

枯渇凝集引力系コロイド結晶の成長プロセスに及ぼす重力効果

鈴木 良尚 (徳島大・院), 南園 仁美 (徳島大・院), 土谷 一真 (徳島大・院), 二宮 愛 (徳島大・院), 塚本 勝男 (大阪大・院), 稲富 裕光 (ISAS)

Effects of Gravity on the Growth Process of Colloidal Crystals with Depletion Force Mediated Attractive Interaction

Yoshihisa Suzuki*, Hitomi Minamizono, Kazuma Tsuchiya, Ai Ninomiya, Katsuo Tsukamoto, Yuko Inatomi

*Tokushima Univ., 2-1 Minamijosanjima, Tokushima 770-8506
E-Mail: yoshis@tokushima-u.ac.jp

Abstract: Although depletion-induced attractive colloidal crystallization processes are recently studied as a model system of crystal growth because of the size of crystal unit (more than several hundred micro meters), effects of gravity would be significant, since the size and density of particles are large, and their crystallization usually starts at the bottom of growth containers. In this study we successfully observed in situ adsorption, desorption, surface diffusion, and kink incorporation of particles on growth interfaces of the depletion-induced attractive colloidal crystals of polystyrene particles in aqueous sodium polyacrylate solutions under several gravity conditions during parabolic flights. Precise surface transportation and kink incorporation processes of the particles into the colloidal crystals with attractive interactions were observed in situ at the particle level. Surface diffusion coefficients of particles D_s were roughly estimated. D_s at 0 G became larger than those at 1 G. D_s at 0 G also showed scattered data compared to those at 1 G, since particles which moved largely had a propensity to increase under microgravity conditions. Obtained D_s values were 1~2 orders of magnitude smaller than those of bulk diffusion coefficients.

Key words: Colloidal crystal, Depletion-induced attraction, Surface diffusion coefficient

1. はじめに

結晶成長機構の解明において、結晶成長単位がどのような動的プロセスで結晶化するかを直接実時間で観察することは、通常の結晶ではほぼ不可能である。それに対して、成長単位が光学顕微鏡で直接観察でき、かつその動的プロセスもビデオレートで十分に解像できる系である枯渇凝集引力系のコロイド結晶は、モデル系とはいえ、これまで想像でしかわからなかった、様々な結晶成長素過程（吸着・脱着・表面拡散・ステップ拡散・キンク取り込み過程など）(Fig.1)を直接観察できる大変優れた系であり（例えば、吸着～脱着まで数秒～数十秒程度）、近年その場観察を用いた研究が数多く行われ始めている²⁻⁶⁾。

しかし、そのような直接観察が可能なポリスチレン粒子の直径は 500 nm 程度になるため、それぞれの素過程に重力の効果が影響を及ぼし、正確な測定が出来ない可能性がある。Fig. 2 に、今回の実験で使用したコロイド結晶を掲載したが、底面に核生成した結晶を撮影したもので、粒子は、沈降平衡により、底面付近に最も高い粒子濃度を示し、そこから上方に粒子濃度が減少して、定常状態となっている。

そこで、本研究では、ポリスチレン (PS) 粒子の枯渇凝集系 (PS 粒子とポリアクリル酸ナトリウム (NaPAA) の混合分散水溶液) 結晶の結晶成長素過

程を Parabolic flight の微小重力下でその場観察し、1 G との比較考察を行うことを目的とした。特に、20 秒という、大変短い微小重力の時間内に十分にデータ収集が可能な表面拡散係数の測定を中心にデータ解析をスタートした。

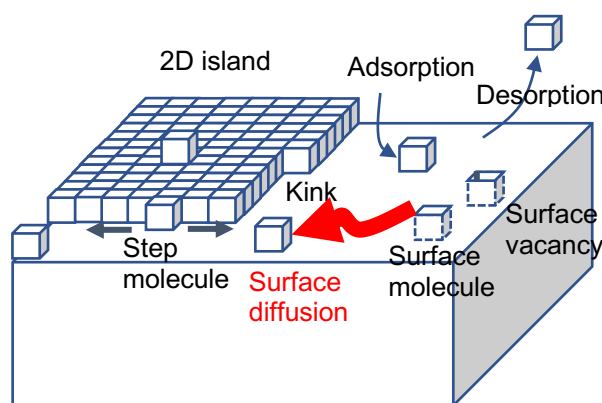


Fig.1 Schematic illustration of elementary processes of a growing crystal interface. Especially, we focused on surface diffusion processes.

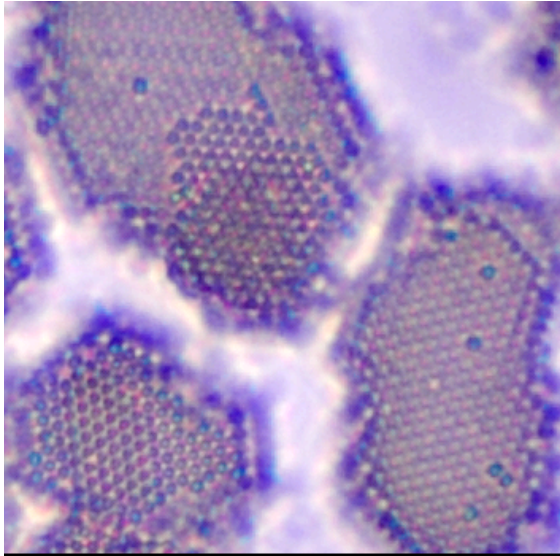


Fig.2 Depletion-induced attractive colloidal crystals observed under microgravity. Particle size was 653 nm in diameter. Crystals are close packed.

2. 実験

これまで、H27年度、28年度のタンパク質結晶の成長界面の観察で実績を上げて来た倒立顕微鏡のシステムの要素技術を活用して、対物レンズを100倍の油浸レンズ（Nikon, CFI Plan Achromat 100-oil）に変更し、既に地上で測定しているのと同様のシステムで、ダイヤモンドエアサービス株式会社の運用によるMU-300型機でのParabolic flightに臨んだ。

まず、ハードウェアとしては、平成25年度のGII用ラックの1.5ラック使用から、0.5ラックのタワーPCとモニタをノートPCに変更し、微細焦点合わせ装置を顕微鏡上のスペースに移設することで、1ラックで対応できるように変更した。今年度はMU-300機による実験となったが、顕微鏡ベースに関して、もともとG-II機に対応したセットアップであったものを、平成27年度の実験で一回り小さなMU-300のラックにそのシステムを適合させるための加工を行って対応できている。ただし、コロイド結晶観察は現在、ニコンの無限焦点系顕微鏡及びデジタルカメラを使って実施しているので、同等の画像取得を保証するため、ニコン製の小型の倒立顕微鏡が必要であった。また、高速画像記録可能で、GセンサーによるHDDの停止システムがついていないノートPCも必要であった。

Fig.3に実際のセットアップを示した。MU-300ラックの最下段に、航空機搭載用制震装置を設置し、その上にアルミ製の台座を固定して、倒立型顕微鏡（Nikon, Tokyo, Japan, Ts2）を固定した。固定型のステージ上にマイクロメータ付きのX-Yステージを固定して、その上にサンプルホルダを設置し、明視野の

白色透過光観察を実施した。また、顕微鏡ステージ等の重力のたわみによる焦点位置の微小変化に対応するため、対物レンズをピエゾ制御式微動ステージ（NANO CONTROL, NC 1000 series）に設置した。



Fig.3 Experimental setup in a MU-300 rack. An inverted microscope was fixed on a vibration control device. Microscopic images were captured by the notebook computer set on the rack.

PS粒子（Thermo Fischer Scientific, 5065B, particle diameter = 653 nm）の体積分率 ϕ は、 $\phi = 0.00160$ 、NaPAAの濃度 C_{NaPAA} は、 $C_{\text{NaPAA}} = 0.170, 0.200, 0.225 \text{ gL}^{-1}$ という条件で実験を行なった。

3. 結果と考察

今回は合計4回の飛行機会に恵まれた。1回目のフライト時には、0Gにおける画像取得を主眼にして行なった。まず、制震装置が作動していない状態では、振動が大きく、詳細なデータ解析を行うには難しい状況であることがわかった。これは、これまでの20倍の対物レンズを使用している状況ではあまり気にする必要のなかった、焦点深度方向の振動が、100倍の対物レンズの使用によって増幅されたことによる。それに対し、0Gの状態では制震装置が効力を発揮し、ほとんど振動が乗らない高解像度の画像が得られた。ただ、重力変化に追従して、ピエゾ素子のコントロールを行うのがかなり難しいことに加え、荷重による装置の歪みから予想される焦点のズレの方向と、正反対の方向に焦点がずれるということがわかった。これは、ピエゾ本体の荷重による圧縮によるのではないかということで、2回目以降からはピエゾステージを取り外すことにした。また、焦点つまみの遊びに

よと思われる 0 G 突入直後の不連続な焦点のズレが確認されたため、顕微鏡のレボルバに下方方向への荷重が常にかかるよう、大きい輪ゴムで対物レンズを左右両側から下方方向に引っ張るセッティングに変更した。

2 回目のフライト時には、上記の設定変更に加え、0 G 以外の重力では、どうしても取得画像に振動が乗ってしまうことから、0 G で焦点を合わせたら、あとは焦点つまみを操作せず、複数回の Parabolic flight では 0 G になるタイミングでの映像を確認し、焦点のズレは微調整する程度にとどめた。その結果、0 G での結晶表面画像の解像度が飛躍的に増加した。ただ、このフライト時に判明したこととして、フレームスピードが速すぎて、書き込みが追いつかないことがわかった。

3 回目、4 回目では、フレームスピードを 20 fps に設定し、ほぼ書き込みの漏れ等がなく、高解像度の画像を取得できた。また、それぞれの高分子電解質濃度を $C_{\text{NaPAA}} = 0.200, 0.225 \text{ gL}^{-1}$ と変えて実験できた。

得られたムービーには膨大な種類・量の、コロイド結晶化素過程に関する情報が含まれているため、解析には自動化の検討など、今後の工夫が必要である。今回は時間とともに結晶成長界面を移動する粒子の表面拡散係数を求めることから始めてみた。

表面拡散係数は、

$$D_s = x_s^2 / \tau_s, \dots (1)$$

という関係式で表される³⁾。ここで、 D_s は表面拡散係数、 x_s は表面拡散距離、 τ_s は表面滞在時間である。観測開始からのある粒子の基準点からのピクセル座標の時間変化を示したのが Fig.4 である。青い折れ線が

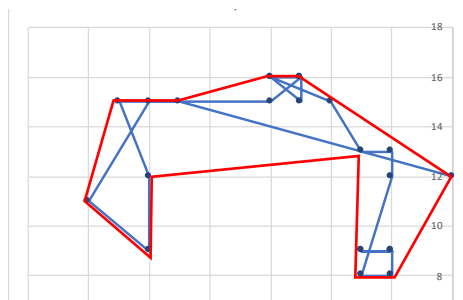


Fig.4 A trajectory of surface diffusion of a polystyrene particle on the terrace of a growing colloidal crystal under microgravity. The blue polygonal line indicates the trajectory. The red polygonal line indicates the area of the surface diffusion.

ポリスチレン粒子の表面拡散の軌跡、赤い折れ線は、その表面拡散の範囲を大雑把に囲ったものである。この赤い囲いの面積を、この軌跡の開始から終了までの時間で割ったものを D_s とした。ラフな見積もり

であるので、得られた値にバラツキが出るが、数 10% 程度の範囲では収まる。このようにして見積もった D_s の値を Fig.5 に示した。まずは、 $C_{\text{NaPAA}} = 0.225 \text{ gL}^{-1}$

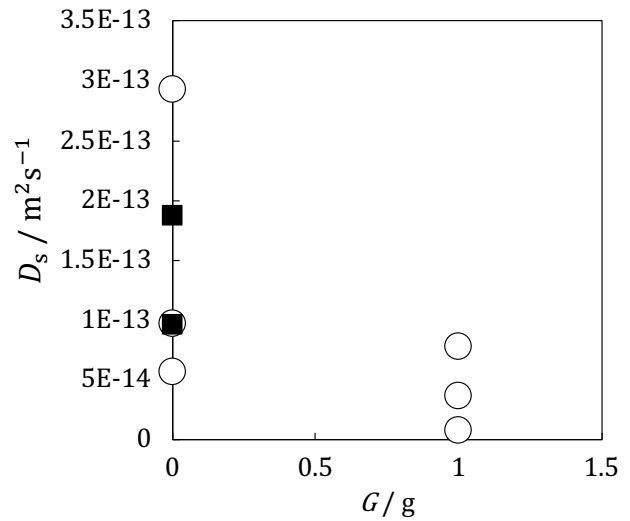


Fig.5 Surface diffusion coefficients with gravity. Open circles and filled squares indicate the data at $C_{\text{NaPAA}} = 0.200$ and 0.225 gL^{-1} , respectively.

の時、0 G の時の値の方が全体的に大きくなった。また、0 G の時の値の方がバラツキが大きかった。実際、観察してみると、0 G の時は、広い範囲を大きく動く粒子の割合が多くなっているような傾向があった。そのような動きは、吸着直後の粒子に見られた。それに対して、長時間、特定の格子点近傍でウロウロしている粒子があり、これらの表面での吸着の仕方に違いがあるのではないかと考えている。0 G の時の方が大きく動く粒子の数が多いう傾向があった。また、NaPAA の濃度を $C_{\text{NaPAA}} = 0.200 \text{ gL}^{-1}$ に変えた場合も測定したが、あまり大きな変化は見られなかった。この傾向の判断に関しては、今後さらなる解析を行い、統計的な有意差が出る程度のデータ量を確保する必要がある。これら表面拡散係数は、同じ NaPAA 濃度の分散水中の 3 次元の拡散定数 $D_s \sim 10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に比べ、1 ~ 2 桁小さな値を示した。引力的な相互作用が粒子間に働くことを考えれば、それなりの値を示していると考えられる。

4. まとめ

ポリスチレン粒子の枯渇凝集引力系コロイド結晶の成長界面を、Parabolic flight 中、0 G の時に高解像度で記録・観察することに成功した。今回得られた主な結論について、以下に列挙する。

- 0 G における表面拡散係数 D_s を 1 G における D_s と比較したところ、0 G の方が大きくなる傾向が見られた。
- 環境相から吸着した直後の粒子は、比較的長時

間結晶成長界面状に存在している粒子に比べて、動きが大きい傾向がある。吸着の様式に複数ある可能性が示唆される。0 G の時にこの類の粒子の割合が大きくなっている傾向がある。

3. 10%程度の NaPAA の変化に対して、 D_s に大きな変化は見られなかった。
4. 表面拡散係数 D_s は3次元のバルク拡散係数に比べ、1～2桁小さな値を示した。

5. 謝辞

今回の航空機実験にあたり、実験の採択および研究費のご支援を戴いた、宇宙環境利用専門委員会の皆様に深く感謝致します。また、ダイヤモンドエアサービズ株式会社の皆様には、様々な面で大変お世話になりました。有難うございました。

参考文献

- 1) Kose, A. and Hachisu, S.; Ordered structure in weakly flocculated monodisperse latex, *J. Colloid Int. Sci.*, **55**, 487-498 (1976).
- 2) Toyotama, A., Okuzono, T. and Yamanaka, J.; Spontaneous formation of eutectic crystal structures in binary and ternary charged colloids due to depletion attraction, *Sci. Rep.*, **6**, 23292 (2016).
- 3) Suzuki, Y., Hattori, Y., Nozawa, J., Uda S., Toyotama, A. and Yamanaka J.; Adsorption, Desorption, Surface Diffusion, Lattice Defect Formation, and Kink Incorporation Processes of Particles on Growth Interfaces of Colloidal Crystals with Attractive Interactions, *Crystals*, **6**, 80 (2016).
- 4) Nozawa, J., Uda S., Guo, S., Hu, S., Toyotama, A., Yamanaka, J., Okada J. and Koizumi H.; Two-Dimensional Nucleation on the Terrace of Colloidal Crystals with Added Polymers, *Langmuir*, **33**, 3262-3269 (2017).
- 5) Guo, S., Nozawa, J., Hu, S., Koizumi, H., Okada, J. and Uda S., Heterogeneous Nucleation of Colloidal Crystals on a Glass Substrate with Depletion Attraction, *Langmuir*, **33**, 10543-10549 (2017).
- 6) Nozawa, J., Uda S., Guo S., Toyotama, A., Yamanaka, J., Okada, J. and Koizumi, H., Step Kinetics Dependent on the Kink Generation Mechanism in Colloidal Crystal Growth, *Cryst. Growth Des.*, **18**, 2948-2955 (2018).
- 7) Dunstan, D. E. and Stokes, J., Diffusion Probe Measurements of Polystyrene Latex Particles in Polyelectrolyte Solutions: Deviations from Stokes-Einstein Behavior, *Macromolecules*, **33**, 193-198 (2000).