

## レーザー計測の基礎 II：散乱計測

岩井 俊昭, 相津 佳永\*, 朝倉 利光\*\*

北海道大学 電子科学研究所附属電子計測開発施設 (〒060-0812 北海道札幌市北区北12条西6)

\*室蘭工業大学 機械システム工学科 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1)

\*\*北海学園大学 工学部電子情報工学科 (〒064-0926 北海道札幌市中央区南26条西11-1-1)

### Fundamentals of Laser Measurements II: Scatterometry

Toshiaki IWAI, Yoshihisa AIZU\*, and Toshimitsu ASAKURA\*\*

*Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University*

*6 Nishi, 12 Kita, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0812*

*\*Department of Mechanical System Engineering, Muroran Institute for Technology*

*27-1 Mizumoto, Muroran, Hokkaido 050-8585*

*\*\*Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University*

*11-1-1 Nishi, 26 Minami, Chuo-ku, Sapporo, Hokkaido 064-0926*

(Received July 23, 1999)

#### 1. はじめに

私たちの生活は、光の散乱現象に取り囲まれている。空が青く見えるのも、夕焼けが赤いのも、町がパープル色に染まって見えるのも、化粧品、絵の具、クレヨンなどがさまざまに色合いをもつのも、すべて太陽などの白色光の散乱現象に他ならない。散乱体に光があたると、光の一部は散乱され残りは吸収されるために、いわゆる散乱光の強度は減衰する。このような現象を減光とよび、減光 = 散乱 + 吸収が成り立っている。これら散乱と吸収の大小関係が光の波長によって異なるために、私たちが感じるさまざまな色合いになる。したがって、物体からの散乱光を解析することで、散乱、吸収、および粒子サイズなどの物質の光学特性を同定することができる。これが、散乱計測 (scatterometry) である。

十分に希釈された溶液や大気中に浮遊するエアロゾルや環境汚染物質などによる光の散乱現象は、散乱粒子間が十分に離れているためにただ1回の散乱が発生するだけである。したがって、このような散乱体の散乱や吸収の特性および粒径を測定することは、散乱粒子が光の波長に比べて十分に小さいかまたは同程度より大きいかによって、レーリー散乱やミー散乱といった光の単一散乱現象の理論を基礎としている。一般に、散乱粒子が球体である場合には、厳格な理論的背景をもとに正確な測定が可能である。しかし、回転楕円体や円柱などの球体以外の方向性をもつ形状の粒子に関しても、一部理論的な解析が行われているが、一般的には測定誤差が大きくかつ形状測定は困難であることが実状である。しかし、等価的な粒径というこ

とで実用上十分な場合も多く、測定手法としては確立されていると言ってもよい。さらに、単一散乱であることは成立しているものの、溶液が濃い場合や照射光の幅が広い場合には、照射領域内に複数の粒子が含まれる可能性がある。この場合には、それぞれの粒子による単一散乱光の独立な重ね合わせとしての理論が構築されており、実用的には問題がない場合が多い。

一方、産業においては、原料は濃厚な溶液で供給される場合がある。このような濃厚な溶液に関しても、希釈しないでそのままの状態での溶質のキャラクタリゼーションを行いたいという要求が強い。濃厚な粒子溶液では、媒質に入射した光波は何度も散乱を繰り返すため、散乱光の振幅、位相、偏光は複雑に変化し、入射光との相関関係も極端に低下する。したがって、前述した単一散乱現象を基礎として構築された測定法は適用できず、濃厚溶液からの多重散乱現象を基にした新しい測定法が求められる。さらに、近年旺盛を極めていく生体組織の光計測においても、粒子溶液とは異なって連続的な強散乱体であるため、濃厚な粒子溶液の場合と同様に、光の多重散乱を基礎にした新しい計測法の提案がなされている。

本講義では、このような光の散乱現象を利用した散乱粒子の光学特性の測定法を概説する。

#### 2. 単一散乱現象に基づく計測

##### 2.1 静的な強度変動による減光測定

十分に希釈された希薄溶液などの媒質を光が直進するとき、粒子によって散乱されたり吸収されたりすること

で、透過光の強度は減衰する。希薄溶液に光が入射され、その方向に沿って距離 $L$ だけ伝播したのち媒質外に出射される光の強度は、次式で表わされる Lambert-Beer 則にしたがう<sup>1)</sup>。

$$I = I_0 e^{-\mu_t L} \quad (1)$$

ここで、 $\mu_t$  は減光係数である。単分散系に対しては、散乱係数と吸収係数をそれぞれ  $\mu_s$  と  $\mu_a$  とすると、

$$\mu_t = \mu_s + \mu_a \quad (2)$$

が成り立つ。一般に、光が粒子で散乱されるときには、散乱と吸収は同時に発生するため、それぞれの寄与を分離することは難しい。このような Lambert-Beer 則にしたがって、減光係数を測定するための光学機器を分光測光器または光度計 (spectrophotometer) と呼び、その原理を Fig. 1 に示す。光源からの光は、コリメートされた幅広のビームとして測定サンプルを照射する。サンプルを透過した光のうち、光軸に平行な入射光の方向に伝播する光のみを検出するために、レンズの焦点面に設置されたピンホールを通った光のみが検出される。ピンホールの直径は理想的には無限小であるが、実際には有限な広がりをもつため、入射光の方向とは異なった方向からの光も検出することになり、誤差の原因となる。この誤差は粒径が増加するほど著しくなるため、精度よく計測できるのは照射光の波長の数分の一程度の粒径をもつ煙の粒子やポリスチレン球溶液に対してである。光源としては、レーザー光源は輝度が高く出射光の平行度もよいため使い易いが、波長による分光計測が困難である。したがって、高輝度のキセノンランプやタングステンランプなどの可視光領域を中心にして広い波長帯の光源を用いるとともに、モノクロメーターによって波長を選択する。近似的に単分散系とみなせる場合には、測定した減光のスペクトル特性をミー散乱理論と比較することによって、波長より小さい粒子の粒径測定が可能である。もし、粒子の数密度が大きい場合や照射領域が広い場合には、単位体積あたり  $N$  個の粒子があるときの単分散系の減光係数は  $\mu_t N$  となる。多分散系に対しては、個々の粒径によって生じる減光の重ね合わせになるので、全体での減光係数は

$$\mu_t = \mu_{t1} N_1 + \mu_{t2} N_2 + \dots = \sum \mu_{ti} N_i \quad (3)$$

となる。ここで、 $N_i$  は  $i$  番目の粒径をもつ粒子の数密度であ

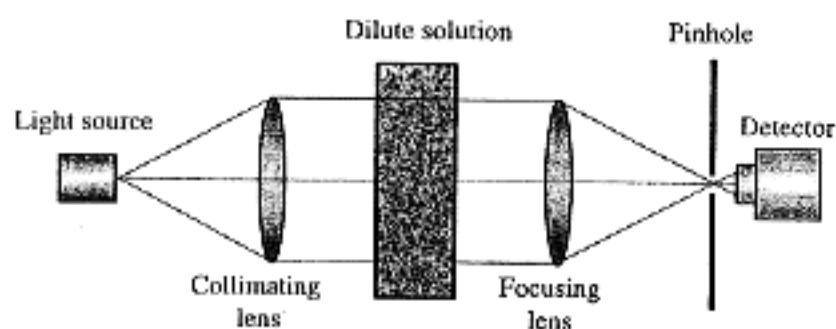


Fig. 1 Schematic diagram of the optical system for measuring the extinction coefficient of a medium.

り、 $\sum_i N_i = 1$  が成り立つ。

## 2.2 静的な強度変動による散乱・吸収測定

散乱と吸収を分離して測定することは非常に困難であることを述べたが、次にそれらを分離して測定する原理を示す。Fig. 2 は、比濁計 (nephelometer) の構成図である<sup>2,3)</sup>。平行光で試料を照射し、入射方向に対して角度  $\theta$  の方向に散乱された光を検出する。検出器は、試料を中心として回転可能なアーム上に設置されており、散乱角  $\theta$  を自由に変化させることができる。散乱角を  $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  の範囲で変化させながら散乱光の強度を測定し、極座標系でプロットとした強度分布を散乱図 (scattering diagram) とする。この散乱図を基に、散乱特性を全空間にわたり積分することで、散乱係数を得る。また、この原理に基づき、試料からの散乱光を、積分球で全方向にわたり積分された強度を検出する光学系も提案されている。

Fig. 3 は、光音響効果を利用して吸収係数を測定するための光学系である<sup>4)</sup>。光音響効果は、媒質に入射された光が光エネルギーから熱エネルギーへ変化する際の緩和過程で生じる現象である。いま、周期的に変調した単色光を、測定したい微粒子が含まれる気体や溶液を密封した試料に照射する。このとき、試料に吸収された光のエネルギーの大部分は熱となり媒質の温度を上昇させ、試料の音響特性を変化させる。試料内の熱的な変動の周期は、入射光強度の変調周波数と一致しており、その音圧変動は溶液

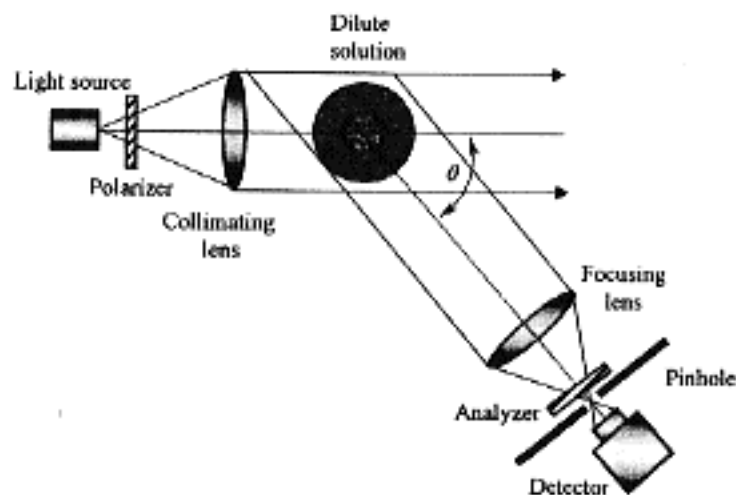


Fig. 2 Schematic diagram of the optical system for measuring the scattering coefficient of a medium.

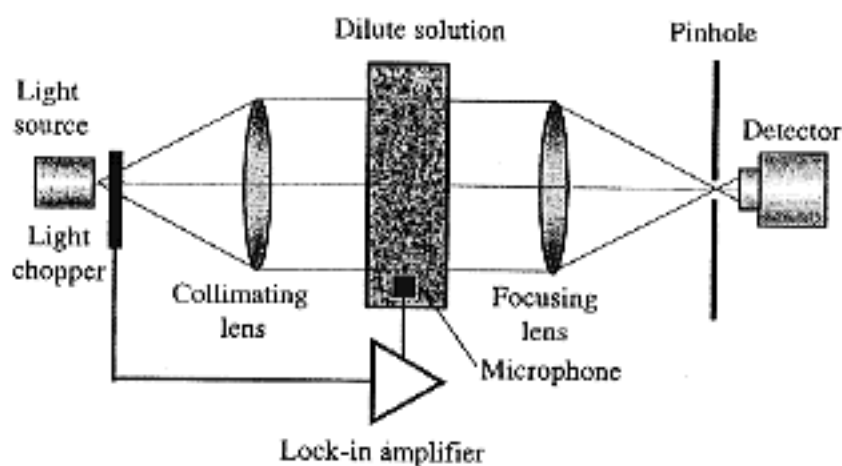


Fig. 3 Schematic diagram of the optical system for measuring the absorption coefficient of a medium.

に取りつけた高感度水中マイクロフォンまたは圧電素子によって検出され、ロックイン増幅される。この音圧変動の強度が、試料に吸収された光エネルギー量に比例するため、吸収係数を求めることができる。また、照射光の波長を変化させることで、吸収スペクトル、すなわち分光吸収係数が計測できる。

### 2.3 ミー散乱強度分布による粒径計測

Fig.2で示す比濁計を用いると、入射光の波長、散乱粒子の相対屈折率、および粒径に依存する単一散乱光の散乱角特性を測定することができる。この散乱角特性は、粒子が球体であることを仮定すると、ミー散乱理論によって厳密に計算することが可能である。まず、ミー散乱理論を概説しよう。Fig.4を用いて、波長 $\lambda$ の入射光が $-z$ 方向から $z$ 軸に沿って原点に置かれた半径 $a$ の粒子を照射するとき発生する散乱光について、散乱面と散乱角(天頂角 $\theta$ 、方位角 $\phi$ )の定義を示す。このとき、散乱光のうち散乱面に垂直な偏光成分と平行な偏光成分の強度は、それぞれ次式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$I_1(\theta) = \frac{I_0 \lambda^2}{4\pi^2 r^2} |S_1(\theta)|^2 = \frac{I_0 \lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1(\alpha, m, \theta) \quad (4a)$$

$$I_2(\theta) = \frac{I_0 \lambda^2}{4\pi^2 r^2} |S_2(\theta)|^2 = \frac{I_0 \lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2(\alpha, m, \theta) \quad (4b)$$

ここで、 $\alpha$ と $m$ は、それぞれ次式で定義される粒径パラメータと相対屈折率である。

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (5a)$$

$$m = \frac{n}{n_s} \quad (5b)$$

ここで、 $n$ と $n_s$ は、それぞれ粒子とその周りの媒質の屈折率を表わす。さらに、 $i_1$ と $i_2$ は、それぞれ散乱面に垂直な成分と水平な成分の散乱関数を表わし、強度の次元をもってい

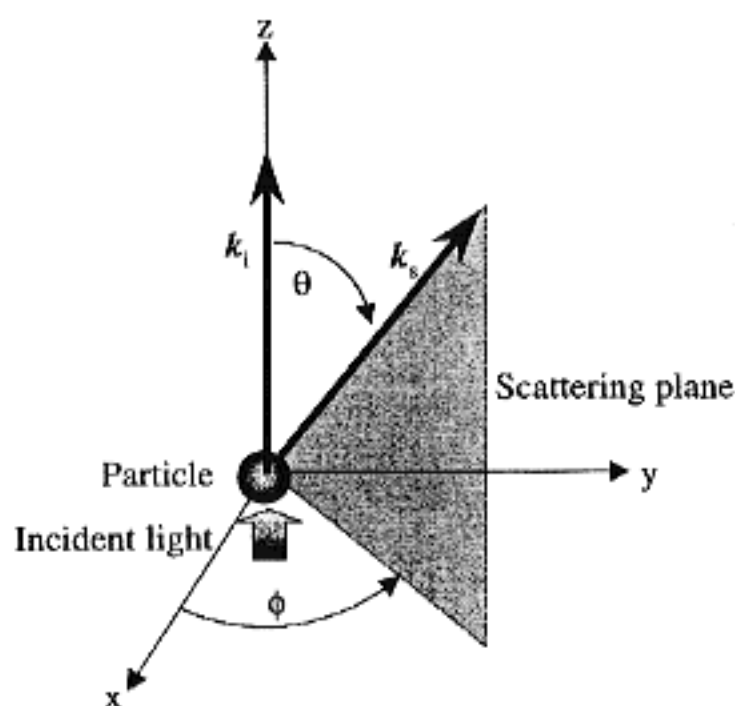


Fig.4 Geometry of a scattering event from a particle.

る。 $S_1$ と $S_2$ は、散乱関数に対応する振幅関数であり、次式で与えられる。

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n(\alpha, m)\pi_n(\cos\theta) + b_n(\alpha, m)\tau_n(\cos\theta)] \quad (6a)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n(\alpha, m)\tau_n(\cos\theta) + b_n(\alpha, m)\pi_n(\cos\theta)] \quad (6b)$$

(6)式において、 $\pi_n$ と $\tau_n$ は角関数(angular function)とよばれ、それぞれルジャンドル陪関数とその散乱角 $\theta$ に関する導関数から構成されている。 $a_n$ と $b_n$ は散乱係数(scattering coefficient)と呼ばれ、リカッチ・ベッセル(Riccati-Bessel)関数とその導関数から構成されている。また、参考までに、自然光の照射光に対する散乱光の強度分布は、

$$I(\theta) = \frac{I_0 \lambda^2}{8\pi^2 r^2} (i_1 + i_2) \quad (7)$$

となる。Fig.5は、7種類の相対屈折率 $m = 1.2, 1.3, 1.4, 1.6, 1.7, 1.8$ に対する粒子パラメータ $\alpha$ の変化に対する散乱光の強度変化を示す。この図から、粒径が増加すると、散乱光強度は単調増加から次第に激しい変動を繰り返すことがわかる。粒径パラメータが $\alpha < 2$ の範囲では、散乱強度と粒径パラメータは比例関係にあり、粒径を一意に決定することができる。 $\alpha \geq 2$ の範囲では、強度変動が激しく、散乱光強度に対する粒径の一意性が保証されないため、粒径計測は困難である。

### 2.4 回折近似による粒径計測

ミー散乱強度分布を用いた粒径計測では、 $\alpha \geq 2$ の粒径に対しての計測は困難であることを示したが、粒径がさらに増加すると状況が一変する。Fig.6は、ポリスチレン球の希釈溶液を想定した場合に、4種類の粒径パラメータ $\alpha = 0.8, 1.8, 10, 20$ に対する散乱関数 $i_1$ と $i_2$ の散乱角特性を示す。 $\alpha < 2$ の粒径パラメータに対しては、Fig.5の線形関係

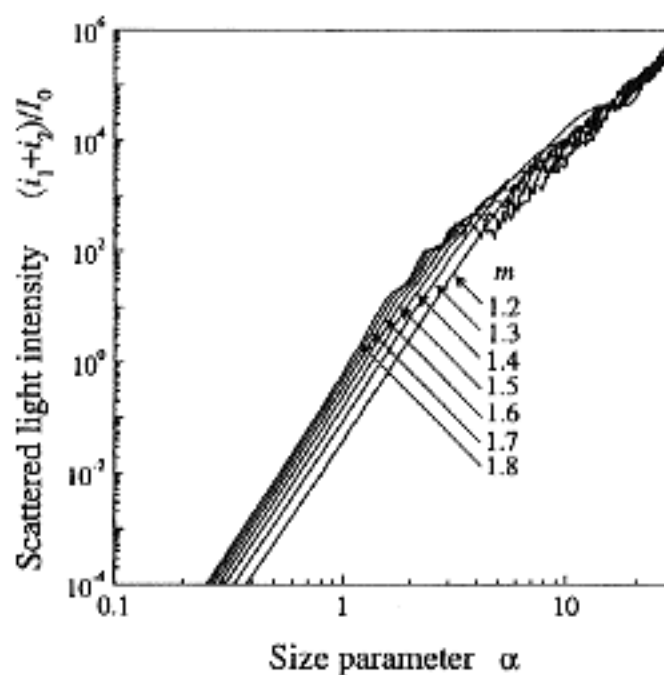


Fig.5 Principle of the particle sizing using the scattering diagram based on the single scattering phenomenon.

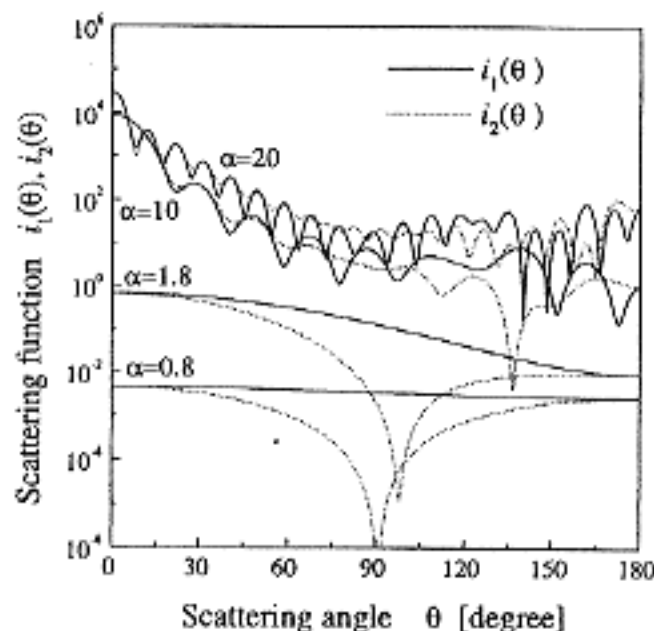


Fig.6 Angular profiles of the scattering functions calculated by the Mie scattering theory.

領域に対応しており、散乱関数は滑らかに変化している。しかし、 $\alpha \geq 10$ では、すべての散乱角にわたり散乱関数の変動が激しく、特に $0^\circ \leq \theta < 20^\circ$ の散乱角の領域の強度が他の範囲のそれに比べて著しく大きくなっている。この前方散乱領域では、粒子からの回折効果による寄与が大きく、むしろ回折近似で粒径計測が可能になる。

$m \gg 1$ で $\alpha \gg 1$ の大きな粒子による入射平面波の散乱光の強度分布は、その球形と等しい円形開口によるフラウンホーファー回折の強度分布で近似できる。いま、 $\theta \ll 1$ なる近軸近似のもとでの回折強度分布は<sup>5)</sup>、

$$I(\theta) = \frac{\lambda^2}{16\pi^2} \alpha^4 I_0 \left[ \frac{2J_1(\alpha\theta)}{\alpha\theta} \right]^2 \quad (8)$$

で与えられる。(8)式に従う回折強度分布は、 $\theta = 0^\circ$ で最大強度をとり、散乱角が増加するに従って減少し、 $\theta = 3.833/\alpha$ で零になる。そのあとの強度分布は、最大と零を繰り返しながら減衰していく。この $\theta = 0^\circ$ を中心とする中央のピーク強度の幅を測定することによって、粒径を決定することができる。このような原理で粒径を計測する手法を、レーザー回折法と言ひ、その装置の構成図をFig.7に示す<sup>6)</sup>。

### 2.5 粒径分布の計測

静的な散乱強度分布に基づく粒径計測法の概説の最後として、粒径が分布をもつような多分散系の場合について述べる。上述の粒径計測法は、単分散系を対象としており、そのような場合に限り正確な粒径計測が可能である。

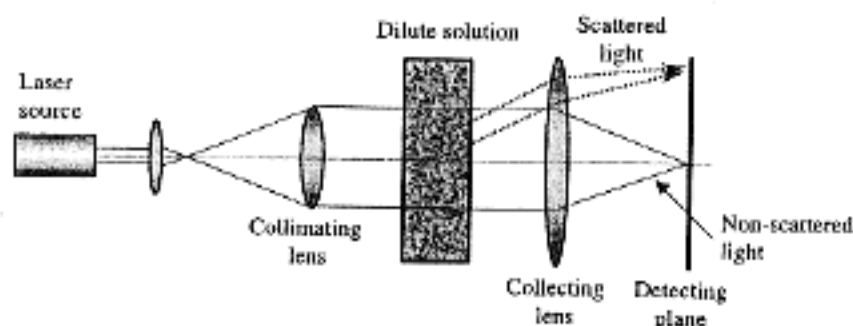


Fig.7 Schematic diagram of the laser diffraction method for the particle sizing.

多分散系に対しては、上述の計測法では平均操作を導入することによって平均的な粒径が計測できるにすぎない。しかし、 $n(\alpha)$ なる粒径分布をもつ多分散系からの散乱光の散乱角特性 $I_p(\theta)$ は、

$$I_p(\theta) = \int I_m(\theta, \alpha) n(\alpha) d\alpha \quad (9)$$

で表わすことができる。ここで、 $I_m(\theta, \alpha)$ は単分散系の散乱角特性であり、ミー散乱理論または回折近似により理論的に導出可能な関数である。観測された多分散系の散乱角特性 $I_p(\theta)$ と(9)式を組み合わせることに伴う粒径分布関数 $n(\alpha)$ の導出は、数学的には $I_m(\theta, \alpha)$ を積分核とする逆変換に帰着する。しかし、(9)式のような第1種フレドホルム型の積分方程式の逆変換は、一般に測定誤差や理論の誤差などの要因によって不安定であることが知られている。そのため、このような不安定要因を少なくして解を得るためのさまざまな方法が提案されている。このような解法については、参考文献を参照されたい<sup>6)</sup>。

### 2.6 光子相関法による粒径計測

静的な強度分布を用いた粒径計測では、 $\alpha \ll 1$ なる微小粒子や $2 < \alpha < 10$ の範囲の粒子に対しては、散乱光強度の散乱角に対する変動が著しいために、粒径の計測が困難である。一方、動的な散乱光の光子相関法を用いると、数10ナノから数10マイクロまでの広範囲にわたって切れ目なく粒径の計測が可能である。希薄な溶液性の単分散媒質を考える。このような系では、固有振動数をもたない熱的なゆらぎが存在し、粒子が溶液中をランダムに浮遊する。このとき局所的には、粒子の運動に伴って屈折率の変動を生じているため、光が入射すると時間的に変動する散乱光を生じる。このような固有振動数をもたない密度ゆらぎから発生する散乱光の時間変動は、電場の時間相関関数として評価されなければならない。粒子の熱的運動は、粒径が大きい粒子ほど遅い運動をする。その結果生じる散乱光の時間変動もゆっくりしたものになるため、電場の時間相関関数の減少率も低下し広がる。

Fig.8に、直線偏光した入射光が熱的にゆらぐ媒質に入射したときに発生する散乱光を検出する光学系のブロック

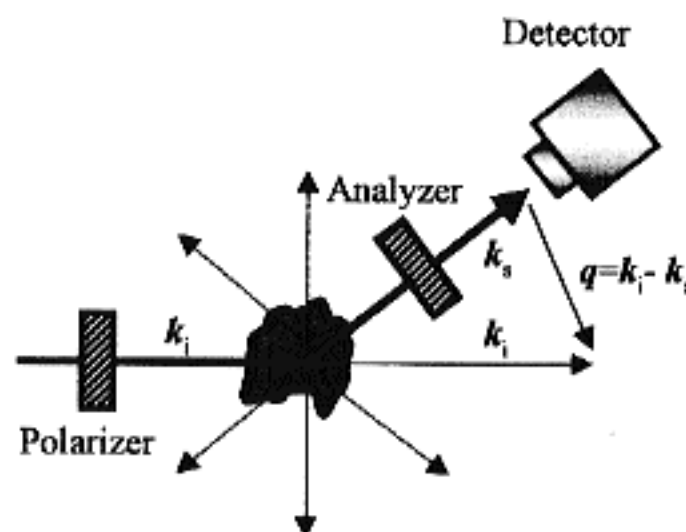


Fig.8 Geometry of dynamic scattering from a particle to measure the photon correlation function of the electric field.

図を示す。このような系で観測された時間変動する散乱光の電場 $E(t)$ の正規化された時間相関関数は<sup>7)</sup>,

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E^*(t+\tau) \rangle}{\langle E(t)E^*(t) \rangle} = \exp(-\Gamma\tau) \quad (10)$$

で与えられる。ここで、 $\Gamma$ は粒子の拡散定数 $D$ と散乱ベクトル $q$ を用いて

$$\Gamma = Dq^2 \quad (11)$$

で定義され、その逆数は時間相関関数の緩和時間(relaxation time)を表わす。(11)式の散乱ベクトル $q$ は、溶媒の屈折率 $n$ 、散乱光の波長 $\lambda$ 、および散乱角 $\theta$ を用いて

$$q = |\mathbf{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (12)$$

で定義される。さらに、粒径は粒子の拡散定数に関するStokes-Einsteinの式

$$a = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (13)$$

から決定できる。ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $\eta$ は溶媒の粘性係数である。

実際の測定では、観測量は散乱光の強度変動とその時間相関関数になる。したがって、(10)式の電場の相関関数を求めるためには、ホモダイン法(自己ビート法)とヘテロダイン法がある。Fig.9に、相関関数の測定法のブロック図を示す。ホモダイン法では、散乱光強度変動のみを検出し、その強度の時間相関関数を観測する。このとき、散乱光の強度変動の正規化された時間相関関数は、電場の相関関数と次式

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} = 1 + |g_1(\tau)|^2 \quad (14)$$

によって関係づけられる。したがって、ホモダイン法では散乱光の強度の時間相関関数のバイアス成分を除去し、平方根をとると、電場の相関関数の絶対値を測定できることがわかる。一方、ヘテロダイン法では、散乱光に混合する入射光の一部の強度を $I_{LO}$ とし、散乱光の強度に比べて十分に大きいと仮定すると、強度の相関関数は

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle = I_{LO}^2 + 2I_{LO} \operatorname{Re}[\langle E(t)E^*(t+\tau) \rangle] \quad (15)$$

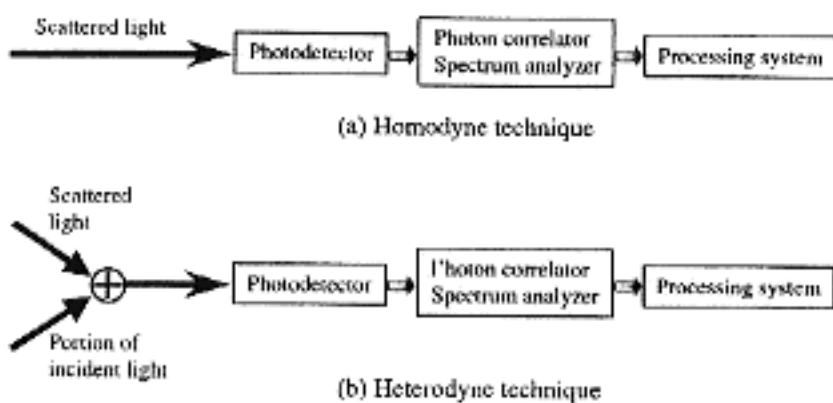


Fig.9 Schematic illustrations of homodyne and heterodyne techniques for measuring the photon correlation function of the electric field.

で与えられる。(15)式より、ヘテロダイン法を用いると、測定した強度変動の時間相関関数は、散乱光の電場のその実部に比例することがわかる。したがって、直接電場の相関関数を求めることができる。

これまでは、単分散系から発生する散乱光の時間相関関数と粒径計測の原理を概説した。静的な強度分布を利用した粒径計測でも述べたが、異なる粒径をもつ粒子から構成される多分散系に関しては、それぞれの粒径の粒子から発生する散乱光の時間相関関数の重ね合わせになる。したがって、(11)式で与えられる粒径に依存した $\Gamma$ の分布を $G(\Gamma)$ とすると、多分散系からの散乱光の電場の時間相関関数は<sup>8)</sup>

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (16)$$

となり、 $\Gamma$ の分布 $G(\Gamma)$ のラプラス変換になる。逆ラプラス変換を解くことは、第1種フレドホルム型の積分方程式の逆変換を求めることと等価である。したがって、逆ラプラス変換による解法も測定誤差や理論誤差などの要因によって不安定である。そのために指数関数法、キュムラント法、ヒストグラム法、Z変換などのさまざまな解法が提案されているが、指数サンプリングを基礎にしたCONTIN法が現在では最も一般的に使用されている。これらの解析手法については、参考文献を参照されたい<sup>8)</sup>。

## 2.7 低コヒーレンス干渉法による屈折率計測

近年、生体光診断においては、生体組織の散乱係数、吸収係数、屈折率などの光学定数を正確に把握することが不可欠である。特に、光コヒーレンス断層画像化法が臨床診断技術の一つとして確立されつつある現状では、生体組織の屈折率の測定は緊急な要求であるが、いまだ有効な測定法が確立されていない。ここでは、Fig.10に示すような低コ

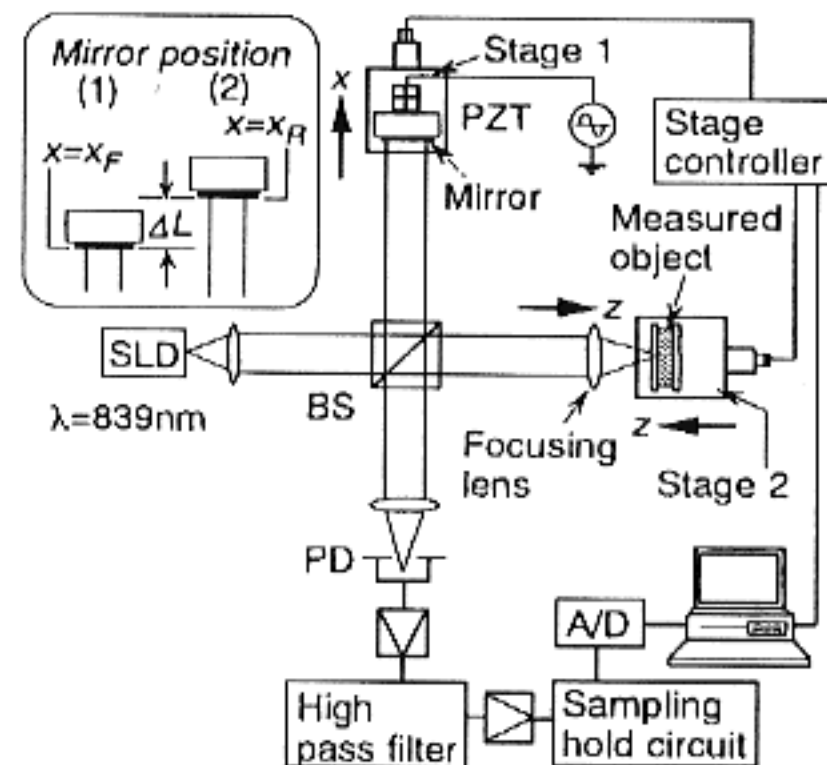


Fig.10 Schematic diagram of the simultaneous measurement system of the refractive index and the thickness of the biological tissue based on low-coherence interferometry.<sup>9)</sup>

ビーレンス干渉計を用いた屈折率計測法を紹介しよう<sup>9)</sup>。図に示すように、屈折率計測システムは、「生体の窓」である中心波長 $\lambda = 839 \text{ nm}$ できわめて短いコヒーレンス長 $12 \mu\text{m}$ をもつスーパーluminescentダイオード(SLD)を光源とするマイケルソン干渉計から構成されている。光源のコヒーレンス長 $12 \mu\text{m}$ は、コヒーレンス時間に換算すると $40 \text{ fs}$ に対応し、フェムト秒レーザーを光源とする超短可干渉距離に匹敵する。したがって、マイケルソン干渉計によって観測される干渉縞は、探索位置を中心にしてコヒーレンス長以内の散乱光によって形成されている。よって、多重散乱光は干渉縞を発生せず、単一散乱光を主成分とするごく低次散乱光のみが干渉縞に寄与している。測定は、試料の前面と背面とに焦点が合うように試料を $z$ だけ移動させることに伴って、検出面における光路差が零になるように参照光平面鏡を $\Delta L$ だけ移動させる。このとき、試料の屈折率と厚さは、それぞれ

$$2n^2 = \epsilon^2 + \sqrt{\epsilon^4 + 4(1 - \epsilon^2)(1 + \Delta L/z)^2} \quad (17)$$

$$t = \frac{\Delta L + z}{n} \quad (18)$$

で決定できる。ここで、 $\epsilon$ は集光レンズの開口数である。Fig.11に、鶏肉(ささみ肉)に対する試料前面と背面の近傍において $z$ を変化させたときに測定された干渉信号強度分布を示す。この結果より $z = 375 \mu\text{m}$ と $\Delta L = 420 \mu\text{m}$ を実測し、(17)式と(18)式に適用して屈折率 $n = 1.441$ と厚さ $t = 552 \mu\text{m}$ を得た。

### 3. 多重散乱現象に基づく計測

#### 3.1 後方散乱光エンハンスメントを用いた粒径計測

Fig.12に示すように、一様に広がった平面波レーザー光で高密度媒質を照射すると、入射点と出射点とが互いに逆で、媒質内を伝播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同じ粒子で散乱されているために互いにコヒーレントな関係にあり、伝播方向が逆になっていることから時間反転コヒーレント成分とよばれる。一方、単一散乱光や異なる経路を伝播する散乱光ではこのような時間反転コヒーレント成分は発生しないため、一定強度をもつインコヒーレント成分となる。したがって、遠方場で観測される強度分布は、一定の強度をもつインコヒーレント成分とコヒーレント成分の干渉で生じる

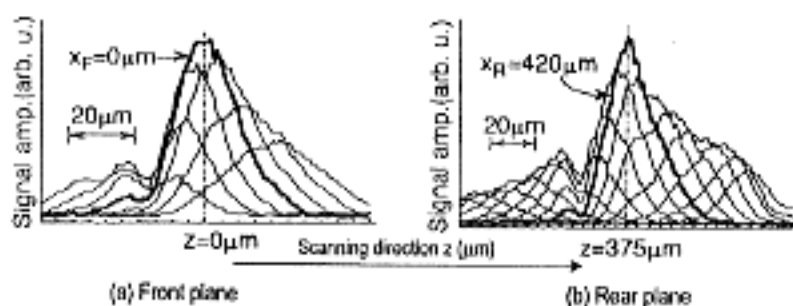
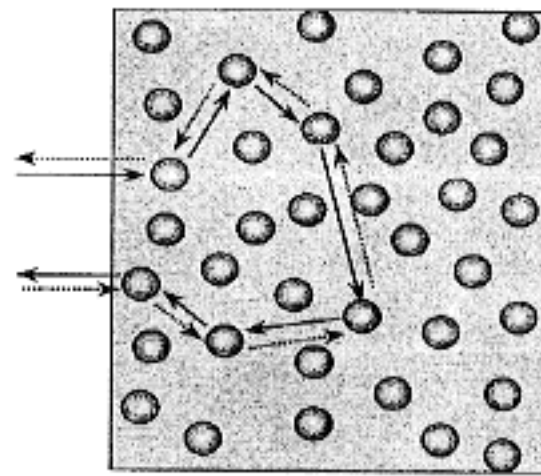


Fig.11 Interference intensity patterns produced from the chicken in the vicinity of (a)  $z = 0 \mu\text{m}$  and (b)  $z = 375 \mu\text{m}$ .<sup>9)</sup>



●: particle

Fig.12 Geometry for producing the enhanced backscatterings of light from a dense disordered medium.

強度ピークが重畳したものになる。このような後方散乱光のエンハンスメント現象は、1984年にKugaとIshimaru<sup>10)</sup>によって実験的に発見され、以後「光のアンダーソン局在」または「光の弱局在」とよばれ盛んに研究が行われてきた。ここでは、用いた濃厚散乱媒質の粒径計測および分散状態モニタリングにおけるコヒーレント後方多重散乱光のエンハンスメント現象の計測応用への可能性を概説しよう。

コヒーレント後方多重散乱光のエンハンスメント強度分布は、波数ベクトル $k_i$ の入射光が波数ベクトル $k_f$ の後方散乱光を発生する確率と境界面上の離れた2点から $-k_i$ と $k_f$ の方向に出射する光波が遠方場で二光束干渉するときの干渉強度分布との重ね合わせ積分によって求められる<sup>11)</sup>。Akkermanら<sup>12)</sup>は、境界面から出射した散乱光が再び媒質に入射しないことと、境界面から $z = z_0$ の間は入射光も出射光も散乱を発生しないという境界条件のもとで光拡散方程式の解析的な解を導出し、後方多重散乱光のエンハンスメント強度分布のコヒーレント成分

$$I_c(\theta) = \frac{3}{7(1 + \beta\theta)^2} \left( 1 + \frac{1 - e^{-\beta\theta}}{\beta\theta} \right) \quad (19)$$

を得た。ここで、 $\beta$ は散乱媒質の輸送平均自由行程 $l^*$ と入射光の波長 $\lambda$ で決まる定数であり、

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} l^* \quad (20)$$

で定義される。(19)式の導出にあたり、 $k = |k_i| = |k_f| = 2\pi/\lambda$ および $z_0 = 2l^*/3$ が仮定された。Fig.13は、10%ポリスチレン球溶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。Fig.14には、直径が90nm, 300nm, 460nm, 600nmのポリスチレン球の単分散10%溶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が示されている。ピーク強度分布は、粒子直径の増加に対して $\lambda l^*$ のオーダーで広がっていることが理論的に知られている。そこで、(19)式をモデル関数として実験値に当てはめ操作を行った結果を示す。この操作は、非線形最小二乗フィッティングのひとつであるLevenberg-Marquardt法によって行われた。Fig.15は、Fig.14の結果から推定したパラメーター $\beta$ を(20)式に代入して求めた輸送平均自由行

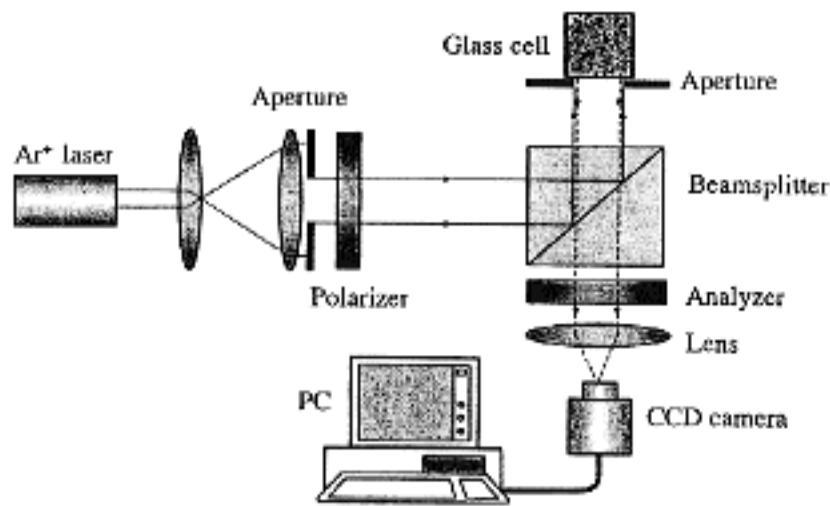


Fig.13 Schematic diagram of the optical system for measuring the intensity peak of backscattering enhancement.

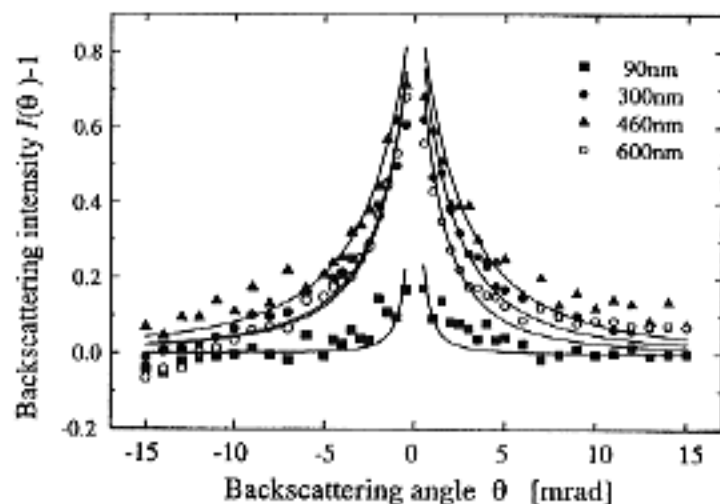


Fig.14 Intensity profiles of backscattering enhancement produced from the 10% solutions of polystyrene particles with the four different radii of 90 nm, 300 nm, 460 nm, and 600 nm.

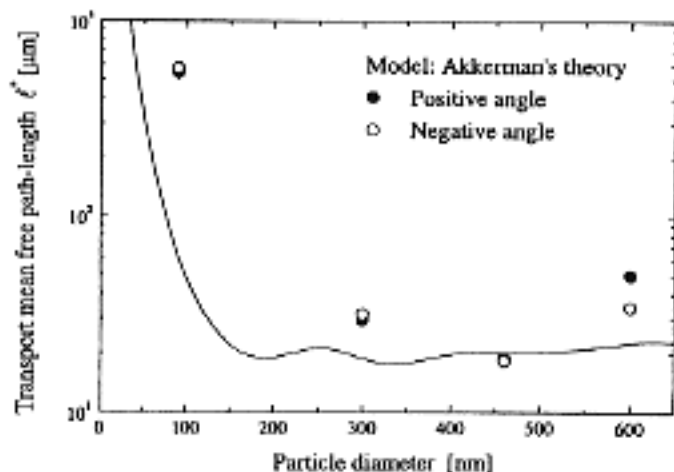


Fig.15 Comparison between the transport mean free path-lengths derived from the experiments and the Mie scattering theory.

程とミー散乱理論との比較を示している。この結果、10%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、粒径が測定できる可能性が示された。ここで示した実験結果は、単分散溶液に対して得られたものであるが、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いる。その結果、後方散乱エンハンスメント強度分布を用いる方法で平均粒径が推定できることがわかった<sup>13)</sup>。

濃厚な溶液では、本来Fig.16 (a)に示すように粒子が互いに独立に分散している溶液でも、濃度が増加するにした

がって粒子間の相互作用が増大し、Fig.16 (b)に示すように凝集によって粒子が不均一に分散ようになる。したがって、粒子が独立に分散しているかどうかを確認する手法の開発が待たれている。Fig.17は、直径1 $\mu$ mのポリスチレン球の単分散10%溶液に食塩水を順次加えていったときに測定された後方散乱光エンハンスメント強度分布を示している<sup>14)</sup>。図より、食塩水の添加量が1mlを境にして後方散乱光強度分布が変化していることが確認できる。これは、溶液中に独立に分散しているポリスチレン球が、食塩を添加することによりその表面に帯電していた負イオンが中和されるために反発力が減少し、凝集することを意味している。したがって、後方散乱光エンハンスメントの強度減少の変化を観測することにより、溶質が分散しているか、凝集しているかを判定できる可能性があることがわかる。そこで、このような粒子の凝集を、フラクタル次元の定義をする際に用いるモデルを採用して、散乱光の自由行程分布を理論的に求め<sup>15)</sup>、後方散乱光エンハンスメント強度分布をモンテカルロ・シミュレーションにより求めた。そのシミュレーション実験の結果、エンハンスメント強度分布はフラクタル次元に依存しており、散乱光の平行偏光成分と垂直偏光成分に対して次式

$$I_{\text{CO}}(\theta) \propto \theta^{2.16-1.0D_F}, I_{\text{CROSS}}(\theta) \propto \theta^{4-1.4D_F} \quad (21)$$

を得た<sup>16)</sup>。ここで、 $D_F$ はフラクタル次元を表わすが、ここでは粒子の凝集の程度を表わすパラメーターであり、 $D_F$ が3のとき独立に分散していることを表わし、 $3 > D_F \geq 2$ の間では $D_F$ が小さいほど凝集が進行していることを示す。

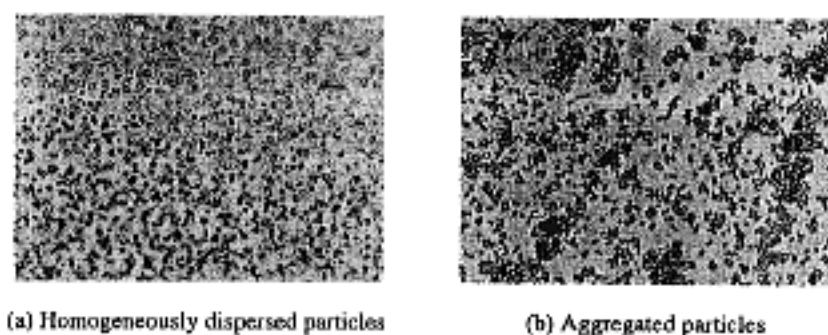


Fig.16 Distributions of particles (a) dispersed homogeneously and (b) aggregated inhomogeneously in the colloidal suspension.

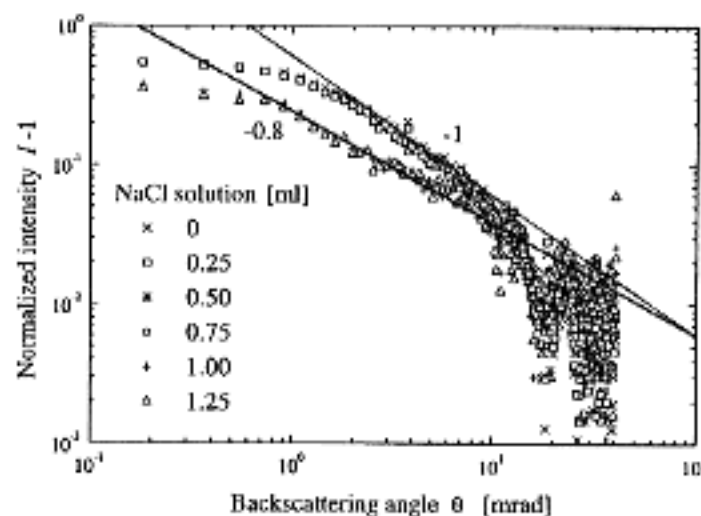


Fig.17 Intensity profiles of enhanced backscatterings from the 10% solution of polystyrene particles of the diameter 1  $\mu$ m with an increase in the addition of the NaCl solution.<sup>14)</sup>

Table 1には、体積濃度10%のポリスチレン球の懸濁液に食塩を加えることにより凝集を誘発し、後方散乱光エンハンスメント強度分布の減少率変化とパラメータ $D_F$ の変化を計測した結果が示されている<sup>14)</sup>。直径 $1\mu\text{m}$ と $0.46\mu\text{m}$ に関しては、凝集によって $D_F$ が平行および垂直偏光成分ではそれぞれ3から2.87および2.94から2.56へ減少していることがわかる。また、粒子直径 $0.09\mu\text{m}$ では食塩を加える前から凝集が起きていたことも確認された。垂直偏光成分に対して一様分布の時点で $D_F$ が3未満の値を取るのは、エンハンスメント現象のピーク強度がもともと弱いために極端にS/N比が悪いことによる。

### 3.2 拡散波分光法

後方散乱光エンハンスメントの影響のもとで発生する時間的に変動する散乱光の相関関数を求める。反射散乱光は、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。このような多重散乱光の時間相関関数に基づく高密度媒質のキャラクタリゼーションを、拡散波分光(diffusing wave spectroscopy)<sup>17)</sup>と呼ぶ。Fig.14に示す反射散乱光の振幅の正規化された相関関数は、

$$g(\tau, \theta) = \frac{\exp[-\gamma\sqrt{6\tau/\tau_0}] + \exp[-\gamma\sqrt{6\tau/\tau_0 + (k\ell'\theta)^2}]}{1 + \exp(-\gamma k\ell'\theta)} \quad (22)$$

で与えられる<sup>18)</sup>。ここで、 $\tau_0$ はホモダイン検出したときの単一散乱光の時間相関関数の緩和時間を表わし、 $\gamma$ は最初と最後の散乱点までの平均深さ $z_0$ と媒質境界面における反射係数 $R$ からなる定数である。Fig.18は、Fig.14に示した後方散乱光エンハンスメントの空間強度分布に対応する時間相関関数の緩和時間の後方散乱角依存性を示す。こ

Table 1 Parameter  $D_F$  obtained experimentally.<sup>14)</sup>

Diameter (nm)		1000	460	100
Particle distribution	Homogeneously dispersed	3.00	3.00	2.70
	particles	2.94	2.94	2.44
Aggregated particles	—	2.80	2.80	2.70
	⊥	2.56	2.56	2.44

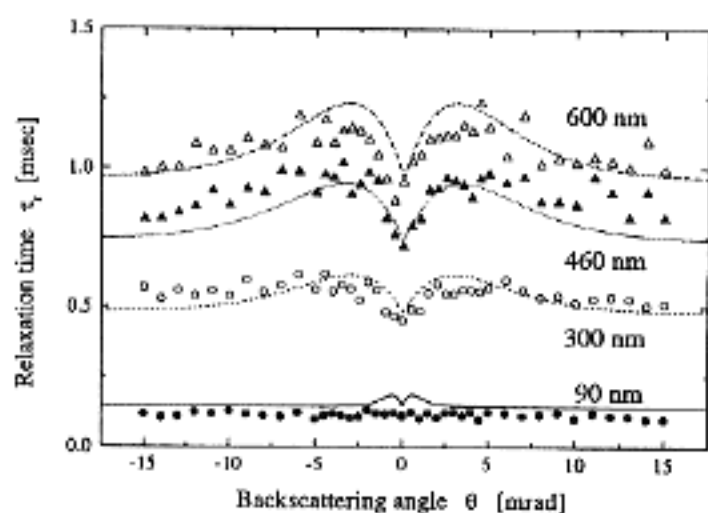


Fig.18 Relaxation times of the photon correlation function under the influence of backscattering enhancement phenomenon.<sup>18)</sup>

で、 $z_0 = \ell'$ および反射係数を $R=0$ とした。図からわかるように、多重散乱光の振幅変動の緩和時間はどの方向でも一定ではなく、エンハンスメント現象の影響を受けて緩和時間は逆反射方向で最小になり、その両側に最大値をもつ双峰性をもって変化することが理論と実験で証明された。(22)式において、 $\theta=0$ の逆反射方向で観測される光子相関関数は

$$g(\tau) = \exp(-\gamma\sqrt{6\tau/\tau_0}) \quad (23)$$

となる。この相関関数は、高次多重散乱のみを考慮したインコヒーレント後方散乱光の光子相関関数と一致する。特に、係数 $\gamma$ は溶質としての粒子による散乱方向の余弦平均、すなわち粒子径に依存した非等方散乱係数 $g = \langle \cos\theta \rangle$ の関数となる。Fig.19に、体積濃度2%のポリスチレン球の溶液からの後方多重散乱光の光子相関関数の係数 $\gamma$ の変化を示す<sup>17)</sup>。ここでは、粒径を変化させることにより、輸送平均自由行程と平均自由行程との比を変化させた。図より、係数 $\gamma$ は波長に比べて小さな等方散乱を起こす粒子に対しては変化するが、異方性散乱を起こす大きな粒径の場合には一定値 $\gamma=2.1$ に漸近する。したがって、(23)式は、粒径の大きな異方性散乱を起こす粒子を溶質とする濃厚散乱媒質からの後方多重散乱光の光子相関関数は、単一散乱光の緩和時間 $\tau_0$ で決まることを意味している。よって、後方多重散乱光の時間相関関数の緩和時間を測定することにより、粒径の測定ができることがわかる。ただし、単一散乱の場合と異なり、粒径分布を推定する手法はまだ確立されていないので、多分散系の場合にはその平均粒径が測定されることになる<sup>13)</sup>。

拡散波分光法を用いても、溶液中の粒子の分散状況が観測できる。Fig.20には、粒径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン球の10%溶液に10%食塩水を0.5ml添加したのちの経過時間に応じた光子相関関数の変化を示す<sup>19)</sup>。 $t=0$ では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、光子相関関数の緩和時間が増加する変化が認められる。このような変化を定量的に解析するために、光子相関関数を単一散乱光の相関関数 $g_s(\tau)$ と2次以上の多重散乱光の相関関数 $g_m(\tau)$ の和で表すことができると仮定し、

$$g(\tau) = g_s(\tau) + g_m(\tau) = Pe^{-\alpha\tau} + Qe^{-\gamma\sqrt{\tau}} \quad (24)$$

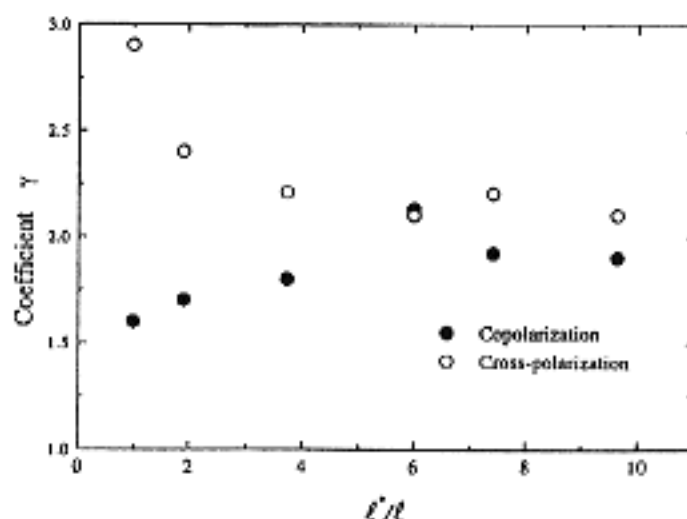


Fig.19 Dependence of the coefficient  $\gamma$  in the photon correlation function on the particle size through the transport mean free path-length.<sup>17)</sup>



とする。ここで、 $P, Q, U, V$ は係数である。この相関関数をモデル関数として、Fig.20の実験結果に非線形フィッティングし、単一散乱と多重散乱の寄与の仕方を経過時間の変化に対してプロットしたのがFig.21である<sup>19)</sup>。食塩水を添加後時間が経過し粒子の凝集が進行すると、単一散乱の寄与が単調に増加し、逆に多重散乱の寄与が減少する。これは、粒子が凝集して、大きなクラスターが分散している状態に変化して、等価的に粒径の大きな粒子が独立に分散している状態になっていることを示している。前述の後方散乱光エンハンスメント強度分布は凝集が進行し定常状態になったときの静的な状態変化を観測するのに都合がよいのに対して、光子相関法は凝集過程の過渡的な変化を観測するのに適している。

### 3.3 単パルス光時間分解法による散乱・吸収計測

濃厚溶液や生体組織の散乱特性と吸収特性は、それぞれの散乱係数と吸収係数を測定することに帰着し、入射光として短パルス光を用いる時間分解法による測定法が提案されている。まず、光拡散方程式を境界条件に基づく鏡像法を用いて解析的に解き、半無限媒質から後方多重散乱光の強度分布を理論的に導出する。Fig.22に、その導出の過程を示す。媒質に入射した光は、深さ $z = z_0$ で最初に等方的

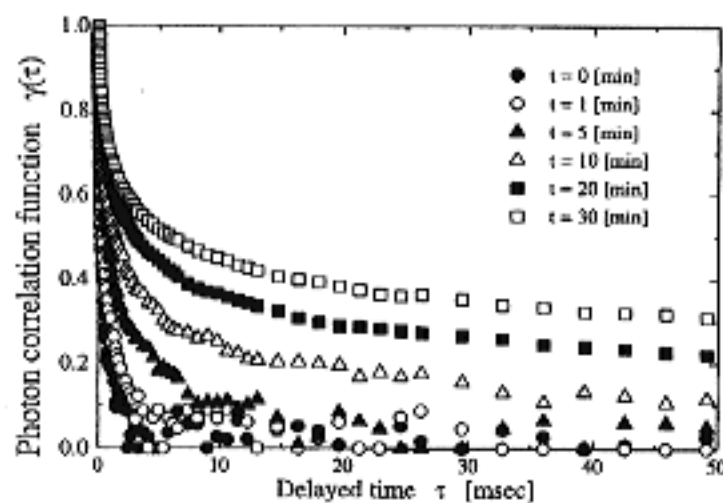


Fig.20 Temporal variations in the photon correlation functions of multiply backscattered intensity fluctuations from the dense solutions of polystyrene particles after the addition of the NaCl solution.<sup>19)</sup>

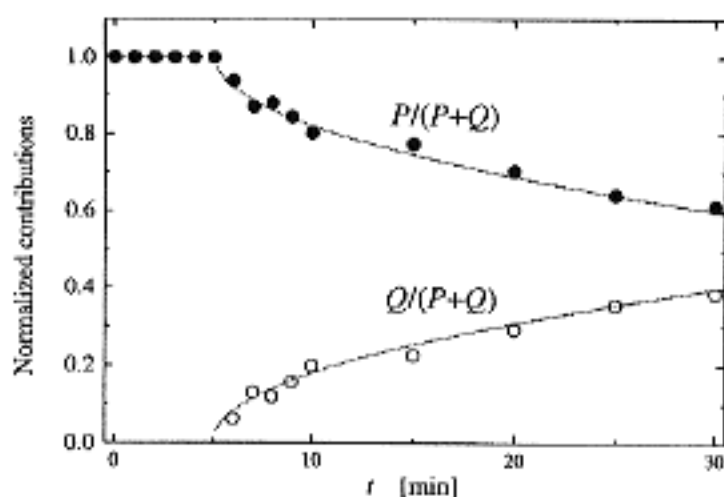


Fig.21 Comparison between the contributions of the single scattered light and the multiply scattered light to the total backscattered intensity fluctuation as a function of time after the addition of the NaCl solution.<sup>19)</sup>

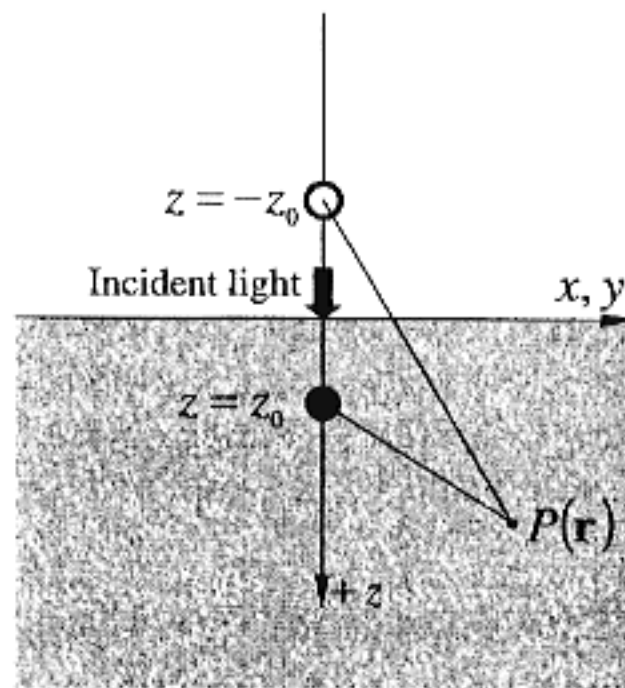


Fig.22 Geometry for deriving the time-resolved intensity profile of light backscattered from a semi-infinite homogeneous medium.

な散乱を受け、その散乱点にある仮想的な点光源から散乱光が媒質内に広がっていくことを想定する。このとき、光拡散方程式の解を求めることは、 $z = 0$ の媒質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 $Q_i(x', y', -z_0)$ によって、 $z = 0$ の境界面上で形成される光子密度が零になるDirichlet条件を満たすグリーン関数を求めることに帰着される。任意の位置 $P(x, y, z)$ における光子密度は、無限媒質からの散乱光に関する光拡散方程式の基本グリーン関数同士の差を、 $z = 0$ の平面におけるFickの法則に適用して求めると

$$J_z(r, t) = |J(r, z = 0, t)| \\ = \frac{z_0}{(4\pi D_p)^{3/2} t^{3/2}} e^{-\nu z_0 t} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_p t}\right) \quad (25)$$

となる<sup>20)</sup>。ここで、 $\nu$ と $D_p$ は、それぞれ媒質中の光速と光子の拡散定数を表わす。Fig.23は、人の脛脛の筋肉に波長

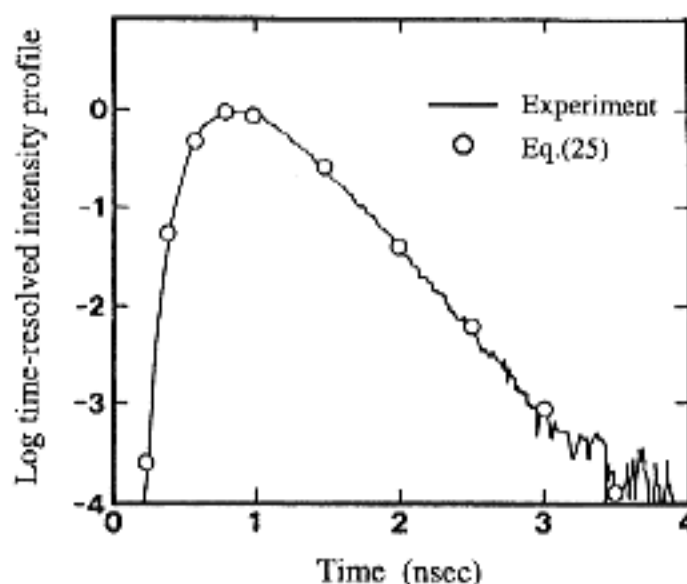


Fig.23 Time-resolved intensity profile of light backscattered from the calf muscle of a human volunteer illuminated by the short pulse laser with the width of 150 ps and the wavelength of 760 nm. The experimental result is denoted by the solid line with open circles calculated theoretically from Eq. 25.<sup>20)</sup>

760nmの短パルス光を照射し、入射点から40mm離れた点で検出された反射散乱光の時間分解された強度分布と(25)式を用いた計算結果との比較を示している。ここでは、理論値のピークと実測値のそれを合わせてある。図から、反射散乱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

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{d}{dt} \log_e J_s(r_1, t) \right] = -\mu_s v \quad (26)$$

となる。また、 $t = t_{\max}$ のとき時間変化率をゼロとおき、輸送散乱係数について解くと

$$\mu_s' = \frac{1}{3r_1^2} (4\mu_s v^2 t_{\max}^2 + 10vt_{\max}) - \mu_s \quad (27)$$

が得られる。よって、(26)式と(27)式を用いると、時間分解された反射散乱光の測定から、生きたままで生体組織の吸収係数と輸送散乱係数を決定することが可能である。これらの関係をFig.23に適用すると、吸収係数と輸送散乱係数はそれぞれ $\mu_a = 0.0176 \text{ mm}^{-1}$ と $\mu_s' = 0.85 \text{ mm}^{-1}$ となる。これらの値は、Wilsonら<sup>21)</sup>が公表している $\mu_a = 0.023 \pm 0.004 \text{ mm}^{-1}$ と $\mu_s' = 0.85 \pm 0.08 \text{ mm}^{-1}$ と一致している。

#### 4. おわりに

本講義の2回目は、散乱現象を利用した計測法について概説した。計測法は、測定の対象、環境、および研究者の専門などの要因が関係しており、一般に多種多様なものとなる。しかし、単一散乱現象を利用した光・レーザー計測は、開発・研究の歴史も長いため、ほぼ測定法として収束と成熟の域に達しているように思われる。したがって、本講義では単一散乱現象を用いた計測法に関しては、測定原理と測定光学系を概説した。一方、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く、これからの研究が待たれる分野である。本講義では、このレーザー光の強散乱現象に基づく計測法については、私達が近年行っている研究を中心に実験例も踏まえて紹介を試みたものである。近い将来において、レーザー多重散乱計測法の確立が期待される。

#### 参考文献

- 1) H. C. van de Hulst: *Light Scattering by Small Particles* (Dover, 1957).
- 2) A. J. Hunt and D. R. Huffman: *Rev. Sci. Instrum.* **44** (1973) 1753.
- 3) A. C. Holland and G. Gagne: *Appl. Opt.* **9** (1970) 1113.
- 4) D. M. Roessler and F. R. Faxvog: *J. Opt. Soc. Am.* **69** (1979) 1699.
- 5) 鶴田 匡夫: 応用光学 I (培風館, 1990) p.212.
- 6) 林 茂: 粒子径計測技術 (日刊工業新聞社, 1994) p.145.
- 7) B. J. Berne and R. Pecora: *Dynamic Light Scattering* (John Wiley & Sons, 1976) p.38.
- 8) K. S. Schmitz: *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules* (Academic Press, 1990) p.77.
- 9) 田尻 秀幸, 白石 偉久, 近江 雅人, 春名 正光: 医用電子と生体工学 特別号 **34** (1996) p.200.
- 10) Y. Kuga and A. Ishimaru: *J. Opt. Soc. Am.* **A1** (1984) 831.
- 11) P. Sheng: *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena* (Academic Press, San Diego, 1995) p.177.
- 12) E. Akkermans, P. E. Wolf, R. Maynard, and G. Maret: *J. Phys. France* **49** (1988) 77.
- 13) T. Iwai, K. Ishii, and T. Asakura: *Proc. SPIE* **3252** (1998) 90.
- 14) K. Ishii and T. Iwai: *Proc. SPIE* **3740** (1999) 549.
- 15) K. Ishii, T. Iwai, J. Uozumi, and T. Asakura: *Appl. Opt.* **37** (1998) 5014.
- 16) K. Ishii, T. Iwai, and T. Asakura: *Opt. Rev.* **4** (1997) 643.
- 17) D. J. Pine, D. A. Weitz, G. Maret, P. E. Wolf, E. Herbolzheimer, and P. M. Chaikin: *Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media*, ed. P. Sheng (World Scientific, 1990) p.312.
- 18) K. Ishii, T. Iwai, and T. Asakura: *J. Opt. Soc. Am.* **A14** (1997) 179.
- 19) K. Ishii and T. Iwai: (投稿中).
- 20) M. S. Patterson, B. Chance, and B. C. Wilson: *Appl. Opt.* **28** (1989) 2331.
- 21) B. C. Wilson, M. S. Patterson, S. T. Flock, and J. D. Moulton: in *Light in Biology and Medicine I*, ed. R. H. Douglas, J. Moan, and F. Doll'Acqua (Plenum, 1988) p.45.