

「ピコグラム分解能を有する単一ナノ粒子の質量計測」

兵庫県立大学工学研究科

乾 徳夫

1 研究の背景と目的

微粒子は質量あたりの表面積が大きいいため溶解性や反応性が高い。古くからこの特長を活かして、顔料や医薬品などの粉末製品が開発されてきた。近年ではナノテクノロジーの発展により、直径1マイクロメートル以下の超微粒子やナノ粒子の高機能化が進められてきている。例えば、表面積を大きくするために、粒子内を空洞にしたポーラス球や複数のナノ粒子が融合したナノコンポジットが挙げられる。これらは複雑な内部構造を有することが機能の源であるが、そのため、ばらつきも大きくなる。そこで、個別に粒子の物理的、化学的な特徴を計測するためには、単一粒子測定が不可欠となる。本研究では、懸垂液体中に1個の粒子を捕獲し、そのブラウン運動の観測から質量を測定することを目的としている。加えて、懸垂液滴に2個の粒子を捕獲し、その相互作用も解明する。微粒子はしばしば液体内に分散して用いるが、その際、粒子が結合して沈殿しないようにしているのは、電気二重層の形成に伴う反発力である。この力は主としてゼータ電位とデバイ長により特徴づけられる。前者に対しては市販の測定器が販売されている一方、後者は測定が困難である。そこで、本研究では液滴内に捕獲された2粒子の平均粒子間距離からデバイ長を推定することを第二の目標としている。さらに、近年では磁性を有する微粒子がバイオ・医療の分野で利用されている。例えば、薬に磁性粒子を結合させ、外部磁場により病巣へ薬を運ぶドラッグデリバリーや生体高分子の分離精製に使われている。磁性粒子に作用する力は磁性粒子の磁気モーメントに比例するため、単一微粒子の磁気モーメント測定を第三の目標とする。

2 研究方法・研究内容

(1) 質量推定

図1に示すように懸垂した液滴に注射器を用いて粒子を注入する。粒子は重力により下向きに移動し、気液界面に達すると表面滑り、懸垂液滴の最下点に到着する。そこで、粒子は平衡状態に達しブラウン運動を続け、その軌跡を暗視野顕微鏡により観察する。粒子が1個の場合、力学的には懸垂液滴最下点が最も安定であるが、熱揺らぎのため、僅かに気液界面に沿って上昇する。その変位量は粒子の質量に反比例するため、高さ方向の変位量から質量が推定できる。しかし、その変位量は微小である。例えば、直径 $0.6 \mu\text{m}$ の金粒子であれば変位量は数百 nm 程度である。ここで液滴の特徴を活かせる。粒子が曲面に拘束されているため、上下方向の僅かな変位が、水平方向には拡大された変位となる。これにより市販の光学顕微鏡でも観察可能となる。

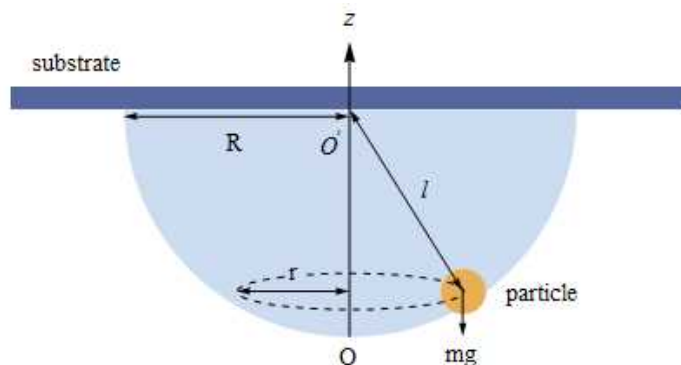


図1 懸垂液滴内に捕獲された微粒子

本研究で測定する値は、図1で示した液滴最下点からの水平変位量 r である。微粒子は液滴内でブラウン運動をするため、 r は常に変化する。そこで、 r の時間平均 $\langle r \rangle$ を考える。統計力学の結果を利用すると、 $\langle r \rangle$ と粒子の質量 m には次の関係が成り立つ。

$$\langle r \rangle = \sqrt{\frac{\pi k_B T R}{2mg}} \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 R は液滴の半径、 T は温度、 g は重力加速度である。式(1)を m について解くと

$$m = \frac{\pi k_B T R}{2\langle r \rangle^2 g} \quad (2)$$

を得る。 $\langle r \rangle$ 以外の物理量は既存の方法で比較的容易に計測できるので、 $\langle r \rangle$ を測定できれば質量を決定できる。

(2) デバイ長推定

二個の粒子を液滴に捕獲すると、図2に示す様に相互作用をしつつ液滴最下点でブラウン運動をする。粒子間に反発力が作用している場合を考える。各粒子は重力ポテンシャルを下げるために出来るだけ懸垂液滴最下点へ向かおうとするが、そうすると粒子間距離が小さくなり反発力が強くなり、ポテンシャルエネルギーが増大する。したがって、二つの粒子は液滴最下点近傍で、ある距離を保ちつつブラウン運動する。そしてその距離はゼータ電位とデバイ長および質量で決まる。質量とゼータ電位については測定方法があるため、結果としてデバイ長が推定できることになる。

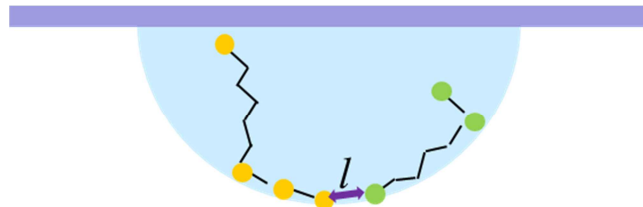


図2 懸垂液滴に捕獲された二個の粒子の軌跡

(3) 磁気モーメント推定

図3に示す様に懸垂液滴の直下に円柱の永久磁石を配置すると、液滴内に捕獲された磁性粒子には重力に加えて、磁気力が作用する。その結果、次の磁気ポテンシャルが追加される

$$U_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3)$$

ここで、 μ は粒子の磁気モーメント、 B は粒子が存在する地点での磁束密度である。液滴の中心軸と磁石の中心軸が一致すると、液滴最下点では磁場は中心軸と平行になる。また、磁場は近似的に $\mathbf{B} = -\alpha \mathbf{z} + \mathbf{B}_0$ と表すことができる。この場合、磁性粒子は磁力により鉛直下側に引き寄せられる。よって、磁場が無い場合と比べて、(1)で導入された $\langle r \rangle$ が減少する。従って、磁場勾配 α が既知であれば、 $\langle r \rangle$ 減少量から磁気モーメントが推定できる。

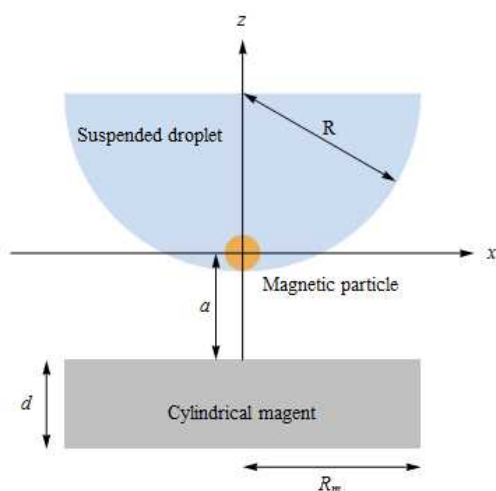


図3 磁場中の懸垂液滴に捕獲された単一微粒子

磁場ある場合の水平変位量を $\langle r \rangle$ ，無い場合の値を $\langle r_0 \rangle$ とすると，磁気モーメントは次式で求めることができる。

$$|\vec{\mu}| = \frac{\pi k_B T R}{2\alpha} \left[\frac{1}{\langle r \rangle^2} - \frac{1}{\langle r_0 \rangle^2} \right] \quad (4)$$

3 研究成果

(1) 質量推定

直径 2 mm の水滴内に直径 0.6 μm の金粒子を二個捕獲し粒子位置を動画として記録した。1 秒ごとの粒子間距離を計測しその平均値を計算した。図 2 は測定サンプル数と平均間隔 (単位は μm) の関係を示したものである。サンプル数が増加すると一定値に収束していくのが分かる。図中の水平破線は水を飽和炭酸水と仮定した場合の理論値で、実験値と良い一致を示している。

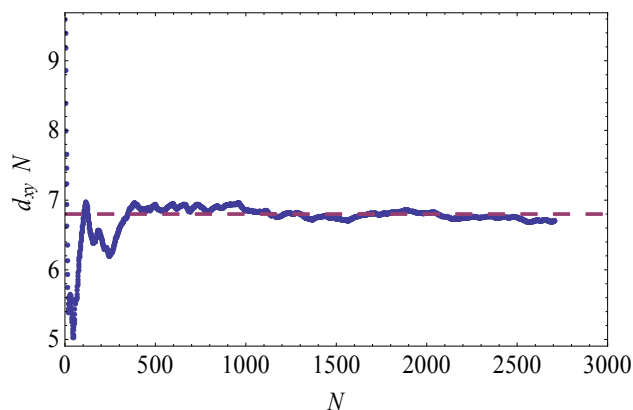


図4 粒子間距離をN回測定して平均した値

(2) デバイ長

液滴内に捕獲されて二粒子間の距離はゼータ電位を固定するとデバイ長の関数となり，関数は計算で求めることができる。よって，平均間隔を測定できればデバイ長を推定することができる。この手法を実証するため，半径が 2mm である水滴内に半径 0.3 μm の金粒子を二個捕獲し，その平均距離を測定した結果，デバイ長 0.2 μm の推定値を得た。図 4 の水平破線は液滴が飽和水溶液と仮定した場合の理論値で，良い一致を示している。

(2) 磁気モーメント

式(4)から $1/\langle r \rangle^2$ と磁場勾配 α は線形関係にあることが分かる。平均半径 $0.4 \mu\text{m}$ のニッケル粒子群から選ばれた単一粒子について測定した結果を図5に示す。

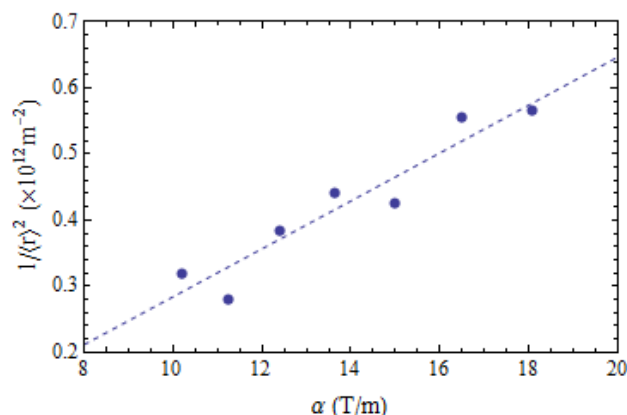


図5 磁場勾配と水平変位量の逆2乗

最小2乗法で求めた傾きから磁気モーメントが推定され、その値は $4.2 \times 10^{-13} \text{ J/T}$ であった。

4 生活や産業への貢献および波及効果

多種多様な微粒子が開発され製品化されているが、今後はさらに複雑な構造と機能が要求されてくると考えられる。そのニーズに応えるためには単一粒子の操作技術と計測技術が重要である。操作技術に関しては光ピンセットがその代表的な技術であるが、本研究では新技術として懸垂液滴方法を提案した。最大の特徴は他手法と比べて簡便で安価に単一微粒子を操作できる点である。捕獲力は大きくないが、逆に揺らぎを利用することにより粒子の特徴量を抽出することができた。また、懸垂液滴の表面が理想的な球面であることを利用して、質量や磁気モーメントの計測技術を提案することもできた。提案手法で必要とされる主たる実験装置は顕微鏡であり、それは多くの実験室で利用されている。従って、提案手法は比較的容易に研究へ導入可能であると期待される。

[論文]

・ K. Goto, S. Sakata, K. Moritani and N. Inui, “Mean Distance of Two Brownian Particles Trapped in a Suspended Droplet and its Dependence on the Debye Length”, *Physica A*, 466, pp. 511-520 (2017)

[国際会議]

- ・ K. Goto, K. Moritani, and N. Inui, “Mass measurement of a single particle trapped in a water droplet” The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions Abstracts, P-5/p.27 (2016)
- ・ K. Goto, K. Moritani, and N. Inui, “Mass measurement of single nanoparticle by trapping in water droplet” IEEE NANO 2016, 16th International Conference on Nanotechnology TuPo1.44, Sendai, Japan, August 22-25, (2016)

[国内会議]

- ・ 乾 徳夫, 田村純也, 長谷川雅章, 後藤宏介, 持地広造, 盛谷浩右, “懸垂液滴中に捕獲された二体金粒子間距離のデバイ長依存性”, 日本物理学会第72回年次大会, 18aC22-3(2017)