

動的超音波散乱法による懸濁微粒子溶液の ダイナミクス解析

Studies on Dynamics of Microsphere Suspensions by Means of Dynamic Ultrasound Scattering Technique

則末 智久

Tomohisa NORISUYE

溶液中に分散した微粒子の粒径や分散状態の計測には、試料に照射した光が粒子によって散乱する様子をとらえる動的光散乱 (DLS) 法が一般的である。しかしながら、濃度の高い不透明な試料では光が透過しないため、DLS法の応用は困難であった。そこで、光の代わりに超音波を試料に照射する動的超音波散乱法を開発し、高度に乳濁した懸濁液の計測を可能にした。また、当初マイクロメートル (μm) オーダーであった検出下限を数十ナノメートル (nm) まで伸ばすことに成功した。超音波パルスの特徴を最大限に活かす当技術は、試料中の空間情報の取得や分散および凝集等の運動様式の識別も可能であり、様々な分散系への応用が期待される。

Dynamic Light Scattering (DLS) technique, which detects time fluctuations of scattered light, is a widely-used method to measure the size and stability of nano-particles dispersed in fluid. However, it is difficult to be used for highly turbid suspensions since light does not transmit through the medium. We have developed Dynamic Ultrasound Scattering (DSS) technique, which utilized ultrasound instead of light, to investigate highly turbid suspensions, and lowered the detection limit of particle size to several tens of nanometers. By analyzing the frequency components, the dynamic structure of particles could be determined. This method is expected to be applied to the analysis of the structure and stability of turbid samples such as inks, carbon black, or functional gel materials.

はじめに

溶液中に分散した微粒子の粒径、構造、分散安定性を、そのままの状態では分析するには、レーザーと光子相関計を組み合わせた動的光散乱 (DLS) 法が有効である。この方法は、液中に分散する粒子からの散乱光の時間変化を解析する事で、拡散係数等の粒子の運動情報を取得し、流体力学理論の助けを借りて粒径などを得る手法である。Figure 1に示すように、ある時刻 T に座標 X に存在した粒子と、時間 τ

後の $T' = T + \tau$ における座標 X' の散乱強度の相対関係を解析する事で、統計的に運動情報が得られる。「散乱」という物理的概念を用いるため、線源の回折限界を大幅に超えた小さい物体の解析が行える上、観察に試料の乾燥を必要とせず、また定量的な値を簡単に得る事ができる。しかしながら実際のアプリケーションでは、試料は着色もしくは乳濁している事も多く、そのため代替手法が必要とされてきた。

そこで、我々は動的音波散乱 (DSS) 法という DLS の「超音波版」の開発を行ってきた^[1, 2]。この技術はカナダの John PAGE らによって開発された超音波を線源とする解析技術で、複雑流体に対する新しい物理現象の解明に用いられてきた^[3, 4]。彼らの研究は比較的低い周波数の超音波を用いているため、その応用はセンチメートルやミリメートル粒子が対象であった。DSS法では、送受信に一貫して超音波を用いているため、試料の乳濁を問題とせず、光の波長を越えるマイクロメートルサイズの粒子や、より高濃度の試料まで実測が可能である。最近では低コヒーレンス DLS 法

散乱強度

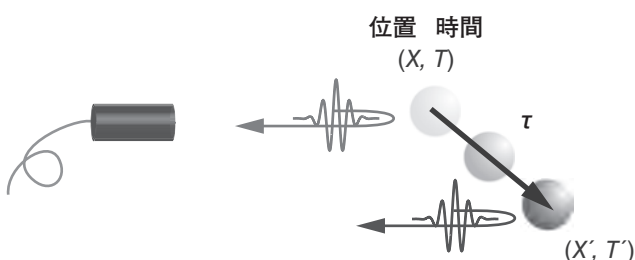


Figure 1 動的散乱法の一般原理

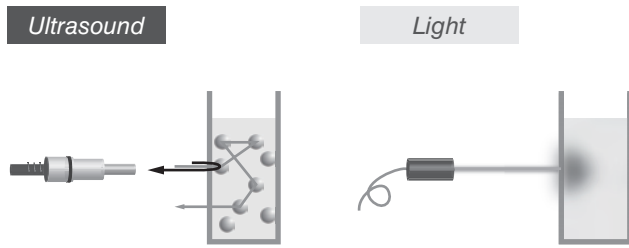


Figure 2 超音波と光を用いた手法の違い

(乳濁した試料の界面を少しだけ潜って信号を取得する事で懸濁液でも測定可能な手法)が提案されているが^[5], それでも適用限界は粒子濃度10%程度と言われており, 根本的にコンセプトの異なる技術革新が必要であった。さらに後述するように超音波パルスを用いれば位相情報が解析可能であるため, 従来の超音波技術(ドップラー法, 吸収法)およびDLS法のどちらにもない様々な長所が多数ある。このような技術的背景のもと, 超音波のメリットを最大限に活かしながら, より多面的に材料の構造物性を分析できる新しい方法論の開発を行う事を目的とした。

ミクロン粒子の動的音波散乱(DSS)

音波であっても濃度が数十%となると, 当然多重散乱が問題となる。ところが高速デジタイザと大容量のメモリで超音波パルスを解析する本手法では, 信号の振幅のみならず位相情報も得られるため, そのパルスが何回散乱したかを特定可能である。すなわち, 深度の浅い一回散乱の情報のみを抽出して既存の理論で分析が可能である(Figure 2)。DSS法ではDLS法と同様に, 相関関数法で運動状態が解析できるが, 測定に数秒から数十分とある程度の時間を要する。そこで我々は, 位相モード動的超音波散乱法を開発した。この手法は, 個々のパルスに対して位相微分情報を分析し, 粒子の瞬間の状態を解析可能にする^[6, 7]。

その結果, 粒子が形成している動的な構造をイメージとして捉える事に成功した。Figure 3は半径が2.5 μm の粒子の運動状態を可視化した沈降速度の二次元イメージである。ポリスチレン系の高分子架橋体から成る疎水性粒子で, 少量の界面活性剤を添加して水に分散させている。この粒子は自重の影響でしばらく待つと沈降するが, この沈降場が実は単純な問題ではないことが, 最近流体力学分野で話題を呼んでいる^[8, 9]。平均値を基準として, 大きな速度を赤で, 小さな速度を青で示している。もし粒子の運動がランダムであれば, 赤と青の点は完全に混ざっているはずである。ところが, これらは動的に集団構造を形成している事が明らかとなった。懸濁液は一見ランダムであるが, 運動速度の分布に特異的構造が存在し, 驚くべき事にそれは数ミリにもおよぶ巨大構造である事が明らかとなった^[2, 7]。なお, 最新の話題として, 電荷を帯びた粒子に流体力学的相互作用と静電的相互作用の競合が起こる結果, 沈降速度

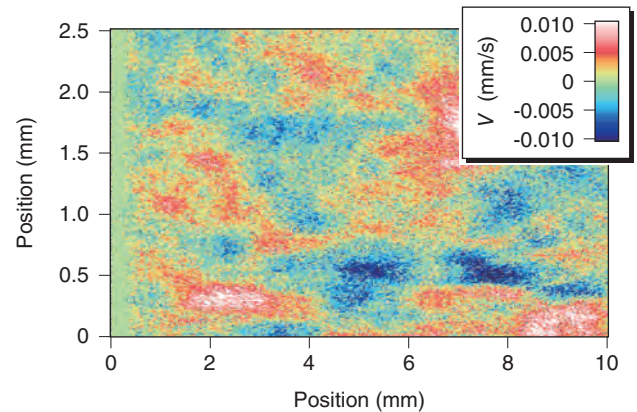


Figure 3 位相法による沈降速度場の可視化例

ゆらぎにも様々な異常現象が観察されることも発見された^[10]。マイクロサイズの懸濁粒子も工業材料として数多くのアプリケーションが想定されるが, そのためにはこれらの長距離相互作用を含めた揺らぎの理解が必要不可欠である。

周波数ドメイン動的超音波散乱(FD-DSS)法によるナノ粒子解析

これまで, 超音波の波長がマイクロメートルオーダーである事にちなみ, マイクロ粒子の最近の話題とDSS法の顕著な特徴について述べた。続けて, この技術をナノ粒子の計測への発展させた研究成果について記述する。散乱体のサイズが小さくなると, 散乱振幅は顕著に減少し, 測定が非常に困難となる。より小さい散乱体に対応するためには, 分解能の向上が必要不可欠であり, そのためにより高い周波数の超音波センサーが必要となる。ただし, 周波数が高いほど懸濁液中の音波の減衰はより顕著となり, 分解能と信号強度の両方を同時に満足することは一般的に非常に困難である。そこで我々は, センサー, 音波の伝搬経路, 試料セル, 受信システム, 解析システムのすべてにおいて基本に立ち返って改良を行った。例えば, Figure 4aおよび4bはそれぞれ, 流体力学的半径80 nmおよび44 nmのシリカ粒子のブラウン運動を計測した例である(ここで実線はフィッティングの結果であり, 詳細は割愛するが, 実際の解析において短時間側のフィットが重要)。水中での30 MHzの縦波超音波の波長は50 μm 程度であるから, 波長と比べて遙かに小さい粒子を捉える事ができた興味深い実験例であるが, 後述する“運動モードを識別するDSS法”と組み合わせると, これまで見る事の出来なかった新しい知見も得られる^[11]。

ところでDLS法においてレーザーが必要であったのは, “波長の揃った波”が時間相関の解析に不可欠であるためである。我々は波長に分布があるブロードバンド超音波パルスの特徴を逆手にとって新しい周波数ドメイン動的超音波散乱(FD-DSS)解析を可能にした。具体的には, ある瞬間時

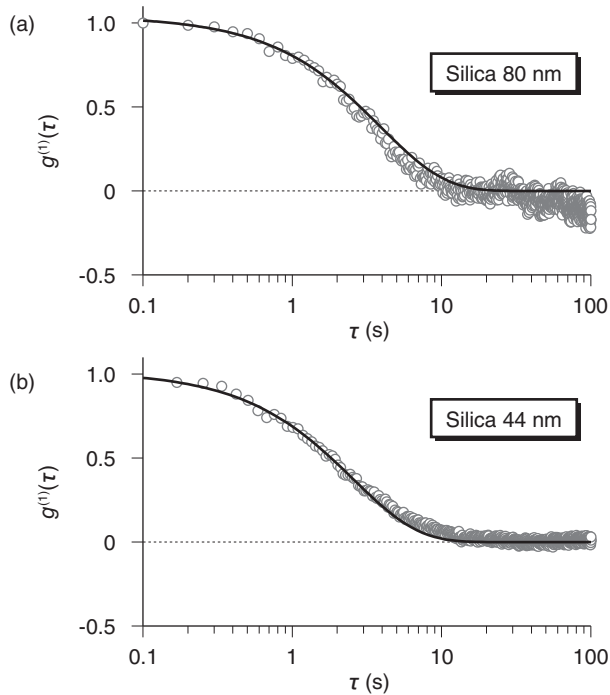


Figure 4 (a) 80 nm, (b) 44 nmのシリカ粒子の時間相関関数法による計測例

刻における超音波パルスを様々な波長成分に分解し、それぞれの波長成分について独立に時間相関関数を構築した。その結果、レーザーと同様に特定の波長に対する運動変位を波長成分毎に取得し、異なるスケールの空間情報を一度に解析する事を可能にした。またこの恩恵として、DSS法の解析精度も格段に向上した。従来はブロードバンドパルスの周波数ピークの値をもとに解析を行っていた。超音波センサーはその業界の人には分かるが、一つとして全く同じセンサーは存在せず、個体ごとにDSSキャリアレーションが必要であるが、FD-DSSではそのようなキャリアレーションが不要になる。Figure 5に、狭帯域で中心周波数が15 MHz(青)と、広帯域で20 MHz(赤)の異なるセンサーで取得した沈降速度を示す。▲▼で示すように、FD-DSS法では超音波の周波数に依存せず、センサーの種類にも依存せず、安定な結果が得られている事がわかる。従来は、ブロードバンドパルスの周波数ピークの値を用いて解析していた。そのためピーク周波数が何らかの物理要因で正しくない場合、誤った波長の選択(例えば赤のピーク付近の○)が系統的な誤差を引き起こしていたが、FD-DSS法ではそのような問題から解放される。その成果として、粒子径の評価もFE-SEMとの差が1%以内と、非常に高精度となった(論文投稿準備中)。さらにFigure 3のようなイメージングに用いる波長の選択にもFigure 5の結果が役立ち、深さ方向の解析、粒度分布の解析が可能となった。

密度にも依るが一般的に1 μm以下の粒子はブラウン運動するため、粒子の運動モードは拡散が支配的となる。粒子運動の乱れは熱揺動によって引き起こされ、その二乗変位 $\langle x^2 \rangle$ は、 $\langle x^2 \rangle = 2D\tau$ のように緩和時間 τ の1次に比例

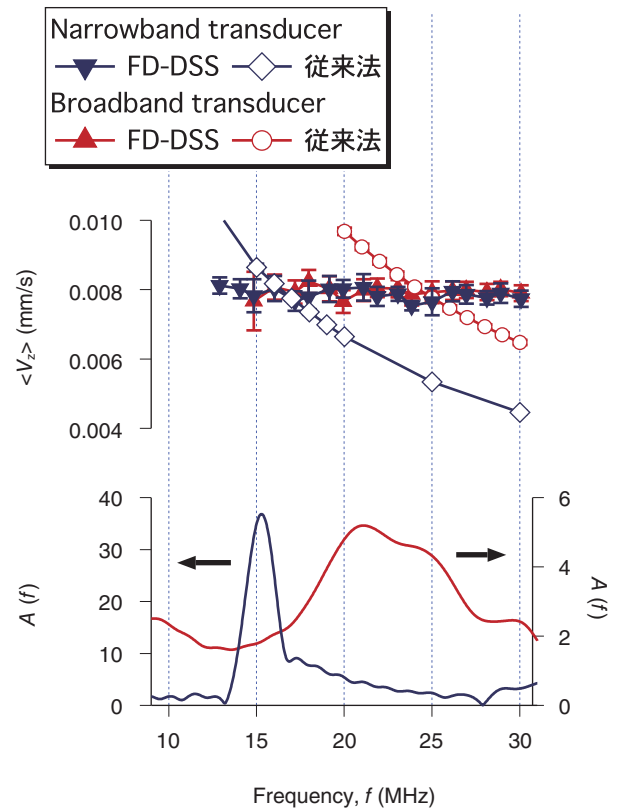


Figure 5 FD-DSS法と従来法(TD-DSS法)で評価した沈降速度の比較

する。その一方で沈降速度の揺らぎの場合は(変位を時間差で割って速度が得られるため)、 $\langle x^2 \rangle = \Delta V^2 \tau^2$ のように、緩和時間の2次で与えられる。よって、相関関数の自然対数から $\langle x^2 \rangle$ を求めると、その時間依存性から粒子がどのようなメカニズムで運動しているのかまで識別できる ($\langle x^2 \rangle \propto \tau^n$)。Figure 6に示すように、流体力学的半径2.5 μmの粒子の場合には沈降 ($n=2$) が、150 nmの粒子の場合には拡散運動 ($n=1$) している事がわかる。興味深い事に、ちょうどその中間の粒子径にあたる1 μmの粒子の場合、その両者の特徴を一度の測定で同時に捉える事ができている

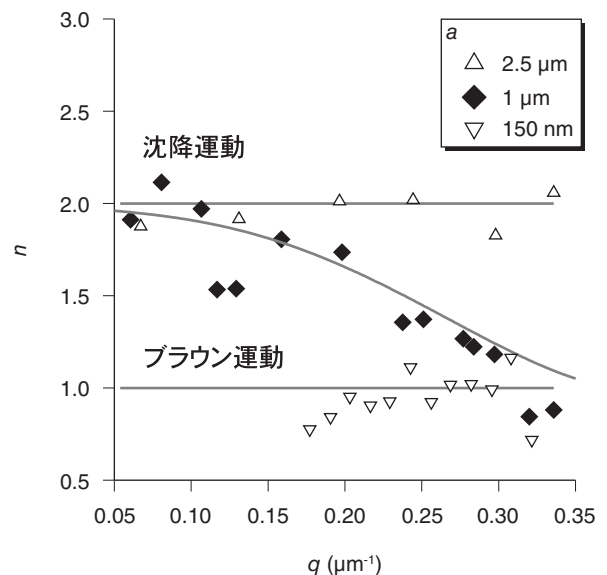


Figure 6 ブラウン運動 ($n=1$) と沈降運動 ($n=2$) のモード識別

ことがわかる。すなわち、散乱ベクトル q が小さい領域は大きな空間スケールを反映して沈降運動を捉え、逆に q が大きい領域ではよりミクロなブラウン運動を捉えていることがわかった^[11]。FD-DSS法ではこのような q 依存性が一度の測定で得られるので、沈降と拡散を同時に捉える事ができる。そのため、運動モードの識別が可能となり、応用例として凝集体が極微量混ざった試料の評価(安定にブラウン運動しているのか、それとも凝集物が沈降モードを示すのか)に適用可能である。

従来のDLS法やここで示したDSS法は、散乱信号の時間変化から定量的に粒子の運動速度(拡散係数や沈降速度)を求められる簡便な構造解析手法である。電子顕微鏡等の実空間評価法は試料の状態をイメージとして確認できる点が長所であるが、定量的な比較を行う場合、一つ一つ粒子を数える必要がある。写真で見て粒子の構造状態が一見判別できなくても、僅かな違いを定量的に判断できる点が散乱法の魅力である。またナノオーダーからミクロンオーダーまでの階層情報を一度の測定で得られる事も散乱法の利点である。何より、これらの方法は粒子の乾燥を必要とせず、液体のまま観察できるので、希釈すると壊れてしまう凝集体の検出にも役立つ。光学的手法には試料が透明である必要があるが、当該技術はこのような制約にとらわれない。さらに、(静的な情報も同時記録されるが)動的な応答を解析するため、より豊富な情報を分析する事が可能である。

おわりに

動的超音波散乱(DSS)法という超音波を試料に入射して、粒子からの散乱信号を動的に解析する技術について述べた。この手法は、光学的に乳濁した試料に対して適用できる長所だけでなく、超音波パルスを用いることによる位相情報を活用できる点が興味深い。例えば試料中の位置情報を取得したり、粒子が形成する過渡的な構造をイメージにすることが可能である。本研究では、試料を走査することなく、一つのセンサーで粒子の沈降場における集団構造を可視化することに成功している。検出下限は、センサーや解析システムの改良により数十nmまで適用範囲をのばしている。また最近開発した周波数ドメイン動的超音波散乱(FD-DSS)法は、ある瞬間における散乱場を周波数ドメインで解析し、個々の周波数成分として抽出することでさらなる運動状態の分析が可能である。その結果、ブラウン運動や沈降運動など運動モードの識別も可能となり、ナノ分散粒子と凝集沈降粒子の識別に活用できるなど、今後様々な応用が期待される。

この研究が出来上がった背景には、古くから胎児の診断や非破壊検査でよく知られる超音波を、現代のデジタル技術と融合させたところが大きい。光散乱とは異なり、「超音波用のコリレータ」という装置は存在しない。それ故、ソフト

ウェア開発が非常に重要であり、この点においては小学校時代に興味をもった(当時はゲームや音楽制作でしたが)プログラミングが役に立った。研究室の全システムは10万行ほどのコードが最適化されて稼働しており、計測からデータ解析まで円滑に行えるシステムが出来上がっている。超音波の技術はカナダのマニトバ大学のJohn PAGE教授のもとで学んだ。そこでは基礎物理学的な波動の伝播が主な興味の対象であったことから、肉眼でも確認できる比較的大きな構造体の解析が興味の対象であった。著者の所属は材料化学系であるため、留学以来、当該技術をどうやってマイクロやナノメートル領域のミクロな材料に応用するか考え続けた。実際、試料を持参して留学先に帰ったが、その当時は30 μm のシリカ粒子でさえ、まともに信号を捉える事ができなかった。その意味では、現在ナノメートルオーダーの計測が可能になり、他の付加価値も追加した全く新しい構造解析手段ができあがった事は大きな進展ではないかと考えている。本研究で述べた技術は検出精度などまだまだ問題点も多く、さらに検討を行うべき課題を残している。その一方で他の手法で計測できないサンプルの評価に役立てられる可能性も秘めており、今後の活用が期待される。また、今回は超音波を用いたが、この考え方を他の線源に置き換えるなど、別の観点で計測技術の発展に繋げるのも興味深く、今後他の研究者も含めてさらなる発展を期待している。

謝辞

この研究は、京都工芸繊維大学高分子物性工学研究室の宮田貴章教授、同研究室の学生の皆様のお力添え、ご協力があって成し遂げることができたと思っています。心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. Kohyama, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, "High Frequency Dynamic Ultrasound Scattering from Microsphere Suspensions", *Polym. J.*, **40**, 398(2008)
- [2] M. Kohyama, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, "Dynamics of Microsphere Suspensions Probed by High Frequency Dynamic Ultrasound Scattering", *Macromolecules*, **42**, 752 (2009)
- [3] M.L. Cowan, J.H. Page, D.A. Weitz, "Velocity Fluctuations in Fluidized Suspensions Probed by Ultrasonic Correlation Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 453(2000)
- [4] M.L. Cowan, J.H. Page, D.A. Weitz, "Novel Techniques in Ultrasonic Correlation Spectroscopy: Characterizing The Dynamics of Strongly Scattering Materials", *Acoust. Imaging*, **26**, 247(2002)
- [5] H. Xia, K. Ishii, T. Iwai, "Hydrodynamic Radius Sizing of Nanoparticles in Dense Polydisperse Media by Low-Coherence Dynamic Light Scattering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6261(2005)
- [6] A. Nagao, M. Kohyama, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, "Simultaneous Observation and Analysis of Sedimentation and Floating Motions of Microspheres Investigated by Phase Mode-Dynamic Ultrasound Scattering", *J. Appl. Phys.*, **105**, 023526(2009)
- [7] A. Nagao, T. Norisuye, M. Kohyama, T. Yawada, Q. Tran-Cong-Miyata, "Collective Motion of Microspheres in Suspensions Observed by Phase-mode Dynamic Ultrasound Scattering Technique", *Ultrasonics*, **52**, 628(2012)
- [8] P.N. Segrè, E. Herbolzheimer, P.M. Chaikin, "Long-range correlations in sedimentation", *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2574(1997)
- [9] É. Guazzelli, J. Hinch, "Fluctuations and instability in sedimentation", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **43**, 97(2011)
- [10] K. Sugita, T. Norisuye, H. Nakanishi, Q. Tran-Cong-Miyata, "Effect of electrostatic interactions on the velocity fluctuations of settling microspheres", *Phys. Fluids*, **27**, 013304(2015)
- [11] K. Igarashi, T. Norisuye, K. Kobayashi, K. Sugita, H. Nakanishi, Q. Tran-Cong-Miyata, "Dynamics of submicron microsphere suspensions observed by dynamic ultrasound scattering techniques in the frequency-domain", *J. Appl. Phys.*, **115**, 203506(2014)



則末 智久

Tomohisa NORISUYE

京都工芸繊維大学 材料化学系
准教授
博士(工学)