

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2013年5月30日(30.05.2013)

WIPO | PCT

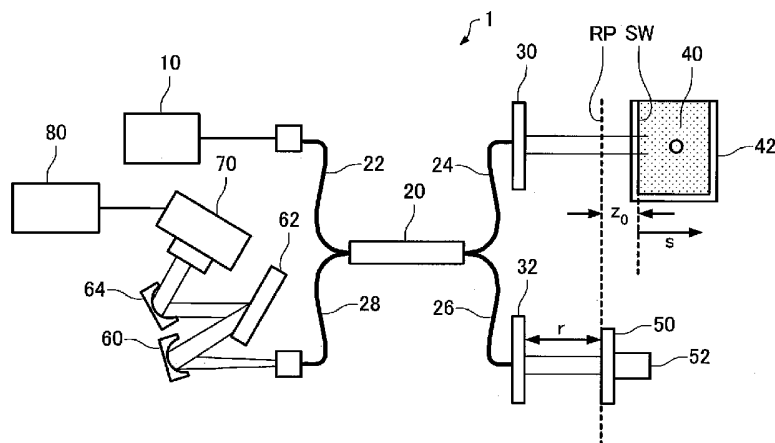
(10) 国際公開番号

WO 2013/077137 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/49 (2006.01) G01N 21/17 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077469
 - (22) 国際出願日: 2012年10月24日(24.10.2012)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2011-255782 2011年11月24日(24.11.2011) JP
特願 2012-181474 2012年8月20日(20.08.2012) JP
 - (71) 出願人: 国立大学法人東京農工大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1838538 東京都府中市晴見町3-8-1 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 岩井 俊昭(IWAI, Toshiaki); 〒1838538 東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 渡會 俊晴(WATARAI, Toshiharu); 〒1838538 東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 大淵 美千栄, 外(OFUCHI, Michie et al.); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目2番13号 荻窪TMビル2階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシニア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MEASUREMENT DEVICE AND MEASUREMENT METHOD

(54) 発明の名称: 測定装置及び測定方法



(57) Abstract: In the present invention, light from a low coherence light source (10) is divided by an optical coupler (20). One light divided by the optical coupler (20) irradiates a sample medium (40). The other light separated by the optical coupler (20) is phase modulated by a reference mirror (50) and an oscillator element (52). The light that has been phase modulated (reference light) and light scattered by the sample medium (40) are analyzed for each wavelength by a diffraction grating (62), and optical spectra of the interference light for the reference light and scattered light are detected by a light detecting unit (70). In a computation processing unit (80) an intensity signal is found for each position of a scattering point in the sample medium (40) on the basis of the optical spectrum that is detected, and the power spectrum is found for each position of the scattering points on the basis of temporal changes in the intensity signal at each position for the scattering points. A particle scattering coefficient is found at the same time for each position of the scattering points on the basis of the power spectrum that has been found.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/077137 A1



光カプラ20によって低コヒーレンス光源10からの光を分割し、光カプラ20で分割された一方の光を試料媒質40に照射し、光カプラ20で分割された他方の光を参照ミラー50及び振動素子52によって位相変調し、位相変調された光（参照光）と試料媒質40からの散乱光を回折格子62で波長毎に分解して、光検出部70で、参照光と散乱光との干渉光の分光スペクトルを検出する。演算処理部80において、検出された分光スペクトルに基づき試料媒質40における散乱点の位置毎の強度信号を求め、前記散乱点の位置毎の強度信号の時間変化に基づき前記散乱点の位置毎のパワースペクトルを求め、求めたパワースペクトルに基づき前記散乱点の位置毎の粒子の拡散係数を同時に求める。

明 細 書

発明の名称 : 測定装置及び測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、試料媒質中の粒子の動的光散乱測定を行う測定装置及び測定方法に関する。

背景技術

[0002] 液中の高分子微粒子は、溶液壁面から十分離れた領域においては自由拡散運動（ブラウン運動）をしており、溶液壁面（固液界面）近傍においては、壁面と溶液の流体力学相互作用が顕著になるため拡散運動が抑制される。このような現象はwall-drag現象と呼ばれ、局所的なストークス粘性力の変化によって引き起こされる。この効果の実験的解析は動的光散乱法を用いて行われた。動的光散乱法は、懸濁液などの媒質に光を当て、媒質中の散乱体（粒子）から散乱される散乱光強度の時間変動（ゆらぎ）を時間相関関数やパワースペクトルを用いて検出することにより、散乱体の動的特性を調べる方法であり、粒径測定や凝集計測などに広く用いられている。この従来の動的光散乱法の適用範囲は、界面から十分に離れた自由拡散領域の測定のみ限定されている。

[0003] 界面近傍領域から自由拡散領域までの拡散運動の変化を観察するための手法として、低コヒーレンス干渉法を用いた動的光散乱法が知られている（例えば、特開2005-121600号公報参照）。この手法によれば、wall-drag効果による界面からの距離に依存する拡散係数の変化を測定することができる。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の低コヒーレンス干渉法を用いた動的光散乱法では、参照ミラーを走査するなどして界面から散乱点までの距離（測定位置）を変化させながら測定を行う必要があるため、界面からの距離に依存する拡散係

数の変化を参照ミラーを走査することなく同時に測定することができない。そのため、測定中に光エネルギーを照射し続けることに起因する溶液内の対流の発生や、溶液が蒸発することによる濃度の変化などが、試料媒質中の粒子の動態に影響を及ぼすことが懸念される。

[0005] 本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、界面からの距離に依存した試料媒質中の粒子の動態計測を同時に行うことが可能な測定装置及び測定方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] (1) 本発明は、試料媒質中の粒子の動的光散乱測定を行う測定装置において、

低コヒーレンス光源からの光を分割する光分割部と、

前記光分割部で分割された一方の光を試料媒質に照射する照射部と、

前記光分割部で分割された他方の光を位相変調する位相変調部と、

前記位相変調された光と試料媒質からの散乱光を波長毎に分解して、前記位相変調された光と前記散乱光との干渉光の分光スペクトルを取得する分光スペクトル取得部と、

取得した分光スペクトルに基づいて粒子の動的光散乱測定を行う測定部とを含み、

前記測定部が、

取得した分光スペクトルに基づき試料媒質における散乱点の位置毎の強度信号を求め、前記散乱点の位置毎の強度信号の時間変化に基づき前記散乱点の位置毎のパワースペクトルを求め、求めたパワースペクトルに基づき前記散乱点の位置毎の粒子の拡散係数を求める。

[0007] また本発明は、試料媒質中の粒子の動的光散乱測定を行う測定方法において、

低コヒーレンス光源からの光を分割し、分割された一方の光を試料媒質に照射し、分割された他方の光を位相変調する手順と、

前記位相変調された光と試料媒質からの散乱光を波長毎に分解して、前記

位相変調された光と前記散乱光との干渉光の分光スペクトルを取得する手順と、

取得した分光スペクトルに基づいて粒子の動的散乱測定を行う測定手順とを含み、

前記測定手順では、

取得した分光スペクトルに基づき試料媒質における散乱点の位置毎の強度信号を求め、前記散乱点の位置毎の強度信号の時間変化に基づき前記散乱点の位置毎のパワースペクトルを求め、求めたパワースペクトルに基づき前記散乱点の位置毎の粒子の拡散係数を求める。

[0008] 本発明によれば、位相変調された光と散乱光を波長分解して、位相変調された光と散乱光との干渉光の分光スペクトルを取得し、取得した干渉光の分光スペクトルに基づき試料媒質中の散乱点の位置（界面からの距離）毎の粒子の拡散係数を求める処理を行うことで、試料媒質中の散乱点の位置に依存した粒子の動態計測を同時に行うことができる。

[0009] (2) また本発明に係る測定装置及び測定方法では、前記分光スペクトル取得部は（前記分光スペクトルを取得する手順では）、
複数の受光素子が一列に並んだラインセンサカメラを含み、前記ラインセンサカメラの各受光素子で検出された検出信号を前記分光スペクトルとして取得してもよい。

[0010] (3) また本発明に係る測定装置及び測定方法では、前記測定部が（前記測定手順では）、
前記分光スペクトルを逆フーリエ変換することで、前記散乱点の位置毎の強度信号を求めてもよい。

[0011] (4) また本発明に係る測定装置及び測定方法では、前記測定部が（前記測定手順では）、
時系列的に変化する前記散乱点の位置毎の強度信号をそれぞれフーリエ変換することで、前記散乱点の位置毎のパワースペクトルを求めてもよい。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]図1は、本実施形態の測定装置の構成の一例を示す図である。
- [図2]図2は、光検出器で検出される干渉光の分光スペクトルを示す図である。
- [図3]図3は、干渉光の分光スペクトルに基づき算出した散乱点の位置毎の時間を固定したときの強度信号を示す図である。
- [図4]図4は、ある散乱点の位置について算出したパワースペクトルの一例を示す図である。
- [図5]図5は、本実施形態の計測装置による時間相関関数の測定結果を示す図である。
- [図6]図6は、本実施形態の計測装置による拡散係数の測定結果を示す図である。
- [図7]図7は、変形例の測定装置の構成の一例を示す図である。
- [図8]図8は、変形例の計測装置による拡散係数の測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本実施形態について説明する。なお、以下に説明する本実施形態は、特許請求の範囲に記載された本発明の内容を不当に限定するものではない。また本実施形態で説明される構成の全てが、本発明の必須構成要件であるとは限らない。

[0014] 1. 構成

図1は、本実施形態の測定装置の構成の一例を示す図である。本実施形態の測定装置1は、試料媒質40（懸濁液）中の粒子の動的光散乱測定を行う装置として構成されている。測定装置1は、低コヒーレンス光源10と、光分割部として機能する光カップラ20と、位相変調部として機能する参照ミラー50及び振動素子52と、分光スペクトル取得部として機能する回折格子62及び光検出器70と、測定部として機能する演算処理部80とを含む。測定装置1の光学系は、低コヒーレンス光源10としてSLD（Super Luminescent Diode）を用いたマイケルソン型の干渉計である。

- [0015] 低コヒーレンス光源 10 からの光は、光ファイバ 22 に入射され、光カプラ 20 で 2 つの光に分割される。光カプラ 20 で分割された一方の光は、光ファイバ 24 を通ってコリメータ 30 で平行光となり、透明容器 42 に入った試料媒質 40 に入射される。試料媒質 40 からの後方散乱光は、再びコリメータ 30、光ファイバ 24 を通って、光カプラ 20 に入射される。
- [0016] 光カプラ 20 で分割された他方の光（参照光）は、光ファイバ 26 を通ってコリメータ 32 で平行光となり、参照ミラー 50 で反射される。参照ミラー 50 で反射した光は、再びコリメータ 32、光ファイバ 26 を通って、光カプラ 20 に入射される。
- [0017] 光カプラ 20 に入射された参照光と散乱光は、光ファイバ 28 を通って凹面ミラー 60 で反射され、回折格子 62 で波長分解される。波長分解された参照光と散乱光は、凹面ミラー 64 で反射され、光検出器 70 に入射され、干渉して干渉光として検出される。光検出器 70 は、複数の受光素子が一列に並んだラインセンサカメラで構成され、干渉光の分光スペクトルを検出する。光検出器 70 で検出された検出信号（干渉光の分光スペクトル）は、演算処理部 80 に出力される。
- [0018] 参照ミラー 50 には、参照ミラー 50 を振動させることで参照光を位相変調する振動素子 52 が取り付けられている。ここでは、振動素子 52 を、周波数 2 kHz、最大振幅 0.12 μm で正弦振動させている。振動素子 52 は、圧電素子（ピエゾ素子）により構成することができる。参照光を位相変調して散乱光と干渉させることで、単散乱光成分のヘテロダインスペクトルと多重散乱光成分のホモダインスペクトルとを分離することができる。
- [0019] 演算処理部 80（コンピュータ）は、光検出器 70 で検出された干渉光の分光スペクトルに基づき、試料媒質 40 における散乱点の位置毎の粒子の拡散係数を算出する処理を行う。
- [0020] なお、図中 r は、参照光の光路長を示し、図中 z_0 は、参照面 RP から容器 42 内側の壁面 SW（容器 42 壁面と試料媒質 40 の界面）までの距離を示し、図中 s は、容器 42 内側の壁面 SW から試料媒質 40 中の粒子中心（散

乱点)までの距離を示す。ここでは、 z_0 を約 $50\mu\text{m}$ としている。

[0021] 図2に、本実施形態の光検出器70で検出される干渉光の分光スペクトルを示す。分光スペクトルは、光源10のパワースペクトルに、参照ミラー50(参照面RP)と散乱点の光路差分の位相が重畳するスペクトルとして検出される。

[0022] 演算処理部80は、検出された干渉光の分光スペクトルを波数空間に関して逆フーリエ変換することによって、図3に示すような、試料媒質40中の散乱点の位置(すなわち、壁面SWから散乱点までの距離 s の値)毎の強度信号を算出する。

[0023] 図3において、 z_0 =約 $50\mu\text{m}$ の位置に存在するピークPは、参照ミラー50で反射した光と容器42内側の壁面SWからの光とが干渉した干渉信号に相当する。また、 z_0 が約 $50\mu\text{m}$ を越える位置(すなわち、 $s > 0$ の位置)に存在する信号は、参照ミラー50で反射した光と試料媒質40中の粒子からの後方散乱光とが干渉した干渉信号に相当する。また、 z_0 が $0\sim$ 約 $25\mu\text{m}$ の位置に存在する主要なローブLは試料光路の自己相関項を含むため、この位置には多重散乱光成分が存在する。従って、多重散乱光の影響を避けるため、参照ミラー50は容器42内側の壁面SWの位置から約 $25\mu\text{m}$ 以上離して設置する必要がある。

[0024] 演算処理部80は、試料媒質40中の散乱点の位置(距離 s)毎の強度信号の時間変化に基づいて、散乱点の位置毎のパワースペクトルを算出する。具体的には、時間の経過とともに変化する散乱点の位置毎の強度信号(時間信号)をそれぞれフーリエ変換することによって、散乱点の位置毎のパワースペクトルを算出する。図4に、ある散乱点の位置について算出したパワースペクトル $P(f)$ の一例を示す。

[0025] 図4に示すパワースペクトル $P(f)$ の周波数 $f=0\text{Hz}$ 周辺は、ホモダインスペクトルとヘテロダインスペクトルが混在している。また、振動素子52により参照ミラー50を周波数 2kHz で振動させて参照光の位相変調を行っているため、周波数 $f=2\text{kHz}$ 周辺にヘテロダインスペクトルが分

離されている。ホモダインスペクトルは、従来の動的光散乱法で測定されるスペクトルと同様のものであり、多重散乱の影響を直接受ける。一方、ヘテロダインスペクトルは、光源のコヒーレンス長の範囲内の散乱光成分のみが参照光と干渉したものである。

[0026] 演算処理部80は、散乱点の位置毎のパワースペクトルのそれぞれから2kHzのヘテロダイン信号を取り出し、その時間相関関数を算出する。この時間相関関数は、光源の時間的コヒーレンス特性によって近似的に単散乱光成分に限定される。時間相関関数 $\gamma(\tau)$ は、遅延時間 τ を変数とし単調に指数減衰する関数であり、次式により表される。

[0027] [数1]

$$\gamma(\tau) = \exp(-Dq^2\tau) \quad (1)$$

[0028] ここで、Dは拡散係数である。また、qは散乱ベクトルの大きさであり、次式により表される。

[0029] [数2]

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda_0} \quad (2)$$

[0030] ここで、 λ_0 は光源の波長であり、nは溶媒の屈折率である。また、 θ は散乱角であり、本実施形態の光学系の幾何学的な配置から $\theta = \text{約}\pi$ となる。

[0031] 演算処理部80は、得られた時間相関関数に数値フィッティングすることで、散乱点の位置毎に拡散係数Dを算出する。散乱点の位置（壁面SWから散乱点までの距離s）毎の拡散係数Dを求めることで、距離sに依存した試料媒質40中の粒子の拡散運動の変化を同時に測定することができる。また、拡散係数Dからストークス-アインシュタイン関係式を用いて粒径を求めることで、試料媒質40中の粒径分布（散乱点の位置毎の粒径）を同時に測定することもできる。

[0032] なお、距離sに依存する拡散係数 $D_w(s)$ の理論値は、次式に表されるH. Brennerの式から求めることができる。

[0033]

[数3]

$$\zeta_{\perp}^{-1}(s) = \frac{D_w(s)}{D_0} = \left\{ \frac{4}{3} \sinh \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[\frac{2 \sinh(2n+1)\alpha + (2n+1) \sin 2\alpha}{4 \sinh^2(n+1/2)\alpha - (2n+1)^2 \sinh^2 \alpha} - 1 \right] \right\}^{-1}$$

(3)

[0034] ここで、 $\alpha = \cosh^{-1}(1 + s/R)$ であり、 R は粒子の半径であり、 D_0 は自由拡散係数である。自由拡散係数 D_0 は、ストークス - アインシュタイン関係式により、次式で表される。

[0035] [数4]

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (4)$$

[0036] ここで、 k_B はボルツマン定数であり、 T は溶媒の絶対温度であり、 η は溶媒の粘度である。式 (3) から、拡散係数 $D_w(s)$ は $s \rightarrow \infty$ で 1 を取り、 R が大きいほど容器壁面 (界面) 近傍で顕著に減少する。

[0037] 2. 測定結果

図 5、図 6 に、本実施形態の測定装置における測定結果を示す。本測定では、試料媒質 40 として、平均半径 $R = 0.55 \mu\text{m}$ で体積濃度 10% のポリスチレンラテックス粒子の懸濁液を使用した。また、低コヒーレンス光源 10 として、中心波長 $\lambda_0 = 827 \text{ nm}$ 、半値全幅 $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$ である SLD を使用した。本測定で使用する光源のコヒーレンス長 l_c は、次式により約 $16 \mu\text{m}$ と算定される。

[0038] [数5]

$$l_c = \frac{2 \ln 2}{\pi} \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda} \quad (5)$$

[0039] ミー散乱理論により求められる輸送平均自由行程を粒子間距離として考えると、平均半径 $R = 0.55 \mu\text{m}$ で体積濃度 10% の粒子の懸濁液における粒子間距離は $36.7 \mu\text{m}$ と計算される。この粒子間距離は式 (5) で求められる光軸方向分解能であるコヒーレンス長 $l_c =$ 約 $16 \mu\text{m}$ よりも十分に大きいため、単散乱光成分のみを抽出できると考えられる。

[0040] また本測定では、光検出器 70 として、ピクセル数 = 4096 のラインセ

ンサカメラを使用した。ラインセンサカメラの1ピクセルあたりの波長分解能は0.04 nmとなり、光軸方向の空間的な走査分解能（距離 s の分解能）は約 $2 \mu\text{m}$ となる。

[0041] 図5は、固液界面から粒子中心（散乱点）までの距離 $s = 6 \mu\text{m}$ 、 $18 \mu\text{m}$ 、 $33 \mu\text{m}$ について測定した後方散乱光振幅の時間相関関数 $\gamma(\tau)$ の測定結果である。なお、図5における実線は、測定した時間相関関数に指数関数を非線形フィッティングさせた結果である。図5に示すように、測定された時間相関関数は負指数関数に沿って単調減少を示しており、単散乱光成分のみを検出していることが確認された。また、図5を見ると、固液界面から粒子中までの距離 s の減少とともに緩和時間が増加していることがわかる。この結果は、固液界面に漸近すると粒子のブラウン運動が抑制されることを示している。

[0042] 図6は、固液界面から粒子中心までの距離 s （散乱点の位置）毎の拡散係数の測定結果である。図6において黒塗り点で示す測定値は、測定された拡散係数 D_w を粒子の自由拡散係数 D_0 で規格化した値である。なお、自由拡散係数 D_0 の測定値として、容器壁面から $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 離れた位置の拡散係数の平均値を用いた。また、図6における実線は、平均半径 $R = 0.55 \mu\text{m}$ として、式(3)で算出した理論値であり、破線は、理論値と、次式で示す光源の時間コヒーレンス関数 $g(s)$ とを畳み込み積分した数値結果である。ここでは、光源の時間コヒーレンス関数をガウス分布関数で仮定した。

[0043] [数6]

$$g(s) = \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{s}{l_c}\right)^2\right] \quad (6)$$

[0044] 図6に示すように、拡散係数の測定値 D_w/D_0 は、固液界面の近傍で大幅に減少し、固液界面から遠く離れるに従って最大値1.0に漸近する結果となった。また、拡散係数の測定値 D_w/D_0 は、破線の数値結果（光源のコヒーレンス関数を考慮した理論値）と良く一致しており、本実施形態の測定装置により、固液界面からの距離 s に依存する粒子の拡散係数の変化を高精度

に測定できることがわかる。また、本実施形態によれば、固液界面からの距離 s を変化させるために参照ミラーの位置を走査させることなく、固液界面からの距離 s に依存する粒子の拡散係数の測定を同時に（実時間で）測定することができる。

[0045] 3. 変形例

なお、本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明は、実施の形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法及び結果が同一の構成、あるいは目的及び効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

[0046] 例えば、上記実施形態では、低コヒーレンス光源としてSLDを用いる場合について説明したが、他の低コヒーレンス光源、或いは白色LED等の極短コヒーレンス光源を用いてもよい。また、回折格子を用いて参照光と散乱光の波長分解を行う場合について説明したが、プリズム等を用いて参照光と散乱光の波長分解を行うようにしてもよい。

[0047] また、上記実施形態では、固液界面（容器42壁面と試料媒質40の界面）近傍における微粒子の拡散運動の変化を測定する例について説明したが、本発明は、気液界面（空気と試料媒質の界面）近傍における微粒子の拡散運動の変化を測定する場合にも適用することができる。気液界面近傍においても、固液界面近傍における場合と同様に、ブラウン粒子に対する抑制効果が発生する。

[0048] 気液界面近傍における微粒子の拡散運動の変化を測定する場合には、図7に示すように、光カプラ20で分割された一方の光（コリメータ30からの平行光）が、透明容器42の上部開口から試料媒質40に対して垂直に入射するように、測定装置1の光学系を設定する。ここで、図中 s は、気液界面

IF（空気と試料媒質40の界面）から試料媒質40中の粒子中心（散乱点）までの距離を示す。そして、上記実施形態と同様の手法により、散乱点の位置（気液界面IFから散乱点までの距離s）毎の拡散係数Dを求める測定を行う。

[0049] なお、気液界面から粒子中心までの距離sに依存する拡散係数 $D_w(s)$ の理論値は、次式に表されるH. Brennerの式から求めることができる。

[0050] [数7]

$$\zeta_{\perp}^{-1}(s) = \frac{D_w(s)}{D_0} = \left\{ \frac{4}{3} \sinh \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[\frac{4 \cosh^2(n+1/2)\alpha + (2n+1)^2 \sinh^2 \alpha}{2 \sinh(2n+1)\alpha - (2n+1) \sinh 2\alpha} - 1 \right] \right\}^{-1}$$

(7)

[0051] 図8は、図7に示す測定装置における、気液界面IFから粒子中心までの距離s（散乱点の位置）毎の拡散係数の測定結果である。本測定では、試料媒質40として、平均半径 $R = 0.23 \mu\text{m}$ で体積濃度1%のポリスチレンラテックス粒子の懸濁液を使用した。また、低コヒーレンス光源10として、中心波長 $\lambda_0 = 827 \text{nm}$ 、半値全幅 $\Delta\lambda = 18 \text{nm}$ であるSLDを使用した。また、光検出器70として、ピクセル数=2048のラインセンサカメラを使用した。ラインセンサカメラの空間分解能（距離sの分解能）は約 $4 \mu\text{m}$ となる。

[0052] 図8において黒塗り点で示す測定値は、測定された拡散係数 D_w を粒子の自由拡散係数 D_0 で規格化した値である。また、図8における実線は、平均半径 $R = 0.23 \mu\text{m}$ として、式(7)で算出した理論値であり、破線は、この理論値と、式(6)で示す光源の時間コヒーレンス関数 $g(s)$ とを畳み込み積分した数値結果である。

[0053] 図8に示すように、拡散係数の測定値 D_w/D_0 は、気液界面（ $s = 0$ ）の近傍で減少し、気液界面から遠く離れるに従って最大値1.0に漸近する結果となった。また、拡散係数の測定値 D_w/D_0 は、破線の数値結果（光源のコヒーレンス関数を考慮した理論値）と良く一致しており、図7に示す実施形態により、気液界面からの距離sに依存する粒子の拡散係数の変化を高精

度に測定できることがわかる。また、本実施形態によれば、気液界面からの距離 s を変化させるために参照ミラーの位置を走査させることなく、気液界面からの距離 s に依存する粒子の拡散係数の測定を同時に（実時間で）測定することができる。

符号の説明

[0054] 1 測定装置、10 低コヒーレンス光源、20 光カプラ、22 光ファイバ、24 光ファイバ、26 光ファイバ、28 光ファイバ、30 コリメータ、32 コリメータ、40 試料媒質、42 容器、50 参照ミラー、52 振動素子、60 凹面ミラー、62 回折格子、64 凹面ミラー、70 光検出器、80 演算処理部

請求の範囲

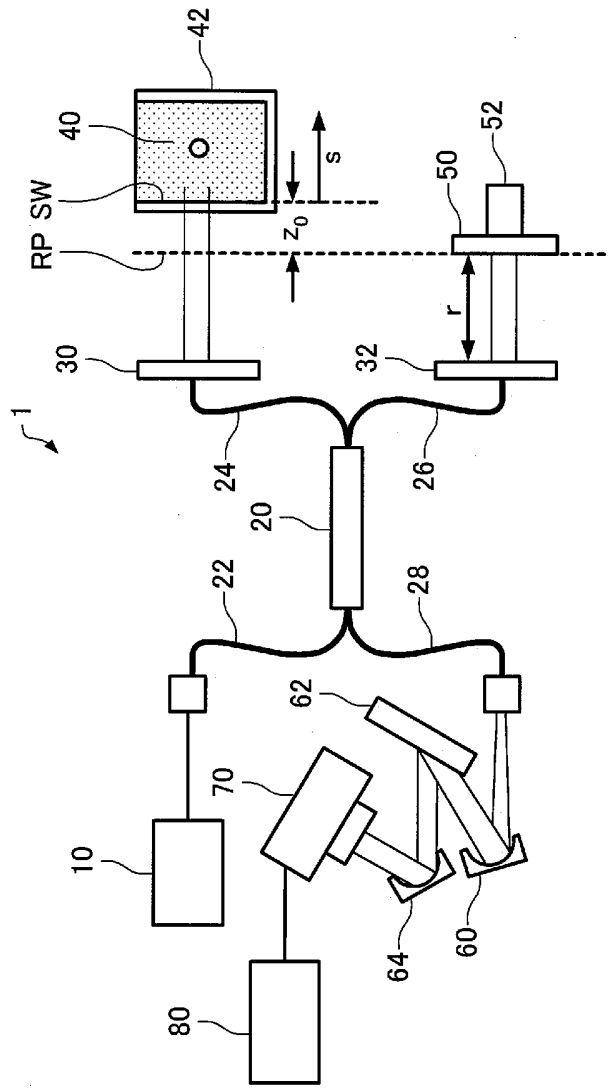
- [請求項1] 試料媒質中の粒子の動的光散乱測定を行う測定装置において、
低コヒーレンス光源からの光を分割する光分割部と、
前記光分割部で分割された一方の光を試料媒質に照射する照射部と、
、
前記光分割部で分割された他方の光を位相変調する位相変調部と、
前記位相変調された光と試料媒質からの散乱光を波長毎に分解して、
前記位相変調された光と前記散乱光との干渉光の分光スペクトルを取得する分光スペクトル取得部と、
取得した分光スペクトルに基づいて粒子の動的光散乱測定を行う測定部とを含み、
前記測定部が、
取得した分光スペクトルに基づき試料媒質における散乱点の位置毎の強度信号を求め、前記散乱点の位置毎の強度信号の時間変化に基づき前記散乱点の位置毎のパワースペクトルを求め、求めたパワースペクトルに基づき前記散乱点の位置毎の粒子の拡散係数を求める、測定装置。
- [請求項2] 請求項1において、
前記分光スペクトル取得部は、
複数の受光素子が一列に並んだラインセンサカメラを含み、前記ラインセンサカメラの各受光素子で検出された検出信号を前記分光スペクトルとして取得する、測定装置。
- [請求項3] 請求項1又は2において、
前記測定部が、
前記分光スペクトルを逆フーリエ変換することで、前記散乱点の位置毎の強度信号を求める、測定装置。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかにおいて、
前記測定部が、

時系列的に変化する前記散乱点の位置毎の強度信号をそれぞれフーリエ変換することで、前記散乱点の位置毎のパワースペクトルを求める、測定装置。

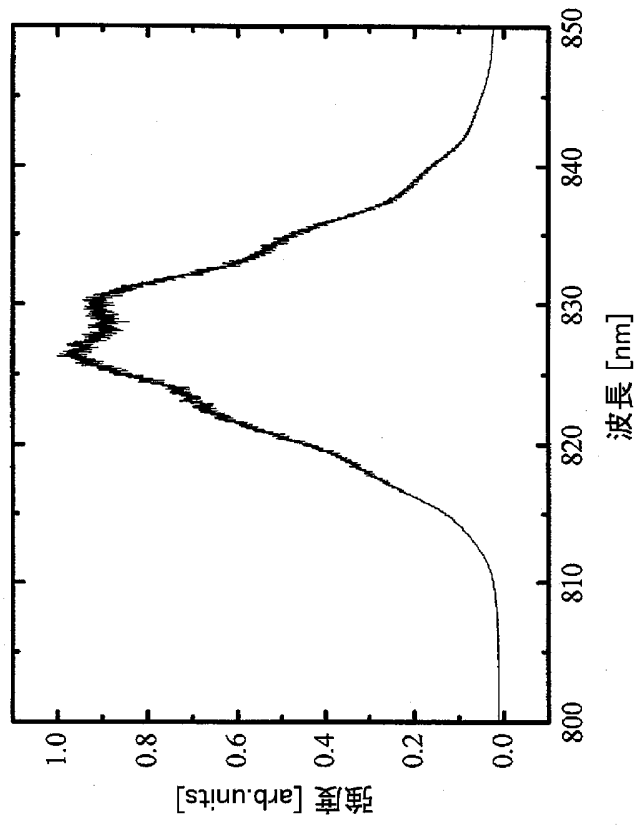
[請求項5]

試料媒質中の粒子の動的光散乱測定を行う測定方法において、
低コヒーレンス光源からの光を分割し、分割された一方の光を試料媒質に照射し、分割された他方の光を位相変調する手順と、
前記位相変調された光と試料媒質からの散乱光を波長毎に分解して、前記位相変調された光と前記散乱光との干渉光の分光スペクトルを取得する手順と、
取得した分光スペクトルに基づいて粒子の動的光散乱測定を行う測定手順とを含み、
前記測定手順では、
取得した分光スペクトルに基づき試料媒質における散乱点の位置毎の強度信号を求め、前記散乱点の位置毎の強度信号の時間変化に基づき前記散乱点の位置毎のパワースペクトルを求め、求めたパワースペクトルに基づき前記散乱点の位置毎の粒子の拡散係数を求める、測定方法。

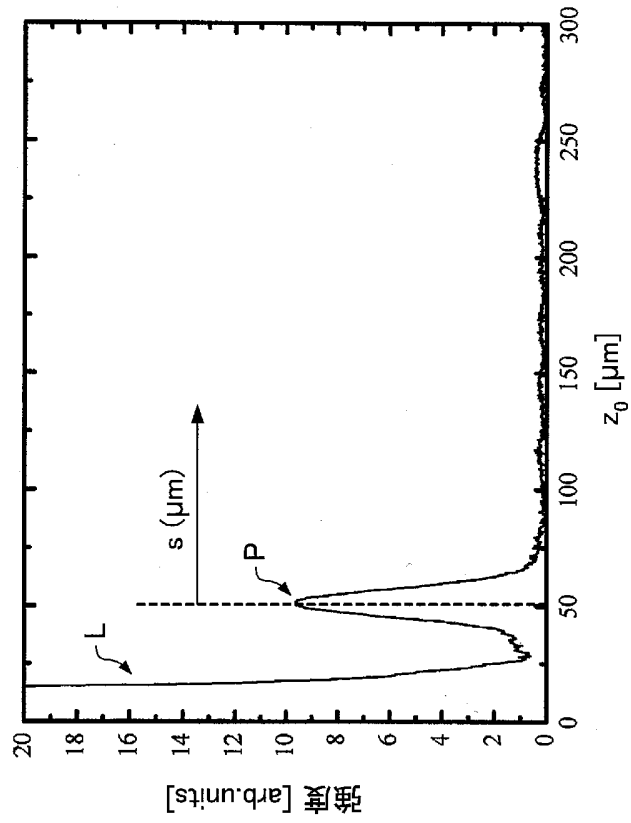
[図1]



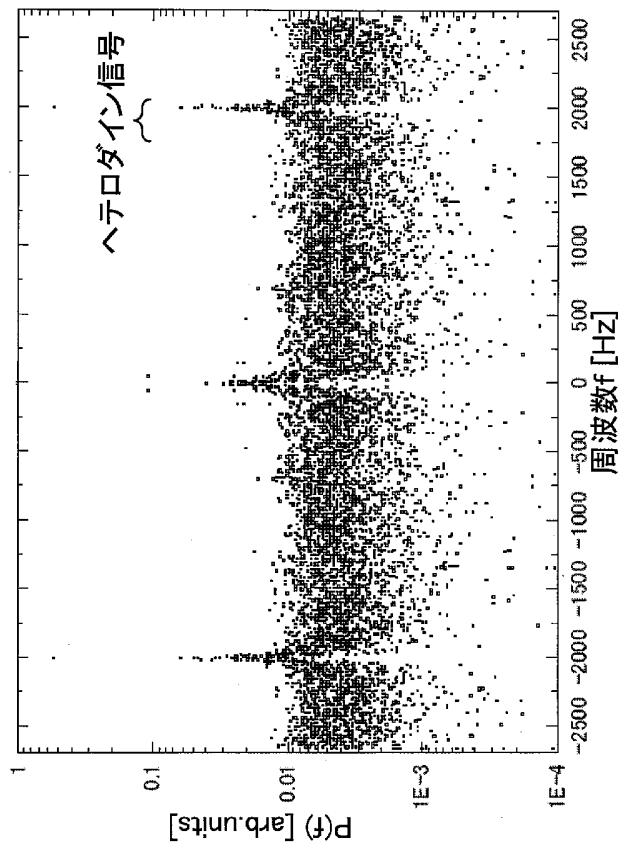
[図2]



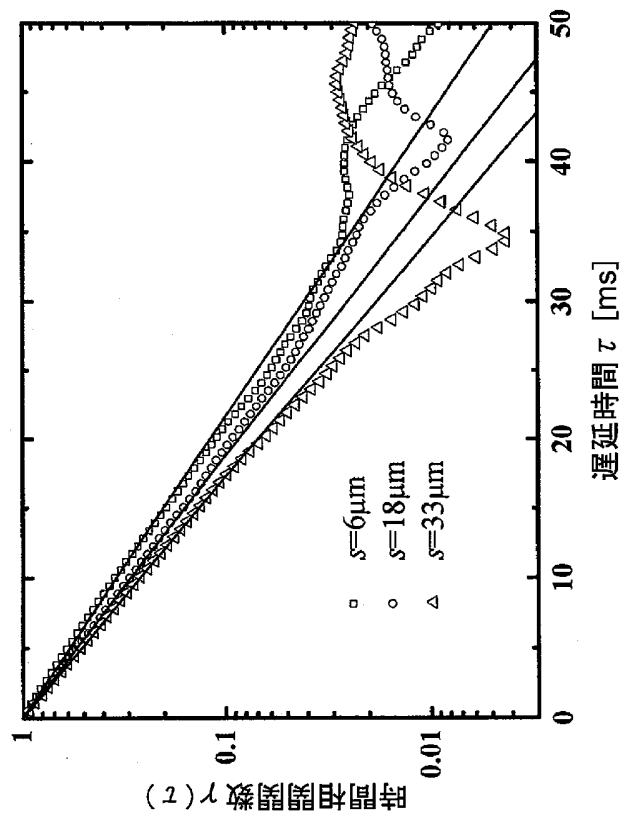
[図3]



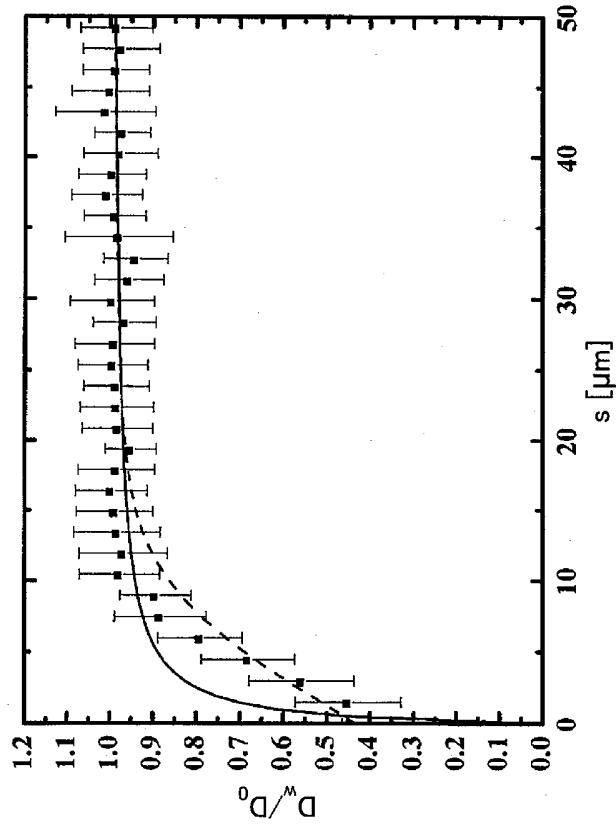
[図4]



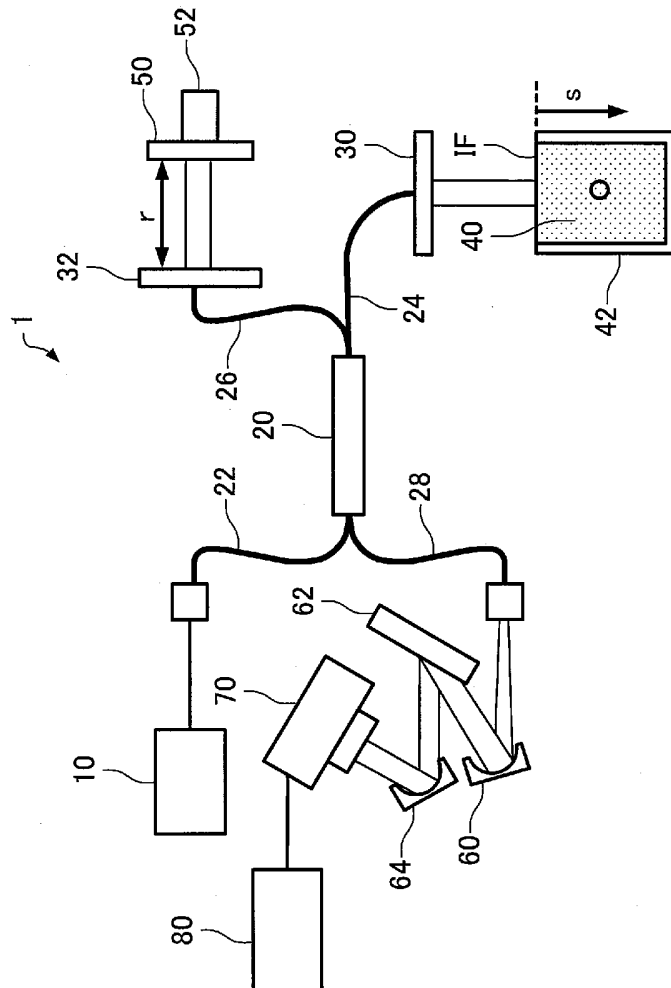
[図5]



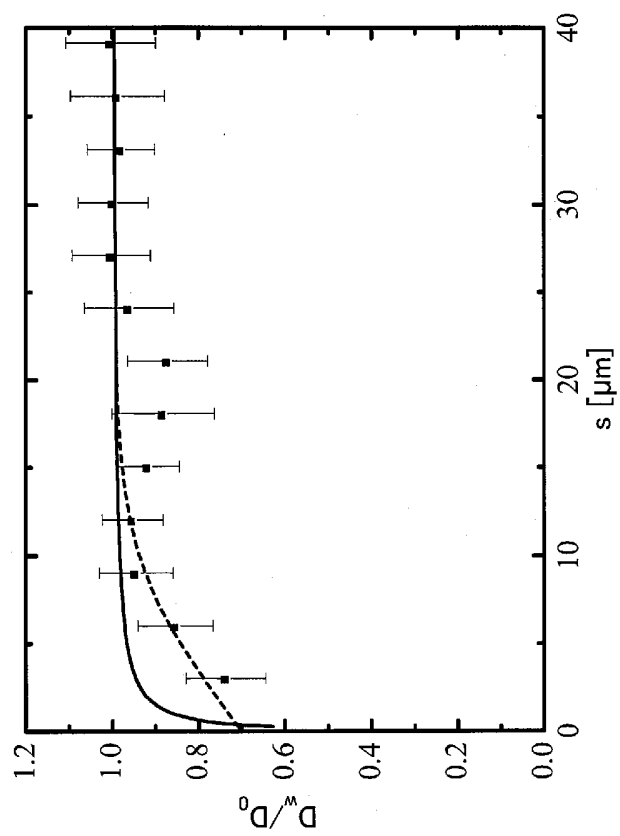
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N21/49(2006.01) i, G01N21/17(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N21/49, G01N21/17		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-121600 A (Otsuka Electronics Co., Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), entire text; all drawings & US 2005/0122528 A1	1-5
A	JP 2003-65930 A (Japan Science and Technology Corp.), 05 March 2003 (05.03.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2007-198804 A (Shimadzu Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 December, 2012 (18.12.12)		Date of mailing of the international search report 08 January, 2013 (08.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G01N21/49(2006.01)i, G01N21/17(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G01N21/49, G01N21/17

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-121600 A (大塚電子株式会社) 2005.05.12, 全文全図 & US 2005/0122528 A1	1-5
A	JP 2003-65930 A (科学技術振興事業団) 2003.03.05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-198804 A (株式会社島津製作所) 2007.08.09, 全文全図 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 18.12.2012

国際調査報告の発送日
 08.01.2013

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	2W	9403
森口 正治		
電話番号 03-3581-1101 内線 3292		