数 z_n に第1種Bessel関数 j_n を用いたことを示す。係数 $B_{o\ln}, A_{o\ln}$ は

$$B_{o\ln} = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad A_{e\ln} = -iE_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (2-3-40)$$

と表されるため、これを代入すると式は

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{m=0}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{e\ln}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e\ln}^{(1)}) \quad (2-3-41)$$

となる。同様に磁界 \mathbf{H}_i についても計算すると

$$\mathbf{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{m=0}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\mathbf{M}_{e\ln}^{(1)} + i\mathbf{N}_{e\ln}^{(1)}) \quad (2-3-42)$$

と表される。

微粒子に光が入射すると、これと同期した振動が生じ粒子内外に再放射波が生じる。従って任意の点での場は入射光と再放射波のベクトル和になる。誘導される再放射波には散乱場 ($\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$) と微粒子内部の電磁場 ($\mathbf{E}_l, \mathbf{H}_l$) があり、これらについても同様に級数展開していく。

まず、散乱場の展開について考える。散乱場は座標原点の波源を基点とする前進球面波となるため j_n, y_n の任意の線形結合によって表される。 $|\rho|$ が十分に大きく、 $\rho \gg n^2$ の条件を満たすと、第3種Bessel関数 ($h_n^{(1)}, h_n^{(2)}$) は漸近的に

$$h_n^{(1)}(\rho) \approx \frac{(-i)^n}{\rho} \exp(i\rho) \quad (2-3-43)$$

$$h_n^{(2)}(\rho) \approx -\frac{i^n}{\rho} \exp(-i\rho) \quad (2-3-44)$$

と書ける。粒子からの距離が十分大きければ散乱場は球面波となりその中心は原点 ($\rho=0$) となるため、散乱波を表示するのに第3種球 Bessel 関数を用いるのが適当となる。

従って散乱場は式の j_n の代わりに球 Hankel 関数 $h^{(1)}$ を用いて表すと

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=0}^{\infty} E_n (ia_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (E_n = E_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)}) \quad (2-3-45)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{-k}{\omega\mu} H_n \sum_{n=0}^{\infty} (ib_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (2-3-46)$$

と展開される。 a_n, b_n は未定係数であり、(3) は第3種球 Bessel 関数を用いたことを示している。

微粒子内部の電磁場も $y_n(\rho)$ が $\rho=0$ で発散するため、 $j_n(\rho)$ を用いて展開することが適当であり、

$$\mathbf{E}_l = \sum_{n=0}^{\infty} E_n (c_n \mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - id_n \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (2-3-47)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{-k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \mathbf{M}_{e1n}^{(1)} + ic_n \mathbf{N}_{o1n}^{(1)}) \quad (2-3-48)$$

となる。ここで c_n, d_n も未定係数である。

入射光、微粒子内部、及び散乱場の表示に用いた $\mathbf{M}_{e1n}^o, \mathbf{N}_{e1n}^o$ は

$$\mathbf{M}_{e1n}^o = \pm \pi_n (\cos \theta) z_n(\rho) \frac{\cos \phi}{\sin \phi} \hat{\mathbf{e}}_\theta - \tau_n (\cos \theta) z_n(\rho) \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \hat{\mathbf{e}}_\phi \quad (2-3-49)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{e1n}^o = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} n(n+1) \sin \theta \pi_n (\cos \theta) \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \hat{\mathbf{e}}_r + \tau_n (\cos \theta) \frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho} \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ & \pm \pi_n (\cos \theta) \frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho} \frac{\cos \phi}{\sin \phi} \hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned} \quad (2-3-50)$$

と表される。ここで π 、 τ は

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta} \quad (2-3-51)$$

によって定義され、 θ 方向の依存性を表す関数である。

次に未定係数 a_n, b_n, c_n, d_n を決定する。微粒子の境界面上において電場と磁場の接線成分が連続でなければならず、その境界条件は

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_l) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_l) \times \hat{\mathbf{e}}_r = 0 \quad (2-3-52)$$

となる。これを各成分に分解して表示すると

$$E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{l\theta} \quad E_{i\phi} + E_{s\phi} = E_{l\phi} \quad (2-3-53)$$

$$H_{i\theta} + H_{s\theta} = H_{l\theta} \quad H_{i\phi} + H_{s\phi} = H_{l\phi} \quad (2-3-54)$$

と表される。

微粒子内の伝播定数を k_1 、微粒子外の伝播定数を k_2 とすれば、サイズパラメータ x と相対屈折率 m は

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda} \quad m = \frac{k_1}{k_2} \quad (2-3-55)$$

となる。

式を用いて境界条件を適用すると次の4つの関係式が導かれる。

$$j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n = j_n(x) \quad (2-3-56)$$

$$\mu[mxj_n(mx)]'c_n + \mu_1[xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu_1[xj_n(x)]' \quad (2-3-57)$$

$$\mu mj_n(mx)d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n = \mu_1 j_n(x) \quad (2-3-58)$$

$$[mxj_n(mx)]'d_n + m[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = m[xj_n(x)]' \quad (2-3-59)$$

未定係数 a_n, b_n, c_n, d_n は微粒子の周りと内部の透磁率が同じであるとする、

$$a_n = \frac{\varphi_n'(mx)\varphi_n(x) - m\varphi_n(mx)\varphi_n'(x)}{\varphi_n'(mx)\xi_n(x) - m\varphi_n'(mx)\xi_n(x)} \quad (2-3-60)$$

$$b_n = \frac{m\varphi_n'(mx)\varphi_n(x) - \varphi_n(mx)\varphi_n'(x)}{m\varphi_n'(mx)\xi_n(x) - \varphi_n'(mx)\xi_n(x)} \quad (2-3-61)$$

$$c_n = \frac{m\{\varphi_n'(mx)\xi_n(x) - m\varphi_n(mx)\xi_n'(x)\}}{\varphi_n'(mx)\xi_n(x) - m\varphi_n(mx)\xi_n'(x)} \quad (2-3-62)$$

$$d_n = \frac{m\{\varphi_n'(mx)\xi_n(x) - \varphi_n(mx)\xi_n'(x)\}}{m\varphi_n'(mx)\xi_n(x) - \varphi_n(mx)\xi_n'(x)} \quad (2-3-63)$$

と求められる。 φ, ξ は Ricatti-bessel 関数であり、

$$\varphi_n(x) = xj_n(x) \quad \xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x) \quad (2-3-64)$$

で表される。

今、動径方向 r を除く散乱場の成分を求めると

$$E_\theta = H_\varphi = -\frac{i}{kr} \exp i(-kr + \omega t) \cos \varphi S_2(\theta) \quad (2-3-65)$$

$$-E_\varphi = H_\theta = -\frac{i}{kr} \exp i(-kr + \omega t) \sin \varphi S_1(\theta) \quad (2-3-66)$$

と表される。散乱角 θ の依存性を表す位相関数は

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)\} \quad (2-3-67)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\cos \theta) + a_n \tau_n(\cos \theta)\} \quad (2-3-68)$$

である。

2-4 微分干渉顕微分光

微分干渉計は複屈折プリズムにより二光束に分けたビームを再度複屈折プリズムにより一つビームに戻すことで干渉させ、測定対象を通過した二光束間で生じる位相差を検出する干渉光学系である。生物顕微鏡などではこれを利用することにより物体の高さ方向の分解能を向上させ、非常に高いコントラストで標本を観察することが可能となり細胞などの観察を含めて幅広く用いられている。

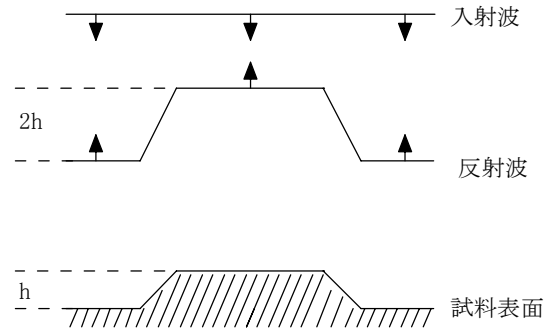


図2-4 高さ h の物体に入射した場合の反射波の等位相面

その原理について簡単に説明する。

図2-4のように一様な反射率を持つ平坦面に高さが光の波長の100分の1程度であるステップ h を考える。通常の顕微鏡では段差の存在を確認することができるとしても、高コントラストで観測することは不可能である。

しかしながら、入射波に対して反射波の等位相波面は変形を受けて表面の形状を反映したものとなっている(図2-4において段差 h の2倍である $2h$ のずれとなっている)。このことから位相波面の変形を検出できれば段差を明確に観測することが可能となる。

そこで次のような光学系を考える。ウォラストンプリズムやノマルスキープリズムなどの複屈折プリズムにより観測入射光を2光束(O波、E波)に分ける。このとき2光束は複屈折プリズムの特性により一定距離 s (シャー量)だけ横にずれた状態で試料表面に入射される。通常、平坦面においてのO波、E波の光路差は Δ_0 であるが s だけずれたために傾斜を持つ部分での光路差は Δ_1 となる。このように傾斜や s に応じて光路差が変化し、その光路差を干渉コントラストとして観測することができることになる。これが微分干渉の原理である。(図2-5)

この原理を用いた顕微鏡は高さ方向に対して数 nm の分解能を持つ。

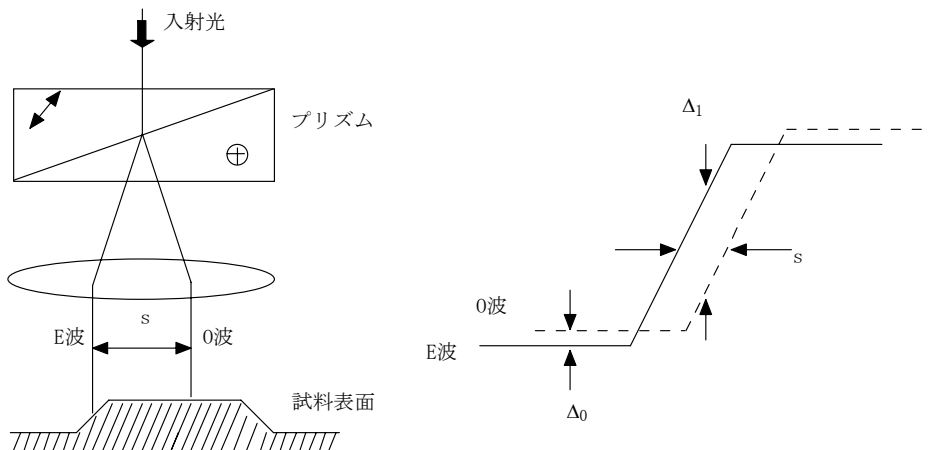


図 2 - 5 微分干渉の原理図

複屈折プリズムにより常光線（O波）と異常光線（E波）の2光束に分けられ、干渉を起こす。

BatchelderとTaubenblatt¹²が示した明視野レーザー干渉計は微分干渉を用いることで前方散乱光の計測を高感度、高精度に行うことを可能としている。彼らは半導体製造過程においてウェハー上のごみや気泡などを判別する手段としてこの方法を提案した。そこで前方散乱光の計測について述べた後、吸収測定、過渡吸収測定への応用について議論する。

2 - 4 - 1 前方散乱光による干渉

今、最小スポット径が ω のコヒーレントな単色集光ビームを単一微粒子に照射した場合を考える。微粒子の半径 a は波長より十分小さく（Rayleigh 領域）、かつスポットサイズ ω よりも小さいとする。このような条件下において far field で観測される光は微粒子と相互作用せずに透過した光と微粒子と相互作用したことにより散乱された光との重ね合わせとなる。

一般的な集光ビーム近似として $|E_0|^2 = P / \pi\omega^2$ (P は入射光パワー) で与えられる平面波振幅を持つものを考える。微粒子による前方散乱光は far fieldにおいて球面波を形成し、微粒子からの距離 R での前方散乱光は散乱振

幅 S を用いて次のように表現できる¹³。

$$E_{sc} = E_0 \frac{S(0^\circ)}{-ikR} \exp(ikR) \quad (2-4-1)$$

$$S(0^\circ) = -i \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} x^3 - i \frac{(m^2 - 1)^2 (38 + 27m^2 + m^4)}{15(m^2 + 2)^2 (2m^2 + 3)} x^5 + \frac{2(m^2 - 1)^2}{3(m^2 + 2)^2} x^6 + \dots \quad (2-4-2)$$

E_0 は集光点での入射電場、 $k = 2\pi m / \lambda$ は波数、 λ は真空中での波長、 n は周辺媒質の屈折率実部、 m は周辺媒質に対する微粒子の複素被屈折率、 $x = ka$ はサイズパラメータである。また、 $S(0^\circ)$ は前方方向における散乱振幅で微粒子に対する Lorenz-Mie 展開式として表現している。(ここでは時間依存の項は無視している。)

サイズパラメータ x を $x \ll 1$ の条件 (微粒子が波長よりも十分に小さい) において考えていることから $S(0^\circ)$ の第一項以外を無視すると

$$E_{sc} = E_0 \frac{k^2 \alpha}{4\pi R} \exp(ikR) \quad (2-4-3)$$

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (\alpha \text{ は微粒子の分極率}) \quad (2-4-4)$$

のように近似できる。

一方、入射光の大部分は微粒子と相互作用せずに伝搬する。Far fieldにおけるこの進行波も球面波ととらえられるが、Guoy効果により位相は $\pi/2$ ずれたものとなる¹⁴¹⁵。

$$E_{in} = E_0 \frac{\omega}{R \theta_{NA}} \exp\left(ikR - i \frac{\pi}{2}\right) \quad (2-4-5)$$

入射光の広がり角 θ_{NA} は $\theta_{NA} = 2/k\omega$ と近似できることから、透過光は最

最終的に次式で表される。

$$E_{in} = E_0 \frac{k\omega^2}{2R} \exp\left(ikR - i\frac{\pi}{2}\right) \quad (2-4-6)$$

この透過光と前方散乱光とは far field で重ね合わされ、

$$\begin{aligned} E_{out} &= E_{in} + E_{sc} \\ &= E_0 \frac{k\omega^2}{2R} \left(1 + \frac{2ika^3}{\omega^2} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right) \exp\left(ikR - i\frac{\pi}{2}\right) \quad (2-4-7) \\ &\approx E_{in} \exp\left(\frac{2ika^3}{\omega^2} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right) \end{aligned}$$

最終的な近似は入射光に対して前方散乱光が非常に小さいと考えられるためである。

式 (2-4-7) は微粒子が存在することによって入射光が複素位相変化を受ける形で伝搬することを表しており、複素位相変化は次のように与えられる。

$$\Delta\phi = \frac{2x^3}{k^2\omega^2} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (2-4-8)$$

この式からわかることは複素位相変化が微粒子の複素屈折率、粒径を反映していることである。微粒子によって引き起こされる前方散乱光と透過光による干渉光の位相・振幅変化は $\Delta\phi$ の実部が位相変化に、虚部が振幅変化に対応することになる。つまり、複素位相変化を測定することにより前方散乱光に含まれる微粒子の光学特性解析が可能であることがわかる。

複素屈折率の虚部は微粒子の吸収係数に比例しており、前方散乱光測定が微粒子の吸収解析を行う手段として非常に有効であることがわかる。また、吸収以外にも屈折率変化、微粒子径などその他の情報についても同時に解析が可能であることがわかる。

2-4-2 微分干渉による前方散乱光の解析

前節で述べた複素位相変化 $\Delta\phi$ は非常に小さな変化である。これを測定することは強度測定では困難であると考えられる。また、振幅・位相変化両方を測定しなければ複素屈折率を求めることはできないため散乱光強度の測定では不十分である。そこで微分干渉計の一つであるノマルスキー型微分干渉を用いることで高感度、高精度に干渉光を測定する。通常の散乱干渉測定においては入射光の影響を避けるため、前方方向以外で干渉を行うことができるようなマイケルソン干渉計、マッハツェンダー干渉計など観測光と参照光の光路を別々にとる干渉計を用いる（図2-6）。

しかしながらその場合は光学系の調整や振動などの外乱による影響を受けやすく、小さな干渉の測定を安定に行うことが非常に困難である。

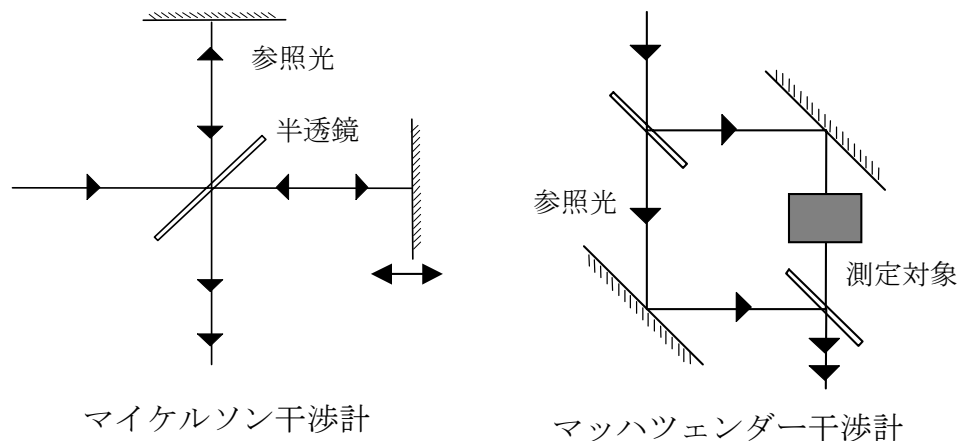


図2-6 種々の干渉計
参照光と測定対象を通る光は別光路である

そこで観測光と参照光をほぼ同一の光路とすることにより、振動、光学系のずれなどの外乱を除去可能である干渉計として透過ノマルスキー型干渉計を用いることにより複素位相変化の測定を行う。光学系としては図2-7のようになる。

なお、微分干渉には複屈折プリズムとしてウォラストンプリズム等を用いることも可能であるが、顕微鏡用に設計されたノマルスキープリズムを用い

ることシステムの簡略化を図ることが容易なため、実際に用いる光学系はノマルスキー型である。

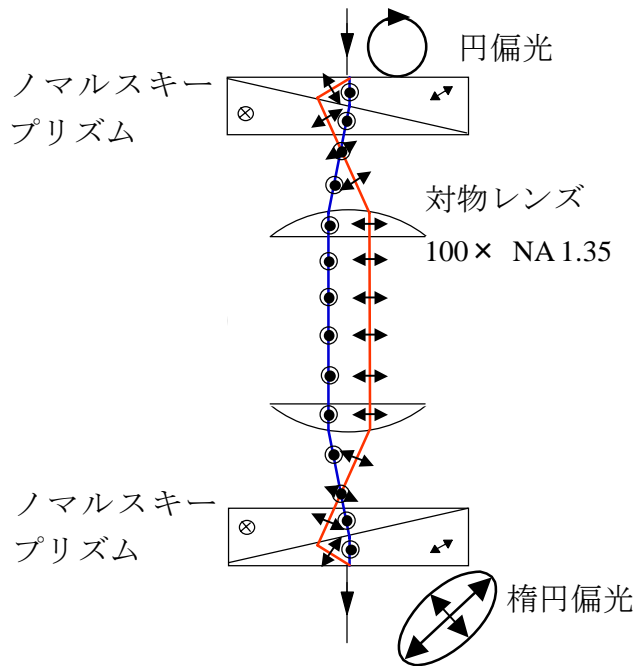


図 2-7 ノマルスキー型微分干渉光学系

入射する光は円偏光とする。この円偏光は一つ目のノマルスキープリズムに入射することにより二つの直交する偏光成分に分解され、それぞれ対物レンズによりサンプル面に集光される。このとき微粒子は二つの集光されたスポット上の一方に配置される (図 2-8)。微粒子と相互作用した前方散乱光と相互作用しなかった透過光が干渉し、前節で説明した複素位相変化をもつ干渉光として前方に伝搬、

二つ目のノマルスキープリズムに到達する。もう一方スポットを通る光は参照光として微粒子の影響を受けず伝搬する。二つの光線はノマルスキープリズムで再び一つの光線となる。微粒子を配置しない光路の参照光と複素位相変化を持つ干渉光がプリズムで干渉する

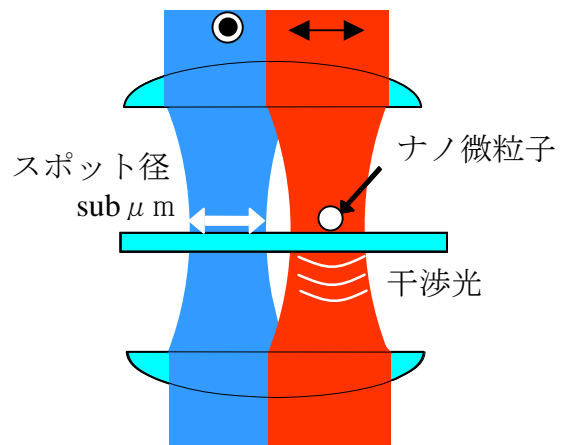


図 2-8
ビームスポットと微粒子サイズの関係

ことにより、入射した円偏光は微粒子の前方散乱光による複素位相変化を反映した楕円偏光となって出力される。

この楕円偏光を解析して複素位相変化を求める。楕円偏光を解析するためにウォラストンプリズムを用いる。ノマルスキープリズムの結晶軸に対してウォラストンプリズムの結晶軸を45度に調整する。

そして、ウォラストンプリズムにより楕円偏光の長軸成分、短軸成分として分解された二つの偏光成分がフォトダイオードによって検出される(図2-9)。偏光成分の差が位相変化、和が振幅変化を表し、入射光強度を I_0 とすると各微分干渉信号強度は以下ようになる。

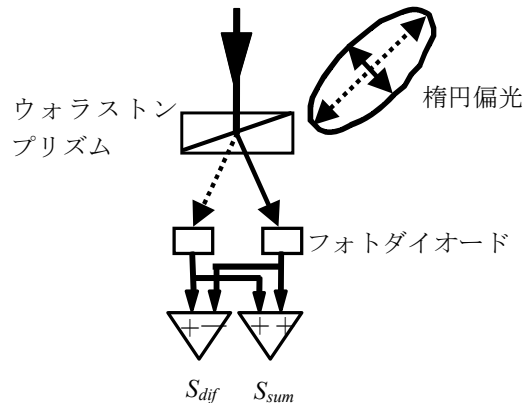


図2-9 微分干渉光検出系

$$S_{dif} \approx I_0 \operatorname{Re}[\Delta\phi] \quad (2-4-8)$$

$$S_{sum} \approx I_0 (1 - \operatorname{Im}[\Delta\phi]) \quad (2-4-9)$$

S_{dif} 、 S_{sum} が検出され、 I_0 と粒径が既知であるならば複素屈折率 $m = n + i\kappa$ の屈折率 n と消衰係数 κ を求めることができる。そして κ が分子吸収係数に比例することから入射光波長における吸収を決定することができる。

2-4-3 微分干渉顕微過渡吸収分光

前節では微分干渉を用いた前方散乱光による干渉光測定により微粒子の複素屈折率を求め、それによる吸収測定が可能であることを説明した。ここでは過渡吸収に対しても同様にして測定が可能であることを示す。

前方散乱光による微粒子の複素位相変化を検出する光とは別に励起用レーザー光を導入し、微粒子を励起する。この時、微粒子の複素屈折率は過渡複素屈折率 m_{ex} に変化すると考えられる。注意しなければならないのは **Kramers-Kronig** の関係からわかるように過渡吸収により微粒子の屈折率実部と虚部の両方が変化することである。そのため二つを同時に解析する必要があり、微分干渉信号の変化からこれらを求める。

今、微粒子が励起されたときの複素位相変化を $\Delta\phi_{ex}$ とする。過渡吸収は基底状態と励起状態での吸収差として求められることから、検出信号としては基底状態と励起状態での微分干渉信号の差を検出すればよい。

差信号 ΔS_{dif} 、 ΔS_{sum} は

$$\begin{aligned}\Delta S_{dif} &\approx I_0 \operatorname{Re}[\Delta\phi_{ex} - \Delta\phi] \\ &= I_0 \frac{2ka^3}{\omega^2} \operatorname{Re}\left[\frac{m_{ex}^2 - m^2}{(m_{ex}^2 + 2)(m^2 + 2)}\right] \quad (2-4-10)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{sum} &\approx I_0 \operatorname{Im}[\Delta\phi - \Delta\phi_{ex}] \\ &= I_0 \frac{2ka^3}{\omega^2} \operatorname{Im}\left[\frac{m^2 - m_{ex}^2}{(m_{ex}^2 + 2)(m^2 + 2)}\right] \quad (2-4-11)\end{aligned}$$

として表される。

微粒子の基底状態における複素屈折率 m がバルクで測定可能かつ同じ値をとると仮定すれば、入射光強度、粒径、ビームスポット径、および m を用い、測定した微分干渉信号 ΔS_{dif} 、 ΔS_{sum} を基に励起状態の複素屈折率 m_{ex} を求めることができる。先程述べたように複素屈折率には吸収の情報が含まれているので励起状態の吸収についても測定が可能であることがこのことから示される。

2-5 放射圧を利用した顕微吸収分光

放射圧は光の持つ運動量が屈折率の異なる媒質の境界面で反射、屈折、散乱、吸収をうけることにより変化し、運動量変化を与える力の反作用として働く力である。理論的な解析は幾何光学、電磁気学の両面から行われている。

一方の実験面においては集光ビームを用いることでマイクロメートルオーダー微粒子からナノメートルオーダー微粒子までを放射圧によりトラッピングできることが証明されている。

ここでは光の放射圧が散乱、吸収に依存することを利用した放射圧吸収分光法について説明する。

2-5-1 放射圧

光が屈折率の異なる媒質に入射した場合、光はその界面において反射・屈折をする。これは光が持つ運動量に変化したことになり、界面上で媒質に対して力が働いたことになる(図2-10)。これを光の放射圧と呼ぶ。この放射圧は $fN \sim pN$ オーダーの非常に小さいものであり通常では我々が直接的に

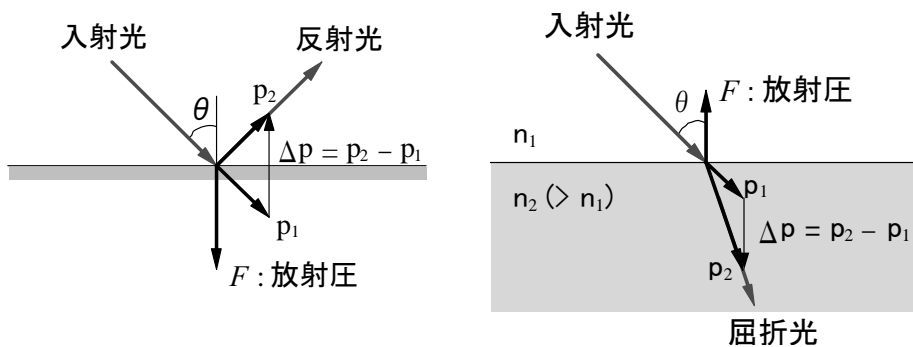


図2-10 光の反射、屈折により働く放射圧

測定できる力ではないと考えられる。

しかしながら、レーザー光を顕微鏡下で集光し、光強度を十分大きなものにするにより微粒子をトラッピングするに足りる力として働き、実測可能な値となりうることを示している。

理論的には Mie 散乱や Rayleigh 散乱の近似によって証明されるが、直感的

に理解できる放射圧を利用した微粒子トラッピングについては以下のように説明される。

波長より大きい微粒子を対象とする場合は幾何光学を用いて考える。周辺媒質よりも屈折率の高い微粒子に集光されたレーザー光を照射する。光は微粒子界面（屈折率が変化する境界）で屈折する。屈折した光は再度微粒子界面で屈折し微粒子外へ向かう。この二度の屈折による運動量変化を集光された光のすべてについて考えると微粒子に働く力は微粒子を光の焦点位置へ向ける方向となる(図2-11)。常に焦点位置方向に放射圧が働くことになり、重力やブラウン運動よりも大きい力であれば微粒子はトラッピングされる。

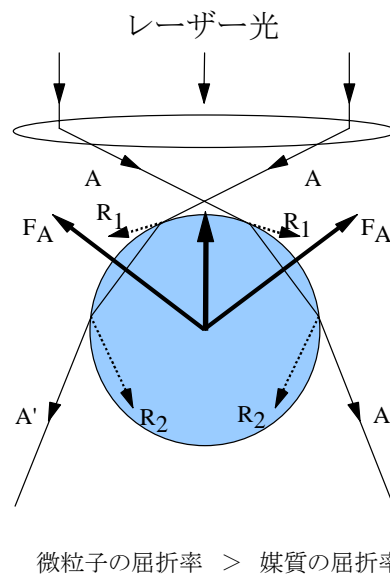


図2-11 微粒子に働く放射圧

上記の説明では微粒子が光に対して透明でなければならず、また微粒子が光の波長オーダー以下のものについては議論することができない。しかしながらSvoboda¹⁶らは100nmの金微粒子をトラッピングすることに成功しており、上記の説明ではその実験結果を説明できないことになる。そこでレイリー微粒子領域で働く光の放射圧については電気双極子近似を用いた次式において説明される。

$$F = \frac{1}{2} \alpha \nabla E^2 + \alpha \frac{\partial}{\partial t} (E \times B) \quad (2-5-1)$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon_1 a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2-5-2)$$

(ϵ_1 : 微粒子の誘電率、 a : 微粒子半径、 n : 比屈折率)

式(2-5-1)の第一項は勾配力と呼ばれる力で、双極子が不均一な空間分布を持つ電場中におかれた場合に働く静電応力を表しており微粒子の屈折率が周囲の媒質に比べて高い場合には電場強度の強いところに微粒子を引き寄せる力として働く。第二項は光のエネルギーの進行方向が時間的に変化することによって生じるもので散乱力と呼ばれている。顕微鏡下で光を集光した場合は勾配力が散乱力よりも強く働くため微粒子は光強度の強い焦点位置にトラッピングされることがわかる。

このようにあらゆる大きさの微粒子に対して放射圧が働くことが示されている。

次に放射圧と吸収の関係について考察する。

まず幾何光学的に運動量保存から考えると次のようになる。(図2-12)

光を吸収する媒質に入射光を照射すると入射光は吸収され、透過光は入射光よりも減少している。これは光の運動量が減少したことと同等である。この運動量減少分をもたらした力の反作用は入射光と同方向に働くと考えられる。その結果、吸収により生じる放射圧は媒質を入射光の進行方向に押し出す力として働くことがわかる。

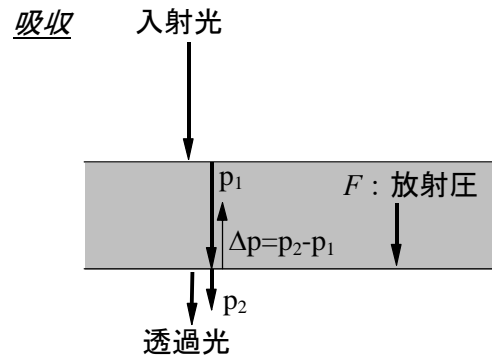


図2-12
光の吸収により働く放射圧

理論的には Mie の散乱理論から導かれる解を用いることで、放射圧断面積、散乱断面積、吸収断面積についての知見を得ることができる。そして微粒子に働く放射圧を求めるとともに、散乱、吸収との関係を記述することが可能である。

微粒子の消衰断面積 C_{ex} 、散乱断面積 C_{sc} は次のように求められる。

$$C_{ex} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ \text{Re}(a_n + b_n) \} \quad (2-5-1)$$

$$C_{sc} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad (2-5-2)$$

(a_n 、 b_n は散乱係数)

消衰断面積は微粒子により影響を受ける光エネルギー、散乱断面積は微粒子によって散乱され遠方へ伝播していく光の総エネルギーを表している。ここに微粒子の光吸収によるエネルギーを表す吸収断面積 C_{abs} を考えると次の式で表される。

$$C_{ex} = C_{sc} + C_{abs} \quad (2-5-3)$$

入射光の運動量と微粒子による光散乱後の運動量差から微粒子に働く放射圧を求めることができることを Debye らは示している。

放射圧を F とすると

$$F = \frac{n}{c} (C_{ex} - \overline{\cos\theta} \cdot C_{sc}) I \quad (2-5-4)$$

$$\overline{\cos\theta} \cdot C_{sc} = \frac{\pi}{k^2} \int_0^\pi I(\theta) \cos\theta d\theta \quad (2-5-5)$$

の関係式が導かれる。

$I(\theta)$ は角度 θ における散乱光強度、 $\overline{\cos\theta}$ は散乱光の非対称因子と呼ばれる重み関数であり、 $\cos\theta$ の平均をとったものである。

放射圧断面積 C_{pr} は消衰、散乱断面積により

$$C_{pr} = C_{ex} - \overline{\cos\theta} \cdot C_{sc} \quad (2-5-6)$$

と定義される。

微粒子に働く放射圧 F は放射圧断面積と入射光強度の積で記述され

$$F = \frac{n}{c} C_{pr} I \quad (2-5-7)$$

となる。

2-5-2 放射圧を利用した吸収分光

前節の式のように放射圧断面積が定義されるが式 (2-5-3) を使い以下のように変形できる。

$$C_{pr} = C_{abs} + (1 - \overline{\cos \theta}) \cdot C_{sc} \quad (2-5-8)$$

ここからわかることは放射圧断面積が吸収に依存することである。また、第二項が非常に小さい場合、あるいは何らかの方法で求めることができれば、放射圧断面積から吸収断面積、つまりは微粒子の吸収を測定することが可能であることもわかる。

手順としては次のようになる。

まず、微粒子に働く光吸収による放射圧を求める。微粒子に働く放射圧を測定する方法としては Sasaki らにより報告されている放射圧 3次元ポテンシャル測定法がある。詳細については 4章で述べるがこの方法により微粒子に働く放射圧ポテンシャルを測定することで放射圧を求めることができる。

今、微粒子に光を照射したとき、微粒子がその光の波長において吸収があるならば光吸収による放射圧 F_{abs} は

$$F_{abs} = \frac{n}{c} [C_{abs} + (1 - \overline{\cos \theta}) C_{sc}] I \quad (2-5-9)$$

となる。

放射圧が求めれば、入射光強度、微粒子の複素屈折率実部を用いることで放射圧断面積を求めることができ、それに対してMie散乱理論に基づく数値解析を行えば複素屈折率の虚部、つまりは吸収を求めることが可能である。また、微粒子が十分な吸収を持つ場合は $\overline{\cos\theta}$ がほぼ1に近いことが求められている¹⁷。このことから第二項が非常に小さくなるため放射圧に及ぼす吸収断面積の寄与が大きくなることがわかり、放射圧には吸収の効果が顕著に現れると予測される。

実際の測定においては次のような測定により光吸収による放射圧を求めることが可能である。微粒子が吸収しない波長の光でトラッピングをおこない、さらに微粒子が吸収する波長の光を照射することで放射圧ポテンシャルの変化を誘起する。吸収する光を当てた場合と当てなかった場合の差ポテンシャル（光吸収ポテンシャル）を求め、その値から F_{abs} を決定、数値解析をおこなって微粒子の吸収を求める。

参考文献

- ¹ J. S. Batchelder and M. A. Taubenblatt, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 215
- ² R. Azzam and N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier, Amsterdam, 1977
- ³ Levedev, *Ann. Phys. Leipzig*, 6 (1990) 433
- ⁴ A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, *Opt. Lett.* 11 (1986) 288
- ⁵ I. Simon, *J. Opt. Soc. Am.*, 42 (1951) 336
- ⁶ D. G. Avery, *Proc. Phys. Soc. B*, 65 (1952) 425
- ⁷ K. K. Peiponen, E. M. Vartiainen and T. Asakura, *Dispersion, Complex Analysis and Optical Spectroscopy*, Springer, New York, (1999)
- ⁸ R. M. A. Azzam, *J. Opt. Soc. Am.*, 72 (1982) 1439
- ⁹ G. Kortüm, *Refractance Spectroscopy*, Springer, New York, (1969)
- ¹⁰ C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, A Wiley-Interscience Publication, (1983)
- ¹¹ H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover publications, (1981)
- ¹² M. A. Taubenblatt and J. S. Batchelder, *App. Opt.* 30 (1991) 4972
- ¹³ C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by small particles*, Wiley, New York, (1983)
- ¹⁴ M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York, (1964)
- ¹⁵ S. Feng and H. G. Winful, *Opt. Lett.* 26 (2001) 485
- ¹⁶ K. Svoboda and S. M. Block, *Opt. Lett.* 19 (1994) 930
- ¹⁷ M. Kerker, *The scattering of light*, Academic press, (1969)

第3章 微分干渉法による単一金属微粒子の過渡吸収解析

3-1 緒言

ナノメートルサイズの金属微粒子、特に金、銀など貴金属コロイド微粒子や半導体微粒子の光学特性が非常に注目されているのは発光寿命（縦緩和時間）や非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ がサイズにより変化することにある。これらはサイズ量子効果の影響であると考えられており、その詳細について様々な研究がなされている^{1,2,3}。

サイズ量子効果は次のように説明される。

N 個の原子が周期的につながった鎖状の物質を考えればそのエネルギーは

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos(2j\pi/N) \quad (j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2) \quad (3-1-1)$$

で与えられる（ α はクーロン積分、 β は共鳴積分）。ここに固体物理で用いられる波数ベクトル $K = 2j\pi/Na$ （ a は単位胞の長さ）を導入すると

$$E(K) = \alpha + 2\beta \cos(Ka) \quad (K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \pi/a) \quad (3-1-2)$$

である。 N が減少するに伴い、状態数が減少しエネルギー準位が離散化、準位間のエネルギー差が増加することがわかり（図3-1）、バルクから微粒子

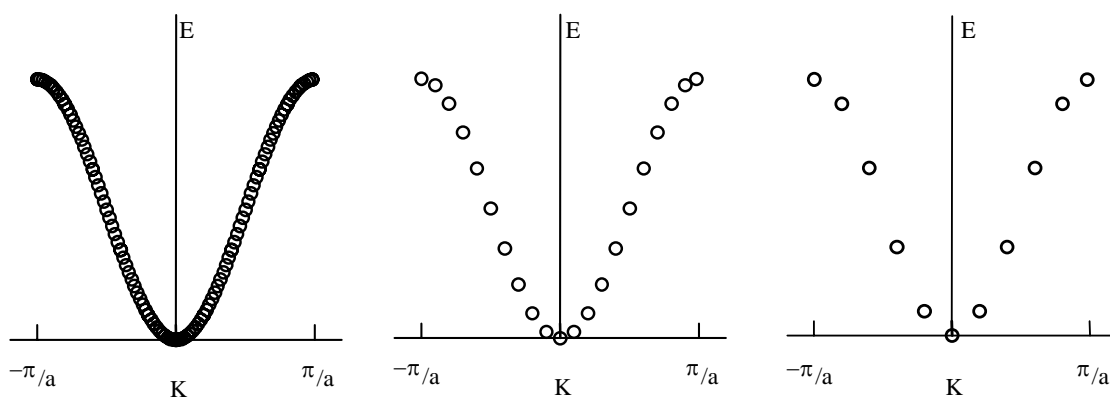


図3-1 構成原子数 N とエネルギー値の関係
(左から N =大、 N =11、 N =5)

へのサイズ変化とともにエネルギー状態が移り変わっていくことが容易に推測される。

また、光励起などによって生じる励起子において、励起子自身のボーア半径より微粒子半径が小さい場合には空間的な制約から励起子の変形を受け、励起子を構成する電子・正孔は個々に運動を行う。これによりバルクでとりうる励起子エネルギー準位とは異なってくることは想像にかたくない。

このような励起子エネルギーのサイズ依存性についてはCuCl、CdSeなどについて理論計算と発光測定の内面から研究がなされ、約5nm以下の領域でエネルギーシフトが観測されている⁴。

さらに、粒径が小さくなればなるほど体積に対して微粒子の表面積に存在する原子の割合が増加する。このことは表面における物性が非常に重要となってくることを意味する。例としては半導体微粒子において表面修飾した分子に

よる電子移動が励起状態ダイナミクスを支配している場合⁵、貴金属類には導電帯電子による表面プラズモンバンドが可視域に存在するが周辺媒質の変化により表面プラズモン吸収ピークがシフトすること、およびスペクトル変化が報告されている⁶。

このように表面近傍での電子移動過程や化学反応が顕在化することは微粒子と周辺媒質の相互作用が微粒子物性に大きく寄与することを意味し、重要な役割を担っていると考えられる。このような特長を生かした光触媒や光電変換デバイスなどへの金属ナノ微粒子応用が大いに期待される。

そして今後、様々な分野への活用を考えていく上で電子状態及びそのダイナミクスについての知見を得ることが必要不可欠となってくる。その測定手

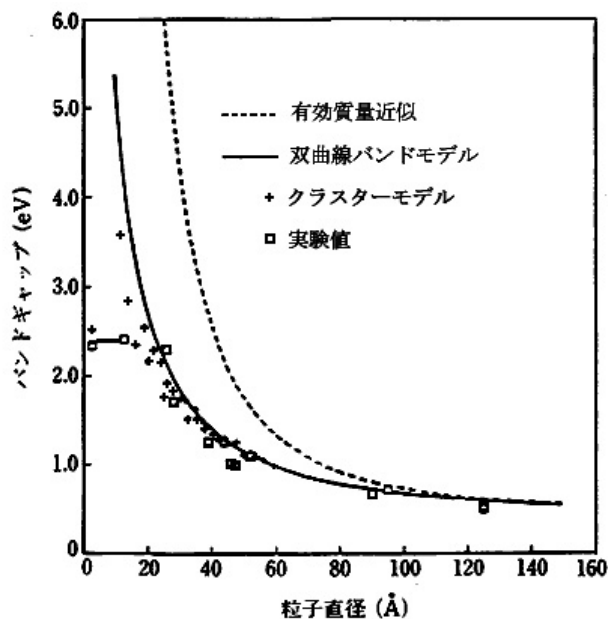


図3-2 種々の計算法によるPbS微粒子のエネルギーギャップのサイズ依存性⁴

法としては主にポンププローブ法による吸収分光測定や蛍光寿命測定などがあげられる。

El-Sayedらは金属微粒子の電子状態ダイナミクスを調べるためにポンププローブ法によるフェムト秒時間分解能を持つ過渡吸収分光を行っている^{7,8}。

その結果、金コロイド微粒子の励起状態ダイナミクスとしては次のような結論を得ている。電子励起エネルギーの緩和は電子-電子カップリングにより準熱平衡状態へ移った後、電子-フォノンカップリングにより熱は格子振動に拡散され、さらにフォノン-溶媒相互作用により周辺溶媒へクーリングすることで収束するモデルである。しかしながら、従来法による過渡吸収測定においてはコロイド状態にある微粒子分散系を測定しているために粒径分布を持った試料全体に対する測定となっている。つまりはサイズや形状が異なる微粒子の集団平均を測定していることになり、個々の微粒子が持つ電子状態ダイナミクスを区別して測定していることにはならない。これは非常に粒径分散の小さい試料を用意することが困難であることに起因している。もちろん粒径が均一であるとしても形状や空間分布が大きく物性に影響するような状況下においては個々の微粒子についての測定が必要となってくる。このように単一微粒子分光はサイズ量子効果によるエネルギーレベルの離散化についての詳細な知見を得る場合や材料応用の点から表面反応の効率化を検討するなどの研究に必要不可欠であると考えられる。

最近、発光分光においては単一ナノ半導体微粒子の蛍光測定が行われている。これは現在の光子検出技術により、非常に弱い蛍光を測定することが可能となってきたためである。この技術を用いることで単一分子でさえ測定が可能となっている。しかし、金属微粒子の励起電子エネルギーの緩和は発光過程を経由せずフォノンや反応エネルギーへと変換される無輻射過程の場合が多い。このために発光分光を行うことは不可能である。

一方、吸収分光は緩和をしめす励起電子状態の直接観測に適用できる方法で、無発光材料に対しても有効な方法である。しかしながら、吸収、特に過渡吸収は遷移確率が非常に小さいために測定することが困難である。一般的なポンププローブ法を用いた過渡吸収測定においては再生増幅器付きの高強度レーザー光を試料に照射し、高密度な励起状態を得ることでようやく測

定できる程度である。そのため、単一微粒子についての測定はバルクに対して行う方法を用いる限りでは不可能であると考えられる。

そこで微粒子からの散乱光を測定することにより吸収を求める手法を前章で提案した。この技術は微分干渉顕微鏡とパルスレーザーから構成され、微粒子からの前方散乱光と透過光による干渉光の振幅・位相変化を検出し、吸収係数、屈折率を Rayleigh 散乱理論より求めるものである。

本研究ではプローブ光と励起光の遅延時間を変えることで時間分解測定を可能とし、単一金属ナノ微粒子の過渡吸収ダイナミクスが観測可能なシステムを作製した。

3-2 測定システム及び試料

図3-4、3-5に実際に作製した測定システムを示す。

測定システム全体としては光源、干渉計、検出部から構成される。2章で説明したノマルスキー型微分干渉計を構成するノマルスキープリズム (Olympus、U-DICT) は正立型顕微鏡 (Olympus、BX50) のレボルバー部分とユニバーサルコンデンサー部分にそれぞれ一つずつ組み込まれた形となっている。

光源には繰り返し周波数が 80MHz のモードロックチタンサファイアレーザー (Spectra Physics、Tsunami) を用いる。単一ナノ微粒子の干渉測定には基本波 (780nm、パルス幅 80fs)、励起光には第二高調波 (390nm、パルス幅 200fs) を用いる。プローブ光は 1/4 波長板を通すことにより円偏光とし、顕微鏡外部のレンズ系で平行光として投光管より顕微鏡に導入する。導入された光は微分干渉計を通過した後、ミラーを用いて検出部に導く。

励起光はコーナーキューブプリズムとステッピングモーター駆動型ステージからなる光学遅延を経由させる。こうすることでプローブ光との時間遅延 ΔT の調整を行い、複素位相変化の時間変化を追跡できるシステムとした。

また、励起光が入射された場合とされない場合をつくり、同時に微弱な干渉光の変化を検出するために光チョッパーを用いて励起光を 1kHz で変調し、ロックインアンプ (Stanford Research systems、SR830) にて変調周波数に対応

するフォトダイオードからの信号を検出する。この方法をとることで式(2-2-10)の ΔS_{dif} 、(2-2-11)の ΔS_{sum} がフォトダイオードの信号として直接検出されることになる。

微分干渉の偏光解析としてウォラストンプリズムを用いるが結晶軸をノマルスキープリズムの結晶軸とは45度の傾きを付ける必要がある。ノマルスキープリズムの結晶軸方向は既知であり、顕微鏡正面から見て45度傾いた方向にある。(図3-3)

そこでノマルスキープリズムの①結晶軸と平行な直線偏光を入射し、ウォラストンプリズムの結晶軸をその直線偏光と平行にした後、45度ずらすことで調整を行った。

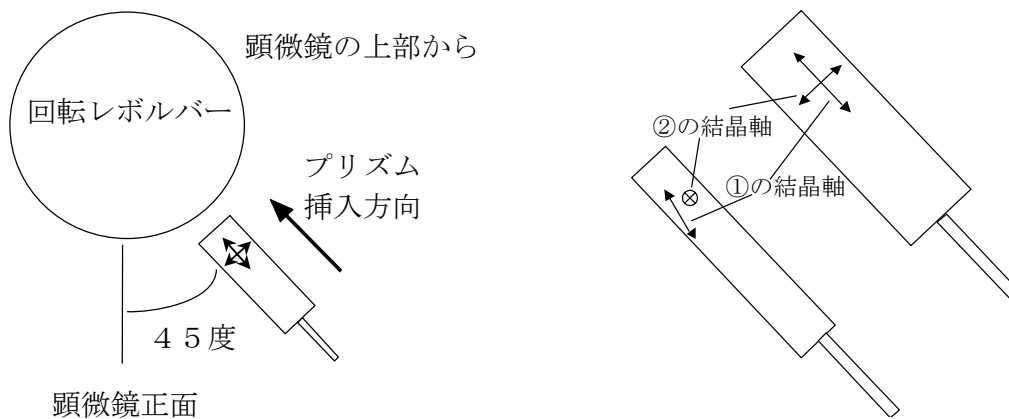


図3-3 ノマルスキープリズムの結晶軸



図 3 - 4 微分干渉吸収分光システムの写真
顕微鏡部分にノマルスキープリズムが組み込まれている

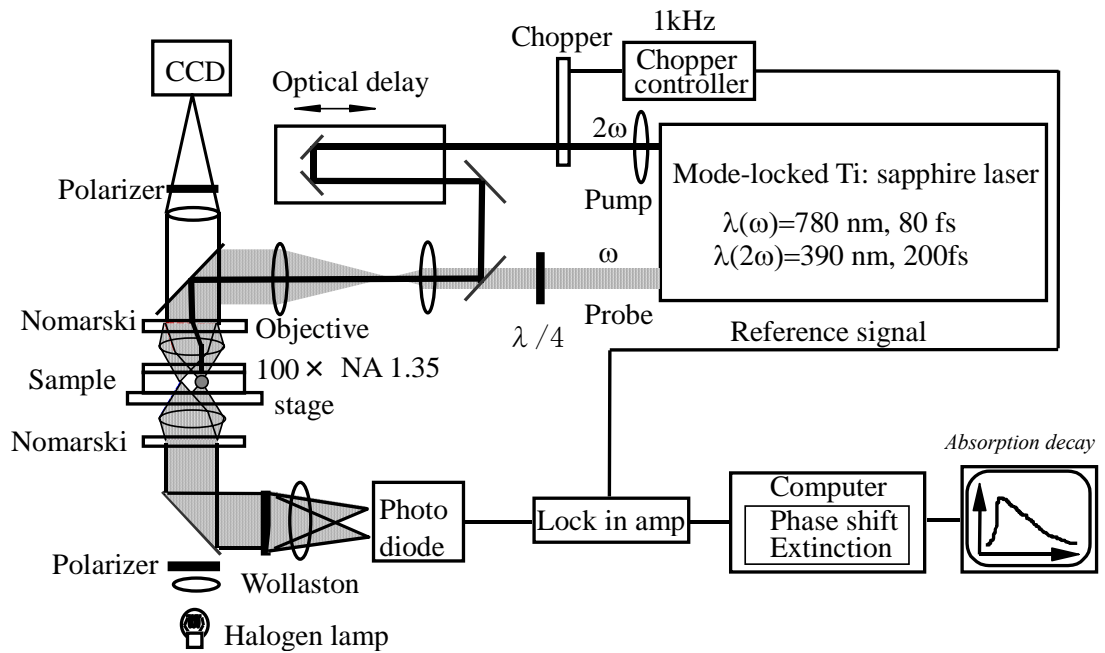


図 3 - 5 微分干渉吸収分光システム

測定試料

作製したシステムを検証する上で単一微粒子の過渡吸収を行う必要があるが、測定に求められる微粒子としてはチタンサファイアレーザーの第二高調波 390nm で励起できること、なおかつ干渉を起こすプローブ光として基本波 780nm の光を用いるため、この波長に過渡吸収が存在することが必要条件となる。もし、過渡吸収が存在しないならばシグナルは何ら検出されないことになる。

また、レーザーの繰り返し周波数が 80MHz であることからそのパルス間隔は 12.5ns となり、この時間内に完全に励起状態が失活する必要がある。そういった条件を満たす材料として銀微粒子があり、今回は中心粒径 70nm (ニラコ、図 3-6, 7) の銀微粒子粉末を用いることとした。金、銀など貴金属はその電子状態について詳細な研究がなされている^{9,10,11}。特に、銀は薄膜状態において表面プラズモンによる電場増強を引き起こすことから様々な分光に用いられている材料でもある^{12,13}。銀微粒子は 400nm 付近に強い表面プラズモンによる吸収バンドを持つことが知られており^{14,15}、銀コロイド微粒子水溶液 (粒径 10nm、4nm) の表面プラズモンバンドを励起することにより

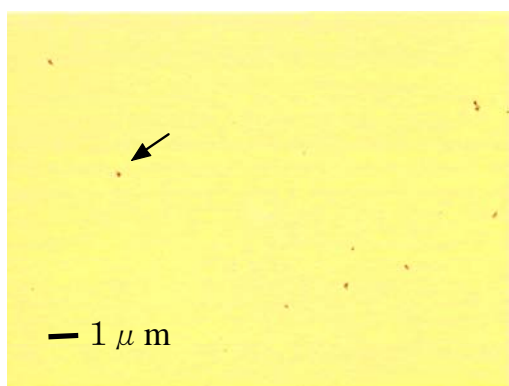


図 3-6 銀微粒子の微分干渉像

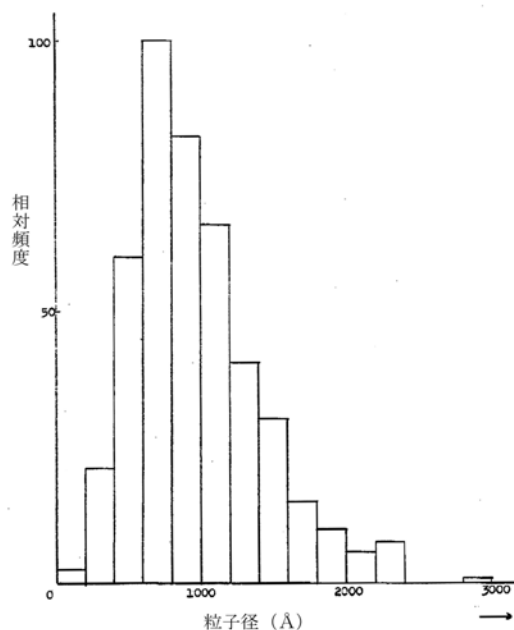


図 3-7 使用した銀微粒子の粒径分布

600nm～800nmの幅広い波長域において過渡吸収が存在することが報告されている¹⁶。この過渡吸収は金微粒子で報告されているものと同様に電子-フォノン相互作用による緩和とフォノン-溶媒相互作用による緩和の2成分で減衰し、それぞれの時定数が2psと40psであることが報告されている。この減衰時定数はパルス間隔よりも十分短いことからレーザーの高繰り返しによる影響はないと考えられる。

このように励起波長や過渡吸収の存在等が条件を満たし、銀コロイド微粒子集団系の実験結果との比較が可能であることから測定対象としては銀微粒子に限定して実験を行った。

3-3 銀コロイド微粒子の過渡吸収測定

前実験として作製した銀コロイド微粒子の励起状態ダイナミクスについての知見を得るため、一般的に行われているポンププローブ法による過渡吸収測定を行った。この実験は大阪大学大学院工学研究科増原研究室のシステムにおいて行わせていただいた¹⁷。

まず、銀微粒子粉末を蒸留水に分散させた。銀微粒子が会合するのを防ぐために24時間以上振とう器で攪拌し、その後、超音波洗浄器により2時間の攪拌を行った。顕微鏡にて観察した結果、200nm以上の大きさをもつ会合状

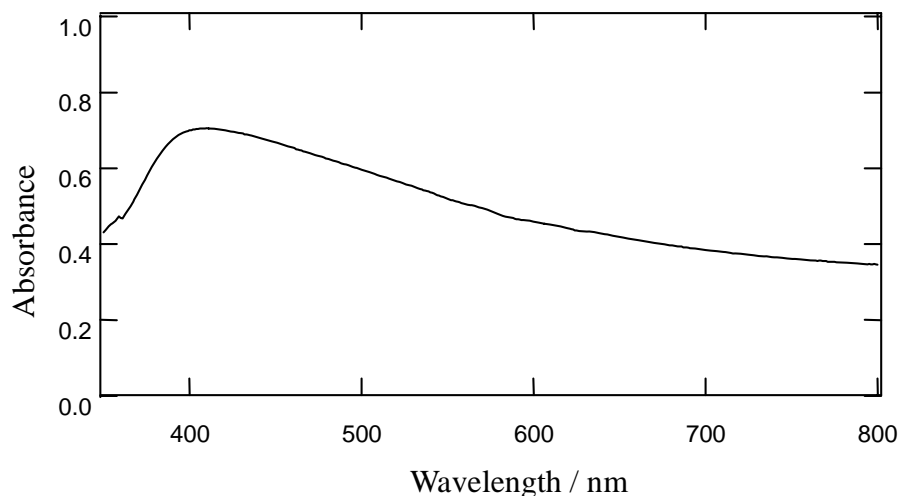


図3-7 銀微粒子コロイドの基底状態吸収スペクトル

態はなくほぼ単一の微粒子で分散していると考えられる。また、濃度としては $9.3 \times 10^{-2} \text{M}$ 程度のコロイド分散溶液である。

水中に分散した銀微粒子の基底状態の吸収スペクトルを図 3-8 に示す。

吸収のピークは 400nm 近辺にあり、既に報告されている銀の表面プラズモン吸収に類似したスペクトルを示している。このことからこの吸収は銀微粒子による表面プラズモン吸収であると帰属した。

次にこの銀コロイド微粒子の過渡吸収測定を行った。試料は 2mm 厚の石英ガラスセルに封入した。励起光として再生増幅したフェムト秒チタンサファイアレーザー (TR-70、コンティニューム) の第二高調波 (390nm、 5mJ/cm^2 、10Hz、FWHM150fs) を照射した。吸収測定光はチタンサファイアレーザーの基本波を水中に集光することによって得られるフェムト秒白色光パルスを用いた。試料を透過させた白色光を分光器 (Cheomex、250IS) により分光し、マルチチャンネルフォトダイオードアレイ (浜松ホトニクス、C4351) で検出することで過渡吸収スペクトル測定を行った。このとき第二高調波と白色光の試料への到達時間を調整し、時間分解測定をおこなっている。

得られたスペクトル及び波長 500nm 付近における時間変化を図 3-9, 3

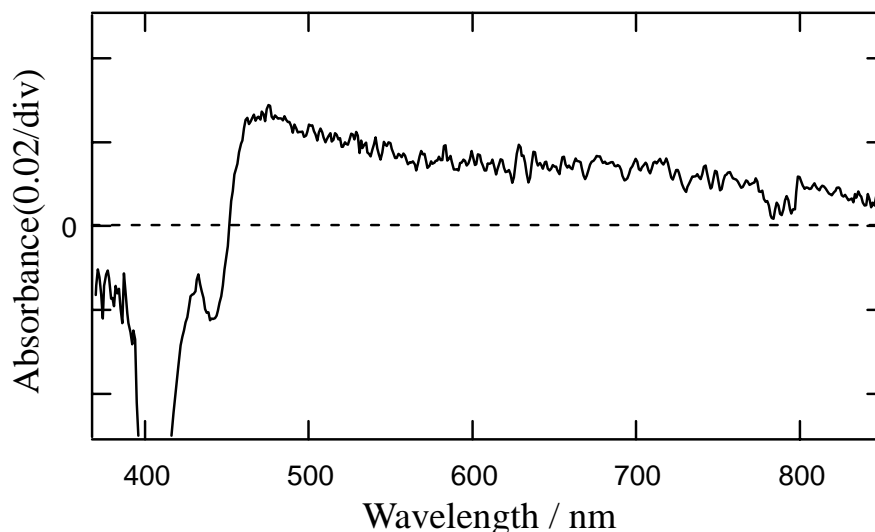


図 3-9 銀コロイド微粒子の過渡吸収スペクトル

－ 10 に示す。

図 3－9 は励起後 1ps でのスペクトルである。波長 400nm 付近で大きな谷が観測されている。これは銀微粒子の基底状態プラズモンバンドのブリーチングと考えられる。つまり銀微粒子が励起されたことによって基底状態で存在する表面プラズモン吸収が減少したことを意味している。また、500nm～800nm にかけてブロードなスペクトルを有しており既に報告されている結果と一致する。なお、780nm 付近に観測される吸収の谷はプローブ光として用いている白色光パルスがチタンサファイアレーザーの基本波により発生させているため、チタンサファイアレーザー基本波が散乱光として含まれており、その散乱光が白色光より強いために見かけ上、吸収が小さく検出されることにより起こったものである。このため通常の過渡吸収測定では白色光を発生させる波長領域では正確なスペクトルを得ることは困難である。

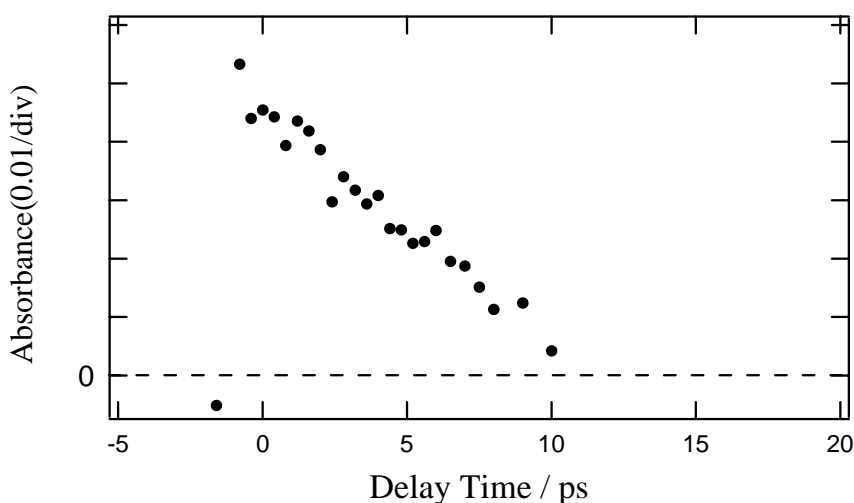


図 3－10 過渡吸収の時間変化 (500nm)

次に時間変化 (図 3－10) を見てみる。1ps 程度の時定数で立ち上がり、数 ps の時定数で減衰することが観測された。これは他の文献により報告されているものに近い結果を有している。しかしながら 10nm、4nm の銀微粒子系で測定されている 2ps、40ps の 2 成分減衰は本測定では観測されなかった。この要因としては粒径の違いが挙げられる。さらには吸光度が非常に小さいため、高精度、高感度に測定する必要がある、お借りした装置の測定限界近

くのために観測されなかったことが考えられる。

銀微粒子においては酸化などがよく問題にされるが、市販粉末から作製した銀コロイド微粒子においても、硝酸銀水溶液などから作製した銀コロイド微粒子の励起状態に近い挙動を示していることから微分干渉吸収システムの検証において特に問題となることは無いと考える。

3-4 単一銀微粒子の検出

前節で作製した銀コロイド微粒子を顕微鏡下において観察し、会合状態がないことからほぼ単一微粒子状態で存在しているとしたが、数ナノメートルの微粒子が会合している場合はその粒子数を判別することは難しい。これは微分干渉計で単一微粒子を測定する際にも問題となってくる。単一分子分光では蛍光が単一指数関数ではなく、突如消光するという現象をとらえることで測定対象が単一であることを証明しているが銀微粒子においては蛍光を発しないため、寿命測定はできない。そこで銀微粒子がビームスポットに存在する時の微分干渉信号の変化から単一微粒子の検出、サイズの見積もりを行うこととした。

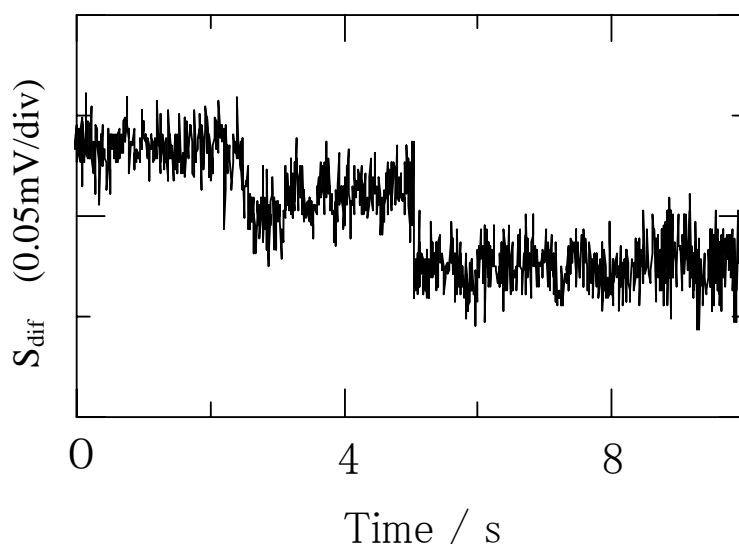


図3-11 微粒子を捕捉したときの微分干渉光強度変化

図3-11を見るとステップ上に微分干渉信号の変化が観測されている。この計測と同時に CCD カメラにてレーザー集光点付近を観測しているとステップ上の変化が起きるのは水中を浮遊する銀微粒子が集光点にトラップされた瞬間に起こることがわかった。図3-11では一つ目のステップで一つの微粒子が捕捉され、二つ目のステップではさらに別の微粒子が捕捉されることにより合計二つの微粒子で微分干渉信号変化を引き起こしていることがわかった。同様の干渉信号変化を数回測定したがステップ幅は同じであることがわかった。

今、粒径、ビームスポット径、銀微粒子の屈折率、入射光強度などのパラメーターを式(2-4-8)に代入することにより計算される値はこのステップ幅とほぼ一致する。

このことから作製した銀微粒子は会合しておらず、ほぼ単一の状態で存在していると思われる。また微分干渉信号の変化を測定することでレーザーの焦点位置に微粒子を精度良く配置し、干渉を起こさせることが可能であると考える。

3-5 ロックインアンプによる微分干渉測定

作製した銀コロイド微粒子の単一微粒子を測定するためにサンプルの調整を行った。コロイド状態では微粒子を固定できず干渉測定が困難であると考えられる。また他の微粒子が集光点位置に入ってくる可能性もある。その場合は干渉測定の精度が落ちる原因となるため、銀微粒子を固定し、かつその他の微粒子を排除するために以下のようなサンプル調整を行った。

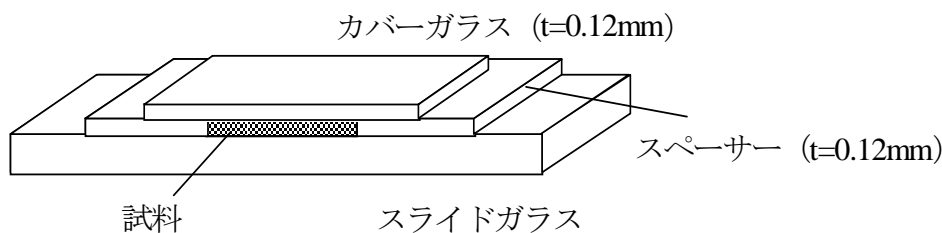


図3-12 測定サンプル

コロイド溶液をスライドガラス上に滴下したのち一旦乾燥させることでスライドガラス上に微粒子を吸着させる。水を蒸発させた後、蒸留水を滴下、カバーガラスをスペーサーとして封入した。コロイド溶液を乾燥させたことにより会合状態をつくる微粒子も存在するが、前節で述べた干渉光強度を測定して単一微粒子を選択することとした。

このように作製した試料に対して銀微粒子の微分干渉信号の測定を行った。図3-13にロックインアンプで検出された微分干渉信号 ΔS_{sum} を示す。

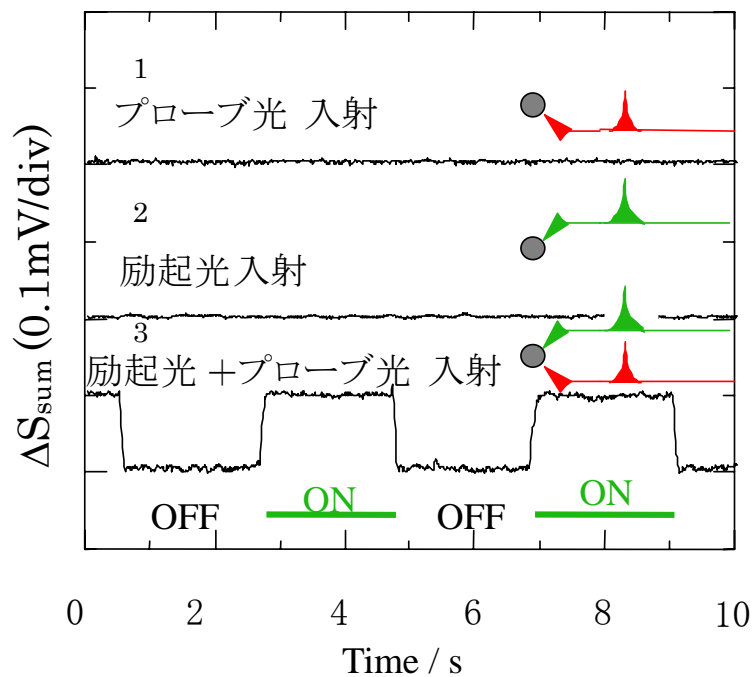


図3-13 微分干渉光測定

- 1) プローブ光のみ照射
 - 2) 励起光のみ照射
 - 3) プローブ光、励起光の両方を照射
- (ON—励起光照射、OFF—励起光カット)

励起状態により微粒子の複素屈折率変化が誘起され、それによる微分干渉信号に生じた変化の有無を確認するため、実際には次のような比較実験を行った。

- 1) 前方散乱光を測定するためのプローブ光（干渉測定光）のみを入射する場合
- 2) 励起光（ポンプ光）のみを入射する場合
- 3) プローブ光と励起光を同時入射した場合

結果は次の通りである。

- 1) 微分干渉信号の変化は観測されなかった。この測定ではロックインアンプを用いて変調周波数成分の信号のみを検出している。今、変調をかけているのは励起光であり、プローブ光には変調をかけていない。よって変調に同期した微分干渉信号の変化が検出されていないのは妥当な結果である。
- 2) 1) と同様に微分干渉信号の変化は観測されなかった。励起光には約 1kHz の変調がかかっており励起光の散乱光や試料（銀微粒子やカバーガラスなど）からの発光などがあれば同じ変調を受けて放射されると考えられる。もし、フィルターなどを設置しなければそれらが検出される可能性がある。しかしながら励起光に同期した微分干渉信号の変化は検出されなかった。測定時、フォトダイオードの前には 650nm 以下の波長をカットするフィルターをおき、プローブ光である 780nm 近辺の波長のみが透過する光学系とした。このことから周辺媒質からの発光や励起光自身の散乱による検出信号への影響がないことを確認した。
- 3) 図中、約 2 秒間隔で ON、OFF となっているのは ON のタイミングで励起光を入射、OFF のタイミングで励起光をカットしていることを示している。プローブ光のみ、励起光のみでは何ら観測されなかった信号がプローブ光、励起光を同時に入射したことにより ΔS_{sum} の微分干渉信号が検出された。

またこれとは別に微粒子を配置しない状況で励起光、プローブ光を同時入射する実験も行った。しかしながら微粒子を配置した場合のような信号変化は検出できなかった。このことからスライドガラス基板や水の吸収による屈折率変化が信号として検出されている訳ではないことが分かる。

なお、入射した励起光強度は 5mW、干渉測定光（プローブ）強度は 10mW

である。バルクでの過渡吸収測定においてはプローブ光による測定試料への影響を小さくするために励起光に比べてプローブ光強度を十分小さくして測定を行う。しかしながら今回は信号強度のS/N比をあげるためにプローブ光の強度を強くした。銀微粒子自身は780nmに吸収を持たないことから特に問題ないと考えた。また、励起光強度も集光スポット上では約 $1.2 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ と計算され、銀微粒子を励起するのに十分な強度であり、かつ特殊な励起状態を誘起するに足る強度でないとする。

このように比較実験を行った結果、励起光により微粒子に励起状態が誘起され、複素屈折率の変化がプローブ光の複素位相変化となり微分干渉光の変化として検出されたと考えられる。

これにより単一微粒子の励起状態、しいては過渡吸収に対応した信号検出が可能になったといえる。

3-6 過渡複素屈折率の推定

前節では ΔS_{sum} が励起状態により検出されることを示し、その値は約 0.1 mV であった。一方の ΔS_{dif} は約 0 mV と信号変化は観測されなかった。

銀微粒子の吸収に当たる複素屈折率変化は ΔS_{sum} 、 ΔS_{dif} の測定結果を用いて (2-4-10)、(2-4-11) の連立方程式より導出しなければなら

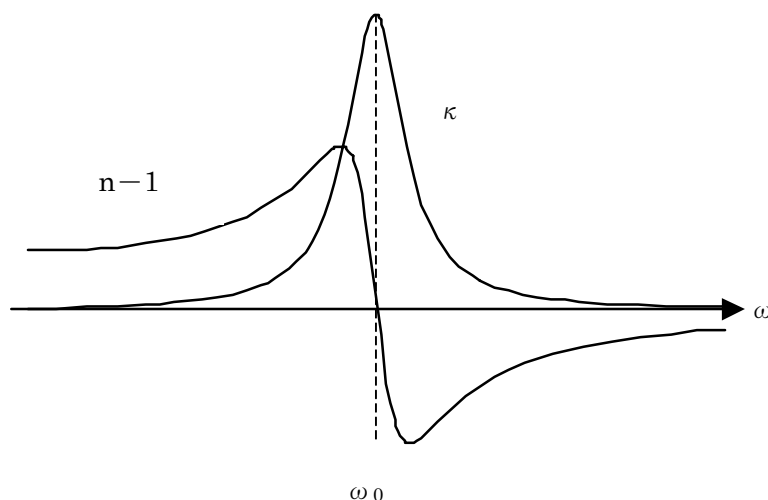


図 3-14 屈折率実部と虚部の関係 (ω_0 は共鳴周波数)

ない。ここで、単純に先ほど検出した信号すべてを吸収とすることができないのは Kramers-Kronig の関係式に見られるように屈折率と吸収係数には密接な関係があるためである (図 3-14)。

実際、複素屈折率の実部である屈折率と虚部である吸収係数をパラメータとして ΔS_{sum} 、 ΔS_{dif} をプロットすると次のようになる。

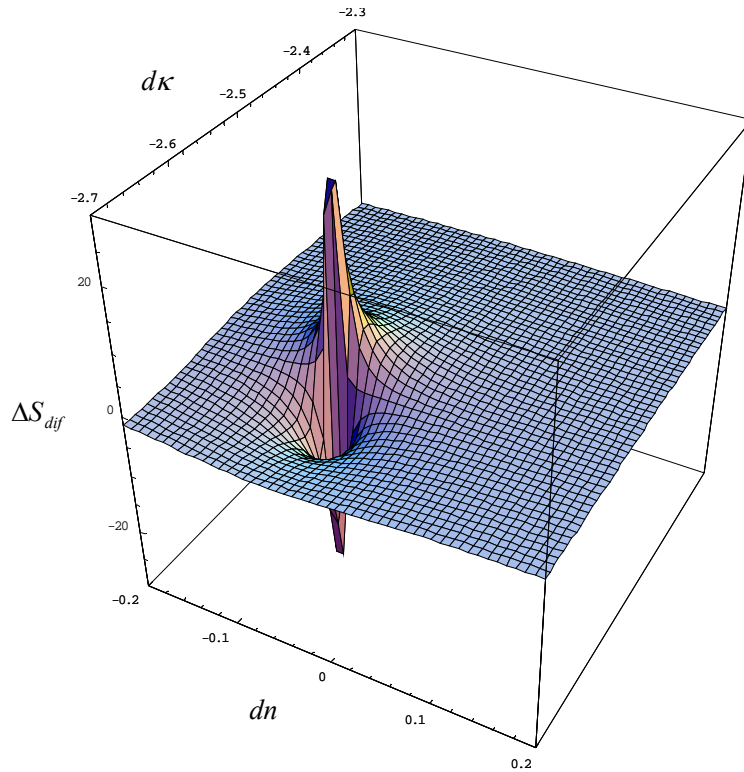


図 3-15 ΔS_{dif} の推定値

ただし、照射光強度やビームスポットは単位量

$$m_{ex} = (n + dn) + i(\kappa + d\kappa)$$

$$n = 0.086/1.33 \quad \kappa = 5.30/1.33$$

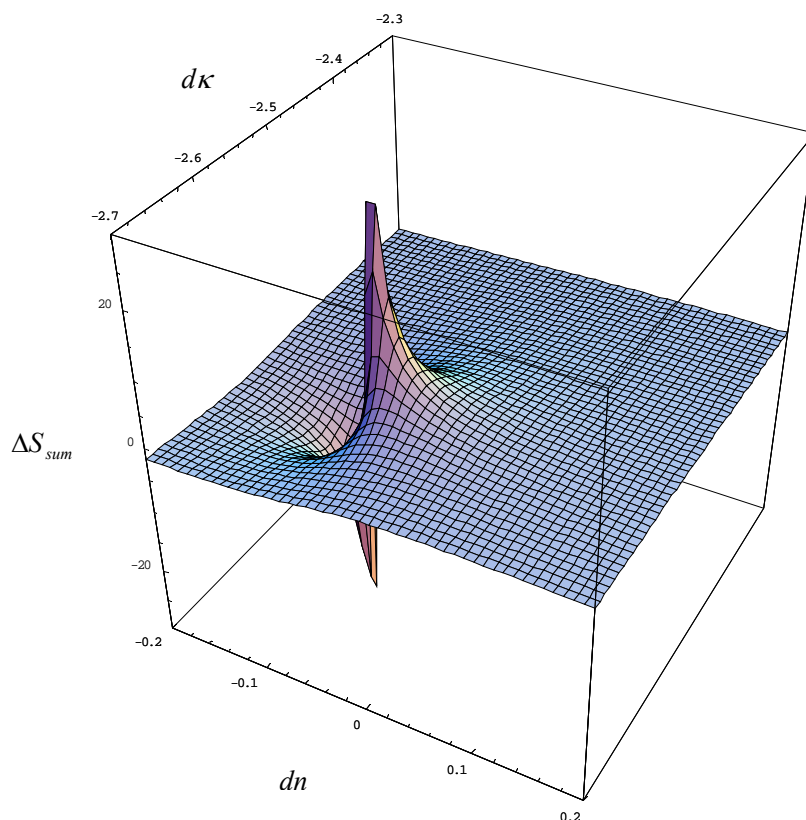


図3—16 ΔS_{sum} の推定値

ただし、照射光強度やビームスポットは単位量

2つのグラフを見ると明らかなように屈折率変化がある場合と無い場合では吸収係数の変化が異なる。逆に、吸収係数の変化により屈折率の変化量が異なる。このようにそれぞれの値を測定し、理論式に当てはめることで初めて吸収係数を求めることができる。

次に、検出された信号強度、及び粒径、入射光強度などを実験パラメーターとして代入することで単一銀微粒子の複素屈折率変化を推定した。

値としては測定結果である $\Delta S_{sum}=0.1\text{mV}$ 、 $\Delta S_{dif}=0\text{mV}$ を、銀微粒子の平均粒径 70nm、入射光強度 $I_0=14.5\text{mV}$ (微粒子を配置せずにフォトダイオードで測定した値)、基底状態での複素屈折率 (780nm) として $m=0.086+5.30i$ を用いた¹⁸。

その結果、屈折率変化 $dn=0.20$ 、吸収係数変化 $d\kappa=-3.39$ が得られた。よ

って推定される銀微粒子励起状態での複素屈折率（780nm）は $m_{ex} = 0.29 + 1.9i$ である。

この得られた値が微粒子の過渡複素屈折率として正しい値であるかを検討するために銀コロイド微粒子溶液の過渡吸収測定結果と比較を行った。

過渡吸収から得られた吸光度は約 0.015 であり、入射光と透過光の比は $I/I_0 = 0.966$ となる。

励起された微粒子により吸収される光量 dI には $dI = C\sigma r$ （C:微粒子濃度、 σ :吸収断面積、r:セル厚）の関係が成り立つことから、セル厚 2mm、微粒子濃度 5.6×10^{15} を用いて吸収断面積を求めると $\sigma = (55\text{nm})^2$ となる。

一方、過渡複素屈折率より求められる吸収断面積は $(42\text{nm})^2$ となり、過渡吸収測定から求められる値に非常に近い。このことから推定した過渡複素屈折率が妥当な値であるといえる。

3-7 微分干渉信号の遅延時間依存性

次に光学遅延を操作することで ΔS_{sum} の遅延時間（図 3-17）依存性について測定した（図 3-18）。

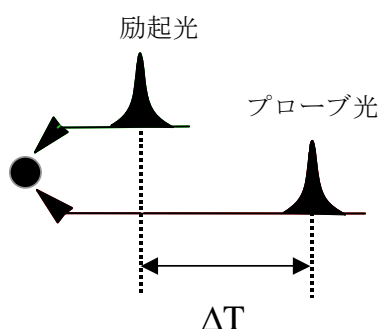


図 3-17 遅延時間の定義

励起光とプローブ光の相対時間変化 ΔT に伴い微分干渉信号 ΔS_{sum} が変化していることがわかる。

図から観測されたのは 4 ps 程度の時定数を持つ立ち上がりと減衰である、

時間差が 10ps 以上の場合に微分干渉信号の変化は検出されなかった。

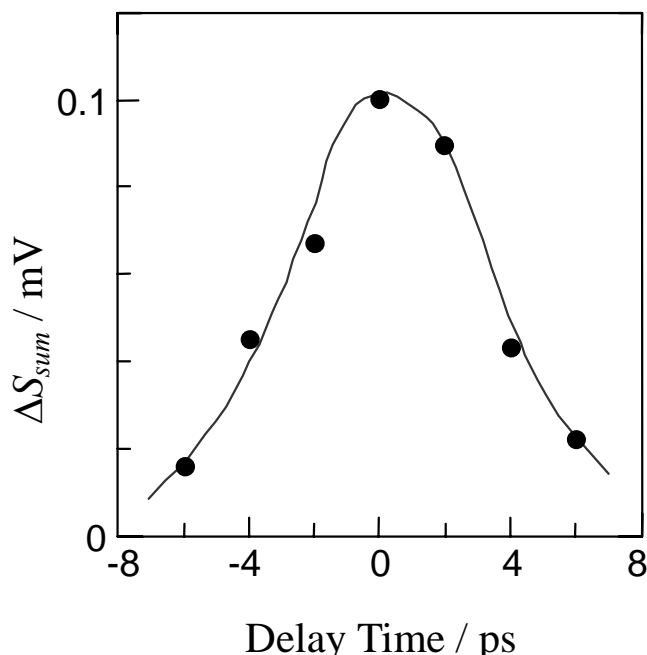


図 3 - 1 8 微分干渉光の遅延時間依存性

先にも述べたが銀コロイド微粒子が表面プラズモン吸収バンドを励起された場合、2ps と 40ps の時定数を持つ 2 成分の指数関数的衰を持つことが報告されている。その結果から、2ps の減衰については励起状態にある電子がフォノンと相互作用して失活する過程、40ps の減衰については微粒子と水界面において、微粒子中のフォノンと水フォノンが相互作用し、水中へフォノンが緩和していくクーリングによると考えられている。今回測定された値はどちらの減衰とも時定数が異なっている。いくつかの要因が考えられる。一つは装置の時間分解能である。フェムト秒パルスレーザーを用いているが光学遅延の精度上、1ps 程度の時間分解能しかないことである。これは立ち上がりに数ピコ秒を有している原因とも考えられる。これ以外としてあげられるのはサンプルにおける多重反射の影響で、スライドガラス、カバーガラス間の多重反射光が検出されている可能性である。今、スペーサーが 0.12mm、カバーガラスが 0.12mm の厚みがあり、スライドガラスーカバーガラス間、カバーガラス内で多重反射することにより数 ps 程度の光学距離が生じることから、これらが立ち上がりの緩やかさにつながる事が考えられる。また、

複数の光学素子、イメージジョンオイルなどをフェムト秒パルスが通過することによるパルス幅広がりが生じていることも考えられる。

また、報告例では粒径が 10nm の銀微粒子を用いており、今回用いたものよりも小さく、サイズ効果が現れる可能性のある領域で測定していることから根本的に時定数が異なる可能性もある。現に私が行った過渡吸収測定では 2 成分減衰は観測されていない。さらに基板上に吸着した微粒子を測定しているため、基板と微粒子間の相互作用が影響していることも考えられる。

しかしながら、詳細については報告例と同様の微粒子、環境下で測定しなければならないため、現状で観測された時間応答信号は装置関数と 2ps の速い減衰成分との重ね合わせであると考えられる。

3-8 検出限界

最後に検出限界について議論する。

2章で述べた式 (2-4-8)、(2-4-9) にビームスポット径、屈折率実部、粒径を与えることで測定可能な吸収量を検討することが可能である。今、 $m = n + i\kappa$ (n :屈折率 κ :消衰係数) において κ が小さいと考えるならば

$$\text{Im}[\Delta\phi] \approx \frac{2ka^3}{\omega^2} \frac{6n\kappa}{(n+2)^2} \quad (3-8-1)$$

この式に κ と分子吸光係数 ϵ 、分子数 N の関係式、

$$\kappa = \frac{\epsilon\lambda C}{4\pi \log_{10} e} \quad \left(C = \frac{N}{6 \times 10^{23}} \frac{3}{4\pi a^3} : \text{濃度} \right) \quad (3-8-2)$$

を代入すると

$$\text{Im}[\Delta\phi] = \frac{3\epsilon N}{4\pi\omega^2} \frac{n}{(n+2)^2} \quad (3-8-3)$$

となる。

今、 $n = 1.5$ 、 $\omega = 25nm$ とし、検出信号が $\text{Im}[\Delta\phi]$ に入射光強度の積として検出されることから検出精度を $\text{Im}[\Delta\phi] \approx 10^{-3}$ 程度とすれば

$$\epsilon N \approx 50000 \quad (3-8-4)$$

が導かれる。

ϵ が 50000 を越える色素分子では $N=1$ となり、単一分子の吸収測定が可能である。

ただし、仮定として用いた $\omega = 25nm$ は光学顕微鏡では回折限界のため実現できない。しかしながら、近年開発された近接場顕微鏡を用いることにより回折限界を超えたビーム径は実現可能であることから、以上に述べた測定は可能であると考えられる。

3-9 まとめ

微分干渉計を用いた単一微粒子過渡吸収測定システムを開発した。

既に詳細な知見が得られている銀微粒子を測定対象として用い、システムの有効性について検討した。

その結果、単一銀微粒子の過渡吸収に起因する前方散乱光による干渉光の複素位相変化を微分干渉により測定することに成功し、本手法が単一微粒子の吸収測定を行うために有効なシステムであること示した。

また時間的変化を測定することも可能であり、励起状態のダイナミクスを追跡することも可能である。

原理的には励起光強度を上げることにより S/N 比は増大し、時定数の問題などを解決する上で有効であると考えられるが、励起状態は微粒子の周辺溶媒へフォノンクーリングしており大量の熱が発生する問題がある。実際、水以外の溶媒を用いて実験を行うと、励起光を入射すると同時に気泡が発生する。これは水以外では熱容量が小さいために銀微粒子から周囲に緩和した

熱による温度上昇で起こると考えられる。これにより励起光強度を上げるにも限界がある。より高い励起光強度を導入したときは繰り返し率の低いレーザーを用いることで熱拡散の時間に十分間に合うだけのパルス間隔とすることで解消できると考えられるが現在のシステムでは実行できていない。

また、今回は微粒子をスライドガラスに吸着させて測定を行っていることから微粒子-スライドガラスにも何らかの相互作用が働いていると考えられるがそれを区別するには至っていない。

しかしながら、これらの問題を含めた上でも単一微粒子の過渡吸収測定が可能になったことにより数多くの物性が解明できると考えられ、実用性は非常に高いといえる。また、トラッピング技術と組み合わせることにより様々な環境下での単一微粒子吸収解析が行えると考えられる。

参考文献

-
- ¹ C. R. Berry, Phys. Rev. 161 (1967) 848
 - ² Y. Wang, N. Herron, W. Mahler and A. Suna, J. Opt. Soc. Am. B 6 (1989) 808
 - ³ A. Henglein, A. Top. Curr. Chem. 143 (1988) 113
 - ⁴ Y. Wang, A. Suna, W. Mahler and R. Kasowski, J. Chem. Phys. 87 (1987) 7315
 - ⁵ N. C. Greenham, X. Peng and A. P. Alivisatos, Phys. Rev. B. 54 (1996) 17628
 - ⁶ T. Okamoto, I. Yamaguchi, T. Kobayashi, Opt. Lett., 25 (2000)372
 - ⁷ S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J.T. Khoury and R. L. Whetten, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 3713
 - ⁸ T. S. Ahmadi, S. L. Logunov and M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8053
 - ⁹ M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Mennig, M. Schmitt and H. Schmidt, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 2192
 - ¹⁰ C. Guo, G. Rodriguez, and A. J. Taylor, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1638
 - ¹¹ J. Y. Bigot, J. C. Merle, O. Cregut and A. Daunois, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 4702
 - ¹² R. H. M. Groeneveld, R. Sprik and A. Lagendijk, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 784
 - ¹³ E. V. Alieva, L. A. Kuzik, V. A. Yakovlev, G. Knippels, A. F. G. van der Meer and G. Mattei, Chem. Phys. Lett. 302 (1999) 528
 - ¹⁴ P. V. Kamat, M. Flumiani and G. V. Hartland, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3123
 - ¹⁵ H. Raether, Surface Plasmons, Springer
 - ¹⁶ T. W. Roberti, B. A. Smith and J. Z. Zhang, J. Chem. Phys. 102 (1995) 3860
 - ¹⁷ 細川陽一郎、大阪大学学位論文、1999
 - ¹⁸ L. G. Schulz, J. Opt. Soc. Am. 44 (1954) 357

第4章 放射圧測定による単一高分子微粒子の吸収解析

4-1 緒言

単一の微粒子を捕捉して操作するレーザートラッピング技術はAshkinらが成功して以来、様々な分野に応用されている。特に、非接触状況で精度良く操作できることから光ピンセット技術としてバイオテクノロジーの分野等において数多く用いられている。またレーザートラッピングの原動力となる放射圧を用いることで微粒子を集合させる試みや、高分子集合体を形成させる技術¹など工学的な応用の面からも様々な研究が進められている。

一方、Mie-Debyeらに始まる放射圧に関する理論的な研究は現在において様々な現象を解明している。今ではエバネッセント場による放射圧など集光ビーム以外で働く放射圧の解析も行われるようになってきている²³。

放射圧自身は非常に小さい力であり、その力の大きさは pN~fN という極めて小さいものである。このような力を測定する手法としては流体の粘性を利用する手法があげられる。微粒子をトラッピングした状態で顕微鏡ステージを一定速度で移動させるることにより微粒子と周辺媒質間には粘性力が働き微粒子のトラッピング位置が変位する。このときの変位量と流速、粘度より放射圧を見積もる方法である。また、トラッピングレーザー光の強度を減少させ、トラッピングがはずれるレーザー光強度を測定し、重力との釣り合いを考えることで光軸方向の放射圧を見積もることも可能である。

しかしながら、これらの方法は平面方向、あるいは鉛直方向といった特定方向のみに働く放射圧を測定することに限定され、3次元的にトラッピングしている状態の放射圧を同時に求めることができない。また、外力を加えていることで従来のトラッピングとは異なる状態となっていることから正確な放射圧を知ることは困難である。

Sasakiらはこのような問題を解決すべく微粒子の位置計測を基にした3次元放射圧ポテンシャル測定法を開発した⁴。これは微粒子の運動がブラウン運動により揺らぐことに着目し、熱平衡状態にある微粒子の確率密度分布がボルツマン分布で記述できるという仮定を用いることで放射圧ポテンシャルを求める方法である。微粒子のブラウン運動による位置揺らぎは微粒子による

散乱光を用いた測定により検出することで微粒子自身、あるいは周辺媒質に対して特別な力を作用させる必要はなく、3次元放射圧ポテンシャル、しいては放射圧を決定することが可能である。

2章で述べたように放射圧と微粒子による光吸収との間には式(2-5-9)の関係式が成り立っており、放射圧から吸収を求めることが可能である。

そこで、放射圧ポテンシャル測定を用いた吸収分光法の有効性を検討するために光吸収分子を添加した高分子微粒子を用い、放射圧測定から吸収解析を行った結果について議論する。

4-2 放射圧ポテンシャル測定法

4-2-1 放射圧ポテンシャル測定の原理

ポテンシャル測定のダイアグラムを図4-1に示す。

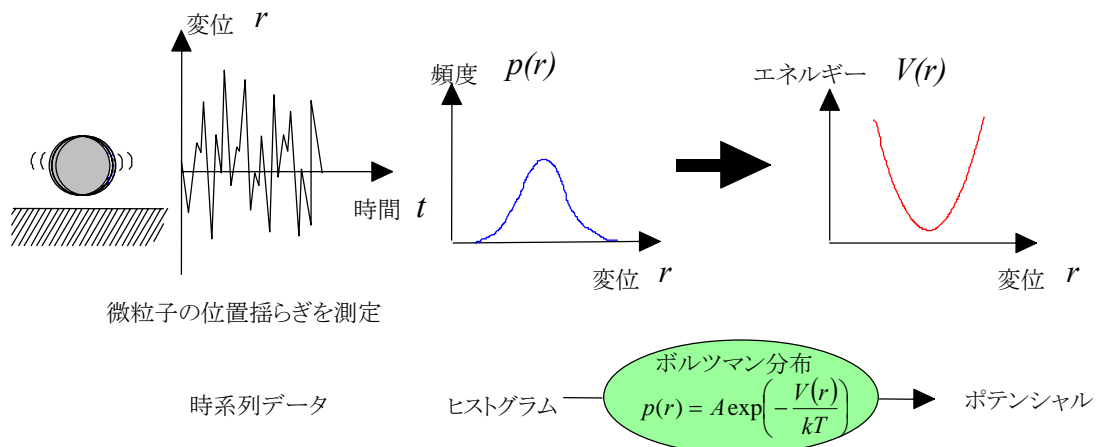


図4-1 ポテンシャル測定のダイアグラム

今、レーザー光が微粒子（このとき微粒子は光を吸収しないとす）に照射された場合を考える。微粒子は溶液中において熱運動によるブラウン運動をしている。この微粒子をレーザートラッピングした状態にするとトラッピングレーザー光による放射圧ポテンシャル中でブラウン運動していることになる。ここで微粒子の位置変位を時系列データとして計測する。時系列データを変位と変位に対する頻度のヒストグラムにすると、このヒストグラムは

変位に対する確率密度分布に比例すると考えて良い。先ほどもふれたように微粒子が熱によりブラウン運動をしているとし、熱平衡状態にあるとすれば確率密度関数はボルツマン分布に従うはずである。

今、検出される信号出力を $I(r)$ 、頻度を $N(I(r))$ とする。このとき確率密度関数 $P(I(r))$ は

$$N[I(r)] \propto P[I(r)] \quad (4-1-1)$$

位置に対する確率密度関数を $p(r)$ とすると r 、 $r + dr$ 間に微粒子が存在する確率 $p(r)dr$ は検出された信号出力 $I(r)$ 、 $dI(r)$ 間にある確率 $P[I(r)]dI(r)$ と同じである。つまり、

$$p(r) = P[I(r)] \frac{dI(r)}{dr} \quad (4-1-2)$$

$p(r)$ がボルツマン分布に従い、微粒子に作用する放射圧ポテンシャルを $V(r)$ 、 k をボルツマン定数、 T を絶対温度とすると

$$p(r) = A \exp\left(\frac{-V(r)}{kT}\right) \quad (4-1-3)$$

(A は規格化因子)

これを式 (4-1-2) に代入すれば微粒子に作用している放射圧ポテンシャルを求めることができる。規格化因子 A はある位置 r' での確率密度 $p(r')$ で割ることにより消去する事ができ、

$$\frac{p(r)}{p(r')} = \frac{\exp\left(\frac{-V(r)}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{-V(r')}{kT}\right)} = \frac{P[I(r)]}{P[I(r')]} \cdot \frac{dI(r)}{dI(r')} \quad (4-1-4)$$

検出信号に対して確率密度の比が頻度の比に等しいと仮定すれば、 kT を単位

としたポテンシャルエネルギー

$$\frac{V(r)-V(r')}{kT} = \ln \left[\frac{N[I(r')]}{N[I(r)]} \cdot \frac{\frac{dI(r')}{dr'}}{\frac{dI(r)}{dr}} \right] \quad (4-1-5)$$

を得ることができる。

通常、 $r' = r_{\max}$ (最大頻度時の位置) とする。

このように位置計測を行うことで放射圧によるポテンシャルを知ることができる。ポテンシャルは位置の関数であることから距離による微分が放射圧となる。

4-2-2 3次元位置検出

前節で示したように放射圧ポテンシャルを求める上で必要とされるのは微粒子の位置を精度良く検出することである。光を用いた微粒子の位置検出としては微粒子からの反射光、散乱光を測定することで可能となる。今回用いる手法はAFMのカンチレバーの位置測定などにも使用されているもので、カンチレバーの変位に対応して変化する反射光の位置を分割フォトディテクターの差動信号として検出する方法と同様である。これは非常に精度良く、ナノメートルオーダーでの位置検出が可能でありAFMの解像度に大きく寄与している。しかしながらAFMなどで検出するのはカンチレバーの縦方向の動きであるたわみと横方向のねじれの2成分であり、4分割フォトダイオードによる2次元的位置検出ですべてを補うことができる。もちろん平面上の放射圧ポテンシャルを測定するにはこれで十分である。しかしながら溶液中でトラッピングされている微粒子に働くポテンシャルは3次元的であり、当然のことながら水平面方向だけではなく垂直方向の情報を含めた3次元位置検出が必要となってくる。そこで3次元位置検出を行うために微粒子によるエバネッセント光の散乱を用いることで垂直方向の位置検出を可能とした。こ

の手法はPrievららがすでに報告している全反射顕微鏡の一種を応用している⁵。

図4-2に簡単な原理図を示す。

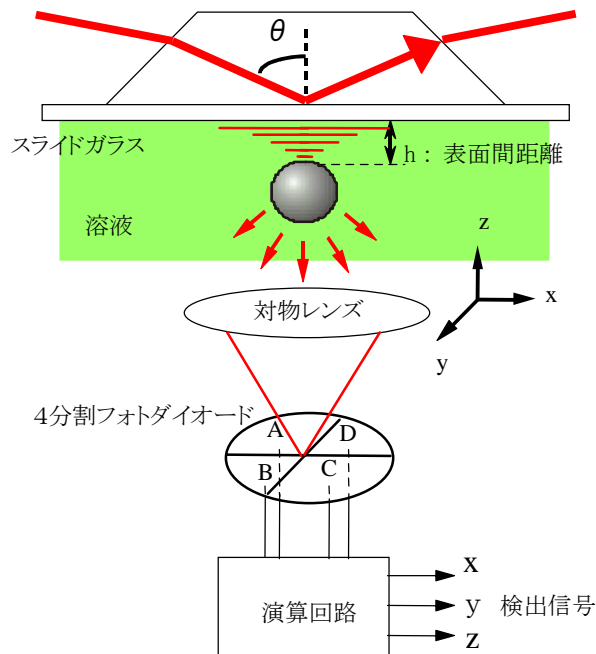


図4-2 3次元位置検出法

ガラスと溶液の界面に臨界角以上でレーザー光を照射するとレーザー光は全反射を起こし、低屈折率側である溶液中の界面近傍付近にはエバネッセント場が生じる。このエバネッセント場に溶液とは異なる屈折率を持つ微粒子を近づけるとエバネッセント場は散乱され伝播光となる。散乱光の像を対物レンズで4分割フォトダイオード上に集光する。4分割フォトダイオードの差動出力 $X = (A+B) - (C+D)$ 、 $Y = (A+D) - (B+C)$ を検出することで微粒子のXY平面における位置を測定できる。

一方、3次元的に測定するためにはZ方向の情報が必要となる。そこで、エバネッセント場の強度特性を利用する。界面で生じているエバネッセント場は媒質中に指数関数的に減衰する場として存在している。微粒子がこの場を散乱するとき散乱光強度もまた指数関数的になることがChewらによって報告されている⁶。このことから、XY方向の場合とは異なりZ方向においては散乱光強度 $Z = A+B+C+D$ の関数として位置の情報を確定することができ

る。

位置と散乱光強度の関係は次のような関数で与えられる。

$$I_{sca}(h, \Omega) = I_{sca}(0, \Omega) \cdot \exp\left(-\frac{h}{d}\right) \quad (4-2-1)$$

h は界面と微粒子間の距離、 d はエバネッセント場のしみこみ深さ、 Ω は散乱光を集める立体角である。

入射角、波長などから d が求められるので、 Z 方向における最大散乱光強度を $I_{sca}(0)$ とすれば散乱光強度より界面からの距離 h を決定できる。本実験ではトラッピングした微粒子を界面に押しつけた状態での散乱光強度を $I_{sca}(0)$ として測定した。またしみこみ深さ d は入射角より求めた。

このように4分割フォトダイオードを用いて2次元方向の位置情報と同時に高さ方向の情報も求めることが可能である。

なお、 Z 方向については散乱光強度の測定にフォトダイオードを用いた場合は感度不足が否めないため、光電子増倍管を用いることで感度向上を図ることが必要となる。

4-3 吸収によって発生する放射圧

2章において微粒子に働く放射圧について、前節では放射圧ポテンシャルの計測方法について説明を行った。実際に放射圧ポテンシャルから光吸収による放射圧を求めるためには図4-3のように行う。

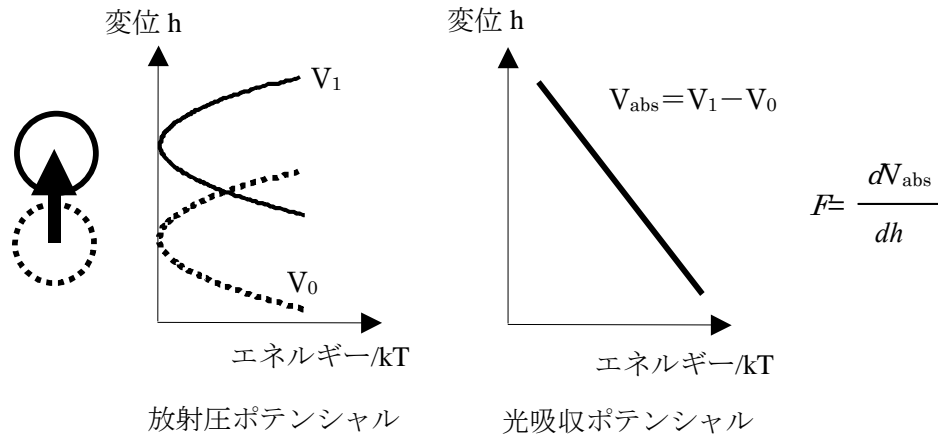


図4-3 光吸収により生じる放射圧の求め方

微粒子をトラッピングしているときの放射圧ポテンシャルを V_0 、微粒子が吸収したときに得られる放射圧ポテンシャル V_1 とする。この放射圧ポテンシャルの差が光吸収により生じるポテンシャル V_{abs} である。この光吸収ポテンシャルを変位 h で微分することにより光吸収で生じた放射圧を求めることができる。

ただし、吸収によって誘起される放射圧はポテンシャルエネルギーで定義される保存力ではないことから、正確には光吸収により発生する放射圧をポテンシャルとして導くことはできない。しかしながら微粒子に平面波が照射される場合において放射圧の大きさと方向は位置に依存せず、微粒子の運動が光速よりも十分に遅いことから、吸収によって生じる放射圧は近似的に光軸方向のポテンシャルエネルギーの勾配によって与えられると考えられる。

そこで光吸収によって生じた差ポテンシャルを光吸収ポテンシャルとし、それを用いて放射圧を見積もることが可能であると考えられる。

4-4 測定システム及び試料

図4-4に測定システムを示す。

レーザートラッピングを行うために LD 励起 Q スイッチ YAG レーザー

(Spectra Physics、T20-V70-106Q)の基本波 1064nm を使い、倒立型顕微鏡

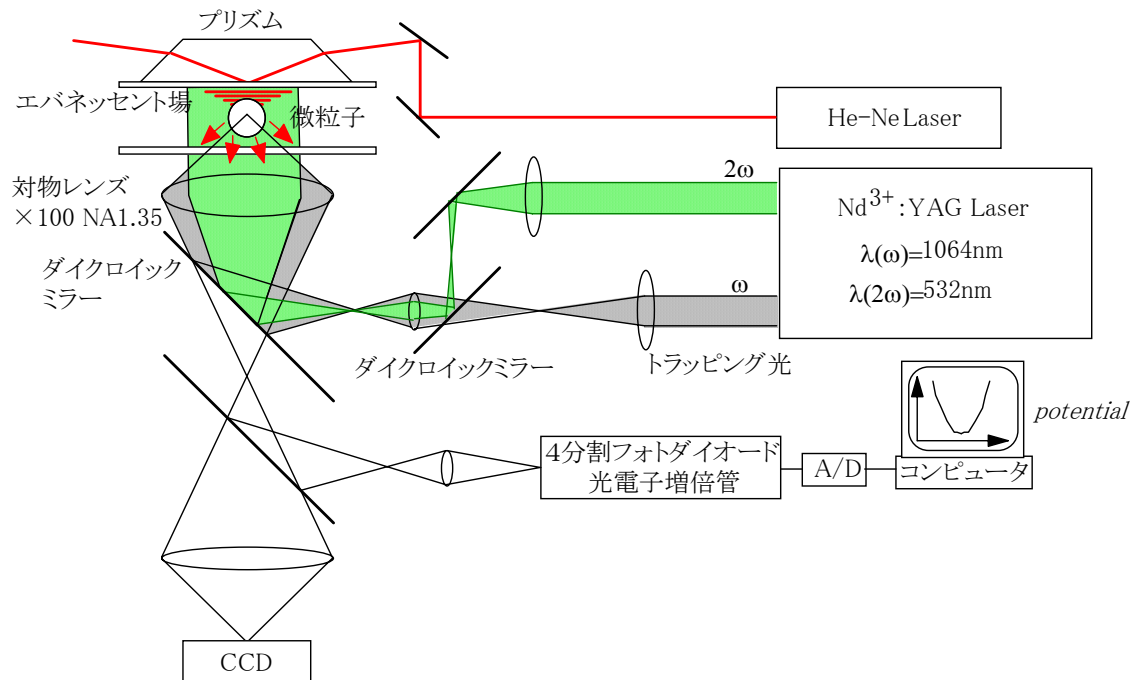


図 4-4 放射圧ポテンシャル測定システム

(Olympus、IX70) に導入する。100 倍油浸対物レンズ (Olympus、NA1.35) により回折限界まで集光することで微粒子をトラッピングする。また微粒子が吸収する波長の光として第二高調波 532nm を同軸で入射する。このときトラッピングしている微粒子には平行光として照射できる様にレンズ系を調節した。エバネッセント光は安定化 He-Ne レーザー (Neoarc、NEO-5MSS、633nm、3mW) をスライドガラス/溶液界面で全反射が起こる 62 度で入射した。微粒子により散乱されたエバネッセント場は対物レンズで集光し、ピンホールで周辺のバックグラウンド光を除去し、散乱パターンのみを選択するようにした。さらに 1064nm、532nm をカットするフィルターを通した後に光電子増倍管 (浜松ホトニクス、R928) で散乱光強度を検出した。これを AD 変換してコンピューターに取り込み、ヒストグラムを作成、ポテンシャルへ変換し解析を行った。

測定試料

試料としては非架橋ポリメチルメタクリレート (PMMA) 微粒子 (総研化学、屈折率 1.49、粒径約 5 μm) に、レーザー色素として知られているローダミンB (Wako、分子量 479.02) を含有させて用いた。ローダミンBは 532nm 付近に強い吸収を持ち、吸収による放射圧が大きく作用すると考えられることから用いた。また、ローダミンBを含有させたPMMA微粒子は微小球レーザー発振の研究⁷などで良く用いられており、微粒子中の色素濃度を制御する

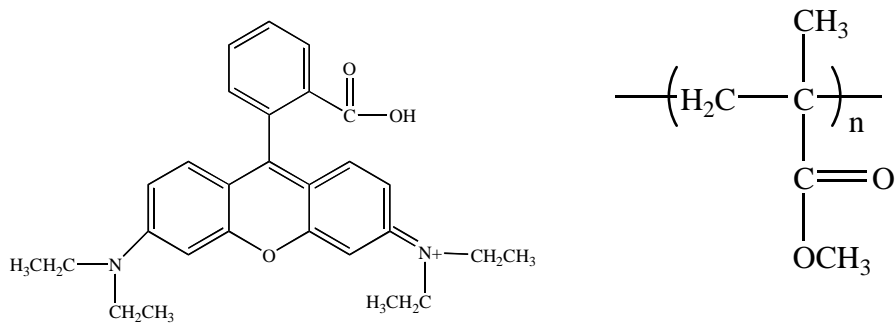


図 4-5 左:ローダミンB 右:PMMA

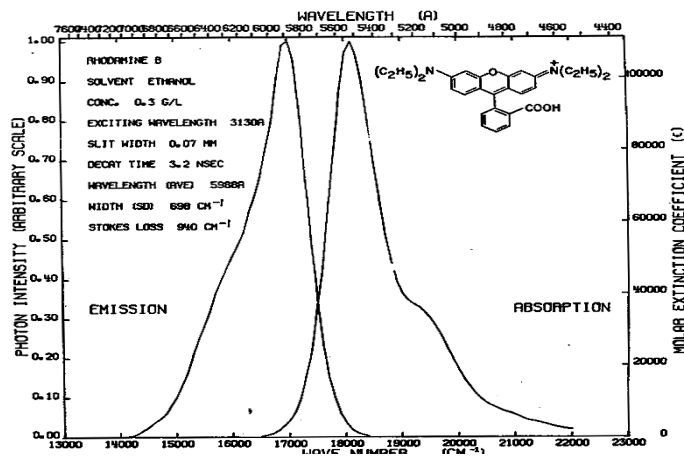


図 4-6 ローダミンBの吸収・発光スペクトル

ことが容易であることから使用した⁸。

PMMA 微粒子にローダミン B を含有させるには以下のような方法により行った。

アセトン、エタノールの 1 : 1 溶液にローダミン B を溶解する。このときのローダミン B の濃度が微粒子に含有される濃度となるので目的に応じてその濃度を調整した。用意した溶液 10ml に PMMA 微粒子 50mg を加え約 24 時間攪拌した。攪拌後は吸引濾過を行いながら蒸留水、エタノールを交互に 2, 3 回滴下し、微粒子表面に着いた色素を洗い流す。こうして得られた微粒子を真空乾燥することで、ローダミン B 含有 PMMA (RhB/PMMA) 微粒子とした。

次に RhB/PMMA 微粒子を適量、蒸留水に加えて分散させた。分散溶液は銀微粒子の測定試料を作製した場合と同様にカバーガラスをスペーサーとしてスライドガラスおよびカバーガラス間に挟み込み、周囲をオキシベンゾンで塗り固めることで封入し、測定試料とした。

なお、スライドガラス側にはタブプリズムを用いてエバネッセント場を誘起する He-Ne レーザーを導くため、マッチングオイルを塗布してその上にタブプリズムを密着させた。

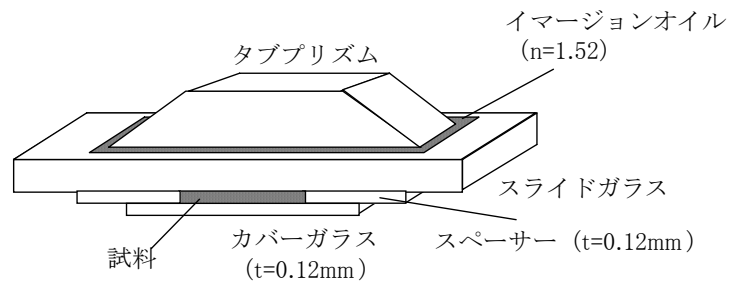


図 4 - 7 測定サンプル

4 - 5 色素含有高分子微粒子に働く光吸収ポテンシャル

光吸収による放射圧を調べるために、RhB/PMMA 微粒子が吸収する波長 (532nm、第二高調波) を照射した場合としなかった場合に働く放射圧ポテンシャルの測定を行った。なお、RhB/PMMA 微粒子には $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ のローダミン B を含有させた。

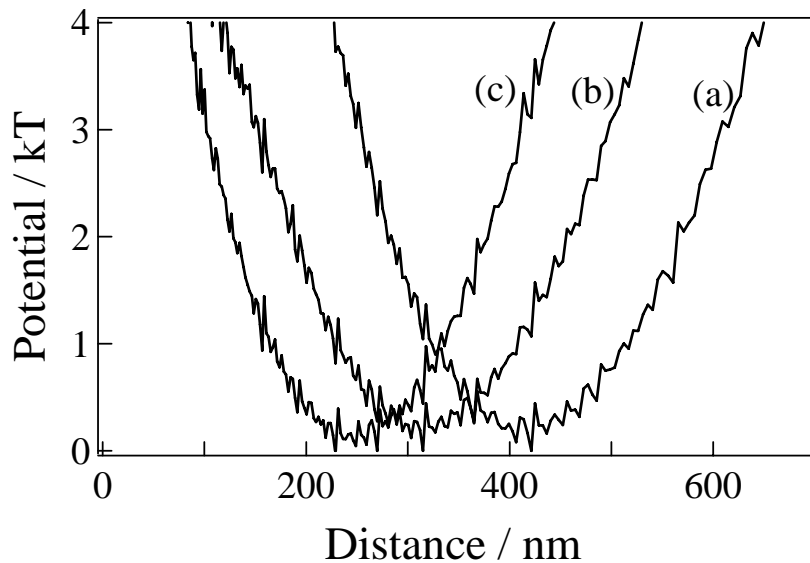


図 4 - 8 放射圧ポテンシャル

(a) 1064nm のみ照射

(b) 532nm、0.8mW を照射

(c) 532nm、2.0mW を照射

図 4 - 8 に Z 軸方向（光軸方向）の放射圧ポテンシャル測定結果を示す。横軸は界面からの距離、縦軸は放射圧ポテンシャルである。(a)は 1064nm のトラッピング光のみが照射されているときの放射圧ポテンシャルである。照射したトラッピング光パワーは 2.0mW（焦点位置）とした。ここで用いるレーザー光パワーは顕微鏡に導入する直前で測定した値に顕微鏡内での損失を加味したもので、入射パワーの約 8%が最終的に微粒子に照射されると考えられる。

結果として 400nm 付近で最小値をもつ放物線状の曲線が観測された。放物線状のポテンシャルが得られたことから集光ビームの勾配力で形成される放射圧ポテンシャルが働いていると考えられる。また、同時に重力のバイアスポテンシャルが線形的に働いていると考えられる。わずかに放物線が左右で非対称となっているのはガラス界面に存在する電気二重層などの影響が考えられる。

そして、ポテンシャルの最小値付近が最も微粒子の存在確率が高い場所で

あるといえるので、微粒子はこの位置においてトラッピングされていると考えられる。

(b)、(c)は RhB/PMMA 微粒子がトラッピングされている状態にそれぞれ、0.8mW、2.0mW の第二高調波を照射したものである。第二高調波が照射されたことにより放射圧ポテンシャルは界面近傍にシフトしている。また、532nm の照射光パワーが強いほど界面近傍にシフトしている。このことから微粒子のトラッピング位置が界面方向に移動したことがわかる。(図 4-9)

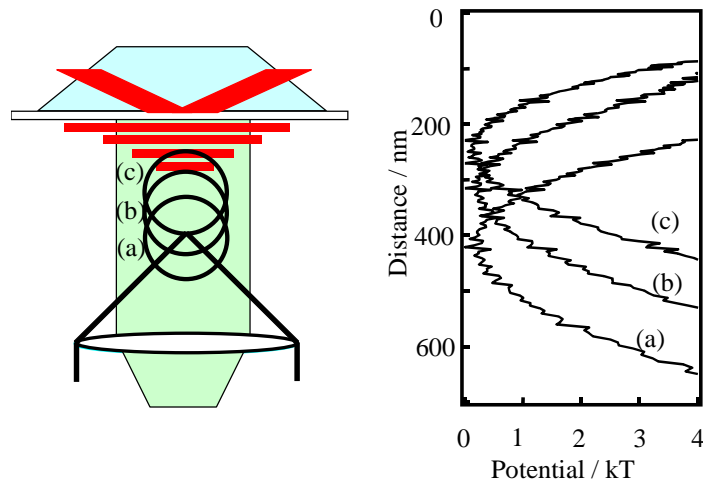


図 4-9 放射圧ポテンシャルと微粒子の位置関係

今、第二高調波は対物レンズ側からスライドガラス/水界面方向に向かって照射されており、RhB/PMMA 微粒子が光吸収による放射圧を受けるとすればその方向は界面方向である。このことから放射圧ポテンシャルのシフトは光吸収が働いた結果と考えることができる。

ここで、第二高調波を照射した場合としなかった場合の差である光吸収ポテンシャルを求めると次のようになる。(図 4-10)

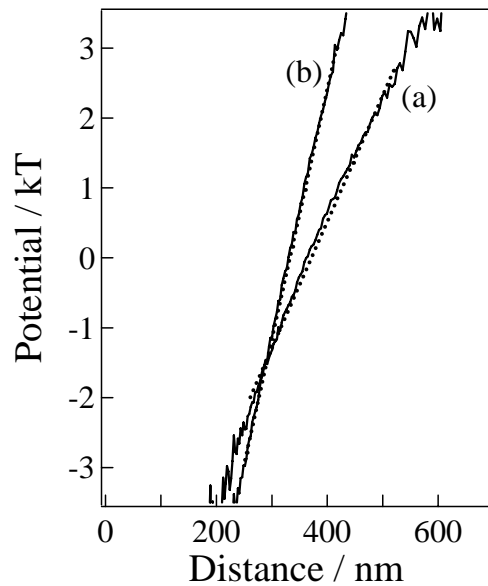


図4-10 光吸収ポテンシャル

(a)は0.8mW、(b)は2.0mW照射時の光吸収ポテンシャルである。実線が得られた光吸収ポテンシャルでありほぼ直線的である。このことから光照射により微粒子に一定の力が加わっていることがわかる。つまり光照射方向に対して力が働いているということである。破線はフィッティングを行ったものであり、その結果、それぞれに働く力は73fN、154fNとなった。式(2-5-9)から放射圧は光強度に比例することがわかり、第二高調波の2.5倍に対して放射圧は2.1倍であり良い一致を見せている。

ここで問題になるのは光吸収により発生する放射圧が吸収断面積と散乱断面積のどちらに依存するかのである。これに対する考察を行うため、ローダミンBを含有しない微粒子に対して第二高調波を照射した場合の光吸収ポテンシャルを測定した。

図4-11は0.8mWの光を照射した場合の光吸収ポテンシャルである。これを見ると光吸収ポテンシャルはほぼ0であり、微粒子に対して光吸収による放射圧が働いていないことがわかる。ローダミンBを含有させていないので $C_{\text{abs}}=0$ であり、放射圧が働いた場合には散乱断面積が支配的になると考えられるが観測可能な値としては検出されなかった。このことから図4-10で示した光吸収ポテンシャルは光吸収に起因して生じており、得られた放

射圧 73fN、154fNは光吸収により発生した放射圧であるといえる。

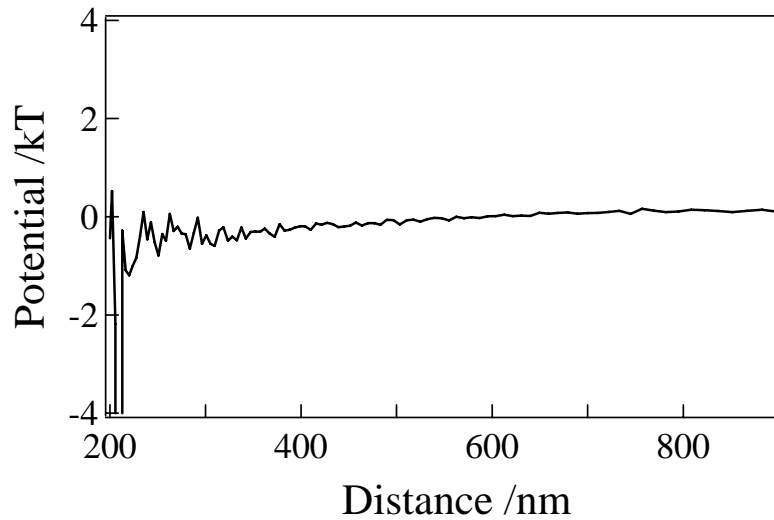


図4-1-1 RhBを含有しないPMMAの光吸収ポテンシャル

4-6 吸収係数の推定

式(2-5-7)から放射圧断面積 C_{pr} は実験より求めた放射圧 F と照射光強度 I を使用することで決定される。決定された C_{pr} を式(2-5-9)に用いることでRhB/PMMA微粒子の相対屈折率虚部 n_i を求める。このときRhB/PMMA微粒子の相対屈折率実部は1.12(PMMA微粒子の屈折率/水の屈折率; 1.49/1.33)として計算を行った。

数値計算はMie-Debye散乱理論に基づくもので吸収断面積、散乱断面積、非対称因子を求めることができる⁹⁾。

図4-1-2、4-1-3に計算結果の一例を示す。これは比屈折率虚部を 3.0×10^{-3} で求めた値である。これをみると散乱断面積の値がかなり大きい。しかしながら放射圧断面積はその値に比べて非常に小さくなっている。これは非対称因子の影響である。2章でも述べたが十分に吸収がある物体ではこの非対称因子が1に近い値をとる。今回の条件で計算した結果も0.94となりほ

ぼ1に近い(図4-1-1)。このことから第二高調波照射により生じる放射圧は吸収断面積が支配的になっていることがわかる。

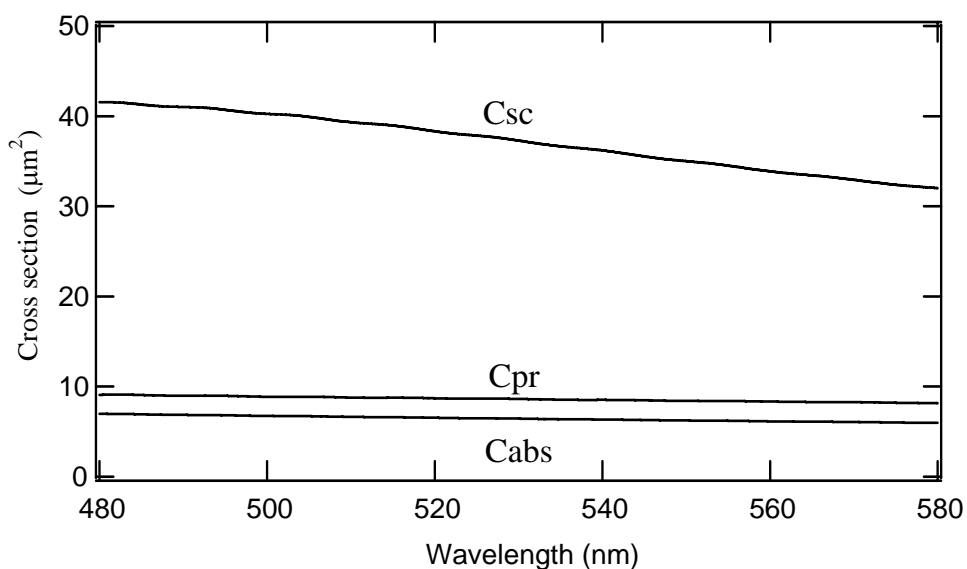


図4-1-2 放射圧、散乱、吸収断面積の理論計算値

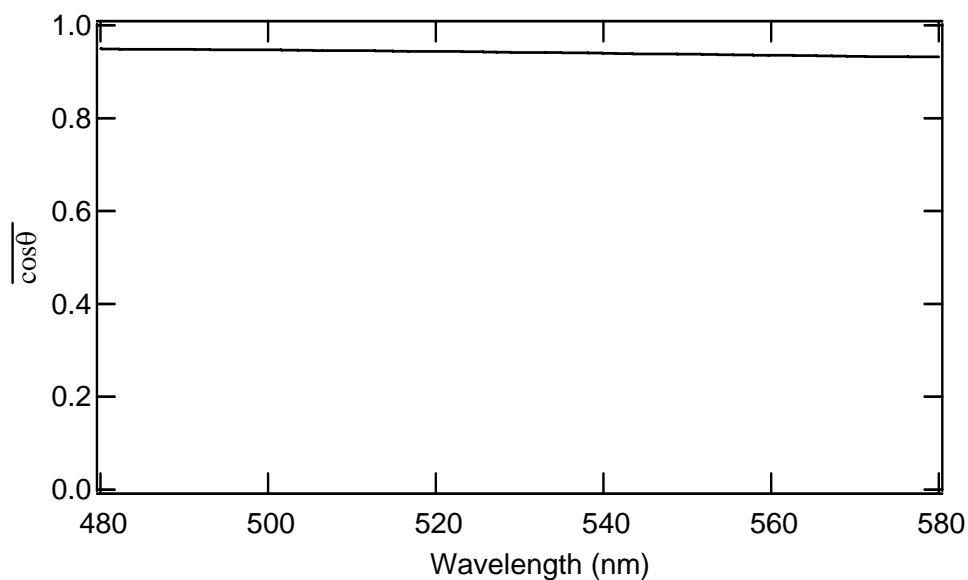


図4-1-3 非対称因子の理論計算値

さらに、各照射光強度に対して放射圧断面積、吸収係数、および濃度を求めた結果を表 4-1 に、比屈折率虚部が 2.2×10^{-3} での放射圧断面積等のグラフを図 4-14、図 4-15 に示す。

照射光強度(mW)	0.8	2.0
放射圧(fN)	73	154
比屈折率虚部	3.0×10^{-3}	2.2×10^{-3}
放射圧断面積(μm^2)	8.6	7.3
吸収断面積(μm^2)	6.4	4.9
散乱断面積(μm^2)	36.9	38.5
非対称因子	0.94	0.94
推定濃度(M)	8.9×10^{-3}	6.5×10^{-3}

表 4-1 各照射光強度における推定濃度

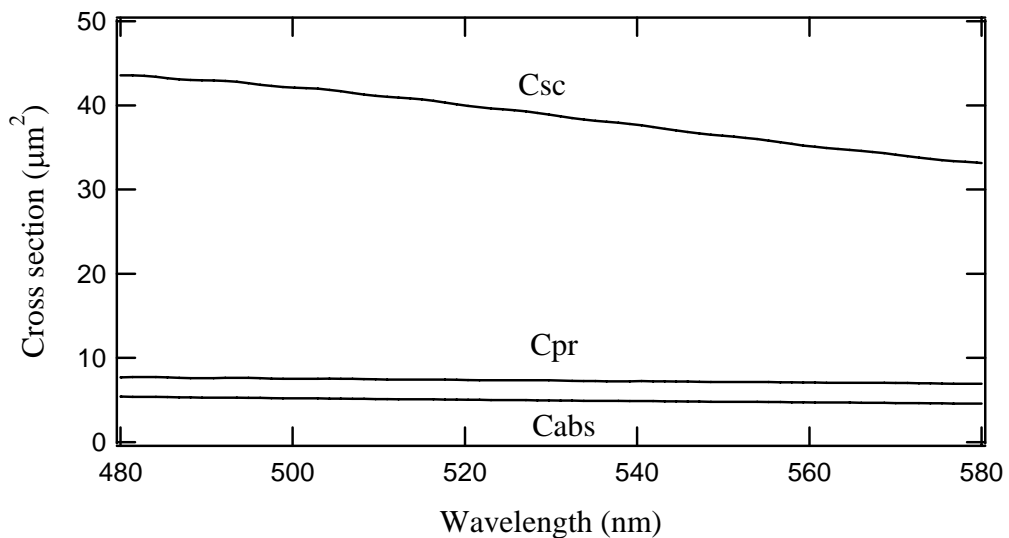


図 4-14 放射圧、散乱、吸収断面積の計算値
(比屈折率虚部 2.2×10^{-3})

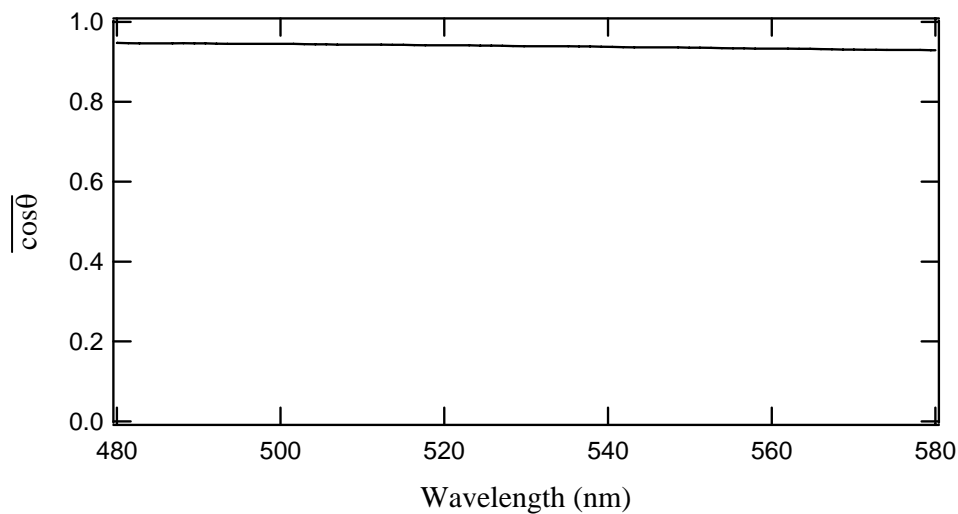


図 4 - 1 5 非対称因子の理論計算値 (比屈折率虚部 2.2×10^{-3})

ここでローダミンBの分子吸光係数は 532nm で 4.6×10^4 を用いている¹⁰。

推定された濃度はどちらの場合も実際に含有させた濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ の値よりも小さくなっている。この原因として考えられるのはローダミンB色素分子の褪色により微粒子が光を吸収しなくなることである。

ローダミン B は蛍光を発しているが長時間、第二高調波を照射していると蛍光強度が次第に弱くなっていくことが観測される。今回の測定においても時系列データを得るために数秒から数十秒間、第二高調波を照射しておりローダミン B 分子の褪色は十分考えられる。また照射光強度が強い場合において推定濃度が低くなっていることからローダミン B の褪色による影響であると考えられる。

4 - 7 光吸収ポテンシャルの色素濃度依存性

光吸収ポテンシャルを測定する事により微粒子中のローダミンB吸収係数と濃度を推定したが、吸収測定として用いるためには濃度の異なる微粒子に対して測定を行うことが必要である。そこでローダミンBの濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ と $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ の 2 種類について実験を行った。

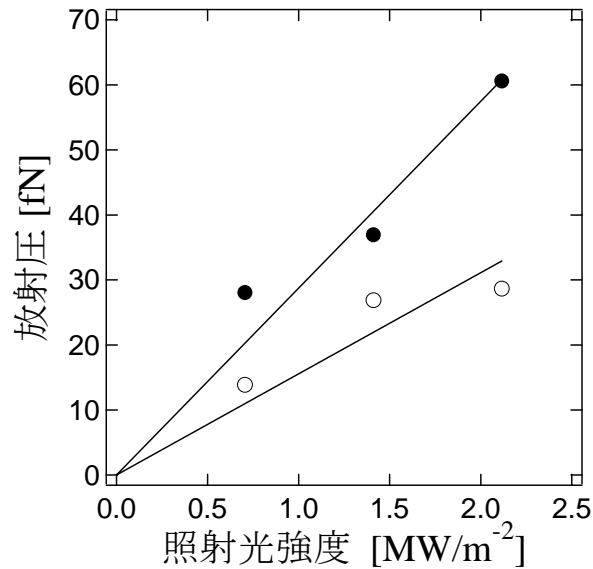


図4-16 第二高調波の照射光強度と放射圧の関係
 実測値● $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ ○ $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、直線はフィッティング結果

図4-16はそれぞれの濃度における照射光強度と放射圧の関係を表している。各点は実測値、直線は各濃度の実測値に対してフィッティングした結果である。これを見るとそれぞれの濃度において照射光強度に比例して放射圧が強く働いていることがわかる。これは先ほど述べた結果と一致し、濃度を低くした場合にも再現良く現れていることになる。また、濃度別に放射圧を比べてみると濃度が低い微粒子に働く放射圧の方が小さい。濃度が低い場合には吸収する光が少なくなるため、この結果は妥当であるといえる。

先ほどと同様に各微粒子の吸収係数について推定をした。今回はフィッティング直線の傾きを基に計算をおこなった。

濃度(M)	1×10^{-2}	1×10^{-3}
単位強度あたりの 放射圧(fN/MWm ⁻²)	27	14
比屈折率虚部	2.7×10^{-3}	0.6×10^{-3}
放射圧断面積(μm^2)	8.1	4.3
吸収断面積(μm^2)	5.8	1.5
散乱断面積(μm^2)	37.9	42.1
非対称因子	0.94	0.93
推定濃度(M)	8.0×10^{-3}	1.7×10^{-3}

表 4-2 各濃度の微粒子における推定濃度

直線の傾きは放射圧断面積に比例している。ここで注目する点は濃度が10分の1であるのにたいして傾きは10分の1になっていないことである。吸収断面積も濃度に比例している。しかしながら推定される濃度は含有させた濃度に近い値が求まっている。

これは先程も述べた散乱の影響であると考えることができる。吸収のない微粒子においてもわずかではあるが光散乱の影響を受ける。この散乱の力により放射圧が働いていると考えることができ、濃度が低く、吸収が小さい領域で顕著に現れたと考えることができる。

よって実際に吸収を求める場合には放射圧から表4-1, 2にあるような吸収断面積を求める必要がある。

また、濃度が低い場合における推定値が含有させた濃度よりも高くなっているが、推定値を求めるに当たって使用する照射光強度、粒径など複数のパラメーターの誤差によるものだと考えられる。

4-8 まとめ

放射圧を用いた単一微粒子の吸収測定法を提案し、そのシステム作製した。検証実験としてローダミン B 色素分子を含有させた PMMA 微粒子の放射圧ポテンシャルを測定し、そこから光吸収ポテンシャル、及び光吸収で生じた放射圧を求めた。入射光強度と放射圧より放射圧断面積を求め、数値解析より屈折率虚部に当たる吸収係数と濃度を推定した。

その結果、推定された濃度は微粒子に含有させた濃度に対して 10%~35% 程度の誤差を含む値として見積もられた。

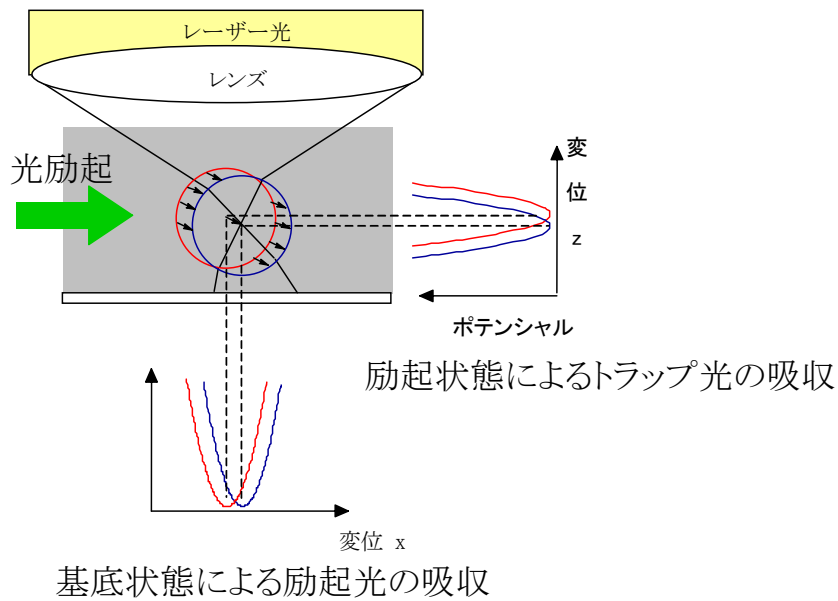
また、微粒子に含有させるローダミン B の濃度を変えて測定を行った。この場合においても含有させた濃度に近い値が見積もられた。

誤差の要因として考えられるのは照射光による色素分子の褪色による濃度の減少がある。これは照射光強度が強い場合に誤差が大きくなっている要因であると考えられる。また、濃度推定を行う上で微粒子径や入射光強度等を使用するがこれらの誤差も含まれていると考えられる。

得られた結果から従来では困難であった単一微粒子の吸収測定が、本手法を用いることで可能であることを示した。

今後の課題としては次の二つがあげられる。一つは屈折率変化の測定である。3章でも述べたが吸収と屈折率には密接な関係があり、切り離して考えることはできない。しかしながら今回の測定では屈折率には大きな変化が無いという仮定の下に濃度推定などを行っている。現在の測定系では屈折率に関する情報を得ることはできない。それは吸収される光を平行光で入射しているためである。今後は吸収される光を集光することにより放射圧ポテンシャルの形状変化などから屈折率変化を見積もるといった測定も必要になると考える。

もう一つは本手法で求めた吸収はあくまでも基底状態の吸収であり、3章で測定を行っている過渡吸収ではない点である。しかし、過渡吸収も本手法と同様に測定可能であると考えられ、次のような測定が必要である。



過渡吸収測定モデル

トラップ光と励起光の光軸を別にする。微粒子が励起光を吸収すると励起光の進行方向に微粒子の位置がシフトする。このときトラップ光の波長に過渡吸収が生じればトラップ光を微粒子が吸収することにより放射圧が発生し、微粒子はトラップ光の進行方向に微粒子位置がシフトすると考えられる。このように光学系の改良などが必要であるが過渡吸収解析も放射圧測定により可能である。

なお、今回使用した微粒子は光の吸収量を制御するためにマイクロメートルオーダーのものを用いたが、放射圧ポテンシャル測定はナノメートルオーダーの微粒子においても可能であることが示されており、エバネッセント場の散乱光を検出できるサイズ、媒質であれば、金属ナノ微粒子、半導体微粒子、有機微結晶などに関わらず吸収測定が可能である。

参考文献

-
- ¹ J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara and K. Iwai, *Langmuir*, 13, (1997) 414
- ² 杉浦忠男、大阪大学学位論文
- ³ K. Wada, K.Sasaki and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2815
- ⁴ K. Sasaki, M. Tsukima and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 37
- ⁵ D. C. Prieve, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 83, (1987) 297
- ⁶ H. Chew, *Appl. Opt.*, 18 (1979) 2678
- ⁷ H. M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long, and R. K. Chang, *Opt. Lett.* 9 (1984) 499
- ⁸ K. Sasaki, *Mate. Sci. Eng.* B48 (1997) 147
- ⁹ P. W. Barber and S. C. Hill, *Light Scattering by particle: Computational Methods*, World Scientific, Singapore, (1990)
- ¹⁰ I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic, New York, (1971)

第5章 総括

光吸収測定法は物質の性質を知る上で最も一般的に用いられている手法であり、物質の電子状態やそのダイナミクスなどを容易に得ることが可能である。しかも励起直後の電子状態などの情報を直接的に得るためには吸収測定で無ければ行えず、その重要性は極めて大きい。

しかしながら、近年注目されているメゾスコピック領域と呼ばれるマイクロメートル～ナノメートルオーダーの領域においては従来用いてきた Lambert-Beer の法則に基づく透過率測定による計測が非常に困難となっている。

そこで微小領域、特に単一微粒子という閉じた系における吸収測定を行うために光散乱を利用した新しい吸収分光法を提案し、測定システムの構築、検証実験を行い、有効性について議論した。

2章では基礎となる光散乱の理論について述べ、それに基づいた単一微粒子の吸収分光法として

(1) 微分干渉を利用した過渡吸収分光法

(2) 放射圧を利用した吸収分光法

の原理を理論的に説明し、単一微粒子の吸収測定が可能であることを示した。

3章では微分干渉吸収分光法について測定システムを作製し、その検証実験を行った結果を示した。単一微粒子の測定に当たり顕微鏡を用い、微分干渉計をその中に組み込むことで一般的なシステムとして使用することが可能である。

このシステムを用いて単一銀微粒子（粒径 70nm）の過渡吸収測定を行った結果、銀コロイド溶液などで報告されている励起状態の減衰に類似した信号変化を検出した。このことから本システムが微粒子の吸収測定を可能にし、時間分解測定に応用できることを示した。

また微分干渉信号強度から微粒子の過渡複素屈折率を求め、その吸収係数を推定した。

本測定手法は複素屈折率変化が検出できる信号強度を示す物質であれば、

原理的には単一分子の測定も可能である。

4章では放射圧を用いた吸収測定法について議論した。放射圧については理論、実験の両面から様々な研究がなされており、放射圧を3次的に測定する手法が確立されている。ここではその手法を応用し吸収測定が可能であることを検証した。

ローダミン B 色素を含有した PMMA 微粒子をトラッピングした状態でローダミン B が吸収する波長の光を照射すると吸収強度に応じた放射圧が観測された。そして得られた放射圧から Mie-Debye の理論に基づき微粒子に含有されるローダミン B 濃度を推定した。その結果、含有している濃度に近い値が推定された。

このように放射圧から吸収を見積もることが可能であり、トラッピングが行え、なおかつエバネッセント場の散乱光が観測できる微粒子であればこの手法による測定微粒子のサイズ制限はなく、ナノ微粒子などについても応用可能である。また、微粒子をトラッピングしていることから様々な環境下に微粒子を操作することができ、その適用範囲は広いと考える。

本研究で提案した吸収分光法は、従来では困難だと考えられていた単一微粒子での吸収測定を可能としており、現在盛んに研究が進められているナノ領域の物性についての重要な知見を得る手段として非常に有効であると考えられる。

今後の課題としてあげられるのは、吸収を測定する波長が照射しているレーザー光の波長に制限されている点である。つまり微分干渉測定においては干渉させるレーザー光、放射圧測定においては吸収による放射圧を発生させるレーザー光である。しかしながら近年のレーザー光源の進歩には目覚ましいものがあり比較的容易に発振波長を設定できる波長可変レーザーが開発されており、これらの装置を用いていくことでスペクトル測定なども可能であると考えている。

最後に、ナノテクノロジーという言葉が各方面で大きく取り上げられ、今まさに微小領域の研究、応用が花開こうとしている。

今後、次々に新材料、新規素子が開発され、その物理・化学現象を解明する必要性が増えてくることは容易に想像される。そのような時期に本研究におけるナノ領域の測定手法がその一端を担えることを期待するとともに、幅広い研究領域を包括するナノテクノロジー分野のさらなる発展を期待する。

研究業績

原著論文

- (1) Y. Matsuo, H. Takasaki, J. Hotta and K. Sasaki: “Absorption analysis of a single microparticle by optical force measurement” J. Appl. Phys. Vol.89 No.10 (2001) pp5438-5441
- (2) Y. Matsuo and K. Sasaki: “Time-resolved Laser Scattering Spectroscopy of a Single Metallic Nanoparticle” Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001) pp6143-6147

国際会議発表

- (1) Y. Matsuo and K. Sasaki: “Transient absorption spectroscopy for single metallic nanoparticles by use of a differential interference contrast microscopy” 9th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (August 31-September 4, 1999, Würzburg, Germany) F20, p117
- (2) Y. Matsuo and K. Sasaki: “Differential Interference Microspectroscopy for Femtosecond Transient Absorption Analysis of a Single Metallic Nanoparticle” 8th JST International Symposium, Molecular Processes in Small Time and Space Domain (March3-4, 2000, Nara, Japan) 307, p109

謝辞

本研究は1998年4月より3年間にわたり北海道大学電子科学研究所光システム計測研究分野において行われたものである。北海道大学での研究の機会を与えていただき、終始熱心な御指導、御助言を賜りました北海道大学電子科学研究所 笹木敬司教授に感謝を表すと共に心よりお礼申し上げます。

本研究遂行、本論文作成においてご指導いただくと共に大阪大学在学時より様々な面において御世話いただきました大阪大学大学院工学研究科 増原宏教授に心より感謝申し上げます。

本論文作成にあたり、詳細に御検討いただき、貴重なご意見を賜りました本学電子科学研究所 末宗幾夫教授、本学大学院工学研究科 山本眞史教授、大型計算機センター 大宮 学教授に深くお礼申し上げます。

銀微粒子の過渡吸収測定に関して実験のご指導をいただきました大阪大学大学院工学研究科 朝日 剛助教授に厚くお礼申し上げます。

日々の研究活動において様々なご指導、ご助言を賜りました本学電子科学研究所 竹内繁樹助教授、堀田純一助手に心よりお礼申し上げます。

研究だけでなく日々の生活においても大変お世話になりました北海道大学電子科学研究所 藤原英樹博士に深く感謝いたします。

また、共同研究者として高崎秀久様には大変お世話になりました。心よりお礼申し上げます。

研究室生活を送るにあたりお世話になりました大塚真佐子様、学生諸氏皆様方に深く感謝いたします。

大阪大学増原研究室の先輩、同輩、後輩諸氏には学会等で貴重な意見と共に激励を頂きました。ここに深く感謝いたします。

最後に、長い学生生活にも関わらず暖かく見守っていただいた家族に心より感謝いたします。

2001年12月