〔総 説〕

超音波散乱法による微粒子分散系の新しいナノ・ミクロン構造解析

則末 智久^{*1}・杉田 一樹^{*1}・Tran Thao Nguyen^{*1}
中西 英行^{*1}・宮田 貴章^{*1}

(受付 2017 年 3 月 16 日・審査終了 2017 年 5 月 1 日)

(早期公開 2017 年 6 月 8 日・DOI:10.1295/koron.2017-0017)

要 旨 医療、非破壊検査、ソナーなどで広く用いられている超音波を、高分子材料のミクロな構造解析に応用すべく、新しい超音波散乱技術の開発を行ってきた。本報では、おもに二つの手法について最近の研究成果をまとめる。一つ目は、動的超音波散乱(DSS)法であり、これは動的光散乱(DLS)法の超音波版である。高度に着色もしくは乳濁した微粒子分散系において、粒子径分布や凝集状態を解析することが可能である。また、ブロードバンドパルスを用いているため、位相を活用して試料の位置情報を取得することができ、粒子の構造を可視化することも可能である。二つ目の手法は超音波スペクトロスコピー(US)法である。この手法は古くから用いられている、いわゆる吸収法であるが、散乱関数論を組合せ、液体中に浮遊する微粒子一個の硬さ情報を、非接触で希釈乾燥することなく評価可能である。最近では、マイクロカプセルのシェル部分の弾性率やシェル厚みを評価する技術に発展したので、この研究例についても述べる。

1 緒 言

光やX線、中性子など、今日さまざまなビームを用いた散乱技術が、高分子材料の解析に用いられている^{1)~3)}。これらの技術により、興味のある構造の大きさに応じて、適切な波を用いることで、構造や相互作用を調べることができる^{4),5)}。静的な手法と動的な手法を組合せることで、高分子の構造のより定量的な評価が可能である。たとえば、凝集体の濃度や⁶⁾、ミセルの構造⁷⁾、共重合体の構造⁸⁾、ポリマーネットワークの運動性^{9),10)}などが評価されている。筆者らはたとえばこれらの散乱技術を駆使し、高分子ゲル^{11)~15)}や有機無機複合体^{16)~21)}のネットワーク構造や特性を研究してきた。

超音波は、高分子の分解にも活用されおり^{22)~24)}、その応用分野は非破壊検査に加えて、洗浄および粉碎といったエネルギーを利用した分野など、多岐にわたる。今日さまざまな散乱解析技術が普及している一方、超音波散乱は高分子科学の分野ではあまり用いられていない。これは、超音波が解像できる長さスケールがX線や可視光と比較して非常に長く、測定対象が比較的大きな構造に限定されるためであろう。

たとえば、メガヘルツの超音波を用いた場合、対応する溶液中の波長は数十マイクロメートルからミリメートルのオーダーであり、この波長の波を使って検出できる大きさはサブミクロンからミリメートルの範囲となる。それゆえに超音波は従来、ソナーや医療や非破壊検査に活用されてきた。このように超音波の反射(あるいは散乱)を活用した手法では、波長と散乱体の大小関係が大切となる。その一方、メガヘルツ超音波は、物質によるメガヘルツ超音波のエネルギー吸収量に注目することで、この周波数領域の弾性率や圧縮率という力学特性の評価にも適用可能である²⁵⁾。超音波の振動周期は高分子のよりミクロな運動タイムスケールに対応するので、古くから高分子の局所的なダイナミクスを評価するのに用いられてきた²⁶⁾。たとえば、周波数に対応した超音波の減衰を考慮する事で、高分子のクランクシャフトやからみ合いが評価可能である。このように超音波を活用する事で、数十キロヘルツから数十メガヘルツ領域におけるレオロジー特性が得られる一方、高分子の重要な力学特性に関してはもっぱら、0.1-10 Hzと比較的低い周波数の領域がおもな興味の対象とされている。

微粒子を溶液に分散させたり、固体のマトリックスに微粒子を埋め込むことで新しい機能を付加したり、材料を強化したりできる。このような材料は、触媒担持材料²⁷⁾や熱耐性のある多孔質膜²⁸⁾などさまざまな応用分

^{*1} 京都工芸繊維大学材料化学系 (☎ 606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1)

野で関心を集めている。近年では新しい物理トピックとして、バンドギャップ材料にも用いられている^{29),30)}。粒子が材料中に存在すると、試料中を伝播する超音波は粒子の散乱により減衰するため、超音波吸収測定は、微粒子を検出する有力な手法となる³¹⁾。

光散乱法は、ナノメートルから数十マイクロメートルの高分子構造とダイナミクスを解析できる最も有効な手法の一つであるが、試料が光学的に透明である必要がある。たとえば、ミクロン粒子(あるいはナノ粒子の凝集体)が溶液に含まれていたり、懸濁液の濃度が非常に高い場合や、物質そのものが着色している場合、特定の波長において顕著な吸収や多重散乱が生じ、測定が困難となる。それゆえに、不透明な試料を高精度で定量的に評価できる手法が必要である。最近では、このような目的を達成するために、低コヒーレンスビームを活用する新しい技術が提案されている。たとえば、光散乱と干渉計を組合せる事で、懸濁液のセル表面付近に特化した解析がなされている。しかしながら、その対象はサブミクロン以下の比較的小さな粒子、上限濃度も10%程度に限定されている^{32)~34)}。別の手法として、拡散光子密度波³⁵⁾も高濃度試料の凝集体を検出するために活用されつつある。

その一方、超音波を用いた場合は、光学的に懸濁した試料に対しても用いる事ができ、試料の機械的な情報を抽出することができる。超音波にもさまざまな既存技術があり、パルスドップラー法³⁶⁾や超音波吸収法^{31),37)}は微粒子懸濁溶液を調べるためによく用いられている。たとえばドップラー法は、クエット流におけるシアバンドを形成するような複雑な流れを解析するために活用されている^{38),39)}。クロス相関法はギャップ間の位置の関数としてずり速度を評価できる有効な手法であるが、これらの研究で用いている超音波の波長が可視光の波長と比べてかなり大きいため、散乱体の大きさが比較的大きい数十ミクロンからサブミリの構造体に限定されていた。

超音波スペクトロスコピー法は、高度に懸濁した試料の粒径分布を評価可能な手法である^{40)~43)}。減衰係数と音速を周波数の関数として表し、マイクロ粒子^{44)~47)}やナノ粒子^{31),37),48)~50)}それぞれに適した散乱理論に基づき回帰分析を行う。従来からある超音波吸収法は、超音波の懸濁した試料を測定できるメリットに加えて、ナノ粒子にも適用することができるが、熱伝導率、比熱^{37),51),52)}さらには密度や粘度といった粒子に関する事前情報を必要とすることが多い。データ解析における不確定性を減らすために、より少ない変数でかつ、マイクロ粒子を高感度に検出でき、光学的に懸濁しているシステムに対して使用可能な方法が強く求められていた。

この目的を達成するために、筆者らは動的超音波散

乱 (Dynamic ultraSound Scattering, DSS) 法を発展させてきた^{53)~60)}。その名が示す通り、この手法は高分子研究でよく用いられている動的光散乱 (Dynamic Light Scattering, DLS) 法²⁾に類似する音波を利用した手法である。超音波パルスが粒子に入射されると、圧縮率や密度の差により、超音波の散乱が生ずる。このような散乱シグナルをそれぞれ記録し、音場の時間依存性から統計的に粒子の変位を算出する。この手法は、もともとは J. H. Page とその共同研究者らによって開発され、流動ビーズや^{61)~63)}回転剪断流れ^{64)~66)}といった複雑流体のダイナミクスを解析するために用いられていた。彼らの測定対象はおもに大きなサイズ(ミリメートルあるいはサブミリメートル)であったため、筆者らは高分子の研究分野で活用できるように、それよりも遥かに小さな(マイクロあるいはナノ)粒子を測定するための“高周波数版”動的超音波法を開発してきた^{54),55)}。この手法は、試料の希釈や乾燥を必要とせず、粒子の変位を時間の関数として解析する事で、粒子の大きさならびに、相互作用を評価することができる。ナノ粒子では熱ゆらぎに起因するブラウン運動がメインの機構になるが、その一方でマイクロ粒子の場合、重力の影響により沈降運動を示す。数十ナノメートルから数百マイクロメートルの粒子からなる幅広い粒子径を測定対象とし、懸濁した試料を時間相関関数法により解析する事で、直ちにこれらの情報を得る事ができる。それゆえに、本動的超音波散乱法は、インクや触媒、化粧品といった多種多様な試料を評価する事ができる非常に有効な手法となる。ここでは、超音波を用いた技術の近年の発展⁶⁷⁾を総説としてまとめ、その手法の潜在的な能力を紹介したい。

2 動的超音波散乱法

2.1 マイクロ粒子の沈降運動

超音波によるナノ粒子のブラウン運動検出方法を述べる前に、まずマイクロ粒子のダイナミクス解析に関する知見を紹介したい。材料の微細化に伴いナノメートル構造体解析の重要性が深まる中、凝集体の存在など、ときに大きなスケールの構造解析が必要になる場合があり、マイクロメートルの構造体解析は分散系を取り扱う上で重要な技術と言える。

そのため、研究当初では、マイクロ粒子の沈降速度とそのゆらぎ成分の評価技術の確立を目指してきた。粒子が沈降すると流体力学的相互作用が支配的因子となるが、これはブラウン運動とは異なり長距離に作用して、かつ非常に複雑である。一個の粒子が液体の中を沈降するとき、粒子の速度は、重力と摩擦力の釣り合いから評価することができ、その速度から見かけの粒子径に換算する事ができる⁶⁸⁾。有限濃度においては、バックフローの効果により沈降速度は小さくなり、かなり希薄な

場合には、相互作用を定量化する方法が文献で示されている^{69),70)}。

平均沈降速度に関する理解はすでに確立されているが、その速度のゆらぎについては、今も流体力学の分野で関心が持たれているトピックである^{68),71),72)}。流体力学的相互作用によってひき起こされる速度ゆらぎは、熱拡散によるブラウン運動のゆらぎとは起源がまったく異なる。まず、構造や相互作用、分散安定性などの情報を得るために、マイクロ粒子の沈降速度のゆらぎに関して濃度依存性と粒子径依存性を検討した。

ある粒子が動くとき、その周りの溶媒に影響を及ぼし、さらにこの流れが他の粒子の運動に影響を与える。粒子が有限濃度である場合、この効果により、多体問題となる。比較的希薄な溶液の平均沈降速度を計算した Batchelor のアイデア⁶⁹⁾に基づき、Caflisch と Luke ら (CL) は、沈降速度の標準偏差を計算するモデルを提案した⁷³⁾。このモデルによれば、速度ゆらぎは、システムサイズと体積分率の平方根に比例する。よって、CL モデルでは、システムサイズが発散するとき同時に速度ゆらぎが発散することを示唆していた。シミュレーションによりこの速度ゆらぎが発散が支持されていた⁷⁴⁾、他の理論⁷⁵⁾や実験⁷⁶⁾によってその後否定される意見も相次いだ。その後この矛盾は、「ブロップ」と呼ばれる協同運動する領域の大きさを導入する事で解決された⁷⁷⁾。ここで、ブロップ内の粒子は同じ速度かつ同じ方向を向いて一緒に運動している領域である⁷⁸⁾。粒子画像流速測定法 (particle image velocimetry, PIV) とシミュレーション⁷⁹⁾によってこのブロップの存在が確認されている。このように、沈降する粒子の運動速度は同じではなく、時間と空間に依存してゆらぎを示すが、今日では、この原因はブロップに属する粒子数のゆらぎ (ブロップへの粒子に入れ替わり) であると説明されている^{72),80)}。DSS 法は時間相関関数法を用いる事で直接速度ゆらぎを評価しているため、最初の検討課題として、マイクロ粒子のサイジング方法を確立する事と、速度ゆらぎの粒子径依存性と粒子濃度依存性を理解する事を掲げた⁵⁵⁾。

DSS 法では、沈降速度と速度ゆらぎを評価するために以下のような手順で解析を行う。Figure 1 に、さまざまな角度に対応する散乱ベクトル $\mathbf{q}$ の模式図を示す。ここで、散乱ベクトル $\mathbf{q}$ の大きさは、

$$q = \frac{4\pi f}{c} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

で与えられる。 f は周波数、 c は音速、 θ は散乱角である。この散乱ベクトルの値が大きいほど、対象とする空間スケールが小さいことを意味し、より小さい物体を解像可能である。しかしながら、超音波を用いる限り、光と比べて波長が長く、分解能を高めることは容易ではない。図中の点線の矢印は超音波の印可方向であり、薄い実線の矢印は超音波ビームの散乱方向、濃い実線の矢印は散乱ベクトルの方向を示している。Figure 1(a) からわかるように、超音波ビームが通る方向に沿った粒子の変位 (座標) 情報を直接得ることができる。ブラウン運動のような等方的運動とは違い、たとえば沈降運動は特定の方向成分を有しているため、後方散乱はこのような目的において簡便なセットアップと言える。なお、この概念は散乱ベクトルの方向で決まるため、縦波と横波の種別を問わない。さらにこの時、散乱ベクトルの大きさが最大になる。これにより、光よりも波長が大きい超音波であっても、空間解像力を可能な限り高めることができる。超音波を用いてミクロンサイズの粒子解析を行うためには、20 MHz の超音波 (水中での波長は約 75 μm) を 180° の後方散乱で計測すれば十分であるが、ナノ粒子の計測はそう簡単ではない。この点については後述する。

本実験には超音波のブロードバンドパルスを用いるため、位相部を解析することで位置情報を得ることができる。その結果、セル壁近傍のみの散乱シグナルを取得することが可能であり、常に単一散乱を抽出することができる。したがって、たとえ試料が波長に対してかなり大きな粒子であっても、また試料濃度が非常に高い場合であっても、(音響的な) 多重散乱の影響は最小限ととめることが可能である。

Figure 2(a) に示す方向にトランスデューサーを設置すると、粒子が沈降する方向に沿った運動を検出することができる。これにより、粒子の平均沈降速度 $\langle V_z \rangle$ と沈降速度の標準偏差 $(\delta V_z^2)^{1/2}$ を同時に得ることができる。その一方、Figure 2(b) に示すように、水平方向にセンサーを配置すると、水平 y 成分のダイナミクスを解析することができる。このセットアップでは、沈降速度と超音波ビームの方向が直交しているため、水平方向の沈降速度の標準偏差 $(\delta V_y^2)^{1/2}$ のみを得る事ができる。以後、沈降速度の標準偏差 $(\delta V_y^2)^{1/2}$ を速度ゆらぎの尺度として用い、 ΔV_y と表記する。

Figure 3 に直径 $d = 3.6, 5.5, 18, 32 \mu\text{m}$ のジビニルベンゼンホモポリマー架橋粒子 (PDVB) からなる微粒子を水に分散させた場合の速度ゆらぎ ΔV_y の体積分率 ϕ 依存性を示す。実線は、Caflisch-Luke (CL) 理論に基づいた

Figure 1. (Reprinted from Sugita *et al.*⁶⁰⁾ by permission of AIP.) Illustrations of the scattering vector $\mathbf{q}$.

Figure 2. (Reprinted from Sugita *et al.*⁶⁰) by permission of AIP.) Schematic illustrations of the DSS geometry for (a) z- and (b) y-component measurements.

Figure 3. (Recreated based on the results of Kohayama *et al.*⁵⁵) by permission of ACS, and reprinted from Norisuye⁶⁷.) Volume-fraction dependence of the velocity fluctuations obtained for PDVB aqueous suspensions with different particle diameters.

フィッティング線である。PDVB 粒子の凝集を避けるため、界面活性剤である sodium dodecylsulfate (SDS) が微量添加されている。この実験で用いたすべての粒子では、いずれも CL 理論と良い一致を示している。このことから、ミクロンサイズの微粒子のダイナミクスは、流体力学的相互作用を伴った協同運動現象に由来するゆらぎで表されることが確認できた。このゆらぎの大きさは、粒子の半径と体積分率、セルの大きさで決まるので、逆に速度ゆらぎを計測することで、粒子の大きさがわかることになる。ここで、CL 理論には、システムサイズ(ここではセル長)が発散するときに速度ゆらぎが発散するという非物理的問題点があったが、ブロップがシステムサイズと同程度ではゆらぎは発散しないことと、セルの幅によって流体力学的相互作用が遮蔽される場合には CL 理論と同じ関数系で表記できるという議論が文

Figure 4. (Reprinted from Sugita *et al.*⁶⁰) by permission of AIP.) Volume fraction dependence of the velocity fluctuations obtained for silica aqueous suspensions with different particle diameters.

献でなされている⁸¹。なお、本実験条件では、粒子ペクレ数 Pe が 1 よりはるかに大きく、レイノルズ数 Re が 1 よりもはるかに小さいため、熱ゆらぎの影響と慣性の影響は無視できる。

これまで研究してきたポリスチレン系の PDVB 微粒子懸濁液は界面活性剤として SDS を付加する必要があるため、第三成分を付加する必要のない、帯電粒子からなる微粒子懸濁液を研究した⁶⁰。Figure 4 は粒子の表面が負に帯電したシリカ粒子の速度ゆらぎ ΔV_y の濃度 ϕ 依存性を異なる粒子径について示した結果である。ここで、速度ゆらぎは終端速度(ストークス速度) V_0 、粒子の直径 d 、比例定数 C_y を用いて規格化している^{55,79}。PDVB 微粒子懸濁液に関しては ΔV_y の濃度 ϕ 依存性は、CL 理論で予測される挙動を示していた。すなわち、 ΔV_y は体積分率 ϕ の平方根に比例していた。一方、シリカ微粒子懸濁液では、速度ゆらぎの異常な立ち上がりが存在することが新たに見いだされた。粒子径が小さくなると、この立ち上がりはより顕著になり(3 μm)、また、立ち上がりが現れる体積分率は粒子径の減少に伴って系統的に大きくなっている。この現象は、定性的には電解質系に固有の静電的相互作用と流体力学的相互作用の競合によるものと考えている。後述するブロップ構造の可視化により、粒子径の増大もしくは濃度の低下に伴って流体力学的相互作用が顕著になり、ブロップサイズ(相関長)が大きくなることを確認している。逆に小粒径、高濃度では、静電的相互作用の効果が流体力学的相互作用に勝ると考えられる。これらの効果は、静電的なポテンシャルの差異から生じる粒子交換にも影響を与えており、速度ゆらぎに関する流体力学的相互作用と静電的相互作用との競合であると考えている。

この挙動が粒子表面の帯電によって生じていること

Figure 5. (Reproduced from Sugita *et al.*⁶⁰) by permission of AIP.) The C_s dependence of (a) ΔV_y and (b) the scattered intensities obtained for the silica suspension with $\phi = 0.02$.

を確認するために、試料に少量の塩を添加した。Figure 5(a)に直径 $d=4.7\mu\text{m}$ マイクロメートルのシリカ粒子の ΔV_y の塩(塩化ナトリウム)濃度依 C_s 依存性を示す。図より、速度ゆらぎは塩の添加に伴い小さくなり、さらに添加を続けると塩析による効果が現れる。4mM以上の散乱強度の増加からも大きな凝集体が形成されていることが確認できる⁶⁰。ここでは示さないが、塩で遮蔽して静電的相互作用を弱めた場合、シリカ粒子の速度ゆらぎ ΔV_y の濃度 ϕ 依存性はPDVB粒子の濃度依存性と等価な挙動を示すことを確認している。以上のことから、ミクロンサイズの微粒子懸濁液のDSS測定で得られた速度ゆらぎのデータを、CL理論に基づいて解析するためには、少量の塩を添加する事が必須であることを示唆している。

2.2 位相モードDSSによるブロップの可視化

相関関数法は定量的に微粒子懸濁液の動的な情報を得る事ができる手法であるが、この手法は、記録にある程度の時間を要し、さらにそれを平均する必要がある。それゆえ、相関関数を構築することなく、極小時間の位相差からダイナミクス情報を解析できる手法を開発した^{57),58)}。超音波を用いると、光学的に不透明な系に対して適用できることに加えて、位相を解析することで粒子の位置を追跡できる。位相の時間変化を解析する事で粒子速度を符号付きで解析できるため、たとえば、気泡の上昇と凝集体の沈降を識別することができる。位相モードDSS法では、(1)位相差を用いるため、(長時間平均なしに)各パルスの繰返し時間毎の瞬間の速度が得られる。そして振幅と位相を解析するが、(2)パルス超音波の位置解像力をそのまま活用するために、(周波数ドメインではなく)時間ドメインで位相情報を抽出するこ

とを試みた。具体的には、得られた超音波散乱波に自作のソフトウェア上で参照波をかけてロックインし、時間ドメインに逆変換することで、空間情報を保持したタイムドメインの位相解析が実現している。

Figure 6(a)に示すように負のスパイク波(短時間で緩和する -270V の高電圧電気パルス；図中 $\Psi(t,T)$ の上部)を縦波トランスデューサーに印加すると、センサーから超音波が発信される。超音波は圧縮率と密度の異なる媒質間で反射あるいは散乱するため、微粒子懸濁液の入っているプラスチックセル外壁と内壁に対応する四つの独立したエコーが観測される。二つ目と三つ目のエコー間の散乱波が、粒子からの散乱波である。このようなパルスを数十ミリ秒の間隔で繰返し試料に入射しそれを記録することでFigure 6(b)に示すような時間ドメインの振幅のイメージを得る。

超音波の伝播時間は粒子の運動よりもはるかに速いため、特定のパルスパルス伝達時間(field time, t)における散乱振幅の時間発展(observation time, T)はFigure 6(c)に示すように、特定のサンプルの位置における粒子の運動情報を与える。Figure 6(d)に、位相解析によって得られる粒子速度の画像を示す。低い静電容量のパルサーを用いて弱い強度の超音波パルスを発信しているが、パルス繰返し時間が、たとえば1msよりも早い場合には、音響流が原因となり^{36),82)~84)}速度は過大評価される⁵⁹⁾。それゆえに、実験を行う前には、その閾値を慎重に確認する必要がある。

水平方向からのセットアップを用いて、粒子の速度を位相モードDSSで評価する際、パルス伝播時間 t は、往復のパルス伝搬時間を考慮し、適切な音速を用いる事で、距離(=音速 $\times$ パルス伝搬時間)を表す y 方向に換算する事ができる。その一方で、トランスデューサーはある高さに固定されているため、沈降する粒子は超音波ビームが入射されている散乱領域に入り、ある時間経過後、その領域から出て行く。ブロップに含まれる粒子の交換、すなわち数密度ゆらぎがそれほど速く起こらないとき、ブロップの大きさは画像構築時間内で一定だと考える事ができる。すると、この観測時間 T 依存性は粒子の平均沈降速度 $\langle V_z \rangle$ をかけることで z 方向へと変換($Z = \langle V_z \rangle T$)することができる。その結果、Figure 7に示すように、ブロップが明瞭に yz イメージとして可視化できた。得られた画像からは(ミリメートルオーダーの)非常に大きな構造があり、それは粒子の大きさと体積分率に強く依存していることがわかる。また、ここでは示さないが、画像から相関長を算出したところ、ブロップモデルで予測される体積分率依存性に合致することがわかった。必要であれば、さらに、位相差の分布関数^{58),85),86)}を利用した統計処理を施すことで、平均沈降速度と速度ゆらぎなど、相関関数法と等価な情報を高精

(A) Time domain

Figure 6. (Recreated by Konno *et al.*⁵⁶⁾ and Nagao *et al.*⁵⁸⁾ by permission of Elsevier, and reprinted from Norisuye⁶⁷⁾.) Schematic representation of the experimental setup and the data obtained by DSS techniques in the time domain.

Figure 7. (Reprinted from Nagao *et al.*⁵⁸⁾ by permission of Elsevier.) The concentration dependence of the velocity images showing the collective motion of the particles.

度に算出し、粒子径を評価することも可能である。大きな散乱体が存在するときは顕著な散乱強度が観察されるため、動的な構造を可視化できる位相モード DSS 法は凝集体の位置を検出に有効である。

2.3 (周波数ドメイン) 相関関数法：沈降とブラウン運動が競合するダイナミクス

材料設計の微細化に伴い検出したい構造体のサイズもナノサイズと小さくなる。ナノサイズの粒子径や相互作

用評価には、もちろん動的光散乱 (DLS) 法が有効であるが、ナノサイズであっても濃厚系など光を通さない試料も多く見受けられる。また、均一に分散したナノ懸濁液を調製したつもりが、分散溶媒や安定剤が適切でない場合には、凝集が生ずるので、前述のミクロン構造体の同時解析も必要になろう。DLS 法では試料が希薄で透明であれば、ミクロン凝集体の散乱信号を記録することはできるが、光より波長の大きな散乱体の場合、DLS 解

析の前提であるレイリー近似が破れ、正しい粒子径解析が行えない場合が多い。典型的には、100 nm を超える粒子は、表面が電氣的に中性でかつ密度が一様な剛体球である場合を除いて、散乱ベクトル q に依存して粒子径が変化する¹⁹⁾。

そこで、DSS 法によるサブミクロン粒子の検出に取組んだ⁵³⁾。前述のように超音波の波長は可視光の 100 倍程度であり、小さい構造体の検出には不向きであるが、一度高感度でナノ粒子の超音波計測技術が確立すれば、超音波の波長は粒子サイズよりもかなり長いため、波長と粒子の関係にかかわる高次の q の効果が問題でなくなる。ここで、粒子サイズが小さくなると、沈降運動よりもよりブラウン運動が支配的になり、その結果、平均二乗変位の時間依存性が変わる。水平方向のセットアップでこのダイナミクスを評価すると、時間相関関数は次のように表現される。

$$g^{(1)}(t, \tau) = \exp\left(-\frac{1}{2} q^2 \langle x^2 \rangle\right) \quad (2)$$

ブラウン運動の場合は、平均二乗変位は $\langle x^2 \rangle = 2D(t)\tau$ で与えられる。ここで τ は遅延時間、 D は並進拡散係数である。一方、沈降する粒子では $\langle x^2 \rangle = \Delta V(t)^2 \tau^2$ となり遅延時間のべき指数が異なる。ここで拡散係数や速度ゆらぎがパルス伝達時間 t の関数であるのは、超音波測定においてこれらが位置依存性として解析できるためである。これらの中間の大きさの粒子では、ブラウン運動と沈降運動のダイナミクスが競合する。この複雑な運動を周波数の関数として解析するために、FD-DSS 法を提案した^{53), 56)}。

時間ドメイン DSS 法は、試料の位置に依存するダイナミクス (たとえばハーゲン・ポアズイユ流れやクエット流など) を評価できる技術である。一方、運動速度が位置に依存しない場合、位置の情報を平均して解析することができる。よって、(時間ドメインでの) パルス伝搬時間の関数としてデータを解析する代わりに、それぞれのパルスをフーリエ変換する事で、データを周波数の関数として得る事ができる。実験で用いる超音波パルスはさまざまな波長を含んでいるため、角度を変える事なく、それぞれに固有の散乱ベクトルに対応する音場相関関数を構築することが可能である。相関関数の遅延時間のべき指数 n を Figure 8 に示した。半径 $a=150$ nm のシリカ粒子では、指数が 1 であることから明瞭にブラウン運動をしていることがわかる。その一方、 $a=2.5$ μm の PDVB 粒子では時間の 2 乗に依存していることがわかる。これらは 30 MHz トランスデューサーで評価できる範囲では散乱ベクトルに依存していない。これらより、FD-DSS 法が散乱ベクトルの大きさによらず、それぞれの運動状態を正しく解析できていると言える。中間の

Figure 8. (Reprint from Igarashi *et al.*⁵³⁾ by permission of AIP.) The q dependence of the exponent n of $g^{(1)}(\tau, q)$.

1 μm の粒子では、一つのセンサーで (ブラウン運動と沈降運動の) 二つの異なるダイナミクスが同時に観測されるという興味深い結果が得られた。この指数は小さい散乱ベクトルでは 2 である。これより大きなスケールでこの運動を観察した場合、粒子の運動は沈降運動をしていると解釈できる。一方、大きな散乱ベクトルでは、時間指数は 1 であり、ブラウン運動が観察されている。さまざまな波長成分を含んだ超音波パルスを活用する FD-DSS 法は、光散乱のような角度依存性スキャンを必要とせず、このような豊富な情報をたった一回の動的な測定から散乱ベクトルの関数として得る事ができる。試料が懸濁液中に少量の凝集体を含む場合、本手法は懸濁液の分散安定性を議論する上で非常に有効な手法となる。ここでは示さないが、約半径 40 nm のナノ粒子を測定する事に成功している。マイクロ粒子の場合に加えて、今日では、動的超音波散乱法によりナノメートルからマイクロメートルの範囲を解析可能である。この動的な手法は塗料や化粧品、フィルターなど数多くの応用分野で微粒子懸濁液の分散安定性を評価する新しい方法となるだろう。

2.4 粒径分布

ここで、DSS 法により評価した粒子沈降速度の正確さについて述べる。連続波ではなくブロードバンド超音波パルスを用いているため、線源から出る波はいくつかの波長を含んでいる。これは、時間ドメイン相関関数法から評価した速度はある程度の不確実性が含まれることを意味する。不適切な散乱ベクトル (あるいは周波数) の値は、系統的な速度の誤差になるからである (式 (1) と (2) 参照)。たいていの場合、DSS 測定の結果を解析するために、用いたブロードバンドセンサーのピークの周波数を用いるが、そもそもその値が正しい周波数であるという保証がない。ハイドロフォン (受信専用のセンサー) を

Figure 9. (Reprint from Konno *et al.*⁵⁶) by permission of Elsevier.) (a) Typical frequency spectra of two transducers: 25C6I (open circle) and B20K2I (open triangle). (b) $\langle V_z \rangle$ evaluated by the time-domain (open symbols) and the frequency-domain DSS (solid symbols) techniques.

用いて比較的ナローバンドのトランスデューサーをキャリブレーションすると、ピークの位置はほとんど同じになる。しかしながら、ブロードバンドセンサーのピーク値(あるいはエネルギー平均値)はキャリブレーションした周波数と大きく異なることがある。それに対してFD-DSS法では、この効果を周波数成分ごとに分けることができる。以上より、正しい周波数における相関関数で沈降速度やそのゆらぎ成分を計算でき、それらは異なる周波数で適切に処理されていれば、さらに統計平均可能である。また前に示したように、異なる物理的な起源からなる運動(沈降運動とブラウン運動)を識別できる。時間ドメインDSS(以後、「従来の」DSSと表記する)は、超音波パルスの伝播時間の関数としてダイナミクスを調べることができる効果的な手法であるが、得られる速度には超音波の波長の曖昧さに起因する不確実性があった。

Figure 9(a)に示したのは、ブロードバンドパルスの振幅であり、種類が異なる二つの超音波トランスデューサーから得たものである。一つ(25C6I)は中心周波数が17 MHzで相対的にナローバンドであり、もう一方(B20K2I)は、分布がやや広く、中心周波数が21 MHzである。従来のDSS法では、ピーク位置の周波数を妥当なものとして、散乱ベクトルの計算に用いてきた。一方、周波数ドメインで、同じデータを解析した場合は、「妥当な周波数」の見積もりを必要としない。それゆえ

に、FD-DSSでは、相関関数法を用いて解析を行う前に、周波数のキャリブレーションが不要となる。この手法は、向かい合わせにセンサーを配置する透過セットアップを用いてハイドロフォンで受信することで得られる周波数帯域のピーク値やエネルギー平均で上手く解析周波数を決める事ができないときにも使用できる、大変有効な手法である。この手法を用いることで、粒子の速度の誤差が極めて押さえられ、(従来のDSS法の)10%から(FD-DSSでは)1%以内に収まるようになった⁵⁶。Figure 9(b)に示すように、 $d=10\ \mu\text{m}$ のPDVB粒子の解析した沈降速度は、周波数や用いたトランスデューサーの種類によらず、ほぼ一定値をとっている。得られた平均速度を粒子径に換算すると、FE-SEMを用いた画像解析で評価した粒子径と良く一致している。

FD-DSSは、キャリブレーション不要な単独手法であるばかりでなく、他の手法における正しい周波数を提供する方法としても活用することができる。Figure 9(b)に示すように、時間ドメインDSS法と周波数ドメインDSS法による解析で得られた粒子の沈降速度が交わる点を求める事で、正しい解析周波数を決定することができる。この校正を行った後は、この周波数の値を、従来の時間ドメインDSS法や位相モードDSS法の解析周波数として用いる事ができる。位相モードDSS法は、瞬間瞬間の速度を可視化できる技術であり、一度正しい周波数がわかれば、それぞれの粒子の運動を独立にイメージ解析することが可能である。この手法をさらに発展させ、以下に示すように、粒子速度の深さ依存性から粒径分布を解析する手法を構築した。

大きい粒子ほど、小さい粒子よりも早くに沈降するため、位相解像力のあるDSSであれば、沈降速度とそれに対応する粒子の直径 d を、試料の深さの関数として得る事ができる。DSS法は、この「動的な」粒子の速度に加えて、「静的な」散乱強度を同時に記録する事ができる。PDVB粒子およびシリカ粒子の散乱関数 $f(\theta)$ は別途求めることが可能であり、その妥当性はすでに確認されている。それゆえ、全個数の散乱強度を粒子一つの散乱強度($f(\theta)$ の2乗)で割ることで、粒子の個数 N を試料の深さの関数で得ることが可能となる。それぞれに共通する変数である試料の深さを消去する事で、粒子の個数の分布 $N(d)$ が求められる。

Figure 10に示すように、走査型顕微鏡(SEM)とDSS法によって評価した粒径分布は良い一致を示した。PDVB粒子とシリカ粒子は、いわゆる標準粒子で、変動係数CVはいずれも5%よりも小さい。これらの粒子は、SEM画像からは、一見すると極めて単分散の粒子であるが、DSS法から分布を評価すると、PDVB粒子の方がシリカ粒子よりも分布が広い事が判明した。これは、SEMによって記録した数百個の数粒子を一つ一つ

Figure 10. (Reprinted from Konno *et al.*⁵⁶⁾ by permission of Elsevier.) The particle size distribution of the silica particles ((a) and (b)), and PDVB particles ((c) and (d)) obtained by SEM ((a) and (c)) and by DSS ((b) and (d)).

丁寧に解析して構築したヒストグラムからも裏付けられた。DSS法は、SEM画像解析で数多くの粒子を数える必要もなく、また、試料を希釈乾燥することもなく、このような情報を容易に抽出することができる手法である。なお、シリカ粒子の粒径分布については、DSS法で得た方がSEMで得た分布よりもブロードであった。その一方で、PDVB粒子の粒径分布はDSS法の方がよりシャープになっている。シリカ粒子が仮に単一粒子径であったとしても、沈降速度には不均一性を生ずるため、粒径分布は有限の幅を有するのが原因であろう。一方、PDVB粒子の場合、大粒径成分がDSS法では少なく評価されている。これは、大きい粒子ほど早くに沈降し、ビームの減衰が顕著であったためと考えている。セルの高さを最適な高さに設定し、ビーム減衰の小さなセンサーを用いる事で、これらの問題は回避できると考えられるので、今後の研究でより正確な分布を提供できるように改良を行う予定である。

3 超音波スペクトロスコピー法

3.1 減衰係数、音速、密度、3変数同時測定

筆者らが開発している超音波を用いた解析技術はおも

に二つある。一つは前述の動的な散乱テクニックであり、この手法は緩和時間から散乱体の運動性や散乱ベクトルの関数としてダイナミクスを評価するために、時間に対してゆらぐ散乱振幅を計測する。もう一つの手法は、従来から用いられている手法で、試料の粘弾性特性を評価するために、超音波の吸収量を測定する。ただし、多様な構造体解析に対応するため、さまざまな散乱関数モデルを組合せて、粒子径分布と粒子一個の弾性率評価を同時に行っているところが新しい。超音波は、試料を透過する際、力学的な振動をしながら伝播する波であるため、音速と減衰係数を評価することで、機械特性を評価する事ができる^{87),88)}。この手法はゲル化などの重合過程や構造の変形過程をモニターするために用いられてきた^{89),90)}。

典型的な測定では、音速 c と減衰係数 α を評価するために、トランスデューサーを向かい合わせて配置し、その間に試料を置いて行う。高速フーリエ変換を用い、周波数の関数としてデータを得る。先行研究では、ポリアクリルアミドの反応過程とその化学ゲルをモニタリングした⁹¹⁾。Figure 11に示すように、超音波透過スペクトロスコピー法は反応過程をモニタリングすることができる。この過程は、(1)重合開始過程(2)発熱反応を伴う重合過程(3)反応が安定する三つの過程に分けることができる。平坦な音速と初期過程の音速とを比較すると、平坦領域の音速は初期過程の音速よりも遅い。

音速は体積弾性率 K とずり弾性率 G を用いて式(3)で与えられる。

$$c = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (3)$$

この式から、弾性率が上昇しても、密度がそれ以上に増加すると音速がむしろ小さくなるのがわかる。このことから、従来の音速測定は重合系のオンラインモニタリングには不適切で、音速と密度を同時に実測する新しい超音波法が必要であると考えた。

そこで筆者らは、マルチエコー超音波スペクトロスコピー法 (Multi-echo reflection ultrasound spectroscopy, MERUS) を考案した。この手法は、(1)二つの反射波の差と(2)プラスチックセルの壁面と試料との反射係数を評価することで、減衰係数 α 、音速 c そして密度 ρ を同時に解析できる手法である⁹²⁾。先行研究のアクリルアミドの研究と同様に、MERUS法を用いて反応過程をモニターした。Figure 12に、(a)音速 c (b)密度 ρ (c)断熱圧縮率 $\kappa_s = 1/(\rho c^2)$ のアクリルアミド濃度 C_{AAm} 依存性を示す。 C_{AAm} が 0.15 g/cm^3 よりも小さな場合は、重合反応が完了したあとよりも、初期過程の方が c が大きい。しかしながら C_{AAm} が 0.15 g/cm^3 を超えると、密度の増加

Figure 11. (Reprinted from Norisuye *et al.*⁹⁰) by permission of Wiley.) The time course of (a) α and (b) c obtained for polyacrylamide gels with different cross-linker concentrations, C_{BIS} . (c) The values of the speed of sound as a function of C_{BIS} at the initial, peak and plateau are depicted.

が圧縮率の減少よりもより顕著になるため、平坦な領域の音速は初期過程よりも大きくなる。重合過程や構造形成過程など、平衡状態の密度(文献値や自身の校正データ)を利用できない場合、この同時計測法を用いる事で有用な知見を得る事ができる。MERUS法は、先駆的に行われた他の研究^{93)~99)}とは異なるが、バッファロードを用いた超音波濃度計¹⁰⁰⁾と類似する手法である。しかしながら、MERUS法は新しい波形処理法であることに加えて、分光測定用の使い捨てプラスチックセルを使う事ができ(バッファロードによる試料の汚染を回避でき)、リファレンスを用いる事で測定時におけるわずかな位相ずれも校正するため誤差を最小にすることができる。ここでは示さないが、同様の手法

Figure 12. (Reprinted from Norisuye *et al.*⁹¹) by permission of Elsevier.) The C_{AAM} dependence of (a) c , (b) ρ and (c) κ_s .

をアクリルアミドがゲル化する系に用い、特異的な密度の変化を発見した¹⁰¹⁾。ポリアクリルアミドゲルでは、ゲル化が始まる際に、薄い水の層が形成されることを見いだしている。

3.2 剛体球および中空微粒子の弾性特性

これまで、ポリマーゲルをプラスチックセル内で合成して、その反応過程をMERUS法によりモニターしてきたが、これによりメガヘルツ域のみかけの弾性率を密度と音速から音響学的に決定する事ができている。透過ロスにかかわる散乱の効果は、超音波の古典的な研究対象であり、減衰係数の実験データは音響の散乱理論を用いて分析されてきた^{102),103)}。剛体球の場合は、その中を伝わる横波の寄与が重大な役割をはたす。Faranは、非粘性液体のなかに存在する一つの剛体球について、横波の伝播に関連する速度ポテンシャルを導入する事で、液中に分散する固体粒子に対する音響理論を初めて定式化した¹⁰⁴⁾。横波の仮定に加えて、この理論は、粒子の表面とその周りの溶媒との間に接線応力が存在しないことを仮定している。それゆえに、この理論は、粘性波(横波)の波長と比べて、粒子径が大きい場合(マイクロメートルオーダー)、たとえば、比較的低濃度領域で溶媒の粘度が小さい場合については成立する。その一方で、粒子が小さくなると、粘性波と熱波の両方が音響散乱にとって重要な役割を果たすようになる。もしナノ粒子が興味の対象である場合は、ECAH (Epstein-Carhart⁵²⁾ and

Figure 13. (Reprinted from Kubo *et al.*¹⁰⁴) by permission of Elsevier.) The frequency dependence of α (a) and c (b) obtained for the particle suspensions of the PS particles with different concentrations.

Allegre-Hawley⁵¹⁾)理論を用いることになるが、その詳細はレビュー論文にゆずる³⁷⁾。

Figure 13 にポリスチレン微粒子を少量の界面活性剤とともに水に分散させた試料の超音波減衰率と音速の周波数依存性を示す¹⁰⁵⁾。これは、30 MHz の縦波トランスデューサーを発信と受信それぞれに用いて行った超音波透過実験の結果である。マーカーは濃度の異なる微粒子分散液の実験結果であり、実線は理論を示している。理論解析は以下のような手順で行った。まず、Faran の散乱理論に従い、部分波展開により散乱振幅を計算する。これは、ずり弾性率とヤング率などの力学物性が既知の微粒子に対して、入射波がどの程度散乱し、どの程度内部に侵入するかの係数である。筆者らが実測するのは超音波減衰率と音速の周波数依存性であるので、周波数ごとに、実数部が音速、虚数部が減衰率の複素波数を解析しなければならない。有限濃度における多重散乱を考慮した分散関係として、Waterman-Truell の式が知られている¹⁰⁶⁾。これを用いると、実測可能な複素波数と、弾性率や大きさを反映した前述の散乱係数を結びつけることが可能となる。なお、この研究では超音波散乱解析の妥当性を検討するために、力学物性と粒子径分布をすべて既知として検証した。具体的には、超音波実験を行う前に粒径分布と密度はそれぞれ SEM およびピクノメーターを用いて校正した。既知のヤング率 $E=3.74$ GPa、体積弾性率 $K=4.10$ GPa、ずり弾性率 $G=1.39$ GPa の文献値を用いる事で、微粒子懸濁液の減衰係数 α と音速 c が理論により再現できた。 E 、 K 、および G は以下のように超音波で求める音速と結びつけることができる。

$$G = \rho v_s^2 \quad (4)$$

$$K = \rho v_L^2 - \frac{4}{3} \rho v_s^2 \quad (5)$$

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \quad (6)$$

ここで v_L と v_s はそれぞれ粒子の縦波音速および横波音速である。

ポリスチレン粒子とポリジビニルベンゼン架橋体粒子 (PDVB) について精度よく評価する事ができたので、同様の手法を中空粒子に適用し、シェル部分の硬さと厚みを評価することにした。これら情報は、DSS 法による粒径分布解析 (Figure 10 参照) を行う際に必要な散乱振幅を計算するのに必要不可欠である。

Figure 14 は、水に分散させたホウケイ酸ガラス中空微粒子の超音波の減衰率と音速である。以下に示すように、剛体球のときと同様に理論の妥当性を検討した。まず、Goodman の計算方法に従い¹⁰⁷⁾、中空粒子の内側の界面と外側の界面における境界条件を二回解いた。Goodman の原文においては、粒子のコアは空気もしくは粒子の外側と同じ溶媒で満たされていることを仮定している。図中の点線で示したように、超音波散乱理論により実験データが再現されている。ただし、音速のカーブは約 15 MHz において、わずかに逸脱している。このずれが生じる理由を調べるために、SEM 画像をさらに解析し、粒径分布とシェル厚みの分布と相互関係を解析した。ここで δ と d_m/d はシェル厚みと粒子の外径に対する内径の比である。この結果、SEM で校正された実験データと超音波のモデル計算と極めて良い一致を示すようになった。

散乱係数の行列に簡単な修正を行う事で、いかなる液体コアにも適用する事が可能である。現在の研究では、本手法を、エマルジョンをテンプレートとしたシリカマイクロカプセルの合成過程をモニターするために用いている。これまでの研究で既知の弾性率と既知の粒径分布を用いて、超音波減衰率と音速が理論により上手く再現できることがわかったので、現在は弾性率と粒径分布の両方をフィッティングパラメータにして解析している。減衰率と音速の周波数依存性データの解析において、粒径分布は力学的共鳴を含むスペクトルを緩慢に

Figure 14. (Reprinted from Kubo *et al.*¹⁰⁴) by permission of Elsevier.) The frequency dependence of α (a) and c (b) obtained for the particle suspensions of the borosilicate hollow particles with different concentrations. The diameter dependence of δ (c) and d_{in}/d (d) for the borosilicate hollow particles calibrated by SEM.

示す効果があり、力学物性はスペクトルの縦シフト、平均粒子径は横シフトとして寄与する。これらは独立に決まる変数であるので、弾性率と粒径分布が同時に決まることになる。もちろん、フィッティングパラメータが増えることで解析の不確実性が増すことは留意すべき点ではある。詳細は、参考文献¹⁰⁸を参照されたいが、弾性シェルが形成される過程をオンラインでモニタリングすることに成功している。

4 結 論

超音波は、医療分野や非破壊検査の分野で広く用いられている。超音波の波長は光やX線、中性子線とくらべると比較的長いので、超音波の応用分野はもっぱらミリかサブミリメートルオーダーの大きな構造を評価することにとどまっている。この総説では、動的超音波散乱(DSS)法というまったく新しい超音波散乱法が小さな構造の変化を解析できることを述べた。DSS法はもともと、複雑流体を調べるためや、強く多重散乱する波の伝播現象を調べるためにJ. H. Pageとその共同研究者らによって提案された手法である。筆者らはこのDSS法を、センサーや受信部、セル、配置、さらには解析法を

見直し、オリジナルのDSS法よりもはるかに小さい構造体解析に成功している。

従来の時間ドメインDSS法と比較すると、周波数ドメインDSS法は周波数(あるいは散乱ベクトル)の関数として粒子の運動を評価することができる。これにより(大きなスケールで見た場合の)沈降運動と(小さなスケールにおける)ブラウン運動といった、異なる粒子の運動を同時に評価することができた。FD-DSSのもっとも優れた点は、このような情報を周波数の関数として同時に評価できるという点である。これは、一次粒子がナノ粒子であり、少量のミクロンサイズの凝集体が含まれる系などに活用する事ができる。FD-DSS法はセンサーの周波数帯域からあらかじめ中心周波数を決定する必要がないため、また比較的周波数の高い超音波を後方散乱のセットアップで解析するため、微粒子の大きさと比べて長い波長を有する超音波を用いているにも関わらず、解析精度を最大限まで上げることができる。用いる周波数について正しい情報があるため、沈降速度の解析誤差は従来の10%から1%まで小さく押さえることに成功している。ひとたびFD-DSSにより真の中心周波数が決定されると、このロックイン周波数を位相モードDSS法

などの他の強力な手法の解析周波数として利用することができる。また位相モード DSS 法により粒子の速度場を可視化することもできる。この解析により、ブロッツと呼ばれる独特な粒子が協同運動する領域を可視化することができた。このような特異的な構造は、マイクロあるいはそれ以上の大きさの粒子に固有であり、凝集体などの懸濁液中の大きな構造を評価するために必ず理解する必要がある。

超音波スペクトロスコピー (古典的な吸収測定) は、熱拡散係数や、比熱、熱伝導率、密度、粘度といった粒子の特性が解析前に明らかになっている必要があるが、高分子化合物の粘弾性特性を調べることができる有効な手法である。たとえば、試料の希釈や乾燥を必要とせずに溶液中のシェル弾性やマイクロカプセルといった構造の特定の部分の弾性特性を評価できる。シリカやフェノールからなるマイクロ中空微粒子について、超音波散乱理論と透過測定の実験結果は極めて良い一致を示している。将来的な研究では、ナノメートルオーダーのコアシェル粒子や、音響コントラストが小さい高分子ゲルカプセルの粘弾性特性解析が検討課題となろう。

謝 辞 本研究は、文部科学省の科研費 15K05627, 24550255, 22750205, 20750178, 18750190. の助成を受けて行われました。

文 献

- 1) O. Glatter, "Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter", 1st edition, Th. Zemb and P. Lindner eds., Elsevier, Amsterdam (2002), p. 171.
- 2) B. J. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics", Dover Publications, New York (2000).
- 3) J. S. Higgins and H. C. Benoit, "Polymers and Neutron Scattering", Clarendon Press, Oxford (1994).
- 4) C. A. Dreiss, *Soft Matter*, **3**, 956 (2007).
- 5) L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat, *Macromolecules*, **35**, 4050 (2002).
- 6) M. Kanao, Y. Matsuda, and T. Sato, *Macromolecules*, **36**, 2093 (2003).
- 7) M. Miyake, A. Asano, and Y. Einaga, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4648 (2008).
- 8) Č. Koňák and G. Fleischer, *Macromolecules*, **30**, 1457 (1997).
- 9) J. G. H. Joosten, J. L. McCarthy, and P. N. Pusey, *Macromolecules*, **24**, 6690 (1991).
- 10) P. N. Pusey, *Phys. A*, **157**, 705 (1989).
- 11) T. Norisuye, N. Masui, Y. Kida, D. Ikuta, E. Kokufuta, S. Ito, S. Panyukov, and M. Shibayama, *Polymer*, **43**, 5289 (2002).
- 12) S. Takata, T. Norisuye, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **35**, 4779 (2002).
- 13) T. Norisuye, Y. Kida, N. Masui, Q. Tran-Cong-Miyata, Y. Maekawa, M. Yoshida, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **36**, 6202 (2003).
- 14) T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, and M. Shibayama, *Macromolecules*, **37**, 2944 (2004).
- 15) T. Norisuye, T. Morinaga, Q. Tran-Cong-Miyata, A. Goto, T. Fukuda, and M. Shibayama, *Polymer*, **46**, 1982 (2005).
- 16) Y. Aoki, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata, S. Nomura, and T. Sugimoto, *Macromolecules*, **36**, 9935 (2003).
- 17) T. Nakanishi, T. Norisuye, H. Sato, T. Takemori, Q. Tran-Cong-Miyata, S. Nomura, and T. Sugimoto, *Macromolecules*, **40**, 4165 (2007).
- 18) H. Sato, T. Norisuye, T. Takemori, Q. Tran-Cong-Miyata, and S. Nomura, *Polymer*, **48**, 5681 (2007).
- 19) Y. Takata, T. Norisuye, S. Hirayama, T. Takemori, Q. Tran-Cong-Miyata, and S. Nomura, *Macromolecules*, **40**, 3773 (2007).
- 20) T. Norisuye, Y. Ikezawa, T. Takemori, Q. Tran-Cong-Miyata, and S. Nomura, *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 716 (2008).
- 21) K. Yasumoto, T. Norisuye, Y. Teranishi, Q. Tran-Cong-Miyata, and S. Nomura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 3295 (2012).
- 22) S. Guo, Y. Li, G. Chen, and H. Li, *Polym. Int.*, **52**, 68 (2003).
- 23) J. Massey, J. C. Parr, T. A. Wagler, E. V. Meerwall, C. K. Hong, and A. I. Isayev, *Polym. Int.*, **56**, 860 (2007).
- 24) G. J. Price and P. F. Smith, *Polym. Int.*, **24**, 159 (1991).
- 25) H. Ikeda and M. Higashi, *Polym. Int.*, **53**, 1538 (2004).
- 26) K. Ono, H. Shintani, O. Yano, and Y. Wada, *Polym. J.*, **5**, 164 (1973).
- 27) S. K. Sharma and B. G. Pollet, *J. Power Sources*, **208**, 96 (2012).
- 28) J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 487 (2010).
- 29) E. Alonso-Redondo, M. Schmitt, Z. Urbach, C. M. Hui, R. Sainidou, P. Rembert, K. Matyjaszewski, M. R. Bockstaller, and G. Fytas, *Nat. Commun.*, **6**, 8309 (2015).
- 30) D. Schneider, M. Schmitt, C. M. Hui, R. Sainidou, P. Rembert, K. Matyjaszewski, M. R. Bockstaller, and G. Fytas, *ACS Macro Lett.*, **3**, 1059 (2014).
- 31) M. J. W. Povey, "Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization", Academic Press, San Diego (1997).
- 32) H. Xia, K. Ishii, and T. Iwai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6261 (2005).
- 33) K. Ishii, T. Iwai, and H. Xia, *Opt. Express*, **18**, 7390 (2010).
- 34) K. Ishii, R. Yoshida, and T. Iwai, *Opt. Lett.*, **30**, 555 (2005).
- 35) J. Tanguchi, H. Murata, and Y. Okamura, *Colloids Surf., B*, **76**, 137 (2010).
- 36) C. J. Hartley, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Frequency Control*, **44**, 1278 (1997).
- 37) R. E. Challis, M. J. W. Povey, M. L. Mather, and A. K. Holmes, *Rep. Prog. in Phys.*, **68**, 1541 (2005).
- 38) S. Manneville, L. Bécu, and A. Colin, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **28**, 361 (2004).
- 39) S. Manneville, L. Bécu, P. Grondin, and A. Colin, *Colloids Surf., A*, **270-271**, 195 (2005).
- 40) A. S. Dukhin and P. J. Goetz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **92**, 73 (2001).
- 41) O. G. Harlen, M. J. Holmes, M. J. W. Povey, Y. Qiu, and B. D. Sleeman, *SIAM J. Appl. Math.*, **61**, 1906 (2001).
- 42) D. J. McClements, *Langmuir*, **12**, 3454 (1996).
- 43) A. K. Hipp, G. Storti, and M. Morbidelli, *Langmuir*, **15**, 2338 (1999).

- 44) T. Brunet, S. Raffy, B. Mascaro, J. Leng, R. Wunenburger, O. Mondain-Monval, O. Poncelet, and C. Aristegui, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 011913 (2012).
- 45) J. Mobley, R. K. Waters, S. C. Hall, N. J. Marsh, S. H. Hughes, H. G. Brandenburger, and G. J. Miller, *J. Acoustical Soc. Am.*, **106**, 652 (1999).
- 46) A. Richter, F. Babick, and S. Ripperger, *J. Acoustical Soc. Am.*, **118**, 1394 (2005).
- 47) A. Richter, F. Babick, and S. Ripperger, *Ultrason.*, **44**, e483 (2006).
- 48) R. E. Challis, A. K. Holmes, J. S. Tebbutt, and R. P. Cocker, *J. Acoustical Soc. Am.*, **103**, 1413 (1998).
- 49) R. E. Challis, J. S. Tebbutt, and A. K. Holmes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 3481 (1998).
- 50) A. S. Dukhin, P. J. Goetz, and C. W. Hamlet, *Langmuir*, **12**, 4998 (1996).
- 51) J. R. Allegra and S. A. Hawley, *J. Acoustical Soc. Am.*, **51**, 1545 (1972).
- 52) P. Epstein and R. R. Carhart, *J. Acoustical Soc. Am.*, **25**, 553 (1953).
- 53) K. Igarashi, T. Norisuye, K. Kobayashi, K. Sugita, H. Nakanishi, and Q. Tran-Cong-Miyata, *J. Appl. Phys.*, **115**, 203506 (2014).
- 54) M. Kohyama, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Polym. J.*, **40**, 398 (2008).
- 55) M. Kohyama, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Macromolecules*, **42**, 752 (2009).
- 56) T. Konno, T. Norisuye, K. Sugita, H. Nakanishi, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Ultrason.*, **65**, 59 (2016).
- 57) A. Nagao, M. Kohyama, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *J. Appl. Phys.*, **105**, 023526 (2009).
- 58) A. Nagao, T. Norisuye, M. Kohyama, T. Yawada, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Ultrasonics*, **52**, 628 (2012).
- 59) T. Sawada, T. Norisuye, M. Kohyama, K. Sugita, H. Nakanishi, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 07KC10 (2014).
- 60) K. Sugita, T. Norisuye, H. Nakanishi, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Phys. Fluids*, **27**, 013304 (2015).
- 61) M. L. Cowan, I. P. Jones, J. H. Page, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E*, **65**, 066605 (2002).
- 62) M. L. Cowan, J. H. Page, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 453 (2000).
- 63) M. L. Cowan, J. H. Page, and D. A. Weitz, *Acoustical Imaging*, **26**, 247 (2002).
- 64) A. Strybulevych, D. M. Leary, and J. H. Page, *AIP Conference Proc.*, **708**, 444 (2004).
- 65) A. Strybulevych, T. Norisuye, M. Hasselfield, and J. H. Page, *AIP Conference Proc.*, **982**, 354 (2008).
- 66) A. Strybulevych and J. H. Page, *Microgravity Sci. Technol.*, **16**, 249 (2005).
- 67) T. Norisuye, *Polym. Int.*, **66**, 175 (2017).
- 68) É. Guazzelli and J. F. Morris, "Physical Introduction to Suspension Dynamics", Cambridge University Press, NY (2012), p. 127.
- 69) G. K. Batchelor, *J. of Fluid Mech.*, **52**, 245 (1972).
- 70) E. J. Hinch, *J. of Fluid Mech.*, **83**, 695 (1977).
- 71) É. Guazzelli, *C. R. Mécanique*, **334**, 539 (2006).
- 72) É. Guazzelli and J. Hinch, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **43**, 97 (2011).
- 73) R. E. Caflisch and J. H. C. Luke, *Phys. Fluids*, **28**, 759 (1985).
- 74) A. J. C. Ladd, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1392 (1996).
- 75) D. L. Koch and E. S. G. Shaqfeh, *J. Fluid Mech.*, **224**, 275 (1991).
- 76) H. Nicolai and É. Guazzelli, *Phys. Fluids*, **7**, 3 (1995).
- 77) E. J. Hinch, "Sedimentation of small particles in Disorder and Mixing", E. Guyon, J.-P. Nadal, and Y. Pomeau eds., NATO ASI Series; Kluwer Academic, Dordrecht (1988), p. 153.
- 78) P. N. Segrè, E. Herbolzheimer, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2574 (1997).
- 79) P. J. Mucha, S. Y. Tee, D. A. Weitz, B. I. Shraiman, and M. P. Brenner, *J. Fluid Mech.*, **501**, 71 (2004).
- 80) M. P. Brenner and P. J. Mucha, *Nature*, **409**, 568 (2001).
- 81) M. P. Brenner, *Phys. Fluids*, **11**, 754 (1999).
- 82) H. Mitome, *Electron. Commun. Jpn., Part III*, **81**, 1 (1998).
- 83) T. Hasegawa and K. Yosioka, *J. the Acoustical Soc. Am.*, **46**, 1139 (1969).
- 84) K. Yoshioka and Y. Kawasima, *Acustica*, **5**, 167 (1955).
- 85) M. L. Cowan, D. Anache-Ménier, W. K. Hildebrand, J. H. Page, and B. A. van Tiggelen, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 094301 (2007).
- 86) E. Jakeman and K. D. Ridley, "Modeling Fluctuations in Scattered Waves", Taylor&Francis Group, London (2006).
- 87) I. Alig, D. Lellinger, J. Sulimma, and S. Tadjbakhsh, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1536 (1997).
- 88) N. Lagakos, J. Jarzynski, J. H. Cole, and J. A. Bucaro, *J. Appl. Phys.*, **59**, 4017 (1986).
- 89) J.-C. Bacri, J.-M. Courdille, J. Dumas, and R. Rajaonarison, *J. De Physique*, **41**, 369 (1980).
- 90) P. Y. Baillif, M. Tabellout, and J. R. Emery, *Macromolecules*, **32**, 3432 (1999).
- 91) T. Norisuye, A. Strybulevych, M. Scanlon, and J. H. Page, *Macromolecular, Symposia*, **242**, 208 (2006).
- 92) T. Norisuye, S. Sasa, K. Takeda, M. Kohyama, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Ultrason.*, **51**, 215 (2011).
- 93) J. M. Hale, *Ultrason.*, **26**, 356 (1988).
- 94) B. Henning, P.-C. Daur, S. Prange, K. Dierks, and P. Hauptmann, *Ultrason.*, **38**, 799 (2000).
- 95) E. Bjørndal and K.-E. Frøysa, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Frequency Control*, **55**, 1781 (2008).
- 96) E. Bjørndal, K.-E. Frøysa, and S.-A. Engeseth, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Frequency Control*, **55**, 1794 (2008).
- 97) D. J. McClements and P. Fairley, *Ultrason.*, **29**, 58 (1991).
- 98) A. Puttmer, P. Hauptmann, and B. Henning, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Frequency Control*, **47**, 85 (2000).
- 99) R. T. Higuti and J. C. Adamowski, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Frequency Control*, **49**, 1260 (2002).
- 100) J. v. Deventer and J. Delsing, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Frequency Control*, **48**, 675 (2001).
- 101) K. Takeda, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Ultrason.*, **53**, 973 (2013).
- 102) V. C. Anderson, *J. Acoustical Soc. Am.*, **22**, 426 (1950).
- 103) P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929).
- 104) J. J. Faran, *J. Acoustical Soc. Am.*, **23**, 405 (1951).
- 105) K. Kubo, T. Norisuye, T. N. Tran, D. Shibata, H. Nakanishi, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Ultrason.*, **62**, 186 (2015).
- 106) P. C. Waterman and R. Truell, *J. Math. Phys.*, **2**, 512 (1961).

107) J. W. Goodman, “Statistical Optics”, Wiley Classics Library Edition, Canada (2000).

108) T. N. Tran, T. Norisuye, D. Shibata, H. Nakanishi, and Q. Tran-Cong-Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 07KC01 (2016).

[Review Articles]

A Novel Structural Analysis Technique for Particle Suspensions with the Size Ranging from Nanometers to Micrometers by Ultrasound Scattering

Tomohisa NORISUYE^{*1}, Kazuki SUGITA^{*1}, Tran Thao NGUYEN^{*1}, Hideyuki NAKANISHI^{*1}, and Qui TRAN-CONG-MIYATA^{*1}

^{*1}*Department of Macromolecular Science and Engineering, Graduate School of Science and Technology (1 Matsugasakihashiage-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan)*

During the past 10 years, we have developed two major techniques called dynamic ultrasound scattering (DSS) and ultrasound spectroscopy (US). The former is an acoustic analog of dynamic light scattering (DLS), which allows us to investigate the particle motion as well as the hydrodynamic radius in liquid. Besides the advantages of *in situ* evaluation of particle suspension without drying, the sample must be transparent to allow transmission of light source. In order to overcome this problem, high frequency DSS was developed. Thanks to the phase information of the broadband pulse, the technique also allows us to examine the particle structures involving long-ranged hydrodynamic interactions. The second technique has rather long history and has been well studied by many researchers. We incorporated the particle scattering function into conventional ultrasound absorption measurements to allow evaluation of the elasticity of particles in addition to their size distribution. More recently, microcapsules made of water/oil/water emulsion as a template were studied and the elasticity as well as shell thickness were evaluated simultaneously during their polymerization.

KEY WORDS Ultrasound / Scattering / Microparticles / Dynamics /

(Received March 16, 2017; Accepted May 1, 2017; Advance Publication June 8, 2017)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 319—333 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan