

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月30日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740284

研究課題名（和文） 超臨界流体中のコロイド結晶に現れる超長距離斥力相互作用

研究課題名（英文） Anomalous long-range repulsion between crystal-forming colloids in supercritical fluids

研究代表者

小山 岳人 (KOYAMA TAKEHITO)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域・研究員

研究者番号：50533858

研究成果の概要（和文）：超臨界エタノール中でシリカ粒子が形成する2次元結晶に現れた超長距離斥力の起源を解明する研究を行った。溶媒への電解質添加による遮蔽効果を確認し、その起源は静電斥力であることを明らかにした。加えて、この斥力が媒質の密度ゆらぎと深い関係にあること示した。アセトンでの実験でも同等の結果を得たことから、現象の普遍性ととも、密度ゆらぎが静電斥力発現に対し本質的な関与を強く示唆する結果を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We studied the origin of anomalous long-range repulsion between silica-beads in supercritical ethanol. We verified the screening of the repulsion by addition of electrolyte in ethanol and concluded that this repulsion is electrostatic repulsion. It was indicated that the repulsion was induced by density fluctuations of ethanol. Same results were obtained in acetone. These are strongly indicated that the phenomenon has solvent universality and the fluctuations cause the repulsion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：ソフトマターの物理

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：超臨界流体、コロイド分散系、密度揺らぎ、コロイド結晶、粒子間相互作用

1. 研究開始当初の背景

物質間の相互作用は、あらゆる(相)転移現象を支配する起源であり、これを理解することは物理学の中心的課題の一つである。コロイド粒子間の相互作用は、よく知られた DLVO 理論によれば、主として静電相互作用と van der Waals 相互作用とによって決まる。これらの相互作用は、粒子表面の

性質(表面電荷密度)と分散媒の物性値(比誘電率と屈折率)の双方に依存する。従来の常温常圧の系を対象とした研究では、後者は分散媒に固有の定数とみなされ、粒子の表面物性の効果のみが評価されてきた。ところが、超臨界状態では、分散媒の物性値は温度・圧力に依存して大きく、かつ連続的に変化する。加えて、臨界点や密度揺らぎが

極大となる線（いわゆる密度揺らぎの尾根線、図 1）の近傍では、分散媒の大きな密度揺らぎが発生する。したがってこれらの効果のために、超臨界流体中での粒子間相互作用は、温度・圧力の影響を強く受けると同時に分散媒の大きな密度揺らぎの影響を受けるといった可能性が示唆される。ここに新規現象が現れることが強く期待された。

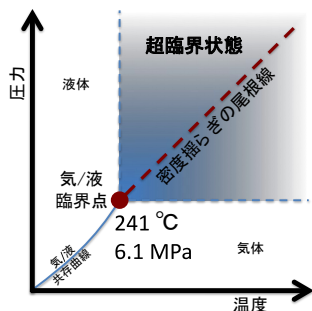


図 1 エタノールの相図

2. 研究の目的

近年、超臨界流体中のコロイド2次元結晶において、臨界点近傍でコロイド粒子間に未知の超長距離斥力相互作用が働くことが見いだされた(図 2)。DLVO 理論において、エタノール超臨界中における物性の温度圧力依存性を考慮しただけでは、この相互作用を説明できない。既存の理論では説明できないこの現象の発現機構を理解すること、特に超臨界状態における分散媒の密度揺らぎによる効果を明確にする事がこの研究の目的である。

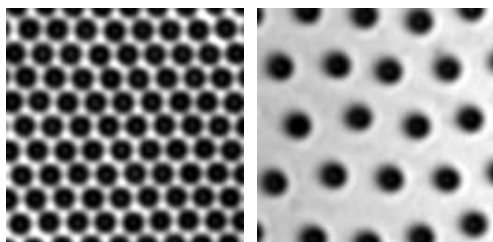


図 2 単分散シリカ粒子/エタノール系での2次元シリカ粒子結晶格子、粒子径: 5 μm、実験温度: 247.0 °C、(A): 6.17 MPa、(B): 5.94 MPa、画像の一辺: 64 μm

3. 研究の方法

【平成22年度】 1. 物理条件に対する結晶格子挙動の解明 エタノール超臨界状態でのシリカ粒子結晶の格子間隔の温度・圧力に対する挙動を測定した。試料として、標準的な表面基(OH基)を持った単分散シリカ粒子(粒子直径: 5 μm)/エタノール系を用いた。実験では、温度・圧力の独立制御可能な高温・高圧顕微鏡観測用セル(図

3)を使用し、上限温度 400 °C、最大圧力 40 MPa の範囲で測定を行った。結晶格子間隔の測定は、顕微鏡による実空間観測画像をコンピュータに取得後、画像解析的手法により行った。同時に粒子の揺動挙動特性を定量化する。これらの手法により、シリカ粒子結晶の格子間隔、揺動挙動の温度・圧力依存性を定量的に決定した。これによりこの現象の発現条件、特に臨界点近傍や、揺らぎの尾根線における臨界密度揺らぎとの関係を明確にした。この実験における温度・圧力の制御と測定について、実験の大幅な効率化のため、コンピュータにて統合的に行った。

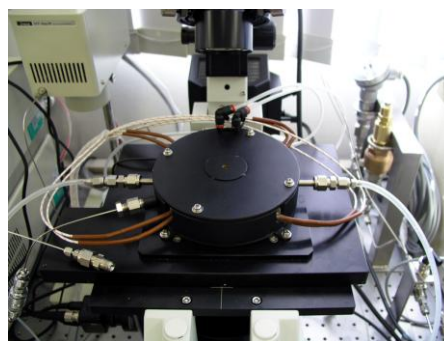


図 3 顕微鏡観察用高温・高圧セル

【平成23年度】 2. 超長距離斥力相互作用の発現機構の解明 この現象の発現機構、特に超長距離性を理解するためには、静電相互作用の効果測定が必須である。これに関係して、現時点ではエタノール/シリカ粒子系にのみ見いだされているこの現象が、この系に固有の現象であるか、あるいは一般性を有する現象かを明確にする必要が有る。そこで発現機構解明のため図4のフローチャートに従って実験を行った。図4に示した実験内容A、B、Cを以下に説明する。

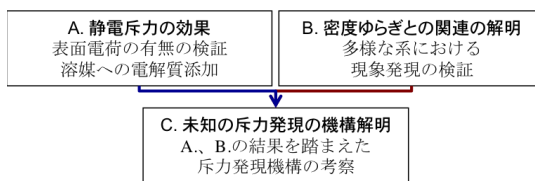


図 4 実験フローチャート

A. 静電斥力の効果の検証 既知の相互作用のうち、超長距離の斥力相互作用の起源として容易に想像できるのは静電斥力である。これは、OH基乖離によってシリカ粒子表面が負に帯電することで生じる。そこでまず、表面電荷による静電斥力の効果を検証した。このため、エタノールに溶解可能な電解質

を溶解した上で、1.と同様の実験を行った。もし表面電荷の発現による静電斥力が主要である場合には、電解質の電気二重層が形成されるため、結晶格子間隔は、電解質添加のない1.の結果に比較し狭まるはずである。これらにより、静電斥力が主要かどうかの検証を行った。この結果を踏まえて、B.、C.へと研究を進めていった。

B. 密度揺らぎとの関連の解明 1.により静電斥力が主要でない事が示された場合には、この現象が臨界密度揺らぎ、あるいは密度揺らぎの尾根線上の大きな密度揺らぎの効果によって直接的に誘起されている可能性が高まる。一般に臨界現象や密度揺らぎの尾根線は物質によらない普遍的な現象である事から、超長距離斥力相互作用もまた普遍性を有する事を、全く異なる溶媒を用いて検証した。媒質としてアセトンを使用し、1.と同様の実験を行った。

C. 静電斥力発現の機構解明 A.とB.の両者の結果を考慮しその起源を考察した。そして特に、1.の実験で得られた、シリカ粒子結晶格子間隔の圧力温度依存性との関係を明確にした。

4. 研究成果

【平成22年度】 1. 物理条件に対する結晶格子挙動の解明 エタノール超臨界状態における、シリカ粒子結晶の格子間隔の温度・圧力に対する挙動を理解し、超臨界エタノールの密度揺らぎとの関連性を明確にする実験を行った。これにより、シリカ粒子結晶の格子間隔が最も拡大する条件が、エタノールの密度揺らぎが極大となるいわゆる”密度揺らぎの尾根線”近傍に存在することが明確となった(図5)。このことは、結晶格子間隔の拡大を引き起こすシリカ粒子間の斥力が密度揺らぎと密接に関わっていることを強く示唆するものである。

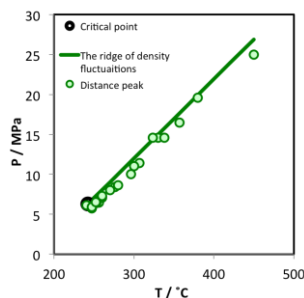


図5 粒子表面間距離の極大値をのせたエタノールの相図

【平成23年度】 2. 超長距離斥力相互作用の発現機構の解明 前年度に得られた未知の斥力相互作用の発現条件に関する結果

を基礎として、超長距離斥力相互作用の現象発現の要因をより具体的に見極め、その発現機構を明確にする実験を行った。まずA.の実験により、前年度に用いたエタノール中にシリカ粒子結晶を形成した系において、この未知の斥力が、最も有力と考えられた静電斥力であるかどうかを検証した。電解質の分散媒への添加が、斥力を弱めることが明らかとなり(図6)、この斥力が粒子表面電荷による静電斥力であることを明確にできた。一方B.の実験により、前年度の結果である、この斥力が密度揺らぎにより誘起される、ということにより明確にするため、別の分散媒であるアセトンを用いて実験を行ったところ、全く同一の現象が発生することが明確となった。これらの実験により、超臨界流体中では、密度揺らぎが粒子の表面電荷を誘発し、これに伴って静電斥力が現れるということが明確となった。最後にこれらの実験結果を踏まえC.として、密度揺らぎが静電斥力を引き起こす機構について考察を行った。超臨界流体中の表面には臨界吸着と呼ばれる現象が知られている。これによれば、大きな密度揺らぎがあると表面上に密度の高い層が形成される。この現象が現れたとすれば、粒子表面には高い比誘電率の層ができていたことを意味し、これが表面でのOH基乖離による電荷獲得につながる。同時にバルクでは平均の比誘電率は著しく低く、イオンが存在できないため、静電遮蔽の効果が著しく低くなるために長距離化する。このように、密度揺らぎの大きな超臨界流体の性質が、粒子表面とバルクとで大きく異なることが、超長距離の斥力につながるという考察を行った。本研究を通じて、これまで省みられなかった媒質の物性が、コロイド粒子間の相互作用に与える本質的な影響を新たに明確にすることができた。これにより、コロイド科学の基礎的知識の拡大に貢献できるものと考えている。そしてこの現象は、フォトニック結晶など、現在注目の応用分野において、コロイド結晶の能動的制御というこれまでにない技術の基礎となる可能性を有している。

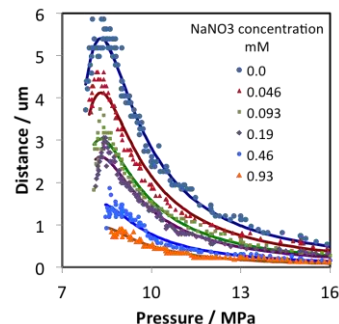


図6 粒子表面間距離・圧力曲線のNaNO₃濃度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 9 件)

- ① 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中のコロイド結晶における連続的格子変化とその普遍性について、日本物理学会、2012年3月27日、関西学院大学
- ② Takehito Koyama, Shigeru Deguchi, Sada-atsu Mukai, Sayuki Ota and Kaoru Tsujii, Anomalous long-range electrostatic repulsion induced by density fluctuations in supercritical fluids, Phase Transition Dynamics in Soft Matter: Bridging Microscale and Mesoscale, 2012.2.20, Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University
- ③ 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中におけるコロイド粒子間の長距離相互作用 3、日本物理学会、2011年9月21日、富山大学
- ④ 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中におけるコロイド結晶の連続的変化と普遍性について、関東ソフトマター研究会、2011年11月12日、東京大学生産技術研究所
- ⑤ Takehito Koyama, Shigeru Deguchi, Sada-atsu Mukai, Sayuki Ota and Kaoru Tsujii, Unusual long-range repulsion between surface of silica-beads forming 2D hexagonal crystals in supercritical fluids, 8th Liquid Matter Conference, 2011.9.7, Wien university, Wien, Austria
- ⑥ 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中におけるコロイド粒子間の長距離相互作用 2、日本物理学会、2011年3月25日、新潟大学
- ⑦ 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中におけるコロイド結晶の異常な格子拡大現象、関東ソフトマター研究会、2010年12月11日、お茶の水大学
- ⑧ 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中のコロイド結晶の異常な格子拡大、水科学研究会、2010年10月24日、湯河原
- ⑨ Takehito Koyama, Shigeru Deguchi, Sada-atsu Mukai, Sayuki Ota and Kaoru Tsujii, Unknown repulsive interaction between silica beads in supercritical fluids, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010), 2010.9.22, Makuhari Messe, Chiba

[その他]

- ① 京都大学 理学系研究科 統計物理学研究室 セミナー、2011年12月20日、京都大学 吉田キャンパス
- ② 東京都市大学知識工学部自然科学科3年生講義、2011年11月8日、東京都市大学 尾山台キャンパス
- ③ 独立行政法人海洋研究開発機構一般公開、2011年10月1日、独立行政法人海洋研究開発機構 横須賀本部
- ④ 九州大学 理学研究院 物理学部門 物性物理学講座 セミナー、2010年12月2日、九州大学 箱崎キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 岳人 (KOYAMA TAKEHITO)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域・研究員

研究者番号：50533858