

動的光散乱法による成分分率評価法の検証

総合科学研究機構(CROSS) 中性子科学センター

有馬 寛, 上田実咲

Validation of Distribution Analysis Method in Dynamic Light Scattering

Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS),

Hiroshi Arima, Misaki Ueda

e-mail: h_arima@cross.or.jp

Published online: 22 December 2023

要約

多分散粒子系の動的光散乱 (DLS) データ解析手法の適用範囲について検証することを目的に半径 10 nm と 100 nm のポリスチレン (PS) 粒子の単分散粒子分散系と大小粒子混合分散系について、DLS 測定を行った。DLS 測定から得られる緩和時間分布のピーク面積から、Shibayama ら [Shibayama *et al.*, *Polymer* **47**, (2006) 6446.] が提案した方法に従って粒子径と混合比を計算した。計算された値は、事前に調整した試料の値と一致した。以上により既報論文が提案する解析方法の有用性を確認するとともに J-PARC 研究棟で利用実験グループが支援する際の DLS 測定と分析方法の妥当性が担保できた。DLS による分布評価では、粒子散乱関数を正確に評価することが重要である。また、混合系の場合、粒子径の組み合わせによっては、小さな粒子からの動的散乱が検出限界以下となることを明らかにした。

Abstract

Dynamic Light Scattering (DLS) measurements were performed on monodisperse and mixed dispersions of polystyrene (PS) particles with 10 nm and 100 nm radii. Using the acquired self-correlation functions, particle sizes, and mixture ratios were calculated per the methodology proposed by Shibayama *et al.* [Shibayama *et al.*, *Polymer* **47**, (2006) 6446.]. The obtained values agreed with the pre-adjusted sample values; we confirmed the accuracy of the DLS measurement and analytical methods employed at the our group. The study clarifies the importance of accurately weighing the particle scattering function in DLS-based mixture ratio assessments. It should also be noted that the dynamic scattering from smaller particles may exceed the detection limits depending on the particle size combination in bicomponent systems.

Keywords

動的光散乱、二成分系、分布解析 dynamic light scattering, bimodal, distribution analysis

1. Introduction

動的光散乱法 (DLS) は散乱光のゆらぎから媒質中での粒子サイズを求める手法である。光を使うことで、短時間 (~数分) で幅広いサイズ (nm~ μm) の粒子を評価することが可能である。対象となる空間領域の広さと測定の簡便さから実用的かつ標準化された粒度分析手法として普及している[1]。大

強度陽子加速器施設 J-PARC 内の J-PARC 研究棟においても測定機器が整備されており、溶液系の測定に際して中性子実験を補完する手法としてユーザーに利用されている[2]。

DLS からは粒径だけでなく多成分系における成分分率評価もできる[3]。しかし、DLS シグナルは成分の量に比例しない（ピーク強度比=成分分率とならない）ことから、その評価は容易ではない。Shibayama ら[4]は DLS における粒度分布関数から溶液中の溶質の重量分率を評価する方法を提案している。彼らによると成分分率評価では DLS で得られる散乱関数は粒子数×体積²×粒子散乱関数×緩和関数となる。粒子数×体積²の項のみを考えるとサイズが 10 倍で粒子数が同じなら散乱強度は(10³)²=100 万倍、サイズが 10 倍で重量濃度が同じなら散乱強度は 1 万倍となる。一方で、粒子散乱関数の重みも大きい。粒子散乱関数は粒子半径の逆数の 4 乗に比例し、大きい粒子ほど強度減少が顕著となる。

これら散乱強度に対するサイズの効果から DLS による成分分率評価では粒径の絶対値および相対値によって適用可能な範囲が異なると予想される。そこで本報告では文献[4]に従って、二成分系の成分分率評価を行い、既報論文とは異なる粒径サイズを評価することにより、評価方法の適用範囲について検討するとともに、手法の有用性を検証した。

2. Experimental

2.1 試料

粒径が異なる二種類の Thermo Fisher Scientific 社標準粒子 (3020A と 3200A) を用いた。いずれもポリスチレン(PS)で粒子径の均一な真球状の粒子であることから本検証の目的に適している。密度は 1.05 g/cm³、水中分散での重量濃度 1%である。PS 粒子の米国国立標準技術研究所準拠 (NIST 準拠) の評価による公称値はそれぞれ平均粒径 (直径) 21 ± 1.5 nm (3020A) と 200 ± 6 nm (3200A) である。これら試料はその粒径サイズの比率が文献[4]での値 (50 nm と 600 nm) と同程度になるように選択した。

純水を用いて 3020A および 3200A のそれぞれを 10 倍に希釈した。これら溶液を 5 ml および 1 ml 用意した。それぞれ試料 A と試料 B とする。次に、試料 A を 1.6 ml とり、そこに試料 B を 16 μL 加えた。これを 100:1 溶液とする。次に 100:1 溶液 0.4 mL を試料 A で 4 倍に希釈した。これを 400:1 溶液とする。さらに 400:1 溶液 0.4 mL を試料 A で 4 倍に希釈した。これを 1600:1 溶液とする。以上の操作により、100:1, 400:1, 1600:1 の各溶液中の PS 粒子に関して、3020A の重量分率(w_1)は 99.01%, 99.75%, 99.94%となる。また、同様の手順で $w_1=20\%$, 40%, 60%および 80%の溶液を用意した。

2.2 測定

J-PARC 研究棟の DLS 測定装置 (ALV/DLS/SLS-5000) を用いた。散乱角度 (θ) は 90°とした。光源には He-Ne レーザー (波長 $\lambda_0 = 632.8$ nm) を用いた。測定温度は 20°Cとした。

2.3 理論的背景

成分分率評価に用いた式を以下に示す。DLS では光散乱強度の時間に関する相関関数を測定する。ここで Γ は緩和速度、 τ は遅延時間である。

多分散系の 1 次の相関関数 (散乱電場の相関関数) $g^{(1)}(\tau)$ と分布関数 $H(\Gamma)$ の関係 :

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} H(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (1)$$

重量分率 w_i とピーク強度分率 A および球状粒子の半径 R の関係[4] :

$$w_i = \frac{A_i / (R_i^3 \Phi^2(qR_i))}{\sum_j A_j / (R_j^3 \Phi^2(qR_j))} \quad (2)$$

球状粒子の粒子散乱関数 Φ [4] :

$$\Phi^2(qR_i) = \left[3 \frac{\sin(qR_i) - qR_i \cos(qR_i)}{(qR_i)^3} \right]^2 \quad (3)$$

波数 q (n : 屈折率、水 20°C で 1.332) :

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

緩和時間 Γ^{-1} と流体力学半径 R_h の関係 (η : 水の粘性、0.8945 mPa · s) :

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta} q^2 \Gamma^{-1} \quad (5)$$

2.4 解析プログラム

DLS データ処理のために文献[5]に従って GUI ソフトウェアを作成した (図 1)。装置付属の解析プログラムに不足していたゲルの構造解析機能をもたせた。また、一般的な解析方法として多分散系希薄溶液における Cumulant 法や CONTIN[6]を用いた分布解析も可能である。

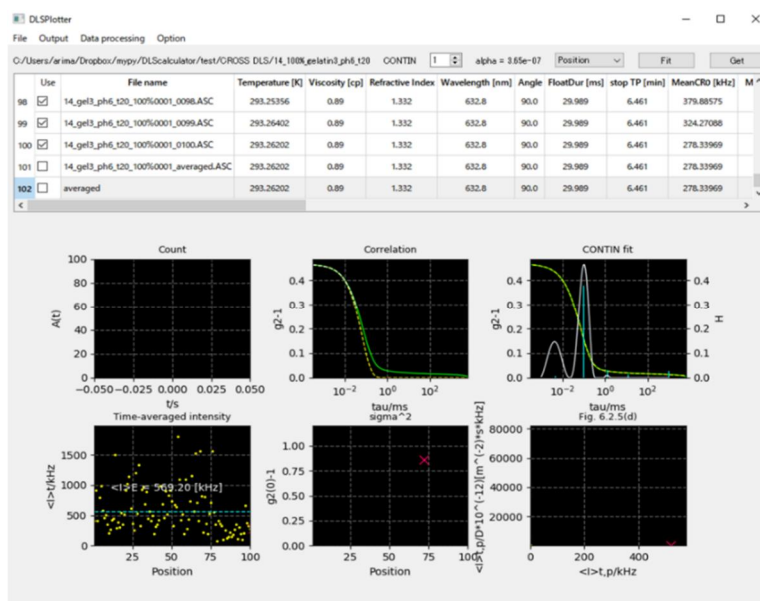


図 1 DLS データ処理プログラム”DLS Plotter”

3. Results & Discussion

試料 A および試料 B の相関関数と CONTIN 法による逆ラプラス変換結果 (分布関数) を図 2 に示す。ここで、2 次の相関関数 (散乱強度の相関関数) $g^{(2)}(\tau)$ を以下のように定義した。

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (6)$$

ここで、 β は測定光学系によって決まる干渉性因子である。また、図 2 の結果から Cumulant 法および分布関数のピーク位置によって求めた粒子サイズを表 1 に示す。公称値とおおきな差はなく、測定系および先述の解析プログラムの動作が妥当であることが確認できた。

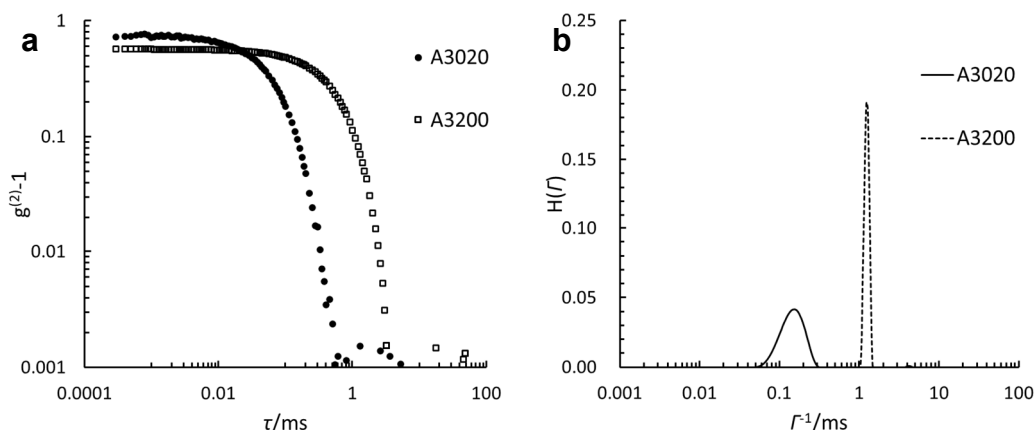


図2 単分散試料 (a) 相関関数、(b)CONTIN で求めた分布関数

表1 DLS によって求めた R_h (nm)

	Cummulant	CONTIN	nominal
A3020	11±1	11±1	11±1
A3200	104±1	106±1	102±2

次に混合物 (100:1, 400:1, 1600:1 溶液) の測定結果を図3に示す。図3bの分布関数から二峰性分布として、ピーク面積を評価し、ピーク強度分率を求めた。結果を図4に示す。実験によるピーク強度分率と重量分率の対応は式(2)に従って計算した結果とよく一致していた。

一方、同程度に混合した場合、“小さい粒子” (3020A) を示すピークは確認できなかった (図5)。図6に示すように、式(2)を用いてピーク強度分率の粒子径依存性を計算するとDLSの適用サイズ範囲において比較的小さい粒子2種類を同程度に混合した場合は、大きい側の粒子の散乱が強く、その寄与が支配的となることがわかる。一方、文献[4]では半径25 nmと半径300 nmの粒子を使っており、この場合、同程度の重量分率であっても半径25 nmの“小さい粒子”の信号を観測可能である。

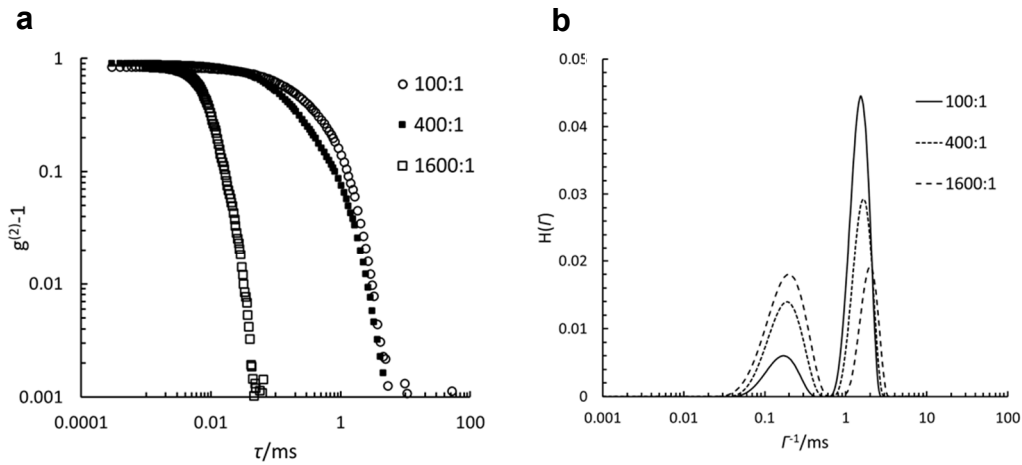


図3 混合試料 (a) 相関関数、(b) CONTIN 法で求めた分布関数

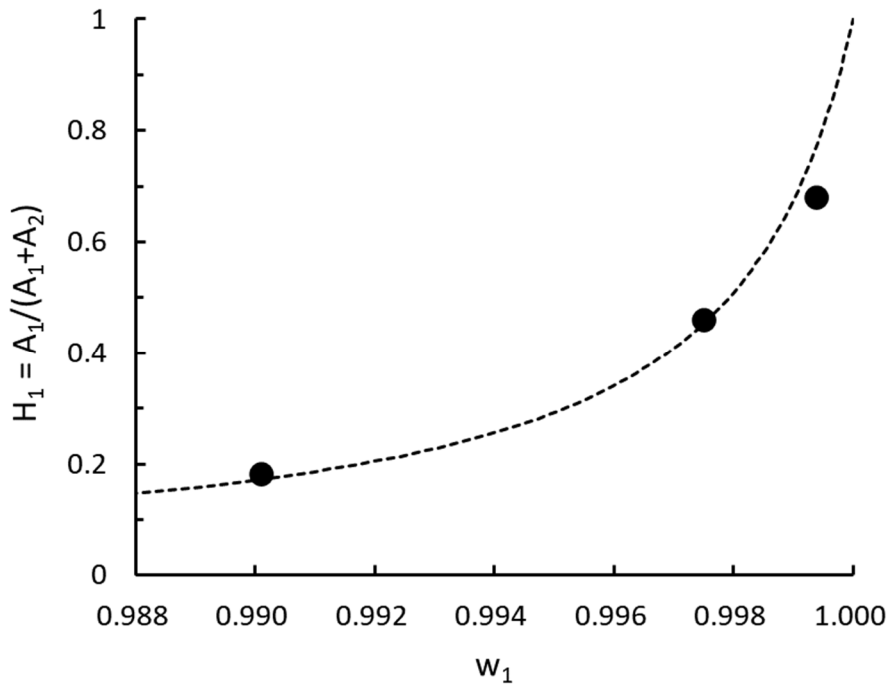


図4 分布関数のピーク強度分率と重量分率。黒丸が実験結果、点線は式(2)から求めた重量分率 w_1 とピーク強度分率 H_1 の関係である。黒丸のサイズは H_1 について ± 0.025 のエラー範囲を示す。

成分分率を評価可能な範囲は粒子の相対的な大きさ (R_1/R_2) によるものではなく、大きい側の粒子の絶対値 R_2 による。式(3)に示す粒子散乱関数 Φ の q 依存性を図7に示す。散乱関数の値は $(qR)^4$ に従って減少するので式(2)における粒径の効果 R^3 を打ち消す。その結果、散乱強度、または分布関数のピ

ーク強度が”小さい粒子“と同程度になる。しかし、 $R \sim 100$ nm よりも小さい粒子の場合は Φ がほぼ 1 となり、サイズ効果である R^3 項がそのまま分布関数のピーク強度分率に表れる。つまり、このようなサイズ領域の粒子であれば量が少ない大粒子を敏感に測定できる。逆に、同程度に混合していれば、大粒子しか測定できない。

一般的に DLS では観察対象のサイズに応じて q を選択する。しかし、本報告で用いた粒子サイズの場合、 Φ が図 7 で示す程度の q 依存性であるため、図 8a に示すように q を変えても評価可能な成分分率の範囲は大きく変わらない。一方で比べる粒径によっては重量分率に応じて散乱角度を適切に選ぶことで幅広い成分分率に対して精度よく評価できることもあるだろう (図 8b)。

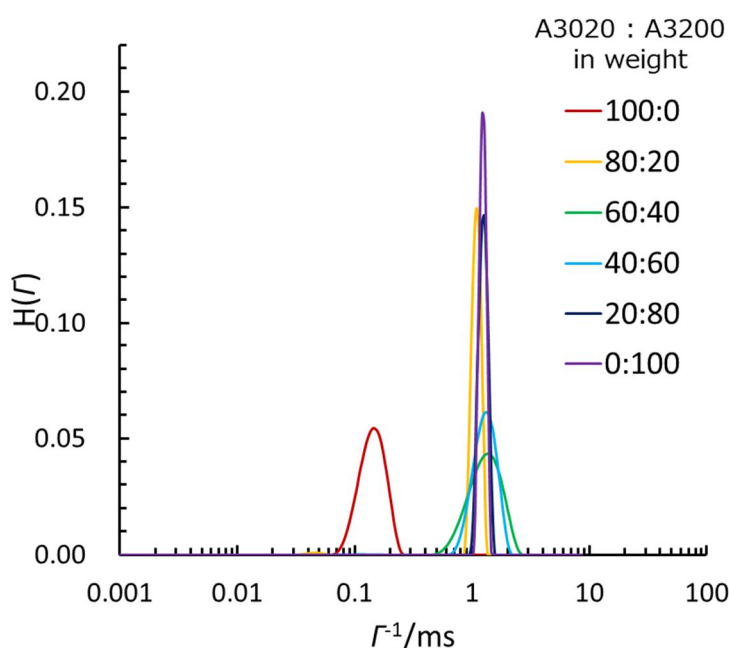


図 5 $w_1=0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ で混合した試料および単体試料の DLS 測定から導出した分布関数。このように同程度に混合した試料の場合、小さい粒子が見えなかった。

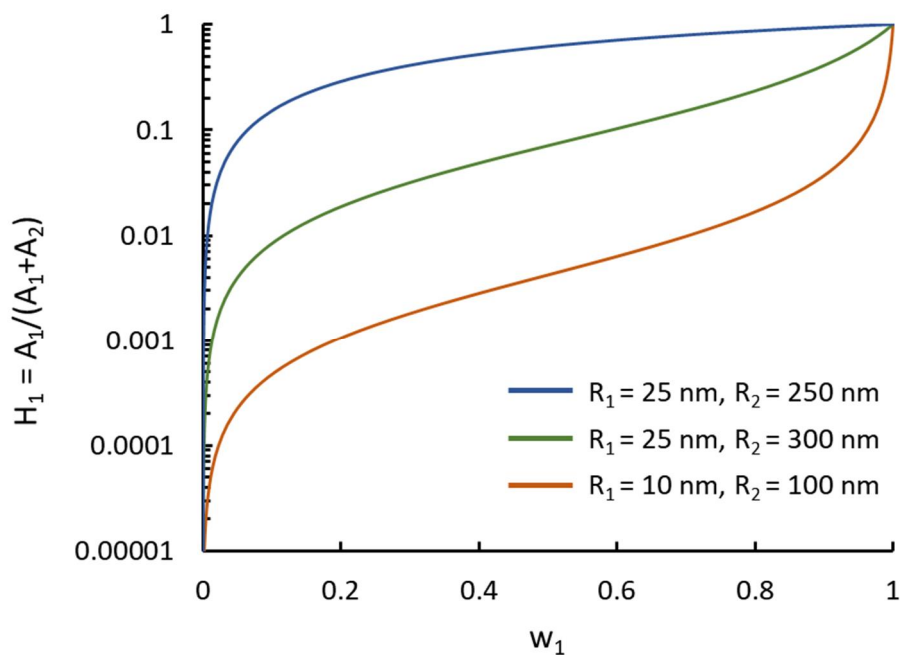


図6 式(2)で計算した重量分率 w_1 とピーク強度分率 H_1 の関係。 $q = 0.0187 \text{ nm}^{-1}$ とした。

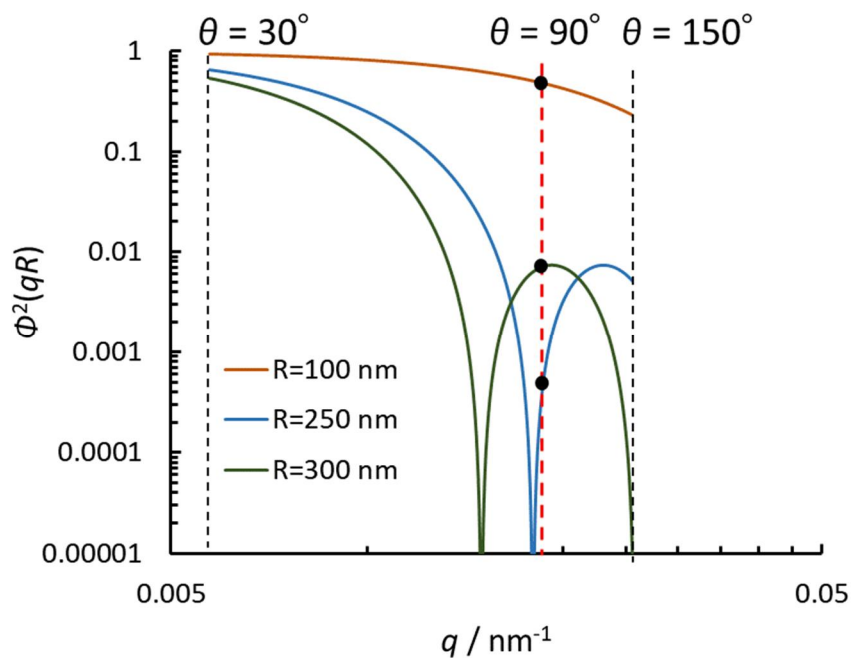


図7 ”大きい“球状粒子の粒子散乱関数の散乱角および粒径依存性 ($\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$, $n = 1.332$)。黒丸で示した点が 90° 散乱における各粒子サイズでの粒子散乱関数の値である。

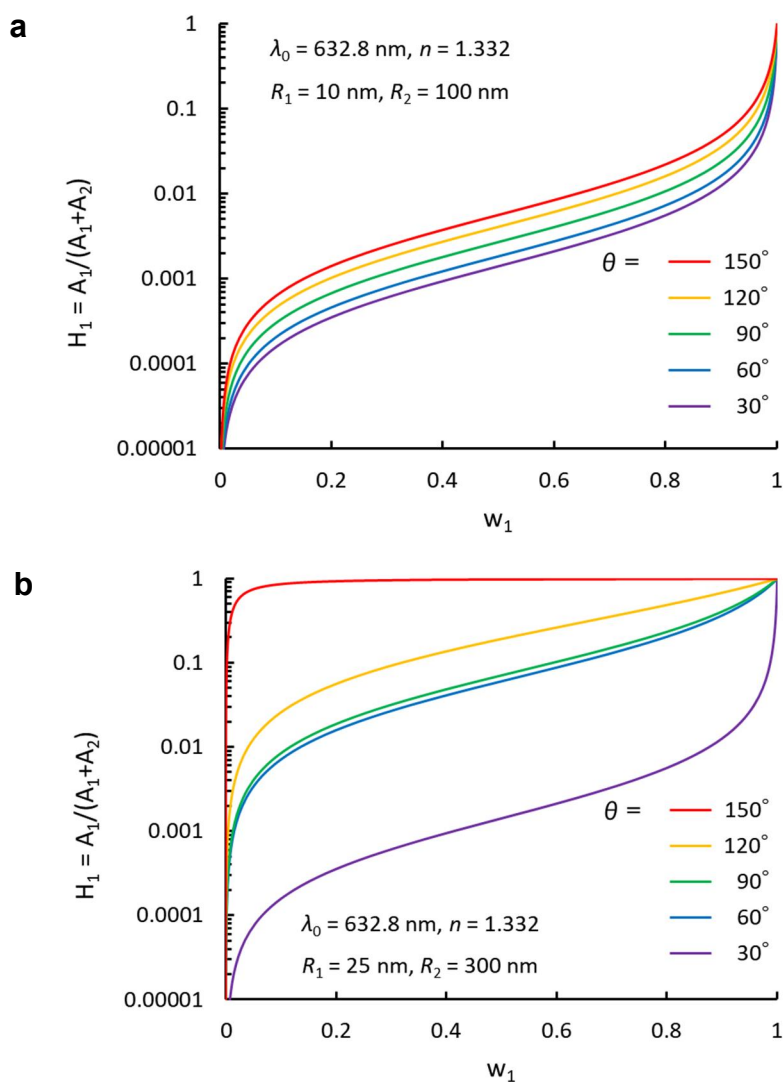


図8 ピーク強度分率と重量分率の散乱角依存性。 R_1/R_2 が同程度でも R_2 の値によってピーク強度分率の散乱角度依存性は大きく異なる。

4. Summary

DLSのシグナル強度は成分分率に比例しないため、分布評価に際しては自己相関関数を適切にモデル化することが必要である。本報告ではShibayamaら[4]で提案されているDLSによる成分分率評価方法を検証した。既報論文とは粒子径を変えて同様に混合分率を評価したところ、彼らが提案する式のとおり結果が得られた。このことから粒径に応じてShibayamaらの方法が1重量%以下の領域においても適用できることを示した。DLSで混合分率を評価する際は、粒子散乱関数の重みを正しく評価することが重要となる。粒径の組み合わせによっては測定精度の限界により小さい方の粒子の動的散乱が測定できないことがある。

謝辞

J-PARC研究棟でのDLS測定およびデータ解析に関しては日本原子力研究開発機構の高田慎一氏にご指導いただきました。深く感謝申し上げます。また、標準試料測定の重要性と分布解析に関して貴重なアドバイスをいただいたCROSSの柴山充弘氏に心より感謝申し上げます。

References

- [1] ISO 22412:2017 (2017) <https://www.iso.org/standard/65410.html>
- [2] CROSS 研究生体験記 <https://neutron.cross.or.jp/ja/student>
- [3] 岡部哲士, 柴山充弘, 動的光散乱による分布解析 (2015) https://shibayama.issp.u-tokyo.ac.jp/Otsuka_file/multimodeanalysis.pdf
- [4] M. Shibayama *et al.*, *Polymer* **47**, (2006) 6446-6456.
- [5] 柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之 (編著) (2014) 光散乱法の基礎と応用, 講談社サイエンスフィック.
- [6] S.W. Provencher, CONTIN (2016) <http://s-provencher.com/contin.shtml>