

過去の事例に学ぶ(2)

TR-IA 実験の経験に学ぶ：コロイド結晶成長実験

石川 正道

What we learned from TR-IA sounding rocket experiments: Colloidal Crystallization

Masamichi ISHIKAWA

Abstract

The effect of microgravity on the growth of colloidal crystals were studied using TR-IA #5 sounding rocket launched in 1996. This was the first flight experiments on colloidal materials in Japanese microgravity programs. Polystyrene latex were carefully deionized using ion-exchange resin. Major difficulties encountered in executing microgravity experiments were maintaining ionic concentration at very low level during the preparation of flight. The importance of selection of cell materials and suitable operations that realize the expected purity of deionized water is mentioned.

1. はじめに

コロイド結晶は、結晶成長のモデル系として近年注目されるようになってきた。原子分子系の結晶と較べて結晶を構成する単位が大きく、光学的な方法による観察や現象説明が容易であることにその理由がある。この他、タンパク質結晶研究が進展するに伴って、成長ユニットの大きいコロイド系との類似性に関しても興味もたれている。コロイド粒子は、粒径が大きく結合力も弱い。また、溶液中の拡散係数も小さくなるために対流の効果も強く作用する。コロイド結晶は粒子あたりの結合力が極端に小さく、微弱な流れによっても融解する。この性質はシアームルティングと呼ばれている。このように、成長単位が大きくなるに従って結晶の成長は、重力およびこれに起因する流れが結晶成長に強く作用することが予想され、結晶成長と流れの相互作用を明らかにするうえで、コロイド結晶はモデル的な系にあると位置づけることができる¹⁾。

モデル結晶としてのコロイド結晶にはさらに興味深い特性がある。コロイド粒子は負に帯電しており、粒子間には同種の電荷によるクーロン斥力が働く。この斥力は溶液中の陽イオン（通常はプロトン）によって遮蔽され、結果として斥力の及ぶ範囲が規定されている。この距離の大小は、デバイ長によって表わされる。溶液の溶存イオンがイオン交換樹脂によって著しく低減された場合、デバイ長は粒子直径の数倍に及び、この長距離相互作用によって粒子が規則的に配列するようになる。このようにコロイド結晶は、粒子間力が斥力によって結晶化する系であり、一般の結晶が引力相互作用によって生成するのと大きく異なっ

ている。これまでの結晶成長理論が引力系において確立されてきたことを考慮する時、コロイド結晶成長は、従来の結晶成長理論で説明できるであろうか²⁾、という疑問が生じる。コロイド結晶成長が従来の理論で記述できるのであれば、理論の普遍性が実証されたことになる。仮に、コロイド結晶が異なった理論に従うのであれば、これは結晶成長理論を斥力系にまで拡張する可能性が開ける。筆者らは、このような観点から結晶成長理論がコロイド結晶成長においてどのように成立するかを微小重力下で検証するために、小型ロケット実験を行った。

2. 実験の概要

観察技術実験装置-II (OBS-II) を用いることによって反射スペクトル測定、低角光散乱測定および実体観察を行った。これら実験装置の諸元を **Table 1** に示した。実験装置の外観は **Fig. 1** に示した。実験試料は、ポリスチレンラテックス粒子、イオン交換樹脂および超純水からなる。ラテックス粒子は、ダウケミカル社製88 nm サイズ、比重1.05の粒子を購入して用いた。イオン交換樹脂は、Biorad 社製陽イオン-陰イオン交換樹脂を用いた。粒子濃度は0.310 (容積) %であった。ロケットは、TR-IA5号機を用いた。

3. 何が問題となったのか

平成8年9月25日の午前7時、予定よりも18日遅れてTR-IA5号は打ち上げられた。5号機には、観察技術実験装置 (OBS-II)、流体物理実験装置 (FTX-II)、燃焼現象実験装置 (CEM)、多目的均熱炉 (MPF) の4実験装

株式会社三菱総合研究所 〒100-8141 東京都千代田区大手町 2-3-6
Mitsubishi Research Institute, Inc., 2-3-6, Otemachi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100-7141, Japan (E-mail: mishikawa@mri.co.jp)

Table 1 Specification of flight hardware (OBS-II)

Components	Details	
Light scattering apparatus	•Method	Low-angle light scattering
	•Laser	He-Ne (1 mW)
	•Detector	32 ch ring detector+1 ch (monitoring of laser)
Reflection spectrometer	•Range	480 nm~620 nm
	•Precision	±0.14 nm
	•Detector	CCD linear array
Monitoring system	•Type	CCD camera
VTR	•Type	8 mm (NTSC)
Flow cell	•Materials	Glass cell (quartz) Teflon pipes
Sample mixing apparatus	•Method	Motor-driven syringe (3 W)
Total Weight		85 Kg

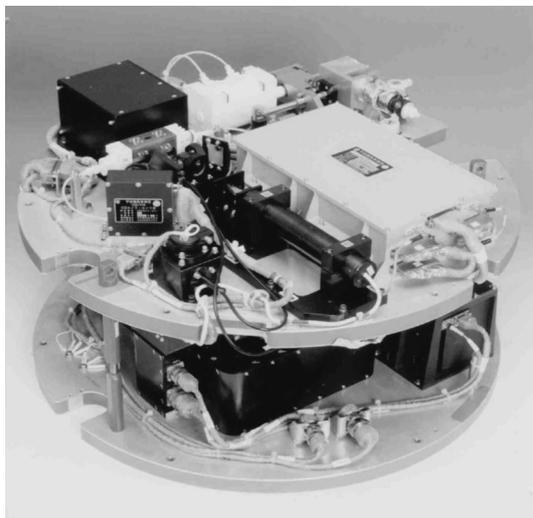


Fig. 1 Photograph of OBS-II.

置が搭載され、全部で6実験が実施された。最初の実験の遅れはCEMおよびMPFの1gリファレンス中での不具合によって引き起こされた(9/20)。2度目の延期(9/24)は、種子島射場での実験準備作業中のOBS-IIによる。さらに、MPFの通信不具合によって3度目の延期に見舞われた後に、はじめて打ち上げが実行されることとなった。

筆者は、コロイド結晶成長実験のPI(代表研究者)として実験に参加した。コロイド結晶は、イオン交換樹脂で維持された超純水中でのみ成長する。このため、容器などから溶出するイオンの汚染によって結晶化力は弱まり実験の再現性が期待できなくなる。実験装置には、溶液の攪拌機構があり、イオン交換樹脂と試料の接触を十分行われるよう設計されていた。また、イオン汚染を最低限に抑えるために、セルおよび配管系は全て十分に洗浄されたテフロンを用いた。

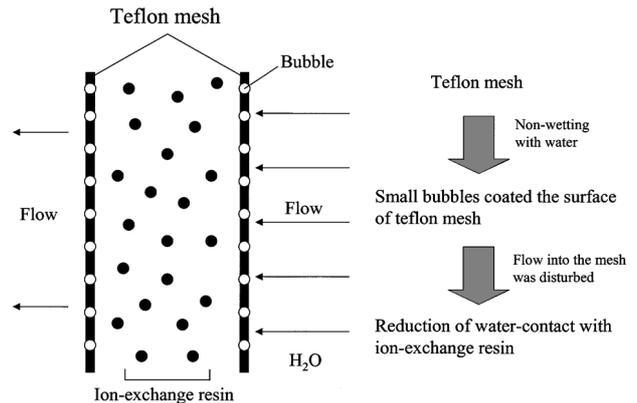


Fig. 2 Problems occurred in the flight experiment of TR-IA.

周到の検討を行ったはずではあったが、予期せぬトラブルに見舞われることとなった。このトラブルは、煎じ詰めれば容器と試料の滞れ性の問題であった。状況はこうである。イオン交換樹脂は、大きさが1mmくらいの粒状であるため、配管系に詰まらないようにテフロン製のメッシュ袋に閉じ込めた。当然、試料の流通性の問題が予想されたので、空隙の大きいメッシュが選定された。地上試験の確認も行い、樹脂の機能が働くことも認められた。しかし、射場での問題は、時間のファクターとして浮かび上がった。新鮮な試料を、射場で充填する運用計画を立てたのであるが、コロイド試料を充填した直後は、結晶は成長するのに、時間と共に消えていったのである。樹脂による脱塩作用が認められないのである。これは、テフロンメッシュと水とのなじみの問題で、Fig. 2に示すように気泡がメッシュの目をふさいでいたのである。数日間おけばメッシュは水となじみ、気泡はなくなった。これが分からなかったために、試料の再充填を繰り返し、射場整備作業の完了確認が大幅に引き延ばされることとなった。

3. 何が達成されたのか

射場での原因の徹底的な究明の結果、試料の不具合の理由が分かった。打ち上げまでの対応は、可能な限り試料の攪拌を維持することにあつた。幸いCCDカメラによる目視によって結晶化の再現性が確認できたため、Fig. 3に示したように打ち上げ4日前から一定の成長速度を維持することが可能となった。しかし、試料の注入時の成長速度と比べると、約2倍の成長時間がかかっており、この間はロケットの射場調整のため攪拌が行えず、試料汚染が進行したことが分かった。試料汚染は、短期間の間であれば攪拌操作によって復帰できるが、ある時間が経過すると試料の凝集が生じ、これをもとに戻すことはできなかった。

ラテックスコロイドを用いたロケット実験成果のポイントは次のとおりである。微小重力下において成長したコロイド結晶は、格子定数が大きくなり、粒子間距離が広がっていることが分かった。結晶化の初期、すなわち核形成時

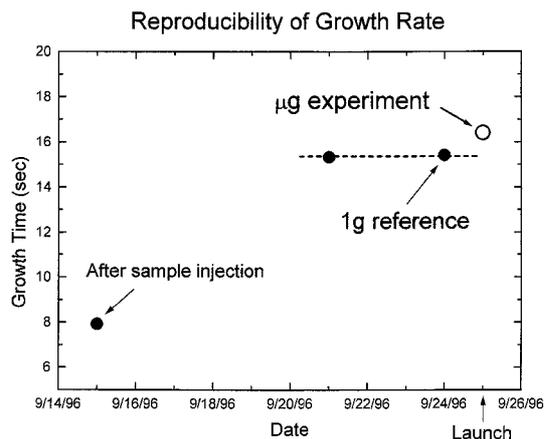


Fig. 3 Reproducibility of the rates of colloidal crystallization during the preparation of flight experiment.

Fractal Morphology of Particle Ordering: Is it a Critical Nucleate?



Fig. 4 Fractal morphology of critical nucleus during colloidal crystallization.

に最も顕著であり、コロイド結晶の核形成に大きく自重圧による歪みが働くことが分かった。また、コロイド結晶の核形成メカニズムは、成長した微小な核が合体し、臨界クラスターとしてパーコレーションクラスターを形成することによって進行することが、低角光散乱計および反射スペクトルデータの解析から分かった (Fig. 4 参照)。これらの結果は、コロイド結晶の成長が通常のアトム、分子系の引力相互作用による核形成メカニズムとは大きく異なることを示したものであり、ロケット実験によって初めて実証された重要な知見となった³⁾。

4. ロケット実験で学んだこと

NASDA 依田主任は、私が参加した TR-IA5 号機打ち上げのいきさつを、「科学と技術—その対立と調和」と説明した。宇宙実験に参加すると、技術サイドは、ミッション遂行の安全マージンを確保する意識によって達成可能なレベルをアンダーに抑え、信頼性を高める方向に行動するこ

とが分かる。一方、PI は、実験技術が確立すると次の目標を新たに設定する方向を志向する。ここに、宇宙実験のディレンマが生まれる。ロケット実験は短時間実験手段のうちに分類されているが、この葛藤が強く生じるという意味において本格的な宇宙実験であると言ってよいと思う。

射場での打ち上げ作業は、PI の側から言えばサンプルの充填作業が中心となる。この作業は、作業手順書に定められた通りにオペレーターが進める。このため、この試料の取り扱いを変更しようとする手順書の改定というプロセスが必要となる。TR-IA ロケット実験において、1号機に始まった OBS 実験は、毎回作業手順書の変更が重なるいわく付きの実験装置であった。コロイド実験も、例外とはならなかった。文書改訂指示書 (DCI) が頻繁に発生した。今回の実験では、次の 3 項目に関連した DCI が多くなった。第 1 は、フライトセルと試料との適合性、第 2 は、試料充填時の作業手順、第 3 は、バックアップ試料の変更である。第 1 項目については、既に記述した。第 2 項目に関しては、実験室で何気なくやっている手順が、試料の健全性維持に極めて重要であるにもかかわらず、研究者が長年にわたるルーチン作業の結果、意識から忘れ去ることがある点を強調したい。第 3 項目は、バックアップ試料の準備が、試料に関するトラブルを解決するのに必須であることは当然であるが、現実には何をバックアップ試料として定義するかが問題であることを指摘したい。コロイド実験では、結晶化速度の調整が濃度で一義的に決まるため、ある濃度近傍の試料を大量に用意したが、前述した攪拌効率の低下により試料の凝集が生じ、実濃度は予想を上回って低下した。同時に反射スペクトルピークが高波長にシフトしたため、反射スペクトル計の測定レンジを超えてしまった。このため、ロスを見越した高濃度の試料を充填をする必要があった。打ち上げ前に実験装置の攪拌操作ができなくなるため、試料の凝集を見越して実際にどの程度の濃度の試料を充填するかという判断に迫られた。筆者らのケースでは、共同研究者の予測と迅速な試料準備によって、不必要なリスクを抱えることなく、最適な判断を下すことができた。バックアップ体制が十分かどうか、試料トラブルを回避する唯一の方策であると強く実感した。

5. まとめ

ロケット実験によって、コロイド粒子の結晶化過程に、一般の結晶化とは異なる核形成プロセスが関与することを明らかにすることができた。この現象には、重力が強い作用を示し、ロケット実験クラスの長時間ミッションによって初めて明らかにすることができる内容であった。残念ながらロケット実験では、パラメトリックな研究が困難であるため、宇宙ステーションを用いた実験により、さらに今回の発見を詳しく実証していくつもりである。

ロケット実験は、宇宙実験の手応えを実感できる最も簡易な手段である。6 分間の微小重力時間は長くはないた

め、実験目的の設定、パラメーター制御による最適な実験条件の決定など、PI が微小重力実験のねらいを強く認識することを迫るものである。これは、PI にとっては厳しくもあるが、宇宙実験に強い集約感と手応えを感じさせる側面でもある。筆者は、シャトル実験および SFU 実験も経験する幸運に恵まれたが、ロケット実験を踏まえた上での軌道上実験の実施の必要性を強く感じている⁴⁾。宇宙ステーション実験が、今後の宇宙実験の主流となってもロケット実験のもつ意義は失われないと確信している。

参考文献

- 1) 石川正道, 中村裕彦, 大久保恒夫, 森田知二, 長田めぐみ, 玉置英彦, 川崎和憲, 越川尚清, 中村裕広, 中村富久, 依田真一: コロイド分散系の自己組み立て成長, 日本マイクログラフィティ応用学会誌, **14** (1997) 251.
- 2) M. Ishikawa, H. Morimoto and T. Maekawa: Particle Ordering at the Initial Stage of Colloidal Crystallization: Implication on Non-classical Dynamic Behavior, *J. Crystal Growth*, **233** (2001) 408.
- 3) M. Ishikawa, T. Okubo, H. Morimoto and T. Maekawa: Growth of colloidal crystals under microgravity. *Int. J. Mod. Physics*, B16 (2002) in print.
- 4) 石川正道: 宇宙実験の意義と夢, 化学と工業, **54**(5) (2001) 569.

(2001年9月17日受理)