

QCMを用いた高粘性試料のアドミッタンス解析

清田 佳美*

Refitting evaluation of viscoelastic parameters in QCM-A measurement
of large viscosity load

Yoshimi SEIDA*

Abstract

Analytical method of admittance data obtained using network analyzer in QCM measurement was examined based on the spectrum analysis of the admittance scan data. The viscoelastic parameters obtained by the admittance analysis using the network analyzer was evaluated by means of re-fitting of the collected data based on the four elements LCR model. In the case of samples with very large viscosity (large R value), the admittance circle hardly fit to the simple circle equation resulting in the unreliable determination of the viscoelastic parameters. The refitting approach via visible fitting of the admittance spectrum enabled reliable estimation of the parameters fairly well.

Keywords : QCM-A, Soft material, Viscoelasticity, Admittance analysis,
Refitting estimation

1. 緒言

近年、ソフトマテリアルの粘弾性測定において、水晶振動子マイクロバランス (QCM) が応用されている。QCMは質量変化を分子レベルで観測可能な分子プローブであるが、物質の粘性を評価する場合にはQCM-DもしくはQCM-Aが利用されている。QCMのずり振動に対してQCM上の物質の振動遅れを観測し、そのプロファイルから粘弾性パラメータを算出するものである。QCM-Aでは、共振点近傍で周波数掃引し、等価回路モデルを

*) 東洋大学自然科学研究室 112-8606 文京区白山 5-28-20
Natural Science Laboratory, Toyo Univ., 5-28-20, Hakusan, Bunkyo-ku, Tokyo, 122-8606

用いたアドミッタンス解析によって試料の粘弾性パラメータを算出する。QCMの強制振動現象を近似する機械的モデル(フォークトモデル)を基に、このモデルと等価なLCR回路モデルのパラメータ L_1 (質量負荷に対応)、 C_1 (負荷の弾性係数の逆数に対応)、 R_1 (負荷の粘性に対応)を求める原理に基づいている(Fig. 1)。従って、機械的モデルをLCRモデルで近似することが妥当であるという前提の評価である。通常、アドミッタンス円を得るデータ点を多くすることによってより解像度の高いアドミッタンスの実数成分 G (コンダクタンス)および虚数成分 B (サセプタンス)の周波数依存性データを取得し、これより、できるだけ正確な G_{\max} , B_{\max} と B_{\min} における各周波数を求めて L_1 , C_1 , R_1 を決定する。アドミッタンス円が十分な大きさでかつ正円であれば比較的容易に信頼性の高いパラメータを取得可能である。しかしながら、実測においてはサンプリング時間およびデータ量との兼ね合いで得られるデータは相応の離散データになるため正確な G_{\max} , B_{\max} と B_{\min} における周波数を求めることが必要である。アドミッタンス円が小さくなる高粘性な物質の粘弾性データを取得する場合には、観測値の不安定振動に起因する L_1 , C_1 値の精度低下を招く事がある。LCR回路モデルを用いるアドミッタンス解析では、共振周波数は $(\omega L_1 - 1/\omega C_1) = 0$ ($\omega = 2\pi f$)を満たす周波数であるため L_1 と C_1 は共にその観測値が不安定に振動することが高粘性試料でみられる。本報告では、この点を考慮し、粘性の高い試料のQCM-Aデータのアドミッタンス解析の逆解析によって試料の粘弾性パラメータの再決定を行い、解析結果の相互比較によってパラメータの信頼性確認を行った。

2. アドミッタンス解析

Fig. 2に本報の解析の手順を示す。強制振動するQCMの機械的モデルとLCR回路モデルの数学的な等価性(Seida 2013)を利用して、機械的モデルの粘弾性パラメータと対応する回路パラメータを決定する。アドミッタンス解析で得られるデータ(直列共振周波数 f_s およびその周波数時のコンダクタンス(G_{\max}), サセプタンスの最大(B_{\max}), 最小値(B_{\min}))における周波数 f_1 , f_2 と回路パラメータの L_1 , C_1 , R_1 との関係は以下の(5)~(7)式で表される。 G_{\max} は比較的精度よく測定可能であるが、高粘性の試料においては Q 値が著しく低下する結果として B_{\max} , B_{\min} は精度良く測定することが困難になる場合がある。例えば、 L_1 を算出する際には、(5)式で示すように、 $f_2 - f_1$ 値による割り算のため、各値の精度が低ければ算出される L_1 は不安定になるため、共振条件 $\omega L_1 - 1/\omega C_1 = 0$ を用いて決まる C_1 値も不安定になる。このことが、高粘性試料において L_1 , C_1 が不安定に変動する要因の一つになっている。なお、アドミッタンス解析の詳細は既報(Muramatsu 1988)を参照されたい。

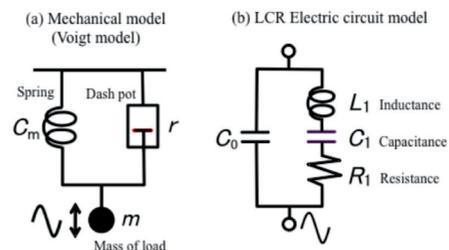


Fig. 1 : Model comparison between the QCM mechanical model and the LCR model

$$Y = G + jB = \frac{1}{R_1 + j2\pi fL_1 + 1/j2\pi fC_1} + j2\pi fC_0 \quad (1)$$

$$G = \frac{R}{R_1^2 + (2\pi fL_1 - 1/2\pi fC_1)^2} \quad (2)$$

$$B - 2\pi fC_0 = \frac{-(2\pi fL_1 - 1/2\pi fC_1)}{R_1^2 + (2\pi fL_1 - 1/2\pi fC_1)^2} \quad (3)$$

これより次のアドミッタンス円式がえられる。

$$\left(G - \frac{1}{2R_1}\right)^2 + (B - \omega C_0)^2 = \left(\frac{1}{2R_1}\right)^2 \quad (4)$$

$$L_1 = \frac{R_1}{2\pi(f_2 - f_1)} \quad (5)$$

$$C_1 = \frac{1}{(2\pi f_s)^2 L_1} \quad (6)$$

$$R_1 = \frac{1}{G_{\max}} \quad (7)$$

ただし, $2\pi f_s L_1 - 1/2\pi f_s C_1 = 0$

$$C_0 = \frac{B}{2\pi f_s} \quad (8)$$

3. データ取得およびアドミッタンス解析

基本周波数 5 MHz の 12 mm ϕ AT カットの水晶振動子（両面に金電極を備える）を用い、当研究室で構築したクライオ測定系を備えた QCM-A を用いてデータ取得を行った。本報では純水の凍結—融解現象を利用して高粘性試料の測定・解析のデモンストレーションを行った。QCM の温度を多層バルチエ素子と循環型冷却器を併用した PID 温度制御システムによって制御した。室温で 2 μ L の蒸留水を QCM 電極中心上に滴下し、本試料をシールした。試料の乾燥および流動を防止する目的で高分子フィルムを用いて試料の簡易シーリングを施した。このシーリング材料は温度変化に対して QCM 応答に及ぼす影響の小さいことを事前に確認した。QCM に負荷するウェット試料よりもシーリング材の負荷が十分小さいためその影響は無視できる程度であった。QCM の温度を室温付近から -30°C まで降温、昇温し、その間、各温度でアドミッタンス解析により回路パラメータを算出した。昇温速度は 1°C /min、降温速度は 2°C /min とした。アドミッタンス測定および解析はアドバンテスト製のネットワークアナライザ r3755A を用いた。f-G プロファイルの頂点から、 G_{\max} 値および共振周波数 f_s を決定し、(7) 式を用いて R_1 値を決定した。f-B プロファイルから f_1 および f_2 を求め、(5)、(6) 式から L_1 および C_1 を求めた。こうして得た結果と、

ネットワークアナライザが自動取得した回路パラメータを比較した。

4. 逆解析

相変化等により粘性が高くなる試料ではアドミッタンス円が正円にならない（円近似不良な）場合や、 B 軸に接しない場合がある。アドミッタンス円がとて小さくなる高粘性試料では単純に(7)式 ($R_1=1/G_{\max}$) で粘性パラメータ（回路パラメータでは抵抗値）を求める手法は大きな誤差要因になる。 C_0 の値に変化がある場合もある。実際、本報で報告する水試料の測定では、液固相転移に伴う大きな粘弾性変化に伴って、アドミッタンス円のシフトが観測されている。誤差を減らすため取得したアドミッタンス円の近似円を求め、この円の直径を用いて R_1 値を求める改良も図られている。測定前のキャリブレーションで G や B のベースが確保されていることをきちんと確認することも重要である。Fig. 2にデータの逆解析の手順を示す。本報では、先ず取得したデータのアドミッタンス円を近似する式を導出し、これを基に円の直径および G 、 B 軸方向シフトを求めた。 B 軸シフトは C_0 に由来し ($\Delta B=2\pi fC_0$)、(3)式に示すように $LCR4$ 素子モデル (Fig. 1) でも考慮されているが G 軸シフトはモデルでは考慮していない。本報では、実測データを反映して機械的にシフト幅 (ΔG) を求め、逆解析に反映した。ついで、実測した G スペクトルを参照しながら L_1 を設定し、共振条件から C_1 を求めた。これら一連のパラメータを基に $LCR4$ 素子モデルに基づいてアドミッタンス円、 G スペクトルおよび B スペクトルを得た。実データとの違いは、解像度（データ点数）である。実測値は装置性能及び測定条件の制約を上、一スキャン（アドミッタンス円を得る過程）で1500点のデータ取得を行っている。逆解析

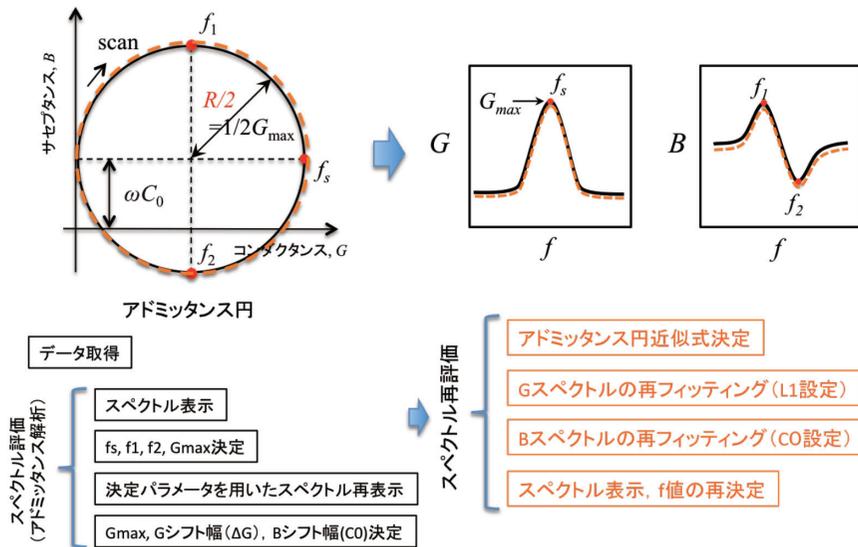


Fig. 2 : Procedure of the admittance analysis and re-fitting analysis performed in this study

では5000点のデータ点によって再フィッティングを行っている。この結果、データ解像度は三倍以上になり、より細かく f 値や回路パラメータの設定を行えるようにした。逆解析で描いた再フィッティングスペクトルと実測したスペクトルを比較しながら、共振周波数 f_s を再設定（フィードバックさせ）するとともにこの f_s を用いて(6)式により C_1 を再計算し求めた。再度 B スペクトルを描写し、実測値と比較した。一連の再フィッティングにより得られた B プロファイルから f_1 および f_2 を求めた。水の凍結相では、スプリアスピーク（と考えられる共振周波数よりも高周波側のピーク）が共振ピークに接近するため、 f_2 近傍のプロファイルは(1)～(3)式で得られるプロファイルからピークテール分で分離を生じる。この点を考慮して回路パラメータを推定した再フィッティングでは f_2 よりも f_1 、 f_s 近傍のプロファイルフィットを優先した。

5. 結果と考察

5.1 取得データ、再プロットおよび逆解析プロファイル

Figs. 3～5に液相, 固相, 融解途中のアドミッタンス解析結果および逆解析結果を示す。図には取得データ（図中の黒線）を基に、 f 値を求め、(4)～(8)を用いて求めた回路パラメータからアドミッタンス円, G および B プロファイルを計算して赤線で再プロットし、さらに、逆解析結果を青線で示している。Fig. 3に示す液相の水（低粘性条件）の場合には $LCR4$ 素子モデルにより得られるプロファイルと実測値はきれいに整合しモデル適用の妥当性が確認できる。正確には、測定装置系のケーブル抵抗なども考慮したモデル評価が有効であるが、本報の測定精度で大きな問題は無いと判断する。

Fig. 4に示すように粘性の高い固相（凍結相：氷）条件すなわちアドミッタンス円が小さな場合には、先述したように、スプリアスピークが共振ピークに接近するため f_2 近傍でピークが重なっている。このため、 f_1 、 f_s を優先的にフィットするように逆解析を行っている。この結果、共振点よりも高周波領域でアドミッタンス円や B プロファイルの逆解析

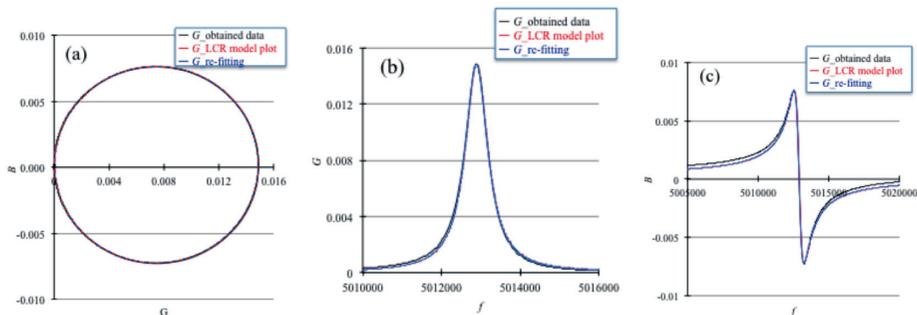


Fig. 3 : Example of admittance analysis and refitting (inverse analysis) for the data obtained at 5°C.

(a) admittance circle, (b) G spectrum and (c) B spectrum

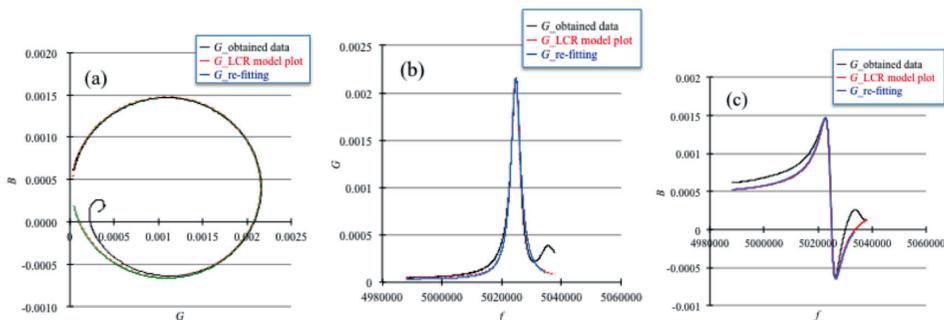


Fig. 4 : Example of admittance analysis and refitting (inverse analysis) at -24.5°C .

(a) admittance circle, (b) G spectrum and (c) B spectrum

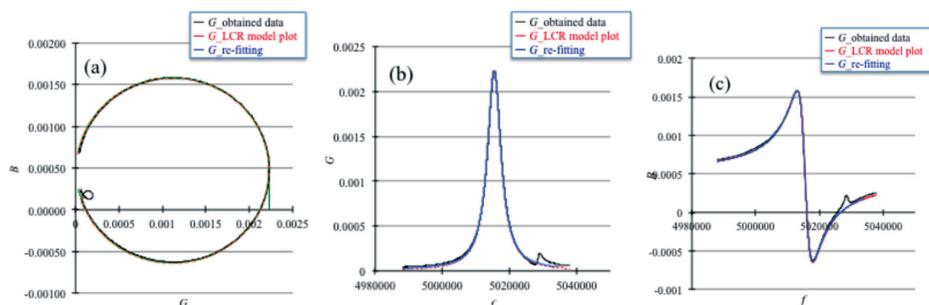


Fig. 5 : Example of admittance analysis and refitting at 0.8°C in the heating process after freezing down to -25°C . (a) admittance circle, (b) G spectrum and (c) B spectrum

結果は大きな解離を生じている。

Fig. 5には、凍結状態から融解する過程における評価例を示す。融解とともにスプリアスピークは明確に分離・低下してゆく様子が分かる。再プロットおよび逆解析プロファイルのフィッティング精度も高くなる様子が視覚的に分かる。

5.2 回路パラメータ推算値の相違

表1および2にネットワークアナライザの自動計算によって得られた各パラメータと逆解析によって得られたパラメータを相互比較した結果を示す。表1に示すように、粘性の低い条件ではモデル整合性は良好で、逆解析によって決定されたパラメータはほぼ整合している。一方、表2に示すように、高粘性条件ではスプリアスピークの影響やデータのサンプリングレートの影響もあるが、逆解析結果との相違が定量的に明らかである。逆解析はデータの機序を考慮したプロファイルフィットに基づいてパラメータ決定しているため、データスムージングに基づく評価と同等である。このため、 f_1 , f_2 付近のピークプロファイルで評価した回路パラメータの信頼性は高いと考えられる。ネットワークアナライザによる読み取りの場合、高粘性条件では発振の Q 値が低く(3~4桁)、プロファイルの不安定性が顕在化することにより回路パラメータの読み取りエラーが頻発する。そのた

表1 再フィット, 逆解析によるパラメータ比較, 変化率 (低粘性)
5℃

パラメータ	取得データ	推算値	相違
L_1	0.0153	0.0153	0.00%
C_1	6.591E-14	6.591E-14	0.00%
R_1	67.298	67.295	-0.01%
C_0	6.353E-12	6.353E-12	0.00%
Q	7161	7265	1.45%
f_s	5012900	5012890	0.00%
f_1	5012533	5012530	0.00%
f_2	5013233	5013220	0.00%

表2 再フィット, 逆解析によるパラメータ比較, 変化率 (低粘性)
-24.5℃

	取得データ	推算値	相違
L_1	0.0201	0.0192	4.67%
C_1	4.986E-14	5.231E-14	-4.90%
R_1	472.2	469.5	0.58%
C_0	1.320E-11	1.310E-11	0.76%
Q	1346	1292	4.03%
f_s	5024667	5024700	0.00%
f_1	5022600	5022740	0.300%
f_2	5026333	5026630	-0.01%

め、測定するパラメータ値も大きく揺らぐためその値の信頼性が揺らぐが、プロファイルフィッティングに基づくモデル整合性を評価しながらパラメータ評価を行えば信頼性を向上できそうである。粘度の増加によってスプリアスピークはブルーシフトし、一般的に知られている負荷体の粘弾性と周波数シフトの相関傾向 (Sauerbrey 1959) に従うので、オーバートーンの適用も今後検討余地がある。従来、ネットアナライザーによる自動計測では回路パラメーターの揺らぎが大きすぎてゲル体試料の様な高負荷、高粘性体への適用は困難も多かったが、本報の検討結果により、信頼性が向上し妥当な適用指針が得られた。

6. 結論

ソフトマテリアルの粘性が著しく増加する凍結条件におけるQCM測定など高粘性の試料測定を想定したアドミッタンス測定によって得られる粘弾性パラメータを評価した。その結果、高粘性を生じる試料においては得られるアドミッタンス円がとても小さくなり、かつ、その形状が真円からゆがむ結果、適切な粘弾性パラメータを得られない。そこで得られたデータを近似するモデルを求め、このモデルに基づき粘弾性パラメータを算出・評価する試みを行った。その結果、 G 値の最大値および B 値の極大、極小値を通る円近似により f_1 、 f_2 を求めることを基本とするLCR回路パラメータの算出方法の検討を行ったとこ

ろ、とても良好なパラメータ算出が可能であることを明らかにした。

謝 辞

本研究は、学術振興協会、科学研究費補助金 基盤研究 (C) (15K00586) によって行われた。

参考文献

- Muramatsu M., Tamiya E., Karube I., *Anal. Chem.*, 60(19), pp.2142-2146(1988)
Martin, S. J., Granstaff V.E, Frye G.C., *Anal. Chem.*, 63, pp.2272-2281(1991)
Nakano Y., Kawabe K., Seida Y., *Kobunshi Ronbunshu*, 55(12), pp.791-795(1998)
Nakano Y., Seida Y., Nakano Y., *Chem. Lett.*, 36(10), pp.1204-1205(2007)
Nakano Y., Seida Y., Nakano Y., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 42(7), pp.531-537(2009)
Sauerbrey G. Z., *Phys.*, 155, pp.206-222(1959)
Seida Y., Sato I., Taki K., Nakano Y., *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 32(3), pp.783-786(2007)
Seida, Y., Sato, Nakano, Y., *Chem. Eng. Symp. Ser.*, 80, pp.154-162(2008).
Seida Y., Nakano Y., Nakano Y., *MRS on-line Procs.*, 1498, mrsf12-1498-112-42 doi : 10.1557/opl.2012.1560. (2012)
Seida, Y., Evaluation of viscoelastic property of gel using QCM-A, *Science and Technology Handbook of Gels*, NTS Inc., Tokyo, pp.292-297(2014)