

(学習院大理) ○小泉禪, 仲山英之, 石井菊次郎

異方的な反磁性磁化率を利用して強磁場下で物質の構造制御を行う試みが多くなされている。一般に小さな分子の反磁性磁場効果は熱運動のエネルギーに比べて非常に小さく、磁場による配向効果は期待できない。しかしコロイド粒子のように粒子サイズが大きい場合には反磁性磁場効果が熱運動と拮抗する場合があると考えられる。その結果として、粒子の熱運動状態の磁場による変化を観測できる可能性がある。そのような研究の試みとして、球形ポリスチレンを水に懸濁させた試料の動的光散乱を測定した。

動的光散乱とは、散乱体の熱運動による散乱光強度の時間的なゆらぎに着目して観測する光散乱で、散乱光強度 $I(t)$ に対して相関関数 $c(\tau)$ を次のように定義する。

$$c(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(t)I(t+\tau)$$

また、 $c(\tau)$ は粒径の揃った多数の粒子が熱運動をしている場合は次式で近似できる。

$$c(\tau) = \{a \cdot \exp(-\tau/\tau_0)\}^2$$

a と τ_0 はフィッティングパラメーターであり、この場合の τ_0 は緩和時間とよばれる。 τ_0 が大きいほど散乱体の溶液中での相対的な位置の保存時間が長いことになる。

超伝導マグネットと組み合わせた動的光散乱の光学系を図 1 に示す。試料のポリスチレンには、濾過した水で Polysciences 社の Polybead を希釈し用いた。なお、以下で示す試料の粒径は Polysciences 社が光散乱により求めた平均粒径である。入射光には Nd-YAG レーザーの 2 倍波 (532nm)、コリレーターには ALV 社の ALV-5000 を用いた。この実験では溶液以外からの散乱光や反射光を検出してしまうと相関関数の質が悪くなってしまうため、光トラップ(OT)、アパーチャーなどを光学系に挿入し、またマグネットのボア内を黒色のベルベットで覆うなどの努力をした。

図 2 に粒径 1.053 μm のポリスチレン粒子で測定した散乱光の相関関数を示す。実線は近似式を示し実測とよく一致している。この一致は懸濁液中のポリスチレンの粒径分布が小さいためだと考えられる。図 3 は粒径 1.053 μm のポリスチレンを走査型電子顕微鏡で撮影したものである。この写真からも粒径分布が小さいことが分かる。写真の粒子同士はくっついてしまっているがこれは、撮影のために懸濁液を乾燥させたためである。

ポリスチレン粒子の熱運動が Einstein・Stokes の拡散式に従うとすると、粒径、水の粘性率と温度から緩和時間を計算することが出来る。図 4 は粒径 0.1139、0.356、1.053、3.156 μm の緩和時間の計算値と実測値の比較である。理論値と良い一致を見せているのでポリスチレン粒子は上記の拡散モデルに従っていると考えられる。

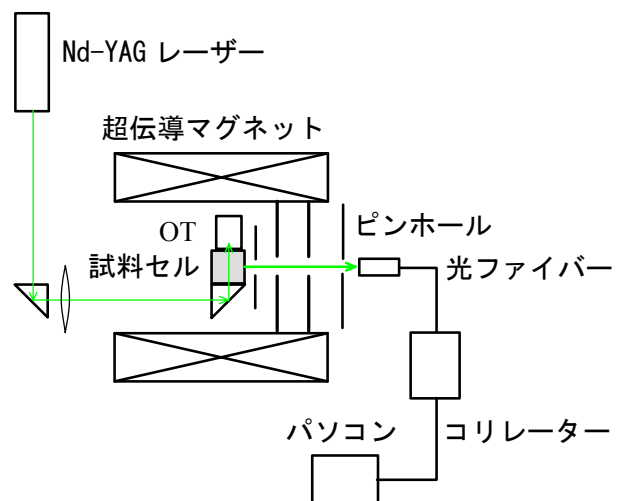


図 1 測定装置の模式図

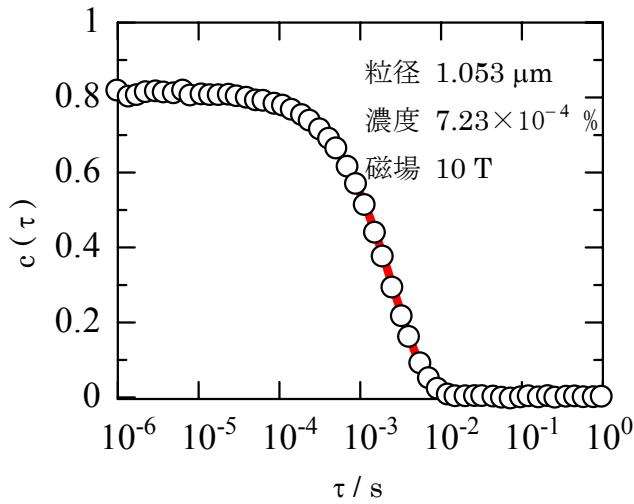


図 2 相関関数の実測値と近似式（太線）の例

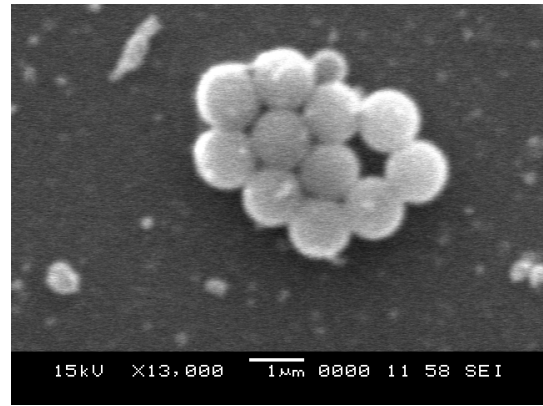


図 3 ポリスチレン微粒子の走査型電子顕微鏡写真

以下の磁場中の実験では、散乱光が観測しやすく、近似曲線と非常によく一致した粒径 $0.1139 \mu\text{m}$ のポリスチレンを用いた。測定は懸濁液の濃度をさまざま変えて光散乱をゼロ磁場、 10 T で測定を行い、得られた相関関数を近似式にあてはめることにより緩和時間 τ_0 を求めた。実験結果を図 5 に示す (C は濃度)。エラーバーは 5 回の測定に対する標準偏差を示す。この結果は、ある粒子密度領域でゼロ磁場と強磁場下の緩和時間に有意の差を示している。磁場中で緩和時間が長くなったことは、溶液内の粒子の相対的な位置関係が保存される時間が長くなったことに対応する。粒子はブラウン運動によりその位置を絶えず変えているが、この結果は、そのランダムな運動を抑制しようとする効果が磁場の印加によって生じたと考えられる。现阶段で、この効果は磁場によって誘起されたポリスチレン粒子の反磁性磁気モーメント間の相互作用によるものではないかと考えている。緩和時間に濃度依存性が見られるが、この原因として粒子数密度の増加による衝突の効果、光の多重散乱の効果などが考えられる。

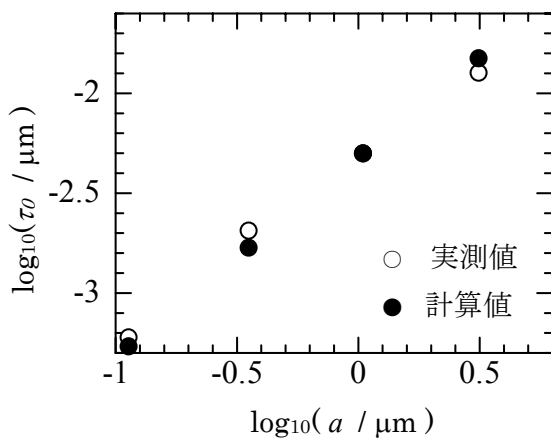


図 4 粒径と緩和時間
実測値と計算値の比較

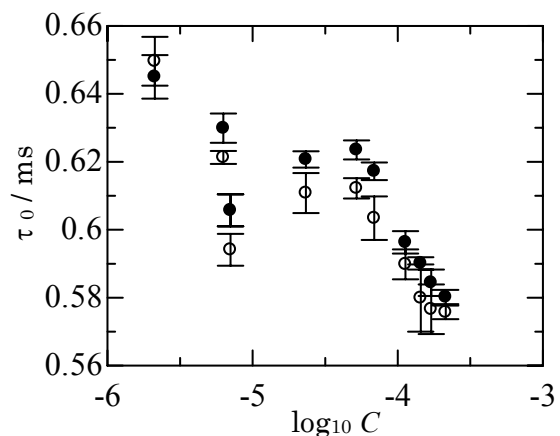


図 5 緩和時間の濃度依存性と磁場効果
(粒径 $0.1139 \mu\text{m}$)
○ ゼロ磁場、● 10 T