

氏名	喜多尾 佳奈 きたお かな
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第 1111 号
学位授与の日付	令和 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	フォーカスピーム動的超音波散乱法によるナノ・サブミクロ ン粒子のダイナミクスと粒子径計測
審査委員	(主査)教授 則末 智久 教授 藤原 進 教授 中西 英行

論文内容の要旨

本論文は液体中の微粒子に超音波を照射して、試料からの散乱波の時間変化を解析することで、粒子の運動状態の解析や粒子径評価を行なったものである。

本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では、研究の背景と目的を述べている。ナノ粒子やミクロン粒子の運動状態をリアルタイムで計測する技術は本学で誕生したものであるが、申請者はさらにこの技術を高精度なナノ粒子計測へと発展させることを目的として研究に取り組んだ。

第 2 章では、超音波散乱や関連する実験法について述べている。実験データの解析は、超音波の時間領域と周波数領域、粒子運動の時間領域と周波数領域をまたがるため、いくつかの手法を紹介したのちに、実験データの扱いを説明している。

第 3 章では、動的な超音波散乱理論について述べている。時間相関関数法を駆使した周波数ドメイン動的超音波散乱法の原理と解析式について説明している。また、ノイズ成分と粒子の運動性を分離する相関関数を駆使した新しい方法論について述べている。

第 4 章では、フォーカスピームを用いたナノ粒子懸濁液の新しい動的超音波散乱法の開発と粒子径分布解析について述べている。これまで、波長の長い超音波の制約で測定精度の悪かったナノ粒子解析の精度を飛躍的に向上した。具体的には従来技術で 22 時間要した直徑 50nm 程度の粒子径測定を 15 分に短縮し、かつ粒子径の検出限界と測定精度を向上している。平均粒径の解析のみならず、わずかな分布の違いも定量的に評価された。

第 5 章では、超音波散乱によるラテックス凝集解析について述べている。従来、波長の長い超音波法はナノ粒子やミクロン粒子に対して感度がないため、濃度の高い試料に適しており、希薄系には向きであると考えられてきた。第 3 章で述べたシグナルとノイズの分離アルゴリズムにより、超音波で微量の凝集体検出を行なった。

第 6 章では、全体を総括し、今後の当該分野の研究の展望について述べている。国内外に類似技術が全くないほど独自の技術となったことから学術的な活用のみならず、インク、化粧品、電極スラリー、フィラー分野など、産業応用が期待される。

論文審査の結果の要旨

直径がナノメートルからマイクロメートルの微粒子は、化粧品、医薬品、インク、フィラーなど様々な分野で活用されている。その特性は、粒子の大きさに依存することが多いため、粒子サイズの評価は材料の特性評価に欠かせない技術である。特に、光学的に乳濁・着色した材料を、液体中で無希釈のまま測定するために、超音波を線源に用いた測定手法が有効である。

本論文は、直径が数十から数百ナノメートルの液体中の微粒子の運動状態を解析し、粒子径分布のその場解析を実現するものである。一般的な超音波トランスデューサで発信できる超音波の波長は水中で数十マイクロメートル程度であるため、可視光の波長と比較すると 100 倍ほど長く、空間的分解能の観点で超音波法は光学的技術に劣る。それゆえ、ナノ粒子など小さな散乱体を捉えるためには、強いビームを使って測定することが解決策となる。しかし、強力なビームを使うと粒子に作用する放射圧で微粒子が揺乱される問題があった。そこで本研究では、放射圧と流体力学的相互作用の関係について研究し、揺乱の遮断を試みた。試料の厚みは、試料壁面でブラウン運動が抑制される距離である $1\mu\text{m}$ よりも長く、かつ流体力学的相互作用が遮蔽できるように、十分に薄くとった。例えば、 0.4 mm という厚みはこの要請に十分である。ここで必要な試料量はわずか $40\text{ }\mu\text{L}$ となるため、貴金属ナノ粒子や医薬品などの高価で貴重な試料への対応も容易である。申請者は、流体力学的相互作用の遮蔽条件を調べ、強力な超音波が印加されても、ナノ粒子本来のブラウン運動が観測されうることを実験的に明らかとした。また、この手法を活用することで、直径 30 ナノメートル程度の水中のシリカナノ粒子の拡散運動をとらえた。従来法では前述した問題のために 22 時間以上要していた測定時間が、遙かに高精度なデータを 15 分で取得できるようになった。さらに申請者は、サイズの異なる微粒子を様々な比率で混合し、単分散標準粒子のみならず、粒径分布があっても平均粒子径とその偏差の両方を定量的に評価できることを示した。

超音波法は感度の観点で低濃度の試料には向きであった。申請者は、前記した超音波法を、粒子の運動解析に用いるのではなく、新たなシグナル・ノイズ分離の解析アルゴリズムとして応用することを考案し、具体的には非常に低濃度の試料から固有の動的な信号情報を抽出することを試みた。応用研究の一例として、あらかじめ粒子を抗体で被覆したラテックス粒子に、抗原を添加する抗原抗体反応の検出がある。この反応が生じると、ラテックス粒子の凝集体が形成されるので、これを超音波で検出することを試みた。従来、超音波は希薄系には適さない手法（試料濃度が数十 mg/ml は必要）であったが、独自のアルゴリズムの適用により、 600 ng/mL の低濃度でもラテックス凝集を検出することができた。検出下限についてはこれよりも優れた技術が存在するが、超音波法が低濃度領域も含めた幅広い濃度領域に適用できる技術となつた。

以上のように申請者は、運動するナノ粒子を超音波で高精度に捉える新しい超音波技術の開発において中心的役割を果たし、ナノ粒子からミクロンサイズの凝集体まで、幅広いサイズの粒子懸濁液に対する粒子径計測とその流体ダイナミクスを定量的に明らかにした。

本論文は以下に示す 2 編の主論文から構成されている。いずれも査読制度のある国際学術雑誌に掲載されており、申請者が筆頭著者になっている。

1. “Nanoparticle sizing by focused-beam dynamic ultrasound scattering method”, Kana Kitao, Tomohisa

Norisuye, *Ultrasonics*, **126**, 106807, 2022

2. “Latex agglutination analysis by novel ultrasound scattering techniques”, Kana Kitao, Tomohisa Norisuye, *Ultrasonics*, **119**, 106581, 202