レーザ回折・散乱法における適正屈折率パラメータ決定用 評価関数の検討

An Investigation of Evaluation Function for the Method to Determine the Optimum Refractive Index Parameter in Laser Diffraction and Scattering Method

木下 健

Takeshi Kinoshita

Received 5 October 2007 ; Accepted 26 December 2007

This paper proposes a method for the determination of optimum refractive index parameter in laser diffraction method.

The cosine of cross-angle θ between “detected light distribution vector” and “estimated light distribution vector” is used as an evaluation function to determine the optimum refractive index parameter as reported previously. Thus-determined refractive index parameter is found to be adopted as the optimum refractive index when the value of the cosine of cross-angle θ is close to unity.

In this paper, a weight matrix is used when the cosine of cross-angle θ is calculated. It is introduced because it can clearly discriminate the optimum refractive index parameter from others. The effectiveness of the weight matrix, as well as a modified Gaussian function, is confirmed through the experiments with several sample powders.

Keywords : Particle size distribution, Particle size analysis, Laser diffraction method, Refractive index, Light scattering

1. 緒 言

レーザ回折・散乱法は、測定対象粒子群にレーザ光を照射し、そこから発せられる散乱光の強度分布を計測し、これを粒度分布に変換する手法である。散乱光強度分布は測定対象粒子群の粒度分布の関数であると同時に、周囲媒体に対する粒子の相対屈折率の関数でもあるため、逆変換により粒度分布を決定する際には屈折率の値を測定者が与えてやらなければならない。しかし、粒子の屈折率は不明のことが多く、また、あらゆる粒子状物質を網羅する屈折率の測定手法も無いため、適正な値を与えることは困難な場合が多い。

早川らは、他の屈折率測定法を利用すること無く、レーザ回折・散乱法による測定結果だけから正しい粒

度分布と屈折率を同時に得ようと試みており、一定の成果をあげている^{1,2)}。しかし、報告にもあるように、対象物質が主としてセラミックス系の試料に限定されていることや、バイモーダル分布を持つ試料には適用が難しいなど、応用範囲はある程度限定されている。

もう一つの問題点として、レーザ回折・散乱法の基礎理論である Mie の散乱理論は完全球形の粒子を前提にしているが、現実の測定対象となる粒子はほとんどの場合において球形ではないということがある。粒子の形状が非球形の場合、散乱光強度分布は球形粒子のそれとは異なったものになるが、あらゆる形状の粒子について散乱光を理論的に計算することは事実上不可能である。

このような状況に鑑みると、レーザ回折・散乱法における屈折率は物質定数としての屈折率とは異なったものとするべきで、これを新たに「屈折率パラメータ」と呼ぶべきであるという提案がなされており、レーザ回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装

株式会社 島津製作所 分析計測事業部 応用技術部
(〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1) TEL 075-823-1153
Analytical Applications Department, Analytical and
Measuring Instrument Division, Simadzu Corporation
(1, Nishinokyo-kuwabara-cho, Nakagyo-ku, Kyoto
604-8511, Japan)

置における適正屈折率パラメータの選定方法として、「検出光強度分布」と「推定光強度分布」を比較し、二つの光強度分布間の差が最も小さくなるときの屈折率パラメータを最適屈折率パラメータとする、という方法も合わせて提案されている³⁾。この方法においては、二つの光強度分布ベクトルの一致度を測る尺度として、「交角の余弦」を評価関数として採用し、この数値が最も1に近いときの屈折率パラメータと粒度分布を最適値としている。

しかしながら、最適値と非最適値に対応する評価関数の値は、数値的にはそれほど大きい差を生まない。何らかの方法でこの差を拡大してやることにより、最適値と非最適値をより明確に識別することが可能になる。これを実現するための一つの方法として、交角の余弦を算出する過程において、重みマトリックスを作用させる方法が考えられる。

本報においては、重みマトリックスを採用することの適否と、重みマトリックスとしてどのような形のものが適当であるのかを検討した結果を報告する。

2. 基本理論

レーザ回折・散乱法では、測定対象となる粒子群によって散乱されたレーザ光の散乱光強度分布を測定する。この散乱光強度分布は、通常、リング状フォトダイオードアレイ等の検出器で検出され、各素子で検出される光強度を要素とする散乱光強度分布ベクトル $\mathbf{s}$ で表される。これと粒度分布ベクトル $\mathbf{f}$ の関係は Eq. (1) のとおりである。

$$\mathbf{s} = \mathbf{A}\mathbf{f} \quad (1)$$

ここに、粒度分布ベクトル $\mathbf{f}$ の各要素である f_j ($j = 1, 2, \dots, n$) は、測定対象となる粒子径範囲（最小粒子径： x_1 ，最大粒子径： x_{n+1} ）を n 分割し、それぞれの粒子径区間を、 $[x_j, x_{j+1}]$ ($j = 1, 2, \dots, n$) としたとき、粒子径区間 $[x_j, x_{j+1}]$ に対応する粒子量である。 $\mathbf{A}$ は粒度分布を散乱光強度分布に変換するマトリックスで、フラウンホーファの回折理論とミーの散乱理論により算出される。 $\mathbf{A}$ の要素 $a_{i,j}$ ($i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n$) の物理的意味は、粒子径区間 $[x_j, x_{j+1}]$ に属する単位粒子量の粒子群による散乱光の i 番目の素子に対する入射光量である。Eq. (1) を基本式として、測定誤差などを考慮すると、最終的に粒度分布ベクトル $\mathbf{f}$ は、

$$\mathbf{f} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{s} \quad (2)$$

と表される。ただし、 $(\)^{-1}$ は逆行列を表し、 $(\)^T$ は転置行列を表す⁴⁾。

マトリックス $\mathbf{A}$ は屈折率パラメータの関数であるので、屈折率パラメータが変動すれば粒度分布ベクトル $\mathbf{f}$ もそれに伴って変動する。つまり、屈折率パラメータの数だけ測定結果としての粒度分布も存在することになり、ここに、どの屈折率パラメータを採用したときの粒度分布が最も確からしい測定結果かという問題が生じる。

この問題を解決するための一方法として、Eq. (2) を Eq. (1) に代入して得られる次式、

$$\mathbf{s}^* = \mathbf{A} (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{s} \quad (3)$$

の左辺 $\mathbf{s}^*$ と右辺 $\mathbf{s}$ を比較し、その差が最も小さくなるときの屈折率パラメータと粒度分布を最適値とすること、さらに、 $\mathbf{s}^*$ と $\mathbf{s}$ の一致度を評価する評価関数として、両ベクトルの交角の余弦を採用することが提案された³⁾。

ところが、この方法において、最適屈折率パラメータに対応する評価関数の値と、それ以外の屈折率パラメータに対応する評価関数の値の間に、明確な差が出づらいつい場合がある。これは、交角の余弦が計算される場合、光強度分布ベクトルの全ての要素にわたって均等な重みで計算されるのに対し、屈折率パラメータが散乱光強度分布に与える影響は、光強度分布ベクトルの一部の要素に対して強く現われることに起因すると考えられる。

そこで、評価関数としての交角の余弦を計算する際に、検出光強度分布ベクトルと推定光強度分布ベクトルの残差に重みマトリックスを作用させることで、この差をより明確にできることが期待される。本研究においては、その効果がどの程度のものか、また、どのような形の重みマトリックスを使用するのが適当かについて、検討を加えた。

評価関数として交角の余弦を採用することの利点の一つに、この値が取り得る範囲が0から1に規格化されていることがあげられるが、重みマトリックスを作用させるとき、式の形によってはこの利点が失われてしまう。そこで、この利点を保ちつつ重みマトリックスを作用させるため、交角の余弦を計算する前に検出光強度分布と推定光強度分布の双方に作用させる形をとった。具体的には Eq. (4) を用いた。

$$\cos \theta = \frac{(\mathbf{W}\mathbf{s}) \cdot (\mathbf{W}\mathbf{s}^*)}{\|\mathbf{W}\mathbf{s}\| \|\mathbf{W}\mathbf{s}^*\|} \quad (4)$$

Table 1 The characteristics of test samples

Sample name	Particle size distribution	Shape of particles	Refractive index
Polystyrene sphere	Mono-disperse (1.11 μm)	Sphere	1.59
Glass beads	1–10 μm	Sphere	1.93
White fused alumina	2–20 μm	Indefinite shape	1.76

Eq. (4) において、 $\mathbf{s}$ は検出光強度分布ベクトル、 $\mathbf{s}^*$ は推定光強度分布ベクトル、 $\mathbf{W}$ は重みマトリックスである。 $\mathbf{W}$ は対角成分以外の要素が全て 0 の対角マトリックスで、具体的な形は以下のとおりである。

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_1 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & w_2 & & 0 & \vdots \\ 0 & & \ddots & & 0 \\ \vdots & 0 & & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & w_m \end{bmatrix} \quad (5)$$

本研究の目的を達成するために採用すべき $\mathbf{W}$ の形は、数値実験によって決定される。

3. 実験方法

本研究においては、実験用の測定装置として、(株)島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置 SALD-2200 を用いた。

実験用の試料としては、レーザ回折・散乱法以外の測定によって、粒度分布の明らかなものとして、

- 1) ポリスチレンラテックス標準球 (Duke Scientific 社製)
- 2) ガラスビーズ (ユニオン製)
- 3) 白色溶融アルミナ (古河電工製)

を使用した。各試料の特性は **Table 1** のとおりである。

レーザ回折・散乱法において屈折率は複素数で表されるが、重みマトリックスの有効性の検討に重点を置くため、本報においては虚数部 0 の場合についてのみ検討した。

4. 実験結果と考察

4.1 重みマトリックスの形の検討

4.1.1 関数形の検討

Fig. 1 は、ラテックス標準球の各屈折率パラメータに対応する推定光強度分布ベクトルを、最大要素を 1 として規格化してプロットしたものである。光強度分布において、より小さいセンサ素子番号の位置に現われるピークをファーストピークと呼ぶことにする。光強度分布曲線間に差が見られるのは、このファースト

Fig. 1 Normalized scattered light intensity distribution by polystyrene sphere

ピークを含むセンサ素子番号 54 以上の領域と、30 から 45 番の領域である。重みマトリックスは、光強度分布ベクトル間の交角の余弦を計算する場合に、各要素の寄与率を変化させるためのものであるから、その要素としては、光強度分布曲線間に差のある領域で変化するものでなくては効果が望めない。

本研究においては、具体的な重みマトリックスの関数形として以下の 3 種を検討した。いずれも、ガウス型分布であり、0 から 1 の間の数値をとる関数である。重みマトリックスの関数形としてガウス型の関数を選んだのは、数学的取扱いの容易さによる。また、ファーストピークを、関数形を決定する際の一つの基準点にしたのは、いかなる光強度分布においても、ファーストピークは必ず定義できる値であり、レーザ回折・散乱法においては、一つの特徴的な値と考えることができるという理由による。

$$\text{微分型:} \quad w_i = \exp \left\{ -\frac{(i-i_p)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (6)$$

$$\text{逆微分型:} \quad w_i = 1 - \exp \left\{ -\frac{(i-i_p)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (7)$$

$$\text{積分型:} \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \times \int_{-\infty}^i \exp \left\{ -\frac{(x-i_p)^2}{2\sigma^2} \right\} dx \quad (8)$$

Eq. (6), Eq. (7), Eq. (8) において、 i はセンサ素

Fig. 2 Three types of weight matrix

子番号 ($i = 1, 2, 3, \dots, 65$), i_p はセンサ素子番号の特定値, σ はガウス分布の標準偏差である。

i_p と σ の値の組み合わせによって、重みマトリックスが評価関数の値に与える影響は相当変化することが予測される。一例として、Fig. 2 に、 $i_p = 59$, $\sigma = 3$ としたときの、これら3種の重みマトリックスの要素を、横軸に要素番号をとってプロットしたものを示す。

Fig. 3 は、試料ポリスチレンラテックスについて、Eq. (6), Eq. (7), Eq. (8) によって計算された重みマトリックスを Eq. (4) に適用した場合と、重みマトリックスを適用しない場合との計四つのケースについて、種々、屈折率を変更した場合の検出光強度分布と推定光強度分布の交角の余弦を計算し、屈折率の値に対してプロットしたものである。ここに、 $i_p = 59$, $\sigma = 3$ とした。この i_p の値は、ポリスチレンラテックスの散乱光強度のファーストピーク位置に等しい。(Fig. 1 参照)

重みマトリックスを適用しないときの最適屈折率パ

Fig. 3 Variation of cosine of angle between measured and estimated light energy vector with weight vs. refractive index parameter of latex sample

Fig. 4 Variation of cosine of angle between measured and estimated light energy vector with weight, vs. refractive index parameter for three kinds of value of i_p

ラメータは1.55ということになる³⁾。積分型と逆微分型の重みマトリックスを適用しても最適屈折率パラメータの値に変化は無い。しかし、屈折率パラメータの適正度を示す交角の余弦の値は、屈折率パラメータが1.55のときとその他の値のときとで、その差が大きくなっていることが分かる。最も効果が大いなのは逆微分型の重みマトリックスである。

微分型の重みマトリックスを適用した場合は、屈折率パラメータの最適値とその他の値のときとで、交角の余弦の差が逆に小さくなってしまっており、この型の重みマトリックスが本法において有効に働かないことが分かる。積分型については有効であるが、逆微分型の方がより有効性は高い。

4. 1. 2 i_p 値の検討

ここまでの結果から、逆微分型の重みマトリックスが本方法について有効であることが分かったが、その各パラメータの最適値についても検討を加えた。

Fig. 5 Variation of cosine of angle between measured and estimated light energy vector with weight vs. refractive index parameter for three kinds of value of σ

Fig. 6 Variation of cosine of angle between measured and estimated light energy vector with weight vs. refractive index parameter of glass beads

Fig. 7 Variation of cosine of angle between measured and estimated light energy vector with weight vs. refractive index parameter of aluminum oxide 1 μm

Fig. 4は重みマトリックスが最小値の0をとる時の i_p の値である i_p 値を、ポリスチレンラテックスの散乱光強度分布のファーストピーク位置に等しい59としたとき、その前後の値である54と64に変更したときの交角の余弦をプロットしたものである。明らかに、 $i_p=59$ のときに良い結果を得ている。

4. 1. 3 σ 値の検討

Fig. 5は、逆微分型の重みマトリックスの i_p 値を59とし、 σ 値を1, 3, 5と変化させたときの交角の余弦をプロットしたものである。明らかに、 $\sigma=3$ のときに良い結果を得ている。

ここまでの実験により、重みマトリックスの関数形としては逆微分型で、 i_p は光強度分布のピーク位置に合わせ、 σ の値としては3とするのが良いことが分かる。

4. 2 各種試料への適用

4. 2. 1 ガラスビーズ

試料ガラスビーズについて、適正屈折率パラメータ選択過程に、逆微分型の重みマトリックスを適用した。結果はFig. 6に示す。ここに、 $i_p=45$, $\sigma=3$ とした。 i_p の値は試料ガラスビーズの散乱光強度のファーストピーク位置に等しい。

重みマトリックスを適用した場合としない場合で、適正屈折率パラメータと見られる1.75という値に変わりはない。しかし、適正屈折率パラメータに対応する値と他の値の間との差を大きく拡大することはできず、重みマトリックスの効果はそれほど大きくはない。

4. 2. 2 白色溶融アルミナ

試料白色溶融アルミナについて、適正屈折率パラメータ選択過程に、逆微分型の重みマトリックスを適

用した。結果はFig. 7に示す。ここに、 $i_p=60$, $\sigma=3$ とした。 i_p の値は試料ガラスビーズの散乱光強度のファーストピーク位置に等しい。

適正屈折率パラメータと見られる1.80のときとその他の値のときとで、屈折率パラメータの適正度を示す交角の余弦の値は、重みマトリックスを適用することにより、その差が大きくなっていることが分かる。

5. 結 言

- 1) レーザ回折・散乱法において、検出光強度分布と推定光強度分布を比較し、この二つが最も良く一致する屈折率パラメータを適正屈折率パラメータとする方法において、最適屈折率パラメータを表す評価関数の計算過程で重みマトリックスを作用させることにより、最適屈折率パラメータとその他の値との識別を、より明確化することが可能かどうかの検討を行った。その結果、重みマトリックスは有効であることが分かった。ただし、重みマトリックスの導入によって、最適屈折率パラメータの値は変化しない。したがって、確からしいと考えられる粒度分布も変化しない。
- 2) 本研究に用いた測定システムにおいては、重みマトリックスとして、光強度分布のファーストピーク位置にピークを持ち、 $\sigma=3$ のガウス分布を基本とした、逆微分型分布関数が最適である。
- 3) 現段階では、屈折率パラメータを変化させ評価関数を計算して最適屈折率パラメータを選定する過程は自動化されていない。しかし、本方法における計算過程は、全て、レーザ回折・散乱法を原理とする測定装置に付随するコンピュータ中で可能な処理で

あり、完全に自動化することが可能である。この点は本方法の大きな利点である。

- 4) 本研究では、実験用試料として粒子径の明らかなもののみを採用した。これは、公称値とのズレの大小によって、測定結果の粒度分布が正しいかどうか、ひいては、測定に用いた屈折率パラメータが最

適値であるかどうかを判断するためであるが、今後は公称値を持たない一般的な試料にも適用し、本方法の適用可能性を、より広く探る必要があろう。また、屈折率パラメータの虚数部についても検討していく必要がある。

Nomenclature

$\mathbf{A}$: conversion matrix from particle size distribution to scattering light intensity distribution	(-)	n_p : real part of refractive index of particles	(-)
$a_{i,j}$: element ij in matrix $\mathbf{A}$	(-)	$\mathbf{s}$: detected light intensity distribution vector	(-)
$\mathbf{f}$: particle size distribution vector	(-)	$\mathbf{s}^*$: estimated light intensity distribution vector	(-)
f_i : element i in vector $\mathbf{f}$	(-)	$\mathbf{W}$: weighting function matrix	(-)
i : number of sensor elements	(-)	w_i : diagonal element ii in matrix $\mathbf{W}$	(-)
I : scattered light intensity	(-)	θ : cross-angle between vector $\mathbf{s}$ and vector $\mathbf{s}^*$	(-)
i_p : specific value of number of sensor element	(-)	σ : standard deviation of Gaussian function	(-)

References

- 1) Hayakawa, O., K. Nakahira and J. Tsubaki : "Estimation of the Optimum Refractive Index by Laser Diffraction and Scattering Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **30**, 652-659 (1993)
- 2) Hayakawa, O., Y. Yashuda, M. Naitoh and J. Tsubaki : "The Effect of Refractive Index Input Value on Particle Size Distribution Measured by the Laser Diffraction & Scattering Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **32**, 796-803 (1995)
- 3) Kinoshita, T. : "The Method to Determine the Optimum Refractive Index Parameter in Laser Diffraction and Scattering Methods", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **37**, 354-361 (2000)
- 4) Hayashida, K., T. Niwa and H. Shimaoka : "Measurement of Submicron Particles with Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2000", *Shimadzu Review*, **48**, 309-318 (1991)