

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610125

研究課題名(和文)エキゾチックコロイド系の新規時空間構造の研究

研究課題名(英文)Study on spatio-temporal structures of exotic colloids

研究代表者

木村 康之(KIMURA, YASUYUKI)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00225070

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では異方性を有するコロイド粒子系の形成する構造に関する実験的研究を行った。形状異方性粒子として、種々の軸比を有する楕円体粒子の2次元高濃度分散系が示す構造を並進秩序と配向秩序に注目して解析を行った。その結果、軸比の増加とともに並進秩序は消失し、配向秩序が形成されることが実験的に明らかとなった。

また、相互作用に異方性を有する球状ネマチックコロイド系では、光ピンセットを用いて粒子を操作し、従来のコロイド系では実現できない隙間の多い樹枝状(デンドリックな)や隙間の空いた斜方格子構造などを実現することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have experimentally studied the structures which anisotropic colloidal particles exhibit in this project.

The structures observed in concentrated two-dimensional colloidal dispersion of ellipsoidal particles with various axial ratio have been analyzed from the aspect of their translational and orientational order. The long-ranged translational order has not been observed in all systems we studied. The short-ranged translational order reduces and the orientational one enhances with increase of the degree of elongation.

In the spherical colloidal system dispersed in nematic liquid crystal, so-called nematic colloids, the interaction between them is anisotropic. We have formed various complex assemblies including dendritic ones and open oblique crystal those cannot be realized in conventional colloidal system by manipulating the particles by optical tweezers.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：異方性コロイド コロイド構造体 楕円体粒子 ネマチックコロイド

1. 研究開始当初の背景

nm~ μm サイズの構造体を人工的に構築し、新たな機能性デバイスとして利用することを目指した基礎的・応用的研究が盛んに行なわれている。例えばサブミクロン (100 nm~1 μm) サイズの球状粒子を 3 次元で規則的に配列させたコロイド結晶はフォトニック結晶の典型として、光スイッチやレーザーへの応用が期待されている。従来のコロイド構造体に関する研究は、粒子形状が球状であり、かつ分散媒質が等方的である場合にほぼ限られていた。しかし、近年、形状に異方性を持つ種々のコロイド粒子作成法の研究が急速に進展し、さまざまな特徴的形状を持つ粒子が創製されている。こうした背景のもと、本研究では従来あまり研究されていないエキゾチックなコロイド系、特に異方性を有するコロイド系を実験的に構築し、これらが形成する構造体を 1 粒子の分解能で解明する研究を行った。

2. 研究の目的

本研究ではメソスコピックサイズの異方性コロイド粒子を作成し、これらエキゾチックなコロイド粒子が形成する空間構造の解明を行うことを目指した。具体的には、(1) 単分散楕円体粒子分散系の示す構造に関する研究、(2) ネマチック液晶中に分散した球状粒子が異方的相互作用を示すことを利用した異方的構造形成に関する研究、(3) 表面異方性を持つヤヌス粒子が示す、方向異方性を有する構造形成に関する研究、を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

以下に述べるような種々の異方性コロイド粒子を作成し、それらが媒質中で自己組織的、あるいは人工的に形成する 2 次元コロイド構造体を顕微鏡により直接観察した。この際、得られた画像を 1 粒子の分解能で解析することにより、構造体の物理的特徴を抽出し、新たな定量的な知見を得た。

(1) さまざまな軸比を持つ、分散の狭い楕円体粒子の作成を行った。これら高密度分散系の画像から、粒子の重心位置の動径分布関数および最近接距離分布を算出し、構造の近距離的な秩序の解析を行った。また、粒子長軸の配向相関を求め、配向相関距離に関する知見を得た。

(2) ネマチックコロイド系では、粒子表面をさまざまな界面活性剤でコートすることで液晶の粒子表面での配向制御を行った。また、作成された粒子をセル厚の薄い液晶セルに分散させて 2 次元系を実現した。さらに、光ピンセットを用いて、粒子を操作するとともに、局所的に液晶を融解させ、粒子のタイプの交換を実現した。

(3) ヤヌス粒子は、2 次元コロイド結晶に金薄膜を蒸着し、半面を金コートしたのち、その両面を表面処理することで親水・疎水ヤ

ヌスコロイドの作成を行い、これらが溶媒中で自己組織的に形成する構造を調べた。

4. 研究成果

本研究では従来あまり研究されていないエキゾチックなコロイド系、ことに異方性を有するコロイド粒子系が形成する構造に関する実験的研究を行った。具体的には、形状に異方性を有する楕円体粒子系と相互作用に異方性を持つネマチックコロイドならびにヤヌス粒子を用いて、これらが形成する空間構造に関する研究を行った。

(1) 楕円体コロイドで形成される 2 次元構造体の空間構造

市販の球状ポリスチレン粒子をポリビニールアルコール水溶液に分散し、乾燥させて作成した薄膜を、加熱し 1 軸延伸することで種々の軸比を持つ楕円体粒子を作成した。この際、軸比は薄膜の延伸率を制御することで、かなり正確に制御可能である。このようにして作成した楕円体粒子を水に分散させた分散液を、長軸の長さより十分にセル間隔が狭いセル中に封入し、その 2 次元構造を光学顕微鏡で観測した (図 1)。

その結果、1) 軸比によらず長距離の並進秩序は見られないこと、2) 軸比が小さい場合には、短距離で球状粒子と同様の六方格子の空間秩序を有すること、3) 軸比が大きい場合には、短距離秩序も失われ、そのかわりに配向秩序が成長すること、などが明らかとなった。

このことは、排除体積効果を考慮した剛体棒系のシミュレーションにおいて、液晶構造発現に軸比が重要なパラメータとなっていることを実験的に直接観察することに成功したことになる。

軸比が中程度の場合には液晶状態以外に配向ガラス状態が出現する可能性があるが、計画年度内では濃度を精密にコントロールすることができていないために、濃度による構造形成のメカニズムの詳細に関する研究は今後の課題である。

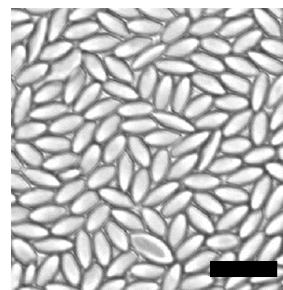


図 1 楕円体粒子 (軸比 2) の 2 次元コロイド構造体の顕微鏡写真 (バーは 10 μm)

(2) ネマチックコロイド系における 2 次元構造体の作成

ネマチック液晶中に球状コロイド粒子を分散させたネマチックコロイド系では、粒子表面での液晶配向を制御することで、双極子

型および四重極子型の粒子間相互作用を実現することが可能である。

本研究では、まず光ピンセットを用いた粒子間力測定によりその相互作用の粒子間距離依存性および相対角度依存性の高精度測定を行った。

次に、粒子間相互作用が相対位置に依存して符号変化する異方的相互作用であることを利用して、従来のコロイド系では実現できない種々の構造体の作成を行った。例えば、双極子型粒子が鎖状構造を安定して形成すること、およびその鎖間には遠距離で斥力相互作用が働くことを利用して、隙間の多い樹枝状構造の形成に成功した(図2)。

また、四重極子型粒子同士には斜め方向に引力相互作用が働くことを利用して、隙間の空いた斜方格子などを平衡構造として実現することに成功した。

このような隙間の多い(オープンな)構造体は、これらをフォトニック結晶として用いれば、従来の最密充填構造を持つ結晶とは異なったより複雑な光学特性を実現できる可能性がある。

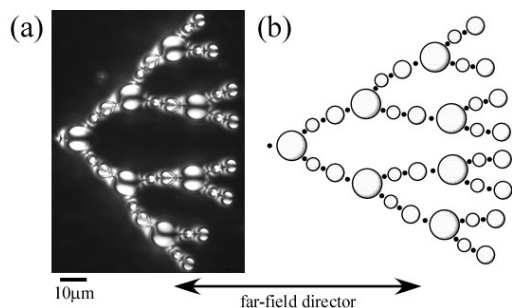


図2 双極子型ネマチックコロイドで作成した樹枝状構造(a: 偏光、b: モデル図)

(3) ヤヌスコロイド系における2次元構造体の自己組織化

球状粒子の半面で物性の異なるヤヌス粒子も、相互作用に異方性を有する異方的コロイド粒子の代表例である。本研究では、親水一疎水ヤヌス粒子を作成し、それを相分離点近傍の2成分液体に分散することで粒子間相互作用を温度で制御可能な系を作成し、相互作用の大きさに依存した種々の自己組織的な構造形成の観察に成功した。

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)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Yasuyuki Kimura and Kuniyoshi Izaki, Measurement of interparticle force between nematic colloids, Proceedings of SPIE, 査読有, **9164**, 2014, 91640-1~7.
DOI: 10.1117/12.2064322
- ② Yasutaka Iwashita and Yasuyuki Kimura, Orientational order of one-patch

colloidal particles in two dimensions, Soft Matter **10**, 査読有, 2014, 7170~7181.

DOI: 10.1039/c4sm00932k

- ③ 岩下靖孝, 木村康之, ヤヌス粒子の2次元分散系における凝集構造, 日本物理学会誌, 査読有, **69**, 2014, 213-217.
- ④ Sayuri Tanaka, Yuma Oki and Yasuyuki Kimura, Melting process of a single finite-sized two-dimensional colloidal crystal, Physical Review E, 査読有, **89**, 2014, 052305-1~9.
DOI: 10.1103/PhysRevE.89.052305
- ⑤ Yasutaka Iwashita and Yasuyuki Kimura, Stable cluster phase of Janus particles in two dimensions, Soft Matter, 査読有, **9**, 2013, 10694~10698.
DOI: 10.1039/c3sm52146j
- ⑥ Kuniyoshi Izaki and Yasuyuki Kimura, Interparticle force between different types of nematic colloids, Physical Review E, 査読有, **87**, 2013, 062507-1~7.
DOI: 10.1103/PhysRevE.87.062507
- ⑦ Yasutaka Iwashita and Yasuyuki Kimura, Stable cluster phase of Janus particles in two dimensions, Soft Matter, 査読有, **9**, 10694~10698 (2013).
DOI: 10.1039/c3sm52146j

[学会発表] (計 15 件)

- ① 田村、岩下、木村、ネマチック液晶中でのコロイド構造体の作製、日本物理学会第70回年次大会、2014年3月22日、早稲田大学(東京都・新宿区)
- ② 松元、岩下、木村、様々な軸比の楕円体粒子が作る構造、第120回日本物理学会九州支部例会、2014年12月6日、崇城大学(熊本県・熊本市)
- ③ 田村、河村、岩下、木村、ネマチックコロイド結晶の作製、第120回日本物理学会九州支部例会、2014年12月6日、崇城大学(熊本県・熊本市)
- ④ 松元、岩下、木村、楕円コロイド粒子系が示す構造、日本物理学会2014年秋季大会、2014年9月8日、中部大学(愛知県・春日井市)
- ⑤ Y. Kimura and K. Izaki, Interparticle force between nematic colloids, International Conference in Asia (IUMRS-ICA) 2014, Aug. 25, 2014, Fukuoka University, Fukuoka.
- ⑥ Y. Kimura and K. Izaki, Measurement of interparticle force between nematic colloids, SPIE2014, Optical Trapping and Optical Micromanipulation XI, Aug. 18, 2014, San Diego (USA).
- ⑦ 松元、岩下、木村、球と楕円からなるコロイド系の構造、第3回ソフトマター研

- 研究会、2013年12月14日、首都大学東京
(東京都・八王子市)
- ⑧ 田中、岩下、木村、有限サイズの二次元コロイド凝集体融解の研究、第3回ソフトマター研究会、2013年12月14日、首都大学東京(東京都・八王子市)
 - ⑨ 松元、岩下、木村、球と楕円粒子からなるコロイド系の構造、第119回日本物理学会九州支部例会、2013年11月30日、久留米工業大学(福岡県・久留米市)
 - ⑩ 田中、岩下、木村、有限サイズの二次元コロイド結晶の研究、第119回日本物理学会九州支部例会、2013年11月30日、久留米工業大学(福岡県・久留米市)
 - ⑪ 松元、田中、岩下、木村、楕円粒子を用いた構造形成、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月26日、徳島大学(徳島県・徳島市)
 - ⑫ 松元、田中、岩下、木村、有限サイズの二次元コロイド結晶の消滅過程、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月25日、徳島大学(徳島県・徳島市)
 - ⑬ Y. Kimura, Interparticle force between nematic colloids、12th European Conference on Liquid Crystals, Sept. 26, Rhodes (Greece)
 - ⑭ K. Izaki, Y. Iwashita, and Y. Kimura, Interaction between nematic colloids with different types of defects, 12th European Conference on Liquid Crystals, Sept. 26, Rhodes (Greece)
 - ⑮ S. Tanaka, Y. Iwashita and Y. Kimura, Melting of an Isolated Two-dimensional Colloidal Crystal, International Soft Matter Conference 2013, Sept. 16, Rome (Italy)

[その他]

ホームページ等

<http://mag.phys.kyushu-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 康之 (KIMURA YASUYUKI)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：00225070

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

安中 雅彦 (ANNAKA MASAHIKO)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：40282446