

IIII Kikuchi-Kossel 実験—微小重力下でのコロイド結晶形成 IIII  
(原著論文)

## Kikuchi-Kossel 法によるコロイド結晶の構造解析 —微小重力下精密測定に向けて

谷川 正幸<sup>1</sup>・篠原 忠臣<sup>1</sup>・山中 淳平<sup>2</sup>  
伊藤 研策<sup>3</sup>・曾我見 郁夫<sup>1</sup>

### Structural Analysis of Colloidal Crystals by Kikuchi-Kossel Method —Toward Precise Measurement under Microgravity

Masayuki TANIGAWA<sup>1</sup>, Tadatomi SHINOHARA<sup>1</sup>, Junpei YAMANAKA<sup>2</sup>  
Kensaku ITO<sup>3</sup> and Ikuo S. SOGAMI<sup>1</sup>

#### Abstract

Kikuchi-Kossel diffraction method of colloidal crystal is developed for automatic measurement experiment under microgravity. This article describes two important aspects of the project: Kossel diffraction camera that acquires indepth information of crystal growth, and sample cuvette that maintains the sample condition over a long period of time.

**Keyword(s):** Colloidal Crystal, KIKUCHI-Kossel, Laser Diffraction

Received 30 Jan. 2015, accepted 31 Mar. 2015, published 31 Apr. 20

#### 1. はじめに

荷電コロイド溶液分散系では、コロイド粒子の拡散運動の時間スケールが大きいため、溶液中で進行する秩序形成過程をリアルタイムで観察することができる。また、この系では粒子間距離が可視光の波長程度であるため、粒子間秩序を光散乱によって測定することが可能であり、菊池・コッセル回折法では、コロイド結晶の成長過程と重力による変化を精密に分析することができる。

この系では秩序形成にともなうしばしば Fig. 1 のようなコロイド結晶があらわれる。Kikuchi・Kossel 回折法は、コロイド結晶の Bragg 反射によって、光照射された試料中で発生する散乱光に特有の線状パターンが生じることを利用するものであり、Kossel 線カメラによってこの散乱光を Kossel 線画像として記録する。この方法を使って、コロイド結晶の形成過程を微小重力下で詳細に追跡することによって、結晶生成にかかわる物理的機構が明らかにな

ることが期待される。この実験を成功裏に導くため解決しなければならない2つの重要な課題について述べる。ひとつは、多数の Kossel 線画像を時系列的に自動取得することができるカメラの開発であり、もうひとつは、運搬・保管・使用の全期間に渡って試料の状態を保つための試料セルの密閉方法の確立である。

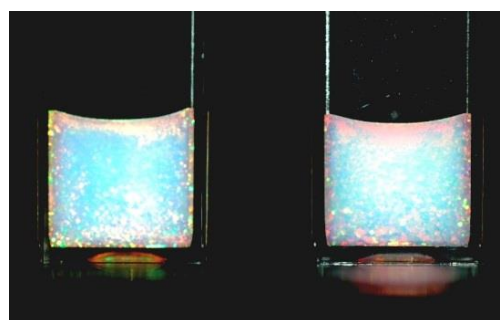


Fig. 1 Crystallized colloidal polystyrene dispersion.

- 1 京都産業大学 理学部 物理科学科 〒603-8555 京都市北区上賀茂本山  
Department of Physics, Faculty of Sciences, Kyoto Sangyo University, Kamigamo-Motoyama, Kita-ku, Kyoto 603-8555, Japan.
- 2 名古屋市立大学 大学院薬学研究科 〒467-8603 名古屋市瑞穂区田辺通 3-1  
Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, 3-1, Tanabe, Mizuho-ku, Nagoya, Aichi 467-8603, Japan.
- 3 富山大学 工学部 〒930-8555 富山市五福 3190 番地  
Faculty of Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.  
(E-mail: tanigawa@cc.kyoto-su.ac.jp)

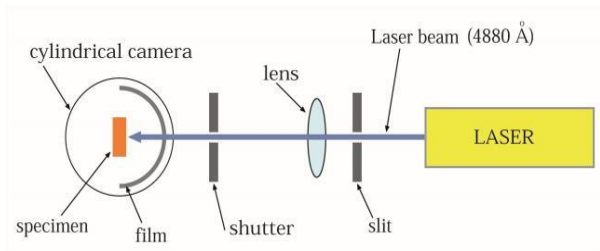
## 2. Kossel 線カメラの開発目標

Kossel 線カメラの開発は、コロイド結晶の研究に長年用いられ効果が確かめられた撮影方法をベースとし、微小重力実験のために必要な工夫を加えることでおこなう。そこで、まず、従来おこなわれてきた撮影法について見る。

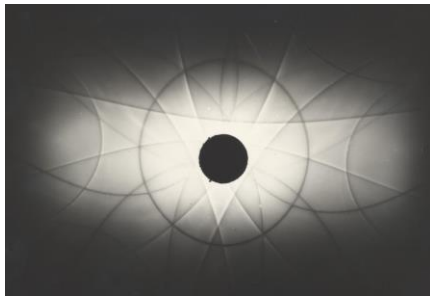
### 2.1 フィルム撮影

**Figure 2a** は円筒カメラによる Kossel 線撮影装置の構成である。試料の濃度によっては、前方散乱光には多重散乱のために Kossel 線が現れない場合があるため、通常、試料からの後方散乱光が使われる。それを円筒カメラにセットされたフィルムで捕らえる。多くの格子面の情報を得るには広い範囲の散乱光を捕らえることが重要であるが、観測できる Kossel 線は全反射臨界角以内に制限されるうえ、これらは空気中では大きな広がりを持つため、Kossel 線カメラではなるべく大きな角度広がりをカバーしなければならない。

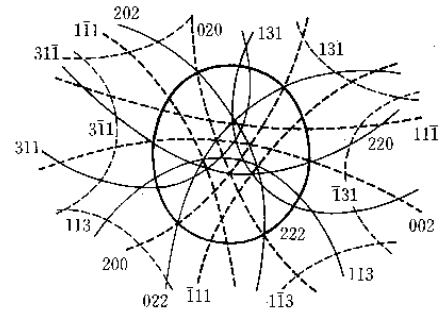
**Figure 2b** はこのようにして撮られた Kossel 線画像の例である。フィルム撮影された Kossel 線は不明瞭な場合があるが、生画像に対してアンシャープ・マスクを作製して焼付け処理をおこなうことにより、明瞭な Kossel 線画像を得ることができている。この画像には複数の結晶面からの Kossel 線が現れていて、結晶のパラメータを正確に決めることができる。レーザー波長やコロイド粒子の粒径・濃度等の条件選択によって、多くの場合この程度の詳細な



**Fig. 2a** Kossel imaging apparatus with a cylindrical camera.



**Fig. 2b** Kossel diffraction image that was taken on a film.



**Fig. 2c** Kossel lines each of which is assigned with its corresponding Miller index.

情報が得られるので、検出器がカバーすべき角度広がりをおこなう。このとき、フィルムと他の光検出器の形状の違いを考慮すると、検出器がカバーする領域の立体角によって角度広がりをあらわすのが妥当である。典型的な条件を採用し、円筒カメラの半径を約 30mm、フィルム上の画像の有効高さを 40mm、横幅を 80mm とすると、円筒の中心軸中央にある散乱中心から見た立体角 $\Omega$ は次式で求められる。

$$\Omega = ab/\sqrt{(b/2)^2 + 1}, \left( a = \frac{80\text{mm}}{30\text{mm}}, b = \frac{40\text{mm}}{30\text{mm}} \right)$$

この値は約 2.96 sr となるから、検出器がカバーする範囲の目安は 1/4 球面の 90% 以上とした。

### 2.2 Kossel 線の解析

コッセル画像から、撮影系の幾何寸法と屈折率、およびレーザー波長を使って、各コッセル線に対して結晶面の向きと面間隔が求められる<sup>2)</sup>。さらに、複数のコッセル線の配置から、結晶の対称性が、多くの場合、一義的に決定される。**Fig. 2c** は **Fig. 2b** の Kossel 線に結晶面の Miller 指数を付けたものである。このような Kossel 回折像の分析によって 1/1000 程度の相対精度で結晶格子定数が求められる<sup>1, 3)</sup>。

### 2.3 デジタル撮影

結晶粒が試料中のどこで成長するかを特定することはできないので、Kossel 線の撮影をおこなうには、それがあられる位置を探索する必要がある。地上の実験では、熟練者が目視で探索することができるが、宇宙実験ではこれは困難であるので、十分多くの点で連続的にデータを集め、事後に熟練者もしくは解析ソフトウェアによってデータの選別をおこなうことになる。そのため、フィルムではなく CCD などのシリコンセンサーを使用する必要がある。シリコンセンサーを使用しながら、フィルムと同等の立体角をカバーすることが主要な課題である。また、センサーの種類に関係なく、生画像ではコントラスト不足であるこ

とが多いため、アンシャープマスクによる後処理が必要である。それが可能であるためには、シリコンセンサーが十分なダイナミックレンジを有する必要がある。

### 2.3.1 間接結像

ビデオカメラ等を使って画像データを収集することができるが、小さなイメージセンサー上に Kossel 散乱光を結像する光学系が必要になる。スクリーンに投影された Kossel 像をビデオカメラで撮影する方式が試された。試料を保持する装置があるスクリーン前面から撮影することは困難であるので、透過型スクリーンが必要である。しかし、そのようなスクリーンではボケやコントラスト減少の問題があり、十分な性能のスクリーンは今のところ無い。

レンズによる特別な結像系も試されたが、画像の大きな歪みのみならず、周辺減光や複数の境界面での反射光の干渉による画質低下が避けられず、これは早い段階で検討対象から外された。結局、フィルム撮影におけるように、広いイメージセンサー上に直接結像する方式に絞ることにした。

### 2.3.2 回転ラインスキャンカメラ

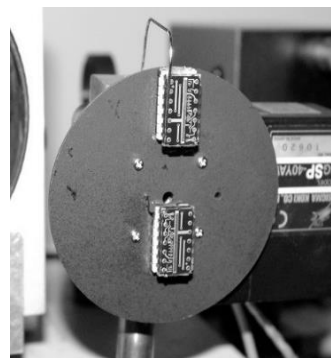
広い面積のイメージセンサーとして、まずラインスキャンカメラを検討した。ラインスキャンカメラは1次元のイメージセンサーであるラインセンサーを使いスキャンニングによって2次元画像を得るものであり、結果的に大面積のエリアセンサーとして利用することができる。動画を得ることは難しいが、大きな領域をカバーすることができる。しかも、良質なラインセンサーを入手することができるので、高ダイナミックレンジを得ることができる。

ラインスキャンカメラはカメラや撮影対象の平行移動によって像を得るものであるが、我々はラインセンサーの回転によって面画像を得る装置を作製した。

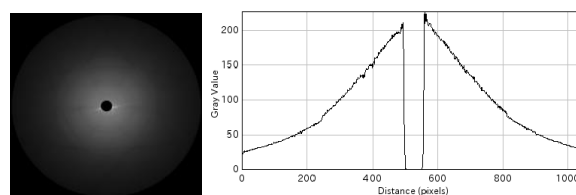
**Figure 3** はリニアセンサーとして、TLS1402R (TAOS) を2個使用して作製した回転スキャンカメラの回転部である。このカメラでは、回転半径で2分される平面領域を2つのセンサーがカバーしている。中心の穴を回転軸に沿ってレーザー光が入射することがこの方式の特徴である。このカメラの仕様は次のとおりである。

画素数	半径 512 ピクセル, 1周 2000 ライン
画像サイズ	直径 60 mm, 中央の穴は直径 5 mm
立体角	2.75 sr at distance of 20 mm
ダイナミックレンジ	72 dB (ラインセンサーの仕様)
撮影速度	30 s/frame (48000 samples/s AD conversion rate)

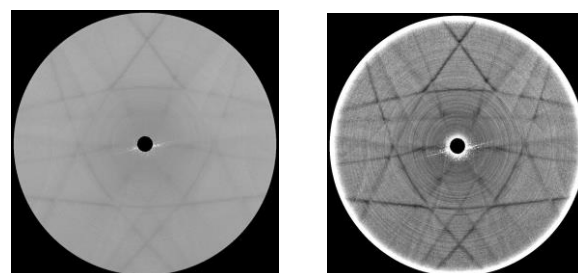
平面エリアセンサーを使用する場合の共通の問題点は周辺減光である。試料容器境界面での反射ロスとレーリ散乱の角度依存性は常に存在するが、センサーへの距離と



**Fig. 3** Rotary scanning Kossel camera composed of two linear CMOS sensors.



**Fig. 4a** Raw kossel image taken by the rotary scanning camera(left) and the peripheral insensitivity of the camera.



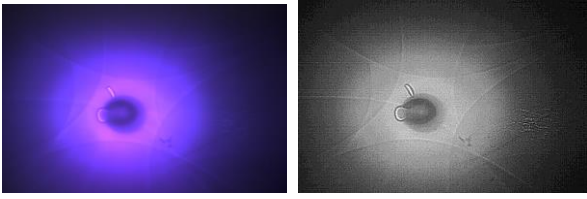
**Fig. 4b** Kossel images that have been corrected by the sensitivity(left), and unsharp masking(right).

入射角による減光が余分に生じる。円筒カメラの場合、この減光はある方向へは起こらないためあまり問題にならないが、平面エリアセンサーではすべての方向で周辺減光が起こる。

回転ラインスキャンカメラの周辺減光データは、上質紙を詰めた試料キューベットによるレーザー光のスペクル散乱画像を多数集めて得ることができる (**Fig. 4a**)。リニアセンサーの感度の角度依存性を平面が斜めに照らされる場合の照度変化として捉えれば、この減光を説明することができ、トータルな減光はほぼ角度の  $\cos^4$  に比例する。

**Figure 4b** は回転ラインスキャンカメラで撮影した Kossel 線画像 (**Fig. 4a**) の周辺減光を補正して得たものと、それにアンシャープ・マスクを施して得たものである。

以上のように、円筒型ではない平面センサーでも、十分なダイナミックレンジがあれば、周辺減光の補正ができ、実用的な Kossel 線撮影装置を構成することができる。



**Fig. 5** Raw image(left) and unsharp-masked image(right) taken by 2/3inch CMOS camera.

### 2.3.3 2/3 インチ CMOS センサー

CCD や CMOS のエリアセンサーには、市販のビデオカメラ等の利用が可能であることと、ラインスキャンカメラに比べてデータ取得時間が短いという利点があるが、受光面サイズに限られるため、必要な立体角を得るには、試料とカメラとの間隔を小さくしなければならない。また、多くの場合、センサー面を入射光経路が貫くような配置が不可能なので、試料とセンサーの間の空間に入射光経路を確保する必要がある。したがって、試料を保持する装置や攪拌装置の配置に制限が生じる。また、入射光学系から迷光が発生しないようにする必要がある。

エリアセンサーの有効性を確認するため、2/3 インチ CMOS ビデオカメラ、MV-413 (ARTCAM) を使って、Kossel 線撮影をおこなった。CMOS センサーの窓ガラスに付けた直径 1mm のロッドミラーによって、センサー面に平行入射したレーザービームを直角に曲げて試料に当てる。Figure 5 は このようにして撮影された Kossel 線生画像と、それにアンシャープマスクを施して得られた画像である。センサー面と試料との距離は約 7 m、センサーのサイズは 15 mm × 12 mm で立体角は不十分であるが、鮮明な Kossel 線が複数現れている。

## 3. 基本仕様

前節までの検討を基に、Kossel 線撮影用カメラと試料照射用光学系の基本仕様を以下のように決めた。

### センサー

イメージ立体角：3.14 sr 以上、10 パーセントの欠損部を含んでもよい。

データ取得レート：1 フレーム / 1 秒以上

イメージ画素数：1024 × 800 以上

センサー面積：36mm × 24mm 以上

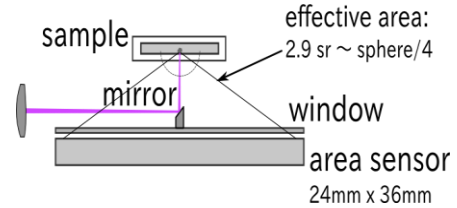
ダイナミックレンジ：72 dB 以上

センサーの種類：エリアセンサーが望ましい

### レーザー

波長 紫, 赤の 2 波長, 405nm, 635 nm

偏光：円偏光



**Fig. 6** Configuration of Kossel camera with area sensor

強度：最大 3 mW

スポットサイズ：直径 0.1mm

立体角は有効な画像範囲のそれ、欠損部とは画像中の穴、隙間、影などである。攪拌の後試料が光彩を帯び始める時間は数秒の場合もあるし、短い時間の間だけ過渡的にあらわれる結晶構造が見出されることもある。1 コマ / 秒程度のデータ取得レートがあれば、これまで観察できなかった結晶構造の速い変化が記録される可能性がある。宇宙実験では、多数の点をしらみつぶしに撮影するためにもデータ取得レートが高いことは重要である。結晶格子定数の時間変化の分析には 0.1% 程度の相対精度で格子定数を決定できることが必要であるが、画像の大きさと同程度の広がりを持った Kossel 線は多くの画素点を通るので、イメージ画素数は縦・横が数百以上あれば十分と言える。平面に対する周辺減光の割合を 0.07 程度（レーリー散乱を仮定した場合の散乱強度の角度依存と界面反射で 0.5、センサーまでの距離で 0.25、入射角による平面の照度変化で 0.5）と見積もり、検出できる Kossel 線のコントラストを目標値 0.01 程度とすると、ピクセル値のダイナミックレンジは 72dB (12 ビット) が必要である。

格子定数の小さい結晶に対してはレーザー波長が短い必要がある。粒子密度や粒子の屈折率の大きい「濃い」試料では、懸濁液からの散乱光による非干渉性バックグラウンドが Kossel 線をマスクしてしまうのを防ぐために、レーザー波長が長いことが必要である。そこで、紫色と赤の最低 2 波長のレーザーを使用する。また、直線偏光では散乱方向による非対称性があらわれデータ解析には都合がよくないので、照射光は円偏光にする。フィルム撮影の場合でも回転スキャンカメラの場合でも CMOS カメラの場合でも 1mW 以下の照射光強度で撮影ができているが余裕が必要である。コントラストを落とさないため、照射範囲は可能な範囲でなるべく絞る必要がある。

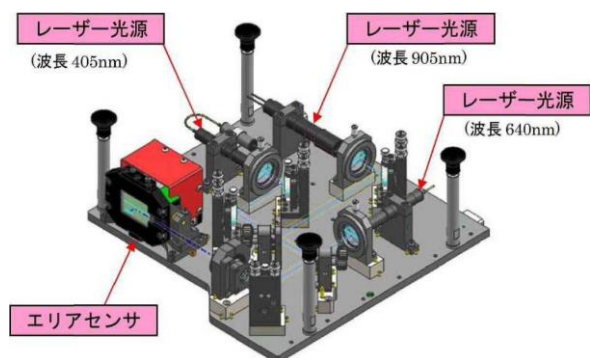
さて、回転スキャンカメラは有効であるが、1 コマ / 秒を超える撮影速度を達成するには、繰り返し測定のために必要な耐久性の確保が問題になる。このためには非接触での給電と信号伝送が必要になり、さらに制御回路やデータ収集インタフェースの開発も課題になる。それに対して、エ

リアセンサーを使う場合、市販のビデオカメラ等で要求仕様を満たすことができれば、センサー前部に入射光学系を構成するために比較的小さな改造を施すだけで済む。そこで、以下のような、エリアセンサーによる Kossel 線撮影装置を開発することにした。

**Figure 6** はエリアセンサーと入射光学系、試料キュベットの配置を示す。これは 2/3 インチ CMOS エリアセンサーで用いられたのと同様の構成である。窓ガラスに貼り付けるミラーは、直径 1 mm、45 度カットのロッドミラー、エリアセンサーは 35 mm フルサイズの画像センサーを想定している。このサイズでは、センサー受光面と試料表面との距離を 10 mm 以内に近づければ、最低限必要な立体角の撮影範囲が得られる。

#### 4. EM Kossel カメラ

EM コンポーネントとして、エリアセンサー KAI-11002 (KODAC) が組み込まれたビデオカメラモジュールを使って Kossel 線撮影部を構成した。これを **Fig. 7** に示す。この装置は 3 波長のレーザー光源を備えている。センサーサイズは 36 mm × 24 mm であり、受光面 - 試料表面間の距離を 10 mm とすることで、欠損部分を除いた立体角の要求を満たすことができる。AD 変換分解能は 12 ビットである。KAI-11002 はインターライン転送方式の CCD であり、フルフレーム転送方式の CCD イメージセンサーに比べて大きな周辺減光があるので、十分な補正がおこなえるかどうかは課題となる。**Figure 8** は回転スキャンカメラと同様にして得た EM カメラのスペckル積算画像と、この画像の中央を通る水平ラスタ内のピクセル値プロファイルである。中央の長方形領域からの距離に対して急激に感度に変化している。周辺部では 1 パーセント程度まで感度が低下しているため、コントラスト 1% の Kossel 線データを取得するには、14 ビットの分解能が必要になるが、このカメラでは AD 変換が 12 ビット分解能であるので、シングルショットで取得することはできない。なお、中央部



**Fig. 7** EM Kossel camera

の縦線はレーザー光のキュベットからの反射光の一部がミラーを透過することによって生じるスミアである。

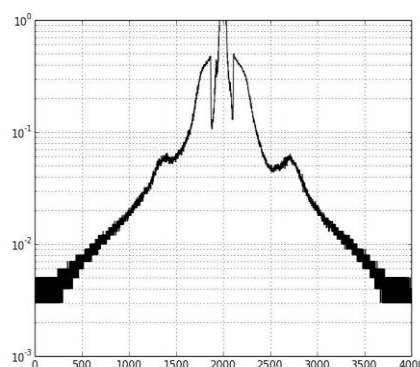
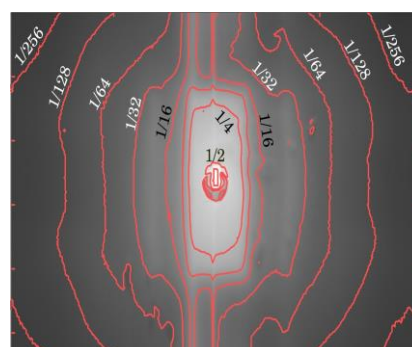
強い感度低下は別の副作用も生む。次の例は比較的強いコントラストがあるシリカ試料の Kossel 線画像である。

**Fig. 9a** は生画像、**Fig. 9b** はそれに減光補正とアンシャープマスクを施した画像である。Kossel 散乱光だけなら減光補正によってバックグラウンドの明るさ分布はなめらかになるはずだが、中央の長方形部分の外側が白いモヤで満たされている。これは、少なくとも一部は、試料からの非干渉性（多重）散乱光が強い減光補正によって強調されたものである。このような散乱光が発生する場所はキュベット全体であるから、センサーのどの部分でも小さな角度で入射する成分があって、周縁部では、それに対するセンサーの感度は Kossel 散乱光に対する感度よりも大きい。

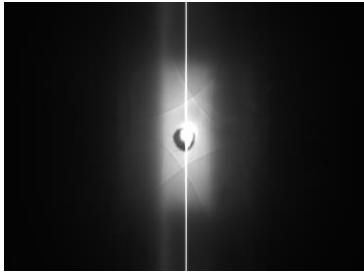
#### 5. EM Kossel カメラに対する改善

##### 5.1 多重散乱光を減少させるマスクの効果

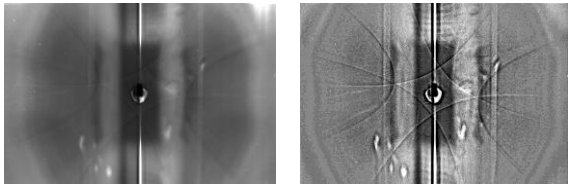
Kossel 線のコントラストを上げるには、試料キュベット全体からの散乱光によるセンサーの照射を減少させるために、キュベット表面に、直径 2 mm の穴がいくつか開いたシートをマスクとして貼り付け、それらの穴の位置で



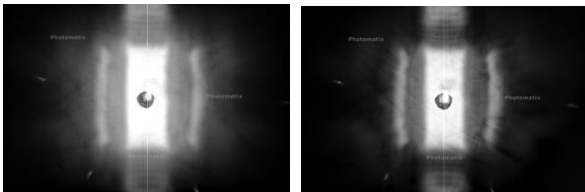
**Fig. 8** Peripheral insensitivity from integrated speckle image taken by EM camera. Numbers denote pixel values (above). Pixel value profile on the central horizontal line (below).



**Fig. 9a** Raw Kossel image of silica sample obtained by the EM Kossel camera.



**Fig. 9b** Kossel image of silica sample that has been subjected to the sensitivity correction (left) and unsharp masking (right).



**Fig. 10** EM Kossel image (HDR) for polystyrene sample, without mask (left), with mask (right).

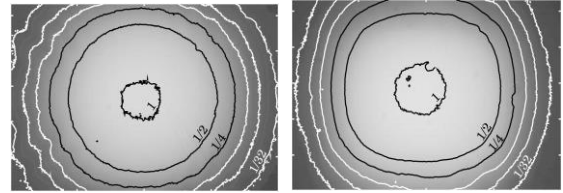
Kossel 線を撮影する。Figure 10 は HDR 処理によって Kossel 線が見えるようになる例である。これらは 16 倍異なる露出の 4 画像の HDR 合成であり、左はマスクをとって撮影したもの、右はマスクを付けて撮影したものである。マスクによってコントラストが上がっているのがわかる。

## 5.2 他のエリアセンサーの検討

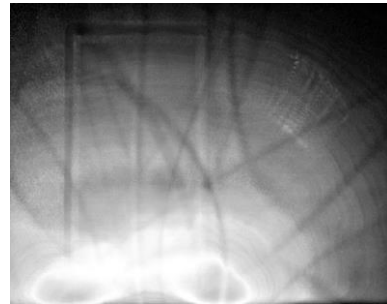
前述したように、CMOS イメージセンサーでも Kossel 線画像の撮影ができるので、EM コンポーネントと同程度のサイズの CMOS センサーについて検討した。

### フルサイズミラーレスデジタルカメラ

Figure11 は市販のミラーレスデジタルカメラ  $\alpha 7S$  および  $\alpha 7$  (SONY) による点光源 LED 照射像である。センサー一面より 16 mm の距離から点光源 LED で照射して得た。このセンサーのサイズは 36 mm × 24 mm である。距離の比から、この画像は EM Kossel カメラによる画像の中央部縦横 60% の領域に対応する。ピクセル数が少ない  $\alpha 7S$  の方が  $\alpha 7$  に比べて周辺減光がゆるやかである。Figure 11b は  $\alpha 7$  で撮影した薄いコロイド試料による前方散乱の Kossel 線生画像である。試料とセンサー面の距離を 18mm



**Fig. 11a** Intensity distributions of point LED at a distance of 16mm obtained by  $\alpha 7S$  (left) and  $\alpha 7$  (right).



**Fig. 11b** Transmission Kossel image obtained by  $\alpha 7$ .

にし、透過光が画像のすぐ下側の左寄りに来るようにしてあるので、画像の右上端部の入射角は EM カメラの周辺部とほぼ同じになる。これは生画像ではあるが、周縁部でも Kossel 線を見ることができる。

### その他の CMOS エリアセンサー

CMOS エリアセンサーは、現在のところ、他にも次のものを入手することができる。

#### ●HAMAMATSU

S11685 (シンチレーター無し), USB インタフェース  
センサーサイズ: 34 mm × 26 mm  
ピクセル数: 1700 px × 1300 px

#### ●TELEDYNE RAD-ICON IMAGING

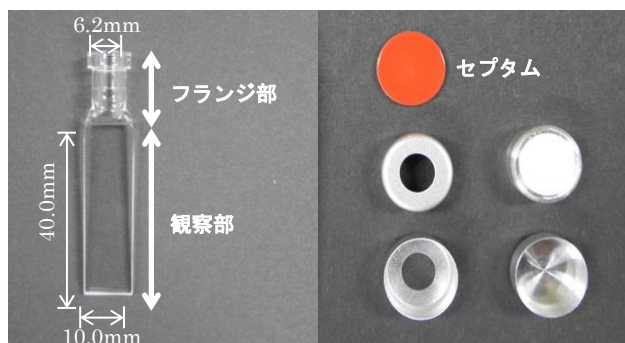
RadEye1, アナログインタフェース  
センサーサイズ: 49.2 mm × 24.6 mm  
ピクセル数: 1024 px × 512 px,

これらは X 線シンチレーターと組み合わせて非接触検査などに使われるものであるが、可視光にも使うことができる。RadEye1 は受光領域がセンサー面の端までであるので、周辺減光を軽減するために、センサーの空間配置を工夫することが可能である。

## 6. 試料セルの密閉方法

### 6.1 観察用セルの形状

本プロジェクトで使用するために Fig. 12 に示す形状の宇宙実験用セルを新たに作製した。観察部の内寸は縦 40.0mm および横 10.0mm で、コロイド結晶の Kikuchi -



**Fig. 12** Sample cuvette. **Fig. 13** Aluminum crimp cups: ready-made(left) and custom-made(right)

Kossel 線測定用および反射光学顕微鏡観察用には高さ 1.0mm のものを用い、Void 構造の透過光学顕微鏡観察用に高さ 0.3mm のものを用いる。観察部の容量はそれぞれ 0.4mL および 0.12mL となる。フランジ部は両セルとも共通で、フランジの外径および内径は 10.8mm および 6.2mm で、容量は約 0.35mL である。

## 6.2 材質

セルの材質は、合成石英ガラスとした。この材質を選択した主な理由は二つある。一つは、イオン性不純物の溶出が少ないことである。荷電粒子間静電相互作用によりコロイド結晶や Void 構造を形成させるには、超純水製造用の混床型イオン交換樹脂を用いてイオン性不純物を除去し、1:1 型電解質濃度で  $10^{-5}\text{M}$  以下にする必要がある。二つ目は、気体透過性が低いことである。大気中の二酸化炭素が溶解すると、炭酸イオン濃度が  $10^{-5}\text{M}$  程度に達してコロイド結晶や Void 構造が破壊されるためである。イオン性不純物濃度を低く保つ目的であれば、フランジ部に混床型イオン交換樹脂を共存させる方法も考えられるが、混床型イオン交換樹脂は、強酸性および強塩基性の解離基を有する架橋ポリスチレン粒子の混合物であるため、正電荷を持つアニオン交換樹脂が負電荷を有するコロイド粒子を吸着したり、負電荷を持つカチオン交換樹脂の間隙からコロイド粒子を排除して、観察部の粒子濃度を変化させてしまう。コロイド結晶を観測する粒子濃度（数 vol% 以上）では影響は小さいが、Void 構造を観測する粒子濃度（0.1 vol% 程度以下）では影響が大きく、イオン交換樹脂を共存させることはできない。

## 6.3 キャップ

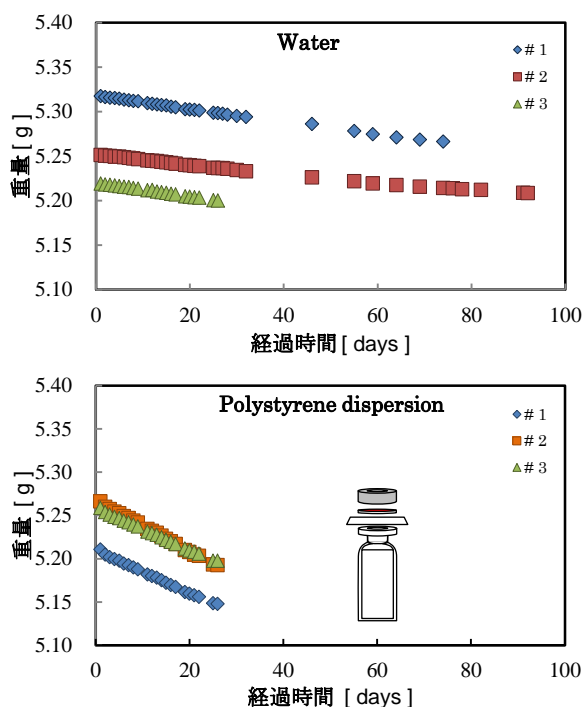
今回予定されているミッションでは、試料調製後約 3 か月間にわたりイオン性不純物濃度を低く保つ必要がある。この期間内に分散媒である水が蒸発してセル内に気泡が

発生すると、空気中の二酸化炭素が混入して炭酸イオン濃度が上昇する。さらに、発生した気泡がセル内で浮遊してコロイド結晶構造や Void 構造を破壊する可能性がある。また、Void 構造の観測では、蒸発による粒子濃度変化を無視することができないため、約 3 か月間にわたり気泡が発生しない程度に水の蒸発を抑える必要がある。

セルの密閉方法としてクリンプキャップを採用した。**(Fig. 13)** これは、揮発性の高い有機溶剤等を保存する際に一般的に用いられており、セルのフランジとアルミ製キャップの間にシリコンゴム製隔壁（セプタム）を挟み、専用の工具（クリンパー）を用いて、アルミ製キャップを「かしめる」ことで、気密性を高める構造になっている。再現性良く一定の力でかしめる目的で、電動クリンパー（φ 11mm 用、CRS 社）を採用し、ドリルスタンド（D10-DS2, φ 43mm, 日立工機社）に固定して使用した。シリコンゴムからイオン性不純物が溶出するため、表面にテフロンシートを接着したセプタムを用いた。比較的硬いテフロンシートとフランジ上面の隙間から水が蒸発する可能性があるため、この隙間を埋める目的でテフロンシールテープ（0.1mm×13mm×5.0m, バルカー社）を用いた。これは、未焼成の四ふっ化エチレン樹脂（PTFE）をテープ状にしたシール材で、配管のねじに巻きつけることにより、継ぎ目から気体や液体が漏れることを防ぐ目的で使われている。フランジ上面から溢れるくらいの分散液を入れ、余分な分散液をこぼしながら気泡が入らないようにテフロンテープで軽く密閉した後、セプタムを押し込んだアルミキャップを被せて電動クリンパーの標準的強さの力でかしめる方法を採用した。

宇宙実験用セルと市販のアルミキャップを用いて、水およびポリスチレン微粒子分散液（粒子直径 0.1 [μm], 3.0 [vol%]）を密封したセルの重量測定を行い、重量減少率から蒸発速度を評価した結果を **Fig. 14** に示す。

水およびポリスチレン微粒子分散液とも各 3 本のセルを同じ条件で密閉した。水を密封したセルの蒸発速度は、 $6.4 \times 10^{-4}$  [g/day] 程度であったが、約 20 日間程度で気泡が発生したものや 90 日以上気泡が発生しなかったものがあった。テフロンテープによる密閉の仕方やアルミキャップ内へのセプタムの押し込み方によって結果にばらつきが出たのではないかと考えられる。また、ポリスチレン分散液を密封したセルでは、蒸発速度が約  $2.6 \times 10^{-3}$  [g/day] で、3 本とも 20 日程度で気泡が発生し、目標とする 3 か月には達しなかった。分散液をこぼしながら密閉する際、フランジ上面とテフロンテープとの間にコロイド微粒子が残留して、水蒸気が漏れる隙間ができたため、分散液の蒸発速度が速くなったものと思われる。

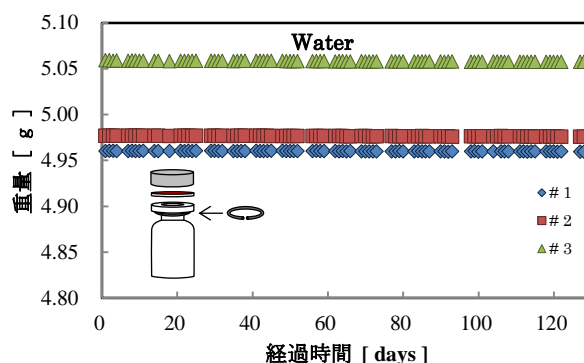


**Fig. 14** Sealing effect by Teflon tape on the upper surface of the cuvet flange. Mass change of cuvetts filled with water (upper)/polystyrene dispersion (lower).

市販のアルミキャップには、注射器などを用いて瓶内の液体を空気に触れることなく取り出す目的で穴が開けてある。フランジ上面とテフロンテープの隙間から漏れた水蒸気は、この穴を通して漏れ出ることが考えられたため、穴無しアルミキャップを作製した。しかし、水を満たした宇宙実験用セルに穴無しアルミキャップをかした際に、セルの一部に亀裂が生じた。市販の穴有りキャップでは亀裂が入ることはなく、穴無しキャップのみで発生したことから、液体と接触しているセプタムの中央部を強く押してセル内の圧力を増加させていると考えられる。市販の円筒形バイアル瓶に穴無しキャップをかしても亀裂が生じなかったことから、気密性試験を市販のバイアル瓶を用いて行った。

穴無しキャップを用いても、キャップとフランジ下面との隙間から水蒸気が漏れることが考えられたため、発泡テフロンシール材、はんだ線、錫線、インジウム線をフランジ下面に巻きつけてアルミキャップをかした。また、フランジ下面にグリースを塗る方法も試みた。フランジ下面のシール効果を確認するため、フランジ上面にテフロンテープは用いなかった。直径 1mm のインジウム線でシールした結果を Fig. 15 に示す。

水を密封したバイアル瓶では蒸発速度が  $9.0 \times 10^{-6}$  [g/day] 程度になり、4 か月以上気泡の発生がないことを



**Fig. 15** Sealing effect of indium wire wounded under the flange of vial filled with water.

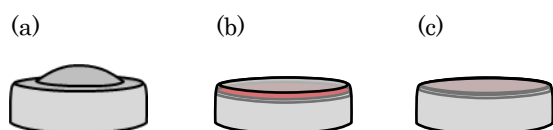
確認した。現在、テフロンテープおよびインジウム線の二重シール構造で、水、ポリスチレン微粒子分散液（粒子直径 0.1 [μm], 3.0 [vol%]）およびシリカ微粒子分散液（粒子直径約 1.0 [μm], 4.0 [vol%]）を密封して気密性試験を行っており、測定開始後 1 ヶ月における段階で蒸発速度はそれぞれ  $2.8 \times 10^{-5}$  [g/day],  $1.4 \times 10^{-4}$  [g/day] および  $1.1 \times 10^{-4}$  [g/day] で、気泡は発生していない。水を満たした場合で比較すると、インジウム線のみの場合より蒸発速度が速くなる結果が得られたが、原因については現在検討中である。

キャップをかした際に発生するセル内圧の増加を回避する方法を探索する目的で、一方を閉じたガラスキャピラリー（長さ約 20mm, 内径 0.6mm, 外径 1.0mm）を、水を満たしたバイアル瓶に沈め、キャピラリー内の気柱の長さの変化から、かした時の内圧増加量を推定した。穴有りキャップでは気柱の長さが 93% ほどになったことから、内圧は  $100 / 93 = 1.1$  気圧弱であると推察できる。一方穴無しキャップでは、気柱の長さが約 20% になり、内圧が約 5.0 気圧に達することがわかった。しかし、市販のバイアル瓶に穴無しキャップをした際は、この圧力においても亀裂が入らなかったことから、バイアル瓶は円筒形をしているため力の方向が分散して亀裂が入らなかったが、宇宙実験セルは、観察部の平行平板の溶着部分に歪が集中して亀裂が入ったものと考えられる。

穴無しキャップの中央部をドーム状に盛り上げてセプタム中央部を押さないように加工し (Fig. 16(a)), 標準的強さの力でかした結果、内圧が 2.0 気圧程度に収まることわかった。また、内圧を 2.0 気圧程度に下げるには盛り上げ高さを 1.5mm 以上にすることがわかった。

アルミキャップの形状を横から見ると、角にアールがついており、市販のセプタムの直径がアルミキャップ内寸 (10.5mm) とほぼ等しくなっているため、セプタムがアール部分に引っかかって、セプタム上面とアルミキャップ内面との間に 1mm





**Fig. 16** How to suppress the internal pressure increase.

程度の空間が残る。(Fig. 16(b))この状態でかしめると、アルミキャップとセプタムの間に気体が閉じ込められ、高圧気体がセプタム中央部を押し出す可能性がある。穴無しキャップの中央に直径 1mm 程度の小さな穴をあけて標準的強さの力でかしめたところ、内圧は 2.0 気圧程度で収まることがわかった。また、セプタムの直径を小さくして(10mm)アール部分に引っかからないようにし、アルミキャップとセプタムを密着させて (Fig. 16(c)) かしめたところ、同様に内圧は 2.5 気圧程度に収まった。このことから、かしめる前のアルミキャップとセプタムの隙間をなくすことで、かしめ時の内圧増加を抑えることができることがわかった。

市販のセプタムを用いて、インジウム線が変形する最小の力でかしめたところ、内圧を 1.5 気圧程度に抑えることができたが、数日以内に気泡が発生したため、かしめ力を弱める方法は採用しないことにした。

キャップの盛り上げ (Fig. 16(a)) およびセプタムの寸法減少 (Fig. 16(c)) を組み合わせ、標準的強さの力でかしめた結果、1.6 気圧程度になることがわかった。アルミキャップをドーム状に大きく盛り上げることによって、アルミキャップがセプタムの中央部を押さないだけでなく、セプタムとの間に閉じ込められた気体の圧力増加が抑えられたものと考えら

れる。市販の穴有キャップの場合より圧力は高いが、この程度の内圧であれば宇宙実験セルの亀裂発生を回避できると考えられる。現在、改良したキャップおよびセプタムを用いて気密性試験を行っている。また、盛り上げ高さを増加して、内圧増加をさらに抑制する方法について検討中である。

## 9. まとめ

宇宙実験用に、高速自動撮影ができ、大きい撮影範囲とダイナミックレンジを持つ Kossel 線カメラの開発について、現状を報告した。35mm フルサイズ以上のエアリャセンサーを使って、十分なダイナミックレンジと撮影範囲を確保し得ることがわかった。一方、センサーの周辺減光が大きい領域で、試料からの非干渉性散乱光のようなノイズ要因が問題になることもわかった。

宇宙実験用の試料容器の密閉方式について調べた結果、金属製キャップとテフロンテープおよびインジウム製パッキングの組み合わせで良い結果が得られることがわかった。一方、容器内圧を抑えるために、金属キャップの形状とキャップ内部の構造に工夫を行うことが効果的であることが判明した。

## 参考文献

- 1) T. Shinohara, T. Yoshiyama, I.S. Sogami, T. Konishi and N. Ise: *Langmuir*, **17** (2001) 17.
- 2) T. Yoshiyama and I.S. Sogami: *Crystal Growth in Colloidal Suspensions, Kossel Line Analysis*, p.41 in *Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids* (ed. By A. K. Arora and B.V.R. Tata, VCH publisher, 1996).
- 3) T. Shinohara, H. Yamada, I. S. Sogami, T. Konishi, N. Ise and T. Yoshiyama: *Langmuir*, **20** (2004) 5141.