C113

散乱光の偏光比を用いたサブミクロン粒子の粒径計測

江端 晃暢[○] (群馬大院), 井上 尊道 (群馬大院),
荒木 幹也 (群馬大), 志賀 聖一 (群馬大)Particle Diameter Measurement of Sub-Micron Particles
Using Polarization Ratio of Scattered Lights

Akinobu EBATA, Takamichi INOUE, Mikiya ARAKI and Seiichi SHIGA

ABSTRACT

Feasibility of particle diameter measurement of Sub-micron particles using polarization ratio of scattered lights is investigated, experimentally. Polystyrene particles were used, which was suspended in purified water. Particle diameter was changed from 0.36 to 0.77 μm . Three kinds of He-Ne lasers were used, that had linear polarization. The wavelength were varied from 543.5 to 632.8 nm. The laser beams passed through the particles, and the scattered images were acquired by a digital CCD camera in parallel and vertical plains to the observation plane. The polarization ratio was calculated from these scattered light intensities. The relationship between the polarization ratio and the particle diameter was solved by a numerical calculation. So the particle diameter is determined by the polarization ratio. The results of this study were: (1) The measuring range was extended ($\sim 1 \mu\text{m}$). (2) The particle diameter measured $+0.8 \sim +7.1\%$ compared to center diameter of polystyrene particle. (3) This measurement had upper and lower concentration limit of particle.

Keywords: Particle Size Measurement, Lasermetrics, Polarization Ratio

1. 緒 論

サブミクロン粒子の測定手法に偏光比法がある。主にエアロゾルの計測に用いられてきた。サンプリング不要で、2次元計測に発展する可能性がある。しかし欠点として粒径計測範囲が約 50–200 nm に限られていた。本研究では、多色のレーザ光を用いることで、粒径計測範囲を最大 1 μm 程度まで拡大し、従来広く用いられてきた LDSA や PDA の計測範囲と重複する領域まで拡大することを試みた。あらかじめ粒径が既知な粒子を試料とし計測することで、計測法の信頼性を確認した。さらに試料の濃度が本研究に与える影響を確認した。

2. 計測原理

非偏光単波長光を単一の粒子に入射する。入射光と散乱光のなす面を観測面とする。粒子による散乱光強度を観測面に対し垂直な成分、平行な成分に分けて計測し両者の比を取る。比の大きさは粒子の径に対して敏感である事が Kerker ら¹⁾ によって示されている。透明な球状粒子の散乱光強度 I は粒径 D 、媒質の屈折率 n 、媒質に対する粒子の相対屈折率 m 、入射光の真空中での波長 λ 、

散乱角度 θ 、観測点から粒子までの距離 R の関数で表される。散乱光は 2 平面の偏光成分により構成され、一方は観測面に対し垂直に振動する成分 (強度関数は i_1)、他方は観測面に対し平行に振動する成分 (強度関数は i_2) である。このとき散乱光強度は以下の式により表される。

$$I = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 R^2} (i_1 + i_2), \quad (2-1)$$

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n + b_n \tau_n\} \right|^2, \quad (2-2)$$

$$i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n + a_n \tau_n\} \right|^2, \quad (2-3)$$

ここに、

$$a_n = \frac{S_n'(\beta)S_n(\alpha) - mS_n'(\alpha)S_n(\beta)}{S_n'(\beta)\Phi_n(\alpha) - m\Phi_n'(\alpha)S_n(\beta)}, \quad (2-4)$$

$$b_n = \frac{mS_n'(\beta)S_n(\alpha) - S_n'(\alpha)S_n(\beta)}{mS_n'(\beta)\Phi_n(\alpha) - \Phi_n'(\alpha)S_n(\beta)}, \quad (2-5)$$

$$S_n(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi\alpha}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(\alpha), \quad (2-6)$$

$$C_n(\alpha) = (-1)^n \sqrt{\frac{\pi\alpha}{2}} J_{-(n+\frac{1}{2})}(\alpha), \quad (2-7)$$

$$\Phi_n(\alpha) = S_n(\alpha) + iC_n(\alpha), \quad (2-8)$$

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda'}, \quad (2-9)$$

$$\lambda' = \frac{\lambda}{n}, \quad (2-10)$$

$$\beta = m\alpha, \quad (2-11)$$

$$\pi_n = \frac{1}{\sin \theta} P_n^1(\cos \theta), \quad (2-12)$$

$$\tau_n = \frac{\partial}{\partial \theta} P_n^1(\cos \theta), \quad (2-13)$$

である。

また粒径パラメータ α は入射光の媒質中での波長 λ' に対する粒径 D を無次元化して表したものである。 J はベッセル関数、 P_n^1 はルジャンドル陪関数である。 粒径分布を持つ粒子群に上記の理論を適用する場合、 粒子の平均散乱光強度成分は以下の式により表される。

$$I_1 = C_1 \sum_k i_1(\alpha_k, m, \theta) \Delta f_k, \quad (2-14)$$

$$I_2 = C_2 \sum_k i_2(\alpha_k, m, \theta) \Delta f_k, \quad (2-15)$$

ここに、 I_1 と I_2 は 2 つの偏光成分である。 また、 C_1 と C_2 は濁度と計測方法による因子であるが、 低い濁度において C_1 と C_2 は一致する。 Δf_k は α_k における頻度である。 粒径分布を対数正規分布と仮定すると Δf_k は以下の式により表される。

$$\Delta f_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\alpha_k \ln \sigma_g} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \alpha_k - \ln \alpha_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right\} \quad (2-16)$$

ここに、 α_g は粒径パラメータの幾何平均、 σ_g は幾何標準偏差である。 散乱光強度を観測面に対し垂直な成分と平行な成分に分け、 両者の比を取ったものを偏光比 ρ とすると、

$$\rho = I_2 / I_1 \quad (2-17)$$

となる。 媒質に対する粒子の相対屈折率及び散乱角度が既知のとき、 数値計算の結果（以下理論偏光比）と実験で求めた偏光比を照らし合わせることで粒径パラメータを求めることができる。 過去に Takahashi ら²⁾ によって数値計算が行われた。 本研究でも改めて FORTRAN を用いた数値計算を行った。

Fig. 1 に偏光比と粒径パラメータの関係を示す。 縦軸は偏光比、 横軸は粒径パラメータを示す。 Fig. 1 中の曲線は粒子の相対屈折率 1.20、 散乱角度 90° 、 対数幾何標準偏差 $\log \sigma_g = 0.025$ を仮定し、 求めた理論偏光比である。 粒径パラメータによって偏光比が敏感に変化していることがわかる。 このように媒質に対する粒子の相対屈

折率 m 及び散乱角度 θ が既知のとき、 理論偏光比と実験から得られた偏光比とを照らし合わせることで、 幾何平均粒径パラメータ α_g を求めることができる。 更に式 (2-9) より、 粒径パラメータ α と粒径 D の関係から幾何平均粒径 D_g を求めることができる。

過去にこの原理を用いて西田ら³⁾ が火炎のすす粒径の計測を行っている。 本研究でこの計測原理を用いるにあたり改良したのは次の点である。 (i) 過去の研究では理論偏光比を決めると、 幾何平均粒径パラメータ α_g が一位に求まる $\alpha_g < 2$ の範囲での計測であった。 本研究では多色の光源を用い、 それぞれで求められた粒径の候補を絞り込むことで、 広範囲の粒径計測を試みる。 (ii) 散乱光強度取得にデジタル CCD カメラを用いることで、 実験の取り扱いを平易にしたこと。

Fig. 1 Relationship between Polarization Ratio and Particle Size Parameter

3. 実験装置および方法

Table 1 に使用光源を示す。 本研究では光源に波長の異なる 3 種類の He-Ne レーザを用いた。 波長により Green, Yellow, Red と称する。 出力は Green, Yellow は 5 mW, Red は 15 mW である。 直線偏光で、 消光比は 500:1 である。

Table 2 に試料粒子を示す。 本研究では、 粒径が既知の粒子を用いた。 試料粒子は透明のポリスチレンである。 屈折率は 1.55 で、 形状は球形である。 中心粒径ならびに標準偏差の異なる 3 種類の試料粒子を用いた。 中心粒径、 標準偏差は遠心沈降法⁴⁾ によって計測された。 試料粒子を純水で希釈し、 任意の濃度に調整した。 試料粒子を、 石英セルに封入した。

Table 1 Test Light Sources

Name	Medium	Wavelength (nm)	Power (mW)	Polarization
Green	He-Ne	543.5	5	Linear (500:1)
Yellow		594.1	5	
Red		632.8	15	

Table 2 Test Particles

Material	Ref. index	Geometry	Center diam. (μm)	Std. div. (μm)	Number density ($1/\text{m}^3$)
Poly-styrene	1.55	Sphere	0.36	0.014	1.1×10^{14}
			0.47	0.011	2.7×10^{11}
					5.3×10^{13}
					6.0×10^{14}
			0.77	0.025	4.5×10^{11}
					8.4×10^{12}
					1.3×10^{14}

Fig. 2 Schematic of Optical Setup

Fig. 3 Typical Scattered Images

Fig. 2 に光学系概略を示す。レーザヘッドより、レーザ光を発振した。レーザ光を平凸レンズによって集光した。レーザ光のビームウエスト部に試料粒子を封入した石英セルを横向きに設置した。セルの底面をレーザ光の入射面（以下入射面）、セルの側面を散乱光の計測面（以下計測面）とした。計測面を観測面に対し垂直とし、レーザ光がセルの中心軸を通るように設置した。

前章の計測原理では非偏光単波長光を用いていた。本研究では直線偏光を用いるため、I₁成分の撮影では、レーザ光の偏光面を観測面に対し垂直にする。I₂成分の撮影では、レーザ光の偏光面を観測面に対し平行にする。レーザ光は、試料粒子によりセル内部で散乱する。散乱光を計測面と平行の位置に設置したデジタル CCD カメラで撮影する。散乱光の取得は計測面の中央部分で行った。(i) 入射面近傍では、レーザ光が石英表面で散乱し撮影される画像に重畳するため、(ii) キャップ近傍ではレーザ光が減衰するため、計測に適さないことが確認されている。各条件 100 枚の画像を取得した。画像から求められる偏光比 ρ は、ある範囲内でばらつきをもつ。求

められた偏光比の最大値から最小値までを、偏光比の誤差の範囲とした。

Fig. 3 に散乱光画像一例を示す。光源は Green (543.5 nm)、試料粒子の中心粒径は 0.77 μm 、数密度は $8.4 \times 10^{12} 1/\text{m}^3$ の結果である。左が I₁ 成分、右が I₂ 成分を撮影したものである。入射する偏光の向きによって散乱光強度が異なることがわかる。

Fig. 4 Relationship between Polarization Ratio and Particle Diameter Using (a) Green, (b) Yellow and (c) Red Laser

4. 実験結果および考察

Fig. 4(a) に Green を用いた時の偏光比と粒径の関係を示す。Fig. 4(b) に Yellow を用いた時の偏光比と粒径の関係を示す。Fig. 4(c) に Red を用いた時の偏光比と粒径の関係を示す。縦軸は偏光比、横軸は粒径を示す。Fig. 4 中の曲線は理論偏光比と粒径の関係を示す。横軸を粒径パラメータではなく実際の粒径としたため、理論偏光比の曲線は、レーザ光の波長ごとに 3 本求められる。Fig. 4

中の直線は、実験より求めた偏光比を示す。中心粒径 $0.77 \mu\text{m}$ 、数密度 $8.4 \times 10^{12} \text{ 1/m}^3$ の試料粒子を用いた結果である。粒径導出の手順を次に示す。(i) 理論偏光比の曲線と、実験で求めた偏光比の交点を求める。この交点が粒径の候補である。ただし、単色のレーザ光を用いた場合、候補は複数現れ、一意に粒径を決められない。Green の粒径の候補と Red 粒径の候補を比較する。複数ある候補の中から、Green の粒径の候補と Red の粒径の候補の差が 2% 以内の組合せを抽出し、その平均値を求める。これを予想粒径とする。(ii) 上記 (i) の予想粒径から 4% 以内に Yellow の粒径の候補がある場合、3 種類のレーザの計測結果が一致したとみなし、予想粒径と Yellow の粒径の候補の平均値を計測結果とする。(iii) 上記 (i) の平均値から 4% 以内に Yellow の粒径の候補が無い場合、計測不可能と判定する。

Fig. 5 Relationship between Number Density and Particle Diameter

Fig. 5 に数密度と粒径の関係を示す。縦軸は数密度、横軸は粒径を示す。○印は計測可能であった条件を示す。○印の上部には試料粒子の中心粒径からの差をパーセンテージで示す。×印は計測不可能であった条件を示す。Fig. 5 より、数密度が大きくても、小さくても計測は不可能となり、ある範囲内でのみ計測が可能であることが分かる。

Fig. 5 の○印の部分は本研究において計測が可能であった数密度の試料粒径である。ただしそれぞれの試料粒子の中心粒径からは数%の差が見られる。原因として以下を挙げる。(i) 粒子同士が合体しクラスターとなっている可能性がある。(ii) 試料粒径の対数幾何標準偏差 $\log \sigma_g = 0.025$ を仮定し、数値計算を行っている。試料粒子の分散がずれている可能性がある。

Fig. 5 中の上部の曲線は試料粒子の過濃計測限界を示す。多重散乱の影響を考える。多重散乱の影響が顕著になる濃度は、粒子の平均間隔 δ と粒径 D の比 δ/D ($\propto 1/D^3$) によって決まる⁵⁾。本研究においてこの曲線を上回る数密度は測定が不可能と判断する。数密度が高い試料粒子では、多重散乱の影響が顕著になる。数密度が低

い試料粒子では、散乱光強度が不足する。数密度の高い側では試料をサンプリングし希釈して計測する方法も考えられるが、それでは本研究の利点が失われてしまう。試料粒子の数密度をより細かく調整した試料粒子で実験し、本研究の過濃計測限界を求める必要があると考える。

Fig. 5 中の下部の曲線は試料粒子の希薄計測限界を示す。粒子による散乱光強度 I は試料の数密度 N 、粒子の散乱断面積 D^2 に比例する。本研究においてこの曲線を下回る数密度は測定が不可能と判断する。数密度の低い側では高出力のレーザを用いる、高感度のセンサを用いることで、解決されることが考えられる。

5. 結論

散乱光の偏光比を用いたサブミクロン粒子の粒径計測の可能性について検討した。ポリスチレン粒子に複数の波長のレーザ光を入射し、レーザ光の偏光面に対し平行・垂直の 2 つの散乱光をデジタル CCD カメラで計測した。2 つの散乱光成分の強度比である偏光比から、粒径を求める。その結果、以下の知見を得た。

1. 従来の単色レーザによる偏光比法では、計測できる粒径範囲は $50 \sim 200 \text{ nm}$ であった。複数の波長のレーザを用いることで計測できる粒径の範囲を $\sim 1 \mu\text{m}$ まで拡大できる可能性が示された。
2. 試料粒子の中心粒径と比較し、+0.8~+7.1%の差で粒径計測ができた。精度改善が必要と考えられる。
3. 試料粒子の数密度によって、計測の可能、不可能が分かれた。本研究における試料粒子の濃度限界を知る手がかりとなった。

参考文献

- 1) M. Kerker, E. Daby, G. L. Cohen, J. P. Kratochvil, E. Matijević: J. Phys. Chem., Vol. 67, (1963) p. 2577
- 2) K. Takahashi, M. Kasahara: Numerical Calculation of Light-Scattering from Polydispersed Small Aerosol Particles, Technical Reports of The Engineering Research Institute Kyoto University, No. 143 (1968) pp. 1-26.
- 3) 西田修身, 向原誠也: 層流拡散火炎中でのすす粒子, 日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 49, No. 441 (1983) pp. 1068-1077.
- 4) 日本液体微粒化学会編: アトマイゼーション・テクノロジー, 森北出版, (2001) p. 144
- 5) W. Hartel: E. Licht, Vol. 40, (1940) p. 141