

レーザー技術の粒子分析への応用

笹倉 大督

1 緒言

1.1 レーザーの歴史とその商用化¹⁾²⁾

レーザーの歴史は、1916年に発表されたアインシュタインの予言にさかのぼる。彼は電子に関するプロセスを研究し、電子の放射に関する予言を行った。この予言の正しさは1927年にR・ラーデンベルクによって証明されたが、この現象を利用する実用的装置を作ろうと真剣に考えられるようになったのは1950年代であった。その後、他の技術では類を見ないともいえる、科学的には非常に興味深く、そして散文的な、科学者たちの栄誉と特許に関する事柄が起きるのである。これらともすると映画にもなりうるような多くの劇的な物語を含むのであるが、拙稿ではそれを論ずることを目的としていないので、残念ながら割愛する。

いずれにしても、歴史上では最初にレーザーを発信したのは、当時はヒューズ航空機に勤めていたセオドア・H・メイマンによって1960年になされた、と言われている。その後、この革新的な技術は様々な産業応用が期待され、ただちに商業的な生産がおこなわれることになった。その期待値と産業化の速度は、メイマンの設立した会社であるコラド社がレーザー発信から僅か2年後の1962年であったことから、如何に大きく、スピード感あるものであったことは想像に難くない。その後、多くの会社が設立され栄枯盛衰の華を咲かせつつ、現代にいたる。

1.2 粒子分析に関する需要と応用

実際、開発当時よりレーザーが受けた期待は、SF映画に出てくる殺人レーザーなどの荒唐無稽ともいえるものではなく、より現実的な工業生産用途および理科学分野への応用であった。特に理化学分野においては、基礎的な物性科学用途には、産業界で重要であった測定項目の一つが粒子解析なのではないかと考えている。特に、レーザーの開発当時、世界各国では経済成長が起きていた。それに例えば、世界的な建設需要に対応するための

セメント材料分析、資源開発、環境汚染物質の管理としてのエアロゾル分析、食品その他の各種工業材料粉体の評価などである。このように粉体製造の需要は広がっていたと想像できる。粉体中の諸物性の中でも粒子径は最もわかりやすく、そして、物質のもつ表面エネルギーを最も単純に表現する。したがって、最終製品の性能に結びつけやすいことから、評価の第一選択になりうる。とりわけ、先に述べたセメント産業などでは、重要だったのであろう。なぜならば、特にセメント粉砕にかかわる工程で使用されるエネルギーは膨大なものがあり、このエネルギーの効率化は即時に製品、製造コスト双方に跳ね返る。また、セメントは粒子径の分布によって固まる速度や強度が変わることが知られているが、細粒分が多く、従来の篩分析^{ふるい}などでは分布測定が難しい試料の一つである。したがって「レーザー光を当てるだけで細粒から粗粒まで迅速な粒子径分布分析が可能な分析装置」は需要と適合していたのだろう。レーザー光の回折現象を数値解析することで粒子径を幅広い分布情報として得るレーザー回折型粒子径分布測定装置が初めて世に上市されたのは、レーザーの商業化の僅か10年足らずの1970年代初頭と言われている。このことから、粒子測定への要望の大きさがうかがえるであろう。

本稿では上記述べてきたように、レーザーそのものの持つユニークなサイエンスとはまた別に「世の中に求められる需要に対応してきた応用技術」としての粒子測定に着目し、整理しつつ幾つかの事例を述べていきたいと考えている。

2 レーザーを用いた粒子分析の大別

粒子分析と言ってもいくつかの分類が存在する。今回は、以下の視点で整理し、それぞれの持つ特徴、および適用範囲を表1にまとめた。

「粒子径（バルク試料測定）」：粒子全体の傾向を得るもの
「粒子径（カウント測定）」：個々の粒子径に加え、粒子個数を数えていくことで濃度などの詳細情報を得るもの

「物性・化学情報測定」：表面物性、化学成分を得るもの

表 1 各分析法の比較

分析法	解析パラメータ				装置構成上の特徴
	粒子径分析	測定粒子径範囲	表面物性	化学成分	
レーザー回折型粒子径分布測定	バルク分析法	$\mu\text{m} \sim \text{cm}$	—	—	オン・インライン分析などへの展開が可能
動的光散乱法		$\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度	—	—	高濃度などの分析も可能
遮光法	カウント法	$\mu\text{m} \sim \text{cm}$	—	—	反射法、空間速度計測法などにより、オン・インライン分析などへの展開が可能
ナノトラッキング法		nm オーダー	—	—	フロー分析にも対応し、粒子の存在を目視で確認
レーザドップラー法	-	nm オーダー	ゼータ電位	—	滴定装置との組み合わせで環境変化実験も可能
ラマン分光法		μm 程度	—	ラマンスペクトルによる構造情報	通常の顕微光学系での分析
レーザ誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS)		μm 程度	元素デプスプロファイリングが可能	発光スペクトルによる元素情報	粒子画像解析法との組み合わせも可能

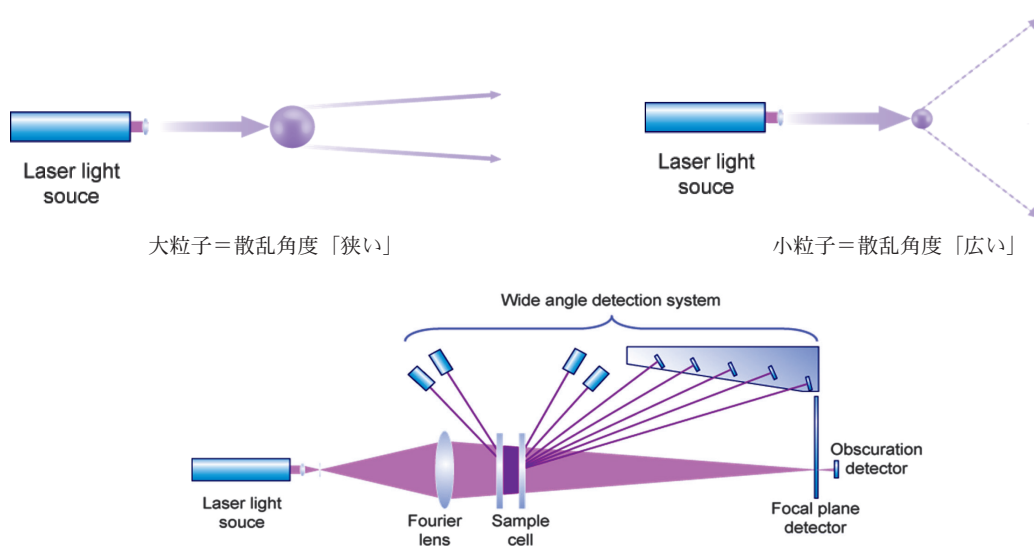


図 1 レーザー回折法の散乱角度と検出系の配置事例

2.1 レーザー回折型粒子径分布測定装置

バルク測定の中でも、最も一般工業分野で用いられる粒子分析装置である。得られる情報は、球換算した粒子径の体積分布である。原理としては、一定の濃度で適切に分散させた系に単一波長でかつ直進性の高いレーザー光を照射すると、粒子から種々のパターンを持つ散乱光が出現する。具体的には、図 1 に示したように、大きな粒子の場合、レーザー光の入射角度に対して小さい角度に強い光が散乱され、試料が小粒子化するに伴い、大きい（広い）角度にも散乱光が広がる。この現象を様々な角度に配置した検出器群で計測し、散乱光強度の角度依存性データを得る。このデータを、図 2 に示したように、各種の物理モデル（フランフォーファ回折モデルやミー散乱モデル）を使って数値解析することで粒子径の情報を得る手法である。本手法は多くの工業材料に用いる粉体中の粒子径を幅広く（最近では $\text{nm} \sim \text{cm}$ の 3

桁の粒子径オーダーまで）迅速に、しかも乾燥状態（乾式）、溶液分散状態（湿式）問わずに測定できる。また、構造が比較的単純なため、堅牢なハウジング構造と適切な試料サンプリング機構などを組み合わせて用いることで、工場の生産現場測定などへの応用も早くから実用化されていた手法である。課題は計算に用いる物理モデルに導入する物性値（屈折率など）が必要になる場合があることと、主には球形と粒子を仮定して計算するので、基本的には形状の情報が入らないことなどが挙げられる。しかし、現状、最も工業分野で汎用的に使われている粒子径分析装置であることが間違いない。

2.2 動的光散乱法

動的光散乱法はバルク測定の中でも、特に $1 \mu\text{m}$ 以下の nm オーダーの粒子に用いられる手法である。原理としては、溶液中に沈降を伴わないナノ微粒子を分散させ

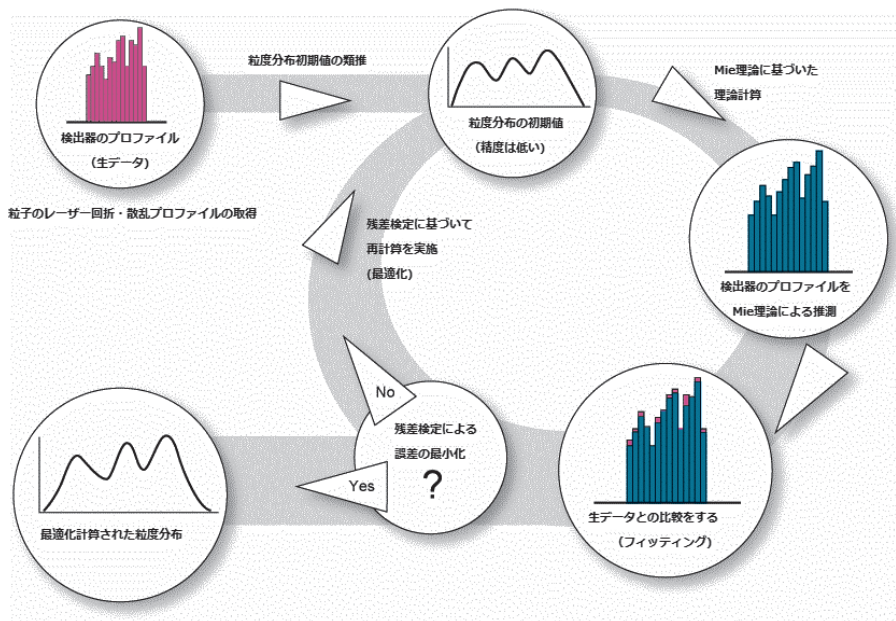


図2 レーザー回折法の数値解析アルゴリズム (ミーモデル)

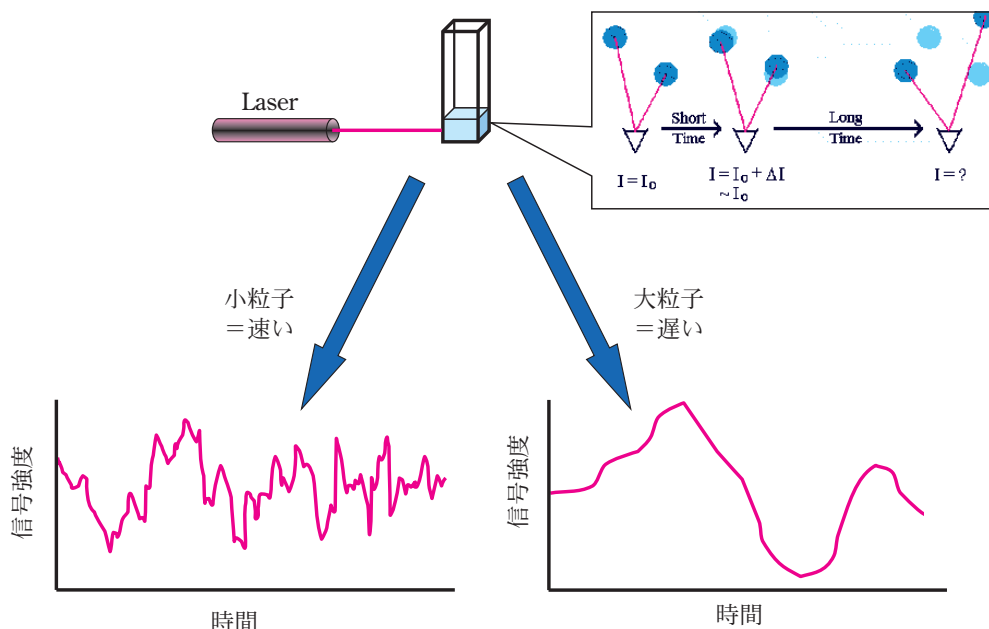


図3 動的光散乱法とブラウン運動

ると、粒子にかかる浮力と重力が釣り合った状態になり、分散媒からの種々の相互作用によりランダムに運動する。これをブラウン運動と呼ぶ。

この運動は、小さな粒子ほど速く、大きな粒子ほど遅くなる。ここに、レーザー光を照射すると、このブラウン運動の影響で粒子からの散乱光の信号は「揺らぎ (時間変動) ≒ 光のちらつき」を持つ。この揺らぎの間隔とブラウン運動の速度には図3のように相関性がある。続いて、図4に示したような自己相関関数法などとストークス・アインシュタイン方程式などで数値解析を行うことで粒子径に置き換える。この手法は数 nm から測定可能で、幅広い溶液分散系試料に適用可能であることが最も大きな利点である。課題は、レーザー回折法と同

様に、計算にフィッティングを用いることで、確からしさに疑義が生じる場合がある点である。特に環境ノイズやわずかな粗大粒子により信号に重みがついた場合、解釈に迷う可能性があるため注意が必要である。この点に留意すれば、現状、最も簡便に、かつ、汎用的にナノメートルオーダーの粒子径を解析することが可能な手法である。

2.3 遮光法

本法はカウント法で最も多く用いられる手法である。原理としては、粒子を制御された流路を通過させ、レーザー光を流路を遮るように配置 (図5 (a)) する。粒子が通過する際に微粒子からの散乱光が生じ、その強度は

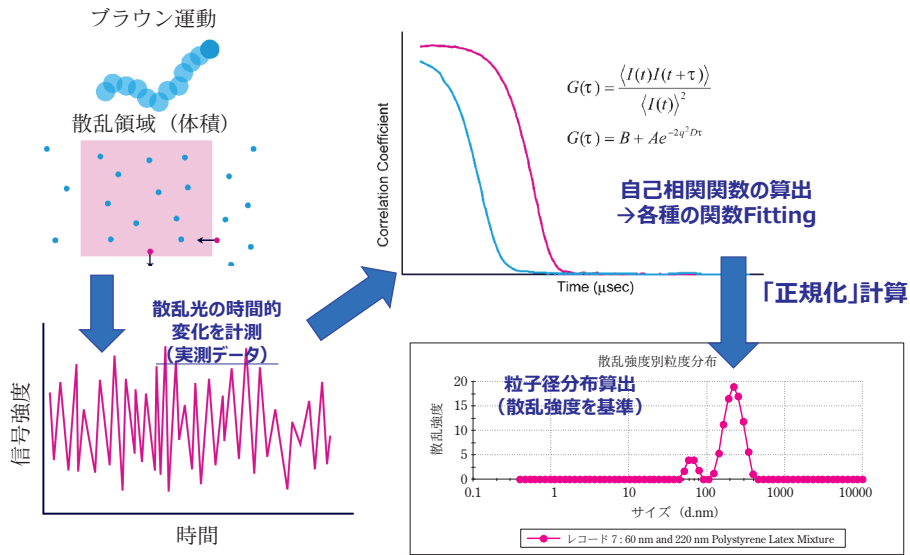


図4 動的光散乱法の解析アルゴリズム

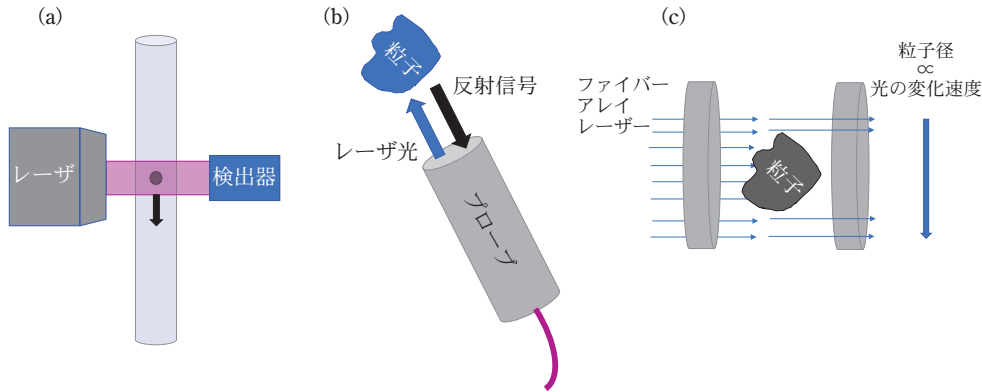


図5 遮光法 (a), 反射法 (b), 空間速度計測法 (c)

粒子径に比例するので、信号強度と数を数えることで、粒子径の情報を得る。主には環境中（特にクリーンルームなどの気中）の清浄度の測定や粗大粒子の検出といった「ないもの」の濃度を計測するというものや、医療用の血球計測のように「細胞（粒子）の濃度」を測定するという必要がある。

その他の工業用に用いられる特殊な用途としては、反射光を利用して高濃度のスラリーを計測する反射遮光法（図5 (b)）や、アレイ上に配置した光学系を通過させる空間速度計測法（図5 (c)）などがあり、工程中分析の用途などで使用されつつある。

本法の課題は、粒子の重なりによる同時通過である。これは、粒子が検出部に複数同時に導入されることで、合算した大きな粒子一つにカウントされる現象で精度と信頼性を下げる。流路を物理的に工夫することで防止する、あるいはデータ取り込みのデジタイジング時に異常シグナルとして除くなど装置各種ごとの工夫がなされている。

2.4 ナノトラッキング法³⁾

近年のコンピュータ技術と高感度カメラの廉価化によ

り出現した手法がナノトラッキング法である。原理としては、レーザー光による粒子からの散乱光を動画で検出し1粒子ずつのブラウン運動を個別に解析することが最大の特徴である。レーザーの直接光や反射光を最小化する配置（図6）により、効率的に粒子からの散乱光の動画を得る。ある一瞬から次の一瞬まで移動した粒子の位置変位を追跡することで、一定時定数内で粒子が移動する軌跡の挙動を解析できる。ここから得られた粒子の移動距離の平均二乗変位から、ストークス・アインシュタイン方程式を用いることで、個々の粒子径情報と個数基準での粒子径分布を算出する。また、ナノトラッキング法では、測定部の面積と焦点深度より、粒子を検出している体積を定義できる。したがって、この体積中の粒子個数より計算して、単位体積あたりの粒子濃度に換算することが可能である。課題は、レーザー回折法と同様に、計算にフィッティングを用いている点である。例えば、環境ノイズや粗大粒子がわずかなに混入すると、粒子径を正確に測定できない可能性があるので注意が必要である。この点に留意すれば、幅広い試料に対して汎用的にカウント、濃度、粒子径分布という複数の情報を同時に得ることが可能な手法である。

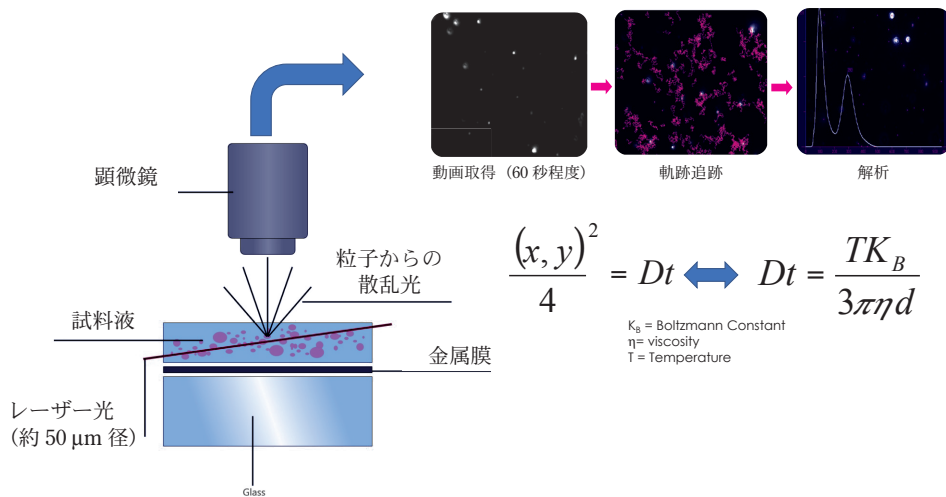


図6 ナノトラッキング法の概要

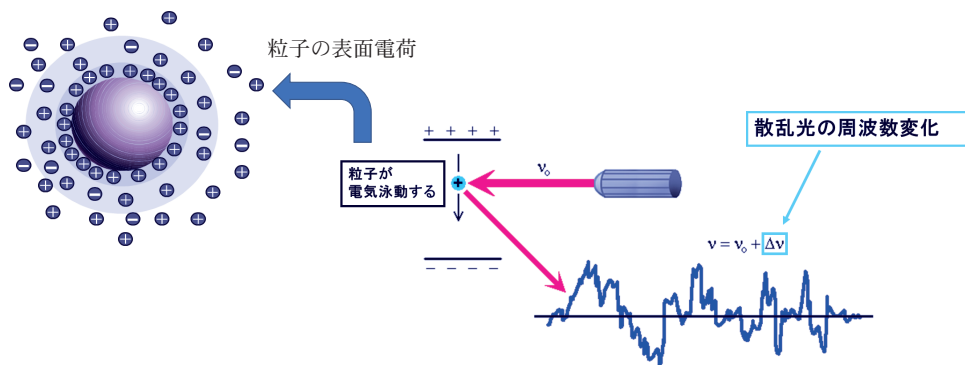


図7 レーザードップラー法の概要

2.5 レーザードップラー法によるゼータ電位測定⁴⁾

液体中に分散した粒子の表面化学的狀態を計測する手法である。液体中に分散している粒子は、±に帯電し、電気的に中性を維持しようと粒子表面の液体中には、粒子とは逆符号を持つ球状のイオン集合体ができると考えられている。帯電した粒子が分散している系に、外部から電場をかけると、粒子は電極に向かって移動する。その速度は粒子の表面荷電（量）に比例する。これを計測するためレーザーを用いる。泳動する粒子分散液にレーザー光を照射すると、粒子から得られる散乱光は、図7に示したようにドップラー効果により速度に依存して周波数がシフトする。シフト量と粒子の泳動速度を解析し、荷電状態を見積もるのが電気泳動光散乱測定法、別名レーザードップラー法によるゼータ電位測定である。解析アルゴリズムとしては、得られた泳動速度（ v ）と電場（ E ）から電気移動度（ U ）が求まり、ここからゼータ電位へ変換する。変換には、多くの場合、スモルコウスキー（Smoluchowski）の式が用いられる。表面電荷を示すゼータ電位は、粒子の分散安定性、凝集性の指標になるので粒子分散安定性の予測評価に広く用いられる。課題としては、高濃度系では電気泳動が単純運動性によるものなのか、粒子間相互作用による凝集性によるもの

なのか判別つきづらくなるので、一定の希釈を要することである。ただし、そもそも高濃度系では電気泳動に伴った運動性を評価する手法そのものへの疑義も生じるので、他法、例えば流動電位法などを用いることも考える必要がある。

2.6 ラマン分光法

レーザーの応用の中で有機、無機問わず化学構造を分析する用途として広範に用いられている手法である。物質に対し、レーザーによってもたらされる単色光（単一振動数の光）を励起光として照射すると、分子振動によりエネルギーシフトを伴う場合がある。これをラマン効果とよび、シフトの波長（周波数）や散乱強度を並べ替えたものが図8に示したようなラマンスペクトルである。このスペクトルデータを用いて物質のエネルギー準位、物質の同定や定量を行う分光法がラマン分光法である。同じく振動分光法である赤外分光法と相補的な結果が得られるとされる。また、フォノン振動などの各種物性状態を反映するため、単純な定性、定量分析のみではなく、強誘電体の相転移機構、結晶の格子振動、分子振動などの固体の物性研究にも応用されている。粒子測定との関連性を鑑みた場合の最も大きな特徴として、通常

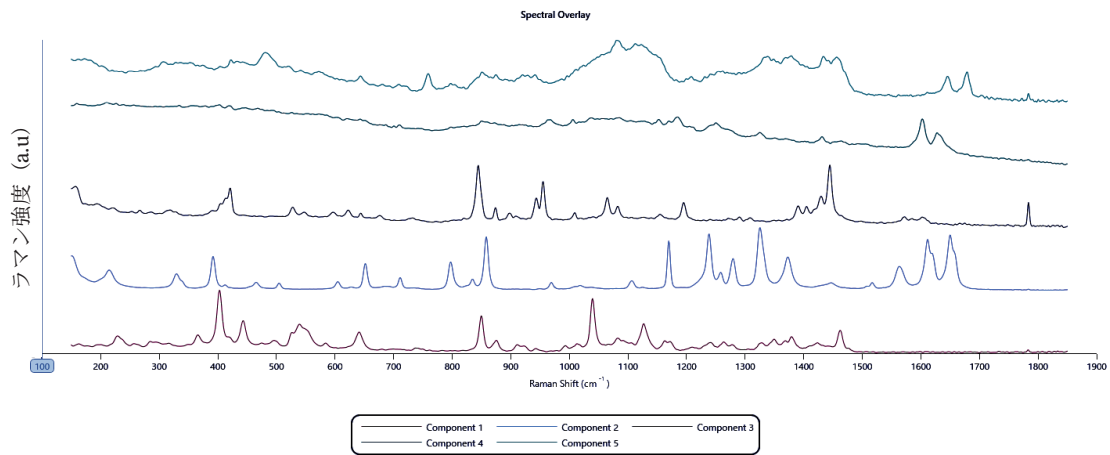


図 8 Raman スペクトル例

の顕微光学系を使用し微小部測定を大気環境下で非破壊に測定できることである。さらには赤外分光法と同様に、主には有機物のデータを取得した豊富なスペクトルライブラリーも市販されており、未知粒子の同定もかなりの確率で可能になってきた。

さらには、近年は全自動式粒子画像解析装置と組み合わせ、粒子の自動追跡機能と組み合わせることで、粒子情報とラマンスペクトル情報を統合する morphology directed Raman spectroscopy (MDRS) 法も開発され、大量粒子へのラマンスペクトル取得が可能となった。最近における粒子計測分野での広い展開が最も期待される化学構造解析法である⁵⁾。課題としては蛍光励起が起きると試料のラマン散乱が得られないこと、並びにラマン活性の強さ弱さにより測定可否が決まることである。しかし、複数レーザーの選択や共焦点光学系などを適切に用いることで、ある程度は回避可能である。

2.7 レーザー誘起ブレイクダウン分光法⁶⁾⁷⁾

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (laser-induced breakdown spectroscopy : LIBS) は高エネルギーのパルスレーザーを励起源とする原子発光分析法の一種で、近年、特にパルスレーザーの進歩と小型・廉価化によって汎用化が実現され、諸所で注目を集めている分析法である。基本的には固体発光分析法に分類され、得られる情報は図 9 に示したような元素発光スペクトルである。最も大きな利点としては、他法、例えば、蛍光 X 線などとも比較すると大気環境下で軽元素 (例えば炭素など) も測定できることである。また、顕微ラマンと同様に顕微光学系を用いた装置構成が可能である。このため、特に近年、ラマン分光法で適用が難しい金属粒子の解析などに期待されている。

課題としては、基本的にはレーザーで試料表面を蒸発させた際に生じる発光スペクトルを測定するという性質上、破壊分析に分類されることである。しかし、わずかな破壊を許容すれば大気環境下で微粒子の元素情報を簡

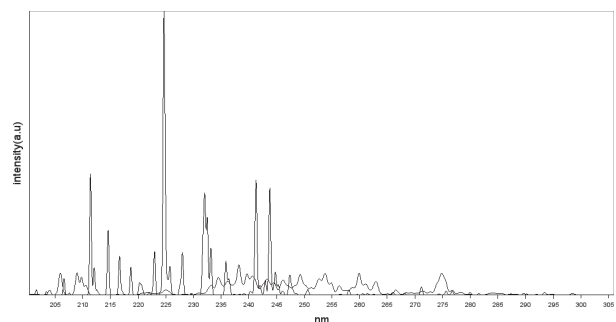


図 9 LIBS スペクトル例

便に検出可能な手法であり、ラマン分光法と同様に粒子計測分野で期待されている手法である。

(なお、ラマン分光法と LIBS 法の特徴は本シリーズでも述べられているので同時に参考にされたい。)

3 おわりに

本稿ではレーザーの歴史からたどり、需要に基づいて発展してきた応用の一分野としての粒子解析技術について特徴を考え、長所、特徴、短所など含めた整理を試みた。目的、需要こそが発明の母であり、これをよく理解することが技術分野の発展にもつながる。

また、著者はレーザーの専門家ではなく、粒子分析、理化学分析を専門としているため、本稿はレーザーという視点からは少し違うものがあつたかもしれない。しかし、日常的にレーザー技術の恩恵にあずかっている。また、それを利用した粒子分析への需要はさらに広がるものと期待している。本稿がその恩恵へのお礼と何かの整理の一助になれば幸いである。

文 献

- 1) J. Hecht : *Appl. Opt.*, **49**, F99 (2010).
- 2) J. Hecht, D. Teresi : “*Laser: light of a million uses*”, (1998), (Courier Corporation).
- 3) 船戸美幸 : 粉体工学会誌, **53**, 363 (2016).
- 4) ジェイムスファトキン, 本田朗, 武田利也 : 資源処理技術, **43**, 13 (1996).

- 5) H. Kinnunen, G. Hebbink, H. Peters, D. Huck, L. Makein, R. Price: *International journal of pharmaceutics*, **478**, 53 (2015).
 6) 葛谷幹夫: 中部大学工学部紀要, **54**, 47 (2019).
 7) 出口祥啓: 日本機械学会誌, **101**, 540 (1998).



笹倉大督 (Daisuke SASAKURA)

スペクトリス株式会社マルバーンパナリ
 ティカル事業部 (〒105-0013 東京都港
 区浜松町1-7-3 第一ビル)。北陸先端科
 学技術大学院大学材料科学専攻科博士前
 期課程。修士(材料科学)。博士(薬学)。
 《現在の研究テーマ》粒子分析、特に形態
 分析と取得個数、および化学構造の關係
 性について。《趣味》音楽鑑賞、読書、古
 武術、アウトドア関係。

新刊紹介

分析化学実技シリーズ機器分析編3 NMR

田代 充・加藤敏代 著

“NMR”と聞くと、思わず身構えてしまう人は多いのではないだろうか。NMRは製薬、バイオ、食品、有機化学など様々な研究分野で利用され、またMRIとして医学応用されるなど、身近な測定機器ではあるものの、いざ測定を行う際には、核磁気共鳴の原理を理解し、ロジカルにスペクトルを読む力が求められる。本書は著者らがNMRの初学者向けに行ってきた講習会のテキストを基に、NMRスペクトル解析に実践的に取り組めるようになるための解説や演習問題が加えられた、NMR測定の手引き書として役立つ一冊である。

1章ではNMRの原理が平易に解説されている。2章はスペクトルを特徴付ける化学シフト、ピーク面積、分裂パターンなどの意味と実際のスペクトルを使った解説が行われている。ここまで読んだだけでも、NMRに対して親しみを感じられるようになるだろう。NMRスペクトルの特徴である化学シフト、分裂などの背景にある原理は5章で詳しく解説されている。3章には全章までを踏まえてNMRスペクトルの解説を行う演習問題が掲載されている。巻末の化学シフト表と合わせて、挑戦して欲しい。4章は実際の測定手順、6章はQ&Aがまとめら

れており、NMR初学者には十分な内容の入門書となっている。(本書は新書ではなく2009年刊行の第7刷である)

[ISBN 978-4-320-04386-2・A5判・240頁・
 2900円+税・2009年刊行・共立出版]

酸と塩基の有機反応化学

奥山 格 著

化学結合は原子同士の電子のやりとりによって生じるものである。本書では、有機分子の置換、付加、脱離などの化学結合の変化を扱う有機化学反応を、電子の授受の観点で捉え、酸塩基反応(特にルイスの酸塩基)として整理している。求電子種をルイス酸、求核種をルイス塩基と表現すると、分析化学を専門とする方々にとっても有機化学反応が非常に理解しやすい身近なものと感じられるだろう。反応する分子の酸と塩基がどの部位であるのかを考えることで、電子対の動きが理解でき、有機化学反応機構が理解できると考えられる。多種多様な有機化学反応を暗記的に記憶するのではなく、酸塩基反応として理解すると根本的な理解が深まると思われる。本書では、アルケンへの付加、芳香族置換、飽和炭素の置換脱離、カルボニル基の反応など種々の有機化学反応を、酸塩基反応として明快に説明している。有機化学反応機構に明るくない読者には、目からうろこの非常に興味深い書籍である。

[ISBN 978-4-621-30637-6・B5判・146頁・
 2500円+税・2021年刊・丸善出版]