

# 光ヘテロダイン干渉計を用いた液相の拡散係数測定法の開発

80123797 山本泰之 指導教員 長島昭 教授

## 1. 緒言

液相の相互拡散係数は半導体材料やタンパク質の結晶成長、金属の精錬等の様々な分野で重要な熱物性値である。また、薬学の分野でも DDS(Drug Delivery System)の考えに基づいて新しいタイプの薬剤が開発されており、それらの設計には候補物質の拡散係数が必要とされている。

拡散係数測定法としては古くから様々な方法が提案されている。しかし従来の方法は、多量の測定試料を必要とし、測定に長時間を必要とする。また、溶液の流動や初期濃度分布の乱れ、対流等の擾乱の影響を受ける点も問題となっていた。

擾乱の多くは実験初期の流動に原因があると考えられるが、注意深く擾乱の影響を除去した方法として、長坂らはソーレー効果を用いて濃度分布を誘起する拡散係数測定法を開発した<sup>(1)</sup>。

今回、著者らは擾乱の影響を受けにくい拡散係数測定法として、ソーレー効果と光ヘテロダイン干渉計を用いた光学的手法を提案する。本測定法は、平衡状態にある2成分溶液に、溶液の流動を伴うことなくわずかな濃度分布を短時間のレーザー加熱によって誘起し、その時間減衰を測定するものであり、本質的に擾乱の影響を受けにくいと考えている。また、光ヘテロダイン干渉計を用いることにより、濃度の空間分布を測定することが可能であることから誤差要因の除去などに有利な点があると考えられる。本研究はソーレー強制レイリ-散乱法の検出部を改良する試みである。

## 2. 測定原理

拡散係数の非定常測定では、初期状態として何らかの濃度分布を形成し、その時間変動を計測する事で拡散係数を求めるものが多い。しかし、この初期濃度分布を形成する際に流動等を伴うと、種々の擾乱の原因になるものと予想される。従来の方法は、この濃度分布の形成過程を厳密に定式化できないことが問題であった。そこで本測定法では、平衡状態にある2成分溶液をレーザー加熱し、ソーレー効果を用いて濃度分布を短時間で誘起する方法を採用した。

まず、加熱用レーザー(532nm)を2光束に分け試料上で交差するように入射する。このとき2光束は干渉を起こし、間隔 $\Lambda$ [m]の干渉縞ができています。試料セルは $10 \times 10 \times 0.5$ mmの石英ガラス製である。試料には加熱用レーザーの波長を吸収する染料が微量添加(0.1wt%)してあるので、試料中には干渉縞の強度分布に対応した温度分布が形成される。この温度分布により、ソーレー効果が発生する。ソーレー効果は温度勾配を駆動力とする溶質の移動であり、(1)式で表される。

$$j_x = -D_T C(1-C) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1)$$

これによって試料には縞状の濃度分布が形成される。

加熱を終了すると温度分布は熱伝導により急速に消滅し、濃度分布のみが残される。その後、濃度分布も拡散により緩やかに減衰してゆく。試料の厚み方向には濃度は一定で、x軸方向のみに一次元の正弦波状の濃度分布が発生すると仮定すると、加熱から拡散にかけての変動は(2),(3)式で与えられる。ここで $S_T$ はソーレー係数、 $C_0$ は初期濃度である。

《加熱中》

$$\Delta C = -\frac{\alpha I_h}{\rho c_p} S_T C_0 \frac{1}{a} \left(\frac{\Lambda}{2\pi}\right)^2 \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\right\} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (2)$$

《加熱後》

$$\Delta C = -\frac{\alpha I_h}{\rho c_p} S_T C_0 \frac{1}{a} \left(\frac{\Lambda}{2\pi}\right)^2 \left\{1 - \exp\left(-\frac{t_h}{\tau_D}\right)\right\} \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (3)$$

この減衰の時定数 $\tau_D$  [s]から、拡散係数は(4)式で求めることができる。

$$D_{12} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{\Lambda}{2\pi}\right)^2 \quad (4)$$

このように本測定法では、最近提案された幾つかの方法のように溶液を流動させる必要はなく、本質的に擾乱の影響を受けにくいと考えられる。

## 3. 光ヘテロダイン干渉計

本測定法は擾乱の影響を減らすために、濃度分布を抑えている。そのため、濃度分布の検出には高感度の装置を必要とする。そこで、本測定装置は改良型の光ヘテロダイン干渉計を構築した(Figure 1)。干渉計の基本構成はHe-Neレーザー(=632.8nm)を用いたマッハツェンダー干渉計である。その一方の光路にAOM(Acoustic Optical Modulator, 音響光学素子)を設置し、レーザー光の周波数をシフトする。これを、試料を透過したもう一方の光線と合わせると、周波数の異なる光の合成によるうなり現象(光ヘテロダイン現象)が発生し、強度変調光(ヘテロダイン光)が得られる。この強度変調の位相は干渉計の光路差 $\Delta\phi$ に対応している。試料を加熱し濃度分布を誘起すると、屈折率が変化するために光路差が変化し、これによってヘテロダイン光の位相が(5)式のように変化する。

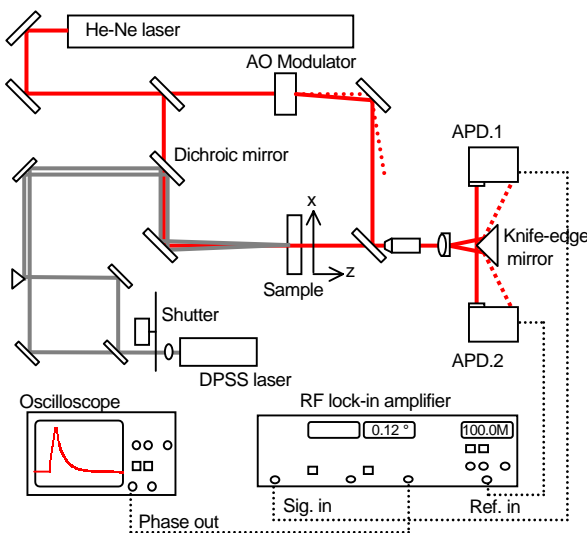


Figure 1 Schematic of experimental set-up

$$\Delta\phi = \frac{360}{2\pi} \frac{2\pi d}{\lambda} \frac{\partial n}{\partial C} \Delta C \quad (5)$$

このヘテロダイナ光をAPD(Avalanche Photo Diode)で受光し、その位相変動をロックインアンプで検出する。この際、本測定装置では干渉像を顕微鏡光学系によって拡大したのちナイフエッジミラープリズムによって分割し、像の2地点をAPDで検出する。この一方を入力信号として用い、もう一方を参照信号として用いることで、干渉像の2地点の位相差を検出する差動検出方式を構築している。このことで従来の干渉計で問題とされていた振動ノイズ等を飛躍的に低減することに成功した(Figure2)。本測定装置の分解能は $\lambda/2000$ に達している。

この光ヘテロダイナ干渉計を用いて、試料中に生じた縞状の濃度分布の山と谷の点の位相差を検出する。この際、温度分布による位相差も発生するため、実際に測定される波形は、この2つの変動の和となる。しかし、温度の減衰は濃度によるものに比べ100倍程度速いので、明確に分離することが出来る。

#### 4. 諸問題の検討

加熱用レーザーはガウシアン状の強度分布を持っているため、濃度分布の減衰が理論とは異なるものになり、誤差要因となることが予想される。この際の影響を理論的に検討すると試料溶液の温度伝導率を  $a$ 、加熱用レーザーのガウシアン半径を  $w$ 、観察点を  $r$ 、拡散の時定数を  $\tau_D$  とし、理論での拡散係数  $D$  とガウシアンの影響を受けた拡散係数  $D'$  は Figure3 のように変化することが分かった。本測定法の条件では  $a\tau_D/w^2$  は 0.01 ~ 0.2 程度である。この考察から、ガウシアン状の加熱形状の  $r/w=1/2$  の点を観察点とするとこの影響を低減することができると思われる。

#### 5. 測定結果及び考察

測定原理の確認として分子量 280000 のポリスチレンの酢酸エチル溶液を用いて測定を行なった。この溶液はソーレー係数が大きく、原理の確認に適している。室温 24 °C にて加熱時間 50ms、干渉縞間隔 220 $\mu$ m での波形を Figure 4 に示す。この位相変動波形の減衰部分は、熱伝導による急速な減衰と濃度拡散による緩やかな減衰を含んでおり、これは理論から予想されるものと一致する。しかしこの波形から算出される拡散係数は Nagata ら<sup>[1]</sup>の結果よりかなり大きな値を示した。但しこれは  $r=150\mu$ m で行ったものであった。そこで先ほどの誤差要因の検討から得られた結果に基づいて  $r/w=1/2$  の点で計測を行なうと、 $1.6 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  という結果を得た。

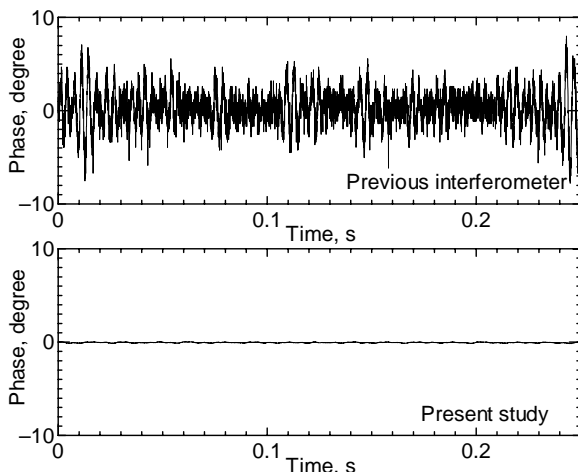


Figure 2 Comparison present study with previous interferometer

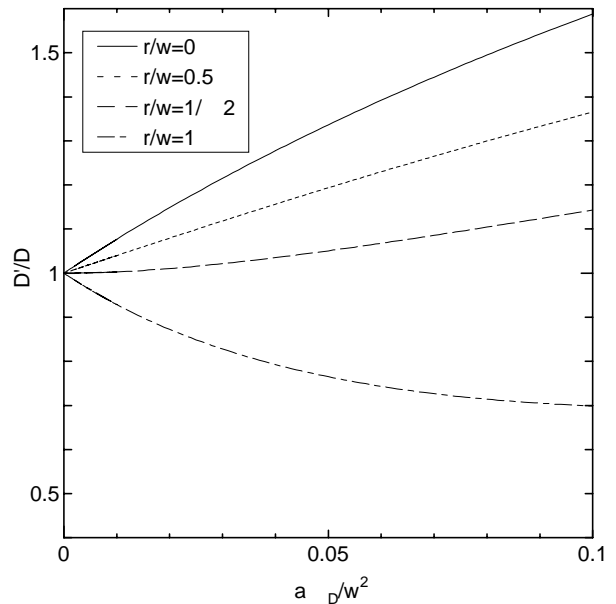


Figure 3 Effect of TEM<sub>00</sub> mode

しかしこれはまだ10倍程度、他の測定例と異なっている。この原因として加熱用レーザーのガウス状強度分布のほかに、試料の奥行き方向の分布などの、濃度分布の3次元性の問題が挙げられる。この影響により拡散係数は大きく測定される傾向があるが、1次元仮定が成立するように最適化することで、影響を無視できる範囲に減少させる事が出来ると考えられる。今後、実証実験を行ない装置パラメータの最適範囲を明らかにする。現段階では拡散係数測定装置としての原理の確認が出来た段階であり、今後、各種パラメータの影響や測定値のばらつきの検討、他の試料での測定等を行なって健全性を検討し、各種溶液の拡散係数の測定を行なう。

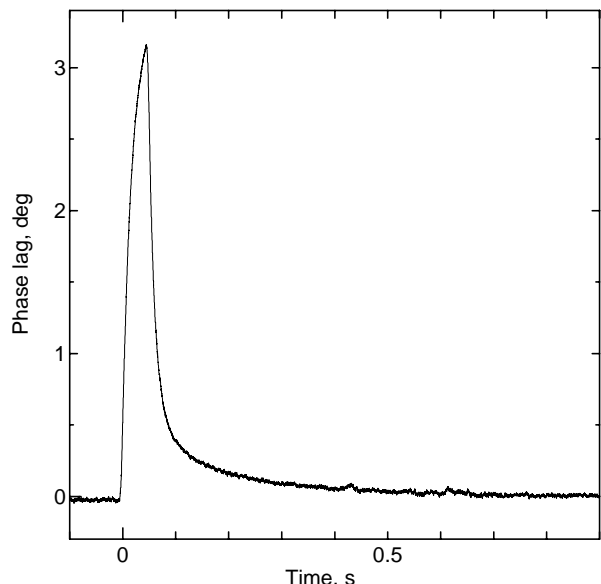


Figure 4 Preliminary experimental data

#### 参考文献

- [1] T. Nagata, K. Takeo, Y. Nagasaka: *16th European Conference on Thermophysical Properties*, (2002).