

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03782

研究課題名（和文）パッチ粒子が形成する特異な構造とその生成過程の解明-形状と相互作用の異方性-

研究課題名（英文）Study of unique structures and their formation processes formed by patchy particles-effects of anisotropies of interaction and particles shape

研究代表者

佐藤 正英 (Sato, Masahide)

金沢大学・学術メディア創成センター・教授

研究者番号：20306533

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：パッチ粒子は、パッチ由来の異方的相互作用により特異な構造を形成し、フォトニック結晶などの素材として期待されている。パッチ粒子が作る構造の研究は進みつつあるが、形成過程の理解は不十分である。さらに、パッチ粒子は必ずしも球形とは限らず、パッチによる異方性と粒子形状による異方性が混在している場合がある。そこで、本研究では、パッチによる相互作用の異方性と粒子が球状ではなくなることによる粒子形状の異方性がパッチ粒子の作る構造に与える影響に着目する。パッチ粒子の構造形成過程をシミュレーションにより明らかにするとともに、実験により巨大良質結晶の作成を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロイド粒子は、波長程度の大きさを持つことからフォトニック結晶の材料として期待されている。特に、ダイヤモンド構造が完全フォトニックバンドを持つ構造を形成することができることから、いかにダイヤモンド構造を形成するかが目下の課題の一つである。パッチ粒子は、パッチの数や位置を制御することにより、様々な構造を作成することが可能であり、容易に求められる構造を作れる可能性がある。本研究は、パッチ粒子を利用したフォトニック結晶の基礎研究として非常に重要である。

研究成果の概要（英文）：Patchy particles form unique structures due to patch-derived anisotropic interactions and are anticipated as materials for photonic crystals. While research on the structures formed by patchy particles is advancing, the understanding of the formation process remains incomplete. Furthermore, patchy particles are not necessarily spherical, as there may be a mixture of anisotropy from patches and anisotropy from particle shape. Therefore, this study focuses on the impact of the anisotropy of interactions due to patches and the anisotropy of particle shape resulting from non-spherical particles on the structures formed by patchy particles. We aim to elucidate the structure formation process of patchy particles through simulations and attempt to create large, high-quality crystals through experimentation

研究分野：物性基礎

キーワード：パッチ粒子 コロイド結晶

1. 研究開始当初の背景

近年、異方的コロイド粒子系の秩序形成や相挙動の基礎的な理解に加えて、触媒、センサー、フォトニック結晶などへの応用を目的として、表面の一部に別の物性を持ったコロイド粒子(パッチ粒子)の研究がなされている。これまでは、パッチ粒子の生成方法やパッチ粒子の作る構造が中心に研究されていた。しかし、パッチ粒子の持つ異方性の結晶成長過程・構造形成過程への影響はどのようなものなのかはまだ不明な点が多かったパッチ粒子による構造形成過程(結晶成長過程)を異方性コロイドの秩序形成の知見を深めるだけでなく、良質巨大コロイド結晶の育成にとっても重要である。

2. 研究の目的

パッチ粒子は、パッチ由来の異方的相互作用により特異な構造を形成し、フォトニック結晶などの素材として期待されている。パッチ粒子が作る構造の研究は進みつつあるが、形成過程の理解は不十分である。さらに、パッチ粒子は必ずしも球形とは限らず、パッチによる異方性と粒子形状による異方性が混在している場合がある。そこで、本研究では2つの異方性(パッチによる異方性と粒子形状の異方性)がパッチ粒子の作る構造に与える影響に着目し、パッチ粒子の構造形成過程をシミュレーションにより明らかにする。さらに、結晶成長の素過程(成長界面での粒子取り込み素過程)を解明し、良質な巨大単結晶を作るという実用面につなげることを目指す。このため、シミュレーションと実験からパッチ粒子の結晶化の素過程を調べ、パッチ粒子の特性を活かした巨大良質コロイド結晶にまで挑戦することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では最低限の到達点として「パッチ粒子の形成する構造の素過程の解明」、順調に進んだときの到達点として「容器壁面を利用した結晶化の可能性の解明」、チャレンジする課題として「巨大良質結晶の育成」を設定して、シミュレーションと実験の両面から取り組んだ。シミュレーションにおいては、粒子間ポテンシャルとして Kern-Frenkel(KF)ポテンシャルを用いたモンテカルロシミュレーションをダンベル型粒子と球状粒子について行った。また、当初の計画では考えていなかったが、相互作用として枯渇引力を取り入れたモンテカルロシミュレーションとブラウン動力学シミュレーションを行った。実験的には、まずはコロイド粒子の2次的結晶の生成の素過程の観察を行い、それからパッチ粒子で素過程を観察することにした。

4. 研究成果

パッチの割合と相互作用距離の関係について

本年度は、粒子が球形である場合についてシミュレーションを行った。パッチの表面積に対する割合とパッチに起因する相互作用距離を変えることで、二次元および擬二次元系におけるパッチ粒子が形成するクラスターの形状や構造がどのように変化するかを調べた。二次元におけるクラスター構造については、パッチに起因する相互作用距離が長くなることで、従来知られていなかった正四角形四量体や正五角形5量体、正六角形6量体といった正多角形多量体が現れることを発見した。この結果はLangmuir誌に発表済みである。また、擬二次元系での2相構造が、パッチの割合と相互作用距離によりどのように変化するか調べた。その結果、相互作用距離が短い場合には、正四面体型4量体、正八面体6量体、五角両錐型7量体が形成され、十分にパッチの割合が大きいときには面心立方格子の(111)面に相当する2相の三角格子が現れることが分かった。相互作用距離が長くなると、三角柱状クラスターの形成も見られ、パッチ面積が広がることで、面心立方格子の(100)面に相当する正方格子構造が現れることが分かった。この研究はACS Omega誌に掲載された。

ダンベル型粒子が作る2次元構造について

パッチ粒子は球状とは限らず、実験ではしばしばダンベル型の粒子が作成されている。そこでダンベル型のパッチ粒子が作る2次元構造を調べ、粒子の形状の異方性が加わることで何が起きるのかを調べた。当初はパッチ部分が整列したシート状の構造が得られるのではないかと期待していたが、形状を変化させても、小さい等方的なクラスターや、ひも状のクラスターしか形成されないことが分かった。この原因は、粒子間の相互作用する距離を十分に小さくしているためである可能性が考えられる。この結果はScientific reports誌に掲載済みである。また、研究の過程で、これまで考えていなかった2次元準結晶の形成の可能性が明らかになった。

2つのパッチ領域を持つ球状粒子が作る構造について

計画当初はパッチ領域が1つのみの粒子を想定して、パッチ粒子の作る構造を調べることを考えていた。しかし、文献調査などを行うことで、2つのパッチを持つパッチ粒子がより多様な構造を作る可能性のあることがわかった。そこで、2つの異なるサイズのパッチを持つパッチ粒子のが作る2次元秩序構造についても調べた。特に異なるパッチ間では引力が働かないとしてシ

ミュレーションを行った。パッチのサイズ及び引力の強さを変えることで、ひも状構造やカゴメ構造、八ニカム構造、リング状構造や1 2回転準結晶構造など多様な構造が形成されることが明らかになった。この結果については、Langmuir 誌に掲載された。

その他の展開

研究の計画当初では考えていない点でも発展があった。1つは Kern-Frenkel ポテンシャルの動径方向依存性に関連したものである。Kern-Frenkel ポテンシャルでは、動径方向についての依存性は井戸型ポテンシャルである。引力の及ぶ範囲が粒径に対して十分に小さいなら、できる構造の大枠には影響しないだろうと考え、パッチ粒子よりも簡単で等方的に相互作用をさせる粒径の違う2種類の粒子が作る2次元構造を調べた。これは枯渇引力によるコロイド合金の形成の簡単なモデルのつもりであったが、実験で予測されるような構造は現れなかった。この結果は Scientific report 誌に掲載済みである。そのことから、現実の相互作用を考えると動径方向の依存性を慎重に検討する必要があることがわかった。

そのことから、パッチ粒子のエピタキシャル成長を考える前に、枯渇引力系を念頭においてヘテロエピタキシャル成長時に形成される構造について調べた。その結果、基板粒子に対してエピタキシャル粒子の粒径比を変えることで、その結果、八ニカム構造(正六角形タイルからなる構造)に加えて、正六角形タイルと正三角形タイルと正方形タイルからなるホイール状の構造、五角形タイルと三角形タイルからなる構造、および基板の三角格子に対して、基板に垂直な方向を軸として0度、15度および30度回転した三角格子などが、エピタキシャル粒子の基板粒子に対する粒径比を変えることで現れることを明らかにした。これらの構造は実験的にも観察されており、この結果をパッチ粒子に応用すれば、実験的で未発見の構造の探索にも有効であることが分かった。この結果は Scientific reports 誌に掲載済みである。

また、実験的には、枯渇引力を引力起源とすると考えられる系での二次元コロイド結晶の形成の素過程を観察することに成功した。これを基にすれば、パッチ粒子についても同様に観察が可能であると考えられる。このことについては、Modern Physics Letters B 氏に掲載済みである。

本研究の遂行時期はコロナ禍と重なる時期もあり、進捗が当初の予定通りにいかないこともあった。また、海外の国際会議の参加を見合わせなければならなかったり、計画や方針を大きく変えざるを得なかったりと、なかなか研究が思うように進まないこともあった。しかし、以上のように、当初の研究計画から派生した問題についても研究を発展させることができたことは非常に大きな収穫であった。本研究課題の採択していただいた日本学術振興会には非常に感謝している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Fukunaga Ryusei, Sato Masahide, Suzuki Yoshihisa	4. 巻 -
2. 論文標題 In-situ observation of homogeneous nucleation of colloidal crystals formed with attractive interactions under density-matching conditions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Modern Physics Letters B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1142/S0217984924410173	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 14
2. 論文標題 Formation of various structures caused by particle size difference in colloidal heteroepitaxy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-024-53850-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Muragishi Ryo, Sato Masahide	4. 巻 8
2. 論文標題 Structures Formed by Particles with Shoulderlike Repulsive Interaction in Thin Systems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 30450 ~ 30458
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.3c03624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 38
2. 論文標題 Two-Dimensional Structures Formed by Triblock Patchy Particles with Two Different Patches	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 15404 ~ 15412
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.2c02699	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 12
2. 論文標題 Two-dimensional binary colloidal crystals formed by particles with two different sizes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12370-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-16806-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yoshihisa, Ninomiya Ai, Fukuyama Seijiro, Shimaoka Taro, Nagai Masae, Inaka Koji, Yanagiya Shin-ichiro, Sone Takehiko, Wachi Shingo, Kawaguchi Satoshi, Arai Yasutomo, Tsukamoto Katsuo	4. 巻 22
2. 論文標題 Highly Purified Glucose Isomerase Crystals under Microgravity Conditions Grow as Fast as Those on the Ground Do	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7074 ~ 7078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00751	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanno Masahiro, Tsuboi Yutaka, Matsuo Shigeki, Suzuki Yoshihisa	4. 巻 25
2. 論文標題 Activation energy of kink incorporation of particles into colloidal crystals with attractive interactions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 1828 ~ 1832
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ce01524b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fuwa Masahiro, Sato Masahide	4. 巻 61
2. 論文標題 Effect of impurities on tiling in a two-dimensional dodecagonal quasicrystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 045504 ~ 045504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5530	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 11
2. 論文標題 Clusters formed by dumbbell-like one-patch particles confined in thin systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-97542-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yoshihisa, Fujiwara Shiori, Ueta Shoko, Sakai Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Precipitant-Free Crystallization of Lysozyme and Glucose Isomerase by Drying	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 129 ~ 129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst12020129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 5
2. 論文標題 Effect of Patch Area and Interaction Length on Clusters and Structures Formed by One-Patch Particles in Thin Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 28812 ~ 28822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c04159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 37
2. 論文標題 Effect of the Interaction Length on Clusters Formed by Spherical One-Patch Particles on Flat Planes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4213 ~ 4221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c00102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ryusei Fukunaga
2. 発表標題 In situ observation of homogeneous nucleation of colloidal crystals formed with attractive interactions under density matching conditions
3. 学会等名 4th Internatial Conference of Nanomaterials and Advanced Composites (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村岸瞭
2. 発表標題 平行板間の狭い空間内でショルダー型 斥力相互作用する粒子が作る構造
3. 学会等名 第52回結晶成長国内会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 ヘテロエピタキシャル成長によるコロイド 結晶構造の粒径依存性について
3. 学会等名 第52回結晶成長国内会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福永竜星
2. 発表標題 密度マッチング条件下における引力系 コロイド結晶の 3次元核生成プロセスの その場観察
3. 学会等名 第52回結晶成長国内会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村岸瞭, 佐藤正英
2. 発表標題 平行板間の狭い空間内でシオルダー型斥力相互作用する粒子が作る構造
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 粒径の異なる粒子が作る2次元構造
3. 学会等名 第51回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 表面拡散場の非対称性が引き起こすステップ束の形成について
3. 学会等名 日本金属学会2022年度秋季大会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 異なる2つのパッチを持つパッチ粒子が作る2次元構造
3. 学会等名 2022年度物理学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 不破 昶, 佐藤 正英
2. 発表標題 12回対称準結晶の成長過程における不純物効果
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 正英
2. 発表標題 Kern-Frenkel 型ポテンシャルに従うパッチ粒子の作る2次元クラスターへの相互作用距離の効果
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 正英
2. 発表標題 2成分系による2次元コロイド結晶形成
3. 学会等名 第76回日本物理学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 不破 昶, 佐藤 正英
2. 発表標題 2次元12回対称準結晶形成における不純物効果
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 パッチ粒子の作る二次元クラスターでの相互作用距離の効果
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 良尚 (Suzuki Yoshihisa) (60325248)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授 (16101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------