The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	拡散光を用いた高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の分散と凝集状態の計測に関する研究
Author(s)	谷口, 純
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1717
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

拡散光を用いた高濃度コロイド溶液に含まれる
微粒子の分散と凝集状態の計測に関する研究

大阪大学大学院基礎工学研究科

2007 年 9 月

谷口　純

概要

本論文は，拡散光を用いて高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を求めることにより，溶液中での微粒子の分散や凝集などの状態を計測する手法に関する研究をまとめたものである．

コロイドとは，液体などの媒質に微粒子などが分散している状態の総称であり，固体を分散媒質とするゲル，液体を分散媒質とするゾル，気体を分散媒質とするエアロゾルなどに分類できる．特に，ゲルやゾル中での生体高分子などの微粒子の分散や凝集状態を評価する手法に注目が集まっている．しかし，コロイドは高散乱媒質であるために，従来の手法では極端に希薄な媒質しか評価できなかった．

これまで，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を同時に測定する手法は提案されていない．高濃度のコロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径分析にはレーザー回折・散乱法や動的光散乱法が，質量（数密度）分析には近赤外・赤外分光法が用いられてきた．レーザー回折・散乱法や動的光散乱法は散乱体によって光が一度だけ散乱される単散乱領域での測定方法であり，高濃度のコロイド溶液を測定するためには溶液を数千倍に希釈する必要がある．また，近赤外・赤外分光法は溶液の吸光度より微粒子の質量を測定する方法であるが，吸光度には散乱の影響が含まれるので濃度既知のサンプルを用いて補正を行う必要がある．そのために，これらの手法を用いての高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径や数密度を測定することは困難であった．近年，多重散乱領域でも測定可能な拡散波分光法が，高濃度コロイド溶液を測定する手法として注目を浴びている．拡散波分光法によって，かなり高濃度のコロイド溶液を測定できるようになったが，光の散乱される回数には制限がある．さらに，拡散波分光法では，溶液に含まれる微粒子の粒子径を求めるのに溶液の粘性が必要となる．そこで，拡散光子密度波を用い溶液を希釈せずに高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を測定する手法を提案する．拡散光子密度波は，強度変調光を高散乱媒質中に入射させた時に発生する特殊な光子密度のエネルギー波であり，光子の散乱回数の上限に関して制限はない．高濃度コロイド溶液中を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相の変化より，溶液の吸収係数と散乱係数を同時に分離して計測できる．この拡散光子密度波によって測定した溶液の光学特性をもとに，高濃度コロイド溶液に含まれるナノメートルからミリメートルサイズの微粒子の粒子径と数密度を吸収理論と散乱理論を用いて求めることができる．

さらに，従来の方法では，溶液を希釈する必要があったので，高濃度コロイド溶液に特有な凝集などの現象を計測することができなかった．しかし，提案手法を用いることにより，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度の時間変化を測定し，溶液における凝集現象を定量的に評価できる．

第 1 章では，本研究の背景と目的について述べる．

第 2 章では，高濃度コロイド溶液の光学特性を求めるために用いた拡散光子密度波の基本原理について述べる．特に，高散乱媒質中での拡散光子密度波の伝搬の様子と，その様子を記述した光拡散方程式について説明する．さらに，高散乱媒質の光学特性の求め方について述べる．

第 3 章では，高散乱媒質の形状を考慮した光学特性測定について述べる．高濃度のコロイド溶液の光学特性を測定するには，コロイド溶液を入れる容器の形状を考慮する必要がある．そこで，外挿境界法と鏡像法を用いて，直方体形状を考慮し光拡散方程式に対して解析解を導出した．また，この直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解の有効性を確認するために，直方体形状の高散乱媒質を用いて測定を行い，高散乱媒質の光学特性を求めた．

第 4 章では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を測定する方法について述べる．まず，高濃度コロイド溶液の吸収係数と散乱係数を求める方法について述べる．つぎに，吸収理論と散乱理論を用いて，測定した溶液の光学特性より微粒子の粒子径と数密度を求める方法について述べる．この手法の有効性を確認するために，高濃度のコロイド溶液に含まれる微粒子が 1 種類であるコロイダルシリカについて測定を行った．提案手法により求められたシリカ微粒子の平均粒子径と，レーザー回折・散乱法などで測定した平均粒子径とを比較した．さらに，提案手法により求められたシリカ微粒子の数密度と，溶液に分散させる前の粉末のシリカ微粒子の質量から求められる数密度と比較した．そして，カゼインミセルと脂肪球の 2 種類の微粒子が含まれる高濃度コロイド溶液である牛乳の測定を行った．提案手法により求められたカゼインミセルと脂肪球の粒子径と数密度と，電子顕微鏡やレーザー共焦点顕微鏡などを用いて求めた粒子径と数密度の測定結果とを比較した．これにより，高濃度コロイド溶液に含まれる数種類の微粒子の粒子径と数密度を分離して測定できることを示した．

第 5 章では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子が凝集する過程を微粒子の粒子径と数密度の時間的変化から計測した結果について述べる．高濃度コロイド溶液である牛乳に含まれるカゼインミセル微粒子は，溶液の水素イオン濃度の変化によって凝集することが知られている．乳酸菌の代謝活動を利用して，牛乳の水素イオン濃度を変化させることによりカゼインミセル微粒子の凝集を起こさせた．牛乳の凝集反応の前後で，カゼインミセル微粒子の粒子径と数密度が急激に変化することが確認された．この凝集反応が確認された時は，カゼインミセル微粒子が溶液中で構造的かつ電荷的に不安定になり凝集が起こるとされる水素イオン濃度と一致していた．それに対して，牛乳に含まれるもう 1 種類の微粒子である脂肪球については，凝集が起こらないことを確認した．

最終章では，本論文で述べられた研究成果について総括し，今後の展望について述べる．

目次

第 1 章 序論 1
1.1 研究背景 1
1.2 本研究の目的 5
1.3 論文の構成と概要 7

第 2 章 拡散光子密度波の基本原理 10
2.1 光拡散方程式とその解 10
2.2 拡散光を用いた高散乱媒質の測定手法 13
2.3 拡散光子密度波 16

第 3 章 散乱媒質の形状を考慮した光学特性測定 20
3.1 はじめに 20
3.2 散乱媒質と非散乱媒質の境界条件 20
3.2.1 部分流境界条件 22
3.2.2 外挿境界条件 23
3.2.3 境界における受光の検討 25
3.3 形状を考慮した光拡散方程式に対する解 26
3.3.1 平板形状の媒質に対する光拡散方程式の解 26
3.3.2 直方体形状の媒質に対する光拡散方程式の解 28
3.4 測定システム 29
3.4.1 測定対象 30
3.4.2 測定装置 30
3.5 無限形状の散乱媒質の光学係数測定 33
3.5.1 測定方法 33
3.5.2 測定に関する検討 36
3.5.3 測定誤差 38
3.5.4 最適化法 40
3.6 直方体形状の散乱媒質の光学係数測定 43
3.6.1 測定方法 43
3.6.2 測定結果 46
3.7 まとめ 56

第 4 章 高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度の同時計測 57
4.1 はじめに 57
4.2 吸収理論と散乱理論 58
4.2.1 吸光度 58
4.2.2 散乱理論 60
4.2.3 吸収理論 60
4.3 拡散光子密度波分光法の測定原理 61
4.4 単分散媒質に含まれる粒子径と数密度の同時計測 65
4.4.1 コロイダルシリカ 65
4.4.2 測定方法 65
4.4.3 測定結果 68
4.4.4 考察 69
4.5 多分散媒質に含まれる粒子径と数密度の同時計測 71
4.5.1 牛乳と無脂肪牛乳 71
4.5.2 測定方法 72
4.5.3 測定結果 74
4.5.4 考察 78
4.6 まとめ 80

第 5 章 高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の凝集による粒子径と数密度の変化 81
5.1 はじめに 81
5.2 測定系 83
5.3 単分散媒質の凝集による変化 86
5.4 多分散媒質の凝集による変化 89
5.5 まとめ 93

第 6 章 結論 94

謝辞 96

付録 97

参考文献 137

業績目録 147

第1章　序論

1.1　研究背景

近年，高散乱媒質である高濃度のコロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径や数密度を計測する手法について必要性が高まっており，さらに，高濃度コロイド溶液に特有な現象である凝集状態を計測する手法についての需要も高まっている．

コロイドとは，溶液などの媒質に微粒子などが分散している状態の総称であり，固体を分散媒質とするゲル，液体を分散媒質とするゾル，気体を分散媒質とするエアロゾルなどに分類できる．コロイドの種類とその分類を表 1.1 に示す．ゾルとして，フォトニック結晶などの新機能性材料に使われるポリスチレン，シリカ，酸化チタン，PMMA などの微粒子を分散させた溶液が注目されている．新機能性材料として用いるためには，これらの微粒子をコロイド溶液中で均等に分散させる必要があり，溶液中での微粒子の分散や凝集状態を計測する手法が求められている．さらには，シリカ微粒子を含む溶液は顔料や塗料などに，酸化チタン微粒子を含む溶液は光触媒として用いられ，その工業的用途は幅広い．また，食品の安全性や品質管理などの観点からも，高濃度コロイド溶液の状態を計測する手法の必要性は増している．例えば，牛乳やヨーグルトなどの乳製品に含まれる微粒子の分散や凝集などの状態から腐敗や混入などを調べる計測手法など　に注目が集まっている．自然環境の保護の観点からも，水質環境汚染物質や大気汚染物質の計測技術が必要とされている．また，NASA のスペースシャトルの断熱材に用いられているエアロゲルなどの内部欠損を発見する技術は，宇宙旅行の安全性を確保するために重要なものとなる．これらの他に，高濃度コロイド溶液には，高分子溶液，金属コロイド，生体高分子などがあり，これらの溶液を計測する手法に注目が集まっている．特に，生体高分子である赤血球の粒子径と数密度の同時計測手法が実現されれば，従来の血液中の相対的ではなく絶対的な酸素飽和度を測定することができ，生体光医用装置にあらたな展開をもたらすと期待される．さらには，タンパク質などの生体高分子反応をリアルタイムに計測することができれば，ゲノム，RNA，タンパク質，糖鎖，代謝産物等の生命構成体の構造，機能とそれらの相互作用を解明することができるであろう．本研究では，エマルジョンの牛乳，ゾルのコロイダルシリカ，ゲルのヨーグルトを測定に用いた．

高濃度のコロイド溶液に含まれる微粒子を計測する手法には様々なものがある．一般的には，走査型電子顕微鏡 (SEM) [1]，透過電子顕微鏡 (TEM) [2]，原子間力顕微鏡 (AFM) [3] などの手法が用いられる．しかし，これらの手法は，微粒子を観測するために，コロイド溶液を乾燥させるので溶液の状態を破壊してしまう．そのために，コロイド溶液の状態を計測しているとは言いがたかった．さらに，装置が高価な上に，試料の準備などに労力がかかるなどの問題点があった．そこで、コロイド溶液を非破壊でオンライン計測できる手法への需要が高まった．赤外分光法 (FT-IR) [4,5] や近赤外分光法 (FT-NIR) [6,7] などは，コロイド溶液の吸光度から溶液に含まれる物質を特定し，さらに，その質量を特定することのできる非破壊の計測手法である．これらの手法で計測できるコロイド溶液の吸光度には散乱の影響が含まれるために，濃度既知のサンプルと PLS 法 [8] などのアルゴリズムを用いて装置の校正を行う必要があり問題となっている．また，散乱の影響を少なくするために，試料となるコロイド溶液の濃度の取り扱いには充分な注意が必要とされ，コロイド溶液内での光の実際の伝搬距離である実効光路長を考慮する必要がある．

他の非破壊の計測手法としては，静的光散乱法 (LLS) [9,10]，動的光散乱法 (DLS) [11,12]，拡散波分光法 (DWS) [13–15] などがある．これらの手法は，コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径分布を測定する手法である．静的光散乱法は，溶液中の微粒子によるレーザー光の回折・散乱パターンより微粒子の粒子径を求める手法である．そのために，静的光散乱法はレーザー回折・散乱法とも呼ばれる．それに対して，動的光散乱法は，コロイド溶液に含まれる微粒子がブラウン運動することによって生じる散乱光の揺らぎより粒子径分布を求める手法である．静的光散乱法と動的光散乱法ともに，光が微粒子によって一度だけ散乱される単散乱領域でコロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径などの物理的性質を測定できる．しかし，高濃度コロイド溶液中では，光は微粒子によって多重散乱されるため，これらの手法を用いて粒子径を測定することはできず，極端に希薄なコロイド溶液しか測定できなかった．さらに，従来手法では，高濃度コロイド溶液に特有な凝集などの現象の時間的変化を測定することは困難であった．それでも，高濃度コロイド溶液における微粒子の凝集現象は興味の対象となり続けた．例えば，牛乳に含まれるカゼインミセル微粒子の凝集メカニズムについて様々な研究が行われてきた [16–21]．また，高濃度コロイド溶液に含まれるラテックス微粒子の凝集メカニズムについても様々な研究が行われてきた [22-25].

近年，多重散乱領域での測定に対応した手法である拡散波分光法が用いられるよう

になった．この手法は，動的光散乱法と同様にコロイド溶液に含まれる微粒子のブラウン運動によって生じる散乱光の揺らぎより粒子径分布を求める手法である．拡散波分光法と動的光散乱法が違う点は，散乱光が微粒子によって多重散乱されて検出されることを考慮している点である．拡散波分光法では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径を，コロイド溶液の拡散係数より求めることができる．高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径の時間的変化の測定より，溶液の凝集状態に関して研究が行われている [24–29]．しかし，拡散波分光法では，高濃度のコロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径を求めるためには，微粒子が含まれる溶液の粘性が必要となる．凝集反応においては，コロイド溶液の粘性が変化することがあるため，拡散波分光法を用いてコロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径を求めるには溶液の粘性も同時に計測しなくてはならない．さらに，拡散波分光法では溶液中で多重散乱された光の測定を行うが，多重散乱光から溶液に含まれる微粒子のブラウン運動による散乱光の揺らぎを分離して検出することが困難になる．

これとは別に，拡散光を用いて，散乱光の揺らぎではなく散乱光の強度の平均値から高濃度コロイド溶液の光学特性を測定する研究が盛んに行われている．研究の主眼は，生体の吸収係数と散乱係数分布を求め、生体の断層画像を取得することに向けられている．拡散光の強度の平均値より得られる高濃度コロイド溶液の等価散乱係数に注目して，溶液中の微粒子の粒子径と数密度を求める手法が提案されている [30,31]．この手法では等価散乱係数だけより微粒子の粒子径と数密度を算出するために，パラメータを算出する際に情報量が不足することになる．そこで，数種類の波長の光源を用いて高濃度コロイド溶液を測定する方法を採用している．しかし，高濃度コロイド溶液に複数の微粒子が含まれる場合には，光源の数をさらに増やす必要があり測定が困難となる．高濃度コロイド溶液の等価散乱係数に加えて吸収係数に注目することによって、溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を求める精度を飛躍的に向上されることが期待される．これまでに拡散光を用いて高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求め，溶液に含まれる複数の微粒子の粒子径と数密度を同時に計測する手法は提案されていない．さらに，高濃度コロイド溶液の凝集現象を，溶液に含まれる複数の微粒子の粒子径と数密度の時間的変化より計測した例は報告されていない．

表 1.1 コロイドの種類と分類

		分散相		
		気体	液体	固体
分散媒	気体	なし	リキッド エアロゾル (霧，もや)	ソリッド エアロゾル (煙，大気汚染物質)
	液体	泡 (ホイップクリーム)	エマルジョン (牛乳，血液)	ゾル (塗料，顔料)
	固体	ソリッド フォーム (エアロゲル, 発泡スチロール)	ゲル (チーズ，ゼラチン)	ソリッド ゲル (オパール，ルビー)

本研究では，拡散光を用いて高濃度コロイド溶液に含まれるナノメートルサイズからミリメートルサイズの微粒子の粒子径と数密度を同時に計測する手法を提案する．この提案手法を，拡散光子密度波分光法 (Diffuse photon density wave spectroscopy)と名づける．拡散光子密度波分光法は，拡散光を用いて高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求め，この光学特性をもとに溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を求める方法である．また，拡散光を用いるので多重散乱領域で測定が行え，高濃度コロイド溶液でも希釈する必要がない．表 1.2 に，上述した粒子径測定方法についてまとめた．静的光散乱法であるレーザー回折・散乱法では，微粒子によるレーザー光の回折・散乱パターンより微粒子の粒子径を求めるため，広い範囲で粒子径を測定可能である．しかし，粒子径が 10 nm 以下の微粒子に関しては，散乱光の回折・散乱パターンの角度依存性がなくなるため，粒子径を求める際に精度が得られなくなる．それに対して，動的光散乱法では，微粒子のブラウン運動による散乱光強度の揺らぎを測定するために，粒子径が数 nm の微粒子でも測定可能であるが，数 10 μm 以上の粒子径の微粒子の測定は困難となる．本研究で提案する拡散光子密度波分光法は，溶液に含まれる微粒子による光の散乱量の平均値より粒子径を求めるので，レーザー回折・散乱法のように散乱パターンの角度依存性がなくなることが問題とならない．また，動的光散乱法や拡散波分光法のように，微粒子の粒子径が大きくなると散乱光強度の揺らぎが測定しにくくなることもない．ゆえに，拡散光子密度波分光法を用いれば，ナノメートルサイズからミリメートルサイズまでの幅広い微粒子の粒子径を測定可能となる．また，測定できる高濃度コロイド溶液の濃度も手法によって異なる．静的光散乱法や動的光散乱法では，溶液中で光が

一度だけ散乱される単散乱領域での測定に限られ，低濃度のコロイド溶液しか測定できない．それに対して，拡散波分光法では溶液中で数回散乱された光を利用するために，ある程度，高濃度の溶液も測定することができる．拡散光子密度波分光法では，充分に散乱された光を利用するために散乱回数の上限に制限はなく，これまで測定が困難であった非常に高濃度の溶液も測定することができる．コロイド溶液中に含まれる微粒子の粒子径が 100 nm 程度の場合，拡散波分光法では測定できる微粒子の質量濃度の上限は20%程度であるのに対して，拡散光子密度波分光法では質量濃度の上限はなく，40%の高濃度のコロイド溶液を測定することに成功した．

表 1.2 各種粒子径測定方法

測定方法	粒子径範囲 [μm]	測定現象	必要な情報	測定領域
静的光散乱法（レーザー回折・散乱法）	0.010-3000	光の回折・散乱パターン	屈折率	単散乱
動的光散乱法	0.001-10	散乱光強度の揺らぎ	屈折率 粘性	単散乱
拡散波分光法	0.001-10 (推定)	散乱光強度の揺らぎ	屈折率 粘性	多重散乱 (散乱回数 <10)
拡散光子密度波分光法 (提案手法)	0.001-3000 (推定)	散乱光強度の平均値	屈折率	多重散乱 (散乱回数 >10)

1.2 本研究の目的

本研究では，拡散光を用いて高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を同時に算出する方法である拡散光子密度波分光法を提案する．この手法では，高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を拡散光子密度波を用いて求める [32–34]．その測定したコロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数より，吸収理論と散乱理論を用いて微粒子の粒子径と数密度を同時に求める．図 1.1(a)に示すように高濃度コロイド溶液中では，光子は多重散乱されて位相情報を失ってしまう．そのため，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を分離して測定することは困難であった．ここで，図 1.1(b)に示すように強度変調光を高濃度コロイド溶液に入射させる．そうすると，巨視的にみて，コ

ヒーレントな光子密度のエネルギー波である拡散光子密度波が高濃度コロイド溶液中で発生する．この拡散光子密度波は，境界がない場合には高濃度コロイド溶液中を球面波として伝搬する．高濃度コロイド溶液中を伝搬してきた拡散光子密度波の強度の減衰と位相変化より高濃度コロイド溶液の光学特性を測定することができる．

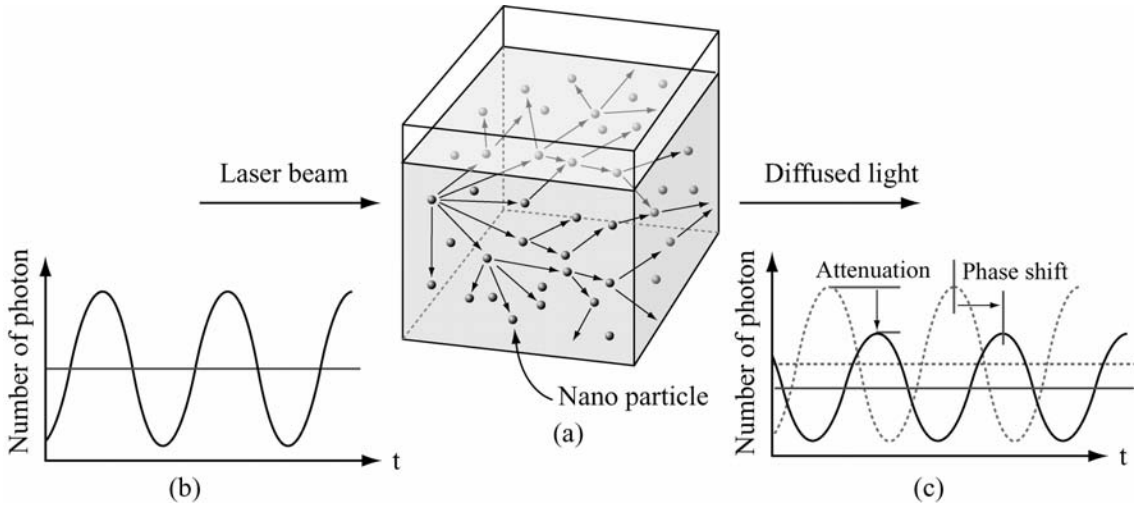


図 1.1 拡散光子密度波の伝搬の概念図
(a) 高濃度コロイド溶液中での光子の多重散乱の様子
(b) 強度変調したレーザー光
(c) 高濃度コロイド溶液中を拡散伝搬してきた光

拡散光子密度波分光法の利点を以下に挙げる．

1. 高濃度のコロイド溶液に含まれるナノメートルサイズからミリメートルサイズの微粒子の粒子径と数密度を同時にリアルタイム計測できる．
2. 高濃度コロイド溶液に対しても，溶液を希釈する必要がなく溶液の状態を破壊することなく測定できる．
3. 測定できる試料の厚みが数 cm から数 10 cm と非常に大きい．

拡散光子密度波分光法の有効性を確認するために，高濃度のコロイダルシリカ溶液に含まれるシリカ微粒子の粒子径と数密度を求める．つぎに，拡散光子密度波分光法を用い，溶液に含まれる複数の種類の微粒子の粒子径と数密度を分離が可能かを確認するために，カゼインミセルと脂肪球の 2 種類の微粒子を含む高濃度コロイド溶液である牛乳を測定する．光源に 2 種類の波長を用いることにより，2 種類の微粒子の粒子径と数密度を同時に測定できることを示す．最後に，高濃度コロイド溶液に特有な凝集現象を，

溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度の時間的変化より定量的に評価できることを示す．拡散光子密度波分光法を用いれば，タンパク質などの生体高分子反応をリアルタイムに計測することができる．

1.3　論文の構成と概要

本論文の構成の概要を図 1.2 に示す．本論文は，拡散光を用いた高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を計測する手法を提案し，高濃度コロイド溶液に特有な凝集現象を高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度の時間的変化より評価するものである．

第 1 章では，本研究の背景と目的について述べる．

第 2 章では，高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求めるために用いた拡散光子密度波の基本原理について述べる．特に，高散乱媒質内での拡散光子密度波の伝搬の様子と，その様子を記述した光拡散方程式について説明する．さらに，高散乱媒質の光学特性の求め方について述べる．

第 3 章では，高散乱媒質の形状を考慮した光学特性測定について述べる．高散乱媒質である高濃度のコロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を測定するには，コロイド溶液を入れる直方体形状の容器の影響を考慮する必要がある．そこで，外挿境界法と鏡像法を用いて，直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を導出した．また，この直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解の有効性を確認するために，直方体形状の高散乱媒質を用いて測定を行い，高散乱媒質の光学特性を求めた．

第 4 章では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を測定する方法について述べる．まず，高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求める方法について述べる．つぎに，吸収理論と散乱理論を用いて，測定した溶液の光学特性より微粒子の粒子径と数密度を求める方法について述べる．この提案手法である拡散光子密度波分光法の有効性を確認するために，高濃度のコロイド溶液に含まれる微粒子が 1 種類であるコロイダルシリカについて測定を行った．拡散光子密度波分光法により求められたシリカ微粒子の平均粒子径とレーザー回折・散乱法などで測定した平均粒子径とを比較した．さらに，拡散光子密度波分光法によって求められたシリカ微粒子の数密度と，溶液に分散させる前の粉末のシリカ微粒子の質量から求めた数密度と比較した．そして，カゼインミセルと脂肪球の 2 種類の微粒子が含まれる高濃度コロイド溶液である牛乳

の測定を行った. 拡散光子密度波分光法によって求められたカゼインミセルと脂肪球の粒子径と数密度と, 電子顕微鏡や共焦点レーザー顕微鏡などを用いて求めた粒子径と数密度の測定結果と比較した．これにより，高濃度コロイド溶液に含まれる数種類の微粒子の粒子径と数密度を分離して測定できることを示した.

第 5 章では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子が凝集する過程を，微粒子の粒子径と数密度の時間的変化から計測した結果について述べる. 高濃度コロイド溶液である牛乳に含まれるカゼインミセル微粒子は, 溶液の水素イオン濃度の変化によって凝集することが知られている．乳酸菌の代謝活動を利用して，牛乳の水素イオン濃度を変化させることによりカゼインミセル微粒子の凝集を起こさせた. 牛乳の凝集反応の前後で, カゼインミセル微粒子の粒子径と数密度が急激に変化することが確認された. この凝集反応が確認された時は, カゼインミセル微粒子が溶液中で構造的かつ電荷的に不安定になり凝集が起こるとされる水素イオン濃度と一致していた．それに対して，牛乳に含まれるもう 1 種類の微粒子である脂肪球については，凝集が起こらないことを確認した. この研究によって, 世界で初めて高濃度コロイド溶液中に含まれるナノサイズの微粒子の粒子径と数密度の変化をリアルタイムに観測できることを示した.

最終章では，本論文で述べられた研究成果について総括する.

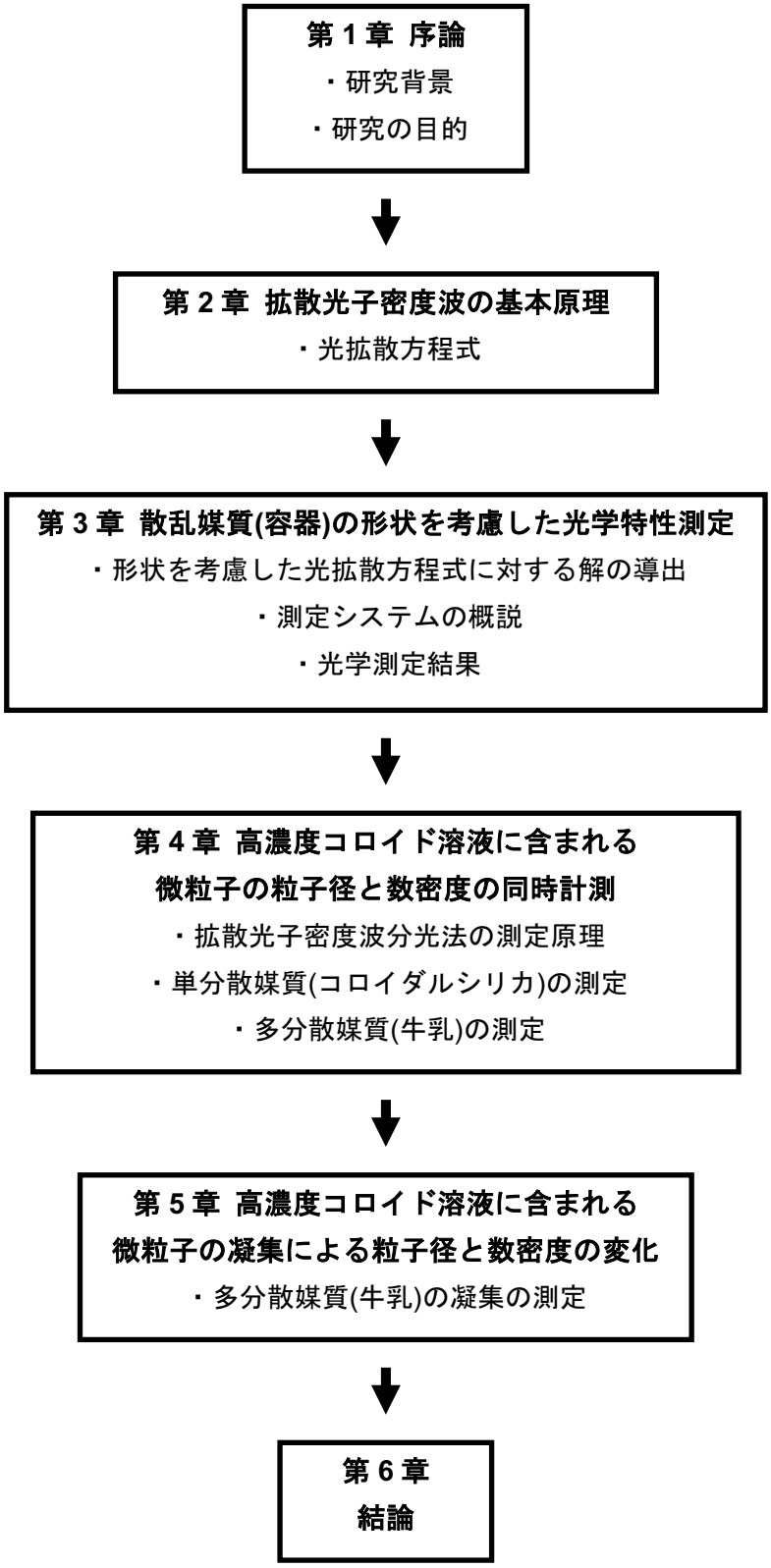

第 1 章 序論
・研究背景
・研究の目的
第 2 章 拡散光子密度波の基本原理
・光拡散方程式
第 3 章 散乱媒質(容器)の形状を考慮した光学特性測定
・形状を考慮した光拡散方程式に対する解の導出
・測定システムの概説
・光学測定結果
第 4 章 高濃度コロイド溶液に含まれる
微粒子の粒子径と数密度の同時計測
・拡散光子密度波分光法の測定原理
・単分散媒質(コロイダルシリカ)の測定
・多分散媒質(牛乳)の測定
第 5 章 高濃度コロイド溶液に含まれる
微粒子の凝集による粒子径と数密度の変化
・多分散媒質(牛乳)の凝集の測定
第 6 章
結論

図 1.2 本論文構成図

第2章　拡散光子密度波の基本原理

高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を算出するためには，溶液内での光波の伝搬の特性を理解する必要がある．高濃度コロイド溶液は高散乱媒質であるために，光子は媒質内で多重散乱される．多重散乱された光子の集団的振る舞いは，ボルツマンの輸送方程式を拡散近似した光拡散方程式で記述することができる．この章では，ボルツマンの輸送方程式から光拡散方程式の導出を行う．また，拡散光を用いて高散乱媒質を測定する手法について説明する．特に，光源の種類による測定法の違いについて述べる．そして，光源を強度振幅変調した時に，高散乱媒質中で発生するコヒーレントな光子密度エネルギーの球面波である拡散光子密度波の基本的性質について述べ．さらに，無限空間内に存在する高散乱媒質の光学特性の測定方法について説明する．

2.1　光拡散方程式とその解

高散乱媒質中では，光は吸収や散乱などの影響を受けながら伝搬する．この時，光の持つ位相情報は失われてしまい，光の強度情報が重要となる．その様子は微小空間内のエネルギーの保存を考慮したボルツマンの輸送方程式 [35] で記述することができる．

$$\frac{1}{v}\frac{\partial L(\mathbf{r},\hat{s},t)}{\partial t}+\nabla\cdot L(\mathbf{r},\hat{s},t)\,\hat{s}+(\mu_a+\mu_s)L(\mathbf{r},\hat{s},t)=\mu_s\int L(\mathbf{r},\hat{s}',t)\,f(\hat{s},\hat{s}')\,d\widehat{\Omega}'+S(\mathbf{r},\hat{s},t) \qquad (2\text{-}1)$$

ここで，$L(\mathbf{r},\hat{s},t)$ は放射輝度 (radiance) であり，ある位置 $(\mathbf{r})$ においてある方向 $(\hat{s})$ へ単位時間 (t) に伝搬するエネルギー量で単位は W/(sr·m^2) である．μ_a は吸収係数，μ_s は散乱係数を表す．v は媒質中の光速を表す．$f(\hat{s},\hat{s}')$ は方向 $(\hat{s})$ から $(\hat{s}')$ へ散乱される確率を表す確率密度関数である．$S(\mathbf{r},\hat{s},t)$ は光源の光強度の空間角度分布で，単位は W/(sr·m^3) である．対象とする微小空間での座標系を図2.1に示す．

ボルツマンの輸送方程式に対する解析解を得ることは難しいため近似 [36,37] を用い，光拡散方程式を導出する．ボルツマンの輸送方程式を近似する一般的な方法は，P_1 近似を用いる方法である．P_1 近似を用いれば，放射輝度を光子フルエンス (photon fluence) $\phi(\mathbf{r},t)$ と光子フラックス (photon flux) $J(\mathbf{r},t)$ により次式で記述される．

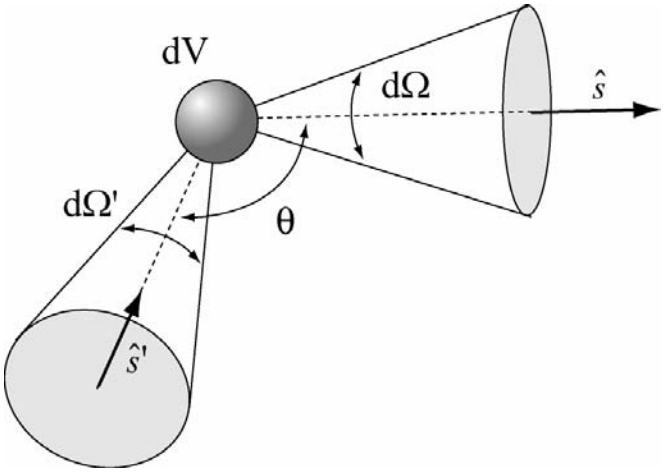


図 2.1 微小空間内の座標系

$$L(\mathbf{r},\hat{s},t)=\frac{1}{4\pi}\phi(\mathbf{r},t)+\frac{3}{4\pi}\mathbf{J}(\mathbf{r},t)\cdot\hat{s} \tag{2-2}$$

ここで，光子フルエンス $\phi(\mathbf{r},t)$ と光子フラックス $J(\mathbf{r},t)$ は放射輝度 $L(\mathbf{r},\hat{s},t)$ を用いて次式のように表す.

$$\phi(\mathbf{r},t)=\int L(\mathbf{r},\hat{s},t)d\Omega \tag{2-3}$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r},t)=\int L(\mathbf{r},\hat{s},t)\,\hat{s}\,d\Omega \tag{2-4}$$

光子フルエンスと光子フラックスは，伝搬の方向依存性がない．光子フルエンスは，ある時間 t にある位置 $\mathbf{r}$ での単位面積あたりに存在するエネルギーである．光子フラックスは，ある時間 t にある位置 $\mathbf{r}$ での単位面積あたりのエネルギーの流量である．光子フルエンスと光子フラックスの単位は $\mathrm{W/m^2}$ である.
同様にして，光源に関しても P_1 近似を用いることができる.

$$S(\mathbf{r},\hat{s},t)=\frac{1}{4\pi}S_0(\mathbf{r},t)+\frac{3}{4\pi}\mathbf{S_1}(\mathbf{r},t)\cdot\hat{s} \tag{2-5}$$

$S_0(\mathbf{r},t)$ は等方性の光源， $S_1(\mathbf{r},t)$ は異方性の光源を示す．高散乱媒質内に入射した光は輸送平均自由行程長程度の距離を伝搬して散乱されるために等方性の光源とみなせる．そこで，異方性の光源の項は $S_1(\mathbf{r},t)=0$ となる.
式(2-1)に式(2-5)を代入して，立体角 $\hat{\Omega}$ について積分すると，

$$\frac{1}{v}\frac{\partial}{\partial t}\phi(\mathbf{r},t)+\mu_a\phi(\mathbf{r},t)+\nabla\cdot\mathbf{J}(\mathbf{r},t)=S_0(\mathbf{r},t) \tag{2-6}$$

式(2–1)に式(2–5)を代入して，$\hat{s}$ を掛けて立体角 $\hat{\Omega}$ について積分すると，

$$\frac{1}{v}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{J}(\mathbf{r},t)+(\mu_a+\mu_s')\mathbf{J}(\mathbf{r},t)+\frac{1}{3}\nabla\phi(\mathbf{r},t)=S_1(\mathbf{r},t) \tag{2-7}$$

ここで，μ_s' は等価散乱係数を表す．等価散乱係数は，散乱係数と散乱の異方性パラメータ g を用いて次式のように記述することができる．

$$\mu_s' = \mu_s(1-g) \tag{2-8}$$

図 2.2 に示すように異方性パラメータ g は，方向 $\hat{s}$ から違う方向 $\hat{s}'$ へ散乱される確率を表す確率密度関数 $f(\hat{s},\hat{s}')$ を用いて次のように定義できる．

$$g=\int f(\cos\theta)\cos\theta d\theta \tag{2-9}$$

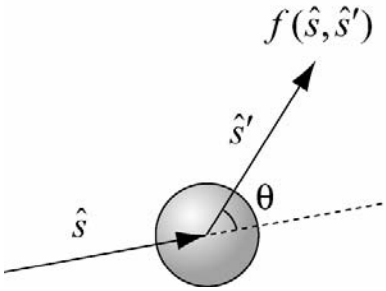


図 2.2 微粒子による光の散乱

g = 0 は等方性散乱を，g = 1 は前方散乱，g = -1 は後方散乱となる．また，生体組織では，$g = 0.69 \sim 0.99$ となる．

光源が変調周波数 ω で正弦振幅変調されている場合には，時間微分因子は $\partial/\partial t=-j\omega$ と記述することができる．そこで，$S_1(\mathbf{r},t)=0$ より式(2–7)は次のように変形できる．

$$\mathbf{J}(\mathbf{r})=-\frac{D}{1-3j\omega D/v}\nabla\phi(\mathbf{r}) \tag{2-10}$$

ただし，$D=1/[3(\mu_a+\mu_s')]$ は拡散係数を表す．高濃度のコロイド溶液では変調周波数が 3 GHz 以下では $1 >> 3\omega D/v$ が成り立つので，式(2–10)は次式のように近似できる．

$$\mathbf{J}(\mathbf{r})\approx -D\nabla\phi(\mathbf{r}) \tag{2-11}$$

例えば，変調周波数を 3 GHz として，生体組織などを考慮すると$1 >> 3\omega D / v = 0.01$となる．一般的には，3 GHz 以下の変調周波数を用いるので，式(2–11)で充分良い近似となる．式(2–11)を式(2–6)に代入して整理すると，周波数領域における光拡散方程式を得ることができる．

$$-\frac{j\omega}{v}\phi(\mathbf{r}) - D\nabla^2\phi(\mathbf{r}) + \mu_a\phi(\mathbf{r}) = S_0(\mathbf{r}) \tag{2-12}$$

フーリエ変換の関係より，時間領域における光拡散方程式も同様に記述することができる．

$$\frac{1}{v}\frac{\partial\phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} - D\nabla^2\phi(\mathbf{r},t) + \mu_a\phi(\mathbf{r},t) = S_0(\mathbf{r},t) \tag{2-13}$$

この光拡散方程式に対する解析解を得ることによって，高散乱媒質中での光の拡散伝搬の様子がわかる．

2.2　拡散光を用いた高散乱媒質の測定手法

拡散光を用いた高散乱媒質の測定手法には，光源の種類によって図 2.3 に示すように定常光測定，時間領域測定，周波数領域測定の 3 種類の方法がある．定常光測定法は時間分解能が高く，装置構成が簡易などの利点がある．しかし，図 2.3(a)に示すように，定常光を用いた場合に得られる情報は拡散光の強度の減衰だけであるため，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を同時に求めることは困難である．図 2.3(b)に示す時間領域測定法は，超短パルス光 (パルス幅 ps -fs) の検出器での時間的な広がりより，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を同時に求めることができる．拡散光が時間的広がりを持つ理由は，光子が散乱体によって散乱されて様々な光路をとって検出器に到達するためである．時間領域測定法では，得られる情報量が他の手法より多いが，装置が高価となる．最後に，図 2.3(c)に示す周波数領域測定法は，光源に強度変調光を用い検出点での強度の減衰と位相の変化より，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求める方法である．周波数領域測定法は，広範囲の変調周波数で測定すればフーリエ変換の関係において時間領域測定法と同じ結果を得ることができる．

拡散光を用いて高散乱媒質を測定する場合には，光子が散乱体によって一度散乱されてから次に散乱されるまでの平均時間τ_{sc}によって変調周波数は制限される．例えば，

$\omega << 1/\tau_{sc} = v/z_0 \approx 100\,\mathrm{GHz}$ となる．ただし，高散乱媒質の屈折率は 1.5，輸送平均自由行程 $z_0(=1/\mu_s')$ は 1 mm 程度とした．ここで，高散乱媒質の等価散乱係数は 10 $\mathrm{cm}^{-1} \leq \mu_s'$ ≤ 50 cm^{-1} 程度とする．この時，高散乱媒質中では輸送平均自由行程 z_0 は等価散乱係数の逆数より求められるので，等価散乱係数が 50 cm^{-1} では 0.2 mm となり，等価散乱係数が 10 cm^{-1} では 1 mm となる．ただし，高散乱媒質の吸収係数や等価散乱係数は，変調周波数ではなく光の波長に依存する．また，10 ps のパルス幅の超短パルス光が拡散伝搬してきた時と同じ情報を得るためには，周波数領域測定では変調周波数 10 GHz まで測定する必要がある．実際の測定系を考慮すると，検出器の応答速度や感度によって変調周波数は 3 GHz 程度に制限される．測定の観点からみれば，周波数領域測定は時間領域測定に比べ，一定の周波数に光子エネルギーが集中しており，信号対雑音比において優れているなどの利点がある．また，光源や検出器のショットノイズの影響を排除できるなどの利点もある．また，周波数領域測定法の測定装置は，時間領域測定法に比べて比較的簡易な構成となる．表 2.1 に拡散光を用いた測定手法を比較した結果をまとめた．

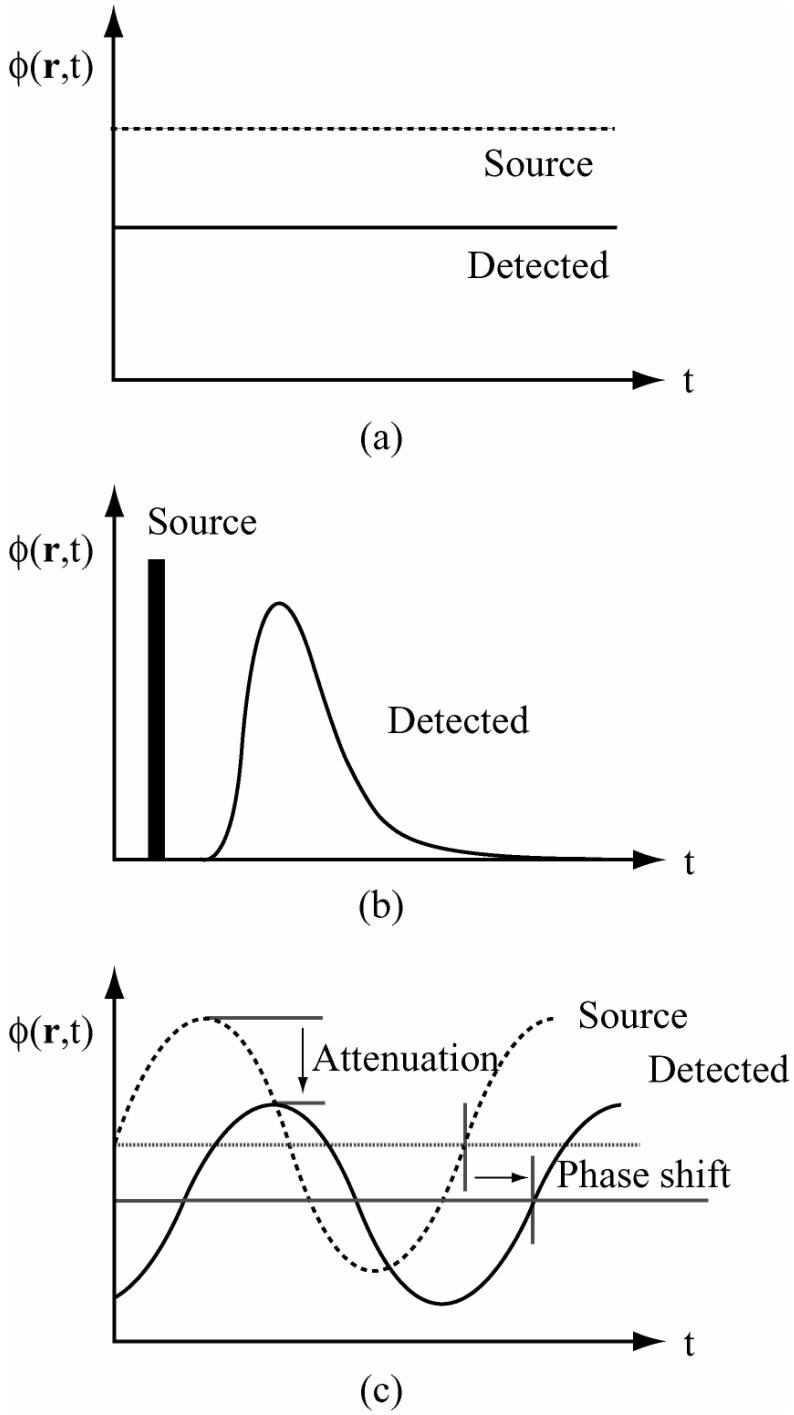


図 2.3 拡散光を用いた高散乱媒質の測定手法

(a) 定常光測定 (b) 時間領域測定 (c) 周波数領域測定

表 2.1 拡散光を用いた測定手法の比較

測定手法	特徴	長所	短所
定常光測定	拡散光の強度の減衰を測定.	コストが低い.	吸収係数と散乱係数が分離困難.
時間領域測定	パルス光が拡散した時の時間的広がりを測定.	定常光測定法に比べて，拡散光の強度の時間的変化の情報が得られる.	コストが高い. 光源の出力強度の再現性が低い. フォトンカウントが必要.
周波数領域測定	拡散光の強度と位相の変化を測定.	定常光測定法に比べて，位相情報が得られる. 時間領域測定法に比べ，コストが低い.	定常光測定法に比べて，コストが高い.

2.3 拡散光子密度波

拡散光子密度波 (Diffuse Photon Density Waves: DPDW) [38–41] は，高散乱媒質中の光源に強度変調を加えたときに発生するコヒーレントなエネルギーの球面波である. その様子は光拡散方程式を周波数領域で考えることにより, ヘルムホルツ型方程式で記述できる.

$$(\nabla^2 + k^2)\phi(\mathbf{r}) = -S(\mathbf{r}) / D \tag{2-14}$$

ここで，拡散光子密度波の波数 k は複素数で表される.

$$k^2 = \frac{-\mu_a + j\omega / v}{D} \tag{2-15}$$

強度変調された点光源が無限空間の均質な高散乱媒質中に存在する時，式(2–14)に対する解は

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{S_0}{4\pi D} \frac{\exp(jk\mathbf{r})}{\mathbf{r}} \tag{2-16}$$

である．拡散光子密度波は均質な高散乱媒質中では，式(2–16)より距離に対して指数的に減衰する球面波であることがわかる．実際の測定に際しては，散乱媒質と非散乱媒質の境界を考慮する必要がある．そのために，媒質の形状に対応した境界条件を満たす光拡散方程式に対する解析解を求める必要がある．媒質の形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解の導出については次章で述べる．

拡散光子密度波の波長と減衰定数は，拡散光子密度波の波数の実部と虚部より求めることができる．

$$\lambda_{DPDW} = 2\pi / \mathrm{Re}(k) = 2\pi \left(\frac{\mu_a^2 + \omega^2 / v^2}{D^2} \right)^{-1/4} \left\{ \sin\left[\frac{1}{2} \tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a} \right) \right] \right\}^{-1} \tag{2-17}$$

$$\alpha_{DPDW} = \mathrm{Im}(k) = \left(\frac{\mu_a^2 + \omega^2 / v^2}{D^2} \right)^{1/4} \cos\left[\frac{1}{2} \tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a} \right) \right] \tag{2-18}$$

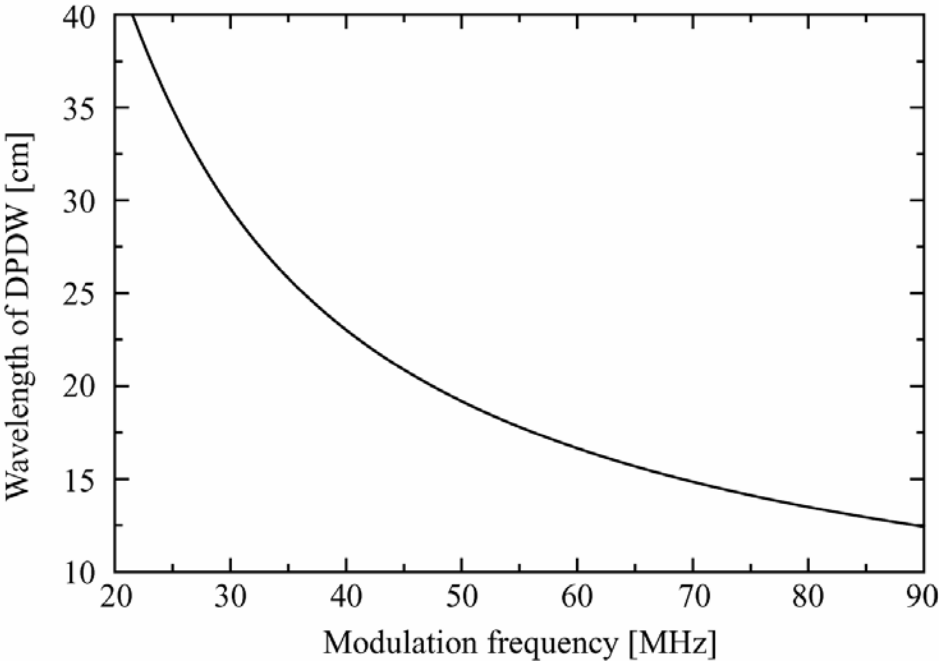


図 2.4 変調周波数に対する拡散光子密度波の波長

(Absorption coefficient 0.01 cm^{-1}, Reduced scattering coefficient 10 cm^{-1}

Refractive index 1.333)

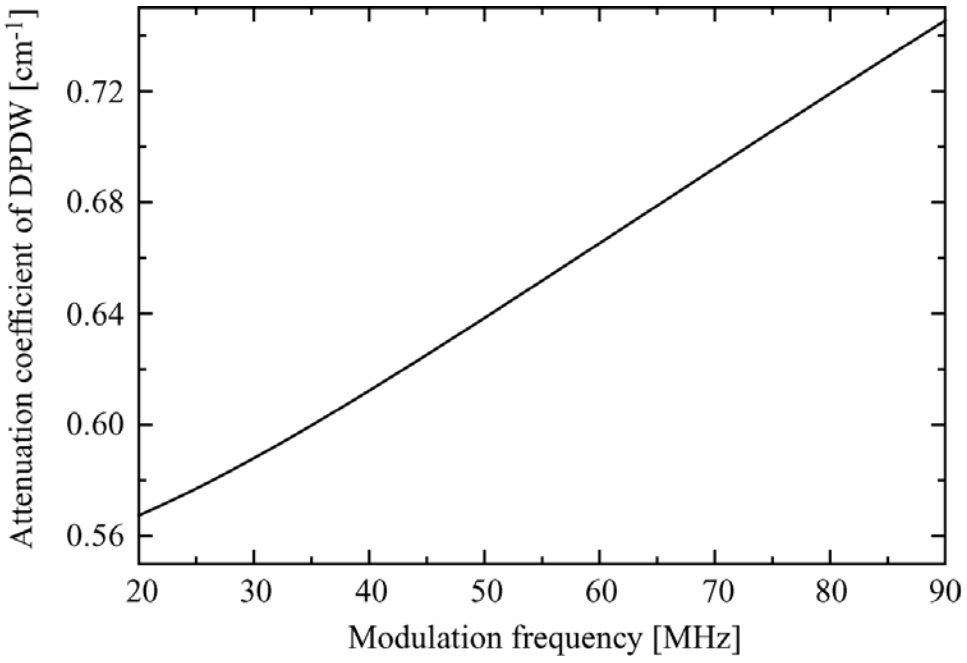


図 2.5 変調周波数に対する拡散光子密度波の減衰定数

(Absorption coefficient 0.01 cm^{-1}, Reduced scattering coefficient 10 cm^{-1}

Refractive index 1.333)

図 2.4 と図 2.5 は無限空間で高散乱媒質の吸収係数を 0.01 cm^{-1}，等価散乱係数を 10 cm^{-1}，屈折率を 1.333 とした時の変調周波数に対する拡散光子密度波の波長と減衰定数を表している．この吸収係数と等価散乱係数は，光の波長 600 nm から 800 nm の領域において生体組織 [42] や高濃度コロイド溶液などを対象としている．これらの媒質中では，光は多重散乱されるために，外観は乳白色となる．図 2.4 と図 2.5 より，拡散光子密度波の変調周波数を高くすると波長は短くなるが，減衰量も大きくなることがわかる．そのため，測定器の構成や測定対象となる試料によって，最適な変調周波数を選択する必要がある．上述した吸収係数と等価散乱係数を用いて変調周波数を 50 MHz とした時，拡散光子密度波の波長は 19.14 cm，減衰定数は 0.6384 cm^{-1} となる．

高散乱媒質中の拡散光子密度波の伝搬距離に対する強度と位相の変化より，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を算出することができる．無限空間に均質な高散乱媒質が存在する場合は，式(2–16)より高散乱媒質の光学特性を求めることができる．拡散光子密度波の強度と位相の伝搬距離に対する変化の傾きより，拡散光子密度波の波数の実部と虚部を求めることができる．

$$\ln\left(r\left|\phi(r)\right|\right) = -\mathrm{Im}(k)r + \ln(S) - \ln(4\pi D) \tag{2-19}$$

$$Arg[\phi(r)] = \mathrm{Re}(k)r \tag{2-20}$$

拡散光子密度波の波数の実部と虚部より, 高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求めることができる [36,37].

$$\mu_a = \frac{v}{\omega}\tan\left[2\tan^{-1}\left(\frac{\mathrm{Re}(k)}{\mathrm{Im}(k)}\right)\right] \tag{2-21}$$

$$\mu_s' = \frac{\mathrm{Re}(k)^2 + \mathrm{Im}(k)^2}{3\left(\mu_a^2 + \omega^2 / v^2\right)^{1/2}} \tag{2-22}$$

第3章　散乱媒質の形状を考慮した光学特性測定

3.1　はじめに

高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求めるためには，拡散光子密度波の強度と位相の測定結果を媒質の形状を考慮して解析する必要がある．これまで，半無限形状，平板形状など限定された媒質形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解については報告がなされている [44]．しかし，直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解は報告がなされていない．そこで，外挿境界法と鏡像法を用いて，直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解の導出法について述べる．解析解を導出することにより，モンテカルロ法 [45] や有限要素法 [46,47] などに比べ，高速かつ正確に高散乱媒質の光学特性を求めることができるなどの利点がある．さらに，外挿境界法と鏡像法を用いる手法は，固有値展開法を用いた手法よりも高速に光学特性を求めることができる．

直方体形状のポリアセタールという白色樹脂を用いて拡散光子密度波の強度と位相の測定を行い，導出した直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解の有効性を確認した．また，散乱媒質と非散乱媒質の境界の影響を定量的に評価した．最後に，直方体形状，立方体形状の高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求めた．

3.2　散乱媒質と非散乱媒質の境界条件

高散乱媒質の光学特性を測定する場合には，散乱媒質と非散乱媒質の境界を考慮する必要がある [48–51]．高散乱媒質中を伝搬してきた拡散光が，散乱媒質と非散乱媒質の境界面に達したとする．散乱媒質から非散乱媒質へ出射した光は，そのまま空気中を伝搬して，散乱媒質に反射したりして戻ってくることはない．図 3.1 に示すような散乱媒質と非散乱媒質の境界を考慮すれば，境界面で媒質の外側から入射してくる放射輝度と境界面で反射する放射輝度を全方位に対して積分した値は同じになる．それゆえに，媒質の境界では式(3–1)と式(3–2)は等しくなる．

$$E_{irrad}(\mathbf{r}) = \int_{\hat{s}\cdot\hat{n}<0} L(\mathbf{r},s)\hat{s}\cdot(-\hat{n})\,d\Omega = \frac{\phi(\mathbf{r})}{4} + \frac{J(\mathbf{r})}{2} \tag{3-1}$$

$$E_{irrad}(\mathbf{r}) = \int_{\hat{s}\cdot\hat{n}>0} R_{Fresnel}(\hat{s}) L(\mathbf{r}, s)\hat{s}\cdot\hat{n}\, d\Omega \tag{3-2}$$

ただし，$R_{Fresnel}(\hat{s})$ はフレネルの反射係数を表す．高散乱媒質中では，光は拡散されて指向性を失っているのでフレネルの反射係数は次式で定義できる．

$$R_{Fresnel}(\theta) = \frac{1}{2}\left(\frac{n\cos\theta' - n_{out}\cos\theta}{n\cos\theta' + n_{out}\cos\theta}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{n\cos\theta - n_{out}\cos\theta'}{n\cos\theta + n_{out}\cos\theta'}\right)^2 \text{ when } 0 \le \theta \le \theta_c \tag{3-3}$$

$$= 1 \qquad \text{when } \theta_c \le \theta \le \pi/2 \tag{3-4}$$

ここで，入射角 θ は $\cos\theta = \hat{s}\cdot\hat{n}$ で与えられ，屈折角 θ' は $n\sin\theta = n_{out}\sin\theta'$ で与えられる．さらに，臨界角 θ_c は $n\sin\theta_c = n_{out}$ で与えられる．ただし，n は散乱媒質の屈折率，n_{out} は非散乱媒質の屈折率である．フレネルの反射係数を用いて，式(3–2)は次式のように記述できる．

$$E_{irrad}(\mathbf{r}) = \int_{\hat{s}\cdot\hat{n}>0} R_{Fresnel}(\hat{s}) L(\mathbf{r}, s)\hat{s}\cdot\hat{n}\, d\Omega = R_\phi \frac{\phi(\mathbf{r})}{4} - R_j \frac{J(\mathbf{r})}{2} \tag{3-5}$$

ただし，R_ϕ と R_J は

$$R_\phi = \int_0^{\pi/2} 2\sin\theta\cos\theta\, R_{Fresnel}(\theta) d\theta \tag{3-6}$$

$$R_J = \int_0^{\pi/2} 3\sin\theta\cos^2\theta\, R_{Fresnel}(\theta) d\theta \tag{3-7}$$

とする．式(3–1)と式(3–5)は等しいので，

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1+R_J}{1-R_\phi}(-2J(\mathbf{r})) \tag{3-8}$$

ここで，

$$R_{eff} = \frac{R_\phi + R_J}{2 - R_\phi + R_J} \tag{3-9}$$

と定義し，式(2–11)を用いることで境界条件は次式のようになる．

$$\phi(r) = 2D\frac{1+R_{eff}}{1-R_{eff}}\frac{\partial\phi(r)}{\partial n} \tag{3-10}$$

この時，$\hat{n}$ は媒質の境界面に垂直な方向を示し，R_{eff} は実効反射係数を示す．この境界はディリクレ境界条件 (Dirichlet boundary condition) とノイマン境界条件 (Neumann boundary condition) を合わせたものである．この境界条件のことをロバン境界条件 (Robin boundary condition) と呼ぶ.

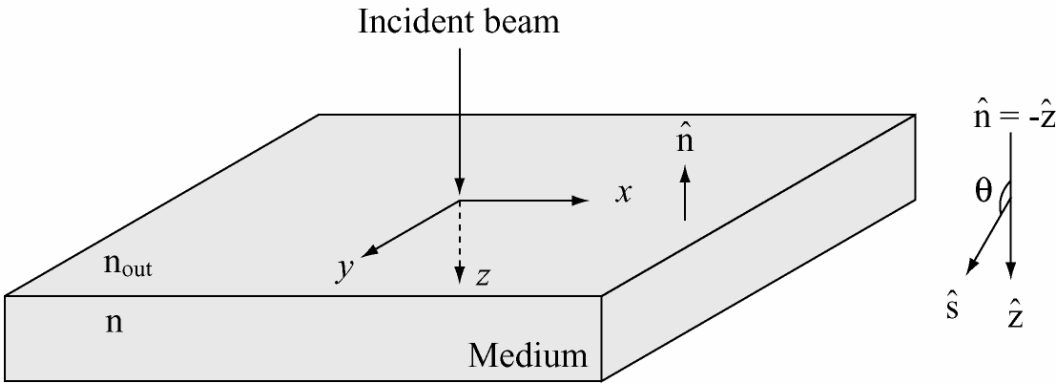


図 3.1 境界条件を考慮するために用いた半無限の媒質

3.2.1 部分流境界条件

図 3.2 に半無限空間の部分流境界条件の概念図を示す. z 座標は下向きの方向にとる. 半無限空間の場合，式(3–10)のロバン境界条件を考慮した時の光拡散方程式に対する解は次のようになる.

$$\phi(r)=\frac{S}{4\pi D}\left(\frac{\exp(jkr_1)}{r_1}+\frac{\exp(jkr_2)}{r_2}-\frac{2}{l_s}\int_0^{\infty}\exp(\frac{-l}{l_s})\frac{\exp\{jk[x^2+(z+z_0+l)^2]^{1/2}\}}{[x^2+(z+z_0+l)^2]^{1/2}}dl\right)$$

(3-11)

ここで,

$$r_1=[x^2+(z-z_0)^2]^{1/2},\quad r_2=[x^2+(z+z_0)^2]^{1/2} \tag{3-12}$$

$$l_s=\frac{1+R_{eff}}{1-R_{eff}}2D=\frac{1+R_{eff}}{1-R_{eff}}\frac{2}{3}z_0 \tag{3-13}$$

ここで，r_1 は媒質内にある正の波源と観測点の距離，r_2 は媒質の外にある正の波源と観測点の距離を示す．また，$z_0(=1/\mu_s')$ は輸送平均自由行程長を表す．媒質に z 軸のマイナス方向から原点の位置に入射した光は, 輸送平均自由行程の距離程度を伝搬している間に散乱され等方光源になる. この式(3–11)に従う境界条件を, 部分流境界条件と呼ぶ.

式(3–11)の第 1 項は，元となる位置（$x = 0, y = z_0$）での点波源を表し，第 2 項は，鏡像位置（$x = 0, y = -z_0$）にある正の点波源を表す．第 3 項は，位置（$x = 0, y = -z_0$）から（$x = 0, y = -\infty$）まで連続的に減衰しながら線上に広がる負の波源を表している．この減衰しながら線上に広がる負の波源の全体としての大きさは, 元の波源と鏡像の波源の大きさ 2 倍あり，全体として正負がつり合っている．

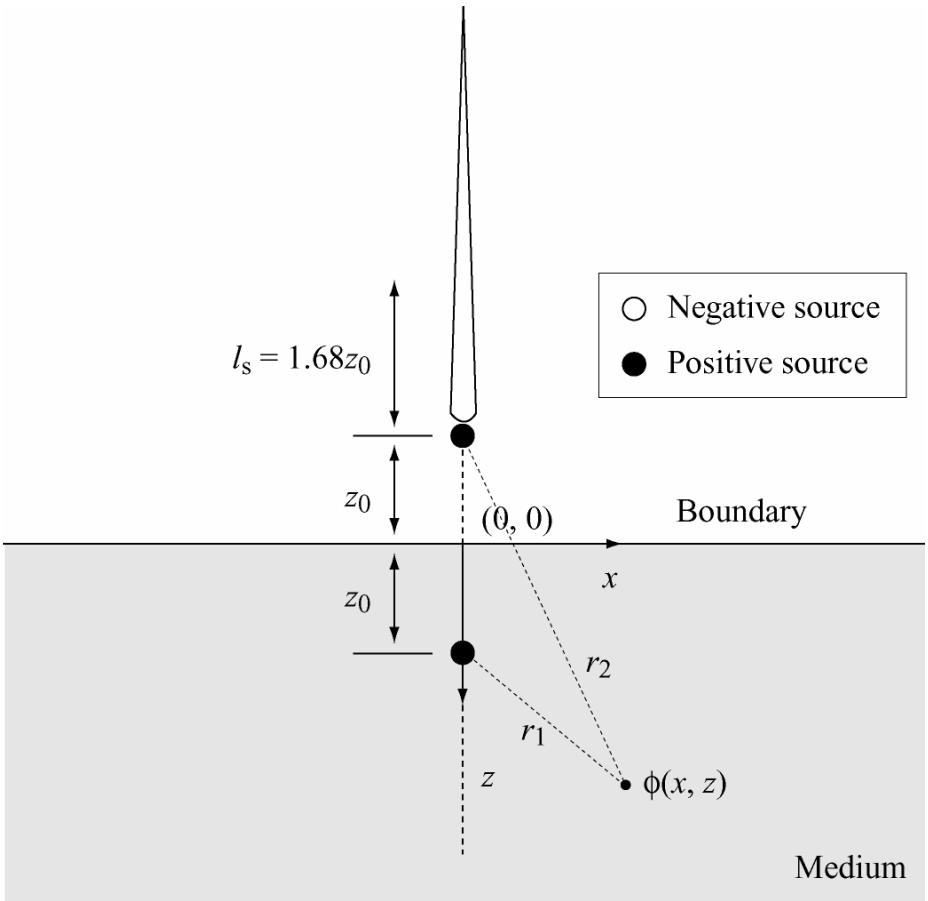


図 3.2 半無限空間における部分流境界の概念図

3.2.2 外挿境界条件

部分流境界は散乱媒質と非散乱媒質の境界での拡散光の伝搬の様子を正確に記述することができる．しかし，簡単で高速に計算でき正確さを持ち合わせた外挿境界条件 (Extrapolated boundary condition) が一般的には用いられる．外挿境界法は，鏡像法を用いて媒質境界より z_b の距離で光子フルエンスが零になるとする．つまり，現実の媒質境界から z_b の距離に仮想的な媒質境界をおく．

$$z_b = \frac{1+R_{eff}}{1-R_{eff}} 2D \tag{3-14}$$

この時，実効反射係数は散乱媒質と非散乱媒質との相対屈折率 n_{rel} を用いて表すことができる [52].

$$R_{eff} = -1.440 n_{rel}^{-2} + 0.710 n_{rel}^{-1} + 0.668 + 0.0636 n_{rel} \tag{3-15}$$

ただし, 相対屈折率 $n_{rel} = n_{medium} / n_{air}$ は, 媒質の屈折率 n_{medium} と真空の屈折率 n_{air} を用いて記述することができる．媒質の屈折率 1.33 に対して $z_b = 1.68 z_0$ となり，媒質の屈折率 1.4 に対して $z_b = 1.96 z_0$ となる．

外挿境界を用いた場合の仮想的な正と負の波源は，図 3.3 のように配置される．外挿境界条件と鏡像法を用いた場合, 光拡散方程式に対する解を次のように求めることができる．

$$\phi(r) = \frac{S}{4\pi D} \cdot \left[\frac{\exp(jkr_p)}{r_p} - \frac{\exp(jkr_n)}{r_n} \right] \tag{3-16}$$

ここで,

$$r_p = [x^2 + (z - z_0)^2]^{1/2}, \quad r_n = [x^2 + (z + z_0 + 2z_b)^2]^{1/2} \tag{3-17}$$

ただし，r_p は正の波源と観測点の距離，r_n は負の波源と観測点の距離を示す．また，光は z 軸マイナス方向から原点の位置に入射されるとする．

外挿境界条件は部分流境界条件の誤差について次のような条件で調べられている：$10\ \mathrm{cm}^{-1} \le \mu_s' \le 50\ \mathrm{cm}^{-1}$, $0.03\ \mathrm{cm}^{-1} \le \mu_a \le 0.15\ \mathrm{cm}^{-1}$, $1.33 \le n \le 1.40$, $0.431 \le R_{eff} \le 0.493$, 1 cm ≤ 光源と検出点の距離 ≤ 5 cm. 外挿境界条件を用いて高散乱媒質の光学特性を求めた場合, 部分流境界条件を用いて光学特性を求めた場合に対して誤差が最大で 3%あった．また，外挿境界を用いた場合，測定誤差は光源と検出点の距離が近いところで増え，光源と検出点間の距離が 1 cm の時に誤差が最大となった．

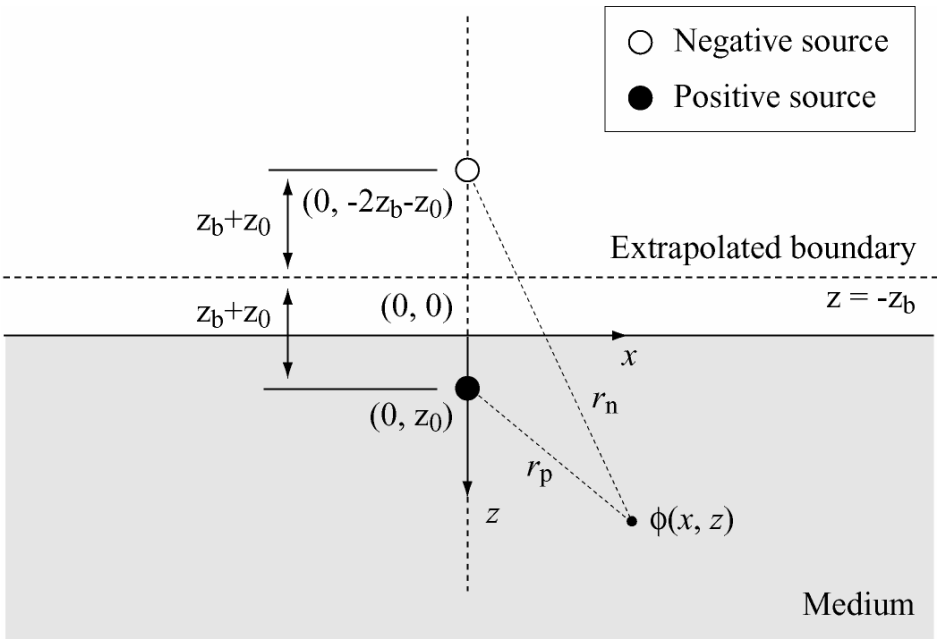


図 3.3 半無限空間における外挿境界の概念図

3.2.3 境界における受光の検討

光ファイバーを用いて測定をする場合には，光ファイバーの受光角とコア径を考慮する必要がある．そのために，測定される信号は，媒質間の屈折率の相違による反射を考慮して式(3–18)で記述することができる．

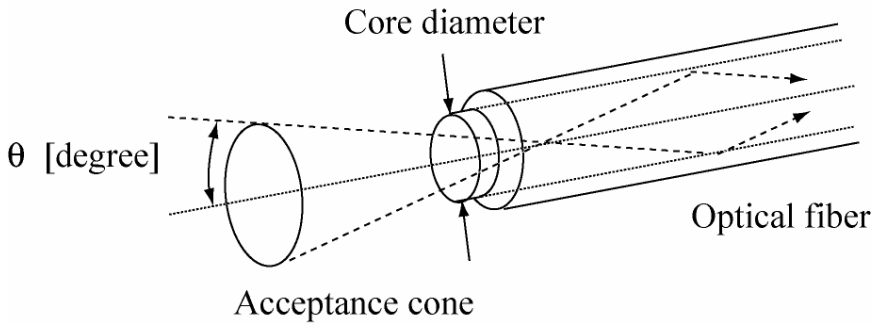


図 3.4 光ファイバーの受光角

$$
\begin{aligned}
&\textit{measurement signal} \\
&= \iint_{A\ fiber} dxdy \int_{\Omega\ fiber} d\Omega T_{Fresnel}(\hat{s}) \times L(x, y, z=0, \hat{s})\hat{s}\cdot\hat{n} \qquad (3\text{-}18) \\
&= \iint_{A\ fiber} dxdy \int_{\Omega\ fiber} d\Omega T_{Fresnel}(\theta) \times \frac{1}{4\pi}\left[\phi(x, y, z=0) - 3D\frac{\partial\phi(x, y, z=0)}{\partial z}\cos\theta\right]\cos\theta
\end{aligned}
$$

ただし，$z=0$ とする．この時，$\phi(x,y,z=0) << -3D\dfrac{\partial\phi(x,y,z=0)}{\partial z}\cos\theta$ より，

$$\begin{aligned}&measurement\ signal\\&\cong \iint_{A\ fiber} dxdy \int_{\Omega\ fiber} d\Omega T_{Fresnel}(\theta)\times\frac{1}{4\pi}\left[-3D\frac{\partial\phi(x,y,z=0)}{\partial z}\cos\theta\right]\cos\theta\end{aligned} \tag{3-19}$$

ここで，境界条件は式(3–20)で記述できる．

$$\phi(r)+2AD\frac{\partial\phi(r)}{\partial n}=0 \tag{3-20}$$

ただし，$A=(1+R_{eff})/(1-R_{eff})$ とする．
式(3–19)に式(3–20)を用いれば，光ファイバーの受光角とコア径，さらに，媒質での反射を考慮した測定信号は光子フルエンスに比例することがわかる．

$$\begin{aligned}&measurement\ signal\\&=\iint_{A\ fiber} dxdy \int_{\Omega\ fiber} d\Omega T_{Fresnel}(\theta)\times\frac{3}{8\pi A}\phi(x,y,z=0)\cos^2\theta\\&\propto\phi(x,y,z=0)\end{aligned} \tag{3-21}$$

3.3　形状を考慮した光拡散方程式に対する解

外挿境界法と鏡像法を用いることにより，散乱媒質と非散乱媒質間の境界の影響を考慮できることがわかった．この節では，平板形状と直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解の導出について述べる．

3.3.1　平板形状の媒質に対する光拡散方程式の解

図 3.5 に示すような無限平行平板形状の媒質に，レーザー光を原点に z 軸のマイナス方向から入射する．この時，外挿境界法と鏡像法を用いることにより，厚みが l_z の無限平行平板形状の媒質を考慮した光拡散方程式に対する解析解を得ることができる[53–56].

$$\phi(r)=\frac{S}{4\pi D}\cdot\sum_{n=-\infty}^{\infty}\left[\frac{\exp(jkr_p)}{r_p}-\frac{\exp(jkr_n)}{r_n}\right] \tag{3-22}$$

ここで,

$$r_p = [x^2 + (z - 2nl_z - 4nz_b - z_0)^2]^{1/2},\ r_n = [\rho^2 + (z - 2nl_z - (4n-2)z_b + z_0)^2]^{1/2} \quad (3\text{-}23)$$

ただし，r_p は正の波源と観測点の距離，r_n は負の波源と観測点の距離を示す．2 つの外挿境界に対して正と負の波源は，$2l_z + 4z_b$ の距離間隔で周期的に配置される．散乱媒質内での拡散光子密度波の減衰量が非常に大きいので，式(3–22)の総和の n の値は，-1 から 1 までで充分な計算精度を得ることができる．また，無限平板が層状構造になっている媒質形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解も報告されている [57–58].

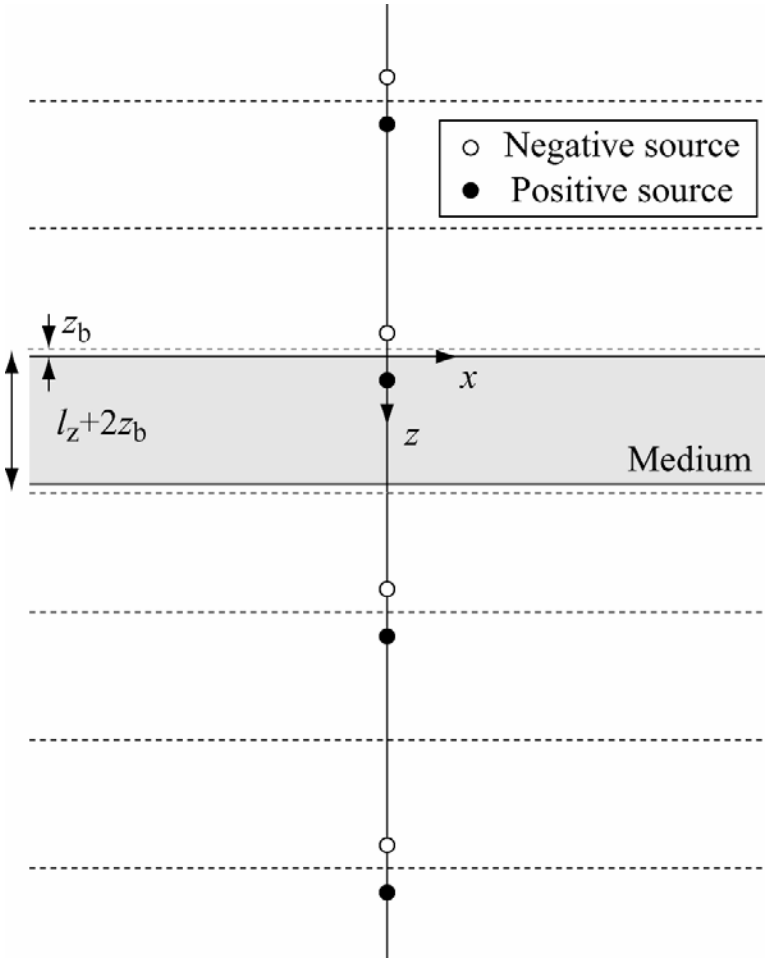


図 3.5 無限平行平板の概念図

3.3.2 直方体形状の媒質に対する光拡散方程式の解

直方体形状の媒質では，6 つの外挿境界平面を考慮する必要がある．図 3.6 に示すような各辺の大きさが l_x, l_y, l_z である直方体形状の媒質に，レーザー光を $(x_s, y_s, 0)$ に z 軸のマイナス方向から入射させるとする．この時，図 3.7 に示すように，外挿境界法と鏡像法を用い正と負の波源を配置できる. 時間領域に関して直方体形状の媒質を考慮した光拡散方程式に対する解析解が導出されている [59]．周波数領域に関して直方体形状の媒質を考慮した光拡散方程式に対する解析解は, 時間領域に対する解析解に変更を加えることにより得られる.

$$\phi(r) = \frac{v}{4\pi D}\sum_{l=-\infty}^{\infty}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\left[\frac{\exp(jkr_1)}{r_1} - \frac{\exp(jkr_2)}{r_2} - \frac{\exp(jkr_3)}{r_3} + \frac{\exp(jkr_4)}{r_4} - \frac{\exp(jkr_5)}{r_5} + \frac{\exp(jkr_6)}{r_6} + \frac{\exp(jkr_7)}{r_7} - \frac{\exp(jkr_8)}{r_8}\right] \tag{3-24}$$

ここで,

$$\begin{aligned}
r_1 &= [(x-x_{1l})^2 + (y-y_{1m})^2 + (z-z_{1n})^2]^{1/2}, & r_2 &= [(x-x_{1l})^2 + (y-y_{1m})^2 + (z-z_{2n})^2]^{1/2},\\
r_3 &= [(x-x_{1l})^2 + (y-y_{2m})^2 + (z-z_{1n})^2]^{1/2}, & r_4 &= [(x-x_{1l})^2 + (y-y_{2m})^2 + (z-z_{2n})^2]^{1/2},\\
r_5 &= [(x-x_{2l})^2 + (y-y_{1m})^2 + (z-z_{1n})^2]^{1/2}, & r_6 &= [(x-x_{2l})^2 + (y-y_{1m})^2 + (z-z_{2n})^2]^{1/2},\\
r_7 &= [(x-x_{2l})^2 + (y-y_{2m})^2 + (z-z_{1n})^2]^{1/2}, & r_8 &= [(x-x_{2l})^2 + (y-y_{2m})^2 + (z-z_{2n})^2]^{1/2},
\end{aligned} \tag{3-25}$$

$$\begin{aligned}
x_{1l} &= 2ll_x + 4lz_b + x_s, & y_{1m} &= 2ml_y + 4mz_b + y_s, & z_{1n} &= 2nl_x + 4nz_b + z_0,\\
x_{2l} &= 2ll_x + (4l-2)z_b - x_s, & y_{2m} &= 2ml_y + (4m-2)z_b - y_s, & z_{2n} &= 2nl_x + (4n-2)z_b - z_0,
\end{aligned} \tag{3-26}$$

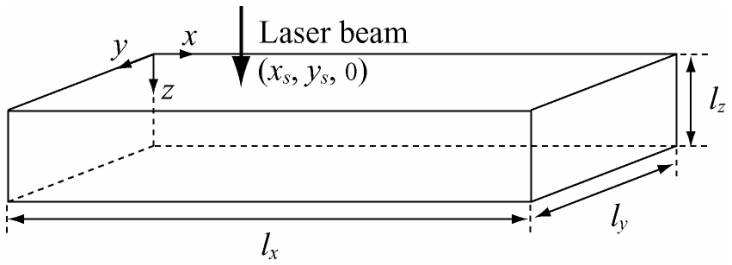


図 3.6 直方体高散乱媒質の形状

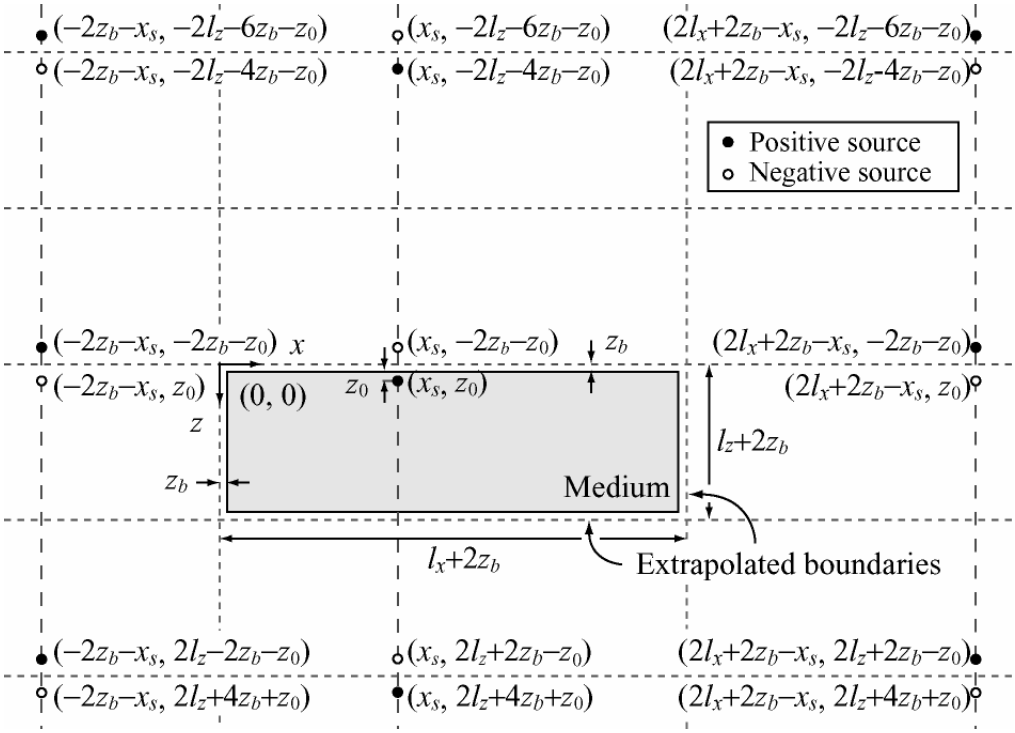


図 3.7 直方体形状における正と負の光源の配置の概念図 (x-z 断面図)

3.4 測定システム

前節では，外挿境界法と鏡像法を用いることにより，直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を導出した．本節では，その直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解の有効性を確認するために，直方体形状の散乱媒質を用いて拡散光子密度波の強度と位相の測定結果と解析結果を比較した．測定対象には，ポリアセタールという白色のプラスチック樹脂を直方体形状に加工して用いた．ここでは，まずポリアセタールの物理的性質について述べる．次に，散乱媒質内を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相を測定するための測定系について説明する．

3.4.1 測定対象

ポリアセタールは代表的な熱可塑性のエンジニアリングプラスチックである．ポリアセタールはホルムアルデヒドがアセタール結合を介して高分子量化したポリマー構造をしている．図 3.8 に示すように，繰り返し単位がオキシメチレンであるため，ポリオキシメチレン (POM) とも呼ばれる．本研究で用いた白色のポリアセタール樹脂は三菱エンジニアリングプラスチックス社製のコポリマータイプ樹脂であるユピタールを，日本エクストロン社で成形したものである．

$$\left[OCH_2 \right]_n$$

図 3.8 オキシメチレンの繰り返し

ポリアセタールの結晶はオキシメチレン単位 9 個が螺旋状に 5 回転したものが最小反復単位で，繊維周期 1.739 nm の三方晶系の結晶である．図 3.9 にポリオキシメチレン結晶中の立体構造を示す．ポリアセタールは通常の成形品では，結晶化度が 75–85%と高結晶性であり，球晶 (Spherulite) を形成している．ラメラ (Lamella) 厚みは，成形方法により異なるが，通常 10 nm 程度である．融点 T_m は 166℃でガラス転移温度 T_g は-56℃であるために，高度に結晶化した部分と，エラストマー的な非結晶部分を有するポリマーである．結晶部分と非結晶部分の間で光が反射するため，不透明となる．屈折率 1.48 [60] で，密度 1.41 g/cm^3 である．ポリアセタールは光の波長 660 nm から 800 nm の範囲で，生体と同様な光学特性を持つことが知られている．

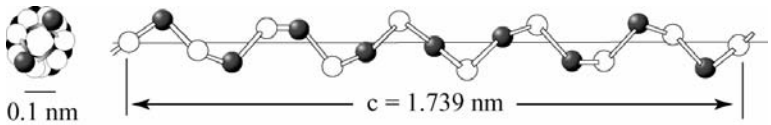


図 3.9 ポリオキシメチレンの立体構造

3.4.2 測定装置

図 3.10 には，高散乱媒質中を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相を測定する測定系を示す．また，図 3.11 に測定系の写真を示す．周波数領域における測定方法については様々な例が報告されている [61–65]．本節では，波長 660 nm の半導体レーザ

ー (ML101J8, Mitsubishi Electric) を，変調周波数 50 MHz もしくは 100 MHz で正弦波振幅変調した．変調周波数を変化させた理由は，散乱媒質の大きさや測定位置によって測定系の感度の観点から最適な信号雑音比を得るためである．この強度振幅変調したレーザー光を，コア径 62.5 μm の入射用光ファイバーを用いて散乱媒質に入射させた．光ファイバーの出射端からは時間平均で 3.8 mW の光強度で出力させた．散乱媒質内に入射したレーザー光は散乱され，拡散光子密度波が発生する．拡散光子密度波の波長は散乱媒質の光学特性と変調周波数に依存する．ポリアセタール樹脂を散乱媒質として用いた場合，媒質内部で拡散光子密度波の波長は，変調周波数が 50 MHz の時には 18 cm，変調周波数が 100 MHz の時には 11 cm となった．媒質内を伝搬してきた拡散光子密度波をコア径 1 mm の受光用光ファイバーで受光した．この時，自動ステージを用いて，入射用光ファイバーと受光用光ファイバーの距離を変化させて測定を行った．受光用光ファイバーからの出射光を光電子増倍管 (R3896, Hamamatsu) で受光した．光電子増倍管から出力される信号が非常に小さいので，微小信号増幅器で信号を 36dB 増幅した．信号対雑音比を上げるために，ヘテロダイン技術を用いた．今回は，測定信号と発信器 (OSC_2)からの信号を混合して，ビート信号の差周波数が 1 kHz になるようにした．そして，ビート測定信号とビート参照信号より，拡散光子密度波の強度と位相を，ロックインアンプを用いて測定を行った．これらの一連の操作は，パソコンから RS232C と GPIB 経由で行った．この測定された拡散光子密度波の強度と位相の測定結果より，式(3–24)に示した高散乱媒質の形状を考慮した解析解を用いて高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求めた．本測定系で，光電子増倍管に入射する光強度は 1 pW から 1μW の範囲で計測を行った．さらに，測定系全体の利得は 120 dB 以上ある．

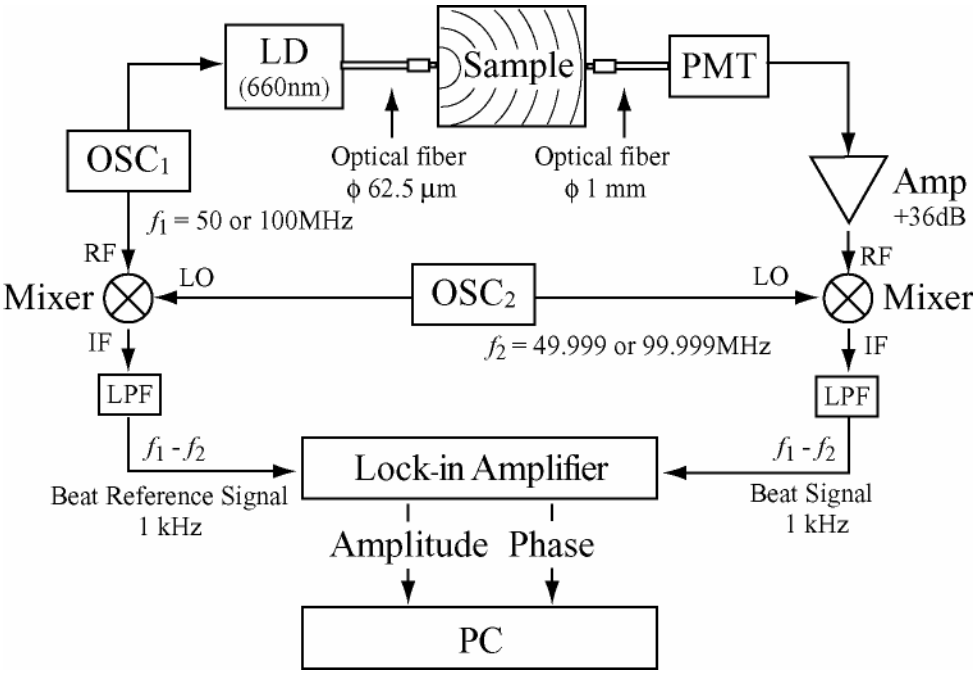


図 3.10 周波数領域拡散光の測定系

Amp: amplifier, LD: laser diode, LPF: low-pass filter, OSC: oscillator,

PMT: photomultiplier tube, SW: switch.

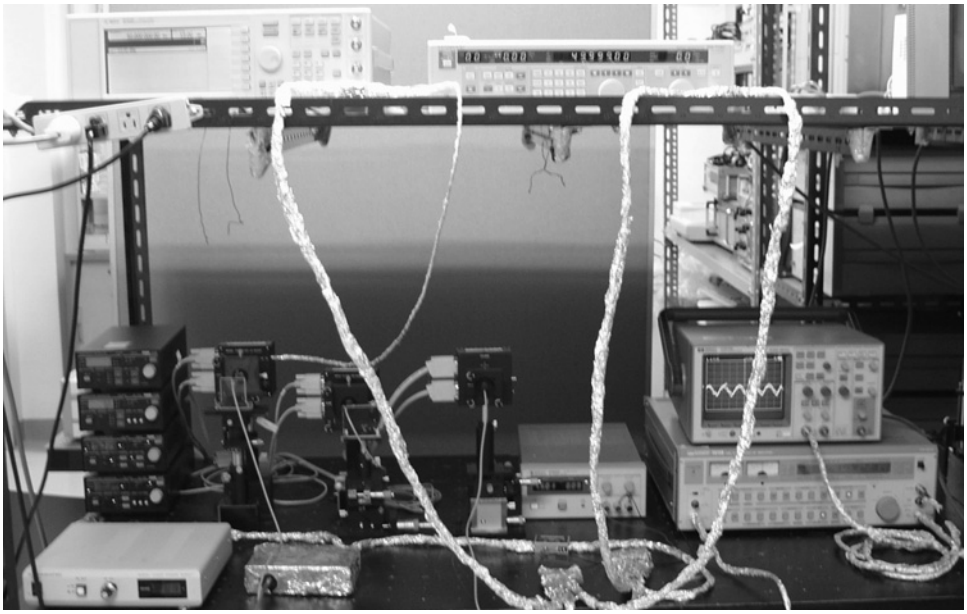


図 3.11 周波数領域拡散光の測定系の写真

3.5　無限形状の散乱媒質の光学係数測定

3.5.1　測定方法

拡散光子密度波の強度と位相を測定した結果より，高散乱媒質の光学特性を求める．まず，高散乱媒質の光学特性が正確に測定できているかを評価するために，境界を考慮しなくてもいい無限空間中に存在する高散乱媒質の光学特性を測定する．光の波長 660 nm から 800 nm の範囲においてポリアセタール樹脂及び生体とほぼ同等の光学特性を持つ，純粋で希釈した体積濃度 20%の牛乳を高散乱媒質として用いた．図 3.12 に示すように体積濃度 20%の牛乳を満たした水槽の中心付近に入射用光ファイバーと受光用光ファイバーを配置した．境界の影響を考慮する必要のないように，両方の光ファイバーとも水槽の端から，100 mm 以上離した．図 3.13 に入射用光ファイバーと受光用光ファイバーの配置関係を示した写真を示す．また，図 3.14 には，体積濃度 20%の牛乳を満たした水槽を上部から見た写真を載せる．測定に際しては，水槽に外部から光が入射しないように，水槽は黒色に塗装し，上部には黒色のカバーで被いをした．さらに，暗室で実験を行い，室内の温度は 25℃に保った．

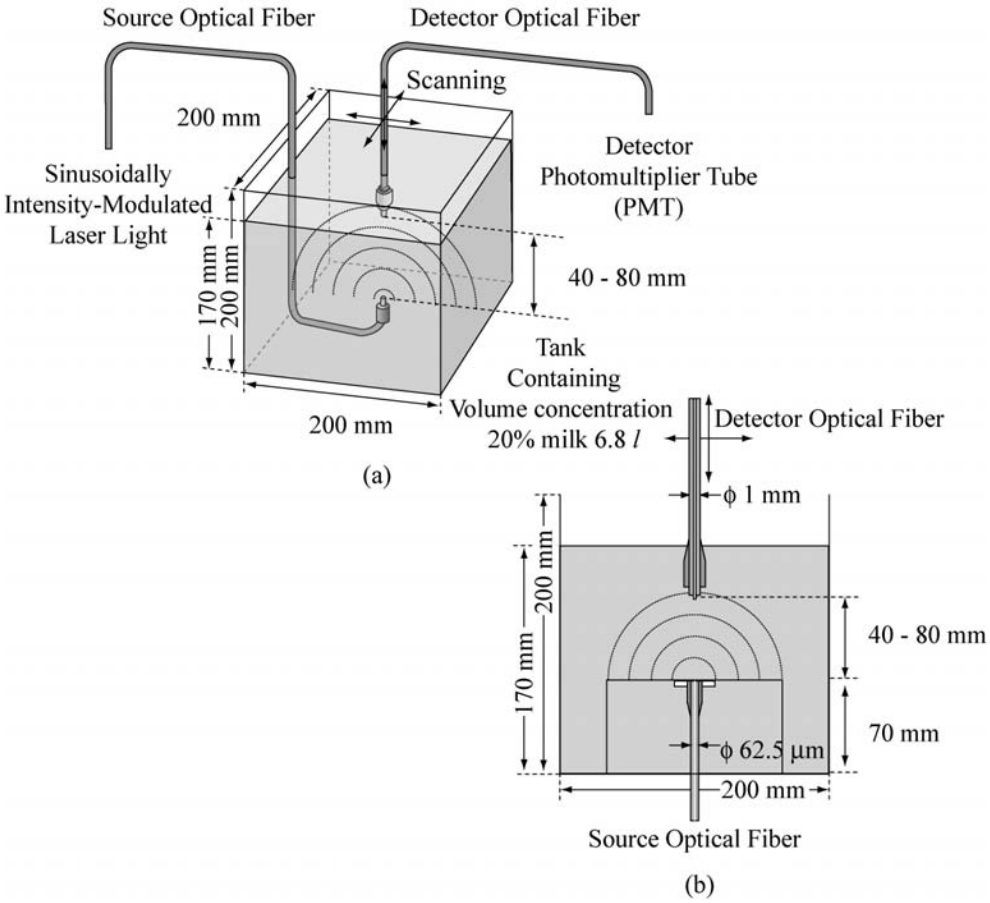


図 3.12 体積濃度 20%の牛乳の光学特性を求めるために用いた測定系．光源用のファイバーを底面中央に固定し，受光用のファイバーを移動させて光源と検出点の距離を変化させた．(a) 3 次元図 (b) 断面図

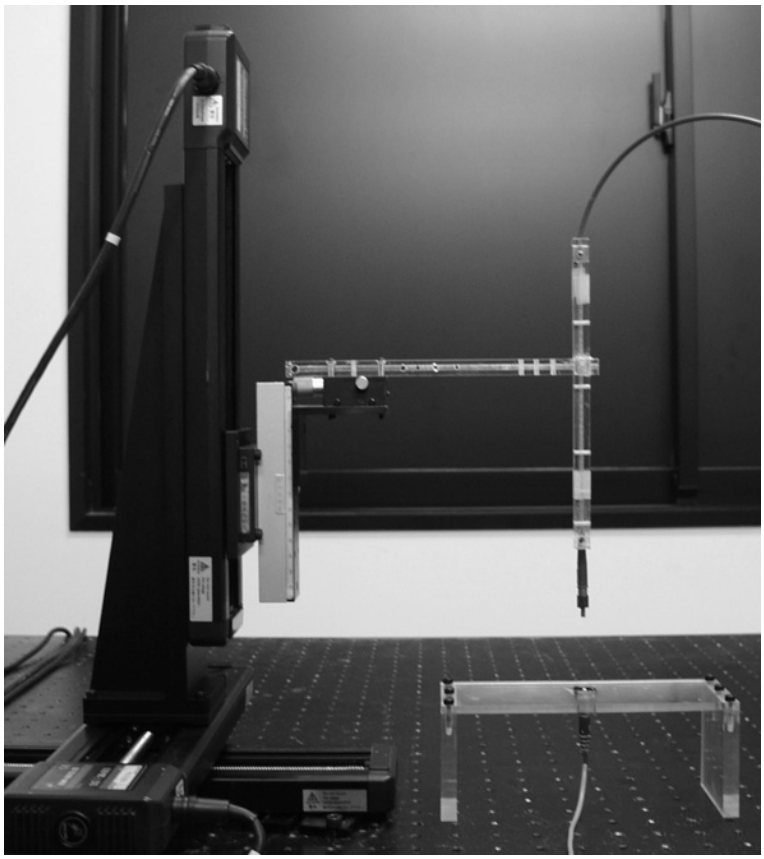


図 3.13 入射用光ファイバーと受光用光ファイバーの配置関係

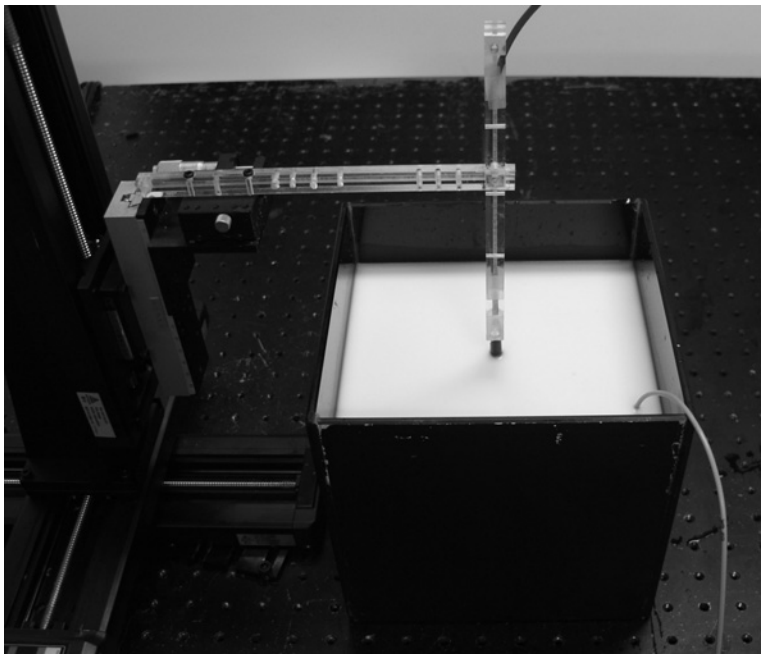


図 3.14 体積濃度 20%の牛乳を満たした水槽を上部から見た様子

3.5.2 測定に関する検討

図 3.15 に光源と検出点間の距離を 40 mm から 50 mm まで変化させた時の，拡散光子密度波の強度と位相の測定結果を示す．式(2–16)から予想される通りに，拡散光子密度波の強度は媒質内の伝搬距離に対して指数関数的に減衰し，拡散光子密度波の位相は媒質内の伝搬距離に対して線形に変化している．つまり，拡散光子密度波が球面波状の波として発生していることが確認された．体積濃度 20%の牛乳の中では，光の輸送平均自由行程長 z_0 は約 1 mm である．そのために，光源と検出点間の距離が 10 mm 以内 ($\leq 10z_0$) の場合には，光子が充分に散乱されていないために，光拡散方程式から予想される値からずれる．光源と検出点間の距離が 20 mm ($20z_0$) 程度になれば，光子は散乱体によって媒質中で充分散乱されて光拡散方程式に従う．図 3.15 に示す結果では，光源と検出点間の距離が 40 mm 以上となっており，光子は散乱体によって媒質中を伝搬中に約 40 回以上散乱されていることになる．

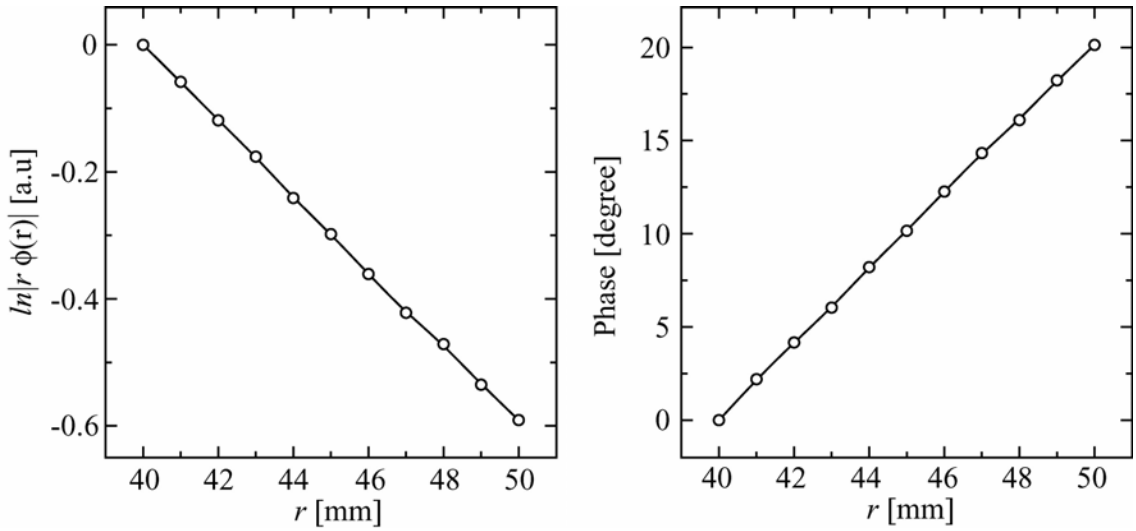


図 3.15 光源と検出点間の距離を 40 mm から 50 mm まで変化させた時の拡散光子密度波の強度と位相の測定結果

光源の変調周波数を 10 MHz から 80 MHz まで変化させた時の拡散光子密度波の波長と減衰定数を，式(2–17)から式(2–20)を用いて求めた．図 3.16 に示すように，変調周波数を高くすると拡散光子密度波の波長が短くなる．それに対して，図 3.17 に示すように，変調周波数を高くすると拡散光子密度波の減衰が大きくなる．測定結果は式(2–17)と式(2–18)を用いて，フィッティングした．黒丸は測定結果，実線は計算結果を示している．測定結果と計算結果はほぼ一致した．測定精度を上げるためには，測定対

象となる媒質などを考慮して最適な変調周波数を選択する必要がある.

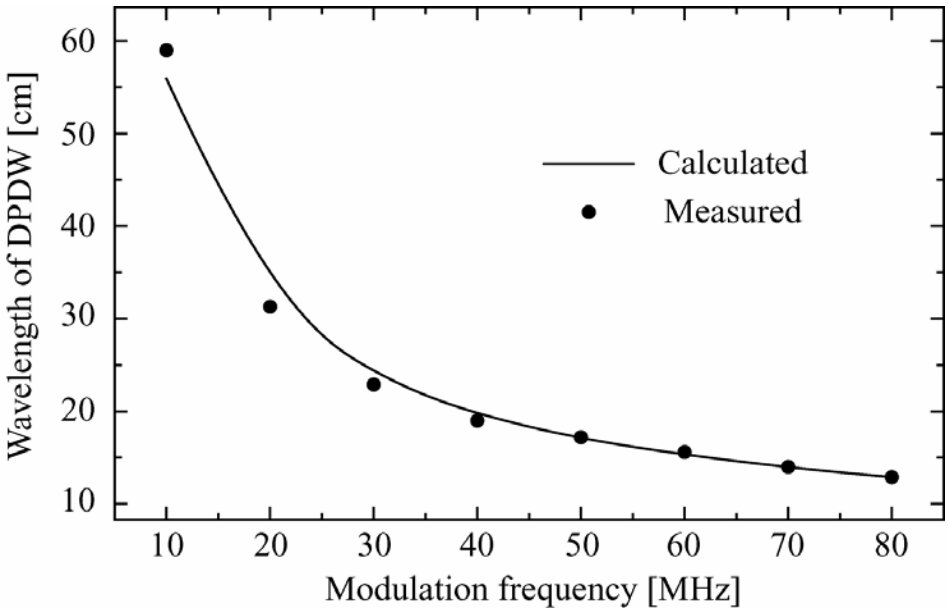


図 3.16 変調周波数に対する拡散光子密度波の波長

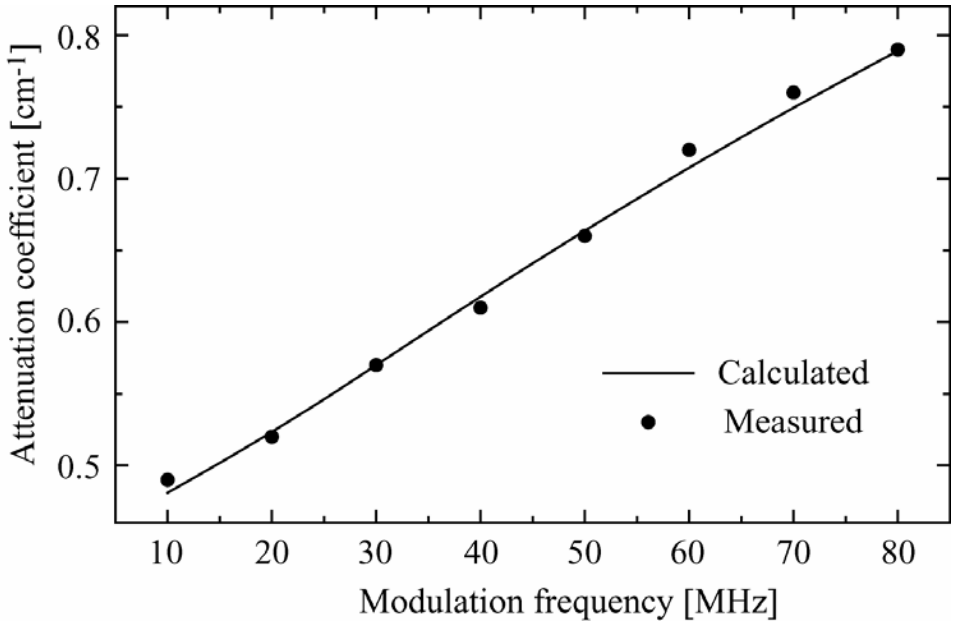


図 3.17 変調周波数に対する拡散光子密度波の減衰定数

3.5.3 測定誤差

測定系の測定誤差を評価するための測定を行った. 光源と検出点間の距離を 100 mm として，媒質中を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相を測定した．拡散光子密度波の強度と位相の測定は 2 秒毎に，全部で 1000 データ取得した．図 3.18 と図 3.19 に，拡散光子密度波の強度と位相の測定値に対する頻度を示す．ただし，拡散光子密度波の強度の単位が mV となっているのは, ロックインアンプでの出力の電圧の単位を用いているためである．D'Agostino-Pearson K_2 test [66] を用いて，ノイズの正規性について検討を行った．D'Agostino-Pearson K_2 test は，歪度（Kurtosis）と尖度（Skewness）より，ノイズの正規性を検討する．歪度 $g1$ は分布の非対称性を示す指標で，尖度 $g2$ は分布の尖り具合を示す指標で次のように定義される．

$$g1 = \int (x-\mu)^3 f(x)dx / \sigma^3 \tag{3-27}$$

$$g2 = \int (x-\mu)^4 f(x)dx / \sigma^4 \tag{3-28}$$

ただし，σ は標準偏差であり，$f(x)$ は x における確率密度である．歪度が負の場合には，標本分布が正規分布に対して相対的に負の方向に歪んでいることを示す．歪度が正の場合には正規分布に対して正の方向に歪んでいることを示す．同様に，尖度が 3 より小さい場合には，標本分布が正規分布に比べて相対的に平坦になっていることを示す．尖度が 3 より大きい場合には正規分布に比べて相対的に尖っていることを示す．

D'Agostino-Pearson K_2 test では，検定統計量 K_2 が 5.991 より小さければ，標本分布が正規分布であることを主張できる．検定統計量は次式で定義される．

$$K_2 = (z_{g1})^2 + (z_{g2})^2 \tag{3-29}$$

ここで，z_{g1} と z_{g2} は標本のサンプル数と歪度 $g1$ と尖度 $g2$ の関数によって算出される統計量である．図 3.18 と図 3.19 に示した測定結果についてノイズの正規性について検討を行った．拡散光子密度波の強度の平均値は 4.10 mV で，標準偏差は 1.09×10^{-5}，歪度は 0.0466，尖度は 2.75，K_2 は 2.60 となり，強度の測定ノイズは正規分布であった．同様に, 拡散光子密度波の位相の平均値は 36.36 degree で, 標準偏差は 0.147, 歪度は-0.0198, 尖度は 2.89，K_2 は 0.623 となり，位相の測定ノイズは正規分布であった．光源と検出点間の距離を変化させて測定ノイズを測定した. 光源と検出器の z 軸方向の距離を 100 mm

で固定し，x 軸方向に 5 mm ずつ変化させて，-30 mm ≤ x ≤ 30 mm の間で変化させた．すべての場所での測定結果について，正規分布ノイズであることがわかった．

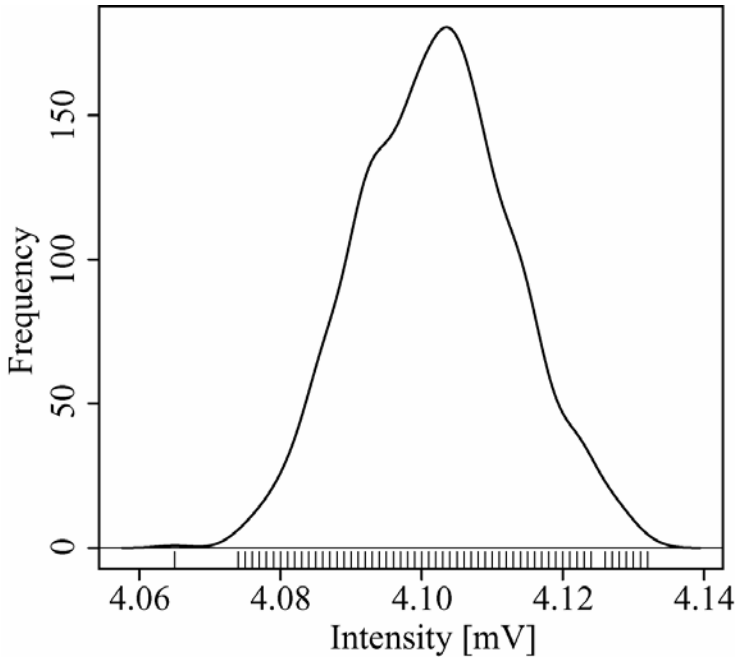


図 3.18 拡散光子密度波の強度の測定誤差についての測定. 光源と検出点間の距離を 100 mm として，2 秒毎に全部で 1000 回測定を行った.

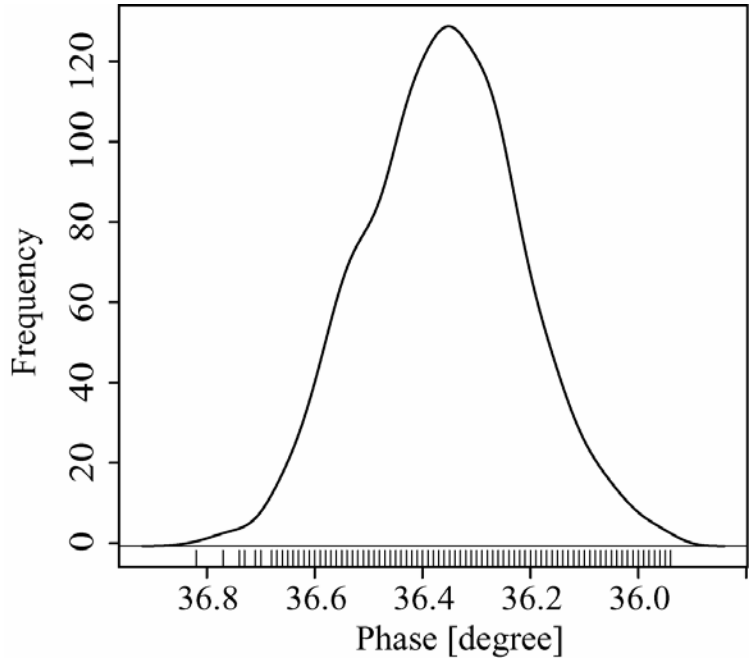


図 3.19 拡散光子密度波の位相の測定誤差についての測定. 光源と検出点間の距離を 100 mm として，2 秒毎に全部で 1000 回測定を行った.

3.5.4 最適化法

拡散光子密度波の強度と位相の測定データより，無限空間に存在する高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求める．そこで，吸収係数と等価散乱係数などのパラメータについて最適な値を求める方法について検討を行う．ここでは，最尤法と最小二乗法について検討を行う．測定データに正規分布ノイズが加わる場合には，最尤法と最小二乗法は等価となる．最尤法では，バートレット不整合関数（Bartlet mismatch function）[67−69]を用いて，媒質の光学特性を求める．バートレットの不整合関数を用いる利点は，光源の強度と位相を考慮する必要がないことである．

最尤法は，最尤関数を最大にするパラメータを最適な値とする．N 個の測定データに正規分布ノイズが加わる場合の最尤関数は次式で定義できる．

$$L(m) = \frac{1}{\pi^N |\mathbf{C_D}|} \exp[-(\phi_{meas} - \phi_{calc}(m))^* \mathbf{C_D}^{-1} (\phi_{meas} - \phi_{calc}(m))] \tag{3-30}$$

ここで，ϕ_{meas} は拡散光子密度波の測定結果，$\phi_{calc}(m)$ は拡散光子密度波の計算結果である．m はモデルパラメータを表し，ここでは，吸収係数 μ_a と等価散乱係数 μ_s' などである．そして，$\mathbf{C_D}$ は共分散行列で，*は共役転置を示している．検出データ間に相関がな

いとすると，共分散行列は分散 v と単位行列 I を用いて次のように書ける．

$$\mathbf{C_D} = vI \tag{3-31}$$

式(3–30)より最尤関数は次式で記述できる．

$$L(m) = \frac{1}{(\pi v)^N} \exp[-|\phi_{meas} - \phi_{calc}(m)|^2 / v] \tag{3-32}$$

式(3–32)を最大にするモデルパラメータを決定すれば良い．つまり，$|\phi_{meas} - \phi_{calc}(m)|^2$ を最小にすれば良いことがわかる．ゆえに，最尤法と最小二乗法は測定ノイズが正規分布に従うときには，等価となる．

次に，$\phi_{calc}(m)$ を次式で定義する．

$$\phi_{calc}(m) = S\, w_{calc}(m) \tag{3-33}$$

ここで，S は光源の強度と位相を考慮した項で，$w_{calc}(m)$ は拡散光子密度波が媒質中を伝搬してきたことを考慮した項である．$L(m)$ を最大値をとる条件は $\partial L / \partial S = 0$ より，

$$S = w^*_{calc}(m)\, \phi_{meas} / \left| w_{calc}(m) \right|^2 \tag{3-34}$$

が成り立つ．

式(3–32)に式(3–33)を代入して整理すると，

$$L(m) = \frac{1}{(\pi v)^N} \exp[-B(m)\, |\phi_{meas}|^2 / v] \tag{3-35}$$

ここで，$B(m)$ がバートレットの不整合関数となり次式で表される．

$$B(m) = 1 - \frac{\left| w^*_{calc}(m)\, \phi_{meas} \right|^2}{\left| \phi_{meas} \right|^2 \left| w_{calc}(m) \right|^2} \tag{3-36}$$

以上より，最尤法（バートレット法）として次の評価関数を用いる．

$$f(m) = \sqrt{1 - \frac{\left| w^*_{calc}(m)\, \phi_{meas} \right|^2}{\left| \phi_{meas} \right|^2 \left| w_{calc}(m) \right|^2}} \tag{3-37}$$

最小二乗法として，拡散光子密度波の強度と位相を個別に扱う評価関数を用いる．

$$f(m)=\frac{\left||\phi_{meas}|-|\phi_{calc}(m)|\right|^2}{\left|\phi_{meas}\right|^2}+\frac{\left|Arg[\phi_{meas}]-Arg[\phi_{calc}(m)]\right|^2}{\left|Arg[\phi_{meas}]\right|^2} \tag{3-38}$$

図 3.20 に最尤法（バートレット法）を用いた場合について，吸収係数と等価散乱係数に対する評価関数の値を示す．最尤法を用いれば，体積濃度 20%の牛乳の光学係数，つまり，解が一意に求まることがわかる．さらに，図 3.21 に最小二乗法を用いた場合について，吸収係数と等価散乱係数に対する評価関数の値を示す．最小二乗法を用いても，体積濃度 20%の牛乳の光学係数，つまり，解が一意に求まることがわかる．表 3.1 に光学特性算出の方法を比較した結果をまとめた．表 3.1 の理論式では，式(2–21)と式(2–22)を用いて，光学特性を求めた．ただし，理論式を用いて光学特性を求める方法は，無限空間での散乱媒質に限られる．すべての手法で，高散乱媒質の等価散乱係数の値は一致し，吸収係数の値もかなり良い一致をみた．バートレット法を用いた最尤法では，計算時間を短くすることができた．その反面，バートレット法では，拡散光子密度波の強度と位相を個別に測定した結果から，複素表示に変換する過程で誤差が増える傾向にあった．そこで，今後は測定精度を優先して最小二乗法を用いる．

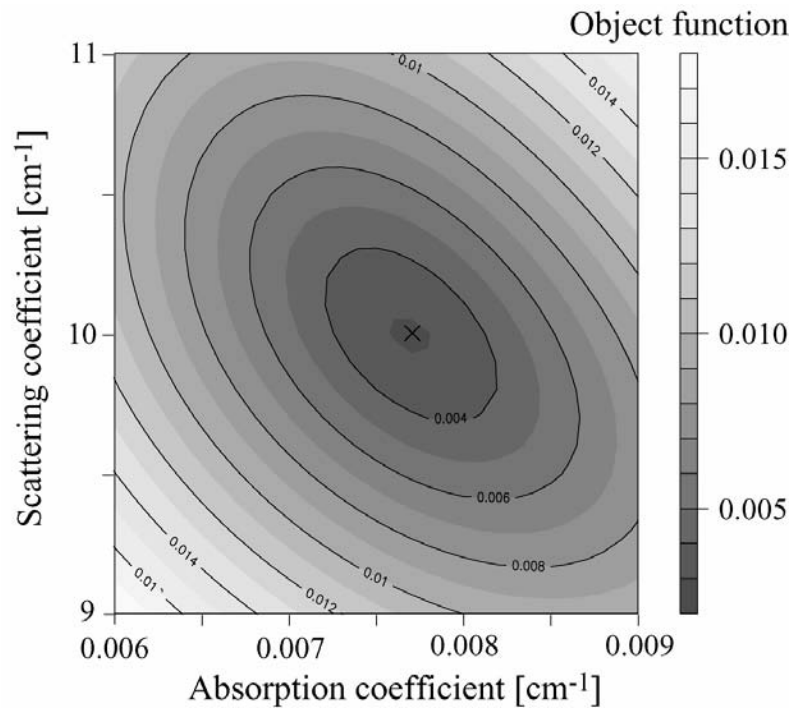


図 3.20 吸収係数と等価散乱係数に対する評価関数の値 - 最尤法（バートレット法）

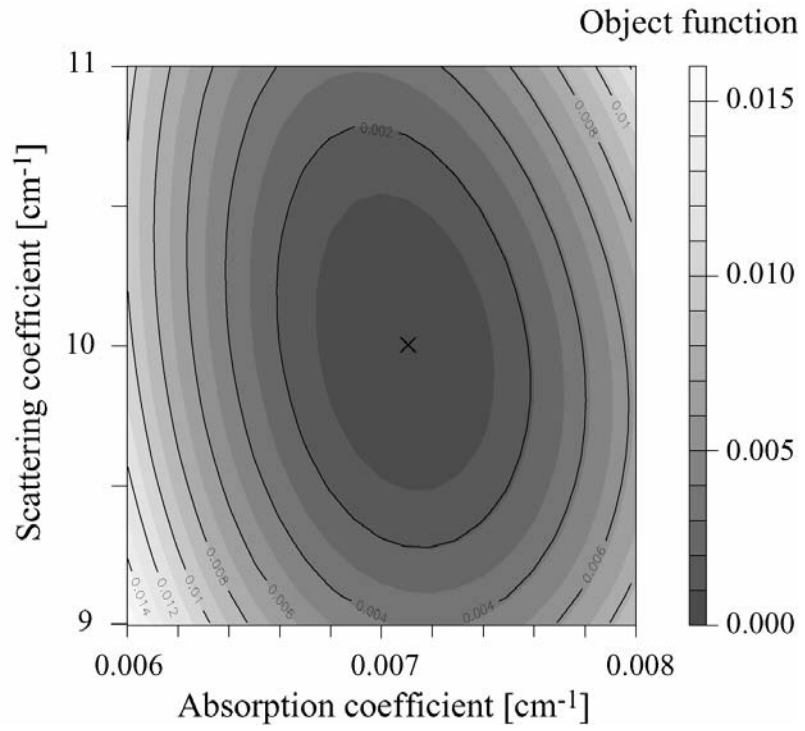


図 3.21 吸収係数と等価散乱係数に対する評価関数の値 - 最小二乗法

表 3.1 光学特性算出法の比較

	理論式	最尤法	最小二乗法
吸収係数 [cm^{-1}]	0.0079	0.0077	0.0071
等価散乱係数 [cm^{-1}]	10	10	10
評価関数	-	2.9e-3	2.2e-5
光源の強度	-	-	0.007
光源の位相 [degree]	-	-	29.3

3.6 直方体形状の散乱媒質の光学係数測定

3.6.1 測定方法

ここでは，直方体形状の散乱媒質中を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相を測定し，媒質境界の影響を定量的に評価するとともに，前節で導出した光拡散方程式に対する解析解の有効性を確認した. 入射用光ファイバーと受光用光ファイバーの位置関

係を変えて，媒質内を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相を測定した．図 3.22 に示すように，測定試料にもちいた白色樹脂であるポリアセタールの直方体形状は 550 mm × 200 mm × 50 mm である．入射用光ファイバーの位置，つまり，光源の位置は(x_s, y_s, 0) mm として，x_s の位置は 252.5 mm に固定した．この配置関係においては，x 軸方向の媒質の境界の影響は無視できる．なぜなら，拡散光子密度波の媒質内での減衰が非常に大きく，媒質の境界から反射されて戻ってくる光はほとんどないためである．つまり，y 軸方向の媒質での境界の影響が支配的になる．光源の位置を y 軸に沿って変化させ，y 軸方向の境界の影響を測定した．受光用ファイバーは光源の反対側である真下 (x_s, y_s, 50) mm に配置した．また，座標 (x_s, y_s, 50) mm を中心として，35 mm × 35 mm もしくは，30 mm × 30 mm の範囲で拡散光子密度波の強度と位相を測定した．図 3.23 に測定に用いたポリアセタール樹脂と光ファイバーの写真を載せる．また，図 3.24 にポリアセタール内を伝搬してきた拡散光の様子を示す．

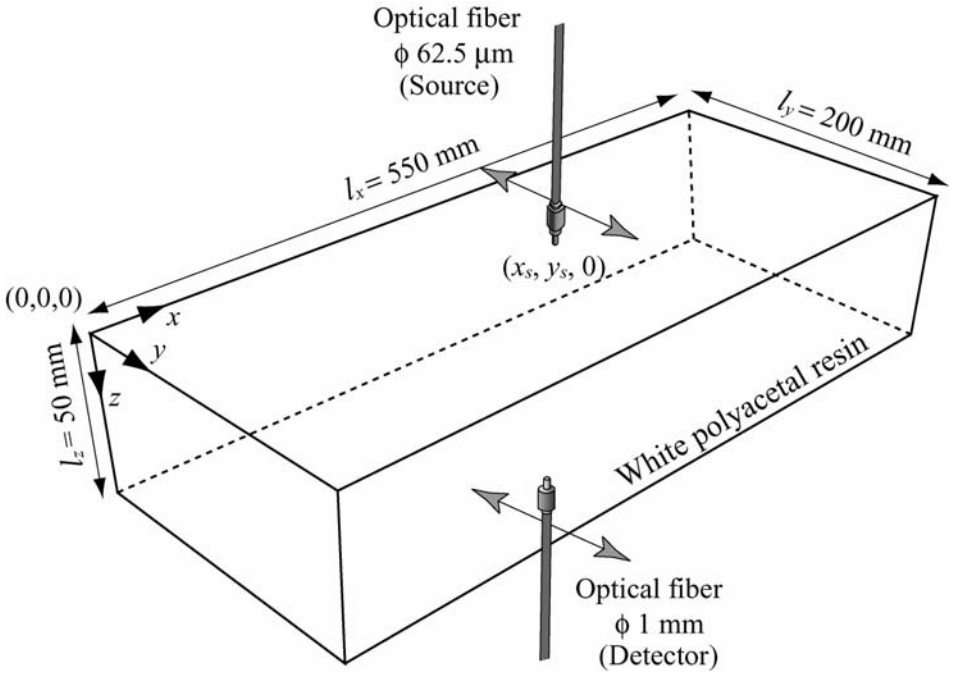


図 3.22 測定に用いたポリアセタール樹脂の直方体形状と光ファイバーの配置関係

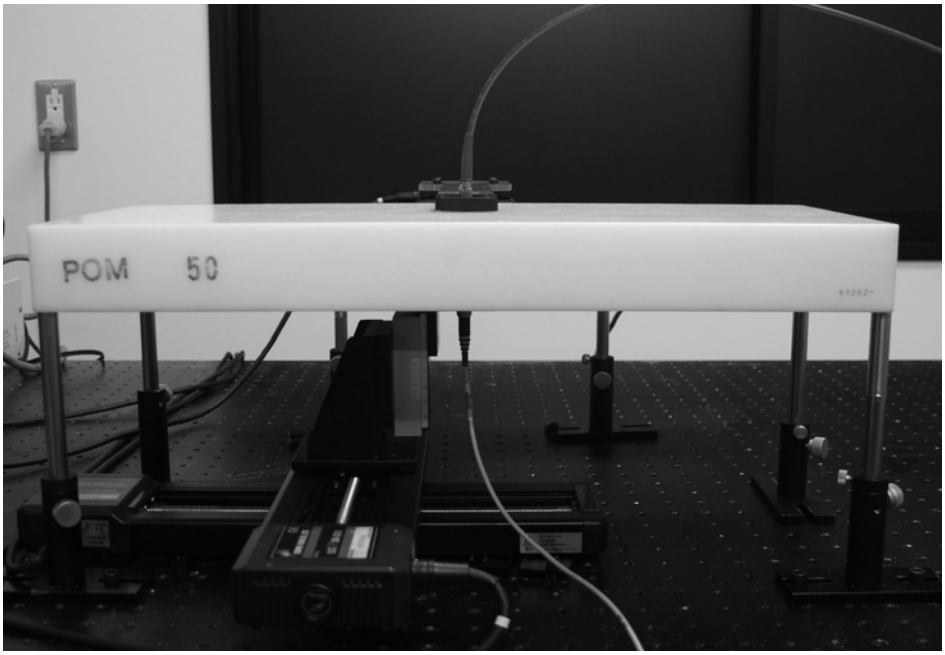


図 3.23 測定に用いたポリアセタール樹脂の直方体形状と光ファイバーの写真

図 3.24 ポリアセタール内を伝搬してきた拡散光

(Olympus CAMEDIA E-10, F=2.4, Exposure time 2 sec, ISO-80)

ただし，ポリアセタールに入射した光は 50 mW

3.6.2 測定結果

図 3.25 に拡散光子密度波の強度分布図を示す．この図は，光源が境界から離れた位置 (252.5, 100, 0) mm に配置された時の，媒質表面 (252.5, 100, 50) mm を中心とした 35 mm × 35 mm の範囲での拡散光子密度波の強度分布図である．この時，側面からの境界の影響は無視できる程度なので, 測定された拡散光子密度波の強度分布は円形になっている．ただし，上下の境界の影響は受けている．また，図 3.25 の左図は，x = 254 mm での，y = 82.5 mm から y = 117.5 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である．下図は，y = 102.5 mm での，x = 235 mm から x = 270 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である．計算結果と測定結果は非常に良い一致をみた．図 3.26 は，光源が境界に近い位置 (252.5, 20, 0) mm に配置された時の，媒質表面 (252.5, 20, 50) mm を中心とした 30 mm × 30 mm の範囲での拡散光子密度波の強度分布図である．拡散光子密度波の強度の最大値の位置が境界から離れた位置にずれ, 強度分布も円形から歪んでいる．この拡散光子密度波の強度の最大値の位置のずれと強度分布の歪みは，境界での光の損失によるものである．図 3.26 の左図は，x = 252.5 mm での，y = 5 mm から y = 35 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である. 下図は, y = 20 mm での, x = 235 mm から x = 270 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である．点は測定結果，点線は計算結果を表す．ただし，変調周波数は 50 MHz とした．

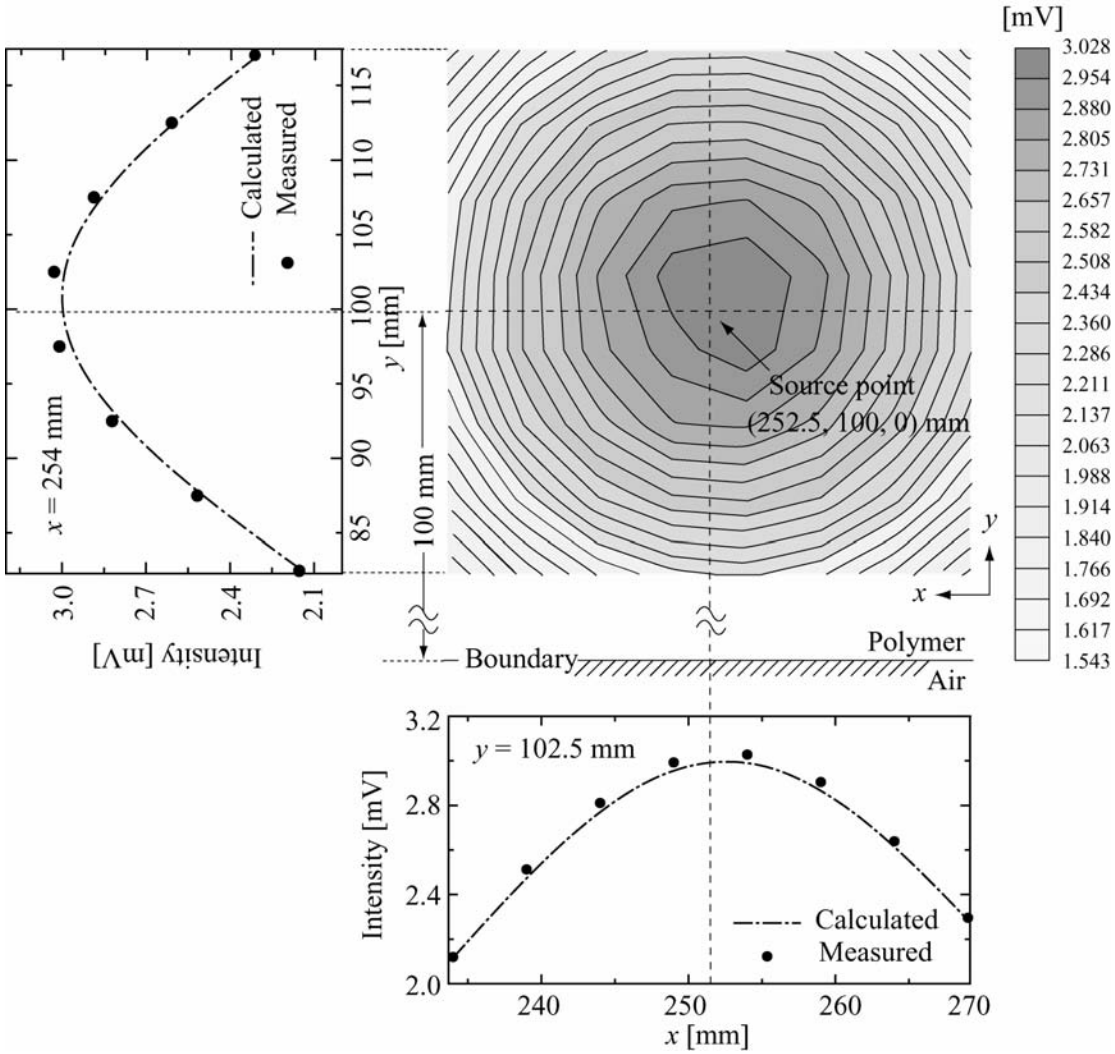


図 3.25 光源が境界から離れた位置 (252.5, 100, 0) mm に配置した時の媒質表面 (252.5, 100, 50) mm を中心とした 35 mm × 35 mm の範囲で測定した拡散光子密度波の強度分布図．左図は，x = 254 mm での，y = 82.5 mm から y = 117.5 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である．下図は，y = 102.5 mm での，x = 235 mm から x = 270 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である．点は測定結果，点線は計算結果を表す．ただし，変調周波数は 50 MHz とした．

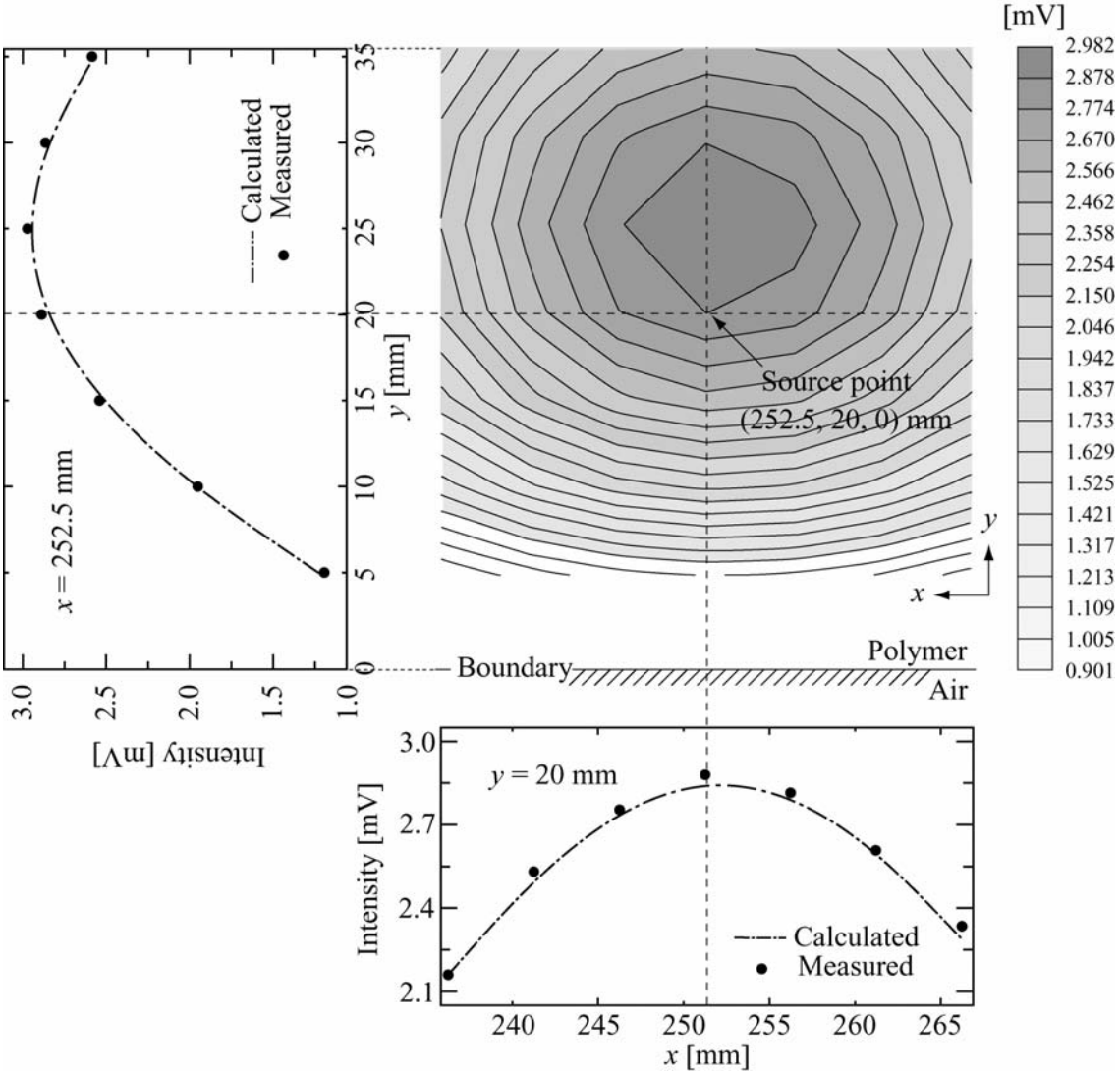


図 3.26 光源が境界に近い位置(252.5, 20, 0) mm に配置した時の媒質表面(252.5, 100, 50) mm を中心とした 30 mm × 30 mm の範囲で測定した拡散光子密度波の強度分布図．左図は，x = 252.5 mm での，y = 5 mm から y = 35 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である．下図は，y = 20 mm での，x = 235 mm から x = 270 mm までの測定された拡散光子密度波の強度である．点は測定結果，点線は計算結果を表す．ただし，変調周波数は 50 MHz とした．

ここでは，散乱媒質内を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相データより，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求める方法について説明する．測定系に加わるノイズが正規分布に従うノイズであったために，式(3–39)に示す目的関数を用いて，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を求めた [70,71]．拡散光子密度波の強度と位相に個別にノイズの分散値を重みにすることで，高散乱媒質の光学特性を求める際の精度をあげることができる．

$$
\begin{aligned}
f(\mu_a, \mu_s') = & \sum_{i=1}^{5}\sum_{j=1}^{5}\left(\frac{|\phi_{meas}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_d^{i,j})| - |\phi_{calc}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_d^{i,j}, \mu_a, \mu_s')|}{\sigma_{i,j}^{amp}}\right)^2 \\
& + \sum_{i=j}^{5}\sum_{j=1}^{5}\left(\frac{Arg[\phi_{meas}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_d^{i,j})] - Arg[\phi_{calc}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_d^{i,j}, \mu_a, \mu_s')]}{\sigma_{i,j}^{phase}}\right)^2
\end{aligned}
\tag{3-39}
$$

ここで，総和はすべての光源の位置 $\mathbf{r}_s$ に対する検出点の位置 $\mathbf{r}_d$ の足し合わせを示している．上付きや下付き文字の i と j は，それぞれ検出点の x, y 座標の位置を表している．検出点は，光源の真下の位置に配置され，その周囲を x 方向，y 方向ともに 5 mm 間隔で 30 mm × 30 mm の範囲の拡散光子密度波の強度と位相を 25 点で測定するとする．$\phi_{meas}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_d^{i,j})$ は測定された光子フルエンス，$\phi_{calc}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_d^{i,j}, \mu_a, \mu_s')$ は吸収係数 μ_a と等価散乱係数 μ_s' を仮定して計算した光子フルエンスである．$|\phi|$ は光子フルエンスの強度，$Arg[\phi]$ は光子フルエンスの位相を表す．また，$\sigma_{i,j}^{amp}$ と $\sigma_{i,j}^{phase}$ は拡散光子密度波の強度と位相の測定値に加わる正規分布ノイズの標準偏差を表す．ここで，正規分布ノイズの標準偏差は測定場所に対する依存性が少ないことより，数箇所で $\sigma_{i,j}^{amp}$ と $\sigma_{i,j}^{phase}$ を測定して平均の標準偏差を用いた．このようにして，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数は拡散光子密度波の強度と位相の各 25 点のデータより得られる．表 3.2 に測定した高散乱媒質である白色ポリアセタール樹脂の光学特性を示す．この時，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数の測定誤差は，±0.001 cm^{-1} と ±1 cm^{-1} であった．直方体形状の高散乱媒質の光学特性を，光源が境界に近い位置 (252.5, 20, 0) mm と境界から離れた位置 (252.5, 100, 0) mm の 2 点で求めた．両方の位置において，高散乱媒質の吸収係数 0.004 cm^{-1}，等価散乱係数 8 cm^{-1} と同じ結果を得ることができた．直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いて得られた測定結果と他の研究者が反射型の光学系を用いて半無限形状の媒質の測定した結果 [72–74] は比較的良い一致をみた．半無限形状の媒質の測定は，光の波長域が 750 nm から 780 nm であったために，吸収係数の測定結果に違いが見られた．これは，長波長域では，OH 基による吸収が増えたためである．

表 3.2. 白色ポリアセタール樹脂の吸収係数と等価散乱係数

	Source position [mm]	Absorption coefficient [cm^{-1}]	Reduced scattering coefficient [cm^{-1}]
Rectangular parallelepiped geometry (Present work)	(252.5, 20, 0)	0.004	8
	(252.5, 100, 0)	0.004	8
Semi-infinite geometry [68–70]	-	0.006–0.010	9–10

平板形状と直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いて、高散乱媒質の光学特性を求める際の個々の形状を考慮した解析解の適用範囲を検討した. 従来の平板形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いた場合の高散乱媒質の光学特性を求める際の誤差から媒質境界の影響を定量的に評価した．図 3.27 は，光源の媒質境界からの距離を変化させた時の, 平板形状と直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いて拡散光子密度波の強度と位相の計算結果と測定結果の相対誤差を表したものである．光源の位置 (252.5, y_s, 0) mm として，y_s の位置を媒質境界から変化させる．検出点は光源の位置の反対側 (252.5, y_s, 50) mm とする．光源と媒質境界の距離は，10 mm から 100 mm まで 10 mm 間隔で変化させた．直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いた場合, 計算と測定結果の相対誤差は媒質境界付近でも 5%以内に抑えられた．それに対して，平板形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いた場合には, 媒質境界付近では計算と測定結果の相対誤差は 60%を超えて非常に大きなものになった．以上の結果より，媒質境界より 30 mm 以内の距離では平板形状の解析解は適用できないことがわかった．表 3.3 には，媒質境界からの距離に対する光源のある位置での高散乱媒質の光学特性の測定結果を示す. 高散乱媒質である白色ポリアセタール樹脂の吸収係数 0.004 cm^{-1}，等価散乱係数 8 cm^{-1} と境界からの位置にかかわらず同じ値が求められた．媒質境界付近に光源がある場合には，吸収係数 0.004 cm^{-1}，等価散乱係数 8 cm^{-1} と値がずれたが, 媒質の表面の状態などが影響したと考えられる．

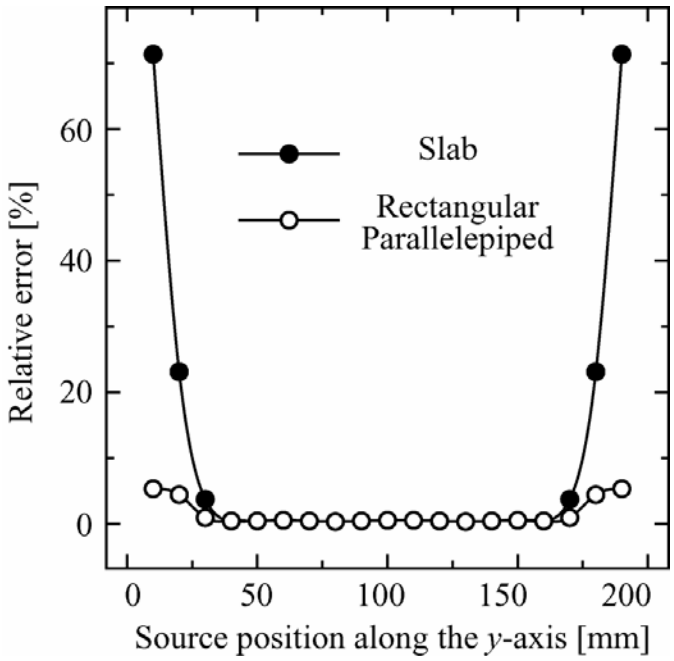


図 3.27 光源の媒質境界からの距離に対する平板形状と直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いた場合の計算結果と測定結果の相対誤差．光源の位置は，(252.5, y_s, 0) mm として，y 軸方向に 10 mm 間隔で移動させて媒質境界の影響を調べた．この時，検出点は光源の真下の位置 (252.5, y_s, 50) mm に配置した．

表 3.3. 白色ポリアセタール樹脂の吸収係数と等価散乱係数

	Source position y_s[mm] (x_s = 252.5[mm])	Absorption coefficient [cm^{-1}]	Reduced scattering coefficient [cm^{-1}]
Rectangular parallelepiped geometry (Present work)	10	0.002	10
	20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100	0.004	8
Semi-infinite geometry [68–70]	-	0.006–0.011	9–11

最後に，図 3.28 に示すような立方体形状の白色ポリアセタール樹脂での拡散光子密度波の伝搬の様子を測定し，散乱媒質の光学特性測定を行った．図 3.29 に測定に用いたポリアセタールと光ファイバーの写真を載せる．立方体形状の白色樹脂の大きさは 50 mm × 50 mm × 50 mm に加工した．光源の位置は (25, 25, 0) mm の位置に固定した．この時，図に示すように，受光用光ファイバーを用いて白色樹脂の側面と底面での拡散光子密度波の強度と位相を測定した．ただし，半導体レーザーの変調周波数 100 MHz とした．白色樹脂の体積が小さく，また，光源と検出点の位置も近い．ゆえに，変調周波数を高くして拡散光子密度波の波長を短くして，拡散光子密度波の強度と位相の変化量が大きくした方が，測定に有利であった．

図 3.30 には，光源の位置は (25, 25, 0) mm の位置に固定した時の，白色樹脂の底面 (z = 50 mm) で拡散光子密度波の強度と位相を測定した結果を示す．図 3.30(a)に強度分布，図 3.30(b)に位相分布を示す．拡散光子密度波の強度と位相の測定結果ともに，無限空間で観測されるような円形の強度分布から，周囲の媒質境界の影響により正方形に歪んでいることがわかる．これは，媒質境界付近では光の損失が大きいためである．外挿境界法と鏡像法を用いた直方体形状モデルで説明すると，鏡像法によって配置された負の光源による影響が媒質境界付近では大きくなることに起因する．図 3.31 には，光源の位置は (25, 25, 0) mm の位置に固定した時の，白色樹脂の側面 (x = 0 mm)で拡散光子密度波の強度と位相を測定した結果を示す．図 3.31(a)では，媒質境界がない場合の強度の最大点の位置 (0, 25, 0) mm から，媒質境界の影響により媒質境界から離れた位置に強度の最大点の位置がずれている．それにともない，拡散光子密度波の強度分布が歪んでいる．図 3.31(b)では，位相の測定結果を示す．やはり，媒質境界の影響により，位相の分布が歪んでいる．以上の拡散光子密度波の強度と位相の測定結果より，吸収係数が 0.003 cm^{-1} で等価散乱係数は 10 cm^{-1} が求められた．この結果は，表 3.3 に示す直方体形状の測定結果と比較的よい一致をみた．

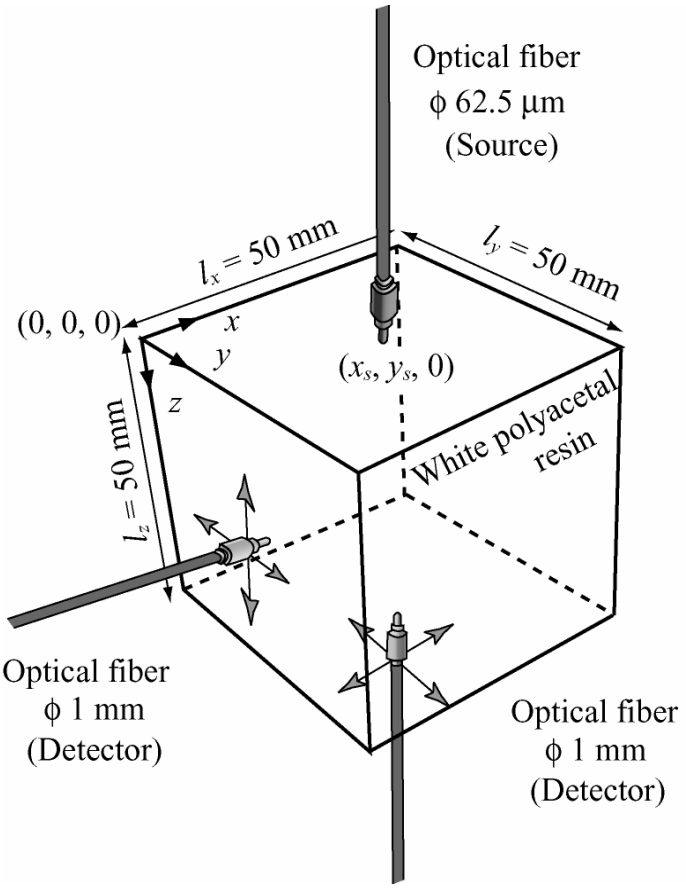


図 3.28 測定に用いた白色ポリアセタール樹脂の立方体形状と光ファイバーの配置関係

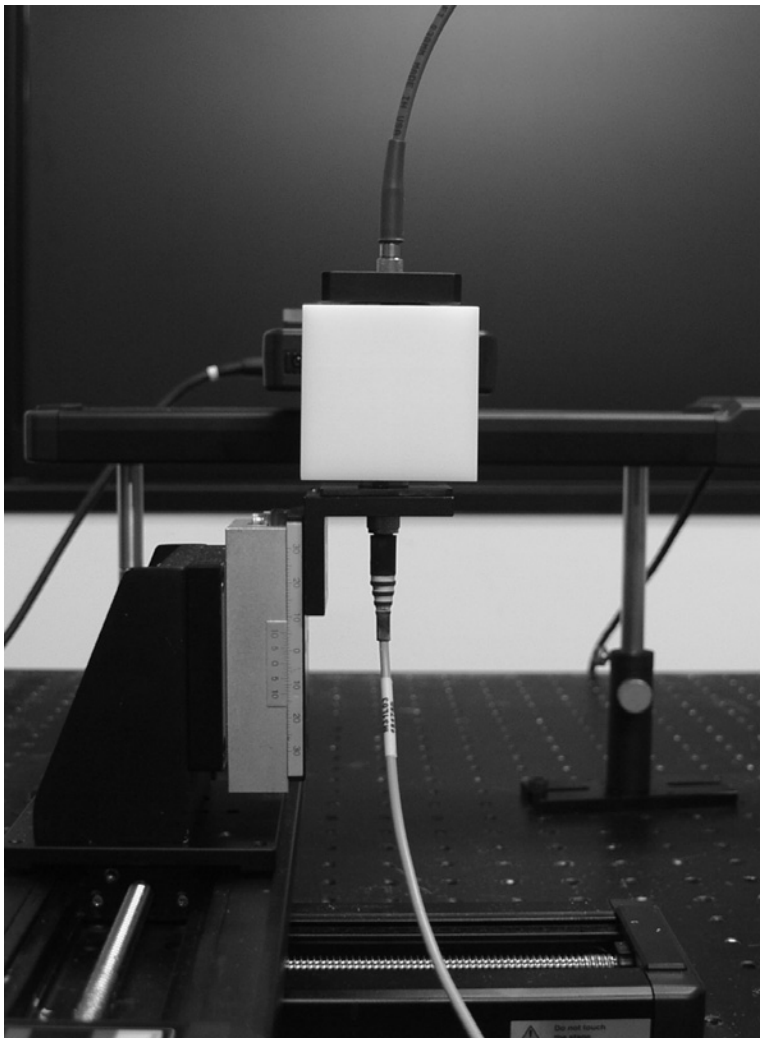


図 3.29 測定に用いたポリアセタール樹脂と光ファイバーの写真

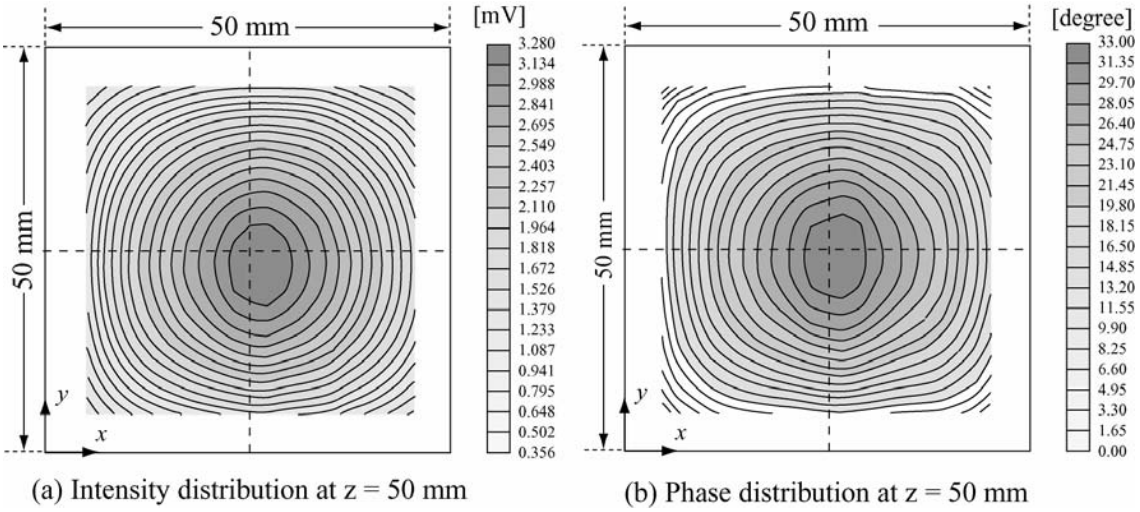


図 3.30 光源の位置を (25, 25, 0) mm の位置に固定した時の，白色樹脂の底面 (z = 50 mm) での拡散光子密度波の強度と位相の強度分布．(a) 強度分布 (b) 位相分布．
ただし，変調周波数は 100 MHz

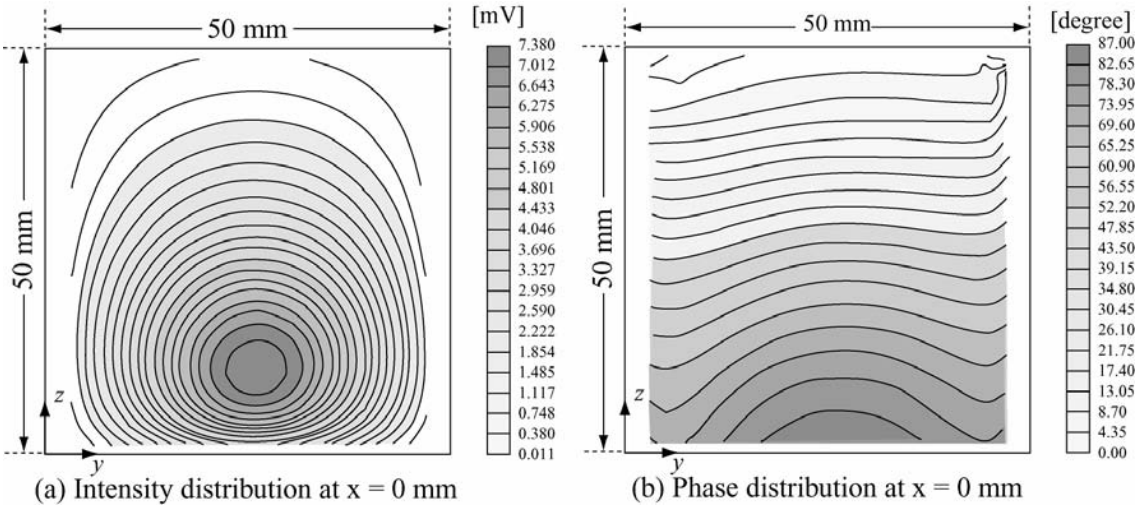


図 3.31 光源の位置を (25, 25, 0) mm の位置に固定した時の，白色樹脂の側面 (x = 50 mm) での拡散光子密度波の強度と位相の強度分布．(a) 強度分布 (b) 位相分布．
ただし，変調周波数は 100 MHz

3.7　まとめ

この章では，直方体形状の高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を，拡散光子密度波の強度と位相の測定結果から求める方法を提案した．まず，鏡像法と外挿境界法を用いて，周波数領域において直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を導出した．この光拡散方程式に対する解析解を用いることにより，高散乱媒質中での拡散光子密度波の伝搬の様子を解析や高散乱媒質の光学特性を求めることができる．また，一般的に用いられている，モンテカルロ法や有限要素法などの手法に比べて，正確さを保ちつつ高速に計算することができる．また，この光拡散方程式に対する解析解の有効性を確認するために，高散乱媒質として白色ポリアセタール樹脂を用いて測定を行った．直方体形状の白色樹脂を用いて行った測定結果と，直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いての計算結果は非常に良い一致をみた．直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いて，白色ポリアセタール樹脂の吸収係数と等価散乱係数を求めた結果は，他の研究者が報告している白色ポリアセタール樹脂の吸収係数と等価散乱係数と比較的良い一致を示した．さらに，直方体形状と平板形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いて，それぞれの解析解の光源が境界付近にある場合の適用範囲を調べた．直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いることにより，従来の平板形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解よりも適用範囲を広げることができた．直方体状を考慮した光拡散方程式に対する解析解は，平板形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解では適用できなかった，媒質境界から 30 mm 以内でも適用できる．最後に，1 辺が 50 mm の立方体形状の白色樹脂の光学特性を求め，形状を考慮する必要がある散乱媒質に対して本手法の有効性を確認した．

第4章　高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度の同時計測

4.1　はじめに

高濃度のコロイド溶液は，表 1.1 に示すように様々な分野で用いられている．このような，コロイド溶液の物理的特性を理解するためには，溶液内に含まれる微粒子の粒子径や数密度の情報を同時に得ることが非常に重要となる．

ポリスチレンやシリカなどの微粒子が含まれる高濃度のコロイド溶液はフォトニック結晶などの新機能材料の素材として注目を浴びている．それに伴い，高濃度のコロイド溶液内での微粒子の分散や凝集などの状態を評価する技術が求められている．また，日常生活に密接に関連した牛乳やヨーグルトなどの乳製品などのコロイド溶液の状態評価も，食品の安全性の観点からも必要とされている．今後，食品の安全性や品質を管理することの重要性は増すと考えられる．

一般的に，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径や数密度などは，溶液を高倍率で希釈してレーザー回折・散乱法や動的光散乱法を用いて測定される．しかし，希釈することにより溶液の状態を変化させてしまうなどの問題点があった．そこで，高濃度コロイド溶液を希釈することなく測定する方法が求められていた．

この章では，拡散光子密度波を用いて高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を同時に計測する方法を提案する．前章で述べた媒質の形状を考慮した解析解を用いて，高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を同時に算出する．その測定された高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を，吸収理論と散乱理論を用いて解析することにより，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を求めた．

高濃度のコロイド溶液として，2 種類の溶液を用いた．最初は，高濃度のコロイド溶液中に 1 種類の微粒子だけが分散している単分散コロイダルシリカを測定した．シリカ微粒子の粒子径の測定結果を，レーザー回折・散乱法などと比較し，拡散光子密度波分光法の有効性を確認した．次に，高濃度コロイド溶液中にカゼインミセルと脂肪球の 2 種類の微粒子が存在する牛乳を測定した．カゼインミセルと脂肪球の測定結果を，電子顕微鏡などの測定結果と比較し，比較的良い一致をみた．

4.2　吸収理論と散乱理論

4.2.1　吸光度

この節では吸光度の測定方法とその問題点について説明する．赤外分光法や近赤外分光法では，一般的に吸光度を測定値として用いている．しかし，吸光度は吸収係数と散乱係数が足しあわされたものであり，両者を分離することは難しく．吸光度を用いる場合には，測定対象の厚さや濃度などを充分に考慮する必要がある．

図 4.1 に示すように，光散乱を生じない媒質に入射した光強度を $I_0(\lambda)$，透過した光強度を $I_t(\lambda)$ とすると，

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\varepsilon c d) \tag{4-1}$$

と表される．

ここで，ε はモル吸収係数，c は吸収物質の濃度，d は光路長である．式(4-1)をランバート・ベールの法則という．

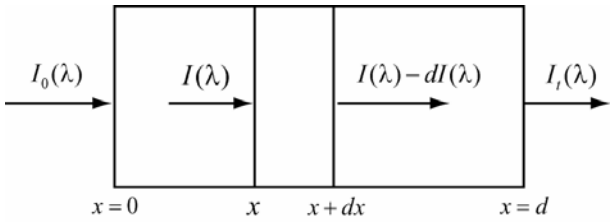


図 4.1 光散乱を生じない媒質における光の吸収

式(4–1)を変形すると，吸光度 (absorbance) は次のように定義される．通常，赤外分光法などで用いられる吸収スペクトルは，縦軸にこの吸光度の値が表示される．

$$A(\lambda) = \log[I_0(\lambda)/I_t(\lambda)] = \varepsilon c d \tag{4-2}$$

ただし，ランバート・ベールの法則は媒質内で光の反射や散乱が起こらないという条件のもとで成立する．そのために，ランバート・ベールの法則は高散乱媒質には適用することができない．そこで，透明試料で成立するランバート・ベールの法則を多重散乱系に適応したのが，拡張ランバート・ベールの法則である．

$$\log[I_0(\lambda)/I_t(\lambda)] = \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i \cdot \beta(\lambda) \cdot d + G(\lambda) \tag{4-3}$$

ここで，下付文字の i は媒質に含まれる微粒子の種類を表す．多重散乱媒質では，散乱によって物理的な光路長 d と実効光路長は異なる．そこで，補正項 $\beta(\lambda)$ を用いて，実効光路長を $\beta(\lambda)\cdot d$ とする．また，$G(\lambda)$ は散乱による減衰の項である．

図 4.2 に牛乳と無脂肪牛乳の体積濃度を変化させた時の吸光度の値を示している．牛乳と無脂肪牛乳の体積濃度は純水で溶液を希釈して変化させた．吸光度は，定常光を用いて，光源からの検出点の距離を 20 mm から 30 mm に変化させて光強度の減衰量から求めた．また，無脂肪牛乳は牛乳から脂肪を除いたものであり，牛乳に比べて散乱量が小さい．吸光度が高散乱媒質の体積濃度に比例して増加していることがわかる．しかし，高散乱媒質の測定結果では，光源と検出点の距離をある程度離すと吸収の影響よりも散乱の影響が支配的となってしまう．これは，後に説明する牛乳と無脂肪牛乳の体積濃度を変化させた時の，媒質の散乱係数と吸収係数の測定結果からも明らかである．以上の事実からも，吸光度を測定する手法は，吸光度から吸収と散乱の影響を分離できないという欠点がある．

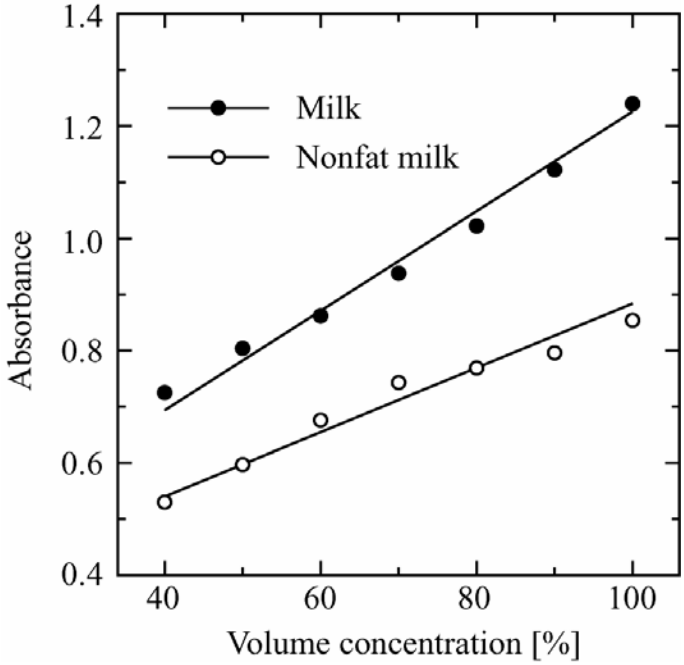


図 4.2 牛乳と無脂肪牛乳の体積濃度を変化させた時の吸光度.
ただし、光源と検出器の距離は 20 mm とする.

4.2.2 散乱理論

高濃度コロイド溶液，つまり，高散乱媒質では光の多重散乱現象を考慮する必要がある．高濃度コロイド溶液では溶液に含まれる微粒子によって，光が散乱される．この現象は，ミー散乱理論 [75,76] を用いればモデル化できる．逆に考えれば，光の散乱状態から，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径，数密度，屈折率などの情報を得ることができる．

等価散乱係数は，ミー散乱理論より散乱微粒子の粒子径，数密度，屈折率を用いて表すことができる [77–79]．高濃度コロイド溶液に数種類の微粒子が含まれる場合，等価散乱係数は個々の微粒子による散乱の足し合わせとして次式のように記述できる．

$$\begin{aligned}\mu_s'(\lambda) &= \sum_i N_i \cdot \pi a_i^2 \cdot Q(a_i, m_i, \lambda) \cdot [1 - g(a_i, m_i, \lambda)] \\ &= \sum_i N_i \cdot \pi a_i^2 \cdot Q'(a_i, m_i, \lambda) = \sum_i N_i \cdot \sigma_s(a_i, m_i, \lambda)\end{aligned} \tag{4-4}$$

ここで，下付文字の i は微粒子の種類を表している．また，N は微粒子の溶液中での数密度，a は微粒子の半径，m は微粒子と分散溶液との相対屈折率（$m = n_1 / n_2$，n_1 は散乱微粒子の屈折率，n_2 は媒質の屈折率である），λ は光源の波長，Q は微粒子による散乱効率，Q' は微粒子による等価散乱効率，g は異方性パラメータ，σ_a は散乱断面積である．

4.2.3 吸収理論

吸収についても，散乱と同様に考えることができる．つまり，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子による光の吸収情報より，溶液に含まれる微粒子の粒子径，数密度，吸収係数を求めることができる．ただし，散乱の場合と違うのは，分散媒質も光を吸収することを考慮する必要がある．

吸収係数は，溶液に含まれる微粒子の数密度と吸収断面積を用いて式(4–5)に示すように記述することができる [80,81]．ただし，分散媒質である水による吸収を考慮している．

$$\mu_a(\lambda) = \sum_i N_i \cdot (4\pi a_i^3 / 3) \cdot (4\pi\kappa_i / \lambda) + \mu_a^{water}(\lambda) = \sum_i N_i \cdot \sigma_a(a_i, \kappa_i, \lambda) + \mu_a^{water}(\lambda) \tag{4-5}$$

ここで，下付文字の i は微粒子の種類を表している．N は微粒子の溶液中での数密度，a は微粒子の半径，κ は微粒子の複素屈折率の虚部，σ_a は微粒子の吸収断面積，μ_a^{water}

は分散媒質である水の吸収係数である．ただし，微粒子の吸収断面積は，微粒子の吸収係数と幾何的体積の積で表される．また，複素屈折率$\tilde{n}$については次のように定義する．

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i\kappa(\lambda) \tag{4-6}$$

ここで，nは複素屈折率の実部，κは複素屈折率の虚部を示す．

4.3　拡散光子密度波分光法の測定原理

この節では，高濃度のコロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を，溶液の吸収係数と等価散乱係数から求める方法について説明する．図 4.3 に高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を算出する手順を示す．このフローチャートは，2 つの主要部分より成り立っている．第 1 段階目が，拡散光子密度波の強度と位相の測定結果から，媒質の形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いて高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求める手順である．第 2 段階目は，高濃度のコロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数から，前節で述べた吸収理論とミー散乱理論を用いて微粒子の粒子径，数密度，複素屈折率の虚部を求める手順である．

第 1 段階目で，高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求める目的関数は，式(3–39)を用いた．第 2 段階目では，次に示す目的関数を用いて，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径，数密度，複素屈折率の虚部を求めた．

$$f(a,N,k) = \sum_{\lambda_i} \frac{[\mu_a^{meas} - \mu_a^{calc}(a,N,k)]^2}{\mu_a^{meas\,2}} + \sum_{\lambda_i} \frac{[\mu_s'^{meas} - \mu_s'^{calc}(a,N)]^2}{\mu_s'^{meas\,2}} \tag{4-7}$$

ただし，μ_a^{meas} と $\mu_s'^{meas}$ は測定した高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数，μ_a^{calc} と $\mu_s'^{calcs}$ は，吸収理論とミー散乱理論により微粒子の粒子径，数密度，複素屈折率の虚部を決めた時に求まる吸収係数と等価散乱係数である．ただし，分散媒質である水の吸収係数と粒子の屈折率の実部の値に関しては，他の手法で測定した値を使うとする．

測定系は図 4.4 に示すように前章に示した系に光源をさらに増やした．波長 660 nm の半導体レーザーに加えて，波長 780 nm の半導体レーザー (LP780P010, Thorlabs) を加えた．これは，高濃度コロイド溶液に含まれる複数の微粒子の粒子径，数密度を求める場合には，微粒子の数に対応して光源を増やす必要があるためである．今回は，高濃度コロイド溶液に 2 種類の微粒子が含まれる場合を取り扱ったので，光源を 2 種類に増や

した．それに伴い，半導体レーザーを切り替えられるようにした．また，変調周波数は 50 MHz で固定することにした．光源の波長を 660 nm と 780 nm にした理由としては，この波長域では図 4.5 に示すように水の吸収 [82] が少なく，また，分子振動による吸収が少ないためである．

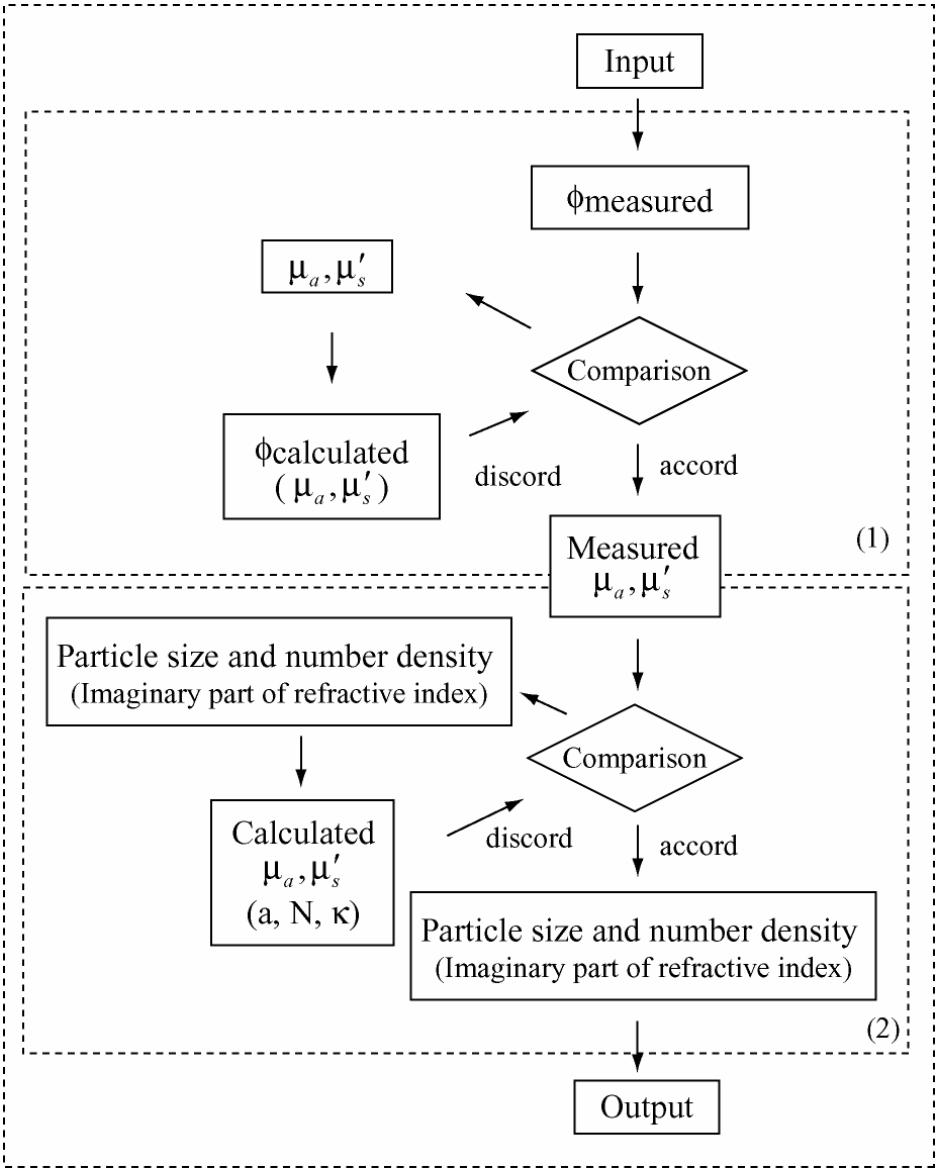


図 4.3 高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径，数密度，複素屈折率の虚部を算出する手順．第 1 段階目は，測定した拡散光子密度波の強度と位相から，高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求める手順．第 2 段階目は，高濃度のコロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数から，微粒子の粒子径，数密度，複素屈折率の虚部を求める手順．

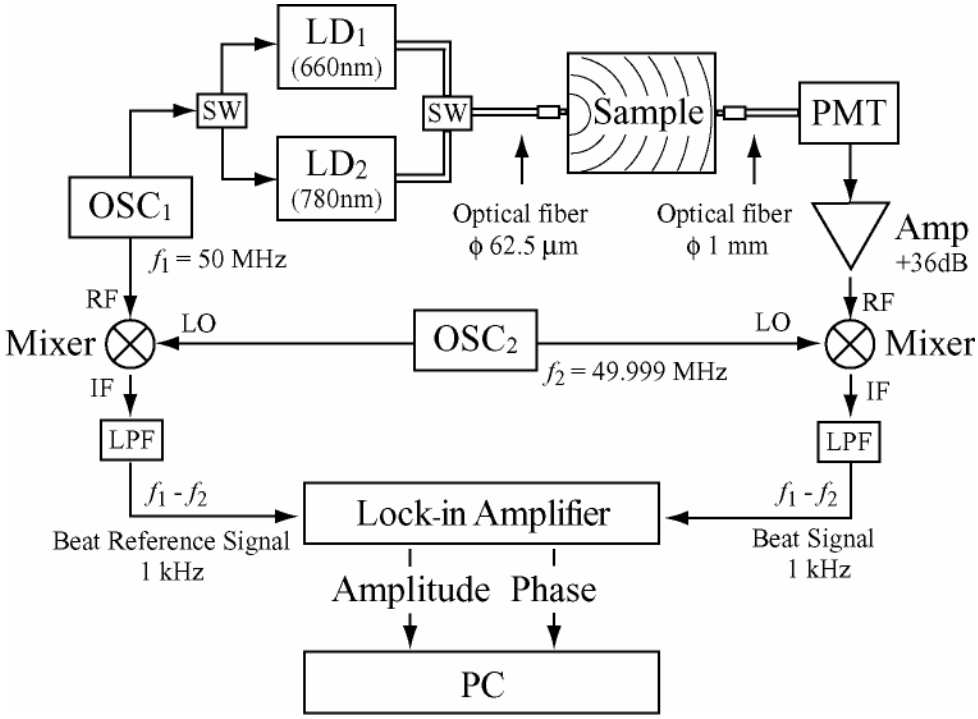


図 4.4 周波数領域拡散光の測定系

Amp: amplifier, LD: laser diode, LPF: low-pass filter, OSC: oscillator,

PMT: photomultiplier tube, SW: switch

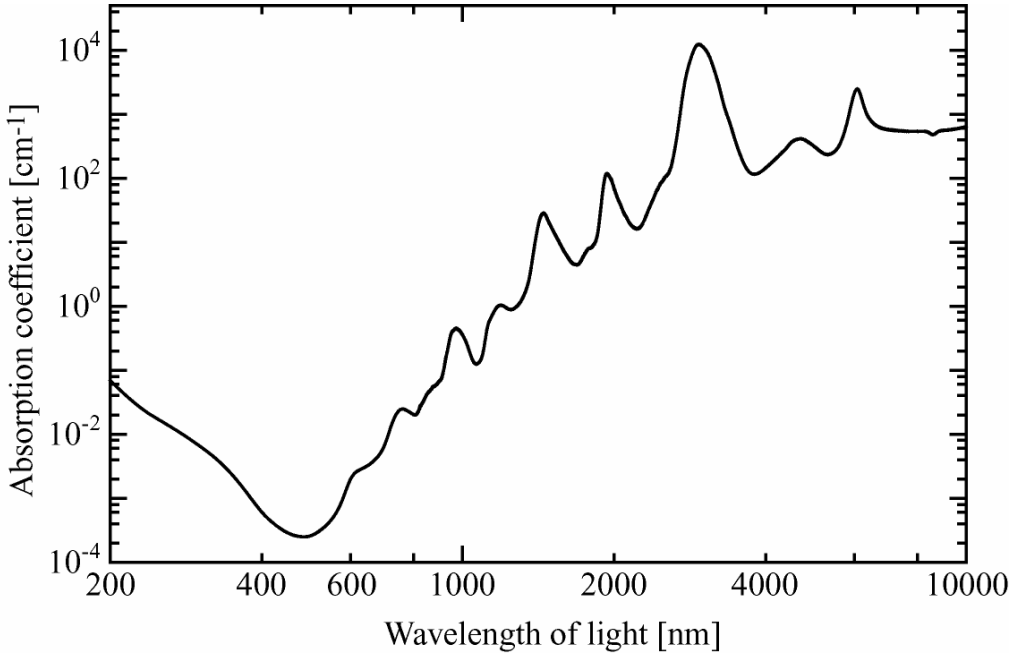


図 4.5 水の吸収係数の波長依存性

4.4　単分散媒質に含まれる粒子径と数密度の同時計測

4.4.1　コロイダルシリカ

コロイダルシリカは，PMMA やポリスチレン，ポリエチレン，ポリシラン分散溶液などとともに, 光学材料, 特にフォトニック結晶などへの応用が期待される物質である．一般的な用途としては，塗料，電池，シリコンウェハーなどの研磨剤などとして使われている．今回，測定に用いたコロイダルシリカはスノーテックス ZL (Nissan Chemical Industries) である．外観は散乱のために乳白色となっている．シリカ微粒子はアルカリ性溶液中で安定に分散している. コロイダルシリカは 1 種類の微粒子が分散している単分散媒質である.

シリカ微粒子の粒子径は 70–100 nm である．スノーテックス ZL の物理的特性を表 4.1 にまとめる．シリカ微粒子の含有率が 40%を超えており，かなりの高濃度のコロイド溶液であることがわかる．従来の方法を用いて，このような高濃度コロイド溶液に対する測定例は報告されていない.

表 4.1 コロイダルシリカの物理的特性

比重	1.294
水素イオン濃度	pH 9.2
粘度	2.3
無水珪酸 (SiO_2) 含有量	40.4 %
酸化ナトリウム (Na_2O) 含有量	520 ppm

4.4.2　測定方法

図 4.6 に，コロイダルシリカ溶液を測定するために用いた測定系を示す．コロイダルシリカ溶液をいれた容器の大きさは 1 辺が 100 mm の立方体形状である．この容器の内部に 425 ml のコロイダルシリカ溶液をいれた．入射用光ファイバーを容器の底面中央の固定した．受光用光ファイバーは移動させて，光源と検出点の距離を変化させながら拡散光子密度波の強度と位相を測定した．図 4.7 に，コロイダルシリカ溶液を測定するための水槽と光ファイバーの写真を載せる．光源と検出点の距離は，25 mm から 40 mm まで 1 mm 間隔で変化させた．また，入射用光ファイバーからは，波長 660 nm と波

長 780 nm の光を切り替えて出力させた．波長 660 nm の光の平均強度 1.3 mW で，波長 780 nm の光の平均強度は 0.6 mW で出力した．コロイダルシリカ溶液内での拡散光子密度波の波長は，変調周波数が 50 MHz で光の波長が 660 nm の時に 18 cm で，光の波長が 780 nm の時に 30 cm であった．

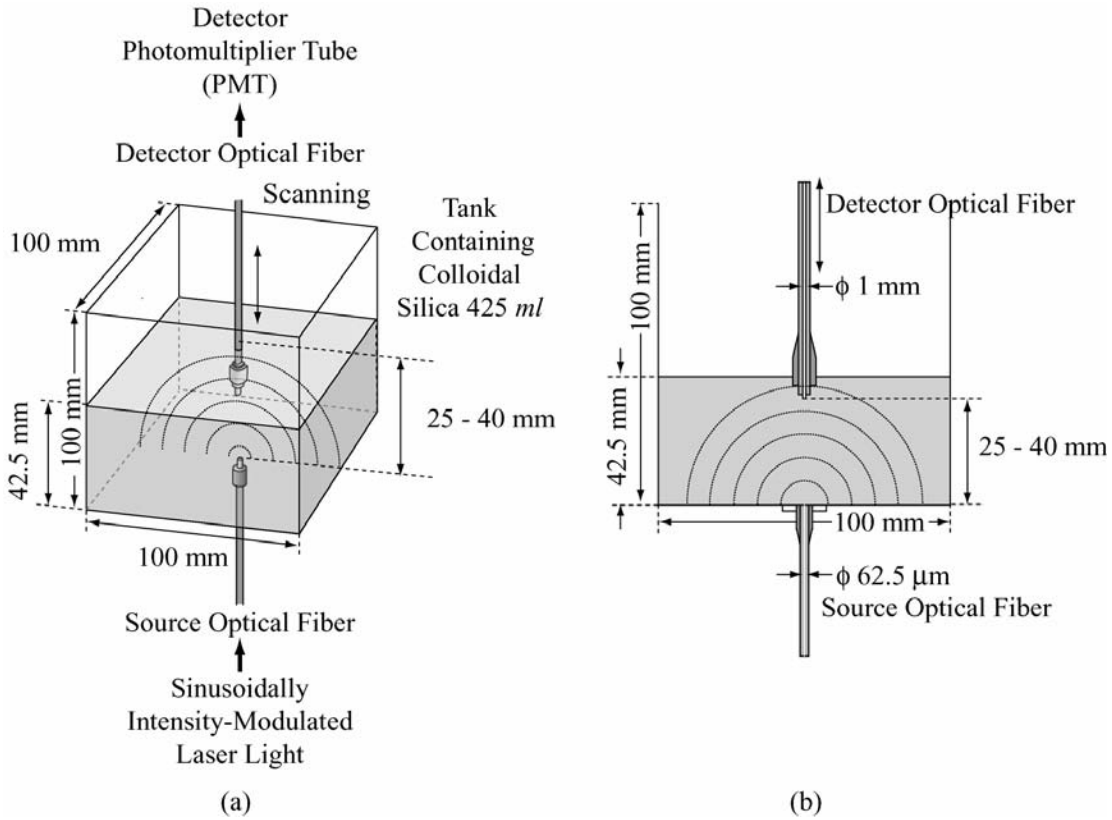
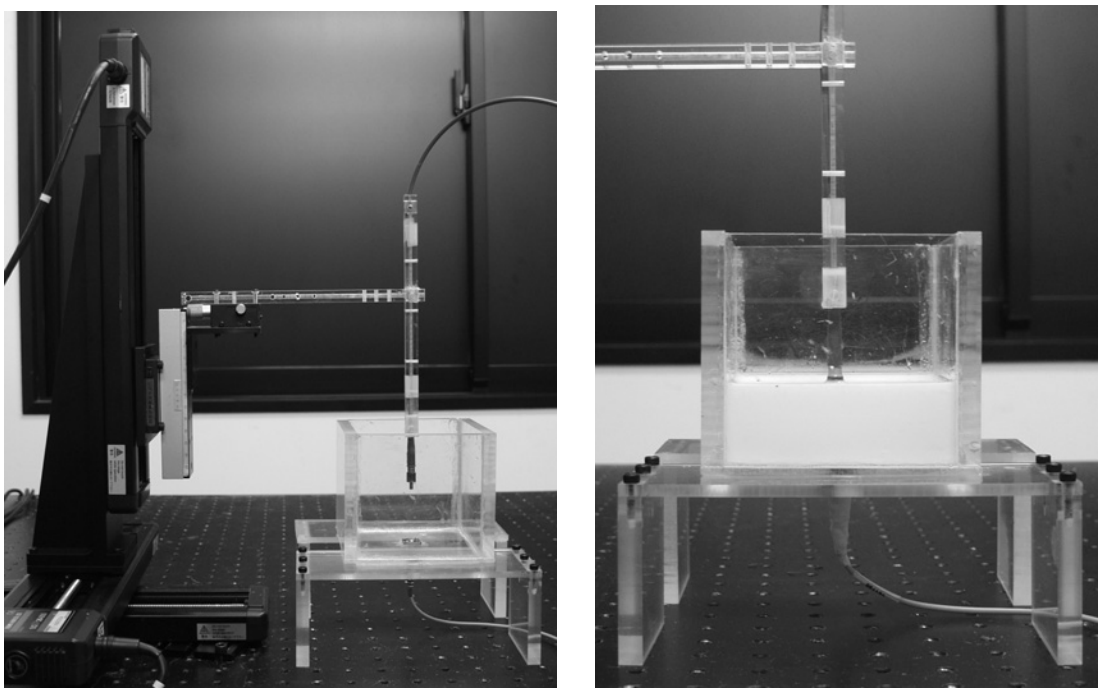


図 4.6 コロイダルシリカの光学特性を求めるために用いた測定系．光源用のファイバーを底面中央に固定し，受光用のファイバーを移動させて光源と検出点の距離を変化させた．(a) 3 次元図 (b) 断面図



(a) (b)

図 4.7 コロイダルシリカを測定するための水槽と光ファイバー (a) 水槽内にコロイダルシリカを入れていない状態 (b) 水槽内にコロイダルシリカを入れた状態

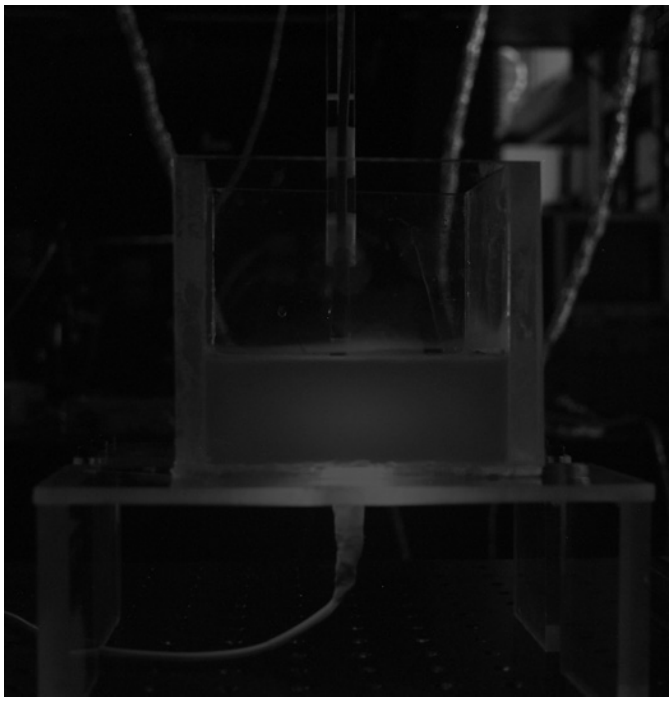


図 4.8 コロイダルシリカ中を拡散伝搬した光

(Olympus CAMEDIA E-10, F=2.4, Exposure time 2 sec, ISO-80)

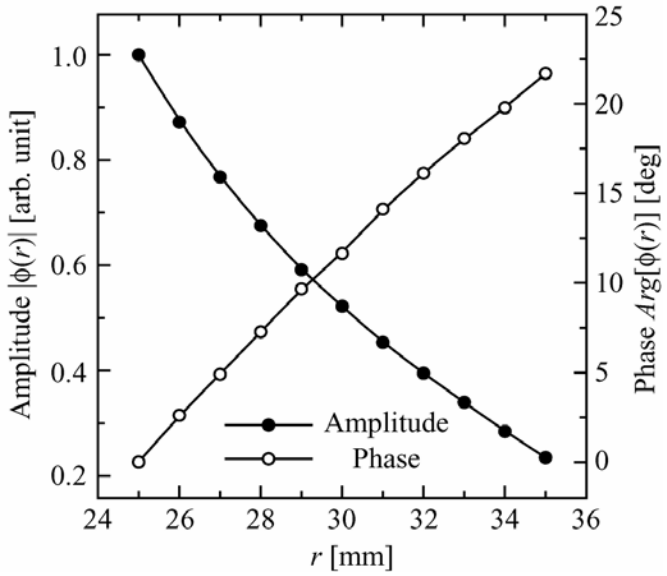


図 4.9 コロイダルシリカ溶液内を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相の距離に対する値．ただし，光源の波長は 660 nm

4.4.3 測定結果

図 4.9 はコロイダルシリカ内を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相の距離に対する値をプロットしたものである．この拡散光子密度波の強度と位相の測定結果より，コロイダルシリカ溶液の吸収係数と等価散乱係数を，直方体形状を考慮した光拡散方程式に対する解析解を用いて求めた．その結果，波長 660 nm の光源を用いて測定したコロイダルシリカ溶液の吸収係数と等価散乱係数は 0.008 cm^{-1} と 21 cm^{-1} であった．また，波長 780 nm の光源を用いて測定した吸収係数と等価散乱係数は 0.029 cm^{-1} と 8 cm^{-1} であった．この時，光学特性を求める際の測定誤差は吸収係数で，± 0.001 cm^{-1}，等価散乱係数で，±1 cm^{-1} であった．ただし，分散媒質である水の吸収係数とシリカ微粒子の屈折率の実部は他の手法を用いて求めた参考文献値を用いた．式(4–4)及び式(4–5)を用いることにより，吸収係数と等価散乱係数の測定結果よりシリカ微粒子の粒子径，数密度および複素屈折率の実部を求めることができる．

光の波長 660 nm に対して，

$$\mu_s' = N \cdot \sigma_s(a,m) = 2100 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-8}$$

$$\mu_a = N \cdot \sigma_a(a,\kappa) + 0.42 = 0.8 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-9}$$

光の波長 780 nm に対して，

$$\mu_s' = N \cdot \sigma_s(a, m) = 800 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-10}$$

$$\mu_a = N \cdot \sigma_a(a, \kappa) + 2.7 = 2.9 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-11}$$

が成り立つ．σ_a は吸収断面積，σ_s は散乱断面積である．ここで，分散媒質とシリカ微粒子の相対屈折率 m $(= n_1 / n_2)$ は次の値を用いて計算した. シリカ微粒子の屈折率の実部は, 光の波長 660 nm に対して $n_1 = 1.456$, 光の波長 780 nm に対して $n_1 = 1.453$ である [83]. 分散媒質である純水の屈折率の実部は，光の波長 660 nm に対して $n_2 = 1.333$，光の波長 780 nm に対して $n_2 = 1.330$ である [84]．また，分散媒である純水の吸収係数は光の波長 660 nm に対して 0.0042 cm^{-1} [85]で，光の波長 780 nm に対して 0.027 cm^{-1} [86]である．式(4–7)に示した目的関数を用いてシリカ微粒子の平均粒子径と数密度及び複素屈折率の虚部を求めた結果を表 4.2 に示す.

表 4.2 コロイダルシリカに含まれるシリカ微粒子の平均粒子径と数密度（波長 660 nm と波長 780 nm の光源を用いて拡散光子密度波でシリカ微粒子測定した結果)

	660 nm	780 nm
Particle size (nm)	113 ± 3	
Number density (m^{-3})	$(2.3 \pm 0.3)\times10^{20}$	
Imaginary part of refractive index	$(9.9 \pm 2.0)\times10^{-7}$	$(8.1 \pm 3.0)\times10^{-7}$

4.4.4 考察

コロイダルシリカ溶液に含まれるシリカ微粒子の粒子径，数密度，複素屈折率の虚部の測定値について考察する.

拡散光子密度波で測定したコロイダルシリカ溶液に含まれるシリカ微粒子の平均粒子径は 113 nm であった．拡散光子密度波の強度と位相の測定結果に誤差が含まれる．この測定された拡散光子密度波の強度と位相の誤差より, 媒質の光学特性を求めた時の測定誤差は吸収係数で，± 0.001 cm^{-1}, 等価散乱係数で，±1 cm^{-1} であった．さらに、この媒質の光学特性をもとに得られたコロイダルシリカ微粒子の粒子径の測定精度は ±3 nm となった．表 4.3 に，様々な手法を用いて求めたシリカ微粒子の平均粒子径をまとめた．島津製作所に依頼してレーザー回折・散乱法 [87] および誘電泳動グレーティン

グ法 [88] を用いてシリカ微粒子の粒子径計測を行った．レーザー回折・散乱装置(SALD-7100)ではコロイダルシリカ溶液を 4000 倍に希釈して，シリカ微粒子の平均粒子径 113 nm を得た．また，測定精度は ±1 nm であった．この時，レーザー回折・散乱法では，波長 375 nm の光源を用いているため，シリカ微粒子の屈折率として，1.475 [89] を用いた．誘電泳動グレーティング法は，電気泳動法 (Dielectrophoresis) [90] と回折法などを組合せた手法である．この誘電泳動グレーティング法を用いた測定では，溶液を 400 倍に希釈して測定を行った．この測定方法によって求まったシリカ粒子の平均粒子径 134 nm で，その測定精度は ±5 nm であった．また，日産化学が，シリカ微粒子を溶液に分散する前にシリカの粉末微粒子にガスを吸着させて BET (Brunauer–Emmett–Teller) 法 [91] で測定した結果では，平均粒子径 72 nm であった．どの手法を用いても，シリカ微粒子の平均粒子径は 100 nm 前後という結果が得られた．また，BET 法を用いて求めた測定結果は，他の手法と比較して値が小さくなった．これは，BET 法が微粒子の粒子径を粉体（固体）状態で測定したために，微粒子の溶液中での凝集などの影響を考慮できなかったためだと考えられる．特に，コロイド溶液中での微粒子の粒子径の測定法として，最も一般的なレーザー回折・散乱法と拡散光子密度波分光法が非常に良い一致を示していることから，拡散光子密度波分光法の有効性が確認された．

表 4.3. シリカ微粒子の平均粒子径

	Diffuse photon density wave spectroscopy (Presented work)	LLS and LD	Combination method*	BET
Particle size (nm)	113 ± 3	113 ± 1	134 ± 5	72
Measurement condition	Undiluted	Diluted ×4000	Diluted ×400	Dried

*Combination of diffusion, density and dielectrophoresis

拡散光子密度波を用いて算出したコロイダルシリカ溶液に含まれるシリカ微粒子の数密度は，$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{20}$ m^{-3} であった．分散媒質である純水に分散させる前の，粉体のシリカ微粒子の質量から，微粒子の数密度を次の式を得た．

$$N = \frac{weight}{4\pi/3 \cdot a^3 \cdot density} = 3.1 \times 10^{20} \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-12}$$

ただし，シリカ微粒子の密度は 2.2×10^3 kg/m^3，コロイダルシリカ溶液に分散させたシリカ微粒子の質量は 321 kg/m^3 であった．また，計算に用いたシリカ微粒子の平均粒子径は 113 nm とした．分散させる前の粉体のシリカ微粒子の質量から得られるシリカ粒子の数密度は，拡散光子密度を用いて得られた数密度と比較的良い一致をみた．拡散光子密度波分光法によって得られた微粒子の数密度が小さい理由としては，溶液中で微粒子が凝集していることが考えられる．

シリカ微粒子の複素屈折率の虚部は，光の波長 660 nm に対して $(9.9 \pm 2.0) \times 10^{-7}$，光の波長 780 nm に対して $(8.1 \pm 3.0) \times 10^{-7}$ となった．Philipp [92] の報告によれば，シリカ微粒子の複素屈折率の虚部の値は，光の波長 148 nm に対して 2.7×10^{-7} で，光の波長 148 nm から波長 2000 nm では，ほぼ零であるとなっている．また，シリカ微粒子の複素屈折率の虚部の値は，光の波長 119 nm で最大値をとり波長が長くなるに従い，複素屈折率の値が小さくなる．拡散光子密度波でのシリカ微粒子の複素屈折率の虚部の測定結果の傾向をうまく説明できる．ちなみに，純水の複素屈折率の虚部の値は，光の波長 660 nm に対して 2.17×10^{-8}，波長 780 nm に対して 1.40×10^{-7} である．

4.5　多分散媒質に含まれる粒子径と数密度の同時計測

4.5.1　牛乳と無脂肪牛乳

牛乳には，主にカゼインミセルと脂肪球の 2 種類のナノサイズの散乱粒子が含まれる．図 4.10 に示すように，牛乳を拡大して観察すると脂肪球が見える．さらに，電子顕微鏡などで倍率を高くして観察すると脂肪球の間に，カゼインミセルが観察できる．牛乳の約 87.3%が水分で，約 3.9%が乳脂肪分で，残りの約 8.8%が無脂肪乳固形分である．また，無脂肪乳固形分にカゼインが含まれ，牛乳の全体の約 2.4%を占める．また，無脂肪牛乳は，牛乳から遠心分離器を用いて脂肪分を取り除いたものである．牛乳に含まれる微粒子の粒子径や数密度を測定することにより，品質の管理や混入物の発見ができる．また，製品として販売されている牛乳は，均質化によって脂肪球の粒子径を 1 μm 以下にして，粒子径を揃えている．その理由として，搾りたての牛乳には大きな粒子径の脂肪球が含まれており，早い段階で固形化してしまうためである．

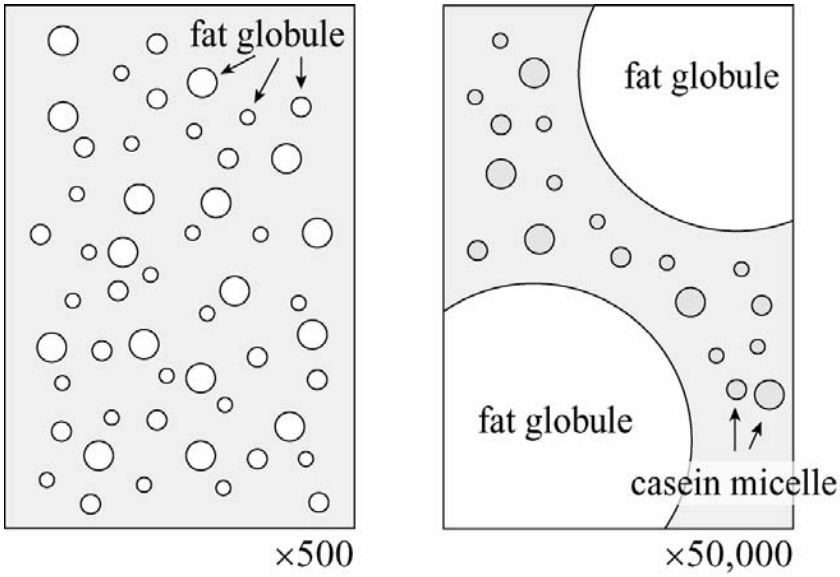


図 4.10 牛乳の構成要素

4.5.2 測定方法

図 4.11 に，牛乳 (Meiji Dairies) の光学特性を測定するのに用いた測定系を示す．容器には，１辺が 200 mm の立方体形状の水槽を用いて，牛乳を 6.8 *l* 入れた．図 4.12 にその時の写真を載せる．この時，光源と検出点の距離を，受光用光ファイバーを移動させることにより 40 mm から 80 mm まで 1 mm 間隔で変化させた．また，入射用光ファイバーからは，波長 660 nm と波長 780 nm の光を切り替えて出力させた．波長 660 nm の光の平均強度 3.8 mW で，波長 780 nm の光の平均強度は 1.2 mW で出力した．コロイダルシリカ溶液に比べて，伝搬距離が長いので，光の強度を大きくした．牛乳内での拡散光子密度波の波長は，変調周波数が 50 MHz で光の波長が 660 nm の時に 9 cm で，光の波長が 780 nm の時に 18 cm であった．

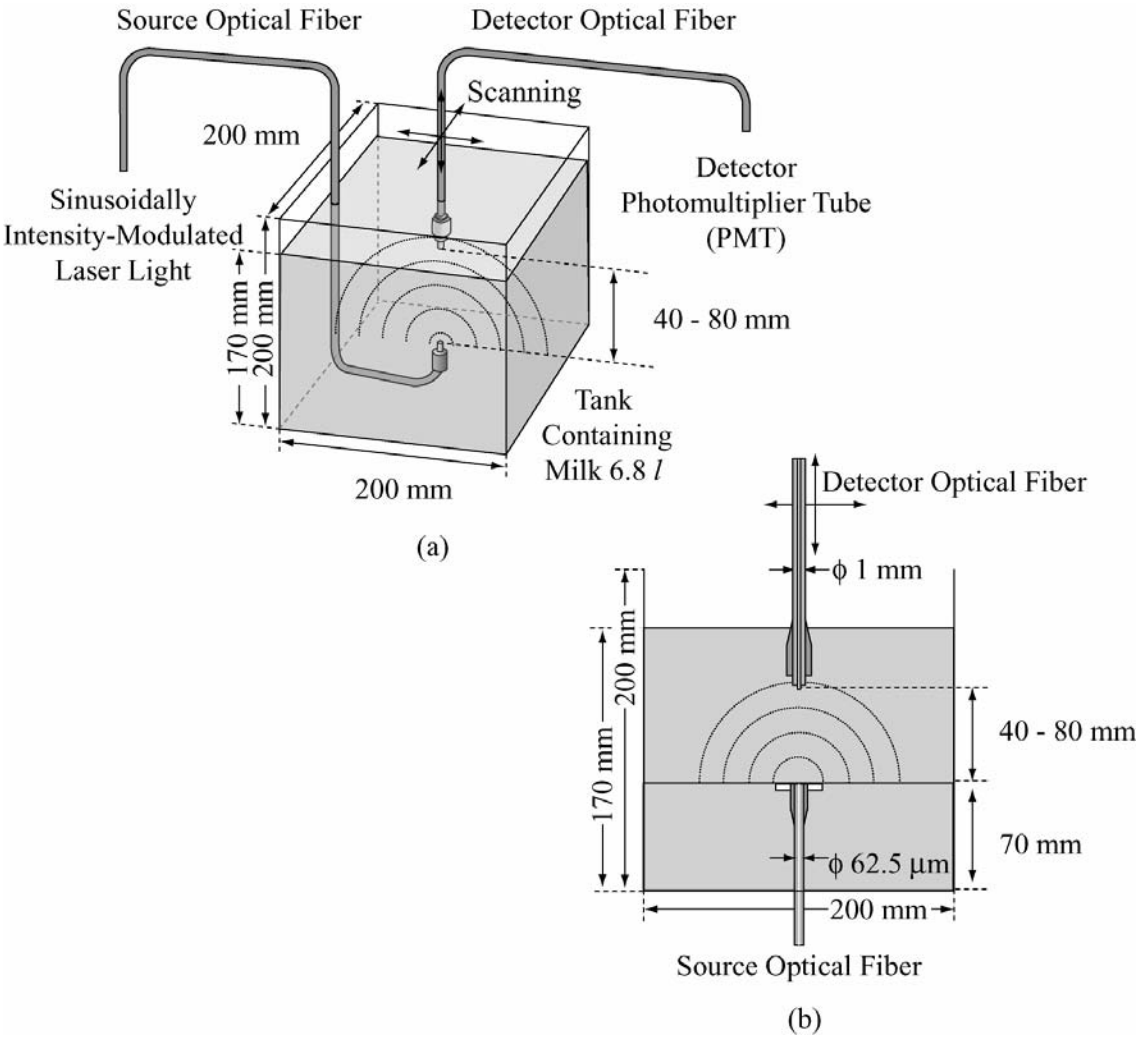


図 4.11 牛乳の光学特性を求めるために用いた測定系．入射用光ファイバーは水槽の中心近くに固定し，受光用光ファイバーを移動させて光源と検出点の距離を変化させて測定した．(a)3 次元図 (b)断面図

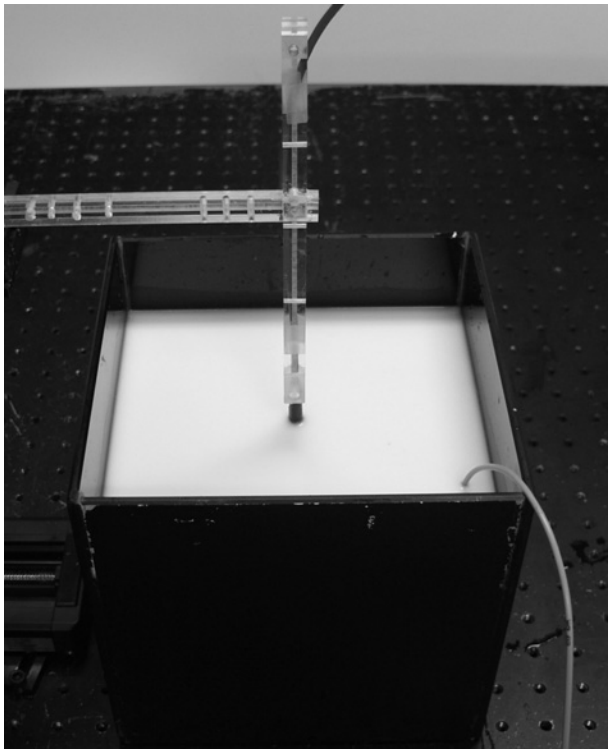


図 4.12 牛乳を満たした水槽を上部から見た様子

4.5.3 測定結果

図 4.13 に，牛乳中を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相の測定結果を示す．光源と検出点の距離は，40 mm から 45 mm まで 1 mm 間隔で変化させた．拡散光子密度波の強度が距離に対して指数的に減衰し，位相が線形に変化している．また，光の波長 780 nm に対する拡散光子密度波の強度の減衰は光の波長 680 nm に対して大きく, 位相の変化は光の波長 660 nm に対して小さい．光の波長 780 nm に対して，拡散光子密度波の強度の減衰が大きいのは，吸収による減衰が大きいためである．また，光の波長 780 nm に対して拡散光子密度波の位相の変化が小さいのは，波長 780 nm の方が拡散光子密度波の波長が長くなるためである．

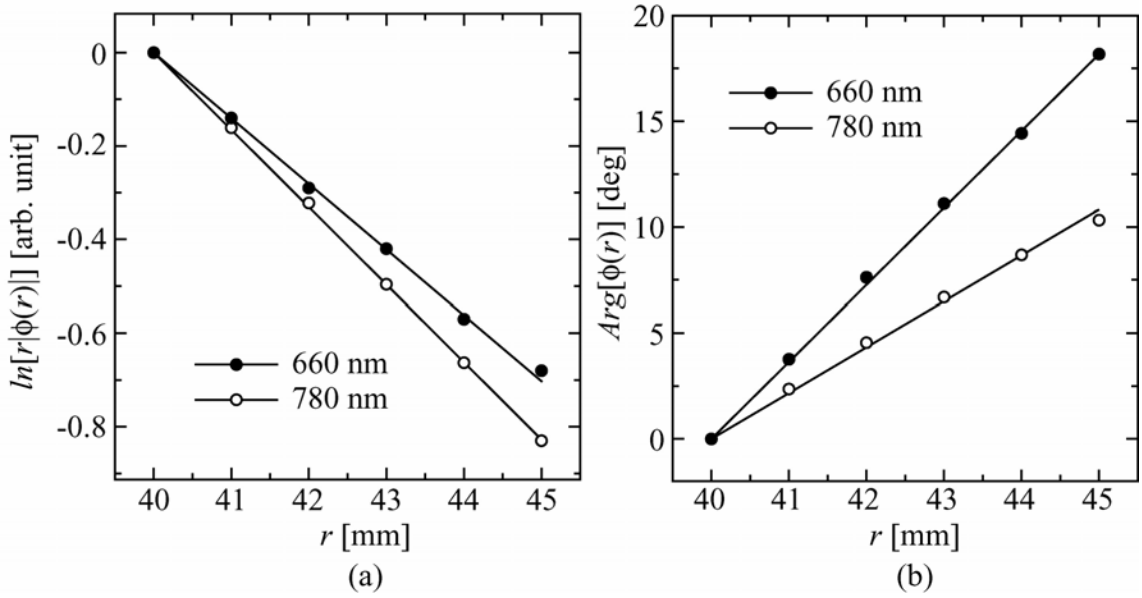


図 4.13 光源と検出点の距離に対する拡散光子密度波の強度と位相．強度の縦軸は，強度に伝搬距離を掛けた値に対数をとった．また，光源には波長 660 nm と波長 780 nm を用いた．

図4.14は，牛乳の体積濃度を変化させた時の，光の波長660 nmと波長780 nmに対する等価散乱係数と吸収係数である．牛乳の体積濃度は，純水で牛乳を希釈することにより変化させた．等価散乱係数と吸収係数ともに，体積濃度に比例して係数が変化している．このことは，等価散乱係数と吸収係数が，溶液中に含まれる微粒子の数密度に比例するという式(4–4), 式(4–5)を支持している．光の波長660 nmに対する等価散乱係数は，光の波長780 nmに対する等価散乱係数より大きい．牛乳に含まれる微粒子のサイズは光の波長より小さく，ミー散乱理論を用いて計算すると光の波長が短いほど，等価散乱係数は大きくなる．吸収係数の変化量は小さいが，拡大図からもわかるように体積濃度に比例して変化している．吸収係数の変化量が少ない理由として，分散媒質である水の吸収が支配的であるためである．また，光の波長780 nmに対する吸収が大きいのは，波長780 nmに対して純水の吸収が大きいためである．光の波長660 nmに対しての牛乳の吸収係数と等価散乱係数の測定結果は，光の波長680 nmでのWabnitzら [93] によって測定された吸収係数の等価散乱係数の結果と比較的良い一致を示している．同様に，光の波長780 nmに対する牛乳の吸収係数と等価散乱係数の測定結果は，光の波長800 nmでの時間領域測定法でMitic [94] らによる吸収係数と等価散乱係数の結果と比較的良い一致を示している．表4.4に体積濃度100%の牛乳の吸収係数と等価散乱係数の測定結果を示す．本研究での光学特性の測定結果が大きくなったのは，牛乳に含まれる成分の季節による

変動や乳牛の個体差による違いのためである．この吸収係数と等価散乱係数の季節や個体差による変動を定量的に評価して，牛乳に含まれる成分を求めることができる．この牛乳に含まれる成分より，乳牛に与える試料などの管理を行うことができる．

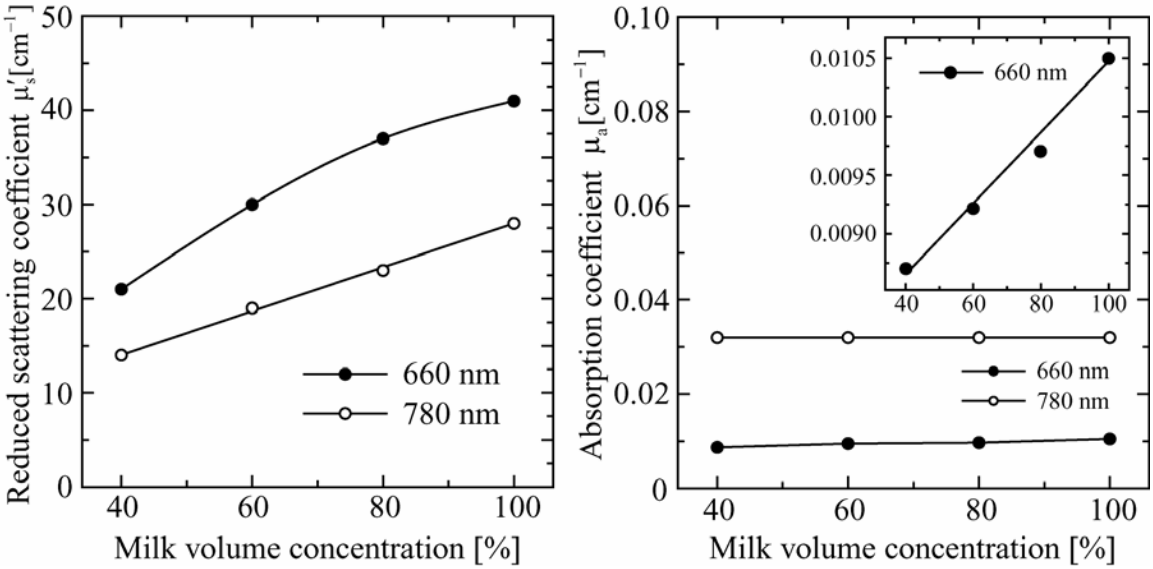


図 4.14 牛乳の体積濃度を変化させた時の等価散乱係数と吸収係数．また，光源には波長 660 nm と波長 780 nm を用いた．図中の拡大図は，光の波長 660 nm に対する吸収係数の測定結果である．

表 4.4 体積濃度 100%の牛乳の吸収係数と等価散乱係数

	Wavelength of light [nm]	Absorption coefficient [cm^{-1}]	Reduced scattering coefficient [cm^{-1}]
Diffuse photon density wave spectroscopy (Presented work)	660	0.011	41
	780	0.032	28
Other reseacher [93, 94]	680	0.0087	37.5
	800	0.024	25

体積濃度 100%の牛乳に対して，カゼインミセルと脂肪球の粒子径と数密度を，吸収係数と等価散乱係数数より算出した．体積濃度 100%の牛乳の吸収係数と等価散乱係数は，光の波長 660 nm に対して 0.011 cm^{-1} と 41 cm^{-1} であった．同様に，光の波長 780 nm に対して吸収係数と等価散乱係数は 0.032 cm^{-1} と 28 cm^{-1} であった．式(4–4)，式(4–5)より，吸収係数と等価散乱係数に対して次の 4 式が成立する．

光の波長 660 nm に対して，

$$\mu_a = N_c \cdot \sigma_a(a_c, m_c) + 0.42 = 1.1 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-13}$$

$$\mu_s' = N_c \cdot \sigma_s(a_c, \kappa_c) + N_f \cdot \sigma_s(a_f, \kappa_f) = 4100 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-14}$$

光の波長 780 nm に対して，

$$\mu_a = N_c \cdot \sigma_a(a_c, m_c) + 2.7 = 3.2 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-15}$$

$$\mu_s' = N_c \cdot \sigma_s(a_c, \kappa_c) + N_f \cdot \sigma_s(a_f, \kappa_f) = 2800 \quad [\mathrm{m}^{-3}] \tag{4-16}$$

が成り立つ．

ここで，σ_a は吸収断面積，σ_s は散乱断面積である．また，カゼインミセルの屈折率は 1.57 [95]，脂肪球の屈折率は 1.4564 [96]，牛乳の屈折率は 1.35 [97] を用いた．ただし，これらの屈折率は光の波長 600 nm から波長 800 nm の間では変化しないと仮定し計算に用いた．また，脂肪による吸収は，光の波長 660 nm に対して 0.00418 cm^{-1} で，光の波長 780 nm に対して 0.00409 cm^{-1} である [98]．脂肪が牛乳に含まれる量から考慮すると脂肪の吸収の影響は無視できるほど小さいため，カゼインミゼルによる吸収だけを考慮し，吸収係数に関して脂肪球の項を除いた．

拡散光子密度波分光法によって求めたカゼインミセルと脂肪球の平均粒子径と数密度を表 4.5 にまとめた．この時，カゼインミセルの複素屈折率の虚部は光の波長 660 nm に対して$(5.8 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ で，光の波長 780 nm に対して$(6.0 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ であった．

表 4.5 カゼインミセルと脂肪球の平均粒子径と数密度
(拡散光子密度波分光法)

	Particle size [nm]	Number density [m^{-3}]
Fat globules	386 ± 12	$(6.6 \pm 0.2)\times10^{17}$
Casein micelles	131 ± 1	$(2.1 \pm 0.1)\times10^{19}$

4.5.4 考察

拡散光子密度波分光法によって求められたカゼインミセルと脂肪球の平均粒子径と数密度を他の手法で測定した結果と比較検討する．表 4.6 に，電子顕微鏡や共焦点レーザー顕微鏡などを用いてカゼインミセルと脂肪球の平均粒子径と数密度を測定した結果を示す [99–101]．表に示した結果は，牛乳の成分の季節の変動や，微粒子の粒子径や数密度の分散を考慮しているために値に幅がある．これたの文献値と拡散光子密度波分光法によって求められた値と比較すると，オーダーで一致している．牛乳中での脂肪球の粒子径が約 400 nm で，数密度は約 10^{17} m^{-3} 程度存在することがわかった．また，牛乳中でのカゼインミセルの粒子径は約 130 nm で，数密度は約 10^{19} m^{-3} 程度であることがわかった．

表 4.6 カゼインミセルと脂肪球の平均粒子径と数密度を様々な方法を用いて測定した結果

	Particle size [nm]	Number density [m^{-3}]
Fat globules	400–600 (Ref.99)	(0.5–2.0) ×10^{17} (Ref.100)
Casein micelles	80–120 (Ref.101)	(0.5–1.5) ×10^{19} (Ref.101)

さらに，牛乳に含まれるカゼインミセルと脂肪球の平均粒子径と数密度の測定結果の有効性を確認するために，牛乳と無脂肪牛乳 (Meiji Dairies) の体積濃度を変化させて等価散乱係数と吸収係数を同時に計測し，お互いの測定結果を比較した．無脂肪牛乳は牛乳から脂肪球を除いたものである．そのために，牛乳と無脂肪牛乳を同時の測定し比較することにより，カゼインミセルと脂肪球の個々の微粒子が，散乱と吸収に与える影響を求めることができる．図 4.12 に牛乳と無脂肪牛乳の体積濃度を変化させた時の，等価散乱係数と吸収係数の測定結果を示す．図 4.12 から，牛乳と無脂肪牛乳の体積濃度に比例して等価散乱係数と吸収係数が変化しているのが確認できる．この測定結果より，脂肪球による散乱は牛乳全体の散乱の 58%を占めるがわかり，残りの 42%をカゼインミセルによる散乱が占めることがわかった．さらに，無脂肪牛乳の等価散乱係数の測定結果は，表 4.5 に示した牛乳に含まれるカゼインミセルの粒子径と数密度から計算した等価散乱係数とほぼ一致した．無脂肪牛乳の吸収係数が牛乳の吸収係数より大きい．これは，無脂肪牛乳では，牛乳から脂肪球が除くために相対的にカゼインミセルの濃度が高くなったためである．以上より，牛乳と無脂肪牛乳の光学特性を測定し比較するこ

とにより，牛乳に含まれる微粒子の粒子径と数密度測定結果の有効性が確かめられた．

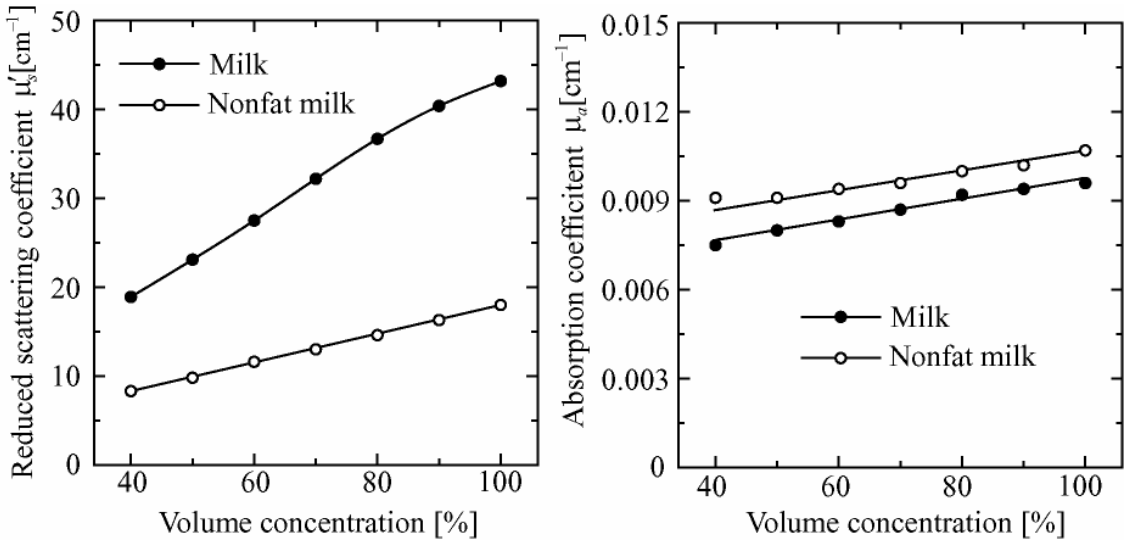


図 4.12 牛乳と無脂肪牛乳の体積濃度に対する等価散乱係数と吸収係数

4.6　まとめ

本章では，拡散光子密度波を用いて高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の平均粒子径と数密度を算出する方法を提案した．この手法は，拡散光子密度波を用いて高濃度のコロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を同時に測定し，その測定した光学特性より高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を吸収理論と散乱理論を用いて求めるものである．

高濃度のコロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数より，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を求める方法について説明した．そして，単分散媒質であるコロイダルシリカ溶液に含まれるシリカ微粒子の粒子径と数密度を算出した．この測定結果は，レーザー回折・散乱法などと比較することにより，拡散光子密度波分光法の有効性を確認できた．次に，カゼインミセルと脂肪球の 2 種類の微粒子が存在する高濃度のコロイド溶液である牛乳を測定の対象とした．光源に 2 種類の波長を用いて，牛乳に含まれるカゼインミセルと脂肪球の粒子径と数密度を同時測定できることを示した．また，牛乳から脂肪球を除いた無脂肪牛乳の測定結果よりも，測定結果の有効性が確認された．

拡散光子密度波分光法の利点を挙げる

1. 従来の手法では，測定が困難であった高濃度コロイド溶液を希釈せずに測定可能．
2. 高濃度コロイド溶液に含まれるナノメートルからマイクロメートルサイズの複数の微粒子の粒子径と数密度を同時に測定可能．
3. 高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径を求めるのに，分散媒質の粘性を必要としない．

などを挙げることができる．

第5章　高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の凝集による粒子径と数密度の変化

5.1　はじめに

前章では，拡散光を用いた高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度の同時計測法について提案した．この章では，提案手法を用いて高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の凝集による粒子径と数密度の時間的変化を測定し，凝集現象を定量的に評価する．

高濃度コロイド溶液である牛乳には，カゼインミセルと脂肪球が含まれる．この牛乳に含まれるカゼインミセルが牛乳の水素イオン濃度 (pH) の変化により凝集することが知られている [20-25]．カゼインミセルは α-, β-, κ-カゼイン分子とカルシウムイオンとリン酸やクエン酸が結合して，直径約 130 nm 程度の球状になっている微粒子である．通常，カゼインミセルはマイナスに帯電しているので，お互い反発しあって牛乳中を浮遊している．これは，カゼインミセルの表面に κ-カゼインが表面相を作り，溶液中で立体構造的に静電気的に安定になるためである．しかし，コロイド溶液中に乳酸菌が混入すると，乳酸菌の代謝作用により牛乳中の乳糖が分解されて乳酸が生成される．この時，生成された乳酸によって牛乳の水素イオン濃度が低下する．それに伴いカゼインミセル全体として，正と負の電荷が等しくなり，静電反発がなくなり微粒子同士が結合しやすくなり凝集が起きる．この微粒子の電荷が等しくなる点を等電点という．この凝集過程は乳製品の製造工程に利用され，牛乳からヨーグルトやチーズなどの乳製品が作られる．そのため，カゼインミセルの凝集の進行状況を把握し制御することは，乳製品を生産し品質管理を行う際に重要となる．さらには，牛乳の腐敗による微粒子の凝集現象を理解することは，食品の安全性の観点から重要となる．

この章では，高濃度コロイド溶液の水素イオン濃度を変化させて，牛乳におけるカゼインミセル微粒子の粒子径と数密度の時間的変化より凝集現象を評価した．最初に，牛乳から脂肪球を除き，カゼインミセルだけが含まれる無脂肪牛乳での凝集現象を調べた．凝集現象を評価するために，カゼインミセルの粒子径と数密度の時間的変化を調べた．次に，牛乳の凝集現象を，カゼインミセルと脂肪球の粒子径と数密度の時間的変化より

調べた．また，カゼインミセルの凝集は溶液の水素イオン濃度に関係するので，水素イオン濃度も測定した．

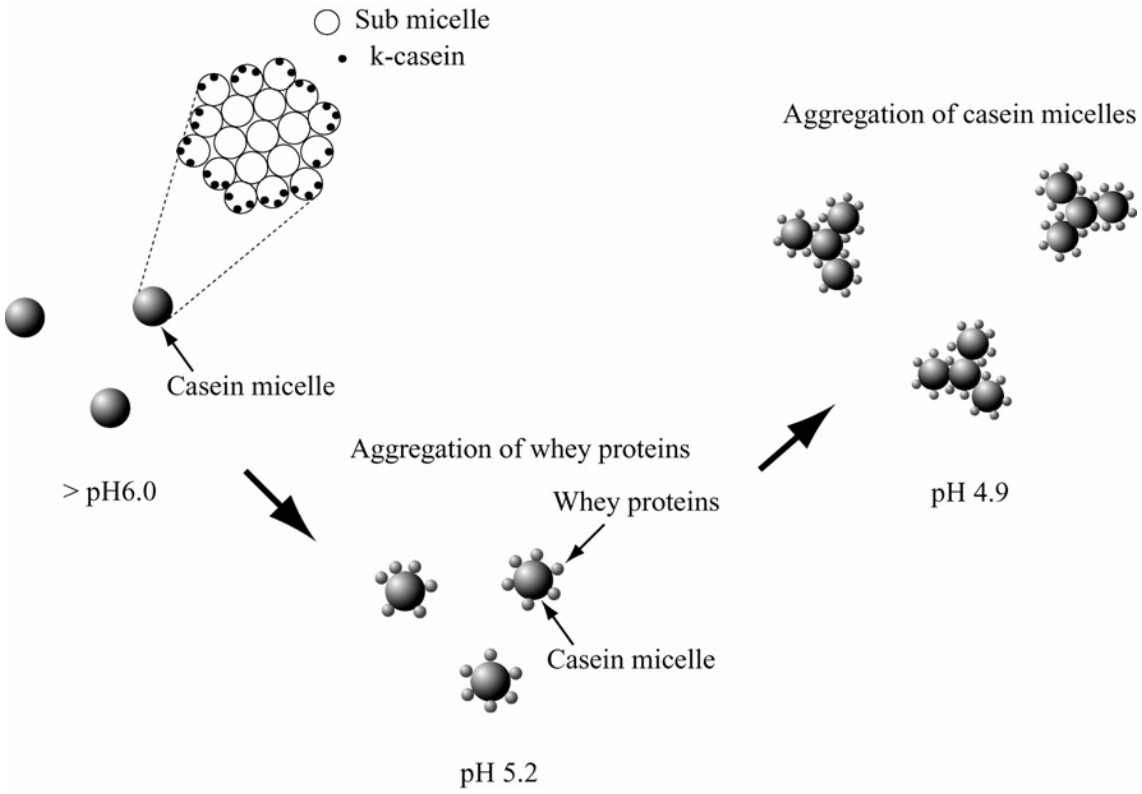


図 5.1 カゼインミセルの凝集現象の概念図

図 5.1 にカゼインミセルの凝集現象の概念図を示す．水素イオン濃度 6 程度では，カゼインミセルはコロイド溶液中でマイナスに帯電しており，安定に存在している．水素イオン濃度が低くなるにしたがって，カゼインミセルの表面を覆っている κ-カゼインの状態が変化する．水素イオン濃度値 5.2 では，溶液中に溶けていたホーエープロテインが溶出して，カゼインミセルの表面に付着する．水素イオン濃度値 4.9 では，カゼインミセルの等電点に達し，カゼインミセルが凝集する．

5.2　測定系

図 5.2 に示す測定系を用いて，牛乳と無脂肪牛乳に含まれるカゼインミセル微粒子の凝集を測定した．カゼインミセルの凝集を妨げないように，受光用光ファイバーは固定した．図 5.3 には，牛乳を満たした水槽内を拡散伝搬した光の様子を示す．前回までは，受光用光ファイバーを移動させていたので，拡散光子密度波の伝搬距離に対する強度と位相の変化を測定できていた．しかし，今回は受光用光ファイバーを固定しているので，拡散光子密度波の伝搬距離を変化できない．そこで，事前に，波源での拡散光子密度波の強度と位相を測定し，波源と検出点の 2 点間での拡散光子密度波の強度と位相変化より，コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を求めた．この方法では，拡散光子密度波の波源での強度と位相の安定性が非常に重要となる．そこで，波源での拡散光子密度波の強度と位相の安定性を評価した．牛乳での凝集反応は約 6 時間程度で完了するので，6 時間にわたって波源で野拡散光子密度波の強度と位相の揺れを測定した．その結果，拡散光子密度波の波源の強度は約 1.6%，位相は約 0.85%変動することが判明した．この拡散光子密度波の波源の強度と位相の変動は，コロイド溶液の光学特性を求める際に誤差として，吸収係数に $\pm 0.00003\ \mathrm{cm}^{-1}$，等価散乱係数に $\pm 0.15\ \mathrm{cm}^{-1}$ の誤差を与える．測定系全体の測定誤差が吸収係数で$\pm 0.001\ \mathrm{cm}^{-1}$，等価散乱係数で$\pm 1\ \mathrm{cm}^{-1}$だったので許容範囲であると考えた．図 5.2 に示す水槽は，凝集反応中に温度を一定に保つために，図 5.4 に示すように恒温槽 (WB-100SA, AS-ONE) に入れた．また，水素イオン濃度は Horiba 社製の水素イオン濃度メーター (D-52T) と高粘度サンプル用電極 (9677-10D) を用いて測定を行った．この水素イオン濃度メーターはガラス電極法を用いており，ガラス電極と比較電極の間に生じる電圧から水素イオン濃度を測定する．高粘度サンプル用電極 (9677-10D) は液絡部にスリーブ形を採用しており，従来のセラミック形に対して，高粘度サンプルを測定する場合でも詰まりにくく，電極の応答時間が速い．

牛乳 (Meiji Dairies) と無脂肪牛乳 (Nippon Milk Community) を入れた水槽は恒温槽に入れて凝集反応中は 25°C に保った．この温度は，乳酸菌であるラクトバクテリアが乳糖を分解して乳酸を生成するのに最適な温度である．つまり，溶液の水素イオン濃度を変化させるのに最適な温度ということになる．乳酸菌であるラクトバクテリアは，カスピ海ヨーグルト(Fujicco)15 ml と牛乳を 100 ml の割合で混ぜ合わせることによって溶液内に混入させた．カスピ海ヨーグルトに含まれるラクトバクテリアは Lactococcus lactis subsp. ceremoris FC である．

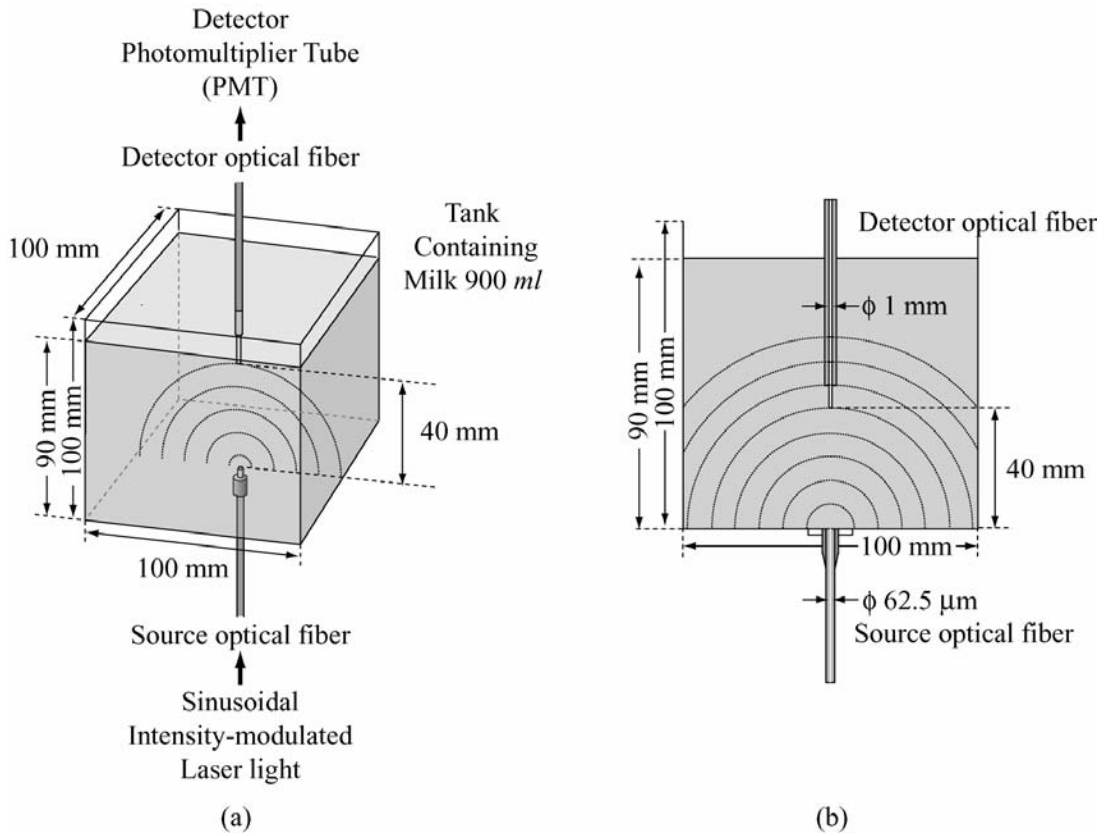


図 5.2 牛乳の凝集反応における吸収係数と等価散乱係数の時間変化を求めるために用いた測定系．光源用光ファイバーは底面中央に固定し，受光用光ファイバーはその真上 40 mm に固定した．(a) 3 次元図 (b)断面図

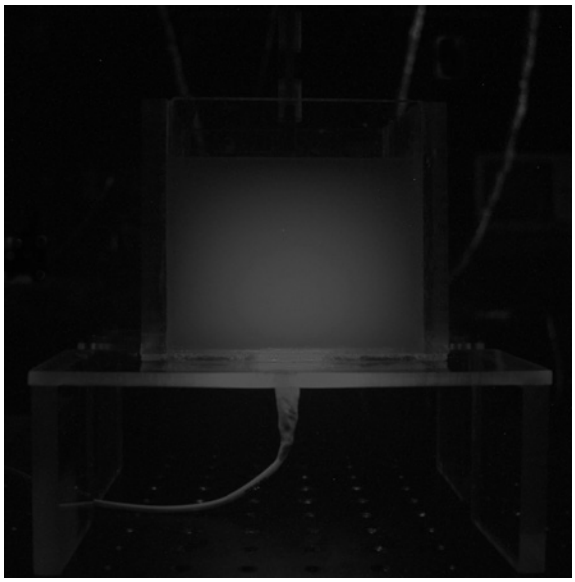


図 5.3 牛乳中を拡散伝搬した光

(Olympus CAMEDIA E-10, F=2.4, Exposure time 2 sec, ISO-80)

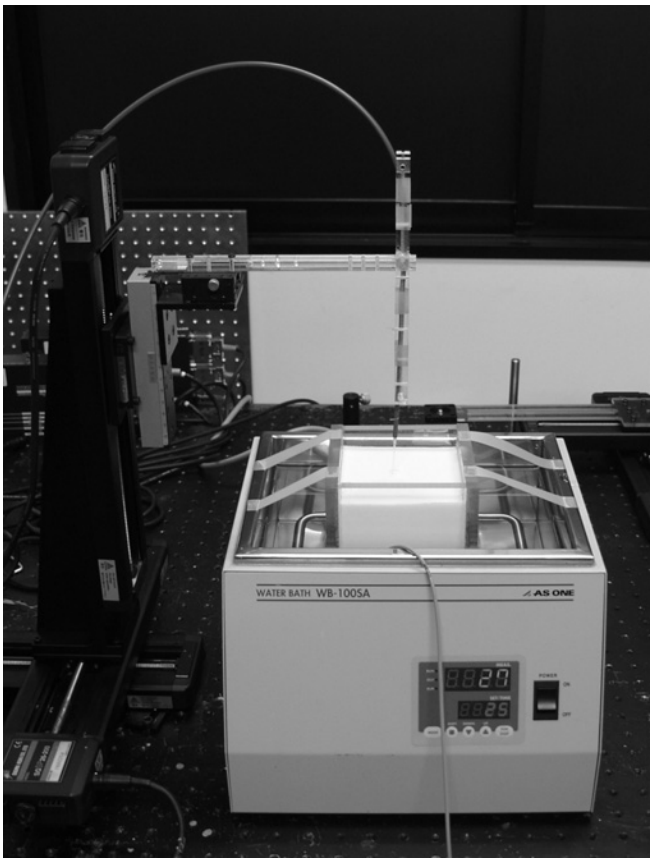


図 5.4 牛乳の凝集反応における吸収係数と等価散乱係数の時間変化を求めるために用いた測定系.

5.3　単分散媒質の凝集による変化

単分散媒質として，脂肪球を取り除いてカゼインミセルだけが含まれる無脂肪牛乳を用いた．無脂肪牛乳にラクトバクテリアを加えて凝集反応を起こした．図5.5に，波長660 nmの光源を用いたときの拡散光子密度波の検出点での強度と位相の時間変化を示す. 凝集反応が進むにつれて, 溶液内を伝搬してくる拡散光子密度波の強度は減衰し, 位相は進んだ．反応開始時間から200分から250分の間で，拡散光子密度波の強度と位相に急激な変化がみられる．これは，反応開始時間から200分程度で水素イオン濃度の変化により，カゼインミセルが凝集したためだと考えられる．Vasbinder [102] によれば, 水素イオン濃度値が5.2でホーエープロテインの等電点に達し，カゼインミセルに付着する．さらに，水素イオン濃度値が4.9でカゼインミセルの等電点になり，カゼインミセル同士の凝集が開始する．図5.6に示した無脂肪牛乳の水素イオン濃度値の凝集反応における時間変化の測定結果からも明らかなように, 拡散光子密度波の強度と位相が急激な変化をしめす付近で，水素イオン濃度値が5程度になっている．反応開始時間から約210分で水素イオン濃度値が5.2になり，約250分で水素イオン濃度値が4.9になっている．

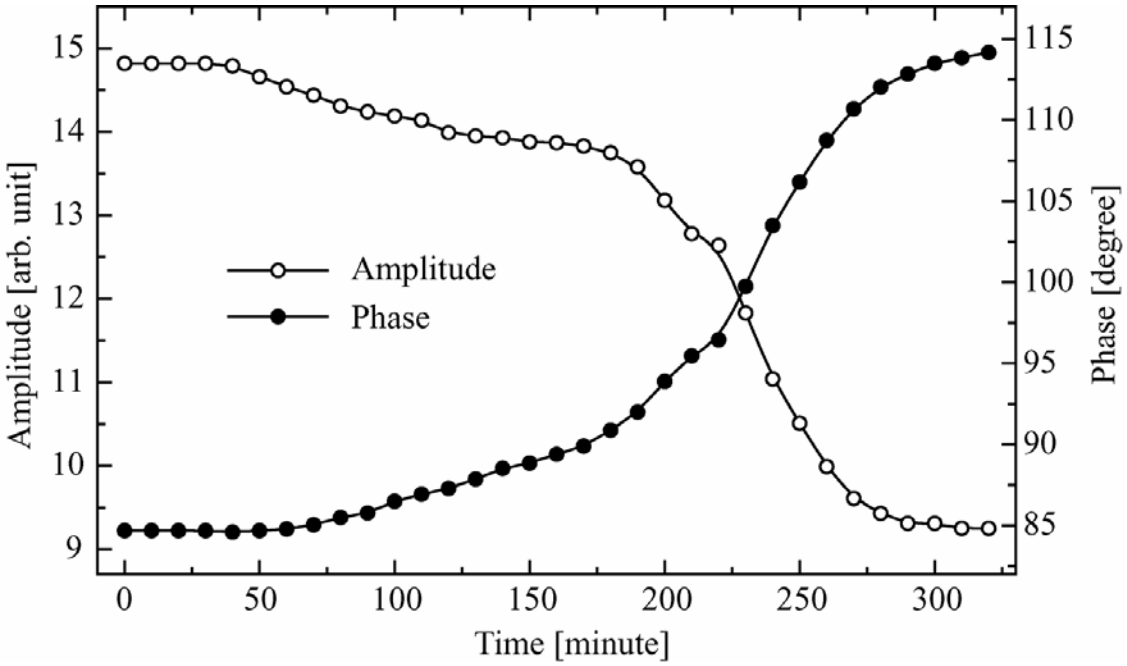


図 5.5 拡散光子密度波の強度と位相の時間変化

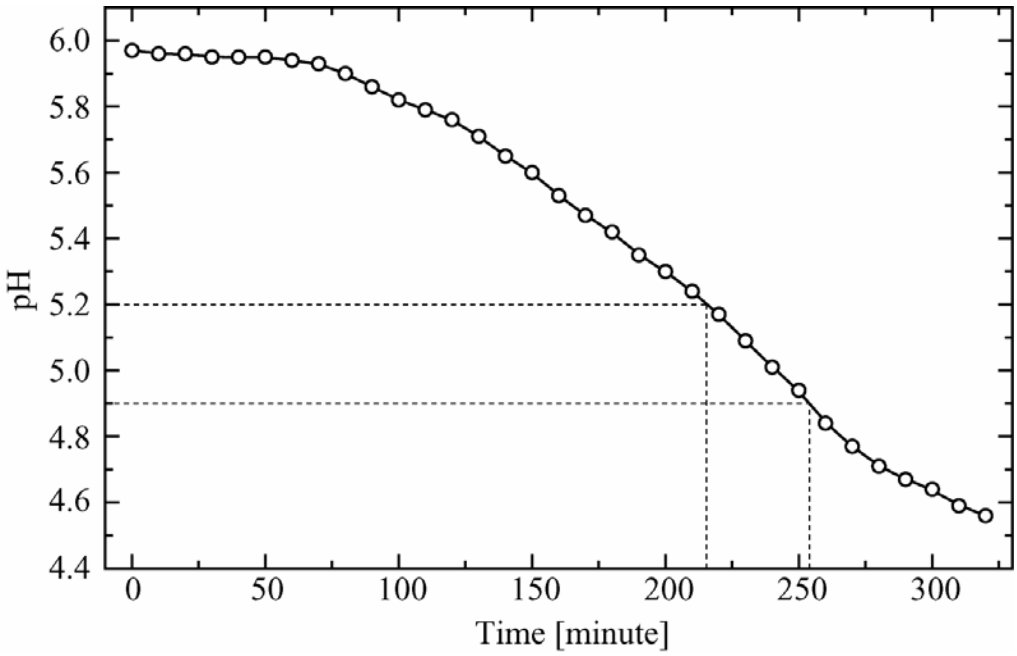


図 5.6 無脂肪牛乳の水素イオン濃度値の時間変化

図 5.7 に，拡散光子密度波の強度と位相の測定値より式(3–24), 式(3–39)を用いて求めた無脂肪牛乳の等価散乱係数と吸収係数の時間変化を示す. 等価散乱係数の変化の様子は拡散波分光法で測定された結果 [103] と似ている．吸収係数は，ほとんど凝集反応の間に変化していないことがわかる. 無脂肪牛乳に含まれるカゼインミセルの粒子径と数密度を等価散乱係数と吸収係数に関する式(4–4), 式(4–5)および式(4–7)を用いて求めた．図 5.8 にその結果を示す．カゼインミセルの粒子径と数密度ともに凝集反応開始時間から約 250 分で急激に変化している．特に，数密度の変化が顕著である．反応開始時間から 250 分で, 水素イオン濃度値がカゼインミセルの等電点に達して凝集が起こったことが確認できる．また，カゼインミセルの粒子径はかなり早い段階から変化している．これは，カゼインミセルの表面構造が変化したことによる [104,105]．カゼインミゼルの表面を覆っていた κ-カゼインが剥がれ落ち，ホーエープロテインなどの溶液内に溶けていた分子が表面に付着し，カゼインミセルの粒子径が増加したためである．このように，カゼインミセルの凝集過程を定量的に評価することができた.

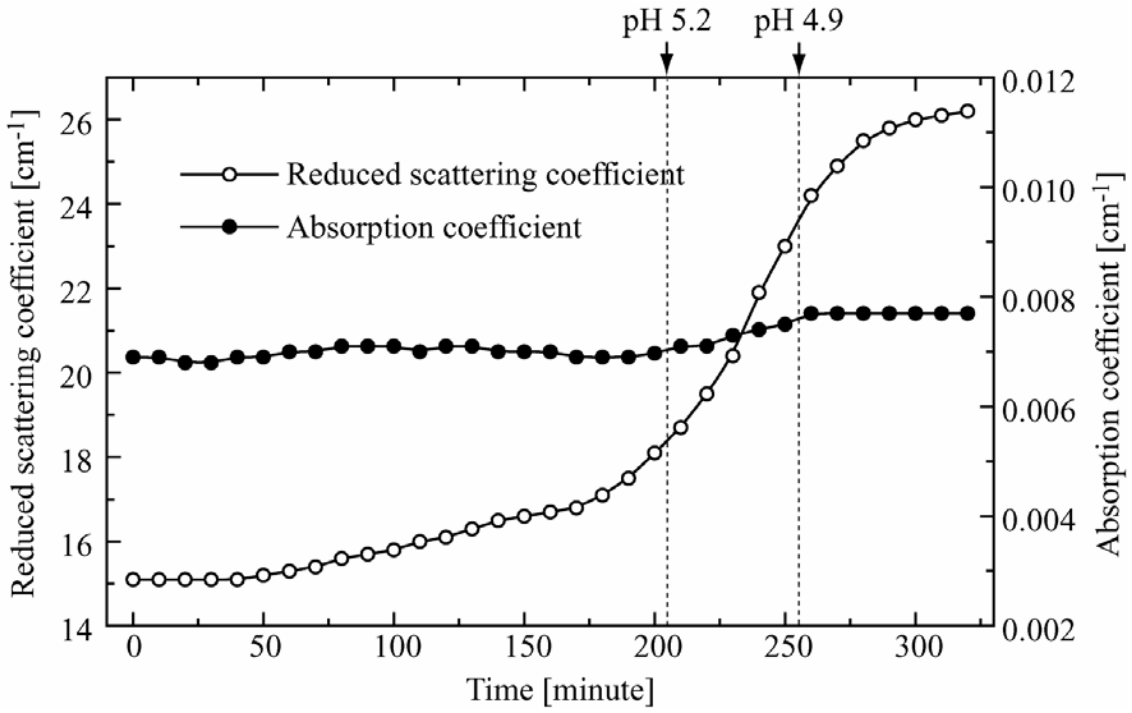


図 5.7 無脂肪牛乳の等価散乱係数と吸収係数の時間変化

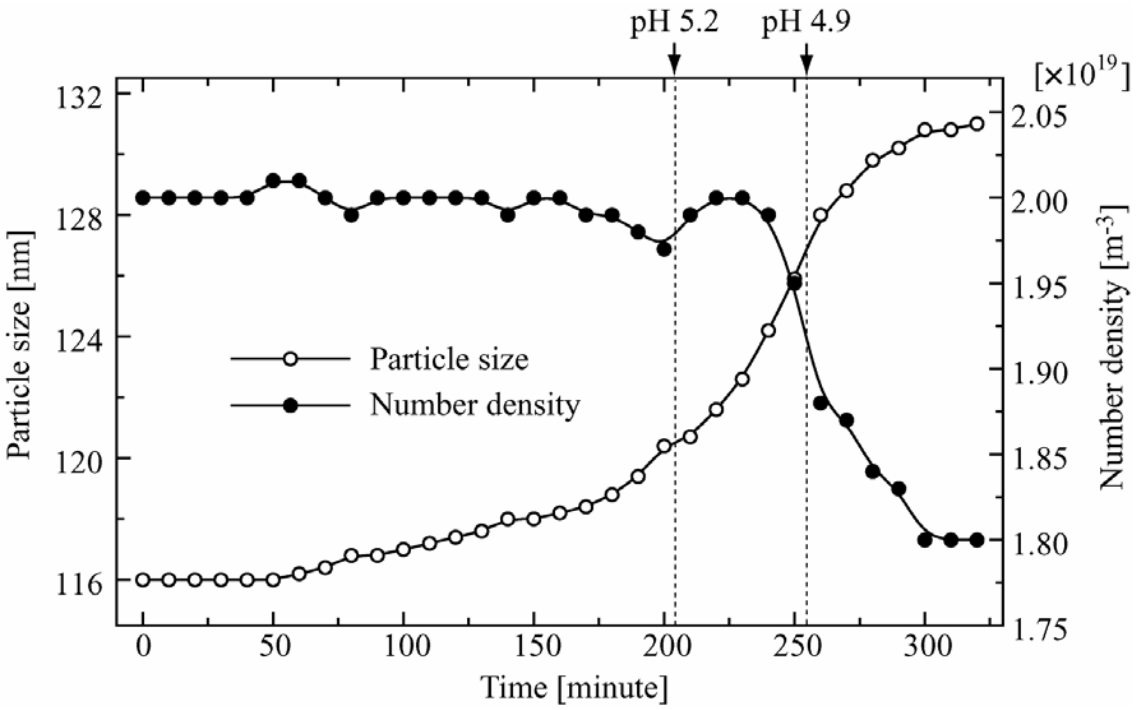


図 5.8 無脂肪牛乳に含まれるカゼインミセルの粒子径と数密度の時間変化

5.4　多分散媒質の凝集による変化

牛乳に含まれるカゼインミセルと脂肪球の凝集反応を粒子径と数密度を測定することにより評価した．図 5.9 に牛乳の水素イオン濃度値の凝集反応における時間的変化を示す．図 5.10 と図 5.11 に，それぞれ光の波長 660 nm と光の波長 780nm に対する牛乳の等価散乱係数と吸収係数の時間的変化を示す. 無脂肪牛乳の時と同様に水素イオン濃度値が 5.2 に近づいた時から，等価散乱係数が急激に変化していることがわかる．それに対して，吸収係数は無脂肪牛乳の時と同様ほとんど変化しない．これは，凝集によって溶液に含まれる粒子径は大きくなり，数密度は減少するのだが，吸収係数では凝集による変化が打ち消されるためである．それに対して，等価散乱係数は粒子径変化の影響を大きく受けるので増大する．

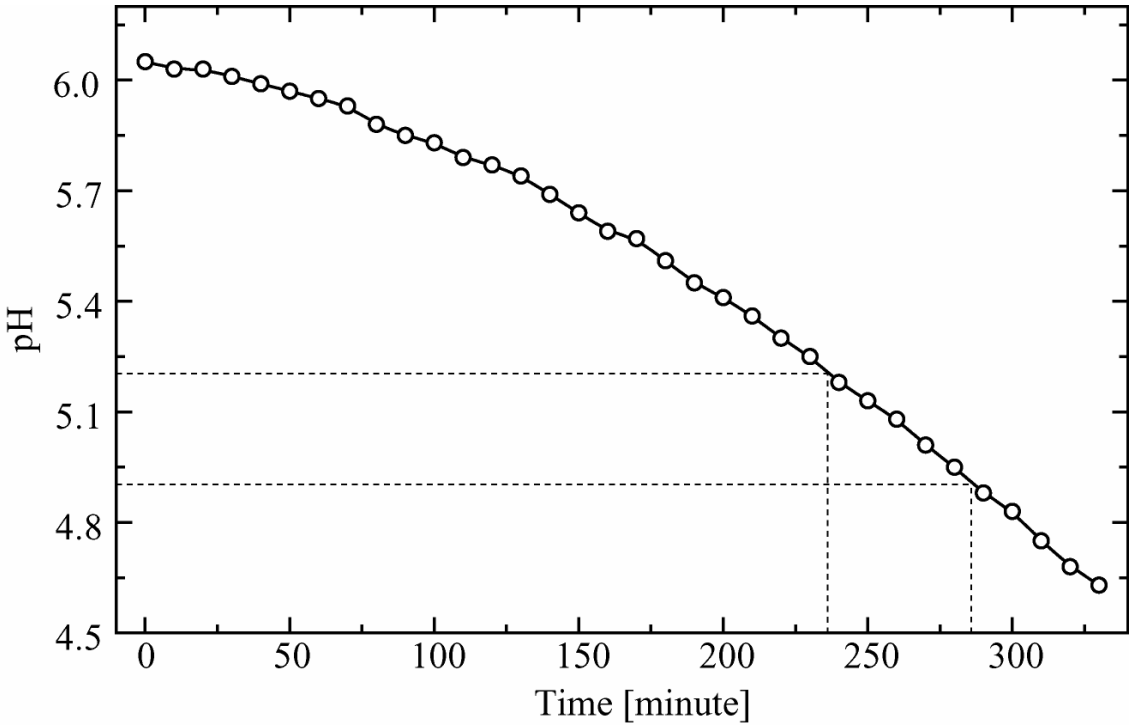


図 5.9 牛乳の水素イオン濃度値の時間変化

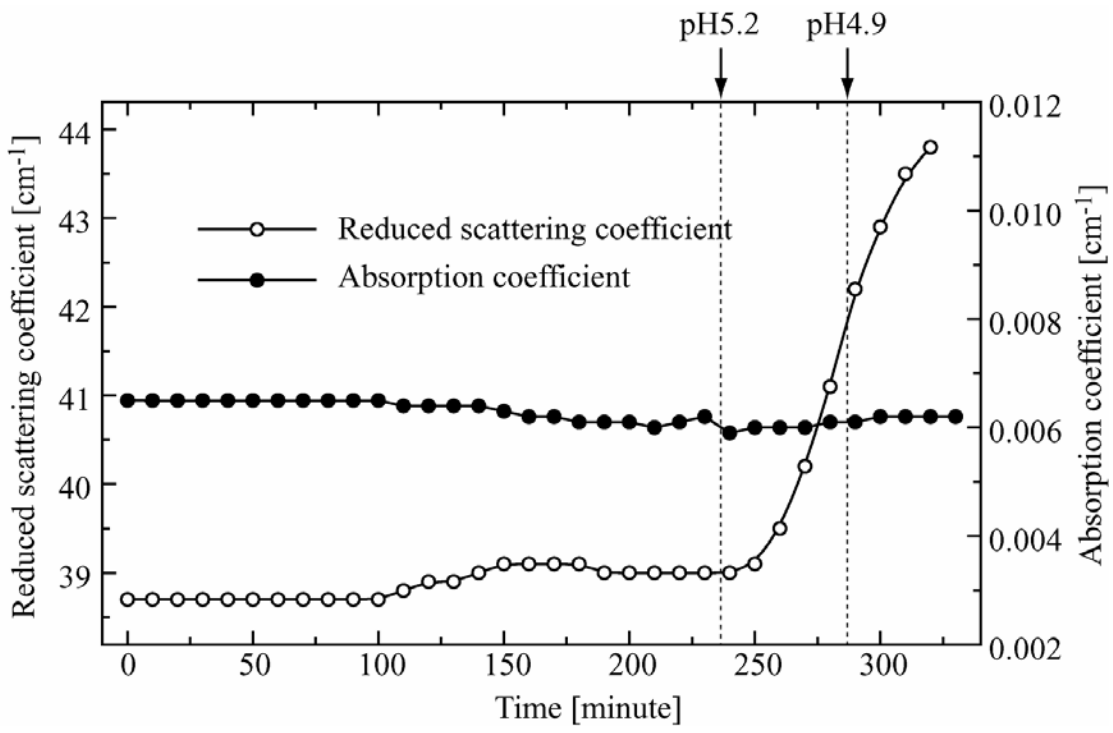


図 5.10 牛乳の等価散乱係数と吸収係数の時間変化 (光の波長 660 nm)

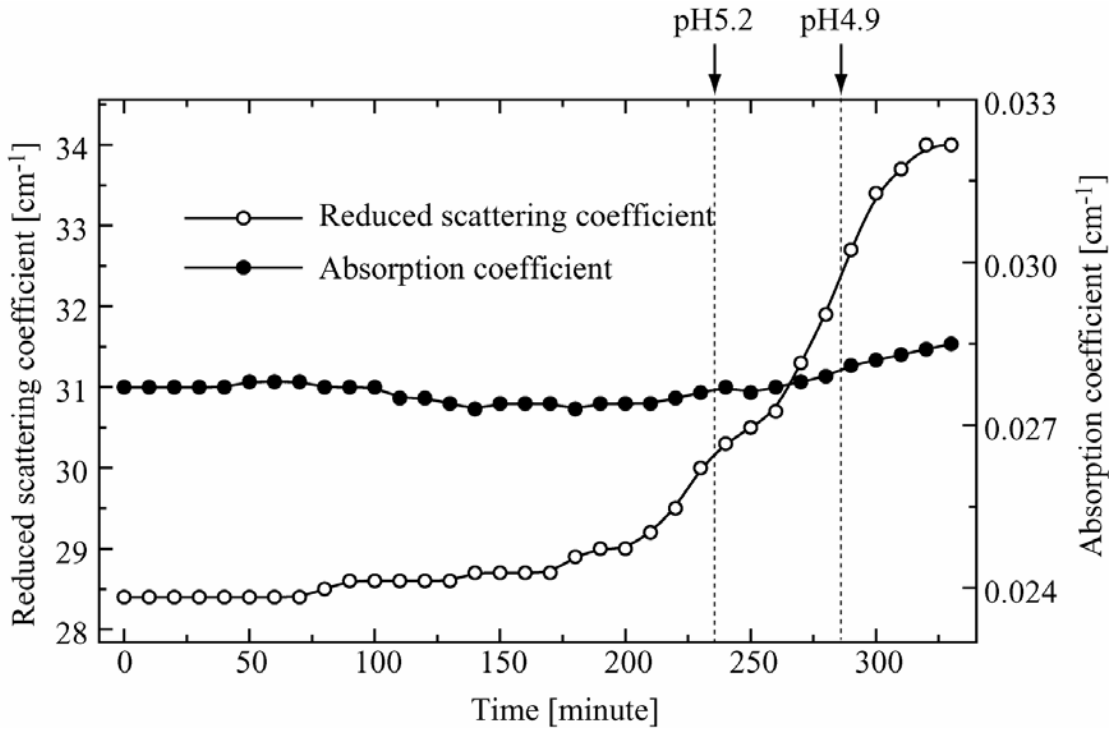


図 5.11 牛乳の等価散乱係数と吸収係数の時間変化 (光の波長 780 nm)

牛乳の等価散乱係数と吸収係数より，カゼインミセルと脂肪球の粒子径と数密度を算出した．図 5.12 に，カゼインミセルの粒子径と数密度の変化を示す．凝集反応開始時間から約 250 分で急激に粒子径と数密度が変化していることから，凝集が起こったことが確認できる．この時の水素イオン濃度値は 5.1 で，凝集が急激に起こる水素イオン濃度値 5.2 と 4.9 の間であった．図 5.13 に，脂肪球の粒子径と数密度の変化を示す．脂肪球の数密度がほとんど変化しないことから，凝集が起こっていないことがわかる．それに対して，脂肪球の粒子径が増加していることがわかる．これは，不安定になったカゼインミセルが脂肪球に吸引されて脂肪球に凝集したためだと考えられる．なぜなら，無脂肪牛乳では，カゼインミセルの数密度は，カゼインミセルの等電点までほとんど変化しなかったのに対して，牛乳ではカゼインミセルの数密度が早い段階から減少しているためである．さらに，カゼインミセルの数密度の減少と脂肪球の粒子径の増大のパターンが一致していることからもわかる．このように，牛乳に含まれるカゼインミセルと脂肪球の粒子径と数密度の変化より，溶液中の微粒子の分散や凝集などの状態を評価することがでることを示した．

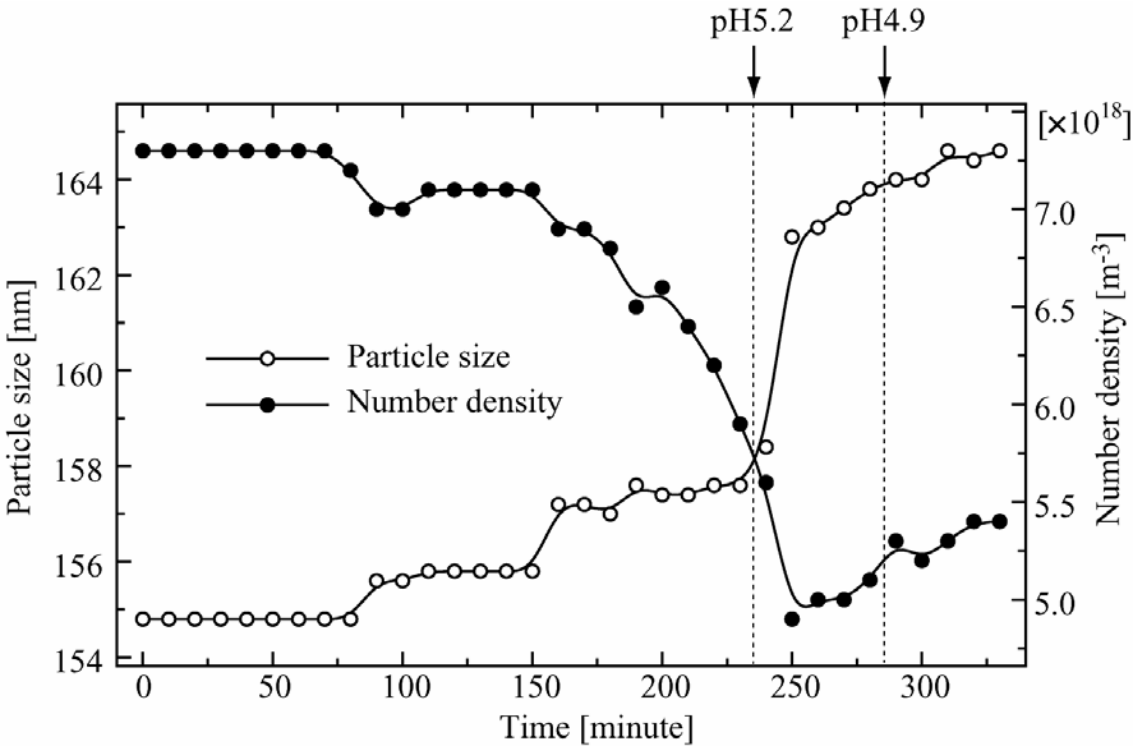


図 5.12 牛乳に含まれるカゼインミセルの粒子径と数密度の時間変化

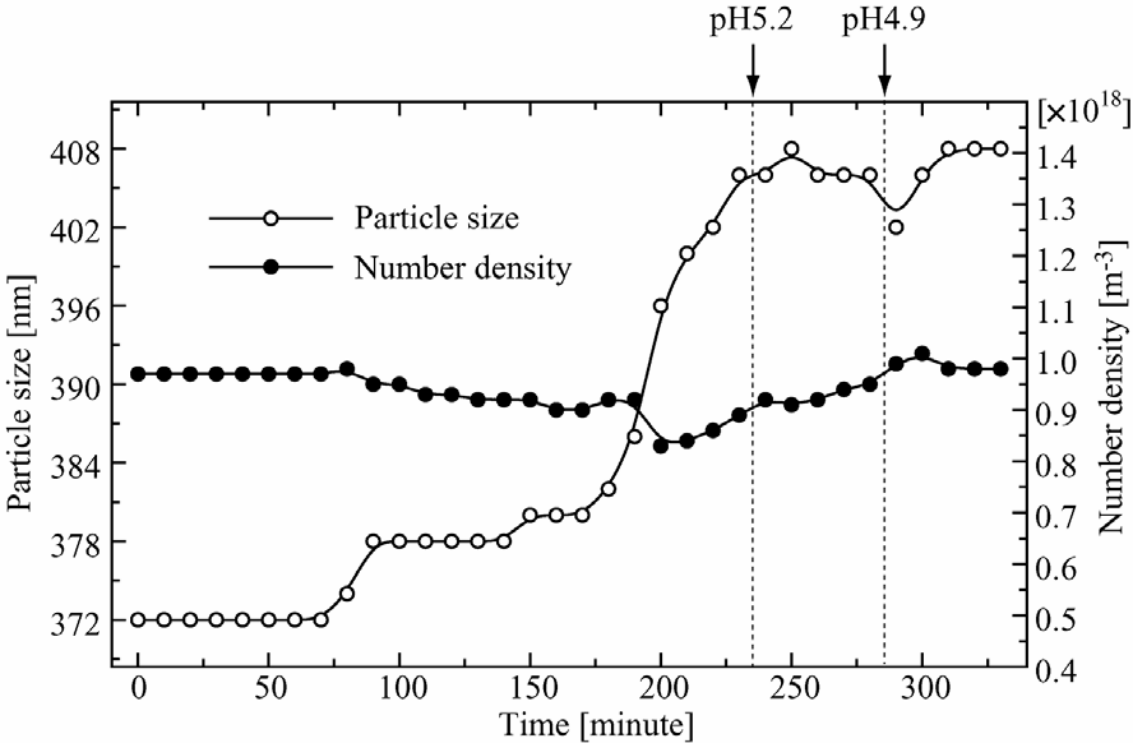


図 5.13 牛乳に含まれる脂肪球の粒子径と数密度の時間変化

5.5　まとめ

これまでの手法では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径や数密度を計測しようとした場合には，溶液を希釈する必要があった．しかし，溶液を希釈した場合には，高濃度コロイド溶液に特有な凝集などの現象を測定することは困難であった．特に，凝集の時間変化を測定することは困難であった．そこで，溶液を希釈することなく凝集現象を微粒子の粒子径と数密度の時間的変化より定量的に評価することを提案した．

牛乳から脂肪球を取り除いた無脂肪牛乳を用いて，カゼインミセルの凝集を粒子径と数密度の変化より測定した．凝集の前後で，カゼインミセルの粒子径と数密度が急激に変化することがわかった．次に，カゼインミセルと脂肪球の 2 種類の微粒子が含まれる牛乳の凝集現象を測定した．無脂肪牛乳の時の測定結果と同じで，カゼインミセルの粒子径と数密度が，凝集の前後で急激に変化した．それに対して，脂肪球の粒子径と数密度の変化から，脂肪球の凝集は認められなかった．また，カゼインミセルが凝集したと確認できた時の水素イオン濃度値は，電気的にカゼインミセルが不安定になる値であった．

以上より，高濃度コロイド溶液の凝集現象を，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度の変化を時間的に測定することにより，定量的に評価できることを示した．

第6章　結論

本論文では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を，拡散光子密度波を用いて測定する手法を提案した．さらに，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を測定し，高濃度コロイド溶液中での微粒子の分散や凝集などの状態を調べた結果をまとめて述べた．

拡散光子密度波分光法の利点は以下に述べる点である．

1. 高濃度のコロイド溶液に含まれるナノメートルサイズからミリメートルサイズの微粒子の粒子径と数密度を同時にリアルタイム計測できる．
2. 高濃度コロイド溶液に対しても，溶液を希釈する必要がなく溶液の状態を破壊することなく測定できる．
3. 測定できる試料の厚みが数 cm から数 10 cm と非常に大きい．

以下に第 3 章から第 5 章までの研究成果をまとめる．

第 3 章では，周波数領域において光拡散方程式に対する直方体空間での解析解を外挿境界と鏡像法を用いて解析解を導出した．この光拡散方程式に対する解析解を用いることにより，高散乱媒質中での拡散光子密度波の伝搬の様子を解析したり，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数を同時に求めたりすることができる．また，一般的に用いられている，モンテカルロ法や有限要素法などの手法に比べて，正確さを保ちつつ高速に計算することができる．直方体形状と立方体形状の白色のポリアセタール樹脂の吸収係数と等価散乱係数を求めた．

第 4 章では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を，拡散光子密度波を用いて測定する手法である拡散光子密度波分光法を提案した．この手法は，拡散光子密度波を用いて高濃度コロイド溶液の吸収係数と等価散乱係数を同時に測定し，測定された光学特性をもとに高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を求める方法である．この手法の有効性を評価するために，単分散媒質であるコロイダルシリカに含まれるシリカ微粒子の粒子径と数密度を測定した．測定した高濃度コロイド溶液に含まれるシリカ微粒子の粒子径と数密度は，他の手法で求めた結果と良い一致を示した．さらに，コロイド溶液中にカゼインミセルと脂肪球の 2 種類の微粒子が存在

する牛乳の測定を行った．2 種類の波長の光源を用いれば，高濃度コロイド溶液に含まれる 2 種類の微粒子の粒子径と数密度を分離して測定できることを示した．

第 5 章では，高濃度コロイド溶液に含まれる微粒子の粒子径と数密度を同時に測定できる手法を応用して，微粒子が凝集する現象を測定した．まず，カゼインミセルが散乱微粒子として含まれる無脂肪牛乳の凝集現象を測定した．凝集が起こるとされるカゼインミセルの等電点で，カゼインミセルの粒子径と数密度が急激に変化することを確認した．また，カゼインミセルと脂肪球が含まれる牛乳の凝集現象を測定した．無脂肪牛乳と同様に化学的に凝集が起こるとされるカゼインミセルの等電点でカゼインミセルの粒子径と数密度が急激に変化し，脂肪球の数密度はほとんど変化しないことを確認した．このように高濃度コロイド溶液に特有な現象である分散や凝集などの現象を定量的に評価できることを示した．

最後に，今後の展望と応用の可能性について述べる．拡散光子密度波分光法は，新たなバイオイメージングの手法としてライフサイエンスの分野で非常に有効な手法となるであろう．例えば，タンパク質などの生体高分子反応をリアルタイムに計測することができる．このことより，ゲノム，RNA，タンパク質，糖鎖，代謝産物等の生命構成体の構造，機能とそれらの相互作用を解明することができるであろう．また，QOL (Quality of life)を高める診断・治療機器の研究開発への応用も期待される．例えば，付録 F で提案した断層画像計測の技術を用いれば，乳癌検診などを安全に行うことができる．加えて，脳機能の計測など，人間の本質にせまる重要な研究にも応用することができる．微粒子計測技術と断層計測技術を組み合わせれば，体外から血中に含まれる赤血球数などを計測することができ，高齢化社会に向けベッドサイドの医療装置として，重要度が増すと考えられる．

さらに，牛乳などの乳製品の腐敗や発酵過程を計測することにより，高品質な食品の安定生産・供給技術の開発なども可能となるであろう．今後，自然生体系の保全技術の研究開発が必要となる．そのためには，自然環境をモニターする計測装置が必要となる．大気中のエアロゾルの計測や水質環境汚染の計測など，様々な用途が考えられる．以上のように本手法は，光の波長だけで使用できる手法ではなく，電磁波すべてにおいて使える技術であり，その応用範囲は非常に広く，更なる発展が期待できる．

謝辞

本研究を行うにあたり，多くの御指導，御教示を賜りました岡村康行教授に深く感謝の意を表します.

本論文の作成に当たり，貴重な御指導と御助言を賜りました荒木勉教授（機能創成専攻），永妻忠夫教授に心よりの感謝を申し上げます.

大阪大学大学院在学中に御指導，御教示を賜りました占部伸二教授，岡本博明教授，奥山雅則教授，高井幹夫教授，糸崎秀夫教授，北川勝浩教授，西原功修教授，酒井朗教授に心より感謝の意を表します.

山本錠彦名誉教授，小林哲郎名誉教授には，数々の有益な御助言を頂きました．ここに深く御礼申し上げます.

本研究を進める上で数多くの御助言，御協力を頂きました村田博司准教授，塩見英久助教，北谷和弘技術専門職員に心より感謝します.

岩井成憲教授（物質創成専攻）には，コロイド溶液の凝集現象を計測するための水素イオン濃度測定について多くの御助言，御協力を頂きました．深く感謝いたします.

(株) 島津製作所 基盤技術研究所 小田一郎氏には，コロイダルシリカ微粒子の粒子径計測において多くの御助言，御協力を頂きました．深く感謝いたします.

ホソカワ粉体工学振興財団には，研究に関する御援助を頂きました．心より感謝の意を表します.

大阪工業大学 工学部 電気電子システム工学科の先生方には，多くの御指導を頂きました．心より感謝の意を表します.

また，理化学研究所の田中拓男博士（元大阪大学）には，博士前期課程において直接御指導いただきました．深く感謝いたします.

常日頃より高原准教授，作田健准教授，久武信太郎助教には，有益な後討論，御教示をいただきました．心より感謝します.

同じ研究グループで共に協力しながら研究を進めた菅森智子氏，服部美代氏，岩田史子氏，畑祐樹氏に心から感謝いたします.

付録

A. 用語説明

放射輝度 (Radiance) $L(\mathbf{r},\hat{s},t)$

放射輝度は，伝搬するエネルギー量を表すものである．放射輝度を定義すると，ある位置 $(\mathbf{r})$ においてある方向 $(\hat{s})$ へ単位時間，単位立体角，単位面積あたり放射されるエネルギーということになる．単位は W/(sr·m^2) である．また，放射輝度 $L(\mathbf{r},\hat{s},t)$ と微小領域から流れ出るエネルギー $dP(\mathbf{r},\hat{s},t)$ との間に，次のような関係が成り立つ．ただし，dA は微小領域，$d\Omega$ は微小立体角，$\mathbf{r}$ は位置，$\hat{s}$ は方向である．sr = steradian は立体角の単位である．

$$dP(\mathbf{r},\hat{s},t) = L(\mathbf{r},\hat{s},t)\, dA \cos\theta\, d\Omega \tag{A-1}$$

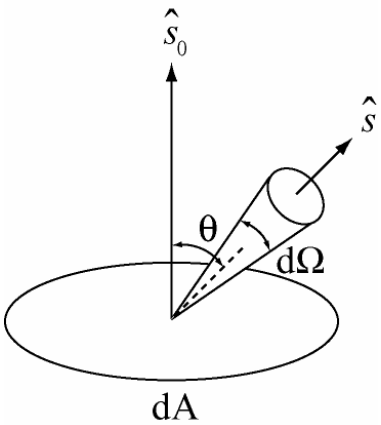


図 A-1 座標系

光子分布関数 (Photon distribution function) $N(\mathbf{r},\hat{s},t)$

$N(\mathbf{r},\hat{s},t)\, dr^3\, d\Omega$ は，体積 dr^3，立体角 $d\Omega$，時間 t における光子数である．単位は 1/(sr·m^3)である．放射輝度は $N(\mathbf{r},\hat{s},t)$ と光子エネルギーと光速の掛け合わせにより得られる．

$$L(\mathbf{r},\hat{s},t) = N(\mathbf{r},\hat{s},t)\, h\nu\, c \tag{A-2}$$

光子フルエンス (Photon fluence) $\phi(\mathbf{r},t)$

光子フルエンスは，放射輝度をすべての方向に関して積分しているため，伝搬の方向依存性がない．そのため，$\mathbf{r}$ の位置にある変化を位置と時間だけであらわすことができる．単位は W/m^2 である．光子フルエンスは，微小球に入射する放射エネルギーを，断面積で割ったものである．また，Radiant Energy Fluence Rate（放射エネルギーフルエンス率）とも呼ばれる．

$$\phi(\mathbf{r},t) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r},\hat{s},t)\, d\Omega = hvc \int_{4\pi} N(\mathbf{r},\hat{s},t)\, d\Omega \tag{A-3}$$

光子フラックス (Photon flux) $J(\mathbf{r},t)$

光子フラックスは，放射輝度に $\hat{s}$ を掛けてすべての方向に関して積分しているため，伝搬の方向依存性がない．そのため，$\mathbf{r}$ の位置にある変化を位置と時間だけであらわすことができる．単位は W/m^2 である．光子フラックスは，ある時間にある位置での単位面積あたりのエネルギーの流量である．.

$$J(\mathbf{r},t) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r},\hat{s},t)\, \hat{s} d\Omega \tag{A-4}$$

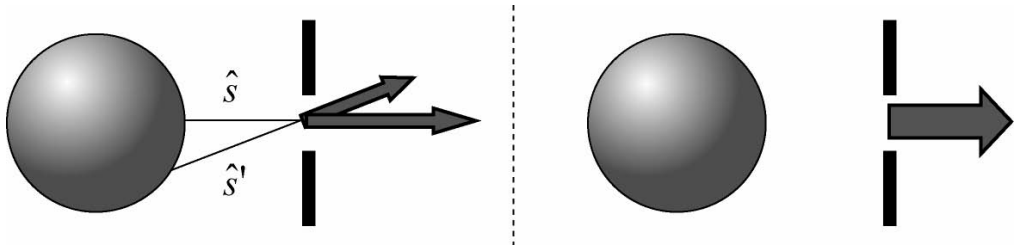
位相関数 (Phase function of single scattering) $f(\hat{s},\hat{s}')$

$f(\hat{s},\hat{s}')$ は方向 $\hat{s}$ から違う方向 $\hat{s}'$ へ散乱される確率をあらわす関数である．また，次のような関係を満足する．下式は，散乱確率は $\hat{s}$ と $\hat{s}'$ の角度 $\cos\theta$ に依存する事を示している．

$$\int_{4\pi} f(\hat{s},\hat{s}')\, d\widehat{\Omega}' = 1 \tag{A-5}$$

$$f(\hat{s},\hat{s}') = f(\hat{s}',\hat{s}) \tag{A-6}$$

放射輝度と光子フラックスの違い



(a) 放射輝度　　(b) 光子フラックス

図 A-2 放射輝度と光子フラックスの違い

球面の光源を考慮した場合, 放射輝度とはスリットから球面を見た時の球面上各点での輝きのことである. 光子フラックスとはスリットを通ってきた球面上各点からの輝きの総和である.

B. ボルツマンの輸送方程式 (Boltzmann transport equation)

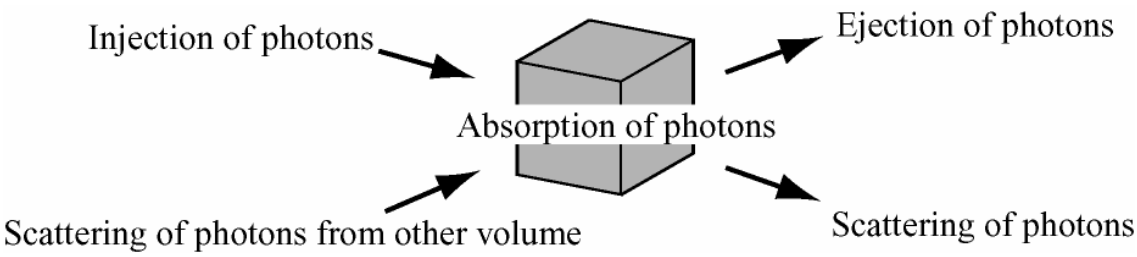


図 B-1. 微小空間内における光子エネルギーの保存

ボルツマンの輸送方程式は，微小領域内のエネルギーの保存を考慮することにより得ることができる．個々の光子ではなく，光子の集団特性に注目することにより，ボルツマンの輸送方程式を導き出すことができる．

$$\begin{aligned}\int_V \frac{\partial N(\mathbf{r},\hat{s},t)}{\partial t} dV = &-\int_V c\hat{s}\cdot\nabla N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV - \int_V c\mu_s(\mathbf{r})N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV - \int_V c\mu_a(\mathbf{r})N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV \\ &+ \int_V c\mu_s(\mathbf{r})\int_{4\pi} f(\hat{s}',\hat{s})N(\mathbf{r},\hat{s}',t)d\hat{\Omega}'dV + \int_V q(\mathbf{r},\hat{s},t)dV\end{aligned} \tag{B–1}$$

以下では、ボルツマンの輸送方程式の各要素の物理的意味について説明を行う．
まず，式(B–1)の左辺は，微小体積 dV 中の光子数の変化をあらわしている．

$$\int_V \frac{\partial N(\mathbf{r},\hat{s},t)}{\partial t} dV \tag{B–2}$$

式(B–1)の右辺の第 1 項目は，光子の損失であり微小空間から外部に放出される光子をあらわしている．式(B–3)において左辺から右辺への変更はガウスの法則を用いて展開できる．

$$-\oint_S cN(\mathbf{r},\hat{s},t)\hat{s}\cdot dS = -\int_V c\hat{s}\cdot\nabla N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV \tag{B–3}$$

式(B–1)の右辺の第 2 項目は，散乱による光子の損失であり，方向 $\hat{s}$ から違う方向 $\hat{s}'$ へ散乱される光子をあらわしている．ただし，μ_s は散乱係数である．

$$-\int_V c\mu_s(\mathbf{r})N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV \tag{B–4}$$

式(B–1)の右辺の第 3 項目は，吸収による光子の損失であり，方向 $\hat{s}$ からきて吸収される光子をあらわしている．ただし， μ_a は吸収係数である．

$$-\int_V c\mu_a(\mathbf{r})N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV \tag{B–5}$$

式(B–1)の右辺の第 4 項目は，散乱による光子の利得であり，違う方向 $\hat{s}'$ から微小空間の方向 $\hat{s}$ へ散乱されてきた光子をあらわしている．

$$+\int_V c\mu_s(\mathbf{r})\int_{4\pi} f(\hat{s}',\hat{s})N(\mathbf{r},\hat{s}',t)d\hat{\Omega}'dV \tag{B–6}$$

式(B–1)の右辺の第 5 項目は，光源からの光子の利得を表している． $q(\mathbf{r},\hat{s},t)$ は光源の空間角度分布とする．

$$+\int_V q(\mathbf{r},\hat{s},t)dV \tag{B–7}$$

以上の関係よりボルツマンの輸送方程式を導出ができる．

$$\begin{aligned}\int_V \frac{\partial N(\mathbf{r},\hat{s},t)}{\partial t}dV = &-\int_V c\hat{s}\cdot\nabla N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV - \int_V c\mu_s(\mathbf{r})N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV - \int_V c\mu_a(\mathbf{r})N(\mathbf{r},\hat{s},t)dV \\ &+\int_V c\mu_s(\mathbf{r})\int_{4\pi} f(\hat{s}',\hat{s})N(\mathbf{r},\hat{s}',t)d\hat{\Omega}'dV + \int_V q(\mathbf{r},\hat{s},t)dV\end{aligned} \tag{B–8}$$

最後に，放射輝度を用いてあらわすとボルツマンの輸送方程式の一般的形となる．

$$\frac{1}{v}\frac{\partial L(\mathbf{r},\hat{s},t)}{\partial t} + \nabla\cdot L(\mathbf{r},\hat{s},t)\cdot\hat{s} + \mu_t L(\mathbf{r},\hat{s},t) = \mu_s\int L(\mathbf{r},\hat{s}',t)f(\hat{s},\hat{s}')d\hat{\Omega}' + Q(\mathbf{r},\hat{s},t) \tag{B–9}$$

ただし， $\mu_t = \mu_a + \mu_b$ は輸送係数， μ_s は散乱係数， μ_a は吸収係数である． $v = c/n$ は媒質中の光速である。

C. P_1 近似

P_N 近似とは, 球面調和関数を用いて表される式の展開を $l = N$ までとする近似方法である．放射輝度，光源，位相関数は次に示すように球面調和関数を用いて展開することができる．

$$L(\mathbf{r},\hat{s},t) = \sum_{l=0}^{N}\sum_{m=-l}^{l}\phi_{l,m}(\mathbf{r},t)Y_{l,m}(\hat{s}) \tag{C–1}$$

$$S(\mathbf{r},\hat{s},t) = \sum_{l=0}^{N}\sum_{m=-l}^{l}q_{l,m}(\mathbf{r},t)Y_{l,m}(\hat{s}) \tag{C–2}$$

$$f(\hat{s},\hat{s}') = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{4\pi}g_l P_l(\hat{s},\hat{s}') = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}g_l Y_{l,m}^{*}(\hat{s}')Y_{l,m}(\hat{s}) \tag{C–3}$$

ここで，$Y_{l,m}(\hat{\Omega})$ は球面調和関数で以下の式で定義できる．ちなみに，$l = 0$ は等方成分，$l = 1$ は異方成分を示している．

$$Y_{l,m}(\hat{s}) = Y_{l,m}(\theta,\varphi) = (-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}e^{im\varphi}P_l^m(\cos\theta) \tag{C–4}$$

$P_l^m(\cos\theta)$ はルジャンドルの陪多項式と呼ばれ，以下のように定義できる．

$$P_l^m(\zeta) = (1-\zeta^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}}{d\zeta^{|m|}}P_l(\zeta) \tag{C–5}$$

ここでは，球面調和関数の具体的な形を示す．

$$Y_{0,0}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{C–6}$$

$$Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \tag{C–7}$$

$$Y_{1,1}(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\ e^{i\varphi} \tag{C–8}$$

$$Y_{1,-1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\ e^{-i\varphi} \tag{C–9}$$

高散乱媒質の光学特性や，変調周波数などある条件を満たせば，P_1 近似で十分よい近似ができる事が知られている．本研究においては，必要条件を満たしていた．
放射輝度を P_1 近似用いて展開を行うと以下の式を得る．

$$\begin{aligned} L(\mathbf{r},\hat{s},t) &= \sum_{l=0}^{1}\sum_{m=-l}^{l} L_{l,m}(\mathbf{r},t)\,Y_{l,m}(\hat{s}) \\ &= L_{0,0}(\mathbf{r},t)\,Y_{0,0}(\hat{s}) + L_{1,-1}(\mathbf{r},t)\,Y_{1,-1}(\hat{s}) + L_{1,0}(\mathbf{r},t)\,Y_{1,0}(\hat{s}) + L_{1,1}(\mathbf{r},t)\,Y_{1,1}(\hat{s}) \end{aligned} \tag{C–10}$$

式(C–10)を光子フルエンスと放射輝度の関係式に代入すると，光子フルエンスは式(C–11)のように $l=0$ の項だけで表せる．

$$\phi(\mathbf{r},t) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r},\hat{s},t)\,d\hat{\Omega} = 4\pi\, L_{0,0}(\mathbf{r},t) Y_{0,0}(\hat{s}) \tag{C–12}$$

なぜならば,

$$\int_{4\pi} L_{0,0}(\mathbf{r},t) Y_{0,0}(\hat{s})\,d\Omega = 4\pi\, L_{0,0}(\mathbf{r},t)\,Y_{0,0}(\hat{s}) \tag{C–13}$$

$$\int_{4\pi} L_{1,-1}(\mathbf{r},t) Y_{1,-1}(\hat{s}) d\Omega = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \int_0^{2\pi} e^{-i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} L_{1,-1} \sin^2\theta\, d\theta = 0 \tag{C–14}$$

$$\int_{4\pi} L_{1,0}(\mathbf{r},t) Y_{1,0}(\hat{s}) d\Omega = 2\pi \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \int_0^{\pi} L_{1,0} \cos\theta \sin\theta\, d\theta = 0 \tag{C–15}$$

$$\int_{4\pi} L_{1,1}(\mathbf{r},t) Y_{1,1}(\hat{s}) d\Omega = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} L_{1,1} \sin^2\theta\, d\theta = 0 \tag{C–16}$$

また, 光子フラックスについても、光子フルエンスと同様に式展開を行うことができる．

$$J(\mathbf{r},t) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r},\hat{s},t)\cdot \hat{s}\, d\Omega \tag{C–17}$$

光子フラックスは，式(C–17)のように記述される．

まず，立体角を球面調和関数$l=1$の項だけで表す.

$$\begin{aligned}\hat{s} &= \left\{ \sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta \right\} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left\{ Y_{1,-1}(\hat{s}) - Y_{1,1}(\hat{s}), i(Y_{1,-1}(\hat{s}) + Y_{1,1}(\hat{s})), \sqrt{2}Y_{1,0}(\hat{s}) \right\}\end{aligned} \tag{C–18}$$

そして，放射輝度と立体角の関係式を球面調和関数であらわす.

$$L(\mathbf{r},\hat{s},t)\hat{s} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left\{ Y_{1,-1} - Y_{1,1}, i(Y_{1,-1} - Y_{1,1}), \sqrt{2}Y_{1,0} \right\} \left(L_{0,0}Y_{0,0} + L_{1,-1}Y_{1,-1} + L_{1,0}Y_{1,0} + L_{1,1}Y_{1,1} \right) \tag{C–19}$$

以上から，光子フラックスに関しての式を得ることができる。

$$J(\mathbf{r},t) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r},\hat{s},t)\hat{s}\, d\Omega = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left\{ -L_{1,1} + L_{1,-1}, i(L_{1,1} + L_{1,-1}), \sqrt{2}L_{1,0} \right\} \tag{C–20}$$

ただし，$Y_{1,-1} = -Y_{1,1}^{*}$の関係を用いて展開した.
光子フラックスと立体角の内積は，放射輝度の$l=1$の展開式であらわすことができる.

$$\begin{aligned}J(\mathbf{r},t)\cdot\hat{s} &= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left\{ -L_{1,1} + L_{1,-1}, i(L_{1,1} + L_{1,-1}), \sqrt{2}L_{1,0} \right\} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left\{ Y_{1,-1} - Y_{1,1}, i(Y_{1,-1} + Y_{1,1}), \sqrt{2}Y_{1,0} \right\} \\ &= \frac{4\pi}{3} \sum L_{1,m}(\mathbf{r},t) Y_{1,m}(\hat{s})\end{aligned} \tag{C–21}$$

以上より，放射輝度に関しての式(C–11)と式(C–21)より，P_1近似を得ることができる.
光源に関しても同様である.

$$L(\mathbf{r},\hat{s},t) = \frac{1}{4\pi}\phi(\mathbf{r},t) + \frac{3}{4\pi}J(\mathbf{r},t)\cdot\hat{s} \tag{C–22}$$

$$S(\mathbf{r},\hat{s},t) = \frac{1}{4\pi}S_0(\mathbf{r},t) + \frac{3}{4\pi}S_1(\mathbf{r},t)\cdot\hat{s} \tag{C–23}$$

つぎに，位相関数のついてもP_1近似をおこなう.

$$\begin{aligned}f(\hat{s}',\hat{s}) &= \sum_{l=0}^{1} \frac{2l+1}{4\pi} g_l P_l(\hat{s}',\hat{s}) \\ &= \frac{1}{4\pi}\left(g_0 P_0 + 3g_1 P_1\right) = \frac{1}{4\pi}\left(g_0 + 3g_1\cos\theta\right)\end{aligned} \tag{C–24}$$

$$
\begin{aligned}
f(\hat{s}',\hat{s}) &= \sum_{l=0}^{1}\sum_{m=-l}^{l} g_l Y_{l,m}^*(\hat{s}')\,Y_{l,m}(\hat{s}) \\
&= \left\{ g_0 Y_{0,0}^* Y_{0,0} + g_1 (Y_{1,-1}^* Y_{1,-1} + Y_{1,0}^* Y_{1,0} + Y_{1,1}^* Y_{1,1}) \right\} \\
&= \frac{1}{4\pi}\left\{ g_0 + \frac{3}{2} g_1 (\sin^2\theta + 2\cos^2\theta + \sin^2\theta)\cos\theta \right\} \\
&= \frac{1}{4\pi}(g_0 + 3g_1\cos\theta)
\end{aligned}
\tag{C–25}
$$

ただし，$Y_{1,m}^*(\hat{s}')\,Y_{1,m}(\hat{s})$ は $\hat{s}'\cdot\hat{s} = \cos\theta$ を含む.

また，ルジャンドルの多項式の具体的な形は以下である.

$$
P_0(\zeta) = 1\,,\quad P_1(\zeta) = \zeta \tag{C–26}
$$

位相関数を全立体角について積分すると，

$$
\int_{4\pi} f(\hat{s}',\hat{s})\,d\Omega = \frac{1}{2}\int_0^{\pi}(g_0 + 3g_1\cos\theta)\sin\theta\,d\theta = 1 \;\Rightarrow\; g_0 = 1 \tag{C–27}
$$

$$
\int_{4\pi} f(\hat{s}',\hat{s})\,f(\hat{s}',\hat{s})\,d\Omega = \frac{1}{2}\int_0^{\pi}(g_0 + 3g_1\cos\theta)\cos\theta\sin\theta\,d\theta = g \;\Rightarrow\; g_1 = g \tag{C–28}
$$

ゆえに，位相関数を P_1 近似する事により，以下の関係式が得られる.

$$
f(\hat{s},\hat{s}') = \frac{1}{4\pi}(1 + 3g\cos\theta) = \sum_{l=0}^{1}\sum_{m=-l}^{l} g_l Y_{l,m}^*(\hat{s}')\,Y_{l,m}(\hat{s}) \tag{C–29}
$$

D. 拡散光子密度波の波数

拡散光子密度波の波数より，拡散光子密度波の波長や減衰定数を求めることができる．また，拡散光子密度波の波長と減衰定数を測定することにより，生体などの高散乱媒質中の吸収係数や散乱係数などを求めることができる．

拡散光子密度波の波数 k を実部と虚部に分解する．

$$
\begin{aligned}
k &= \sqrt{\frac{-v\mu_a + j\omega}{D}} = \sqrt{-1}\sqrt{\frac{v\mu_a}{D} - j\frac{\omega}{D}} \\
&= \sqrt{-1}\left(\sqrt{\left(\frac{v\mu_a}{D}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{D}\right)^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-j\frac{\tan^{-1}(\omega/v\mu_a)}{2}\right) \\
&= j\left(\frac{v^2{\mu_a}^2 + \omega^2}{D^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{j}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a}\right)\right) \\
&= j\left(\frac{v^2{\mu_a}^2 + \omega^2}{D^2}\right)^{\frac{1}{4}} \left[\cos\left(\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a}\right)\right) - j\sin\left(\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a}\right)\right)\right] \\
&= \left(\frac{v^2{\mu_a}^2 + \omega^2}{D^2}\right)^{\frac{1}{4}} \left[\sin\left(\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a}\right)\right) + j\cos\left(\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a}\right)\right)\right]
\end{aligned}
\tag{D–1}
$$

以上より，拡散光子密度波の波数は実部と虚部に分解できる．

$$
k_{real} = \mathrm{Re}(k) = \left(\frac{v^2{\mu_a}^2 + \omega^2}{D^2}\right)^{\frac{1}{4}} \sin\left(\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a}\right)\right) \tag{D–2}
$$

$$
k_{imaginary} = \mathrm{Im}(k) = \left(\frac{v^2{\mu_a}^2 + \omega^2}{D^2}\right)^{\frac{1}{4}} \cos\left(\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\omega}{v\mu_a}\right)\right) \tag{D–3}
$$

E. 輸送平均自由行程

平均自由行程とはランダム媒質を解析するにあたり，最も重要なパラメータである．平均自由行程とは，ランダム媒質中の単一光子に光があたり散乱されてから，次に粒子にあたるまでの平均移動距離のことを指す. 解析するにあたり平均自由行程は粒子直径が入射光の波長に比べて十分小さいときに成り立つ. 平均自由行程はレイリー散乱下では指向性は等方性となり次式で表される．

$$\sum_{i}^{n} d_i / S = l \quad (2a << \lambda) \tag{E–1}$$

ここで，d_i は散乱粒子間の距離，l は平均自由行程，S は散乱数，a は粒子半径，λ は入射光の波長である．

粒子直径が入射光の波長程度のとき，平均自由行程は輸送平均自由行程と呼ばれる．輸送平均自由行程の条件はミー散乱下のもので，指向性は前方に偏り次式で表される．

$$\sum_{i}^{n} d_i' / S = l^* \quad (2a \cong \lambda) \tag{E–2}$$

ここで，d_i' は散乱粒子間の距離，l^* は輸送平均自由行程である．

平均自由行程，輸送平均自由行程の定義は，光が単一粒子にあたり散乱されてから，次に散乱の影響を受け，進行方向を変えられるまでの平均移動距離である．つまり，光が散乱体粒子にあたっても，その前後で進行方向を変えられなければ散乱の影響をうけなかったことになる．

F 単一散乱による場合の輸送散乱係数の計算方法

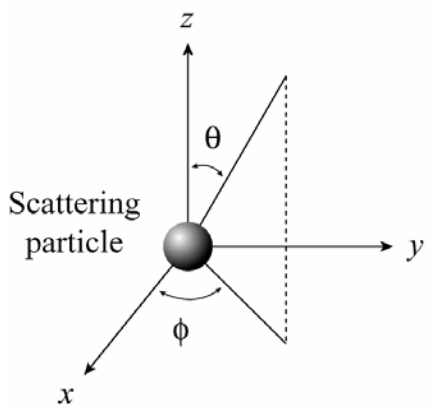


図 F-1. 座標系

屈折率 1 媒質内に屈折率 m，半径 a の散乱体粒子が原点に存在する場合を考える．ここに振幅 1 の TE モードの平面波が z 軸正の方向に入射させる．入射波は x 方向と y 方向の単位ベクトル a_x と a_y を用いて次式で記述でき，

$$E = a_x \exp(-ikz + i\omega t) \tag{F–1}$$

$$H = a_y \exp(-ikz + i\omega t) \tag{F–2}$$

散乱波の電界及び磁界成分は次式で記述できる．

$$E_\theta = H_\varphi = -\frac{i}{kr} e^{-ikr+i\omega t} \cos\varphi\, S_2(\theta) \tag{F–3}$$

$$-E_\varphi = H_\theta = -\frac{i}{kr} e^{-ikr+i\omega t} \sin\varphi\, S_1(\theta) \tag{F–4}$$

ここで，振幅関数 $S_1(\theta)$， $S_2(\theta)$ は，

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)\} \tag{F–5}$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\cos\theta) + a_n \tau_n(\cos\theta)\} \tag{F–6}$$

である，式中に現れる関数はそれぞれ次のように定義される．

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{1}{\sin\theta} P_n^1(\cos\theta) = \frac{dP_n(\cos\theta)}{d\cos\theta} \tag{F–7}$$

$$\tau_n(\cos\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos\theta) = \cos\theta \cdot \pi_n(\cos\theta) - \sin^2\theta \frac{d\pi_n(\cos\theta)}{d\cos\theta} \tag{F–8}$$

$$a_n = \frac{\varphi_n'(y)\varphi_n(x) - m\varphi_n(y)\varphi_n'(x)}{\varphi_n'(y)\varsigma_n(x) - m\varphi_n(y)\varsigma_n'(x)} \tag{F–9}$$

$$b_n = \frac{m\varphi_n'(y)\varphi_n(x) - \varphi_n(y)\varphi_n'(x)}{m\varphi_n'(y)\varsigma_n(x) - \varphi_n(y)\varsigma_n'(x)} \tag{F–10}$$

$$\varphi_n(z) = zj_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(z) = S_n(z) \tag{F–11}$$

$$\chi_n(z) = -zn_n(z) = -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} N_{n+1/2}(z) = C_n(z) \tag{F–12}$$

$$\varsigma_n(z) = -zh_n^{(2)}(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/.2} H_{n+1/2}^{(2)}(z) \tag{F–13}$$

$$H_n^{(2)}(z) = J_n(z) - iN_n(z) \tag{F–14}$$

$$\varsigma_n(z) = \varphi_n(z) + i\chi_n(z) \tag{F–15}$$

ただし，相対屈折率 m は，散乱粒子の屈折率 m_1 と媒質の屈折率 m_2 より表される．

$$m = m_1 / m_2 \tag{F–16}$$

$$x = ka = \frac{2\pi a}{\lambda} = \frac{2\pi a m_2}{\lambda_{vac}} \tag{F–17}$$

$$y = mka \tag{F–18}$$

次に式(F–1)と式(F–2)より (θ, ϕ) 方向への散乱波の強度は次のように表される．

$$\begin{aligned} I(\theta,\varphi) &= |E_\theta|^2 + |E_\varphi|^2 \\ &= \frac{1}{k^2 r^2}(\cos^2\varphi |S_2(\theta)|^2 + \sin^2\varphi |S_1(\theta)|^2) \\ &= \frac{1}{k^2 r^2}(\cos^2\varphi \cdot i_2(\theta) + \sin^2\varphi \cdot i_1(\theta)) = \frac{1}{k^2 r^2} F(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{F–19}$$

全散乱断面積Cは全散乱電力と入力電力密度の比で定義されるので次のようになる．

$$C = \pi a^2 \mathrm{Q} = \frac{1}{k^2}\int F(\theta,\varphi)d\omega \tag{F–20}$$

ここで，Qは全散乱断面積を粒子の断面積で規格化したもので散乱効率と呼ばれる．

$$F(\theta,\varphi) = i_2(\theta)\cos^2\varphi + i_1(\theta)\sin^2\varphi \tag{F–21}$$

式(F–20)を$d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$を用いて積分を実行すると，

$$\begin{aligned}\mathrm{Q} = \frac{C}{\pi a^2} &= \frac{1}{x^2}\int_0^{\pi}\{i_1(\theta)+i_2(\theta)\}\sin\theta\, d\theta \\ &= \frac{2}{x^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\{|a_n|^2+|b_n|^2\}\end{aligned} \tag{F–22}$$

さらに, 散乱波のうち前方に散乱される電力のみを取り出してQを計算すると次のようになる．

$$\begin{aligned}\overline{\cos\theta}\cdot\mathrm{Q} = \frac{C}{\pi a^2} &= \frac{1}{x^2}\int_0^{\pi}\{i_1(\theta)+i_2(\theta)\}\cos\theta\sin\theta\, d\theta \\ &= \frac{4}{x^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n(n+2)}{n+1}\mathrm{Re}(a_n a_{n+1}^* + b_n b_{n+1}^*) + \frac{4}{x^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2n+1}{n(n+1)}\mathrm{Re}(a_n b_n^*)\end{aligned} \tag{F–23}$$

平均自由行程、輸送平均自由行程は波が一度散乱されてから再び方向を変えられるまでの距離と定義しているので, 前方に散乱された電力成分は散乱されなかったものと考え, 差し引いておかねばならない．従って輸送平均自由行程l^*の一般的な定義は，ランダム媒質中の粒子の数密度をnとして，

$$l^* = \frac{1}{(1-\overline{\cos\theta})\cdot n\cdot\pi a^2\cdot\mathrm{Q}} = \frac{1}{(1-\overline{\cos\theta})\cdot n\cdot C} \tag{F–24}$$

となる．散乱が等方性の場合，$\overline{\cos\theta}=0$となるので，平均自由行程lの定義は，

$$l = \frac{1}{n\cdot\pi a^2\cdot\mathrm{Q}} = \frac{1}{n\cdot C} \tag{F–25}$$

となる．

様々な散乱粒子が媒質中に存在する場合は、各散乱粒子による輸送平均自由行程を独立に求める必要がある. 媒質中にT種類の散乱粒子が存在する場合の散乱媒質の輸送平均

自由行程は次式で表すことができる．

$$\frac{1}{l^*} = \frac{1}{l_1^*} + \frac{1}{l_2^*} + \cdots + \frac{1}{l_T^*} \tag{F–26}$$

輸送散乱係数 μ_s' と輸送平均自由行程 l^* の間には次の関係がある．

$$\mu_s' = \frac{1}{l^*} \tag{F–27}$$

以上より，ランダム媒質内部での散乱現象を解析することができる．

G 計測システム

G-1. 半導体レーザー

表 G-1 に，光源として用いた半導体レーザーの特性をまとめた．半導体レーザーからの光の出力は数 mW に制限して，安全性などを考慮した．半導体レーザーはレーザーマウント (TCLDM9, Thorlabs) に装着し，レーザー駆動電流コントローラー (LDC500, Thorlabs) と温度コントローラー (TEC500, Thorlabs) を用いて，光出力の安定度を確保するようにした．バイアス T より，RF 信号を半導体レーザーに入力して，変調度が 1 になるように強度振幅変調を行った．RF 信号を出力する信号源については，表 G-2 にその特性をまとめる．信号源同士は，10 MHz の参照用信号を用いて同期させて安定に発信させた．図 G-3 に示すように半導体レーザーから出力された光は非球面レンズ (C110TM-B, Thorlabs)によって集光して，コア径 62.5 μm の光ファイバー (MB1L02, Thorlabs) にカップリングさせた．

表 G-1. 半導体レーザーの特性

Model	Mitsubishi ML101J8	Thorlabs LP780P010
Wavelength [nm]	660	780
Optical power [mW]	40	10
Threshold current [mA]	57	25
Operating current [mA]	117	40

表 G-2. 信号源の特性

Model	Agilent Technologies E4422B	Kenwood SG-7130
Frequency range	250 kHz–4 GHz	100 kHz–1.3 GHz
Output level	-136 dBm–13 dBm	-133dBm–13dBm

表 G-3. 入射用光ファイバーの特性

Model	Thorlabs M31L02
Type	Graded index multimode
NA	0.275
Core diameter	62.5 μm
Cladding diameter	125 μm

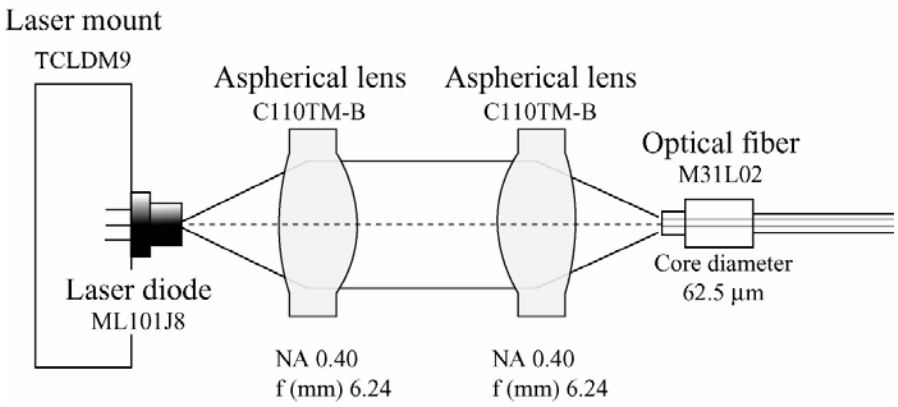


図 G-3. レーザー光の光ファイバーへのカップリング

G-2. 受光系

表 G-4 に示すように, 3 つの受光素子について検討を行った. フォトダイオード (PD) は高速に応答するが，信号の増幅率が低いために，高濃度コロイド溶液中 ($\mu_s' \geq 10$ cm^{-1}) を伝搬してきた拡散光を受光できなかった．アバランシェフォトダイオード (APD) は，高速に応答し増幅率も 2.5×10^5 あり，高濃度コロイド溶液中を伝搬してきた拡散光を受光することができた．しかし，光源と検出点間の距離を 50 mm 以上にした場合は, 拡散光を受光することができなかった. 光電子増倍管は, 応答速度が 400 MHz までしかないが，素子の受光面積と増幅率が大きく，非常に高濃度コロイド溶液 ($\mu_s' \geq 50$ cm^{-1})でも測定することができた．そこで，図 G–4 に示すサイドオン型の光電子増倍管 (R3896, Hamamatsu)を用いることにした．光電子増倍管には，電圧源 (C3830, Hamamatsu)を用いて電圧を 800 V から 1000 V を印加した．また，光電子増倍管からの出力信号を増幅するために, 光電子増倍管用高速アンプ (C5594, Hamamatsu) を用いた.

この高速アンプの増幅率は 36 dB で，その周波数帯域は 50 kHz から 1.5 GHz である．また，フォトダイオードとアバランシェフォトダイオード用に，表 5 に示すコア径が 400 μm の光ファイバー(BFH48-400, Thorlabs) を，光電子増倍管用に，表 6 に示すコア径 1 mm の光ファイバー (FT-1.0-EMT, Thorlabs)を用いた．また，出力波形を確認するために, 周波数 500 MHz まで計測できるオシロスコープ (5460B, Agilent Technologies)を用いた．

表 G-4. 受光用素子の特性

Model	Hamamatsu R3896	Hamamatsu C5658SPL 4675	Thorlabs DET210
Type	Photomultiplier tube (PMT)	Avalanche photo diode (APD)	Photo diode (PD)
Spectral range [nm]	185–900	400–1000	200–1100
Diameter f [mm]	28	0.5	1
Gain	9.5×10^6	2.5×10^5	-
Time response	< 400 MHz	1 MHz–1 GHz	< 1GHz

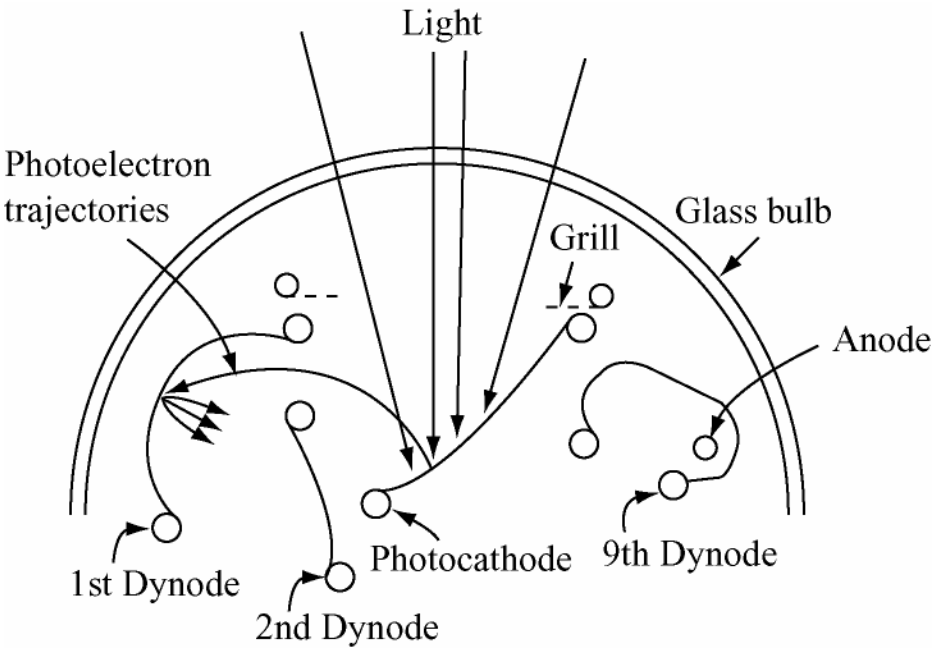


図 G–4 サイドオン型光電子増倍管の概念図

拡散光子密度波を受光できる理論限界の変調周波数は，100 GHz であることは述べた. さらに, 光拡散方程式が適応できる範囲で, 高散乱媒質を測定しようとした場合は, 変調周波数は 3 GHz 程度で制限される．今回は，光電子増倍管を用いたので，変調周波数 400 MHz で制限される．

表 G-5. 受光用光ファイバーの特性

Model	Thorlabs BFH48-400
Type	Step index multimode
NA	0.48
Core diameter	400 μm
Cladding diameter	430 μm

表 G-6 受光用光ファイバーの特性

Model	Thorlabs FT-1.0-EMT
Type	Step index multimode
NA	0.39
Core diameter	1000 μm
Cladding diameter	1035 μm

G-3. ロックインアンプについて

2 位相ロックインアンプ (5610B, NF Electric instruments) を用いて，拡散光子密度波の強度と位相を測定した．このロックインアンプのダイナミックリザーブは最大で 110 dB ある．入力信号を$V_i(t) = A\cos(\omega_i t + \phi)$として，参照信号を$V_r(t) = B\cos(\omega_r t)$とする．図 G-5 に示す混合器から出力される出力信号$V_m(t)$は次式で表される．

$$V_m(t) = \frac{AB}{2}\{\cos[(\omega_i + \omega_r)t + \phi] + \cos[(\omega_i - \omega_r)t + \phi]\} \tag{G–1}$$

ローパスフィルターで和周波は取り除かれ，差周波だけ残るので，

$$V_m(t) = \frac{AB}{2}\cos[(\omega_i - \omega_r)t + \phi] \tag{G–2}$$

となる．入力信号と参照信号が等しいとき($\omega_i = \omega_r$)には，ローパスフィルターからの出力は直流電圧になる．

$$V_m = \frac{AB}{2}\cos\phi \tag{G–3}$$

ここで，出力信号は入力信号の強度と，入力信号と参照信号の位相差ϕに依存することになる．そこで，入力信号の強度と位相を測定するためには，参照信号の位相を可変にして出力が最大になる点を探すか，90 度位相がずれた参照信号を用意して，2 つの位相で検出して，入力の強度と位相情報を取り出すことになる．また，通常のロックインアンプでは，出力が最大の時に，入力の正弦波の実効値を示すように$B = \sqrt{2}$となっいている．一般的な 2 位相ロックインアンプでは，図 G-6 に示すように入力信号を 2 つにわけ，それぞれの信号を$\cos\omega_r t$と$\sin\omega_r t$の参照信号と掛け合わせることにより，入力信号の強度Aと位相φを決定する．

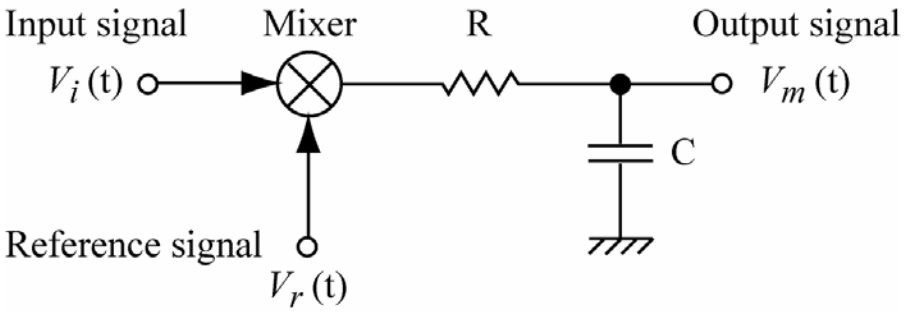


図 G-5. ロックインアンプの基本構成

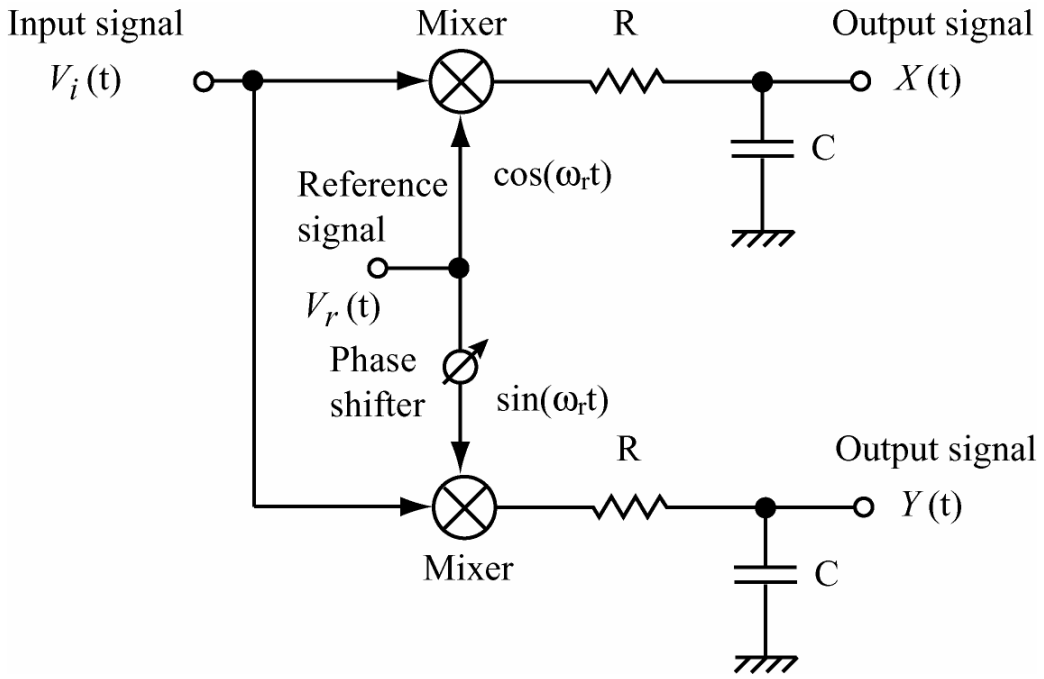


図 G-6. 2 位相ロックインアンプの基本構成

G-4. データ取得方法

図 G-7 に示すように LabVIEW7.1 (National Instruments) を用いて, ステージのコントロールとロックインアンプからのデータ取得を行った．ステージコントロールは，RS232C 通信用ボードである PCI-4155 (Interface) と 2 軸のステージコントローラ SHOT-602 (Sigma koki) を介して行う．自動ステージ SGSP26-200 (Sigma Koki)は，長動作可能で 200 mm 移動できる．ただし，z 軸に関してはチャンネル数が不足しているので，切り替えて制御した．また，ロックインアンプからの強度と位相のデータは GPIB 通信ボード PCI-4302 (Interface) を介して取得した．

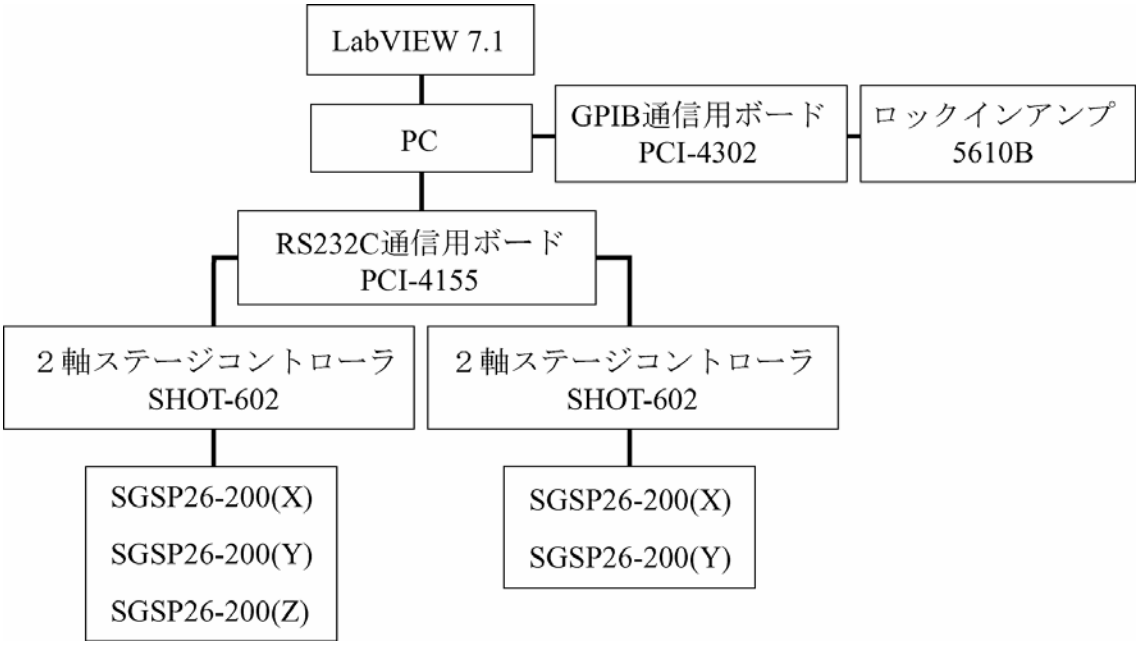


図 G-7.パソコン周りの基本構成

G-5. その他

表 G-7. 分配器の特性

Model	Mini Circuit ZSC-2-5
Frequency range	10 MHz–1500 MHz
Isolation	30 dB

表 G-8. 混合器の特性

Model	Mini Circuit ZP-5
Frequency range	20 MHz–1500 MHz
Isolation	42 dB

表 G-9. ローパスフィルターの特性

Model	Mini Circuit BLP-1.9
Frequency range	0 MHz–1.9 MHz

表 G-10. パワーアンプの特性

Model	NF Electronic instruments 4005
Frequency range	0 MHz–1 MHz
Gain	10–100

ただし，パワーアンプはロックインアンプの参照用信号を 50 倍に増幅するために用いた．

表 G-11. 減衰器の特性

Model	Tektronix 011-0059-02
Spec	20dB (10×) 50Ω 2W

ただし，減衰器は OSC2 と OSC1 を混合する前の，OSC2 側に入れた．

F. 吸収係数や散乱係数に分布がある場合

高濃度コロイド溶液中で凝集現象が起こる際には，溶液中で微粒子の凝集と沈降によって媒質内の濃度に偏りが生じる．また，高散乱媒質である生体組織などでは、生体組織の違いにより吸収係数と散乱係数に分布がある．このような不均質媒質中では，吸収係数や散乱係数が空間的に変化する．均質媒質中を球面波として伝搬していた拡散光子密度波は，吸収係数と散乱係数の空間変化によって波形が歪む．その拡散光子密度波の歪みの情報より，不均質媒質中の光学特性の空間的変化を画像化することができる．この高散乱媒質内部の断層画像を得る拡散光トモグラフィーについて，さまざまな研究がなされている [106–110].

F-1. 吸収係数だけに分布がある場合

吸収係数や散乱係数が空間的に変化する場合の理論モデルについては報告がなされている [36,37]．まず，吸収係数が空間的に変化する場合について考える．吸収係数が空間分布を持つ時には，次のように定義することができる．

$$\mu_a(\mathbf{r}) = \mu_{a,0} + \delta\mu_a(\mathbf{r}) \tag{F-1}$$

ここで，$\mu_{a,0}$ は背景の吸収係数とする．$\delta\mu_a(\mathbf{r})$ は空間的変化による吸収係数変化量を表す．式(F–1)を式(2–14)に代入すると，吸収係数が空間分布を持つ媒質中での光拡散方程式が求まる．

$$\left(\nabla^2 + k^2 - \frac{\delta\mu_a(\mathbf{r})}{D}\right)\phi_{ab}(\mathbf{r}) = -\frac{S_0(\mathbf{r})}{D} \tag{F–2}$$

この吸収係数が空間分布を持つ媒質中での光拡散方程式を解くために，ボルン展開法を用いる．ボルン展開法では，ある位置で観測される光子フルエンスを，均質な媒質中を伝搬してきた項と媒質の吸収係数の空間的変化の影響を受けて伝搬してきた項の線形な足し合わせで次式のように記述する．

$$\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) = \phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + \phi_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) \tag{F–3}$$

ここで，ϕ_0 は均質媒質中の項，ϕ_{ab} は吸収係数の空間的変化の影響を受けた項を表す．図 F–1 に示すように，$\mathbf{r}_s$ は光源の位置，$\mathbf{r}$ はある位置を表す．

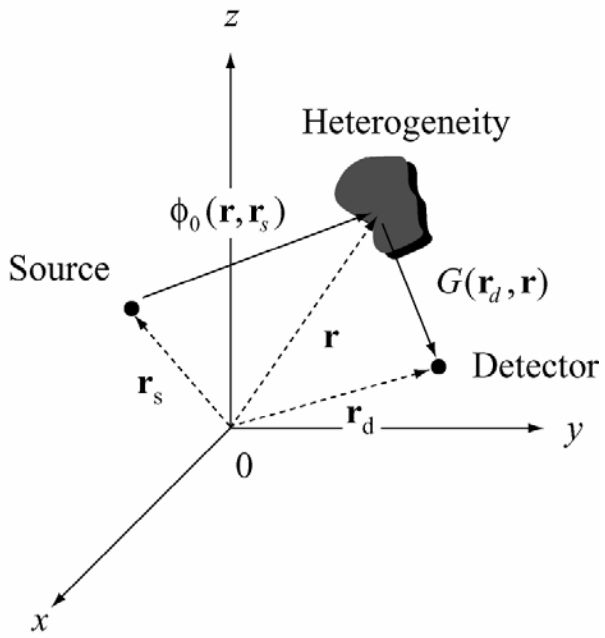


図 F–1. 係数変化がある場合の位置関係

式(F–3)を式(F–2)に代入すると，媒質中に吸収係数の空間分布がある場合の光拡散方程式は次のようになる．

$$\left(\nabla^2 + k^2 - \frac{\delta\mu_a(\mathbf{r})}{D}\right)\left(\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + \phi_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)\right) = -\frac{S_0(\mathbf{r}_s)}{D} \tag{F–4}$$

ここで，均質媒質中での光拡散方程式は次式で表される．

$$(\nabla^2 + k^2)\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) = -\frac{S_0(\mathbf{r}_s)}{D} \tag{F–5}$$

式(F–4)から式(F–5)をひくと，ϕ_{ab} についての光拡散方程式を得ることができる．

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\phi_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) = \frac{\delta\mu_a(\mathbf{r})}{D}\left(\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + \phi_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)\right) \tag{F–6}$$

適切な境界条件を考慮したグリーン関数を用いると，式(F–6)の ϕ_{ab} に対する積分方程式は次式のようになる．

$$\phi_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) = -\int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\frac{\delta\mu_a(\mathbf{r}')}{D}\left(\phi_0(\mathbf{r}',\mathbf{r}_s) + \phi_{ab}(\mathbf{r}',\mathbf{r}_s)\right)d\mathbf{r}' \tag{F–7}$$

ここで，次式に示すボルン近似を用いる．

$$\phi_{ab}(\mathbf{r}) << \phi_0(\mathbf{r}) \tag{F–8}$$

式(F–7)に，ボルン近似を適用すると吸収係数が空間分布を持つ場合の光拡散方程式に対する解を次式のように導出することができる．

$$\phi(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_s) = \phi_0(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}_s) - \int \frac{\delta\mu_a(\mathbf{r})}{D} \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) G(\mathbf{r}_d, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{F–9}$$

ただし，$\mathbf{r}_d$ は検出器の位置とする．

F-2. 散乱係数だけに分布がある場合

散乱係数が空間的に変化する場合について考える．散乱係数が空間分布を持つ場合には以下のように定義できる．

$$D(\mathbf{r}) = D_0 + \delta D(\mathbf{r}) \tag{F–10}$$

ここで，D_0 は背景の拡散係数とする．$\delta D(\mathbf{r})$ は空間的変化による拡散係数変化量を表す．ただし，拡散係数 D は等価散乱係数 μ_s' を用いて，$D = 1/(3\mu_s')$ と定義される．散乱係数が空間分布を持つ媒質中での光拡散方程式は次式で記述することができる．

$$-\nabla \cdot \left(D(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s)\right) + \mu_a \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) - j\omega / v \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) = S_0(\mathbf{r}_s) \tag{F–11}$$

式(F–11)を $-D_0$ で割り，展開すると散乱係数が空間分布を持つ媒質での光拡散方程式を得ることができる．

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) - \nabla \cdot \left(\delta D(\mathbf{r}) / D_0\right) \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) - \left(\delta D(\mathbf{r}) / D_0\right) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) = -S_0(\mathbf{r}_s) / D_0 \tag{F–12}$$

散乱係数が空間分布を持つ場合でも，ボルン展開法を用いて光子フルエンスを次式で記述できる．

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) = \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) + \phi_{sc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_s) \tag{F–13}$$

展開すると散乱係数が空間分布を持つ媒質での光拡散方程式(F–12)に式(F–13)を代入して展開すると次式を得る．

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + \left(\nabla^2 + k^2\right)\phi_{sc}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)$$
$$+\nabla\cdot\left(\delta D(\mathbf{r})/D_0\right)\cdot\nabla\left(\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)+\phi_{sc}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)\right)-\left(\delta D(\mathbf{r})/D_0\right)\nabla^2\left(\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)+\phi_{sc}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)\right)=-S_0(\mathbf{r}_s)/D_0 \tag{F-14}$$

式(F–14)から均質媒質中の光拡散方程式(F–5)をひいて，ボルン近似式（$\phi_{sc}(\mathbf{r}) << \phi_0(\mathbf{r})$）を用いると，$\phi_{sc}(\mathbf{r})$ に対する光拡散方程式を導出できる．

$$\left(\nabla^2 + k^2\right)\phi_{sc}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) = -\nabla\cdot\left(\delta D(\mathbf{r})/D_0\right)\cdot\nabla\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + \left(\delta D(\mathbf{r})/D_0\right)\nabla^2\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) \tag{F–15}$$

適切な境界条件を考慮したグリーン関数を用いて, 式(F–15)の ϕ_{sc} に対する積分方程式を得ることができる．

$$\phi_{sc}(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) = -\int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[\nabla\cdot\left(\delta D(\mathbf{r}')/D_0\right)\cdot\nabla\phi_0(\mathbf{r}',\mathbf{r}_s) - \left(\delta D(\mathbf{r}')/D_0\right)\nabla^2\phi_0(\mathbf{r}',\mathbf{r}_s)\right]d\mathbf{r}' \tag{F–16}$$

式(F–16)を整理すると，最終的に散乱係数が空間分布を持つ場合の光拡散方程式に対する解を得ることができる．

$$\phi(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_d) = \phi_0(\mathbf{r}_s,\mathbf{r}_d) + \int\frac{\delta D(\mathbf{r})}{D_0}\nabla\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)\cdot\nabla G(\mathbf{r}_d,\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{F-17}$$

F-3. 吸収係数と散乱係数ともに分布がある場合

吸収係数と散乱係数ともに空間分布を持つ場合の光拡散方程式は次のように記述できる．

$$-\nabla D(\mathbf{r})\cdot\nabla\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) - D(\mathbf{r})\nabla^2\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + \mu_a(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) - j\omega/v\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) = S_0(\mathbf{r}_s) \tag{F–18}$$

式(F–18)を整理して空間的に変化しない項を左辺に，空間的に変化する項を右辺にまとめる．

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) - \frac{\mu_{a,0}}{D_0}\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + j\frac{\omega}{vD_0}\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) =$$
$$-\frac{1}{D_0}S_0(\mathbf{r}_s) - \frac{1}{\mu'_{s,0}}\nabla\delta\mu'_s(\mathbf{r})\cdot\nabla\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + \frac{\delta\mu_a(\mathbf{r})}{D_0}\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) + 3\left(\mu_{a,0} - j\frac{\omega}{v}\right)\delta\mu'_s(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r},\mathbf{r}_s) \tag{F–19}$$

ただし，$\mu'_s(\mathbf{r}) = \mu'_{s,0} + \delta\mu'_s(\mathbf{r})$ とする．式(F–19)に示す光拡散方程式を解くと，吸収係数と散乱係数が空間的に分布を持っている場合についての光子フルエンスを記述するこ

とができる．

$$\phi(\mathbf{r}_d,\mathbf{r}_s)=\phi_0(\mathbf{r}_d,\mathbf{r}_s)-\int\frac{\delta\mu_a(\mathbf{r})}{D_0}\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)\cdot G(\mathbf{r}_d,\mathbf{r})d\mathbf{r}+\int\frac{\delta D(\mathbf{r})}{D_0}\nabla\phi_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_s)\cdot\nabla G(\mathbf{r}_d,\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{(F–20)}$$

式(F-20)の右辺の第 1 項は，均質媒質中の光拡散方程式に対する解である．また，右辺の第 2 項は吸収係数の空間分布による影響で, 第 3 項は散乱係数の空間分布による影響を示している．ただし，$\delta\mu_s'(\mathbf{r})/\mu_{s,0}'=\delta D(\mathbf{r})/D_0$ とした．

F-4. 画像再構成アルゴリズム

吸収係数や散乱係数が空間分布を持つ不均質な高散乱媒質中では，前節で述べた式(F–20)で記述することができる．ここでは，不均質な高散乱媒質中を伝搬してきた拡散光子密度波の強度と位相の測定データより, 吸収係数と散乱係数の空間分布について画像化することを考える. 画像再構成を行うためには, 逆問題を解く必要がある. しかし, 光が多重散乱される不均質な高散乱媒質の光学特性の空間分布を求めることは, 複雑なために非常に困難であった．そこで，有限要素法やモンテカルロ法などを用いて，不均質な高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数分布を求める試みがされてきた [112]．これらの手法では，吸収係数と等価散乱係数分布を仮定して計算を繰り返すために，非常に計算に時間がかかるなどの問題があった．そこで，高速に不均質な高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数の空間分布を画像化する画像再構成アルゴリズムが求められている．

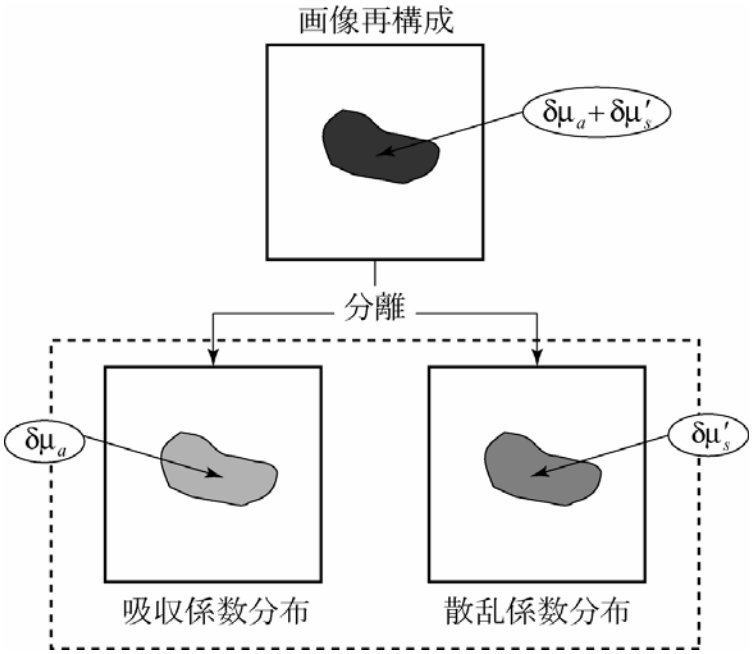


図 F–2. 画像再構成の概念図

本研究では, 吸収係数と散乱係数の空間分布を図 F–2 に示すように分離して画像化する. 前節で述べたように，不均質な高散乱媒質中を伝搬する光拡散方程式に対する解は式(F–20)で表すことができる．式(F–20)を離散化し線形方程式に変換すると次式で記述できる.

$$\begin{bmatrix} \phi(r_{d,1}, r_{s,1}) \\ \phi(r_{d,1}, r_{s,2}) \\ \vdots \\ \phi(r_{d,l-1}, r_{s,k}) \\ \phi(r_{d,l}, r_{s,k}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_0(r_{d,1}, r_{s,1}) \\ \phi_0(r_{d,1}, r_{s,2}) \\ \vdots \\ \phi_0(r_{d,l-1}, r_{s,k}) \\ \phi_0(r_{d,l}, r_{s,k}) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A_{1,1}^{ab} & \cdots & A_{1,n}^{ab} & A_{1,1}^{sc} & \cdots & A_{1,n}^{sc} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m,1}^{ab} & \cdots & A_{m,n}^{ab} & A_{m,1}^{sc} & \cdots & A_{m,n}^{sc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\mu_{a,1} \\ \vdots \\ \delta\mu_{a,n} \\ \delta D_1 \\ \vdots \\ \delta D_n \end{bmatrix} \tag{F–21}$$

ただし，$i = k + l$ とすれば,

$$A_{i,j}^{ab} = -\frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{D_0} \phi_0(r_j, r_{s,k}) G(r_{d,l}, r_j) \tag{F–22}$$

$$A_{i,j}^{sc} = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{D_0} \nabla \phi_0(r_j, r_{s,k}) \cdot \nabla G(r_{d,l}, r_j) \tag{F–23}$$

ここで，m ($= k \times l$)は観測点数，n は総ボクセル数を表している．ボクセルとは，3 次元の立方体セルのことを指す．k は光源の数，l は受光器の数を示している． Δx ， Δy ,

Δz はボクセルサイズである．また，A^{ab} は吸収による影響を表す観測行列，A^{sc} は散乱による影響を表す観測行列の要素を表す．そして次のように行列を定義する．

$$\mathbf{\Phi} = \begin{bmatrix} \phi(r_{d,1}, r_{s,1}) \\ \phi(r_{d,1}, r_{s,2}) \\ \vdots \\ \phi(r_{d,l-1}, r_{s,k}) \\ \phi(r_{d,l}, r_{s,k}) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \phi_0(r_{d,1}, r_{s,1}) \\ \phi_0(r_{d,1}, r_{s,2}) \\ \vdots \\ \phi_0(r_{d,l-1}, r_{s,k}) \\ \phi_0(r_{d,l}, r_{s,k}) \end{bmatrix} \tag{F–24}$$

$$\mathbf{A}^{ab} = \begin{bmatrix} A_{1,1}^{ab} & \cdots & A_{1,n}^{ab} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m,1}^{ab} & \cdots & A_{m,n}^{ab} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{A}^{sc} = \begin{bmatrix} A_{1,1}^{sc} & \cdots & A_{1,n}^{sc} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m,1}^{sc} & \cdots & A_{m,n}^{sc} \end{bmatrix} \tag{F–25}$$

$$\boldsymbol{\delta\mu}_a = \begin{bmatrix} \delta\mu_{a,1} \\ \vdots \\ \delta\mu_{a,n} \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\delta}\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \delta D_1 \\ \vdots \\ \delta D_n \end{bmatrix} \tag{F–26}$$

ただし，拡散係数変化 δD は等価散乱係数変化 $\delta\mu_s'$ は，$\delta\mu_s' = -3\mu_s'^2 \delta D / (v + 3\mu_s' \delta D)$ の関係にある．ここで，$\mathbf{\Phi}$，$\mathbf{A}^{ab}$，$\mathbf{A}^{sc}$ の各要素は複素数であるから，式(F–21)は実部と虚部に分離して次式のように記述することができる．

$$\begin{bmatrix} \mathrm{Re}[\mathbf{\Phi}] \\ \mathrm{Im}[\mathbf{\Phi}] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{Re}[\mathbf{A}^{ab}] & \mathrm{Re}[\mathbf{A}^{sc}] \\ \mathrm{Im}[\mathbf{A}^{ab}] & \mathrm{Im}[\mathbf{A}^{sc}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\delta\mu}_a \\ \boldsymbol{\delta}\mathbf{D} \end{bmatrix} \tag{F–27}$$

吸収係数と散乱係数について画像再構成を行うので，観測行列の逆行列を求めることにより，$\boldsymbol{\delta\mu}_a$ と $\boldsymbol{\delta}\mathbf{D}$ を求めることができる．

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{\delta\mu}_a \\ \boldsymbol{\delta}\mathbf{D} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{Re}[\mathbf{A}^{ab}] & \mathrm{Re}[\mathbf{A}^{sc}] \\ \mathrm{Im}[\mathbf{A}^{ab}] & \mathrm{Im}[\mathbf{A}^{sc}] \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \mathrm{Re}[\mathbf{\Phi}] \\ \mathrm{Im}[\mathbf{\Phi}] \end{bmatrix} \tag{F–29}$$

一般的には，観測行列は非正方行列になり，また，観測データにはノイズが加わる．そこで，ティホノフの一般逆行列 [46,111,112]を用いる．観測行列 $\mathbf{A}$ の逆行列 $\mathbf{A}^+$ はティホノフの一般逆行列を用いれば次式で定義される．

$$\mathbf{A}^+ = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \alpha \mathbf{I})^{-1} \mathbf{A}^T \tag{F–30}$$

ここで，α は正則化パラメータ，$\mathbf{I}$ は単位行列を表す．

図 F–3 に画像再構成の流れを示す．まず，不均質媒質中を伝搬してきた拡散光子密

度波の強度と位相を測定する．拡散光子密度波の相対的な位相を測定しているので位相補正を行い，絶対的な位相を推定する．この拡散光子密度波の強度と位相データを複素表示に変換する．この拡散光子密度波の測定データより，ティホノフの一般化逆行列を用いて逆問題を解き，不均質媒質内での吸収係数と散乱係数分布を求める．そして，不均質媒質内の吸収係数と散乱係数分布をもとに，光拡散方程式を用いて順問題を解き，拡散光子密度波の強度と位相を計算より求める．この計算によって求めた拡散光子密度波の強度と位相が，測定した拡散光子密度波の強度と位相と一致するように，次に示す評価関数を用いることによって最適化を行った．

$$f(m) = \frac{\mathrm{Re}[\phi_{meas}] - \mathrm{Re}[\phi_{calc}]}{\mathrm{Re}[\phi_{meas}]} - \frac{\mathrm{Im}[\phi_{meas}] - \mathrm{Im}[\phi_{calc}]}{\mathrm{Im}[\phi_{meas}]} \tag{F–31}$$

ここで，ϕ_{meas} は測定した拡散光子密度波の光子フルエンス，ϕ_{calc} は計算した拡散光子密度波の光子フルエンスを表している．また，m はモデルパラメータを表しており，ティホノフの正則化パラメータと位相補正項を意味する．

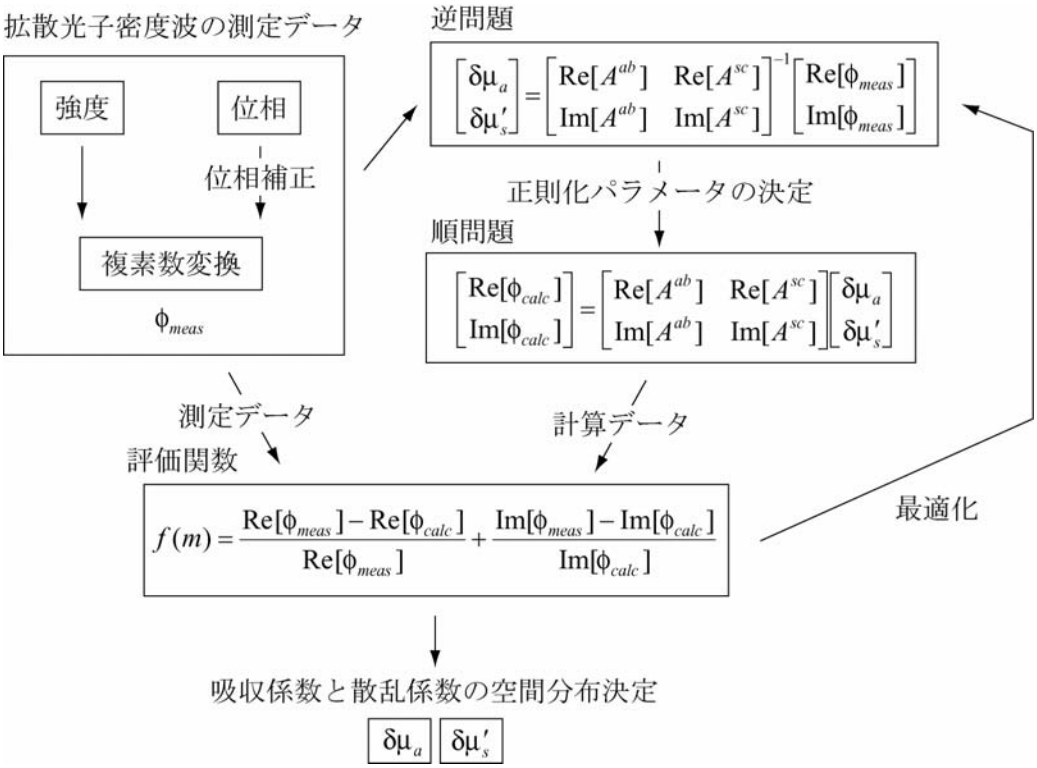


図 F–3. 画像再構成の流れ

F-5. 測定試料

測定試料には図 F–4 に示す，195 mm × 195 mm × 60 mm の白色のポリアセタール樹脂を用いた．図 F–4 に示した灰色の部分の $x - z$ 断面図を図 F–5 に示す．光源と検出位置は, 白色ポリアセタール樹脂の厚み 60 mm を挟んだ位置にそれぞれ 5 mm 間隔で配置した．光源点は 13 点とし検出点は 13 点とした．測定した拡散光子密度波の強度と位相のデータ数は，各 169 個となる．また，計算に用いるボクセル数は x 軸方向に 5 つ，z 軸方向に 6 つで，計 30 個となる．ボクセルは 1 辺が 10 mm の立方体とした．吸収係数と散乱係数変化を与える異物としては，牛乳 20 ml に対して墨汁 0.1 ml を混合した液を用いた．図 F–6 の左側の溶液が牛乳と墨汁の混合液で，右側が牛乳である．この混合液を図 F–5 に示す位置に，白色ポリアセタール樹脂に 1 辺が 10 mm の立方体の穴を開けて流し込んだ．図 F–7 と図 F–8 に，測定に用いた白色ポリアセタール樹脂の写真を載せる．

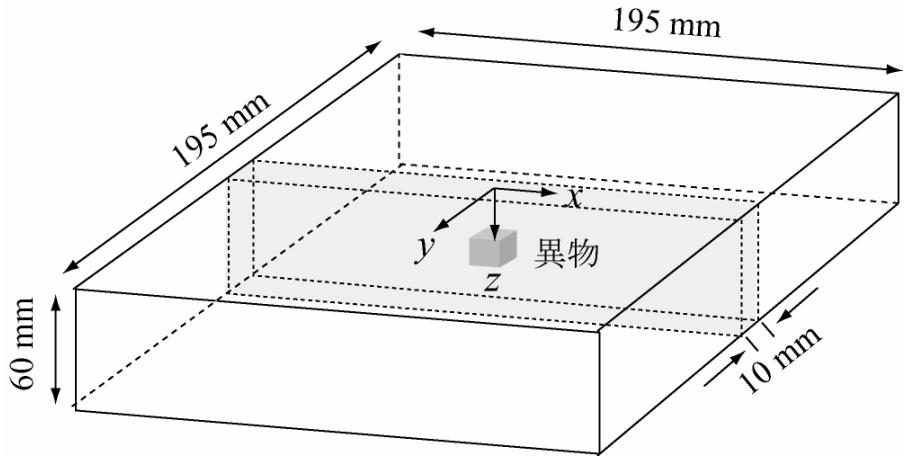


図 F–4. 測定に用いた白色ポリアセタール樹脂の形状と異物

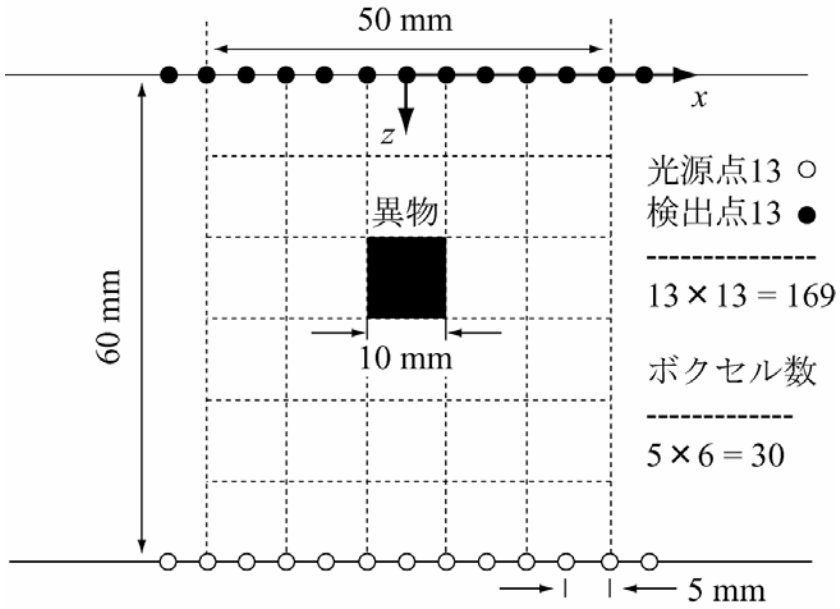


図 F–5. 白色ポリアセタール樹脂の $x-z$ 断面図

図 F–6. 異物として用いた墨汁と牛乳の混合液

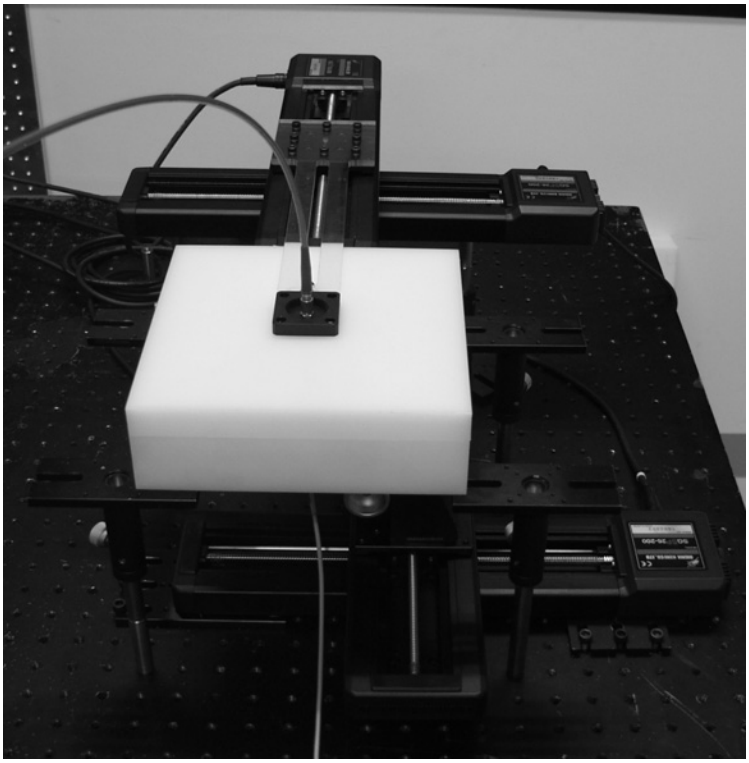


図 F–7. 測定に用いた白色ポリアセタール樹脂を上部から見た写真

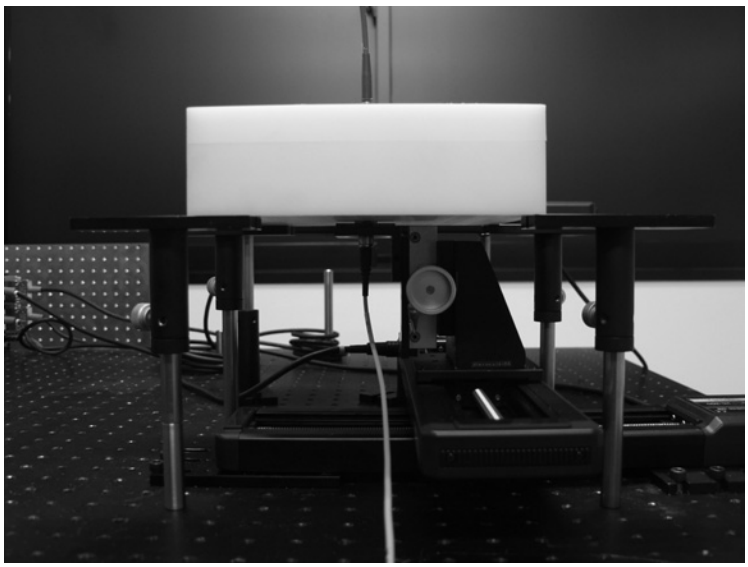


図 F–8. 測定に用いた白色ポリアセタール樹脂を側面から見た写真

F-6. 測定結果

ここでは，光源の位置を 3 箇所として，代表的な測定結果を示す．図 F–9 に示すように，光源点を A (-5, 0, 60)mm, B (0, 0, 60)mm, B (5, 0, 60)mm に配置したときの拡散光子密度波の強度と位相の測定結果について述べる．

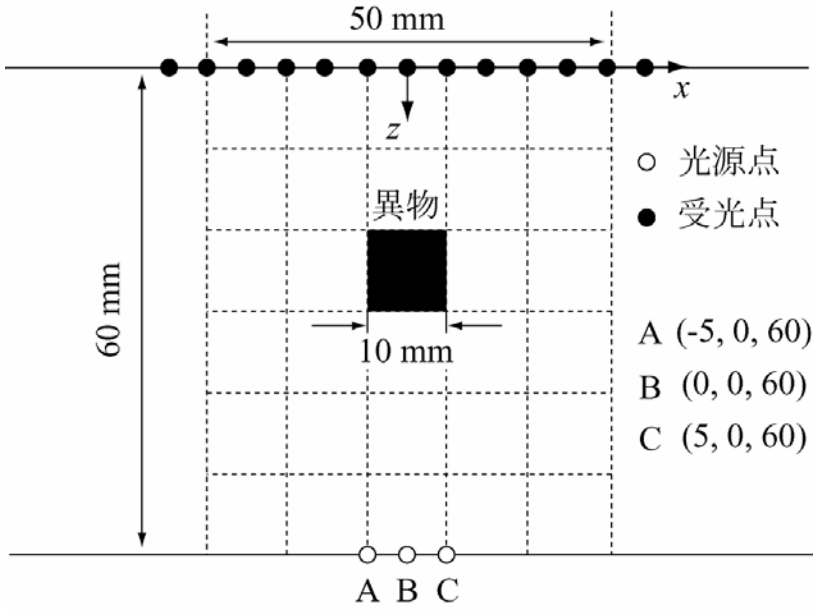


図 F–9. 白色ポリアセタール樹脂の $x-z$ 断面図と光源の位置 A, B, C

光源点が A (-5, 0, 60)mm に配置されたときの拡散光子密度波の強度と位相の測定結果を図 F–10 に示す．検出点の x 座標が 0 mm から 10 mm の付近で，異物の影響によって，拡散光子密度波の強度が減衰し，位相が遅れていることがわかる．これは，異物に墨汁と牛乳の混合液を用いているために, 吸収係数と散乱係数が周囲の媒質より大きくなっているためである．具体的には，異物の吸収係数が大きいので強度が減衰する．そして，異物の散乱係数が大きいので，媒質内で拡散光子密度波の波長が短くなり，位相が遅れるのである．光源点が B (0, 0, 60)mm に配置されたときの拡散光子密度波の強度と位相の測定結果を図 F–11 に示す．光源の正面に異物が配置されているために，検出点の x 座標が 0 mm 付近で，拡散光子密度波の強度が減衰し，位相が遅れていることがわかる．光源点が C (5, 0, 60)mm に配置されたときの拡散光子密度波の強度と位相の測定結果を図 F–12 に示す．図 F–10 の場合と反対で，検出点の x 座標が-10 mm から 0 mm の付近で，異物の影響によって，拡散光子密度波の強度が減衰し，位相が遅れているこ

とがわかる．以上の結果より，光源に対して異物を挟んだ位置で測定をすると，異物の影響によって拡散光子密度波の強度と位相が大きく変化することがわかる．

本測定では，光源の位置の x 座標は-30 mm から 30 mm まで 5 mm 間隔で移動して拡散光子密度波の強度と位相の測定を行った．式(3–22)に示す平板形状の光拡散方程式に対する解析解を用いて式(F–31)に示す評価関数を用いて最適化を行い，画像再構成を行った．最適化を行った結果，ティホノフの正則化パラメータは-10.482，位相補正項は 322.64 degree となった. 図 F–13 と図 F–14 に吸収係数の分布についての画像再構成結果を示す．異物，つまり，吸収係数変化を与えた場所に吸収係数の変化を確認することができる．さらに，混合液には墨汁が含まれているので，吸収係数が大きくなっている．図 F–15 と図 F–16 に等価散乱係数の分布についての画像再構成結果を示す.
吸収係数分布と同様に, 異物を配置した場所に等価散乱係数変化が確認できた. さらに, 混合液には牛乳が含まれているので，等価散乱係数が大きくなっている．また，異物による等価散乱係数の変化量は，牛乳の等価散乱係数 41 cm^{-1} からポリアセタール樹脂の等価散乱係数 8 cm^{-1} を引いた，33 cm^{-1} 程度となる．画像再構成結果による異物による等価散乱係数の変化量は，34.7 cm^{-1} となりほぼ予想通りの値を示した.

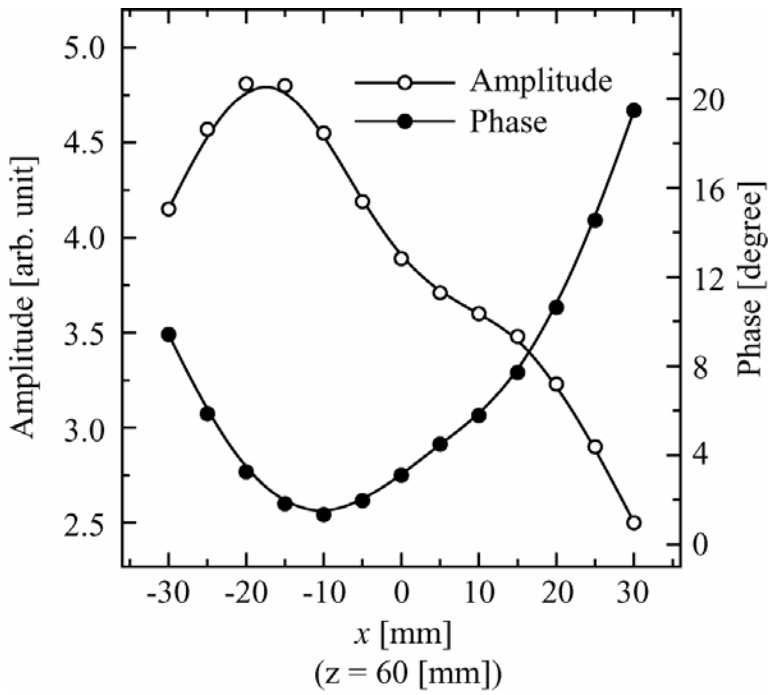


図 F–10. 光源を(-5, 0, 60)mm に配置したときの検出点での拡散光子密度波の測定結果

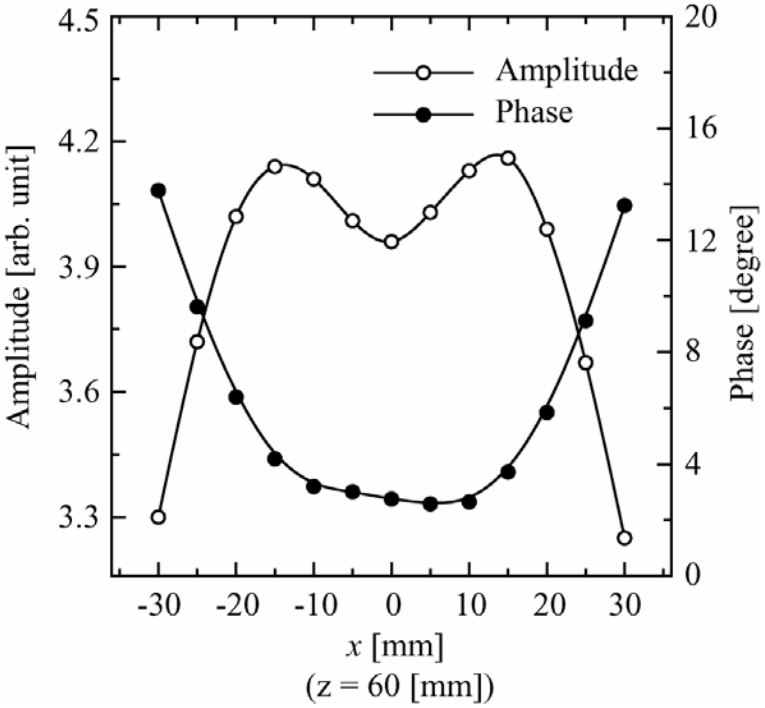


図 F–11. 光源を(0, 0, 60)mm に配置したときの検出点での拡散光子密度波の測定結果

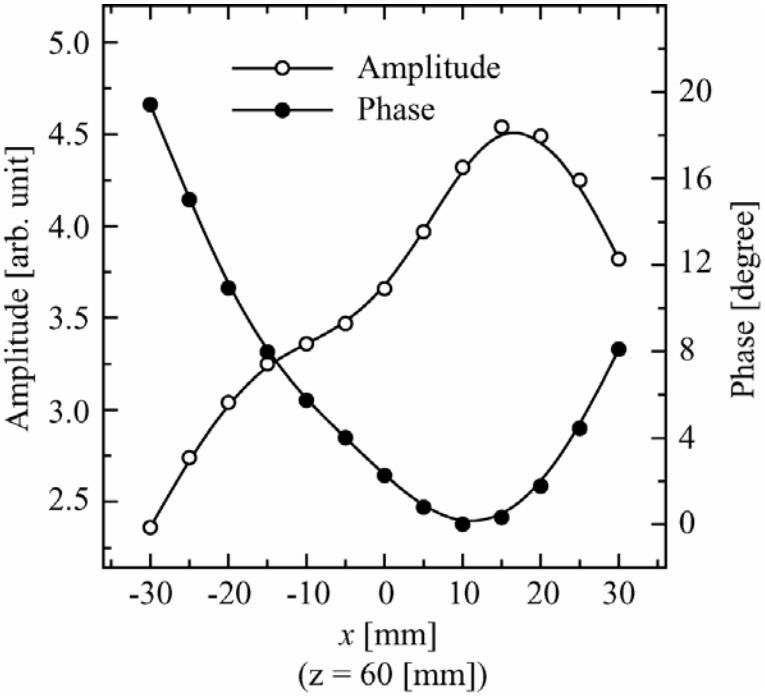


図 F–12. 光源を(5, 0, 60)mm に配置したときの検出点での拡散光子密度波の測定結果

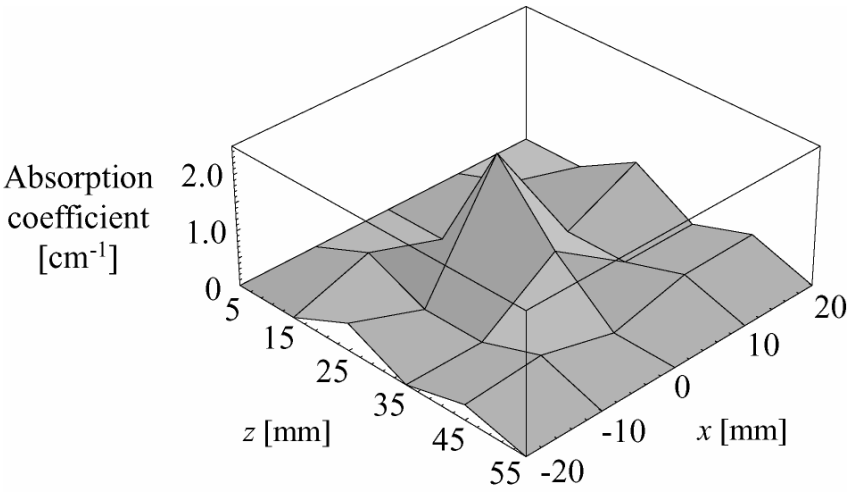


図 F–13. 吸収係数分布についての画像再構成結果

(3 次元イメージ)

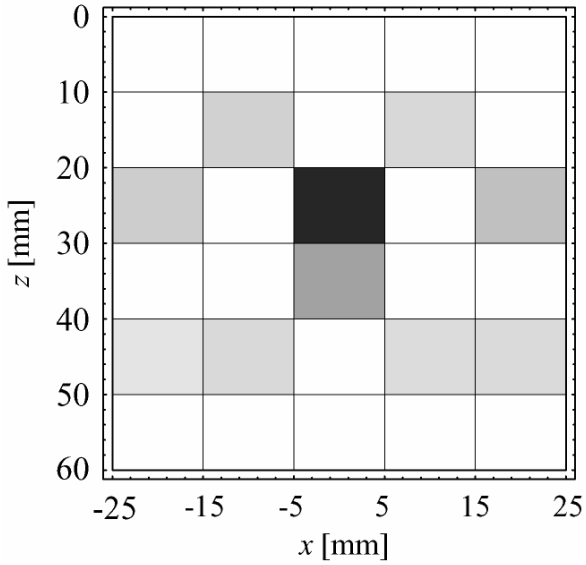


図 F–14. 吸収係数分布についての画像再構成結果

(2 次元イメージ)

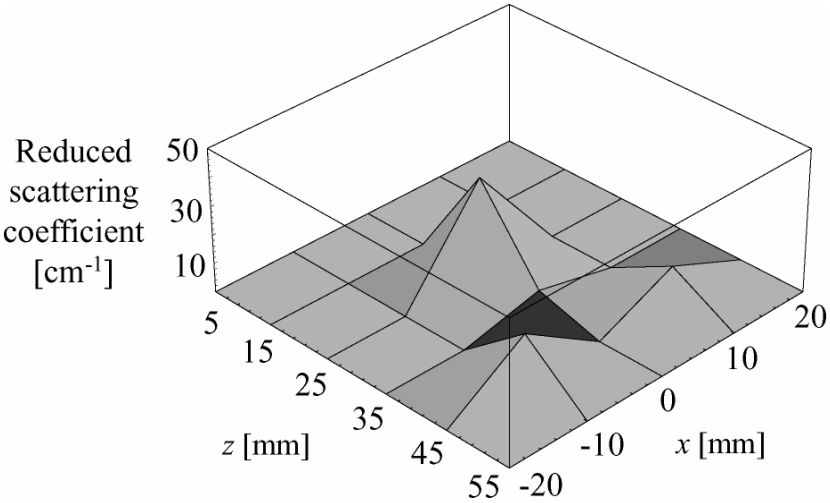


図 F–15. 等価散乱係数分布についての画像再構成結果

(3 次元イメージ)

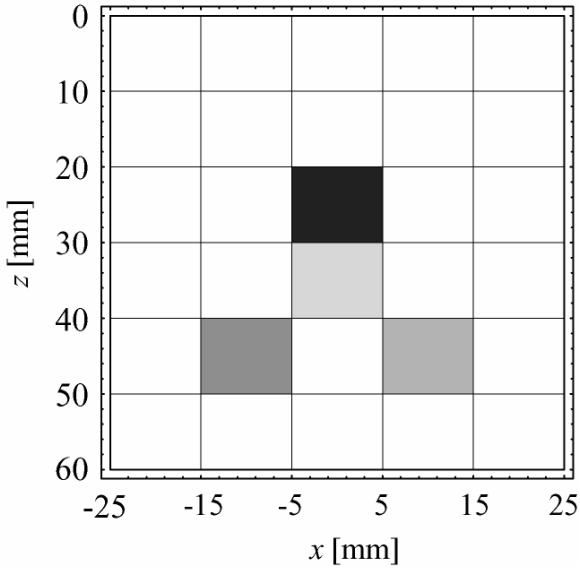


図 F–16. 等価散乱係数分布についての画像再構成結果

(2 次元イメージ)

F-7. まとめ

吸収係数や等価散乱係数が分布を持つ散乱媒質内部の断層画像再構成を行った．不均質媒質内の吸収係数と等価散乱係数分布の断層画像再構成を行うには，逆問題を解く必要がある．逆問題は非常にノイズの影響を受けやすいために，ティホノフの正則化を導入した．さらに，不均質媒質の形状を考慮し光拡散方程式に対する解を導出して，モデルを作った．断層画像再構成を行った結果，吸収係数と等価散乱係数分布を求めることができた．

これまで，有限要素法やモンテカルロ法を用いて，高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数分布を求める試みがされてきた．これらの手法では，吸収係数と等価散乱係数分布を仮定して計算を繰り返すために，非常に計算に時間がかかるなどの問題があった．これに対して，解析解を利用した逆問題アルゴリズムを用いれば，高速に計算できる．しかし，高散乱媒質を測定して，吸収係数分布と等価散乱係数分布を分離して再構成した例は報告されていない．本研究では，周波数領域測定において逆問題アルゴリズムを用いて，吸収係数と等価散乱係数を分離して画像化することに成功した．

参考文献

[1] D. G. Dalgleish, P. A. Spagnuolo, H. D. Goff, “A possible structure of the casein micelle based on high-resolution field –emission scanning electron microscopy,” Int. Dairy J. **14**, 1025–1031 (2004).

[2] S. Sriaorkul, L. Ozimek, B. Ooraikul, D. Haziyev, and F. Wolfe, “Effect of ultrafiltration of skim milk on casein micelle size distribution in retentate,” J. Dairy Sci. **74**, 50–57 (1991).

[3] R. Gebhardt, W. Doster, J. Friedrich, and U. Kulozik, “Size distribution of pressure-decomposed casein micelles studied by dynamic light scattering and AFM,” Eur. Biophys. J. **35**, 503–509 (2006).

[4] P. W. Hansen, A. S. van Brakel, J. Garman, and L. Norgaard, “Detection of specific sugars in dairy process samples using multivariate curve resolution,” J. Dairy Sci. **82**, 1351–1360 (1999).

[5] A. K. Hewavitharana and B. van Bakel, “Fourier transform infrared spectrometric method for rapid determination of casein in raw milk,” Analyst **122**, 701–704 (1997).

[6] R. Tsenkova, S. Atanassova, K. Itoh, Y. Ozaki, and K. Toyoda, “Near infrared spectroscopy for biomonitoring: Cow milk composition measurement in a spectral region from 1,100 to 2,400 nanometers,” J. Anim. Sci. **78**, 515–522 (2000).

[7] S. Sivakesava and J. Irudayaraj, “Rapid determination of tetracycline in milk by FT-MIR and FT-NIR spectroscopy,” J. Dairy Sci, **85**, 487–493 (2002).

[8] D. M. Haaland and E. V. Thomas, “Partial least-squares method for spectral analysis. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information,” Anal. Chem. **60**, 1193–1202 (1988).

[9] P. J. Wyatt, D. T. Phillips, and E. H. Allen, “Laser light scattering bioassay for veterinary drug residues in food producing animals. 1. Dose-response results for milk, serum, urine, and bile,” J. Agric. Food Chem. **24**, 984–988 (1978).

[10] S. Meyer, S. Berrut, T. I. J. Goodenough, V. S. Raendram, V. J. Pinfield, and M. J. W. Povey, “A comparative study of ultrasound and laser diffraction techniques for particles size determination in dairy beverages,” Meas. Sci. Technol. **17**, 289–297 (2006).

[11] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Dover, 2000).

[12] R. Gebhardt, W. DOster, J. Friedrich, and U. Kulozik, "Size distribution of pressure-decomposed casein micelles studied by dynamic light scattering and AFM," Eur. Biophys. J. **35**, 503–509 (2006).

[13] D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, and E. Herbolzheimer, "Diffusing-wave spectroscopy," Phys. Rev. Lett. **60**, 1135–1137 (1988).

[14] G. Nishimura, K. Katayama, M. Kinjo, and M. Tamura, "Diffusing-wave absorption spectroscopy in homogeneous turbid media," Opt. Commun. **128**, 99–107 (1996).

[15] D. A. Boas and A. G. Yodh, "Spatially varying dynamical properties of turbid media probed with diffusing temporal light correlation," J. Opt. Soc. Am. A **14**, 192–215 (1997).

[16] K. G. de Kruif, M. A. M. Hoffmann, M. E. van Marle, P. J. J. J. M. van Mil, S. P. F. M. Roefs, M. Verheul, and N. Zoom, "Gelation of proteins from milk," Faraday Discuss. **101**, 185–200 (1995).

[17] C. G. de Kruif and C. Holt, "Casein micelle structure, functions and interactions," in *Advanced Dairy Chemistry: volume 1: Proteins*, P. E. Fox and P. L. H. McSweeney, eds. (Kluwer, 2003), pp. 233–276.

[18] J. A. Lucey, "Formation and physical properties of milk protein gels," J. Dairy Sci. **85**, 281–294 (2002).

[19] C. G. de Kruif and E. B. Zhulina, "κ-casein as a polyelectrolyte brush on the surface of casein micelles," Colloids Surf. A **117**, 151–159 (1996).

[20] A. J. vasbinder, F. van de Velde, and C. G. de Kruif, "Gelation of casein-whey protein mixtures," J. Dairy Sci. **87**, 1167–1176 (2004).

[21] D. Lehner, P. Worning, G. Fritz. L. Ogendal, R. Bauer, and O. Glatter, "Characterization of enzymatically induced aggregation of casein micelles in natural concentration by *in situ* static light scattering and ultra low shear viscosimetry," J. Colloid Int. Sci. **213**, 445–456 (1999).

[22] W. L. Yu, F. Bouyer, andM. Brokovec, "Polystyrene sulfate latex particles in the presence of poly(vinylamine): Absolute aggregation rate constants and charging behavior," J. Colloid Int. Sci. **241**, 392–399 (2001).

[23] D. Sohn, P. S. Russo, A. Davila, D. S. Poche, and M. L. McLaughlin, "Light scattering study of magnetic latex particles and their interaction with polyelectrolytes," J. Colloid Int. Sci. **177**, 31–44 (1996).

[24] H. Holthoff, M. Borkovec, and P. Schurtenberger, "Determination of light-scattering form factors of latex particle dimers with simultaneous static and dynamic light scattering in an aggregating suspension," Phys. Rev. E, **56**, 6945–6953 (1997).

[25] R. A. Lauten, A. Kjoniksen, and B. Nystrom, "Colloid polymer interactions and aggregation in aqueous mixtures of polystyrene latex, sodium dodecyl sulfate and a hydrophobically modified polymer: A Dynamic light scattering study," Langmuir **17**, 924–930 (2001).

[26] M. Alexander and D. G. Dalgleish, "Dynamic light scattering techniques and their applications in food science," Food Biophys. **1**, 2–13 (2006).

[27] M. Alexander and D. G. Dalgleish, "Application of transmission diffusing wave spectroscopy to the study of gelation of milk by acidification and rennet," Colloids Surf. B **38**, 83–90 (2004).

[28] A. J. Vasbinder, P. J. J. M. van Mil, A. Bot, K. G. de Kruif, "Acid-induced gelation of heat-treated milk studied by diffusing wave spectroscopy," Colloids Surf. B **21**, 245–250 (2001).

[29] Y. Hemar. H. Singh, and D. S. Horne, "Determination of early stages of rennet-induced aggregation of casein micelles by diffusing wave spectroscopy and rheological measurements," Current Appl. Phys. **4** 362–365 (2004).

[30] X. Wang, B. W. Pogue, S. Jiang, X. Song, K. D. Paulsen, C. Kogel, S. P. Poplack, and W. A. Wells, "Approximation of Mie scattering parameters in near-infrared tomography of normal breast tissue *in vivo*," J. Biomed. Opt. **10**, 051704 (2005).

[31] X. Wang, B. W. Pogue, S. Jiang, H. Dehghani, X. Song, S. Srinivasan, B. A. Broolsby, K. D. Paulsen, C. Kogel, S. P. Poplack, and W. A. Wells, "Image reconstruction of effective Mie scattering parameters of breast tissue *in vivo* with near-infrared tomography," J. Biomed. Opt. **11**, 041106 (2006).

[32] D. A. Boas, "Diffuse photon probes of structural and dynamical properties of turbid media: Theory and biomedical applications," Ph.D. dissertation (University of Pennsylvania, 1996)

[33] J. B. Fishkin and E. Gratton, "Propagation of photon-density waves in strongly scattering media containing an absorbing semi-infinite plane bounded by a straight edge," J. Opt. Soc. Am. A **10**, 127–140 (1993).

[34] H. Wabnitz and H. Rinneberg, “Imaging in turbid media by photon density waves: spatial resolution and scaling relations,” Appl. Opt. **36**, 64–74 (1997).

[35] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (Academic Press, 1972).

[36] D. A. Boas, “Diffuse photon probes of structural and dynamical properties of turbid media: Theory and biomedical applications,” Ph.D. dissertation (University of Pennsylvania, 1996).

[37] M. A. O’Leary, “Imaging with diffuse photon density waves,” Ph.D. dissertation (University of Pennsylvania, 1996).

[38] B. J. Tromberg, L. O. Svaasand, T. Tsay, and R. C. Haskell, “Properties of photon density waves in multiple-scattering media,” Appl. Opt. **32**, 607–616 (1993).

[39] J. B. Fishkin and E. Gratton, “Propagation of photon density waves in strongly scattering media containing an absorbing semi-infinite plane bounded by a straight edge,” J. Opt. Soc. Am. A **10**, 127–140 (1993).

[40] M. A. O’Leary, D. A. Boas, B. Chance, and A. G. Yodh, “Refraction of diffuse photon density waves,” Phys. Rev. Lett. **69**, 2658–2661 (1992).

[41] B. W. Pogue and M. S. Patterson, “Frequency-domain optical absorption spectroscopy of finite tissue volumes using diffusion theory,” Phys. Med. Biol. **39**, 1157–1180 (1994).

[42] V. Tuchin, *Tissue Optics: Light Scattering Handbook*, 3rd. ed. (Wiley, 1989)

[43] G. Mitic, J. Kolzer, J. Otto, E. Piles, G. Solkner, and W. Zinth, “Time-gated transilumination of biological tissues and tissuelike phantoms,” Appl. Opt. **33**, 6699–6710 (1994).

[44] S. R. Arridge, M. Cope, and D. T. Delpy, “The theoretical basis for the determination of optical pathlengths in tissue; temporal and frequency analysis,” Phys. Med. Biol. **37**, 1531–1560 (1992).

[45] A. Kienle and M. S. Patterson, “Determination of the optical properties of turbid media from a single Monte Carlo simulation,” Phys. Med. Biol. **41**, 2221–2227 (1996).

[46] S. R. Arridge and M. Schweiger, “Photon-measurement density functions. Part 2: Finite element method calculations,” Appl. Opt. **34**, 8026–8037 (1995).

[47] E. Okada, M. Firbank, M. Schweiger, S. R. Arridge, M. Cope, and D. T. Delpy, “Theoretical and experimental investigation of near-infrared light propagation in a model of the adult head,” **36**, 21–31 (1997).

[48] R. C. Haskell, L. O. Savassand, T. Tsay, T. Feng, M. S. McAdams, B. J. Tromberg, “Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer" J. Opt. Soc. Am. A **11**, 2727–2741 (1994).

[49] R. Aronson, “Boundary conditions for diffusion of light,” J. Opt. Soc. Am. A **12**, 2532–2539 (1995).

[50] B. W. Pogue and M. S. Patterson, “Frequency-domain optical absorption spectroscopy of finite tissue volumes using diffusion theory,” Phys. Med. Biol. **39**, 1157–1180 (1994).

[51] A. Kienle and M. S. Patterson, “Improved solutions of the steady-state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium,” J. Opt. Soc. Am. A **14**, 246–254 (1997).

[52] T. J. Farrell, M. S. Patterson, and B. Wilson, “A diffusion theory model of spatially resolved, steady-state diffuse reflectance for the noninvasive determination of tissue optical properties *in vivo*”, Med. Phys. **19**, 879–888 (1992).

[53] M. S. Patterson, B. Chance, and B. C. Wilson, “Time resolved reflectance and transmittance for the noninvasive measurement of tissue optical properties,” Appl. Opt. 28, 2331–2336 (1989).

[54] S. R. Arridge, “Photon-measurement density functions. Part I: Analytical forms,” Appl. Opt. **34**, 7395–7409 (1995).

[55] D. Contini, F. Martelli, and G. Zaccanti, “Photon migration through a turbid slab described by a model based on diffusion approximation. I. Theory,” Appl. Opt. **36**, 4587–4599 (1997).

[56] D. Contini, F. Martelli, and G. Zaccanti, “Photon migration through a turbid slab described by a model based on diffusion approximation. II. Comparison with Monte Carlo results,” Appl. Opt. **36**, 4600–4612 (1997).

[57] F. Martelli, A. Sassaroli, Y. Yamada, G, Zaccanti, “Analytical approximate solutions of the time-domain diffusion euation in layered slabs,” J. Opt. Soc. Am. A. **19**, 71–80 (2002).

[58] F. Martelli, A. Sassaroli, S. D. Bianco, Y. Yamada, and G. Zaccati, "Solution of the time-dependent diffusion equation for layered diffusive media by eigenfunction method," Phys. Rev. E **67**, 056623–1–14 (2003).

[59] A. Kienle, "Light diffusion through a turbid parallelepiped" J. Opt. Soc. Am. A **22**, 1883–1888 (2005).

[60] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch, *Polymer Handbook* (John Wiley & Sons Inc, 1989).

[61] B. Chance, M. Cope, E. Gratton, N. Ramanujam, and B. Tromberg, "Phase measurement of light absorption and scatter in human tissue," Rev. Sci. Instrum. **69**, 3457–3481 (1998).

[62] I. Nissila, T. Noponen, K. Kotilahti, T. Katila, L. Lipiainen, T. Tarvainen, M. Schweiger, and S. Arridge, "Instrumentation and calibration methods for the multichannel measurement of phase and amplitude in optical tomography," Rev. Sci. Instrum. **76**, 044302–1–9 (2005).

[63] I. Nissila, K. Kotilahti, K. Fallstrom, and T. Katila, "Instrumentation for the accurate measurement of phase and amplitude in optical tomography," Rev. Sci. Instrum. **73**, 3306–3312 (2002).

[64] Z. Sun, Y. Huang, and E. M. Sevick-Muraca, "Precise analysis of frequency domain photon migration measurement for characterization of concentrated colloidal suspensions," Rev. Sci. Instrum. **73**, 383–393 (2002).

[65] T. H. Pham, O. Coquoz, J. B. Fishkin, E. Anderson, and B. J. Tromberg, "Broad bandwidth frequency domain instrument for quantitative tissue optical spectroscopy," Rev. Sci. Instrum. **71**, 2500–2513 (2000).

[66] R. B. D'Agostino, "Tests for the normal distribution," in Goodness-of-fit Techniques, R. B. D'Agostino and M. A. Stephens, eds. (Marcel Dekker, 1986), pp.367–419.

[67] P. Gerstoft, "Inversion of seismoacoustic data using genetic algorithms and aposteriori probability distributions," J. Acoust. Sco. Am. 95, 770–782 (1994).

[68] S. E. Dosso, "Quantifying uncertainty in geoacoustic inversion inversion. I. A fast Gibbs sampler approach," J. Acoust. Soc. Am. **111** (1). 129–142 (2002).

[69] S. E. Dosso and P. L. Nielsen, "Quantifying in geoacoustic inversion. II. Application to broadband, shallow-water data," J. Acoust. Soc. Am. **111** (1). 143–159 (2002).

[70] A. D. Klose, V. Ntziachristos, A. H. Hielscher, “The inverse source problem based on the radiative transfer equation in optical molecular imaging,” J. Comput. Phys. **202**, 323–345 (2005).

[71] H. Xu and M. S. Patterson, “Determination of the optical properties of tissue-simulating phantoms from interstitial frequency domain measurements of relative fluence and phase difference,” Opt. Express **14**, 6485–6501 (2006).

[72] I. Sase, A. Takatsuki, J. Seki, T. Yanagida, “Noncontact backscatter-mode near-infrared time resolved imaging system: preliminary study for functional brain mapping,” J. Biomed. Opt. **11**, 05006–1–7 (2006).

[73] A. Takatsuki, H. Eda, T. Yanagida, and A. Seiyama, “Absorber’s effect projected directly above improves spatial resolution in near infrared backscattered imaging,” Jpn. J. Physiol. **54**, 79–86 (2004).

[74] H. Zhao, F. Gao, Y. Tanikawa, Y. Onodera, M. Ohmi, M. Haruna, and Y. Yamada, “Imaging of in vivo chicken leg using time-resolved near-infrared optical tomography,” Phys. Med. Biol. **47**, 1979–1993 (2002).

[75] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Dover, 1981).

[76] P. Sheng, *Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media* (World Scientific, 1990).

[77] X. Wang, B. W. Pogue, S. Jiang, X. Song, K. D. Paulsen, C. Kogel, S. P. Poplack, and W. A. Wells, “Approximation of Mie scattering parameters in near-infrared tomography of normal breast tissue *in vivo*,” J. Biomed. Opt. **10**, 051704 (2005).

[78] X. Wang, B. W. Pogue, S. Jiang, H. Dehghani, X. Song, S. Srinivasan, B. A. Broolsby, K. D. Paulsen, C. Kogel, S. P. Poplack, and W. A. Wells, “Image reconstruction of effective Mie scattering parameters of breast tissue *in vivo* with near-infrared tomography,” J. Biomed. Opt. **11**, 041106 (2006).

[79] H. J. van Staveren, C. J. M. Moes, J. van Marle, S. A. Prahl, and M. J. C. van Gemert, “Light scattering in Intralipid-10% in the wavelength range of 400–1100 nm,” Appl. Opt. **30**, 4507–4514 (1991).

[80] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (Academic Press, 1972).

[81] X. Ma. J. Q. Lu, R. S. Brock, K. M. Jacobs, P. Yang, and X. HU, "Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm," Phys. Med. Biol. **48**, 4165–4172 (2003).

[82] G. M. Hale and M. R. Querry, "Optical constants of water in the 200-nm to 200-μm wavelength region," Appl. Opt. **12**. 555-563 (1973).

[83] I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica," J. Opt. Soc. Am. **55**, 1205–1209 (1965).

[84] IAPWS 5C, *Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure* (International Association for the Properties of Water and Steam, 1997).

[85] R. M. Pope and E. S. Fry, "Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements," Appl. Opt. **36**, 8710–8723 (1997).

[86] H. Buiteveld, J. H. M. Hakvoort, and M. Doze, "The optical properties of pure water," Proc. SPIE, **2258**, 174–183 (1994).

[87] ISO Reference, *Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods – Part I: General Principles*, 13320–1 (1999).

[88] Y. Wada, S. Totoki, M. Watanabe, N. Moriya, Y. Tsunazawa, and H. Shimaoka, "Nanoparticle size analysis with relation of induced grating by dielectrophoresis," Opt. Express, **14**, 5755–5764 (2006).

[89] I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica," J. Opt. Soc. Am. **55**, 1205–1209 (1965).

[90] H A. Pohl, *Dielectrophoresis*, (Cambridge University Press, 1978).

[91] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layer," J. Am. Chem. Soc, **60**, 309–319 (1938).

[92] H. R. Philipp, "Silicon Dioxide (SiO_2) Type (Crystalline)," in Handbook of Optical Constants of Solids, E. D. Palik, ed. (Academic Press, 1985), pp. 719–729.

[93] H. Wabnitz and H. Rinneberg, "Imaging in turbid media by photon density waves: spatial resolution and scaling relations," Appl. Opt. **36**, 64–74 (1997).

[94] G. Mitic, J. Kolzer, J. Otto, E. Piles, G. Solkner, and W. Zinth, "Time-gated transilumination of biological tissues and tissuelike phantoms," Appl. Opt. **33**, 6699–6710 (1994).

[95] M .C. A. Griffin and W. G. Griffin, "A simple turbidimetric method for determination of the refractive index of large colloidal particles applied to casein micelles," J. Colloid Interface Sci. **104**, 409–415 (1984).

[96] S. Meyer, S. Berrut, T. I. J. Goodenough, V. S. Raendram, V. J. Pinfield, and M. J. W. Povey, "A comparative study of ultrasound and laser diffraction techniques for particles size determination in dairy beverages," Meas. Sci. Technol. **17**, 289–297 (2006).

[97] A. J. Jaaskelainen, K. E. Peiponen, and J. A. Raty, "On reflectometric measurement of a refractive index of milk," J. Dairy Sci. **84**, 38–43 (2001).

[98] R. L. P. van, H. J. C. M. Sterenborg, A. Pifferi, A. Torricelli, and R. Cubeddu, "Determination of VIS-NIR absorption coefficients of mammalian fat, with time- and spatially resolved diffuse reflectance and transmission spectroscopy," Proc. OSA Annu. Biomed. Top. Meet. SF5, (2004).

[99] Meiji Dairies Corporation, personal communication, (2004).

[100] C. Lopez, "Focus on the supramolecular structure of milk fat in dairy products," Repord. Nutr. Dev. **45**, 497–511 (2005).

[101] T. Ito, *Nyseihin Seizogaku* (Dairy Products Manufacturing Method), (Korin Publishing, 2004)[in Japanese].

[102] A. J. vasbinder, F. van de Velde, and C. G. de Kruif, "Gelation of casein-whey protein mixtures," J. Dairy Sci. **87**, 1167–1176 (2004).

[103] M. Alexander and D. G. Dalgleish, "Application of transmission diffusing wave spectroscopy to the study of gelation of milk by acidification and rennet," Colloids Surf. B **38**, 83–90 (2004).

[104] C. G. de Kruif and E. B. Zhulina, "κ-casein as a polyelectrolyte brush on the surface of casein micelles," Colloids Surf. A **117**, 151–159 (1996).

[105] C. Holt and D. G. Dalgleish, "Electrophoretic and hydrodynamic properties of bovine casein micelles interpreted in terms of particles with and outer hairy layer," J. Colloid Int. Sci. **114**, 513–524 (1986).

[106] A. P. Gibson, J. C. Hebden, and S. R. Arridge, “Recent advances in diffuse optical imaging,” Phys. Med. Biol. **50**, R1–R43 (2005).

[107] S. R. Arridge, “Optical tomography in medical imaging,” Inverse problems **15**, R41–R93 (1999).

[108] B. Chance, M. Cope, E. Gratton, N. Ramanujam, and B. Tromberg, “Phase measurement of light absorption and scatter in human tissue,” Rev. Sci. Instrum. **69**, 3457–3481 (1998).

[109] T. O. McBride, B. W. Pogue, S. Jiang. U. L. Osterberg, and K. D. Paulsen, “A parallel-detection frequency-domain near-infrared tomography system for hemoglobin imaging of the breast in vivo,” Rev. Sci. Instrum. **72**, 1817–1824 (2001).

[110] H. Eda. I. Oda, Y. Ito, Y. Wada, Y. Tsunazawa, M. Takada, Y. Tsuchiya, Y. Yamashita, M. Oda, A. Sassaroli, Y. Yamada, and M. Tamura, “Multichannel time-resolved optical tomographic imaging system,” Rev. Sci. Instrument. **70**, 3595–3602 (1999).

[111] J. P. Culver, V. Ntziachristos, M. J. Holboke, and A. G.. Yodh, “Optimization of optode arrangements for diffuse optical tomography: A singular-value analysis,” Opt. Lett. **26**, 701–703 (2001).

[112] H. Xu, H. Dehghani, B. W. Pogue, R. Springett, K. D. Paulsen, and J. F. Dunn, “Near-infrared imaging in the small animal brain: optimization of fiber positions,” J. Biomed. Opt. **8**, 102–110 (2003).

[113] I. Nissila, J. C. Hebden, D. Jennions, J. Heino, M. Schweiger, K. Kotilahti, T. Noponen, A. Gibson, S. Jarvenpaa, L. Lipiainen, T. Katila, “Comparision between a time-domain and a frequency-domain system for optical tomography,” J. Biomed. Opt. **11**, 064015 (2006).

業績目録

発表論文

[1] J. Taniguchi, H. Murata, and Y. Okamura, "Light diffusion model for determination of optical properties of rectangular parallelepiped highly scattering media," Appl. Opt. **14**, 2649–2655 (2007).

[2] J. Taniguchi, H. Murata, and Y. Okamura, "Determination of particle size and number density of opaque colloidal mixtures using diffuse photon density waves and two-wavelength light sources," Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 2953–2961 (2007).

[3] J. Taniguchi, H. Murata, and Y. Okamura, "Application of diffuse photon density wave to the study of gelation of milk by acidification," Appl. Opt. (Submitted).

国際会議

[1] J. Taniguchi, H. Murata, and Y. Okamura, "Constitutional analysis of turbid media by diffuse photon density wave," *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2006)*, JThC87, 21–25 May 2006, Long Beach, California, USA.

[2] J. Taniguchi, H. Murata, and Y. Okamura, "Determination of optical properties of rectangular parallelepiped highly scattering media," *Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2006-TOKYO)*, 3P2-2, 2–5 August 2006, Tokyo, Japan.

[3] J. Taniguchi, F. Iwata, M. Hattori, H. Murata, and Y. Okamura, "Characteristics of diffuse photon density waves in column-shaped media," *Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2006-TOKYO)*, 4P7-2, 2–5 August 2006, Tokyo, Japan.

研究会

[1] 谷口純, 岡村康行, “周波数領域における拡散光トモグラフィー – 再構成アルゴリズムと基礎実験 –,” 輻射科学研究会, RS04-07, 2004 年 7 月 3 日, 大阪電気通信大学.

[2] 服部美代, 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “干渉拡散光子密度波による異物の位置推定,” 光エレクトロニクス研究会 *(OPE 2006)*, 27, 2007 年 1 月 29 日–1 月 30 日, 大阪大学コンベンションセンター

学会

[1] 谷口純, 岡村康行, “周波数領域拡散光トモグラフィーにおける吸収・散乱係数同時再構成の高速化,” 日本光学会年次学術講演会 *(Optics Japan 2004)*, 5aD5, 2004 年 11 月 4 日–5 日, 大阪大学.

[2] 谷口純, 服部美代, 村田博司, 岡村康行, “拡散光子密度波を用いた牛乳の吸収・散乱特性測定,” 第 52 回応用物理学関係連合講演会, 29p-ZF-12, 2005 年 3 月 29 日–4 月 1 日, 埼玉大学.

[3] 服部美代, 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “拡散光子密度波による腫瘍擬似試料の位置推定,” 第 66 回応用物理学会学術講演会, 10p-ZE-10, 2005 年 9 月 7 日–11 日, 徳島大学.

[4] 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “拡散光子密度波による生体擬似試料内部の異物検出,”日本光学会年次学術講演会 *(Optics Japan 2005)*, 23pE04, 2005 年 11 月 23 日–25 日, 学術総合センター.

[5] 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “直方体高散乱媒質中の光拡散伝搬特性,” 第 53 回応用物理学関係連合講演会, 25a-ZD-4, 2006 年 3 月 22 日–26 日, 武蔵工業大学.

[6] 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “拡散光子密度波による不透明コロイド溶液に含まれる粒子数・粒子径計測,” 第 67 回応用物理学会学術講演会, 30p-T-2, 2006 年 8 月 29 日–9 月 1 日, 立命館大学.

[7] 服部美代, 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “2 光源干渉波による拡散光子密度波の分解能向上に関する研究,” 日本光学会年次学術講演会・日本分光学会秋季講演会 *(Optics & Photonics Japan 2006)*, 9pP77, 2006 年 11 月 8 日–10 日, 学術総合センター.

[8] 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “拡散光による高濃度コロイド溶液に含まれるナノ粒子の粒径と数密度計測,” 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 27a-ZX-3, 2007 年 3 月 27 日–30 日, 青山学院大学.

[9] 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “拡散光による高濃度コロイド溶液に含まれるナノ粒子の粒径と数密度の計測とその応用「講演奨励賞受賞記念講演」,” 第 68 回応用物理学術記念講演会, 7a-X-1, 2007 年 9 月 4 日–8 日, 北海道工業大学.

[10] 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “拡散光による高濃度タンパク質凝集体の状態評価,” 日本光学会年次学術講演会 (Optics & Photonics Japan 2007), 2007 年 11 月 26 日–28 日, 大阪大学.

[11] 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “周波数領域拡散光トモグラフィシステム,” 日本光学会年次学術講演会 (Optics & Photonics Japan 2007), 2007 年 11 月 26 日–28 日, 大阪大学.

シンポジウム等

[1] 谷口純, 岡村康行, “拡散光子密度波を用いた光断層画像計測に関する研究,” レーザー研シンポジウム 2005, II-11, 2005 年 8 月 1 日–2 日, 大阪大学中之島センター.

[2] 谷口純, 服部美代, 村田博司, 岡村康行, “光断層画像計測に関する研究,” 大阪大学イノベーションセミナー2005, A-19, 2005 年 10 月 3 日–4 日, 大阪大学吹田キャンパス.

[3] 谷口純, 岡村康行, “拡散光を用いた不透明プラスチックの光学特性測定に関する研究,” レーザー研シンポジウム 2007, B1-06, 2007 年 4 月 19 日–20 日, 大阪大学コンベンションセンター

受賞歴

[1] 助成：研究者育成の助成
受賞者氏名：谷口純
研究テーマ：拡散光子密度波による高散乱媒質の成分分析
財団名：ホソカワ粉体工学振興財団
助成額：30 万円
受賞日：2006 年 1 月 25 日

[2] 表彰名：学会功労賞
受賞者氏名：谷口純
学会名：電子情報通信学会関西支部
受賞日：2006 年 3 月 10 日

[3] 表彰名：講演奨励賞
受賞者氏名：谷口純
受賞題目：拡散光による高濃度コロイド溶液に含まれる
ナノ粒子の粒径と数密度の計測
学会名：応用物理学会
受賞日：2007 年 9 月 4 日