

コロイドの回転ブラウン運動で探る ソフトマテリアル界面での相互作用

柳 島 大 輝*

Exploring Interfacial Interactions in Soft Materials Using the Rotational Brownian Motion of Colloidal Particles

Taiki YANAGISHIMA*

Passive micro-rheology techniques measure the translational Brownian motion of colloidal particles as a probe for the local physical properties of soft materials. However, there has been limited scope for observing the rotational Brownian motion of spherical particles, largely due to the unavailability of easily visualized/tracked probes with homogeneous surface composition. Rotational fluctuations are expected to be particularly sensitive to surface conditions; it was anticipated that they help quantitate surface effects at the microscale, both hydrodynamic in nature and due to surface asperities. Thus, we explored the use of recently developed spherical colloidal probes with an off-center fluorescent core, using standard fluorescence microscopy and a simple theoretical framework to extract rotational diffusion coefficients. We measured the dynamics of colloidal particles with and without PEGylation dispersed on a flat glass surface. We also attempt measurement of rotational diffusion in a liquid crystalline material, highlighting key challenges for future experiments.

1. 回転ブラウン運動と目玉型粒子

分散液中のコロイド粒子は光学顕微鏡で視認できる並進ブラウン運動を行う。流体の粘弾性は熱運動に影響を及ぼすため、ブラウン運動を追跡することでソフトマテリアル（高分子溶液、微小管ネットワーク等）内部でマイクロレベルの粘弾性評価が可能となる（受動的マイクロレオロジー）。しかしブラウン運動は並進運動に限らない。球状粒子でも回転ブラウン運動が起こる。回転拡散運動は粒子表面で生じる摩擦や流体力学的相互作用等並進運動とは異なる物性評価を可能とするが、微小球の回転の追跡には特殊なプローブが必要である。

著者はコアが中心からずれた位置にある蛍光コアシェル粒子を開発した（「目玉型」粒子）[1]。コアと粒子重心を追跡することで回転運動が追跡できる。回転運動が視認できる既存のプローブ（ヤヌス粒子、複屈折性をもつ液滴等）に比べ化学修飾が簡単であり、何より表面組成が均一であるためプローブ粒子として最適である。しかし二色励起の共焦点顕微鏡観察、三次元の粒子追跡プログラム、限られた分散溶媒等が必要のため、特殊条件下での計測に限られていた[1, 2]。

本研究では Heinrich-Heine 大学の Ivo Buttinoni 准教授と Virginia Carrasco Fadanelli 特任研究員と共同で通常の蛍光励起と明視野顕微鏡観察を用いて平面上に沈殿した目玉型粒子の回転運動の確立を目指した。更にブラウン運動の解析に使われる Langevin 方程式を元に粒子軌道から並進と回転拡散定数を同時に抽出する算出法を確立した。様々な系で回転運動から粒子の表面で生じる相互作用の直接評価が実現されることが期待される。

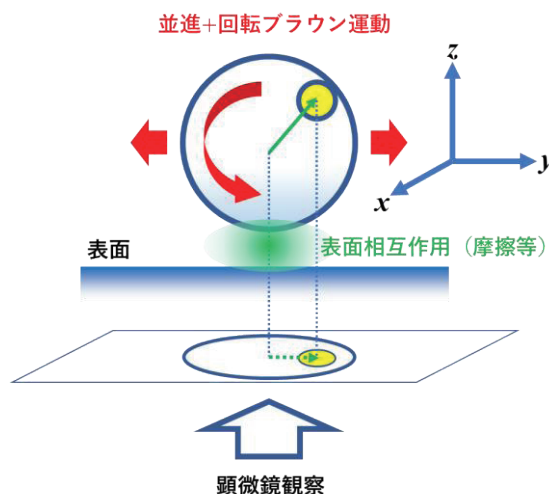


図 1 目玉型粒子の顕微鏡観察。
黄色のコア（目）は蛍光励起できる。

2. 粒子追跡と回転拡散定数の計算

まず目玉型粒子の「目」の部分に蛍光励起しながら明視野観察を行い「目」(EYE)と粒子全体(BODY)の同時追跡手法を確立した。従来より明るい蛍光色素を使うことで明視野光源下でも目の位置特定が可能になり、粒子全体は外側の回折像の円の中心を追跡することで求められた(図2)。Langevin 方程式を用いて理論的考察を行ったところ、これら軌道から複数の方法で回転拡散定数を算出できることが判明した。(1) EYE と BODY 各々の平均二乗変位を計算すると値が異なることが分かる(図3)。これらの差から回転拡散定数が求められる。回転運動が等方的であることが前提になる。(2) 表面に対して回転軸が垂直(D_{\perp})もしくは平行(D_{\parallel})の拡散運動を分解して非対称な回転運動の評価も実現した(詳細は[3, 4]で発表予定)。

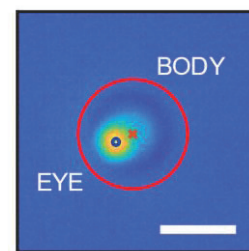


図2 各部位の中心位置の特定。スケールバーは3マイクロ。

3. コロイド粒子の PEG 修飾による回転運動への影響

ポリエチレングリコール (PEG) 修飾とはコロイド粒子表面に親水性の PEG ポリマーを付与して吸着を抑制する手法である。ドラッグデリバリー等で幅広く応用されているが、粒子の回転運動にどのような影響を及ぼすかは自明ではない。そこで PEG 修飾を施した直径 3 ミクロの目玉型粒子をガラス平面に沈殿させて複数の軌道から並進・回転拡散定数を求めた。並進拡散定数は表面から十分遠い場合に比べて約 50%，回転拡散定数は 74% 抑制されていた。理論モデル [5] と照らしあわせると、流体力学的相互作用では説明できないことが分かる。PEG 修飾がない粒子は沈殿した状態で長時間置くと多くの粒子の並進運動が止まる。しかし意外にも回転運動は保持されていた。回転拡散定数は PEG 層があるときより若干高かった。これは粒子と壁が近距離まで接近した際に生じる Van der Waals 力により粒子が強く平面に引き寄せられても表面に回転への障壁になりうる凹凸が少ないため流体力学的相互作用のみが支配的になることが示されている。PEG 層の有無で粒子と表面の間の相互作用が変わることが示唆されているが、更に検証が必要である。

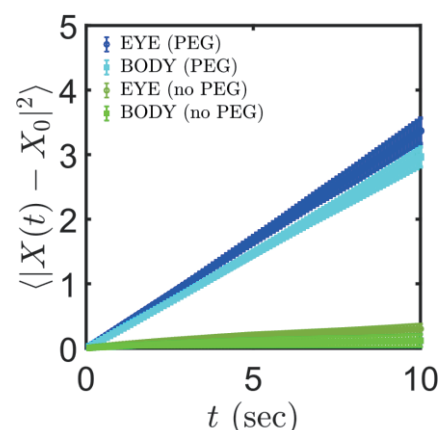


図3 PEG あり・なしの場合の目と粒子全体の平均二乗変位。

4. 液晶に分散したコロイド粒子の追跡・熱駆動の限界

更に複雑な流体での表面相互作用の評価を視野に液晶に分散させた目玉型粒子の回転運動計測も試みた。偏光顕微鏡観察で粒子に垂直に分子が配向した際に見られる欠陥構造が確認できた(図4)。しかし複屈折性があると像が歪み、重心の特定が難しく追跡手法の再考が必要である。液晶材料は粘性も高く、試算した回転緩和時間も数分を超えるため熱運動以外の駆動方法が必要となる。そのため豊田工業大学の工藤哲弘准教授と Yoshua Albert Darmawan 特任研究員と共同でレーザーによる回転励起の検証を始めている。

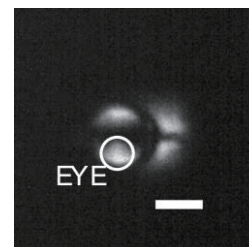


図4 偏光顕微鏡で観察した液晶に分散した目玉型粒子。蛍光励起により目も視認できる。スケールバーは3マイクロ。

5. まとめ

本研究では蛍光顕微鏡で目玉型粒子の回転拡散定数の計測法の確立に成功した。更に PEG 修飾により球状粒子の回転拡散運動が遅くなるという知見も得られた。回転運動が表面での物性発現メカニズムを特定する有用な自由度であることが示唆されている。表面相互作用が重要と思われる系(細胞内等)で幅広く応用されることが期待される。

REFERENCES

- 1) T. Yanagishima, Y. Liu, H. Tanaka and R. P. A. Dullens, *Phys. Rev. X*, **11** (2021) 21056.
- 2) B. Van der Meer, T. Yanagishima and R. P. A. Dullens, 2022, arXiv:2209.12703, *also under peer review*.
- 3) V. Carrasco Fadanelli, T. Nakakomi, T. Yanagishima and I. Buttinoni, 2023, *Manuscript in preparation*.
- 4) T. Yanagishima, T. Nakakomi and J. Yamamoto, 2023, *日本物理学会春季大会*.
- 5) M. Lisicki, *et al.*, *Soft Matter*, **10** (2014) 4312-4323.