

光散乱計測

岩 井 俊 昭

光散乱計測は、レーザー光源のすぐれた特性であるコヒーレンス性、単色性、高指向性、高収束性、高輝度、偏光特性を利用することにより、主に化学、食品、生体、医用診断、粉体、および環境の非接触・非破壊計測技術として確立されている¹⁾。表1に光散乱計測の測定対象と計測可能な情報をまとめた。これまでに開発された光散乱計測法は、光が入射して反射または透過するまでにただ1回だけ散乱を受けること、すなわち単散乱現象を前提としている。したがって、溶液性の対象であるなら十分に希釈をし、またバルク状の対象であるなら十分に薄片化を行うなど、多重散乱成分を抑制し単散乱成分のみを計測するために、多大な工夫と努力が傾注されてきた。一方では、このような希釈や薄片化を行わず原液やバルクのまま、そして生体計測では生きたまの状態で計測を行いたいという根強いニーズがある。このような濃厚な散乱媒質では、入射した光は出射までに多数回の散乱を受けるため、単散乱よりは多重散乱が優勢になる。この場合、多重散乱現象に関する理論的体系の構築とその計測法への展開が必要となる。

本講義では、多重散乱現象を解析するための基礎的な理論体系とその実験的な検証を紹介し、新しい展開が期待される光散乱計測法の基礎を概説する。なお、単散乱現象に基づく計測法に関しては解説やテキストが数多く存在するため、表1に示す参考文献²⁻⁷⁾を参照されたい。

1. 光子拡散理論と境界条件

1.1 光子拡散方程式

濃厚な散乱媒質においては、入射した光波は強く散乱および吸収を受けるため、前方に多重散乱された光を計測す

ることは現実的ではない。したがって、後方多重散乱光の時空間における強度変動を計測することを想定するのが現実的であろう。後方多重散乱光を計測し、媒質の光学的な特性を決定する理論として古くはKubelka-Munk理論^{8,9)}があるが、本講義では省略し、現在多重散乱理論として現象解明の研究で広く用いられている光子の拡散理論について概説する。

図1は、濃厚な散乱媒質における光波の散乱と伝搬の様子を示す。媒質の表面に光が集光入射されるとする。このとき短パルス光や正弦波強度変調されている光のように、入射光は時間的に変動していてもよい。媒質に入射した光は何度かの散乱を繰り返しながら進み、ついには散乱方向がランダム化される距離まで侵入する。この距離を光侵達長 (optical penetration depth) とよぶ。この深さにおいて入射光は等方的に散乱されるようになるため、この位置に拡散光源 $S(\mathbf{r}, t)$ を仮定し、散乱光はこの光源を中心に同心球面状に媒質内を拡散伝搬するものとする。このとき光子密度 (photon energy density) $U(\mathbf{r}, t)$ [Jm^{-3}] の伝搬は、時間に依存する光子の拡散方程式 (photon-diffusion equation) で表される¹⁰⁾。

$$\left(\nabla^2 - \frac{v\mu_a}{D} - \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t}\right)U(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{D}S(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ここで、 v と μ_a はそれぞれ媒質内を伝搬する光の速度と吸収係数 (absorption coefficient) を表す。 D は光子の拡散係数 (diffusion coefficient of photons) を表し、 $D = v/3(\mu_a + \mu'_s)$ で定義される。 μ'_s は異方性媒質に対して等方性を仮定した場合の実効的な散乱係数の意味をもち、等価散乱係数 (reduced scattering coefficient) とよばれ、粒子の散乱係数 μ_s と非等方散乱係数 (anisotropy coefficient) $g = \langle \cos\theta \rangle$ の関数として $\mu'_s = (1-g)\mu_s = (1 - \langle \cos\theta \rangle)$ で定義される。

北海道大学電子科学研究所附属電子計測開発施設 (〒060-0812 札幌市北区北12条西6丁目)
E-mail: iwai@es.hokudai.ac.jp

表1 光散乱計測の測定対象と測定すべき特性⁷⁾.

測定対象	測定すべき特性	測定法
1. 分散系	粒質 (粒径・粒径分布), 粒子表面解析, 分散状態	動的散乱法 ^{2,3)} , 電気泳動法 ²⁾
2. 凝集系	フラクタル次元, 凝集機構	小角散乱法 ²⁾
3. 高分子混合系	相溶性, 相転移, スピノーダル分解	動的散乱法 ^{2,3)} , 偏光散乱法 ³⁾
4. 共重合体濃厚溶液	分子会合構造解析, 塗膜形成過程の解析	小角散乱法 ³⁾ , 反射スペクトル法 ⁴⁾
5. 高分子ミセル	ミセル形成機構と構造解析, 分子集合体解析	小角散乱法 ²⁾
6. ゲル	ゲルモード, 網目の不均一性	動的散乱法 ^{2,3)}
7. 粉体	粒質 (粒径・粒径分布)	遠心沈降光透過法 ⁵⁾ , 回折法 (小角散乱法) ⁵⁾
8. 生体組織	光侵達距離, 等価散乱長 (平均粒径), 吸収長 (吸収率)	直接透過法 ⁶⁾

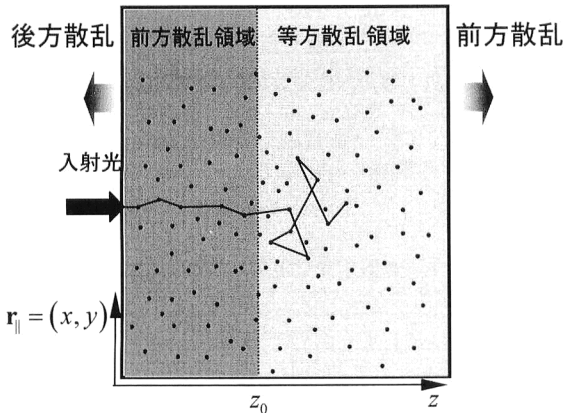


図1 濃厚媒質内の光波の散乱と伝搬.

1.2 境界条件

散乱媒質内に仮定される拡散光源から発する等方的に拡散伝搬する光波は多重散乱で生じるため、媒質内にのみ存在できる。したがって、境界面において媒質の外側から拡散光波が再度流入することはないという条件を満たす必要がある。このような境界条件は、次式で与えられる^{8,11)}。

$$U(\mathbf{r}, t) - C \frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (2)$$

ここで、 C は境界面の屈折率の違いによるフレネル反射係数 R と拡散係数 D からなる定数として、 $C = 2D(1+R)/v(1-R)$ で定義される。

式(1)で与えられる光子の拡散方程式を式(2)の境界条件のもとで解くことは、図2に示すように $z = -C$ の外挿境界面を対称面とする仮想光源 $Q_r(x', y', z_0)$ と鏡像光源 $Q_l(x', y', -z_0 - 2C)$ によって $z = -C$ の境界面上で形成される光子密度がゼロになるディリクレ (Dirichlet) 条件を満たすグリーン関数を求めることに帰着する。光子密度 $U(\mathbf{r}, t)$ を境界面上 ($z=0$) においてフィックの定理に適用すると、境界面における後方散乱光の空間強度分布を決定できる。

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}_{||}, z=0, t) = -D \nabla U(\mathbf{r}, t) \Big|_{z=0} \quad [\text{Wm}^{-2}] \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{||}$ は入射点を中心とする境界面上の動径ベクトル

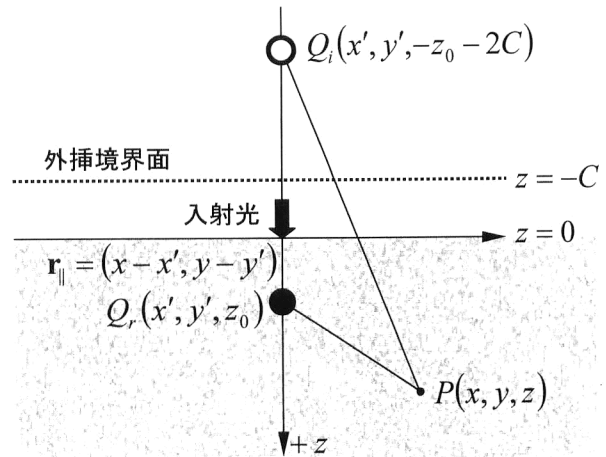


図2 拡散光子が媒質の外から再度流入しないという境界条件のもとでの光子の拡散方程式の鏡像法による解法.

ルを表し、その距離は $r_{||} = \sqrt{x^2 + y^2}$ である。

2. 時間的に定常的な後方散乱場

2.1 拡散反射分光法¹²⁾

まず、図2に示すように、半無限大に広がる散乱媒質と空気との境界面に無偏光レーザービームを点入射する。このとき境界面に形成される後方多重散乱光、すなわち拡散反射光の空間強度分布を解析してみよう。式(1)において時間変動項 $\partial U / \partial t = 0$ とし、点光源 $S(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$ を仮定すると、定常場の光子拡散方程式の基本グリーン関数は次式で与えられる。

$$U_0(\mathbf{r}) = \frac{e^{-\mu_{\text{eff}} r}}{4\pi D r} \quad (4)$$

ここで、 $r = |\mathbf{r}|$ および μ_{eff} は実効的な減衰係数 (effective attenuation coefficient) とよばれ、 $\mu_{\text{eff}} = [3\mu_a(\mu_a + \mu_s')]^{1/2}$ で定義される。 μ_{eff} の逆数は光侵達長を表し、とくに δ で記す。

いま、式(2)の境界条件を満たすような拡散反射光の空間強度分布を求めるために

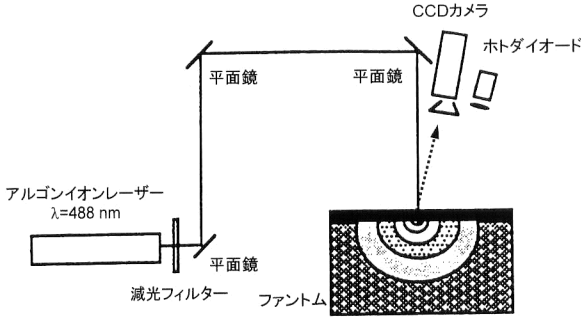


図3 拡散反射分光法の光学系¹⁴⁾.

$$U(r_{\parallel}, z) = \frac{1}{4\pi D} \left(\frac{e^{-\mu_{\text{eff}} r_1}}{r_1} - \frac{e^{-\mu_{\text{eff}} r_2}}{r_2} \right) \quad (5)$$

なるグリーン関数を定義する。ここで、 $r_1 = \sqrt{(z-z_0)^2 + r_{\parallel}^2}$ および $r_2 = \sqrt{(z+z_0+2C)^2 + r_{\parallel}^2}$ を表す。さらに、距離 z_0 は光子が媒質に入射後多重散乱によって散乱方向がランダムになるまでの距離を表し、輸送平均自由行程 ℓ^* と等価であるので、 $z_0 \approx \ell^* = 1/(\mu_a + \mu'_s)$ が成り立つ。媒質境界面における後方散乱場の強度分布は、式(5)を式(3)に代入して次式で与えられる。

$$J_R(r_{\parallel}, z_0) = \frac{1}{4\pi} \left[z_0 \left(\mu_{\text{eff}} + \frac{1}{r_{10}} \right) \frac{e^{-\mu_{\text{eff}} r_{10}}}{r_{10}^2} + (z_0 + 2C) \left(\mu_{\text{eff}} + \frac{1}{r_{20}} \right) \frac{e^{-\mu_{\text{eff}} r_{20}}}{r_{20}^2} \right] \quad (6)$$

ここで、 r_{10} と r_{20} はそれぞれ境界面上の動径距離であり、 $z=0$ に対する r_1 と r_2 である。さらに、全拡散反射光強度は、

$$J_d = \int_0^{\infty} J_R(r_{\parallel}) 2\pi r_{\parallel} dr_{\parallel} = \frac{1}{2} e^{-\mu_{\text{eff}} z_0} (1 + e^{-2\mu_{\text{eff}} C}) \quad (7)$$

で与えられる。

式(6)と式(7)に拡散反射光の実測値をフィッティングし、光学定数を推定するのであるが、次の特徴から単純化を行う。① 実際の拡散反射光の空間強度分布において入射点近傍は入射光による背景光が強いため、実測値から除去する。② 入射点から離れた領域の強度分布は媒質の光学定数を強く反映している。③ 散乱媒質と空気との屈折率の差で生じる境界条件の影響は小さい。このとき、式(6)と式(7)は次式になる¹³⁾。

$$J_R(r_{\parallel}) \approx \frac{e^{-\mu_{\text{eff}} r_{\parallel}}}{r_{\parallel}} \quad \text{および} \quad J_d \approx e^{-\mu_{\text{eff}} \ell^*} \quad (8)$$

図3は、拡散反射光の空間強度分布から散乱媒質の光学定数を測定するための光学系を示す¹⁴⁾。強度分布はCCDカメラで検出され、式(7)の第2項目の境界面上の積分に従って規格化される。また、全拡散強度はフォトダイオードによって同時検出される。検出された拡散反射光の空間強度分布と全強度は、式(8)にフィッティングされ、

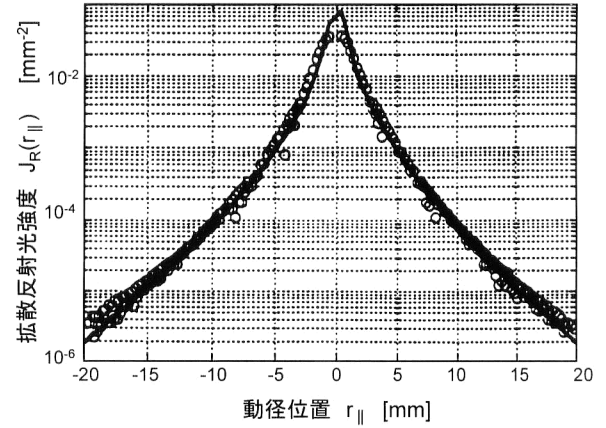


図4 吸収係数と等価散乱係数がそれぞれ $\mu_a = 0.134 \text{ cm}^{-1}$ と $\mu'_s = 10.2 \text{ cm}^{-1}$ のファントムからの拡散反射光の空間強度分布¹⁴⁾。ここで、○と実線は、それぞれ実測値と式(8)へのフィッティングの結果を示す。

表2 ファントムの設定光学定数と拡散反射法による推定光学定数の比較¹⁴⁾。

	ファントム1	ファントム2	ファントム3
μ_a (cm^{-1}) [設定]	0.134	0.263	0.516
μ_a (cm^{-1}) [推定]	0.139	0.271	0.494
相対誤差 [%]	3.7	2.7	-4.3
μ'_s (cm^{-1}) [設定]	10.2	15.0	20.9
μ'_s (cm^{-1}) [推定]	9.65	14.0	18.9
相対誤差 [%]	-5.7	-6.5	-9.5

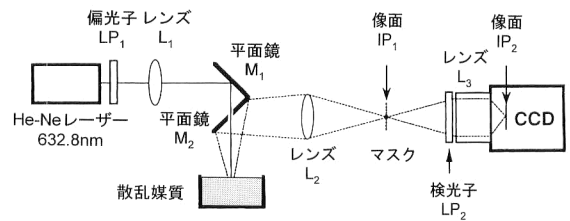


図5 偏光十字像を観測するための光学系¹⁵⁾。

実効的な減衰係数 μ_{eff} と輸送平均自由行程 ℓ^* が推定される。結局、散乱媒質の光学定数としては、等価散乱係数 μ'_s 、吸収係数 μ_a および光侵達長 δ が得られる。図4には散乱体と吸収体としてそれぞれイントラリピッドとトリパンプルーを混合したファントムからの拡散反射光の空間強度分布の代表例を示し、3種類のファントムの光学定数と推定値を表2に比較した。結果として、拡散反射分光法では、散乱媒質の光学定数は10%以下の測定誤差内にて測定が可能であることが示されている。さらに、文献14)には、生体組織の光学定数の測定例が示されている。

2.2 偏光十字像¹⁵⁾

偏光の効果は、散乱光の波動として重要な要素である。濃厚媒質からの後方散乱光の偏光特性として、偏光十字像を取り上げる。図5に濃厚散乱媒質の境界面に発生する偏

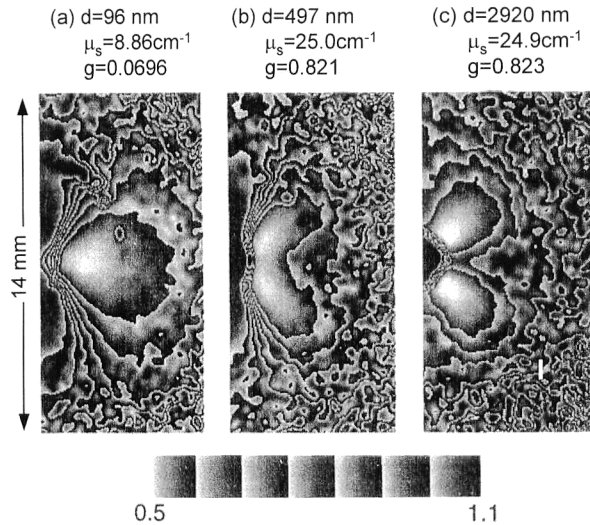


図6 ポリスチレン球の懸濁液から発生する平行偏光成分の規格化空間強度分布¹⁵⁾.

光十字像を観測するための光学系を示す。ここで、偏光子で直線偏光化されたレーザービームはレンズ L_1 によって媒質に集光入射される。境界面に発生した後方散乱光の空間強度分布は、レンズ L_2 によって IP_1 に結像される。 IP_1 面の中心付近に円形のマスキが設置され、境界面からの直接反射光が除去される。この IP_1 面の強度分布は検光子を通したのち、CCD 撮像面に結像される。検光子と偏光子の軸が平行および垂直のときに検出される強度分布をそれぞれ平行偏光成分と垂直偏光成分という。測定された平行および垂直偏光強度分布は無偏光強度分布で規格化され、中心から一定の動径距離を半径とする円周上の強度変化として評価される。図6は、96 nm, 496 nm, および 2920 nm のポリスチレン球懸濁液から発生する偏光十字像の平行偏光成分である。図より、平行偏光成分は粒子径の変化に応じて強度分布が変化している。図7は、図6において方位角 0° と 90° における強度の比を粒子径の変化に対してプロットした図である。図より、偏光十字像を解析することにより粒子径計測が可能であることが理解できる。さらに、等価散乱係数、非等方散乱係数、および散乱係数を測定する方法についても報告されており、散乱対象としてはポリスチレン球懸濁液のみならずイントラリピッド懸濁液、酵母菌細胞懸濁液、およびラットの繊維芽細胞懸濁液などに対する測定例がある¹⁵⁾。

3. 時間に依存する後方散乱場

3.1 時間分解拡散反射分光法¹⁶⁾

光子の拡散場が時間的に変化する場合について解析しよう。半無限空間に広がる散乱体からの後方散乱場を解析す

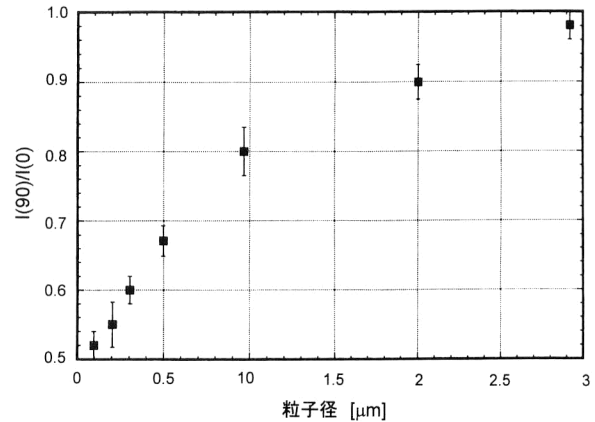


図7 方位角 0° と 90° で観測されたポリスチレン球の懸濁液から発生する平行偏光成分の規格化空間強度比の粒子直径依存性¹⁵⁾。

るためには、式(1)において時空間パルス光源 $S(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r})\delta(t)$ を仮定したときの解、すなわち基本グリーン関数 $U_0(\mathbf{r}, t)$ を求めることが必要となる。式(1)の時間に依存する拡散方程式の基本グリーン関数は、次式となることが知られている。

$$U_0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt} - \mu_a vt\right) \quad (9)$$

いま、式(2)の境界条件を満足するような拡散反射光の強度分布を求めるために

$$U(\mathbf{r}_\parallel, z, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\mu_a vt} \left[\exp\left(-\frac{r_\parallel^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{r_\parallel^2}{4Dt}\right) \right] \quad (10)$$

なるグリーン関数を定義する。式(10)を式(3)に代入して媒質境界面における後方散乱場の時間分解強度分布を求めると次式となる。

$$J_R(\mathbf{r}_\parallel, t) = |\mathbf{J}(\mathbf{r}_\parallel, z=0, t)| \\ = -\frac{z_0}{(4D)^{3/2} t^{5/2}} e^{-\mu_a vt} \exp\left(-\frac{r_\parallel^2 + z_0^2}{4Dt}\right) F(t) \quad (11a)$$

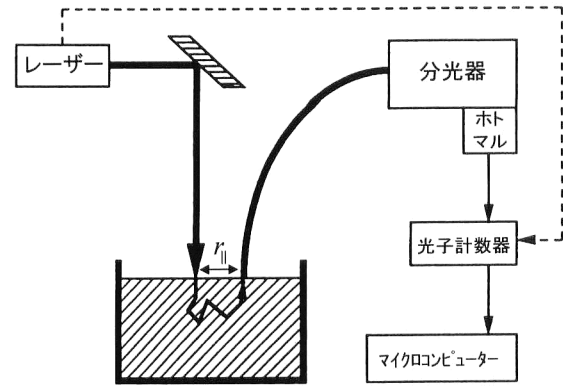
ここで、 $F(t)$ は

$$F(t) = \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} + \frac{C}{z_0}\right) \exp\left[-\frac{Cz_0 + C^2}{Dt}\right] \quad (11b)$$

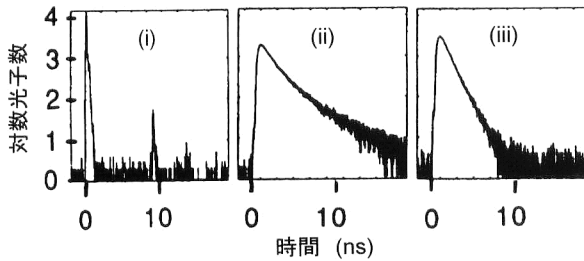
で定義され、式(2)の境界条件を導入したことにより生じた付加関数である。

Pattersonら¹⁶⁾は、式(2)の境界条件を考慮せず、媒質境界面を挟んで $z = z_0$ に仮想光源および $z = -z_0$ に鏡像光源を仮定し、半無限媒質からの拡散反射光の強度分布を次式のように求めた。

$$J_R(\mathbf{r}_\parallel, t) = |\mathbf{J}(\mathbf{r}_\parallel, z=0, t)| = \frac{z_0}{(4\pi D)^{3/2} t^{5/2}} e^{-\mu_a vt} \exp\left(-\frac{r_\parallel^2}{4Dt}\right) \quad (12)$$



(a) 実験系



(b) 時間分解強度分布

図8 時間分解拡散反射分光法の光学系¹⁷⁾.

短パルス光が入射してから十分に時間が経過したのち、式(11)は式(12)に漸近する。図8(a)は、時間分解拡散反射分光法の実験系を示す¹⁷⁾。レーザーから短パルス光がファントムに入射され、任意の動径位置における拡散反射光の強度変化は光ファイバー束を通して検出される。図8(b)においては、(i)純水を散乱体としたときの系全体のインパルス応答、(ii)無吸収の0.2%イントラリピッド溶液、および(iii)墨を添加した0.2%イントラリピッド溶液から時間分解拡散反射光の対数強度変化を示す。図から、拡散反射光の対数強度分布は、入射後多少の時間遅れののち急激に増加し、 $t = t_{\max}$ で最大となり、以後緩やかに減少する。 $t \gg t_{\max}$ の時間帯では、対数強度は線形に減少し、その時間変化率は吸収が増加すると急峻になることがわかる。式(12)より、その時間変化率と $t = t_{\max}$ において等価散乱係数は、それぞれ次式で与えられる。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{d}{dt} \log_e J_R(r_{||}, t) \right] = -\mu_a v$$

$$\text{および } \mu'_s = \frac{1}{3r_{||}^2} (4\mu_a v^2 t_{\max}^2 + 10v t_{\max}) - \mu_a \quad (13)$$

式(13)の関係を用いると、時間分解された拡散反射光の測定から、生きたままで生体組織の吸収係数と等価散乱係数を決定することが可能である。Pattersonら¹⁶⁾は、波長760nmの6ピコ秒パルスレーザーを用いて、人のふく

らはぎの光学定数を測定し、吸収係数 $\mu_a = 0.0176 \text{ mm}^{-1}$ と等価散乱係数 $\mu'_s = 0.85 \text{ mm}^{-1}$ を得た。これらの値は、Wilsonら¹⁸⁾が公表している $\mu_a = 0.023 \pm 0.004 \text{ mm}^{-1}$ と $\mu'_s = 0.85 \pm 0.08 \text{ mm}^{-1}$ に一致している。

3.2 後方散乱光エンハンスメント

有限な広がりをもつ一様強度のレーザー光で散乱媒質を照射すると、入射点と出射点が互いに逆で媒質内を伝搬する光路を共有する一対の散乱光が存在する。このような散乱光は、伝搬方向が逆になっているだけで同じ粒子で散乱されているため互いにコヒーレントな関係にあり、時間反転コヒーレント成分とよばれ、遠方場の中心付近で干渉し強度ピークを生じる。この現象は後方散乱光エンハンスメントとよばれ、散乱媒質の濃度が増加することによってコヒーレント成分の発生数が増大し、観測可能になった特徴的な現象である。

いま、波数ベクトル \mathbf{k}_i の光波が位置 \mathbf{r}_i で媒質に入射し、何度か散乱を繰り返しながら光路長 $s = vt$ だけ伝搬したあと、媒質境界面上の位置 \mathbf{r}_f から波数ベクトル \mathbf{k}_f の散乱光として出射するとき、遠方場における光子密度は次式で与えられる¹⁹⁾。

$$U_F(s, \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \frac{1}{4\pi} \iint_0^\infty p(s, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_f) [1 + \cos(\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_f) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_f)] d\mathbf{r}_{||} \quad (14)$$

式(14)の余弦項は時間反転成分どうしの干渉の効果を表しており、遠方場における逆反射方向のピーク強度の形成を示す。一方、 $p(s, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_f)$ は時刻 $t=0$ に位置 \mathbf{r}_i から媒質に単位パルス光が入射したときに時刻 $t=t'$ に位置 \mathbf{r}_f から媒質外に出射する拡散反射光の確率密度関数を表し、式(10)にほかならない。簡単化のために、媒質に吸収がなく、最後の散乱点が $z \approx z_0$ であると仮定し、式(10)を式(14)に代入し、光路長 s に関して $[0, \infty]$ の範囲で積分すると、後方散乱光エンハンスメントの空間強度分布は次式となる²⁰⁾。

$$U_F(\theta) = \frac{3(z_0 + C)}{4\pi\ell^*} \left\{ 1 + \frac{1 - \exp[-2k(z_0 + C)\theta]}{2k(z_0 + C)\theta} \right\} \quad (15)$$

ここで、 θ は後方散乱光の方向 \mathbf{k}_f と入射光の逆反射方向 $-\mathbf{k}_i$ とのなす後方散乱角を表す。さらに、波数と拡散定数に関しては、 $k = |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = 2\pi/\lambda$ と $D = v\ell^*/3$ を仮定した。式(15)は、最初と最後の散乱点の深度に関して負指数確率密度関数を用いて平均化したAkkermanらの厳格解²¹⁾

$$U_F(\theta) \approx \frac{3}{8\pi} \left[1 + \frac{2z_0}{\ell^*} + \frac{1}{(1 + k\ell^*\theta)^2} \left(1 + \frac{1 - e^{-2kz_0\theta}}{k\ell^*\theta} \right) \right] \quad (16)$$

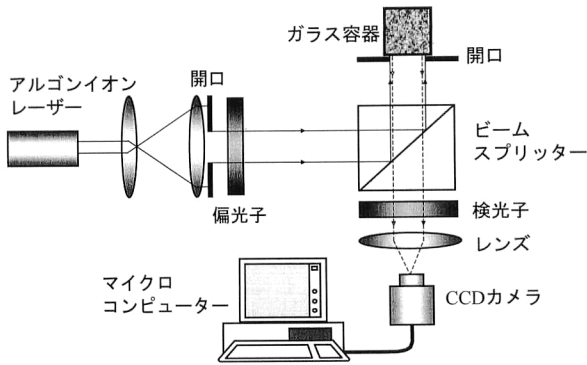


図9 後方散乱光エンハンスメント現象を観測するための光学系。

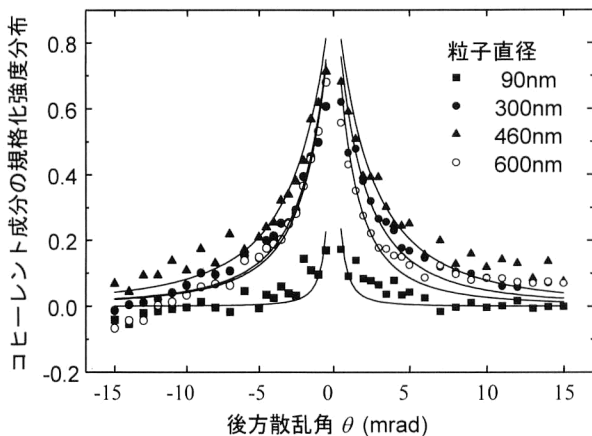


図10 ポリスチレン球の10 vol.%懸濁液から発生する後方散乱光エンハンスメントの変化と式(16)へのフィッティングの結果。

に対する近似解になっている。

図9は、10 vol.%ポリスチレン球懸濁液からの後方散乱光エンハンスメント現象の強度分布を観測するための光学系を示す。偏光子で直線偏光化されたレーザービームは、一様強度の平行ビームに変換されたのち、媒質に入射される。拡散反射光は、検光子により平行偏光成分かまたは垂直偏光成分かに選択されたのち、遠方場の強度分布としてCCDカメラで検出される。検出された強度分布は式(16)にフィッティングされ、輸送平均自由行程 ℓ^* が推定される。図10は、直径が90 nm, 300 nm, 460 nm, 600 nmのポリスチレン球の単分散10 vol.%懸濁液からの後方散乱光エンハンスメント強度分布の実験結果を示す。図11は、推定された輸送平均自由行程 ℓ^* とミーの散乱理論との比較を示す。この結果、10 vol.%という高濃度の溶液からの多重散乱光を用いたにもかかわらず、粒子径の測定が可能であることが示されている。一方、多分散溶液に関してはモンテカルロ・シミュレーションで詳細に調べられており、後方散乱エンハンスメント強度分布を用いる

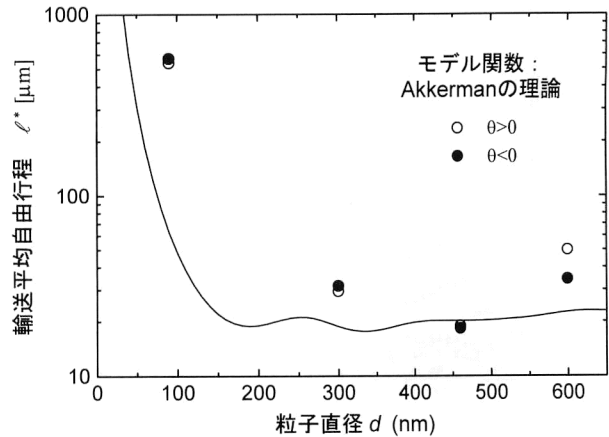


図11 ポリスチレン球の10 vol.%懸濁液から発生する後方散乱光エンハンスメントの変化と式(16)へのフィッティングの結果得られた輸送平均自由行程 ℓ^* の粒子径依存性¹⁾。

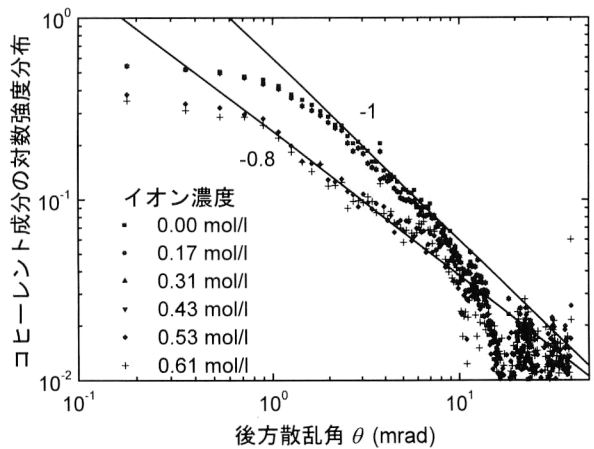


図12 直径1000 nmのポリスチレン球の10 vol.%懸濁液に10 vol.%食塩水を0.25mlずつ添加したときの後方散乱光エンハンスメントの空間強度分布の面対数表示²⁵⁾。

方法では平均粒子径が推定できる²²⁾。

濃厚な溶液では粒子が互いに独立に分散している溶液ばかりではなく、凝集によって粒子が不均一に分散している場合が多々ある。しかしながら、濃厚系では両者を確認する手段がなく、粒子の分散状態を確認する手法の開発が待たれている。しかしながら、濃厚系の粒子の凝集過程を実験的にコントロールすることは困難であるため、定量的な実験的研究ができない。そこで、フラクタル次元の定義において用いられる仮想球モデルを採用して粒子凝集体中における散乱光の自由行程分布を理論的に求め、後方散乱光エンハンスメントの空間強度分布をモンテカルロ・シミュレーションする²³⁾。そのシミュレーション実験の結果、空間強度分布はフラクタル次元に依存しており、

$$I_{\text{co}}(\theta) \propto \theta^{2.16-1.03D}, I_{\text{cross}}(\theta) \propto \theta^{4-1.8D} \quad (17)$$

となることが示されている²⁴⁾。ここで、 D はフラクタル次元を表し、 D が3のとき独立に分散している状態、 $3 >$

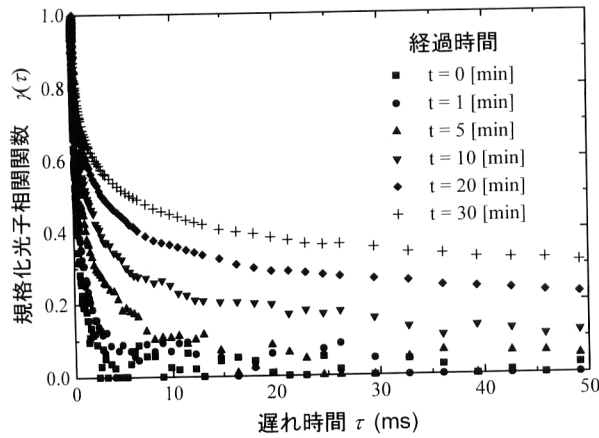


図13 時刻 $t=0$ に直径 1000 nm のポリスチレン球の 10 vol.%懸濁液に 10 vol.%食塩水を 0.25 ml 添加したあとの経過時間に対する拡散反射光の振幅時間相関関数の変化²⁷⁾.

$D \geq 2$ において D が小さいほど凝集が進行している状態を示す。図12は、直径 1000 nm ポリスチレン球の 10 vol.%懸濁液に、10 vol.%の食塩水を 0.25 ml ずつ添加していき、粒子の凝集を誘導した場合の後方散乱光エンハンスメントの強度分布を両対数表示したグラフである²⁵⁾。図より、イオン濃度 0.53 mol/l を境にして後方散乱光強度分布の減少率が -1 から -0.8 に変化していることが確認できる。したがって、後方散乱光エンハンスメントの強度の減少の変化を観測することにより、溶質の分散状態を判定できる可能性があることがわかる。石井ら²⁵⁾は、濃度 10 vol.%の直径 90 nm, 460 nm, および 1000 nm の粒子径のポリスチレン球懸濁から生じる後方散乱光エンハンスメント強度分布の減少率の変化とパラメーター D の変化を実測している。

3.3 拡散波分光²⁶⁾

拡散反射光は散乱粒子のブラウン運動によって時間的に変動しており、その時間特性は粒子の運動や粒子のサイズなどの情報をもっている。このような拡散反射光の時間相関関数に基づく濃厚媒質のキャラクタリゼーションを、拡散波分光 (diffusing-wave spectroscopy) とよぶ。拡散反射光の振幅時間相関関数は、次式で与えられる²⁰⁾。

$$\Gamma_A(\tau, \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \int_0^\infty p(s, \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0 \ell^* s}\right) ds \quad (18)$$

ここで、 τ_0 はブラウン運動する粒子からの単散乱光の振幅時間相関関数の緩和時間を表す。 $p(s, \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ は散乱光の光路長分布であり、 $p(s, \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = U_f(s, \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) / \int_0^\infty U_f(s, \mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) ds$ で定義される。媒質に吸収がなく最後の散乱点が $z \approx z_0$ であると仮定し、式 (15) を用いて光路長分布を求め式 (18) に代入すると、遠方場の中心における拡散

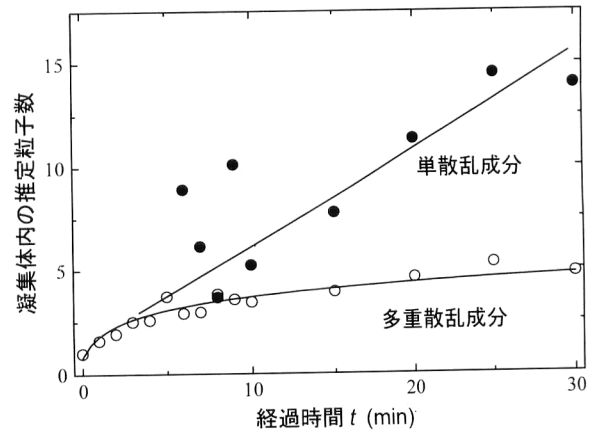


図14 時刻 $t=0$ に直径 1000 nm のポリスチレン球の 10 vol.%懸濁液に 10 vol.%食塩水を 0.25 ml 添加したあとの経過時間に対する拡散反射光の振幅時間相関関数から推定されたクラスター内に含まれる粒子数の変化²⁷⁾.

反射光の振幅時間相関関数は、

$$\gamma(\tau) = \exp(-A\sqrt{6\tau/\tau_0}) \quad (19)$$

で与えられる。導出において $\theta=0$ とおいた。 τ_0 はホモダイン検出したときの単散乱光の振幅時間相関関数の緩和時間を表し、係数は $A = (z_0 + C)/\ell^*$ で与えられる。式 (19) で表される拡散波分光の理論が 3 次元に一樣に分散している濃厚粒子懸濁液からの拡散反射光の時間特性と一致することは、実験的に証明されている²⁶⁾。

それでは、凝集が発生し、粒子の分布が一樣ではない場合はどのような特性を示すであろうか。図13は、粒径 1000 nm のポリスチレン球の 10 vol.%懸濁液に 10 vol.%食塩水を 0.5 ml 添加したのちの経過時間に対する振幅時間相関関数の変化を示す²⁷⁾。この場合、 $t=0$ で粒子は独立に分散しているが、時間が経過すると凝集が進行し、振幅時間相関関数の緩和時間が増加する変化が認められ、明らかに一樣に分散している場合と比較して特徴的な変化がみられる。このような変化を定量的に解析するために、振幅時間相関関数が単散乱光の相関関数 $\gamma_s(\tau)$ と 2 次以上の多重散乱光の相関関数 $\gamma_m(\tau)$ の和で表すことができると仮定する。すなわち、

$$\gamma(\tau) = \gamma_s(\tau) + \gamma_m(\tau) = Pe^{-U\tau} + Qe^{-V\sqrt{\tau}} \quad (20)$$

図13の振幅時間相関関数を式 (20) にフィッティングし、4 係数 P, Q, U, V を推定することにより、単散乱と多重散乱の寄与を分離できる。図14は、食塩水を添加した時点からの経過時間に対する推定された係数 U と V から算出されたクラスター内の粒子数を示す²⁷⁾。凝集の初期時点では粒子は一樣に分散しているので係数 V から単一粒子の平均直径が推定される。凝集が進行するとクラスターが不規則に分布するようになり、クラスターがあ

たかも巨大粒子のように単散乱を引き起こすため、係数 U から単散乱に基づくクラスターの平均直径が推定される。特に、5分を経過したあとでは多重散乱成分より単散乱成分が優勢となり、単散乱理論からの粒径推定が正確に行われる。したがって、拡散波分光法は、一様に分布する濃厚媒質ばかりではなく、凝集過程の過渡的な変化モニターに利用できる可能性がある。

濃厚系に対する多重散乱現象を用いたレーザー計測法に関しては、レーザー光による多重散乱現象の解明研究が進行している状況であり、計測法として未踏のところも多い。本講義は、筆者らが近年行ってきた研究を中心に実験例も含めて広く紹介することを試みたものである。濃厚系のレーザー散乱計測法の確立は産業界において切望されているが、現実には多重散乱現象に対する物理光学のフレームワークさえ確立されていない。今後、理論的な背景とその実験的検証を踏まえて、多重散乱の理論の確立と計測への応用を行う必要があろう。

文 献

- 1) 岩井俊昭, 相津佳永, 朝倉利光: “レーザー計測の基礎 II: 散乱計測”, レーザー研究, **27** (1999) 642-651.
- 2) 日本化学会編: コロイド科学IV—コロイド科学実験法— (東京化学同人, 東京, 1996).
- 3) 高分子学会編集: 入門レーザー応用技術 (共立出版, 東京, 1993).
- 4) 錦田晃一, 岩本令吉: 赤外法による材料分析 (講談社, 東京, 1996).
- 5) 粉体工学会編: 粒子径計測技術 (日刊工業新聞社, 東京, 1994).
- 6) V. Tuchin: *Tissue Optics* (SPIE, Bellingham, 2000).
- 7) 加藤忠哉: “光散乱実験から得られる情報について”, 第8回散乱研究会テキスト (散乱研究会・大塚電子株式会社, 東京, 1996) II-3-1-II-3-5.
- 8) A. Ishimaru: “Two and four flux theory,” *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (IEEE Press/Oxford University Press, Oxford, 1997) pp. 191-201.
- 9) W.-F. Cheong, S. A. Prah and A. J. Welch: “A review of the optical properties of biological tissues,” *IEEE J. Quantum Electron.*, **26** (1990) 2166-2185.
- 10) J. J. Duderstadt and L. J. Hamilton: *Nuclear Reactor Analysis* (Wiley, New York, 1976).
- 11) J. X. Zhu, D. J. Pine and D. A. Weitz: “Internal reflection of diffusive light in random media,” *Phys. Rev. A*, **44** (1991) 3948-3959.
- 12) T. J. Farrell and M. S. Patterson: “A diffusion theory model of spatially resolved, steady-state diffuse reflectance for the noninvasive determination of tissue optical properties *in vivo*,” *Med. Phys.*, **19** (1992) 879-888.
- 13) G. Eason, A. R. Veitch, R. M. Nisbet and F. W. Turnbull: “The theory of the back-scattering of light by blood,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11** (1978) 1463-1479.
- 14) S. L. Jacques, A. Gutsche, J. A. Schwartz, L. -H. Wang and F. K. Tittel: “Video-reflectometry to extract optical properties of tissue *in vivo*,” *Medical Optical Tomography: Functional Imaging and Monitoring*, IS11 of SPIE Institute Series (SPIE, Bellingham, 1993) pp. 211-226.
- 15) A. H. Hielscher, J. R. Mourant and I. J. Bigio: “Influence of particle size and concentration on the diffuse backscattering of polarized light from tissue phantoms and biological cell suspensions,” *Appl. Opt.*, **36** (1997) 125-135.
- 16) M. S. Patterson, B. Chance and B. C. Wilson: “Time resolved reflectance and transmittance for the non-invasive measurement of tissue optical properties,” *Appl. Opt.*, **28** (1989) 2331-2336.
- 17) B. C. Wilson, Y. Park, Y. Hefetz, M. Patterson, S. Madsen and S. L. Jacques: “The potential of time-resolved reflectance measurements for the noninvasive determination of tissue optical properties,” *Proc. SPIE*, **1064** (1989) 97-106.
- 18) B. C. Wilson, M. S. Patterson, S. T. Flock and J. D. Moulton: “The optical absorption and scattering properties of tissues in the visible and near-infrared wavelength range,” *Light in Biology and Medicine* 1, eds. R. H. Douglas, J. Moan and F. Doll'Acqua (Plenum, New York, 1988) pp. 45-52.
- 19) P. Sheng: *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena* (Academic Press, San Diego, 1995) pp. 177-192.
- 20) K. Ishii, T. Iwai and T. Asakura: “Angular dependence of enhanced backscattering of light by Brownian dynamics in the diffusive transport theory of photons,” *J. Opt. Soc. Am. A*, **14** (1997) 179-184.
- 21) E. Akkermans, P. E. Wolf, R. Maynard and G. Maret: “Theoretical study of the coherent backscattering of light by disordered media,” *J. Phys. Paris*, **49** (1988) 77-98.
- 22) T. Iwai, K. Ishii and T. Asakura: “Coherent backscattering of light from a Polydisperse random medium as a model of fractal aggregations of particles,” *Proc. SPIE*, **3252** (1998) 90-98.
- 23) K. Ishii, T. Iwai, J. Uozumi and T. Asakura: “Optical free-path-length distribution function in a fractal aggregate and its effect on enhanced backscattering,” *Appl. Opt.*, **37** (1998) 5014-5018.
- 24) K. Ishii, T. Iwai and T. Asakura: “Polarization properties of the enhanced backscattering of light from the fractal aggregate of particles,” *Opt. Rev.*, **4** (1997) 643-647.
- 25) K. Ishii and T. Iwai: “Enhanced backscattering of light by aggregation of particles in an absorbing and dense colloidal suspension,” *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2** (2000) 505-509.
- 26) D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin and E. Herbolzheimer: “Diffusing-wave spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 1134-1137.
- 27) K. Ishii and T. Iwai: “Temporal autocorrelation function of light scattered from aggregated particles in a dense colloidal suspension,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 130-133.

(2000年12月25日受理)