生產研究 535

52 卷 11 号 (2000.11)

# コヒーレント後方光散乱

一 光を利用して微粒子分散系の内部構造を探る —
 Coherent Backscattering of Light
 – Investigation of Inner Structure of Suspension with Laser –

美 谷 周二朗<sup>\*</sup>·酒 井 啓 司<sup>\*\*</sup> Shujiro MITANI and Keiji SAKAI

# 1. はじめに

我々のまわりには、直径1µm 程度の大きさを持つ微粒 子が気体、液体あるいは固体中にランダムに分散している ものが数多く存在している。たとえば、ペンキのスプレー (気体中に液体粒子)や冷凍庫で作った白く濁った氷(固 体中に気体粒子),あるいはドレッシング(液体中に液体 粒子) などといったものである.これら"微粒子分散系" あるいは"懸濁粒子系"と呼ばれるものは工業的には非常 によく利用されているため、その物理的な性質(分散密度, 分散粒子の大きさや形状、マクロな粘性や分散の安定性な ど)を調べることは非常に重要である.近年ではレーザー の出現により、微粒子分散系の内部構造を調べる手法とし て光が使われることが多いが、この系は光に対して不規則 な振る舞いをする(そのため「光学的不均一系」と呼ばれ ることもある)ことから、その解析は一般に複雑である. 低濃度の系に対しては、顕微鏡観察や光散乱法などいくつ かの測定方法が確立されている.たとえば、光散乱法では 単一散乱光の角度分布を測定し粒子の形状や大きさを調べ るもの、あるいは白色光の散乱スペクトルを解析すること で粒径分布を測定するものなどがある.一方,実際に利用 されることの多い高濃度系に対しては、解析の複雑さゆえ にこれといった測定方法がないのが現状である. 光散乱で 言えば、多重散乱光が支配的となり散乱光角度分布のない、 いわゆる散漫散乱となってしまう. これでは粒子個々の情 報が隠れてしまい、微粒子分散系の内部構造解析などとて もできないということになる、こうしたことから、高濃度 分散系に対しては調べたい試料を希釈して低濃度観察する ということが広く行われているのだが、 希釈自体によって 試料の性質が変化するなどの問題点も指摘されている. そ うしたなか、近年になって注目されているものが光多重散 乱現象のひとつである「コヒーレント後方散乱現象」であ

\*東京大学生産技術研究所 \*\*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 る.これは,分散粒子による多重散乱光のうち光の入射方 向に戻ってくるものだけが強く現れる現象で,指標として 「輸送平均自由行程」という量が用いられる.この輸送平 均自由行程は分散系の内部構造に依存して決まる量である ことから,コヒーレント後方散乱現象が分散系の内部構造 観察に利用できるというわけである.

本稿では, 微粒子による光散乱についてまとめるととも に, コヒーレント後方散乱現象の最近の研究成果とこの現 象の微粒子分散系の内部構造解析法としての可能性につい て述べる.

### 2. 単一微粒子による光散乱

サブミクロンからミクロン程度の直径を持つ粒子に光が あたったときの光の伝播(散乱)に関しての研究は,1902 年に行われた Richter の金コロイド中の光行路観察に始ま るとされている.その後 Tyndall, Rayleigh, Mie, Debye, Gans などの理論的あるいは実験的な研究によって発展し てきた.特に Mie による散乱理論はその後の研究の基礎 となっており,近年の微粒子光散乱研究の発展は彼の理論 によるところが大きい.

1個の粒子によって生じる光散乱については詳細な理論 が構築されている.低濃度の懸濁系の光散乱測定ではそれ らがそのまま利用できる.まず,波長のおよそ1/10以下 の大きさを持つ球状粒子に対しては Rayleighの理論が有 名である.彼は、入射光の電場が微粒子に作用して双極子 モーメントを誘起すると考え散乱光強度を求めた.波長 $\lambda$ で単位強度の光が半径aの粒子に入射したときの散乱角  $\theta$ ,距離Rにおける散乱光強度 $I_{\theta}$ は

で与えられる(mは粒子の屈折率). これがいわゆる 「Rayleighの4乗則」と呼ばれるもので,空が青い理由も この理論で説明される.比較的簡単な表式により散乱光強 度を記述できるので便利ではあるが,彼の理論は粒径が小 さい場合での近似理論であり,コロイド系等のある程度大 きい粒子に対しては適用できないという欠点がある.

一方, 散乱粒子の大きさによらない理論が Mie 散乱理 論である<sup>1)</sup>.彼は Maxwell 方程式を粒子に適応し、粒子表 面における電場,磁場およびエネルギーに関する連続条件 のもとで解き散乱光の角度分布を与える式を導き出した. この理論は粒子の形状に関しても形状因子として含めるこ とが可能で、広範囲な散乱現象に対して適用可能である. ただし、Bessel 関数とLegendre 関数の積の形であらわされ る理論式は非常に複雑で、それだけで1冊教科書が書けて しまうほどなのでここでは省略する、実際には Mieの理 論で散乱強度を得るには数値計算に頼らざるを得ない.か つては数表などが作成されそれを利用して計算していたよ うであるが、現在ではコンピュータにより手軽に結果を得 ることができるようになっている. 実際に Mieの理論に 従って計算した例を図1に示す.図1a)は粒径が十分に 小さい場合であり, Rayleigh 散乱でも同様のパターンが得 られる.

図1から分かるように、粒子が小さいときには散乱光は あまり角度依存性を示さないのに対して、粒子が大きくな ると前方に散乱される割合が極端に多くなってくる.この 特徴は後に説明する「コヒーレント後方散乱現象」で重要 になってくる.また、このように散乱光強度の角度分布が 粒子の大きさに依存していることから、散乱光の角度分布 を測ることでダイレクトに散乱粒子の大きさを知ることが できる.これが低濃度の懸濁粒子系での光散乱測定の基礎 的な考え方である.

散乱光の角度分布 $I_{\theta}$ とともに良く用いられる量として 散乱断面積 $\sigma$ がある.これは $I_{\theta}$ を全立体角について積分



図1 散乱光強度の角度分布の例.角度0は入射光の進行方向.
 a)粒子径λ/50 b)粒子径2λ

したものとして与えられ, Rayleigh 散乱, Mie 散乱の区別 なく次の式で表される.

$$\sigma = 2 \int_0^{\pi/2} I_{\theta} 2\pi R^2 \sin \theta d\theta \quad \cdots \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (2)$$

この関係から $I_{\theta}$ を微分散乱断面積, $\sigma$ を全散乱断面積と呼ぶ場合もある。散乱断面積を用いて懸濁粒子系の透過光量 測定から粒子の分散密度や粒子径を求めることや,散乱断 面積の波長特性から粒子径を測ることなどが可能となる。

分散系が低濃度であれば、観測される光は単一散乱光 (1粒子によってのみ散乱された光)が支配的であるため、 上記の散乱理論をそのまま測定に用いることができる.と ころが分散系が高濃度になってくると、単一散乱光よりも 多重散乱光(複数の粒子によって散乱された光)が支配的 となる.この多重散乱光は、簡単には単一粒子の散乱光が 平均化されたものと考えられる.そのため一般には角度分 布を持たない散漫散乱光として現れ、粒子の情報が隠され た形となっている.つまり多重散乱光は分散粒子の構造を 知る上では利用しにくいということなのであるが、次に述 べる「コヒーレント後方散乱光」は粒子の情報を含んでい る可能性があることが分かってきた.

#### 3. コヒーレント後方散乱現象とその可能性

一般に光多重散乱現象は、ランダム過程であるが故に解 析が困難であること、観測される散乱光のもつ情報が散乱 過程の平均値となってしまうことなどの理由から、散乱体 の構造解析法としての有用性は低いとされてきた. ところ が、近年「コヒーレント後方散乱現象」が発見されたこと により、物性測定法としての光多重散乱現象が注目を集め るようになった. 我々はこれまで、この現象の基礎的な研 究とともに応用研究もいくつか行ってきたので以下でそれ ぞれについて述べる.

## 3.1 コヒーレント後方散乱現象とは

先にも述べたように、多重散乱光は一般的には角度分布 を持たない(等方的散乱成分). つまり散乱光同士まった くの無相関で観察されるわけである. ところが入射光とし てレーザーを用いた場合,ある特定の条件を満たした散乱 光同士が干渉を起こすことがある(コヒーレント成分). 光の速度に比べて粒子のブラウン運動の速さは充分に遅い ので、ある1つの多重散乱光が入射してから出ていくまで のあいだ各粒子は止まっているものと考えてよい. すると、 その光路とまったく同じ道筋を反対向きに進む光路が存在 できるはずである(図2右). これら2本の光路は伝搬距 離が等しいので観測面へは同位相で到着し、干渉によって 強め合うことになる. この"強め合い"がコヒーレント後 方散乱現象である. この現象の特徴をまとめると、

1. 散乱粒子径が光の波長程度のときにもっとも強く起こる.

52巻11号(2000.11)

2. 分散系の濃度は濃いほうが現象は顕著であるが、マ クロな粘性が高いと見えにくい.

3. 光吸収の小さい白色懸濁系で顕著に表れる. などになる.

散乱強度に関してもう少し詳しく考えよう.入射光は振幅Aの平面波とする.任意な2本の多重散乱光路の光路長をそれぞれ $L_i$ , $L_j$ とすると、入射光の進行方向から角度 $\theta$ の位置での散乱光の複素振幅 $\psi_i$ , $\psi_i$ は

$$\psi_i \propto A \exp\left(-ikL_i\right)$$
 $\psi_j \propto A \exp\left(-ikL_j\right) \exp\left(-ikD \sin\left(\pi - \theta\right)\right) \cdots \cdots \cdots \cdots (3)$ 

とあらわされる (*k* は光の波数). この2光線が足しあわ された強度は

$$I = \left| \psi_i + \psi_j \right|^2 \propto 2A^2 \left[ 1 + \cos\left\{ k \left( L_j - L_i + D \sin\left(\pi - \theta\right) \right) \right\} \right] \cdot (4)$$

となる.実際には分散系内でこうした光線の足し合わせが ランダムに行われる,つまり $L_i \ge L_j$ の組み合わせが無数 にあるので観測される散乱光強度は(4)式をi, jに関して平 均をとり

という角度依存性の無い形として表され,等方的散乱成分 を形成する.

ところが、たまたま散乱光路が同じとき、すなわち $L_i = L_i = L$ の場合には(4)式は

となる. こちらも分散系内では様々な*L*(もしくは*D*)が 考えられるので観測される強度は(6)式の平均となる.

この場合、(5)式とは異なり角度依存性が残ることになる.



図2 等方的散乱成分(左)とコヒーレント成分(右)

これがコヒーレント成分である.例えば, θ = π すなわち 入射光が戻ってくる方向(逆反射方向)で観測される散乱 光強度は

 $\overline{I}' \propto 4A^2$  .....(8)

となり,等方散乱成分の2倍となる.最終的に,観測され るものは等方的散乱成分とコヒーレント成分の和となるの で図3のような"ピーク"を持つ強度分布となる.これを 「コヒーレント後方散乱ピーク」と呼んでいる.

(7)式では**D**の分散系内の平均を使っているが,Lと**D**の 差は非常に小さいのでLの平均値である「輸送平均自由行 程*l*\*」を用いることがしばしばある.輸送平均自由行程の 名前は,多重散乱過程を光が拡散していく過程としてとら えるという拡散理論を使ってこの現象の研究が進んできた ところから来ている.拡散理論での輸送平均自由行程は

 $l^* = \frac{n}{\rho\sigma} \qquad (9)$ 

として定義される.ここで、nは平均散乱回数、 $\rho$ は散乱 粒子の数密度、 $\sigma$ は前章で出てきた1粒子あたりの散乱断 面積である.この関係から、輸送平均自由行程は散乱粒子 の構造にダイレクトに関係している量であるといえる.

ところで,輸送平均自由行程とコヒーレント後方散乱ピ ークの関係であるが,これは単純に次のような関係となっ ている.

さらには, Akkermans らが導き出したコヒーレント後方散 乱ピーク形状を説明する式<sup>2)</sup>

$$I_{\theta} = 1 + \frac{2z_{0}}{l^{*}} + \frac{1}{\left(1 + l^{*}k|\theta|\right)^{2}} \left\{ 1 + \frac{1 - \exp\left(-2z_{0}k|\theta|\right)}{l^{*}k|\theta|} \right\} \cdot (11)$$

を使って実際のピークに Fitting することで I\* の値を決定 することも可能である.これらの関係を使いコヒーレント



23

後方散乱ピークから輸送平均自由行程を求めることで,(9) 式からその散乱体の物性が分かるはずである.つまり,こ の現象が懸濁系の構造解析に有効であるといえるのである が,(9)式に不確定要素があるために現在のところ物性測定 法としてのいわゆる「コヒーレント後方散乱法」は確立さ れてはいない.

# 3.2 輸送平均自由行程と粒子径との関係

コヒーレント後方散乱現象を物性測定に用いるのに不完 全な理由は、(9)式中の平均散乱回数*n*が理論的に予測でき ないところにあった.そこで我々は、散乱粒子の物性のみ から*n*を決定し理論的に輸送平均自由行程を決定する方法 を考案した<sup>3)</sup>.

輸送平均自由行程を与える平均散乱回数nは"散乱光が 角度依存性を示さなくなるまでに要する散乱回数"として 与えられる.たとえば粒子が十分に小さい場合には、2章 で述べたように散乱光はほぼ等方的な分布を示すので、 n=1としてよい.この場合には輸送平均自由行程は

 $l^* = l = \frac{1}{\rho\sigma} \qquad (12)$ 

となる. lは平均散乱自由行程と呼ばれる量で,ある1つの粒子で散乱された光が次に散乱されるまでに進む距離である. 一方,粒子がある程度大きくなると散乱光は角度依存性を示すようになるので,その角度依存性を消すために数回の散乱を重ねる必要が生じる. これを我々は"散乱パターンの空間的畳み込み"と呼んでいる. 具体的には,まず Mie 散乱理論によって1回の散乱光角度分布(散乱パターン) $S_1(\theta)$ を求める. 1回目の散乱光は半径lの球面上に $S_1(\theta)$ で分布していると考えられる. 次の散乱はこの球面上の各点を起点として生じるので,光は半径2lの球面上に

で分布することになる. ここで, δは



図4  $S_i(\theta)$ の計算例 ( $D/\lambda = 0.376$ )

生産研究

を満たす角である.  $S_2(\theta)$ は $S_1(\theta)$ を全立体角について畳 み込んだ形になっている. 以降散乱が進むたびにこの操作 を繰り返し, *i*回目の散乱では半径*il*の球面上に

で分布する. $S_i(\theta)$ の計算例を図4に示す.この図から分かるように,散乱が進むにしたがって散乱光の角度依存性はなくなってゆく.完全に角度依存を示さなくなる最初の散乱回数が,輸送平均自由行程を与える平均散乱回数nとなるという仕組みである.図4ではn=7となる.

この手順によってnを決定し純粋に理論から求めた輸送 平均自由行程 $l^*_{h}$ を,散乱粒子径に対してグラフにしたも のが図5である.点は実際にポリスチレンラテックスを用 いて実験を行い,(11)式により求めた輸送平均自由行程 $l^*_{ex}$ である.実験と理論とで $l^*$ の値そのものは異なっている ものの,粒子径に対する相関は同じ傾向を示している.実 は,我々が考案した $l^*$ の求め方と(11)式から得られる $l^*$ と ではそもそものアプローチの方法が異なるために,値とし ては別のものが出てきてしまうのは仕方の無いことであ る.重要なのは散乱粒子径に対する相関関係が一致すると いう点である.つまり,基準となる1つの粒子径について 理論値 $l^*_{h}$ と実験値 $l^*_{ex}$ を求め

なる補正定数*C*を決定すれば、未知の散乱体の粒子径を コヒーレント後方散乱ピーク測定から見積もることが可能 となるわけである.

## 3.3 散乱体の体積分率との関係

コヒーレント後方散乱現象の特徴として、分散系の濃度 が高いほうがピークは顕著に見えると述べた.だが、高濃 度になると無視できなくなるのが散乱粒子自身の大きさ (あるいは体積)である.そこで我々は平均散乱自由行程 に「排除体積効果」を考慮した修正を加えた<sup>4)</sup>.排除体積



効果とは,簡単には"全体量を超えてまで粒子数を増やす ことはできない"ために生じる効果である.

排除体積効果を考えない場合には、分散粒子の数密度は

粒子の個数

52 巻 11 号 (2000.11)

の= 分散系全体の体積

で与えられる.このとき、平均散乱自由行程は(12)式から

$$l = \frac{1}{\sigma\rho} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{1}{\sigma\phi} \qquad (17)$$

となる. ここで, *R*は分散粒子の半径, *φ*は分散粒子の体 積分率で

で与えられる.一方,排除体積効果を含めた場合の数密度 は

となる、すなわち

とあらわされる.これを使って修正された平均散乱自由行 程は

となる.つまり、 $\phi \epsilon \phi / (\phi+1)$ と書き換えるだけで排除体 積効果が含まれるというわけである.排除体積効果を検証 するために行った実験例を図6に示す.粒子の大きさを一 定にし、体積分率を変化させて輸送平均自由行程を測定し た. 点線が排除体積効果を考えない(17)式に対応し、実線が 排除体積効果を考えた(20)式に対応する.(12)式から1と1<sup>\*</sup>は



比例関係にあるので*1と1*の違いがそのまま見えている. 点が実際に測定したもので,実線に近いことが分かる.

この結果から,排除体積効果を考慮すれば分散系が高濃 度の場合でも輸送平均自由行程を正しく見積もることが可 能であることが分かった.

3.4 応用例 ~エマルジョン粒子径と界面張力~

以上のような基礎研究の成果を踏まえて,我々はコヒー レント後方散乱現象を利用した物性実験を行った<sup>4)</sup>.用い たものは"エマルジョン"である.エマルジョンは水中に 油滴(または油中に水滴)が分散している液体分散系で, 多くの場合界面活性剤が添加され安定化している.工業的 には塗料や化粧品など幅広く利用されているものである. 食品の成分表示に「乳化剤」と書かれているものである. 食品の成分表示に「乳化剤」と書かれているものを見たこ とがあるかもしれないが,これが含まれた食品も大体はエ マルジョンあるいはエマルジョンが使われたものである. こういったエマルジョンは一般に分散濃度が高くしかも分 散粒子が液体であるため,顕微鏡観察や光散乱測定法を用 いて分散系の構造観察を行うことは難しい.希釈によって 状態が変化しやすいからである.そこで「コヒーレント後 方散乱法」が有効となってくるのである.

実験に用いたエマルジョンは [ヘプタン・AOT・水] の3成分混合系である.界面活性剤である AOT はイオン 性界面活性剤と呼ばれるもので,共存するイオンの濃度に よって親水性から疎水性へと性質が変化する.この性質の ため, [AOT・水・油] 系の界面張力は添加塩濃度に対し て図7のように極小を持って変化する<sup>5)</sup>.また,エマルジ ョンの生成粒子径 D は水油界面張力の大きさ7 に対して

$$D \propto \frac{\gamma}{G\eta}$$
 .....(21)

なる比例関係を持っているので(Gはずり速度,ηは分散 媒粘性)<sup>6)</sup>,系に加える塩濃度でエマルジョンの粒径を制 御できるということになる.一方,散乱粒子径とコヒーレ ント後方散乱ピークの関係はすでに3.2節で述べた通りで



図7 [ヘプタン・AOT・水] 系の NaCl 濃度に対する水油界面 張力依存性<sup>5)</sup> ある.以上のことから, [ヘプタン・AOT・水] 系の添加 塩濃度による界面張力変化をコヒーレント後方散乱ピーク の変化, すなわち輸送平均自由行程の変化として観察する ことができるはずである.

添加 NaCl の各濃度のエマルジョンに対してコヒーレン ト後方散乱ピークを測定し,輸送平均自由行程を求めた結 果を図8に示す.(a)は水中にヘプタンの粒が分散してい るいわゆる W/Oエマルジョンの状態であるのに対して, (b)ではヘプタン中に水の粒が分散している O/Wエマル ジョンの状態を取っている.分散状態の違いは界面活性剤 の親水・疎水性の変化によるものであり,境界は界面張力 の極小を与える塩濃度と一致する.(a)と(b)とでエマ ルジョン自体がまったく異なるのでそれぞれ別に考える必 要がある.

まず (a) の領域では,分散媒である水の粘性が粒子で あるヘプタンの粘性よりも1.5倍程度大きいためにエマル ジョン粒子が比較的小さい,という点に注意しなければな らない. NaCl濃度を0から約0.1%まで増やしていくと D/λ>1の範囲で粒子は小さくなっていき,それに伴って l\*も短くなっていくはずで,図でもそのようになっている ことが分かる.さらにNaCl濃度が高くなっていくと界面 張力の低下とともに粒子もさらに小さくなりD/λ<1とな る.この大きさになると粒径が小さくなるほど輸送平均自 由行程は長くなるということはすでに述べた通りであり, 実際そのようにl\*が変化していることが見てとれる.

一方 (b) の領域では,分散媒が粘性の低いヘプタンで あるために (a) の領域に比べてエマルジョンの粒径が大 きく,領域全体で $D/\lambda>1$ である.そのため,NaCl濃度の 増加すなわち界面張力の増加によってエマルジョン粒子が 大きくなると,それにつれて輸送平均自由行程も単調に長 くなることが予想される.実際図8ではその通りになって いる.



以上のことから,エマルジョン系の界面張力変化を輸送 平均自由行程の変化として捉えることが可能だということ が明らかとなった.ただし,実際にはエマルジョンは生成 条件の微妙な変化によってその粒子径が簡単に変化してし まうので,得られる輸送平均自由行程の絶対値評価をする ことは困難である.そういった関係で,今回の実験では定 性的に界面張力と輸送平均自由行程の対応関係を考えるに とどまった.工業的に生成されたエマルジョンなどを使え ば粒子径が安定しているので,今回の方法でも定量的な測 定が可能であろう.

#### 4. まとめと今後の課題

以上, 微小粒子による光散乱に関して簡単にまとめてみ た.単一散乱現象については既に各種測定方法で利用され ているとおりその有用性は大きいが,研究対象としてはも はやそれほど大きなものではなくなってきている.それに 対して多重散乱現象はこれからの物であるといえる.特に, コヒーレント後方散乱現象は"ピーク"という形として散 乱体の構造が見えるという点で,最も応用への道が近いも のであろう.

これまでのコヒーレント後方散乱現象の研究はおもに球 状粒子を用いたものであった.そこで現在我々は,粒子が 異方性を持ったときにコヒーレント後方散乱ピークにも異 方性が現れるか,という研究を行っている.単に異方性粒 子が分散しているのではランダムな散乱過程で平均化され て異方性が見えなくなってしまう.そこで,一定の方向に 各粒子が向いている"配向状態"が必要となる.そのよう な状態として我々はエマルジョンに流動場を加えるという 方法を用いている.エマルジョンは前にも述べたように液 体粒子なので容易に変形する.流動場中にエマルジョン粒 子を置けば流れの方向に引き伸ばすことができ,さらには 流れの速さで伸び方を制御できるというわけである.流れ の速さを変化させ,流れの方向とそれに垂直な方向とで輸 送平均自由行程に違いが出るかという実験である.成果が 出たら,またお知らせしたいと考えている.

(2000年9月12日受理)

#### 考文献

- van de Hulst H C: Light Scattering by Small Particles (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957) Chap. 9.
- E. Akkermans, P.E. Wolf and R. Maynard: Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1471.
- S. Mitani, K. Sakai and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 146.
- S. Mitani, K. Sakai and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 1398.
- 5) R. Aveyard, B.P. Binks and J. Mead: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 82 (1986) 1755.
- 6) G. I. Taylor: Proc. R. Soc. A 146 (1934) 501.