

## 研 究 解 説

## エバネセント光散乱法

— 界面近傍ナノダイナミクスの研究 —

Evanescent Light Scattering Spectroscopy

細 田 真妃子\*・酒 井 啓 司\*\*・高 木 堅志郎\*

Maiko HOSODA, Keiji SAKAI and Kenshiro TAKAGI

## 0. はじめの疑問

水中に浮かぶ小さな花粉のランダムな運動がイギリスの植物学者ブラウンによって発見されたのは1827年のことである。アインシュタインは1905年、純粋に理論的な考察から、流体中の微小粒子が溶媒分子の衝突によって顕微鏡で観察できるほどのランダム運動を行い得ることを指摘した。この理論が主張するところは、分子による突つきというミクロな擾乱を受けた粒子の運動の(統計的な)姿は、結局マクロな粘性で記述できる、というものである。液体中では粒子にぶつかってくる粒子はせいぜい数Å離れたところからやってくる。このようなごくミクロな運動とマクロな物性を直接結び付けてしまってよいのかという疑問は当時からあった。もちろんこれは実験的に正しいことが証明されて、現在ではむしろ「マクロな輸送系数は微視的な揺らぎの相関として直接に関連づけられる」ということが定理として認められている。これが揺動散逸定理である。

それにしても不思議なものである。例えばブラウン粒子が壁の近くにあったらどうであろう。1ミクロンほどの大きさの粒子でも、それにぶつかってくるのはせいぜい数Å向こうの分子である。粒子はそれ以上遠くにある壁の存在など知るべくもなく、しかも衝突してくる分子による「突つき揺動」に変わりはない。ところが[応力/速度勾配]で決められるマクロな(見かけの)粘性は、壁と粒子の相互作用によって増大する事が知られている。この場合、分子の突つきのみにより駆動されるブラウン運動も抑制されるのであろうか？

## 1. はじめに

液体などの柔らかい物質が固い固体壁に接している時、その局所的な構造や物性は壁からの物理的あるいは化学的

な影響を受けてしばしばバルク中とは異なったものとなる。これらの現象は界面からの距離がナノメートルからマイクロメートルの領域に現れるため、界面近傍の領域におけるこれらの構造やダイナミクスの観測では非常に薄い部分からの情報のみを得なければならない。この用途に格好なのがこれから紹介するエバネセント光である。我々は光の全反射時に生ずるエバネセント光を、高い空間分解能を有する界面プローブとして用いることを試みた。エバネセント光の電場プロファイルはナノメートルの精度で決めることができるため、薄い領域の測定に有効なのである。

もちろんこれまでもエバネセント光を用いたさまざまな界面観察手法が提案されているが、これを動的光散乱に用いて界面近傍におけるダイナミックな力学物性を知る、というところにこの手法の特徴がある。媒質中の密度揺らぎやミセル、コロイドなどの微小粒子はその大きさが光波長より小さくてもある程度光を散乱する。このとき光の曲がり方、すなわち散乱角によって観測する揺らぎの構造の大きさを選択する事ができる。また散乱光強度揺らぎの解析によって、その波数に対応する熱揺らぎ現象の時間的なふるまいがわかる。微小粒子のブラウン運動も、この手法によって調べることができる。さらに粒径や形状のわかった粒子をトレーサーに用い、そのブラウン運動を観測することによって、粘性や弾性などに代表される物質の局所的な力学物性を知ることにも可能となる。

この解説では、エバネセント光をプローブとした新しい界面物性測定法である広帯域エバネセント光散乱法について紹介する。

## 2. エバネセント光を用いた動的光散乱測定

ふたつの等方性誘電体が接する界面における光の反射、屈折を考える。(図1) 屈折率が大きな媒質1 (屈折率 $n_1$ ) から小さな媒質 (屈折率 $n_2$ ) へ光が入射するとき、スネルの法則より一般に屈折角は入射角より大きくなる。そして $\theta_c = \sin^{-1}(n_1/n_2)$ なる臨界角以上の入射角で界面に侵入した

\*東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

\*\*東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

光は、もはや透過光を生成することなくそのすべてのエネルギーが界面で反射される。この状態を全反射という。

全反射条件での界面近傍の電場の様子は、界面という境界条件でマクスウェル方程式を解けば計算できるのだが、ここでは極めて直感的な説明を試みよう。屈折という現象を形式的に解釈すると、図1において波数ベクトル  $(k_1 \sin \theta_1, k_1 \cos \theta_1)$  が、屈折によって透過光ベクトル  $(k_2 \sin \theta_2, k_2 \cos \theta_2)$  に変換されるものと考え、いま入射角  $\theta_1$  が臨界角  $\theta_c$  より大きい場合にもこの関係が形式的に成り立つとすると、スネルの法則は  $\sin \theta_2 = (n_1/n_2) \sin \theta_1 > 1$  となる。もちろん  $\theta_2$  に実解は存在しない。これに目をつぶったまま透過光の波数ベクトルを考えると、 $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$  の公式は常に成り立つから波数ベクトルは  $(k_x, k_z) = ((n_1/n_2) \sin \theta_1, (1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2})$  となる。すると界面に沿った波数  $k_x$  は実数、面に垂直な波数  $k_z$  は純虚数ということになる。 $k_z$  は具体的には媒質2を透過してゆく光の波数ベクトルの界面への射影成分である。すなわち  $x$  方向については通常の伝搬光と同じく位相を持って伝搬する光であると考えることができる。一方  $z$  方向については、 $k_z$  が純虚数となるため、これを波動の伝搬を表す式に形式的に代入すると、 $z$  方向の電場のプロファイルは  $\exp(-z/\xi)$  で表される。これは  $z$  方向（界面から離れる方向）に対して電場の大きさが指数関数的に減衰することを示す。ここで、電場の侵入長  $\xi$  は  $\xi = k_0^{-1} \{ \sin^2 \theta_1 - (n_2/n_1)^2 \}^{-1/2}$  である。 $(k_0$  は真空中の光波長) つまり全反射条件においては媒質2側に  $\xi$  程度の光のしみ出しが存在することがわかる。この光のしみ出しをエバネセント光と呼ぶ。ちなみにこのように導出されたエバネセント光のプロファイルはマクスウェル方程式を正直に解いて出てくる答と厳密に一致する。複素数というのは実に便利なものである。結局、全反射条件において媒質2側にしみ出す光の電場は次のように書ける。

$$E(x, z, t) = E_0 \exp[i(\omega t - k_1 \sin \theta_1 x)] \exp(-z/\xi)$$

さて媒質2が光学的に均一であるとする、先に述べたとおり光のエネルギーはすべて界面で反射される。しかし密

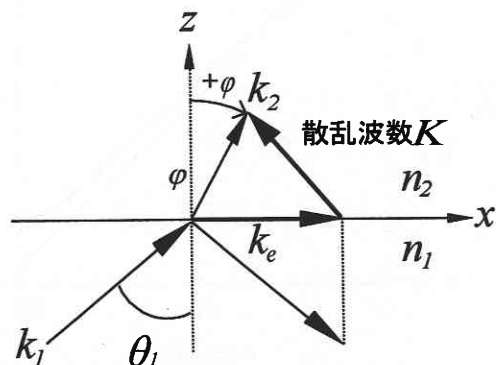


Fig. 1 エバネセント波.

度の熱揺らぎや微小散乱体などによって媒質内に何らかの屈折率の不均一が生じると、全反射はこの不均一によって乱され、エバネセント波は部分的にエネルギーを運ぶ伝搬光に変換される。ここで媒質2の中に微小粒子が分散しているとして、この微小粒子によるエバネセント光の散乱を考える。(図2) 界面近傍の液体側に光を散乱する粒子が多数存在している場合を考え、界面を  $x$ - $y$  平面にとり、 $N$  個の粒子についてその位置を  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ ,  $1 \leq i \leq N$  で表す。この散乱光を角度  $\phi$  の方向の無限遠で観測するとき、その電場は

$$E_i(\phi) = E_0 \exp(i\omega t) \exp(-1/\xi + ik_2 \cos \phi) z_i \\ \times \exp[i(-k_e + k_2 \sin \phi) x_i]$$

で与えられる。ここで  $K$  は散乱ベクトル

$$K = (K_x, K_z) = (-K_e + k_2 \sin \phi, k_2 \cos \phi)$$

とすると、散乱光強度は各粒子からの散乱光電場の重ね合わせの2乗であり、

$$I = E_0^2 \sum \exp(-2z_i/\xi) \\ + E_0^2 \sum \exp[-2(z_i + z_j)/\xi] \exp[iK(r_i - r_j)]$$

で表される。この式の第1項は散乱領域に粒子が存在するために生じる散乱光強度の平均値を表す。粒子が  $z$  方向に運動することにより、この項は変化し時間ゆらぎを示すが、その揺らぎの大きさは全体に比べ  $1/\sqrt{N}$  の程度であり、散乱領域に多数粒子が存在する場合にはその時間ゆらぎは充分小さいとして無視することができる。一方、第2項は粒子の位置関係を反映した散乱光の強弱で、光の干渉による効果を表す。これは通常のコヒーレント光散乱法の強度ゆらぎと同じものである。この第2項には散乱光強度がエバネセント場の大きさを反映し、界面からの距離に対して指数関数的に減衰する効果が含まれている。以上のとおり、エバネセント場が界面近傍に局在しているという効果を除けば、散乱条件は通常の光散乱と同様に、入射光、散乱光の波数ベクトルおよび散乱ベクトルが空間において三角形を

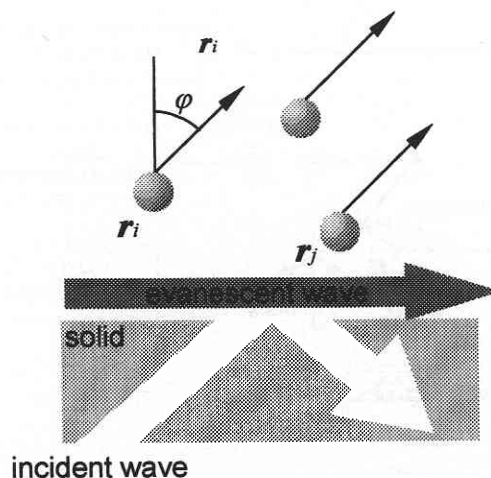


Fig. 2 微小粒子によるエバネセント光の散乱.

形成するという、いわゆる運動量保存の条件として表現できる。

ここでエバネセント光散乱に固有の条件により、散乱波数に制約が生ずることに注意しなければならない。エバネセント波の波数の大きさは界面に入射する光の波数の界面への射影であり、大きい方の屈折率  $n_1$  と入射角で決まる。一方、媒質 2 を伝搬する光の波数は屈折率  $n_2$  で決まる。全反射条件においては一般に後者は前者より小さく、このため通常の光散乱法と異なり、低波数側に測定の限界が生ずることになる。媒質 1 をガラス、媒質 2 を水にすると、測定可能な波数領域は  $1.6 \times 10^6 \sim 3.3 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  である。

ところで今回の観測では界面近傍を漂う粒子を扱う。この場合、壁に平行な方向及び垂直な方向に対して運動が異方的になる、すなわち拡散定数が異方性を持つことが予想される。この場合でもそれぞれの運動の間に結合がなければ、相関関数はそれぞれの運動を反映する相関関数の積で表されるため、適切な処理によってそれらを分離することが可能となる。

### 3. 測 定 装 置

実際に作製したエバネセント光散乱装置について紹介しよう。システムのブロック図を図 3 に示す。光源は 400 mW、波長 532 nm の連続発振 YAG レーザーで、出力時において直線偏光である。試料は直角プリズムの上面に展開している。用いたプリズムはガラス製 (BK7) で、屈折率は 1.52 であり、純水 (屈折率 1.33) との界面においては臨界角は  $62.5^\circ$  となる。試料を展開したプリズム上面に全反射を起こす角度で光を下側から入射すると液体試料側にエバネセント波が生じ、界面に沿って伝搬する。実際の測定での入射角は  $78^\circ$  で、これは邪魔な迷光を消し去る特別な角度である<sup>1)</sup>。この時のエバネセント波の波長は 360 nm であり、また侵入長は 140 nm である。つまり界面

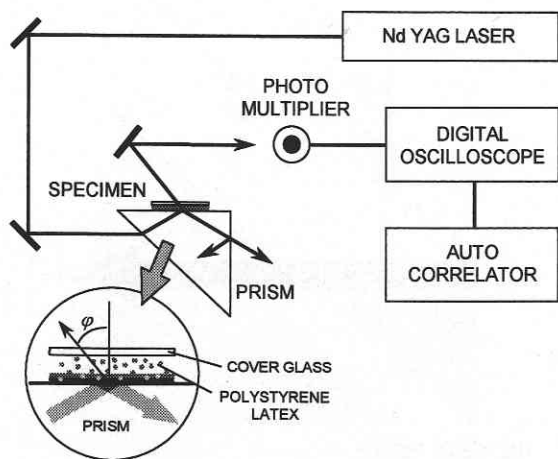


Fig. 3 ブロック図。

からわずか 100 nm 程度以下の距離にある粒子のみが観察されることになる。

試料として用いたのはポリスチレンのラテックスである。これは粒径のそろったポリスチレン球が水に分散したもので、粒径が精度よく決められている。直径は  $0.1 \mu\text{m} \sim 11.9 \mu\text{m}$  の幾種類かのもを用意した。この試料をプリズム上面に厚さ 0.5 mm で展開し、カバーガラスでふたをする。散乱光の検出器は光電子増倍管で、これで受信された信号は電流アンプで約 40 dB 増幅された後、デジタルオシロスコープに送られる。得られた散乱光強度揺らぎの自己相関関数はコンピュータによって計算した。

### 4. 壁近傍の粒子運動の観察

#### 4.1 曲がる相関関数

図 4 に直径  $2a=0.097[\mu\text{m}]$ 、および  $2a=2.97[\mu\text{m}]$  の試料について得られた散乱光の強度揺らぎの自己相関関数を示す。通常の拡散運動に対しては相関関数は時間に対し指数関数的に減衰する。実際 (b) についてはそのようにふるまっていることがわかるが、(a) については相関関数は片対数表示で直線にはならない。前に述べたとおり、界面に沿った運動と垂直な運動とがそれぞれ拡散運動であり、かつ両者の間に相関がない場合、相関関数は 2 つの指数減衰の積となる。この場合も相関関数は時間に対し指数減衰するので、その対数プロットは直線になるはずである。であ

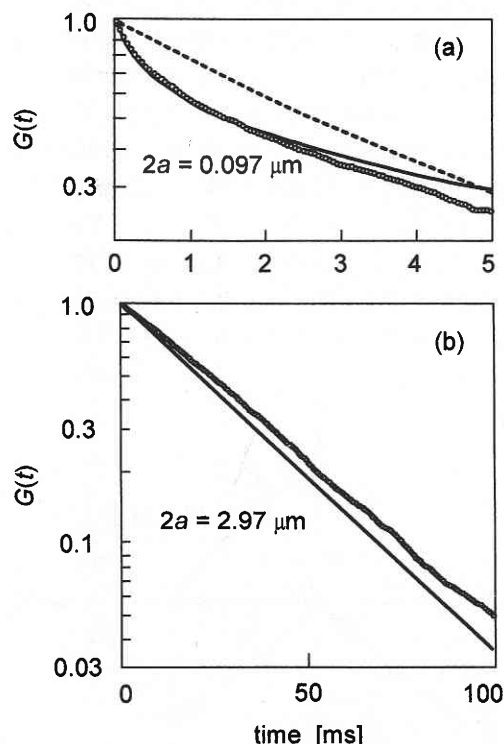


Fig. 4 散乱光強度揺らぎの自己相関関数。

るとすれば相関関数が指数減衰からずれる原因として何か他に要因があることになる。その理由を考えてみよう。

エバネセント光は界面から $\xi$ 程度の距離に局在しているため、この領域に出入りする粒子の運動によって散乱光強度が変化する。これは装置に固有な、いわば装置関数である。この効果を直接的に扱うのは大変難しいが（コンピュータで数値計算する、などということはやらない）、ちょっとした発想の転換で、解析的に扱うことができるようになる。バルク試料などの通常の光散乱実験においては、レーザー光の直径は充分大きく散乱領域は無限度大であると考えてよい。このことが散乱波数 $K$ が唯一に決まり、かつ実数であることの裏付けになっているわけである。しかしながらエバネセント光散乱の場合、粒子と光との相互作用領域が侵入長さによって制限されている。この効果は $z$ 方向の散乱波数が複素数 $k_z^* = k_z + i/\xi$ である、ということにして表現できる。さらにこのことを波数空間で考えよう。エバネセント電場をフーリエ変換すると、そのフーリエ成分 $S(k)$ は以下のように表される。

$$S(k) \propto 1 / [(k - k_z)^2 + 1/\xi^2]$$

このスペクトルは $k_z$ を中心にして幅 $1/\xi$ をもつローレンツ分布である。散乱光強度の自己相関関数は、ブラウン粒子の時間的なふるまいの情報を与え、自由空間においては相関関数は $\exp(-\Gamma t)$ で表される単一減衰を示す。 $\Gamma$ は減衰定数と呼ばれるもので、ホモダイン検出においては波数 $k$ と拡散定数 $D$ によって $\Gamma = 2DK^2$ で与えられる量である。これに対し固液界面近傍におけるブラウン運動では、先程の波数の分布を考慮して自己相関関数は単一減衰の重ね合わせによる重み関数になり、以下のように表される。

$$g_2(t, D_x, D_z) \propto \exp(-2D_x k_x^2 t) [S(k) \exp(-2D_z k_z^2 t) dk]$$

ここで壁に沿った方向と垂直な方向に対する拡散は異方的であると仮定し、それぞれの拡散定数を $D_x$ ,  $D_z$ とおいた。こうすると自己相関関数はもはや単一減衰ではなくなり、減衰時間に分布を持つようになる。図4中の実線は、この式によって計算されたものであり、実際に測定された相関関数の様子をよく再現している。

#### 4.2 エバネセント光散乱スペクトロスコピー

散乱角を変えることによって $K$ を掃引し、減衰定数の散乱波数依存性を調べた結果を図5に示す。これは粒径が $0.813[\mu\text{m}]$ と $0.097[\mu\text{m}]$ のポリスチレン球における減衰定数 $\Gamma$ の散乱波数依存性である。比較のためバルク中の粒子の拡散の観察も通常の動的散光法により行っている。

図5中における●と■がレイリー散乱における自由空間であるバルク中でのブラウン運動の測定結果で、点線はアインシュタイン-ストークスの関係式により導出される理論値である。このように実験値は理論とよく一致しており、測定系が精度よく働いていることが確認できる。

○と□はエバネセント光散乱による界面近傍の結果であ

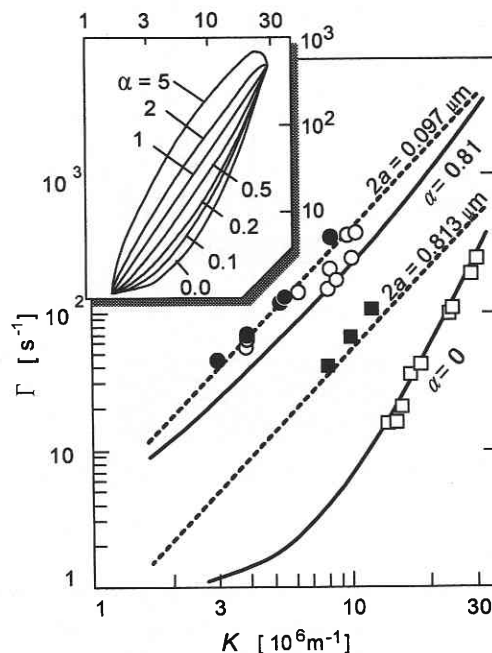


Fig. 5 減衰定数 $\Gamma$ の波数依存性。

る。ここで散乱波数としているのは散乱波数ベクトルの大きさであり、その $x$ 成分 $k_x$ ,  $z$ 成分 $k_z$ より $K = (k_x^2 + k_z^2)^{1/2}$ で与えられる。実験結果の大きな特徴としては、 $\Gamma$ の値がバルクより小さくなることが挙げられる。これは壁の影響を受けて、運動が抑制されるためと考えられる。また、特に $0.813[\mu\text{m}]$ の結果に顕著に表れているが、分散が曲がっていることがわかる。一般に自由空間においては $\Gamma$ と $K$ は拡散定数を $D$ と置くと $\Gamma = 2DK^2$ と表される。つまり両対数のこのグラフでは傾き2の直線になる。これが曲がるといことは、拡散運動が抑制されることとは別の効果が現れていると考えなければならない。この結果をどう解釈するかが次節のテーマである。

#### 5. 界面近傍における微小粒子の拡散

ブラウン運動は液体中において熱的エネルギーによって引き起こされる粒子のランダムウォークである。相互作用しない個々の粒子の運動を全体的に見ると（つまり統計的に見ると）拡散的なふるまいになり、その拡散の特徴的時間はミクロな分子の熱運動とマクロな輸送系数との比で決定される。このため粒子の拡散定数を測定すると、粒子をとりまく液体試料の局所的な力学物性に関する情報を得ることができる。

ところで固体界面近傍では、粒子と界面との間の流体的相互作用による影響で見かけの粘性が増大し、かつ $x$ 方向と $z$ 方向の運動が同じではない、つまり異方的となることが予想される。具体的にいうと、例えば粒子が壁に対し垂

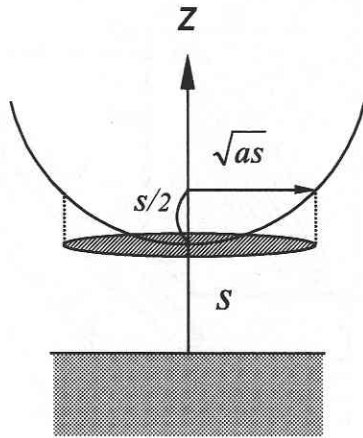


Fig. 6 界面近傍における球の運動に対する見かけの粘性の近似計算.

直に近づく場合、粒子と壁との間の流体を外側に排除しながら運動しなければならないために、粒子に加わる力と粒子速度の比で表される見かけの粘性率は増大する。こういう「壁があるときに見かけ上どのような粘性が働くか」という問題は、過去の数値流体計算家の格好の研究テーマであったらしく、きわめて精度の高い研究がなされている<sup>2)</sup>。とはいえ物理的には固体壁の近くで粒子が壁からどのような力を受けるかを直感的に理解する方が重要である。物理屋の大雑把な考え方を以下に簡単に紹介する。

#### 1) 球が無限大の平面壁に垂直に運動する場合

壁に近づきつつその間の距離が  $s$  に達した球を図6のように円板で近似する。その半径は、図のように高さ  $(3/2)s$  の程度になる位置の半径と等しいとする。つまり

$$r = \sqrt{as - s^2/4} \approx \sqrt{ah}$$

である。球の接近に伴ない隙間の流体は排除される。壁、及び円板の表面で流体のすべりがないとすると、流速  $v_r$  は中心からの距離  $r$  の関数、 $\dot{s} = ds/dt$  として

$$v_r = 6rs\dot{s}(s-z)/h^3$$

と計算できる。このとき圧力はストークス方程式から  $\text{grad}P = \eta\Delta v$  で与えられる。円板の端で圧力が開放され0になるという境界条件から、

$$P = 6\eta\dot{s}(ah-r^2)/s^3$$

となる。この圧力を面全体に積分することにより球にかかる抗力は  $F = 3\pi\eta a^3 \dot{s}$  と計算でき、これにより見かけの粘性  $\eta_z$  は

$$\eta_z = (a/s)\eta$$

と求められる。これにより見かけの粘性は壁と球との距離が0に近づくにつれて無限大に発散することがわかる。また粘性の増加は  $(a/s)$  の1次に比例する。

#### 2) 球が無限大の平面壁にそって移動する場合

また界面に平行に運動する場合も、壁と粒子との間に生

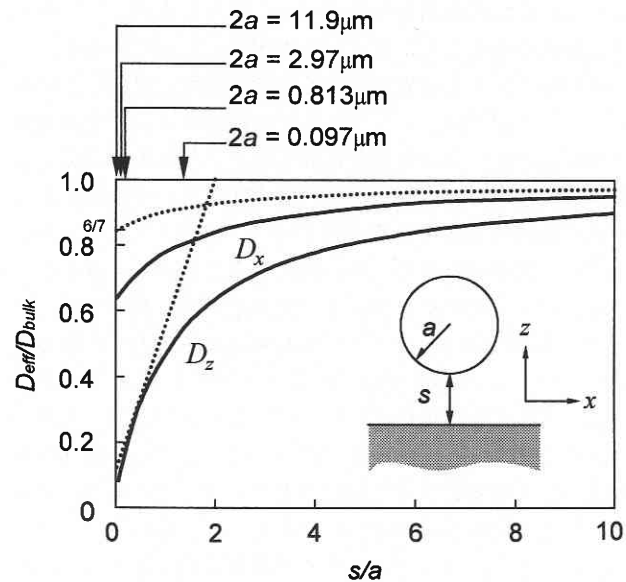


Fig.7 界面近傍における異方的拡散係数.

ずる速度勾配はバルク中のそれよりも大きくなるため、みかけの粘性率は増加するものと考えられる。これを同様のモデルを用いて近似的に求めてみる。

先程と同様に、界面近傍の球の底部を円板で近似する。界面と底部の間隔は  $s$ 、底部の半径は  $(s/a)$  の1次まで展開して

$$r = \sqrt{as}(1 - s/8a)$$

である。球が水平方向に速度  $V$  で運動しているとき、底部と壁との間に生じるずり変形速度は  $V/s$  であり、このとき底部には  $\eta V/s$  の応力が加わる。球に対する抗力は

$$\pi r^2(\eta V/s) = \pi\eta V(a-s/2)$$

となる。よって球に加わる見かけの粘性は、自由空間における球の等速運動に対する抗力  $6\pi\eta a v$  を考慮して

$$\eta_x = (7/6 - s/12)\eta$$

となる。この結果より、 $s \rightarrow 0$  の極限でも水平運動に対する見かけの粘性は発散することではなく、漸近的に定常値に近づくことになる。実は流体力学に基づいた精密な計算により出てくる結果も、定性的には今導いた近似解法による結果、すなわち垂直方向の拡散係数は0となり、水平方向ではちょっとだけ小さくなる、という結果を与える。大雑把な考えというのもほどほどには役に立つ、ということである。

ところで実際の実験の解析には、せっかくだから専門家がちゃんと計算して導出した結果を使わせてもらう事にする。これを用いて、壁の近傍で予測される粒子の拡散係数を図7に示す。ここで  $D_{bulk}$  は自由空間での拡散定数を表す。横軸は  $s/a$ 、縦軸は  $D_{bulk}$  に対する  $D_x$ 、 $D_z$  それぞれの比を示している。図中、破線は球を円板と近似して導出した拡散係数のふるまいを示す。エバネセント波は侵入長さが

非常に小さいため、光散乱に寄与する粒子の存在領域を界面近傍に限定してしまう。粒子の直径がこのξより小さい場合には、 $s/a$ の値が0から1以上の値の間に広く分散することになる。その場合ブラウン運動は図7からわかるように $0 < s/a < 1$ の範囲においては界面の効果を受けて、バルク中とは大きく異なった値を示す。これは特に界面に垂直な方向の拡散において特に顕著である。

ここでエバネセント光散乱法で観察されるブラウン運動が、粒径とエバネセント侵入長との関係によりどのように変化するかを考えてみよう。

a) 粒径がエバネセント侵入長さよりも小さい場合 ( $2a < \xi$ )

この場合、光散乱測定によって観察されるブラウン運動では拡散定数が粒子と隙間の距離に依存性を持ち、かつ $x$ 方向、 $z$ 方向でそれぞれ異なった拡散定数を持つことになる。このとき厳密に相関関数を計算し解析するのはべらぼうに困難である。しかしごく初期のふるまいにおいては自己相関関数は拡散定数の分布の積分値を用いて得られるとする近似を用いることによって、その予測が可能になる。またこの場合、前出の相関関数は以下のように書きなおされる。

$$G(t) \propto \int g_2\{t, D_x(s), D_z(s)\} \exp\left(-\frac{s}{\xi}\right) N(s) ds$$

ここで $N(s)$ は粒子数密度の距離分布である。例えば重力の効果が大きく、界面付近に粒子がたまっている場合などには考慮する必要がある。この式は少なくとも初期状態においては相関関数のふるまいを正しく表現できる。

b) 粒径がエバネセント侵入長さよりも大きい場合 ( $2a > \xi$ )

この条件の場合、自分の直径よりも界面との距離がずっと小さい粒子のみが光散乱に寄与している。このときブラウン運動の抑制効果は実に顕著であり、垂直・水平両方向についての拡散定数が小さくなる。図7に示されるように垂直方向に関しては $s/a=0.1$ のとき拡散定数の値はバルク中の値の1/10以下になる。つまりこの条件の下では垂直方向の運動は凍結してしまっていると考えてしまってもよいので無視することにする。

一方水平方向においては、 $s/a$ が0になってもバルク中の値の16/25が最小値であるということが流体力学的に示されている。つまりこの $2a > \xi$ の場合においては、 $x$ 方向の運動のみが散乱光強度の時間的揺らぎを引き起こしているわけである。ここでは $z$ 方向の波数の複素数のことはまったく考慮に入れる必要はなく、自己相関関数は

$$G(t) = \exp(-2D_x k_x^2 t) \text{ という単一減衰になる。}$$

ここで拡散定数の異方性を簡単に表すために次のパラメーターを導入する。

$$\begin{cases} \sigma = D_x / D_{bulk} \\ \alpha = D_z / D_x \end{cases}$$

$\sigma$ はバルク中に比べ $x$ 方向の拡散が抑制される効果を表し、これ以降は抑制因子と呼ぶ。抑制がないとき $\sigma=1$ であり、一般に壁近傍で期待されるようにブラウン運動が抑制されるとき $\sigma < 1$ となる。 $\alpha$ は $z$ 方向の拡散と $x$ 方向の拡散が異なることを表し、異方性因子と呼ぶ。両者の間に差異がないとき $\alpha=1$ である。前の議論により一般に $z$ 方向の拡散の方が $x$ 方向に比べ遅くなることが期待され、このとき $\alpha < 1$ となる。 $x$ 方向及び $z$ 方向の拡散運動が同時に観察される場合、自己相関関数の減衰定数 $\Gamma$ は $\Gamma = D_x k_x^2 + D_z k_z^2$ で与えられる。

この式より、ブラウン運動の抑制効果ならびに異方性が $\Gamma-k$ の分散関係に与える影響を考えてみる。図5の上にした分散がそれである。これを簡単に説明しよう。エバネセント光散乱では散乱角 $\varphi$ を掃引することにより、散乱波数 $K$ の大きさのみならず、その $x$ 方向、 $y$ 方向の比率も変えることができる。 $\varphi = \pm\pi/2$ では波数ベクトルは完全に横向きであり、これは面方向の運動のみが観察されることを意味する。これに対し中間領域 $-\pi/2 < \varphi < \pi/2$ では、ある程度面に垂直な方向の運動が混ざって観察される。

抑制の効果、すなわち $\sigma$ が1より小さくなることの影響は、単に拡散定数が小さくなることに対応し、このため両対数で表された $\log \Gamma - \log k$ 直線は下側に平行移動する。これに対し異方性の効果は、 $z$ 軸方向の運動が大きく寄与する $\varphi=0$ の付近で遅い $z$ 方向拡散の影響を大きく受けて、 $\log \Gamma - \log k$ が下側に凸になることで現れる。前節で述べたとおり、粒子と壁の隙間 $s$ 、粒子半径 $a$ の比 $s/a$ が2以下になって壁に近づくと、 $\sigma$ は0.64に、 $\alpha$ は0に漸近する。したがって、 $s/a=1$ 前後でこれらの因子がどのように変化するかを調べれば、界面近傍において我々が予想したブラウン運動のふるまいを検証することができる。一方、実験的には人為的に粒子と壁との隙間を制御し、あるいは選択することは不可能である。そこで粒子の直径を変えることによって $s/a$ を変化させる。エバネセント侵入長が固定されている場合、散乱領域に存在する粒子は平均として侵入長さの程度壁から離れていること考えることにする。図7中の矢印は、 $s=\xi$ として今回用いた試料がどの $s/a$ に位置するかを示している。

ここで再び実験結果に注目していただきたい。直径0.097 mmという粒子は、壁との距離が自分の大きさ程度離れている粒子である。壁に沿った方向にも、また壁に垂直な方向にもそこそこ運動できる。このため拡散に顕著な異方性は現れず、その減衰係数 $\Gamma$ は波数 $K$ の2乗にほぼ比例したものとなる。しかしある程度は壁に近いために、バルク中に比べればその拡散は少しだけ遅い。一方、直径0.813 mmの粒子は、壁との隙間が自分の大きさの1/10程しかない。こうなると壁に近づいたり遠ざかったりという運動は極めてゆっくりとしたものになる。横方向は依然と

してするする動けるので、拡散の異方性が顕著になる。このため分散 ( $K$ - $\Gamma$  曲線) は下側に大きく凸に曲がる。詳しい解析をすれば、それぞれの方向に対する拡散係数を求めることができる。その結果は理論とよい一致を見せ、「壁の近くではブラウン運動が抑制される」という結論を得る。これが本解説の最初の質問に対する答えである。

## 6. お わ り に

エバネセント光散乱法は、壁の近くのブラウン運動を観察するためだけに作られたわけでは、もちろんない。壁の影響で整列させられている液晶分子の配向ゆらぎや濡れ層

の構造、壁に吸着した高分子の運動（海底にはえた昆布の集団的な揺れ、みたいなもの）など、興味深いが薄すぎて見えにくいものは沢山ある。これについては今後の課題としたい。

(2000 年 9 月 19 日受理)

## 参 考 文 献

- 1) M. Hosoda, K. Sakai, and K. Takagi, Phys. Rev. E **58**, 6275 (1998).
- 2) Howard Brenner, Chem. Eng. Sci. **16**, 242 (1961).