

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870493

研究課題名(和文)コロイド分子の自己組織化

研究課題名(英文)Self-assembly of colloidal molecules

研究代表者

岩下 靖孝 (Iwashita, Yasutaka)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50552494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々は球状パッチ粒子と呼ばれる、パッチ間の引力によって結合する強い異方的な相互作用を持ったコロイド粒子系において、従来のコロイド粒子系にはない特徴的な自己組織化構造が現れることを実験・計算機シミュレーションの両面から解明した。特に異方的な相互作用を連続的に制御できる実験系、純粋な方向秩序による多様なメソ構造の系統的形成などは本研究により初めて実現されたものである。本研究は近年注目を集める異方的微粒子系の集団的挙動の基礎を解明したものであり、かつ新規メソ構造材料としてナノ・マイクロ科学分野における幅広い展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We studied self-organization behaviors of spherical patchy colloidal particles, whose patches bond each other by the sticky interaction between them. We have revealed their unique self-organized structures in experiment and numerical simulation; the structures are different from those observed in conventional colloidal systems. In particular, followings were realized for the first time in this project: We (i) established the experimental system where the anisotropic interaction between patchy particles can be continuously controlled, and (ii) realized the systematic control over mesoscopic structures formed by the purely orientational order in patchy particles. Our study clarified the fundamental aspects of collective behaviors in anisotropic colloidal particles, which have attracted attentions of researchers recently. In addition, the patchy particle system would be a new mesostructured material and applied to a broad range of nano- and microsystems.

研究分野：ソフトマター物理

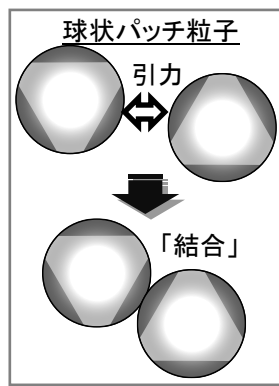
キーワード：パッチ粒子 コロイド 自己組織化 方向秩序 メソ構造

1. 研究開始当初の背景

粒径~10nm- μm のいわゆるメソスケールの微粒子(コロイド粒子)の分散・凝集は、様々な場面で現れる重要な現象である：例えばタンパク質などの多くの生体物質や、土壌の鉱物微粒子もコロイドである。応用面でもメソスケール特有の優れた物性を活用する目的で、様々な異方的微粒子の作成及びそれらによるメソ構造体の形成が盛んに行われている。このようなコロイド分散系を記述する物理は、等方的粒子についてはかなり理解が進んでいる。一方、微粒子は実際には異方的なものも多く、それらが等方的粒子には見られない多様かつ新規な凝集現象を示すことが分かってきた。しかし一口に異方性と言っても形状から表面物性まで実に多様であり、また等方的粒子と比べ未だ研究例が少なく、異方的コロイド粒子の凝集や自己組織化の体系的な理解にはほど遠い。

2. 研究の目的

そこで代表者らは、球状パッチ粒子を単純な「コロイド分子」として採用し、異方的微粒子の凝集・自己組織化の本質的な機構を実験により解明することを目指す：球状パッチ粒子とは、球状粒子の表面が物性の異なる複数の領域(パッチ)に分かれているものである(下図。パッチ数3の例)。よって適切に各表面間相互作用を制御すれば、各パッチ間で選択的に凝集させることができる。即ち原子・分子の凝縮相の様に、特定の方向に「結合ボンド」を形成させることができる。また球状パッチ粒子の外形は単に等方的であるため、パッチの位置やパッチ間相互作用の強さを単純に「分子」のボンドの方向や数、強さに対応させることができ、異方的微粒子の本質を探るモデル系として適していると考えられる。このように、本系を単純な「コロイド分子」として捉えることで、通常分子(や原子)の異方的相互作用により生み出される多様な凝縮構造形成との比較が可能となる。



今回は既存の理論や凝縮系との比較が容易と考えられる平衡構造形成に焦点を当て実験を行う。この時、パッチ粒子系に必要な条件は以下の様に整理できる：i) 構造形成は異方的相互作用にのみ依存し、ランダム凝集

は生じない。ii) 凝集は可逆的で構造の平衡化が可能。iii) マクロな粒子数で実験可能。しかし、実際にこれらを満たす実験系をデザインすることは難しく、体系的な実験はほとんど行われていない。

しかし代表者らは、最も単純なパッチ粒子であるヤヌス粒子(2つの領域からなる粒子)を用い、顕微鏡観察下で相互作用を精密に制御し、それにより平衡な凝集構造形成を可逆的に制御することに初めて成功した。相互作用の制御には、2相混合溶媒の相分離臨界点近傍における特異的な相互作用を利用した。よって上記必要要件を満たす我々の実験系を用いて様々なパッチ構造に関する体系的な実験を行うことにより、上記目的を達成できると考えている。

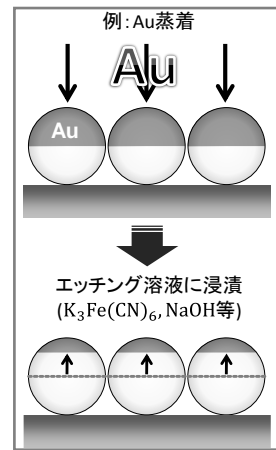
本研究では、パッチ粒子の「コロイド分子」としての基礎的な挙動を解明することを目標とする。よって2次元系を用いた実験を主に行い、凝集体の構造やダイナミクスの直接観察を行う。

3. 研究の方法

(1) 1パッチ粒子の作成

水面上にシリカコロイド粒子(粒径1-2 μm)のモノレイヤーを作成し、基板に移し取る。次にAuなどの金属を蒸着し、半球面に金属被覆(パッチ)が形成されたパッチ粒子(ヤヌス粒子)を作成する(右図)。

パッチサイズ制御には、溶液によるエッチングを用いる。Au膜(厚さ数十nm)であれば、数分程度の浸漬で充分である。



(2) 相互作用の制御

我々のパッチ粒子は球状であるため、方向の自由度(回転)が立体的に妨げられることはない。一方、自己組織化構造が平衡化されるためには、パッチ間引力によるボンド形成と熱揺動力が適切なバランスを持つ必要がある。そこで溶媒として、水-2,6-Lutidineの臨界組成溶液を用いる：この溶媒中では、溶媒が相溶状態から相分離臨界点近傍に近づくに連れ、固体表面間に親水性や電荷などの表面物性により決まる相互作用が生じ、温度上昇とともに連続的に増大する。よって温

度によりこの相互作用を連続かつ可逆的に制御できる。金属パッチ間には元々強い van der Waals 引力が働いており、臨界性由来の温度依存引力との和がパッチ間引力となる。本研究で主に用いた金パッチでは、上記粒径の場合、蒸着膜厚 30-40nm において van der Waals 引力によるパッチ間結合は数 $k_B T$ となり、結合ボンドは熱揺動で容易に切れる。よって温度制御により臨界性由来引力を加える事で、結合ボンドの安定性を大きく変えることができる。

(3) 実験手順

上記の粒子-溶媒混合物を、各研究用のセルに封入し、パッチ間引力による構造形成を観察する。温度制御は顕微鏡用温調ステージ (10021、Linkam) で行う。観察には、倒立顕微鏡 (IX73、Olympus)、レーザ走査共焦点顕微鏡 (TE2000-U、Nikon、CSU22、Yokogawa) を用いた。

4. 研究成果

(1) 2次元凝集挙動の解明 [5. 雑誌論文 (2) (3)]

半球パッチ粒子の 2次元分散系において、引力の大きさに対する相状態の変化を実験・計算機シミュレーションにより系統的に調べた。

実験には、半球の Au パッチを持つ上記粒子の分散系を用い、平行平板セルの下部に沈殿させ 2次元分散系とした。温度を変え分散状態を観察したところ、パッチ間引力の増加につれて、自己組織的に形成される凝集構造が大きく変化することが分かった：室温付近では粒子は完全に分散している (図 1(a))。昇温し溶液の相分離臨界点に近づくに連れ Au 面間の引力が増大し、Au 面が選択的に凝集する。凝集体は、引力の増加に伴い、3量体、4量体、そして主に 4量体が単位構造となって構成された棒状クラスター (図 1(b)) へと段階的に変化した。更に臨界点に近づくに連れシリカ面間の引力も十分に強くなり、棒状クラスターが凝集したゲル状態になった (図 1(c))。

これら実験による構造形成および相状態の変化を単純なパッチモデルを用いたシミュレーションと比較したところ、よく一致した。以上の結果に対し統計的及び理論的解析を行ったところ、ヤヌス粒子の自己組織化構造形成において、小クラスター (ここでは 4量体) が単位構造となって構造が形成される「階層性」が現れることが初めて明らかとなった。

本成果は、申請時点で得ていた予備的な成

果を発展させたものである。

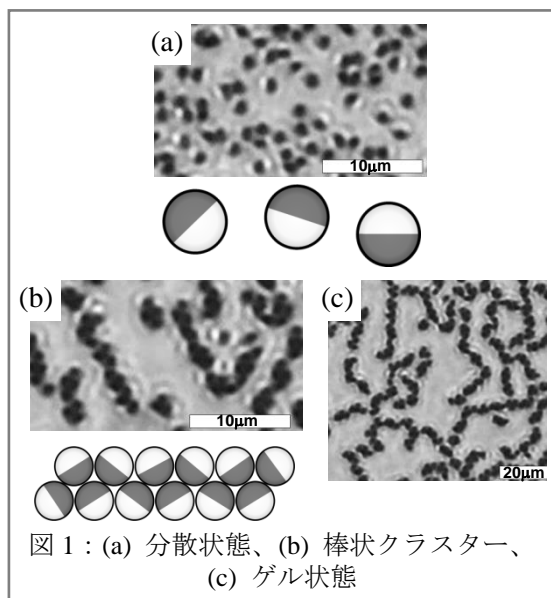


図 1 : (a) 分散状態、(b) 棒状クラスター、(c) ゲル状態

(2) 純粋な方向秩序を持つコロイド系の実現とその相挙動の解明 [5. 雑誌論文 (3)、及び執筆中]

結晶やクラスター構造といった「位置」秩序と比べ、パッチ粒子の「方向」秩序は未開拓である：一般的に、単位構造の「位置」と「方向」の秩序の組み合わせが多種多様な凝縮相を生み出し、物性を特徴づけている。結晶構造に代表される位置秩序の重要性は言うまでもない。一方、単純な場合には磁性や誘電特性が各双極子の純粋な方向秩序で表現できるように、方向秩序も特有の物性を担っている。しかし原子や分子の凝縮系と異なり、メソスケールで純粋な方向秩序を示す系はない。

そこで我々は 1パッチ粒子が密充填された、粒子が回転の自由度のみを持つ系を用い、純粋な方向秩序相の実現とその機構の解明に実験・計算機シミュレーションの両面から取り組んだ。

① 六方格子単層における方向秩序

ちょうど粒子直径と同程度の厚さを持つ平行平板間に Au1 パッチ粒子を密充填し、六方格子の単層を形成した。この時、室温 (臨界点から 10°C以下) では熱揺動と同程度のパッチ間引力が働いており、過渡的なパッチ間結合が生じる。次に温度を上げ臨界点近傍に達するとパッチ間結合は十分に安定となり、パッチサイズに応じたパターンが生じた：最大ボンド数が 2、つまりパッチが小さく、隣接する 2粒子とのみ相互作用できる場合は三角形の三量体のランダムタイリング (図 2(a))、パッチが大きく、最大ボンド数が 3

の場合はストライプ構造 (図 2(c)) が形成される。その中間のサイズでは、熱揺動による中間的な状態が現れる (図 2(b))。

しかしこの時、ランダムな熱運動である粒子の回転によって構造発展しているため、実験によるストライプ構造は局所的であり、準安定状態となっている。そこで温度を臨界点以上上げて溶媒の相分離を引き起こし、セル表面へのパッチの濡れ性を利用することにより、長距離でオーダーしたストライプ構造を実現することに成功した (図 2(d))。この成果は、パッチ粒子の方向秩序化においてもキネティクスの制御が重要な役割を果たすことを示している。

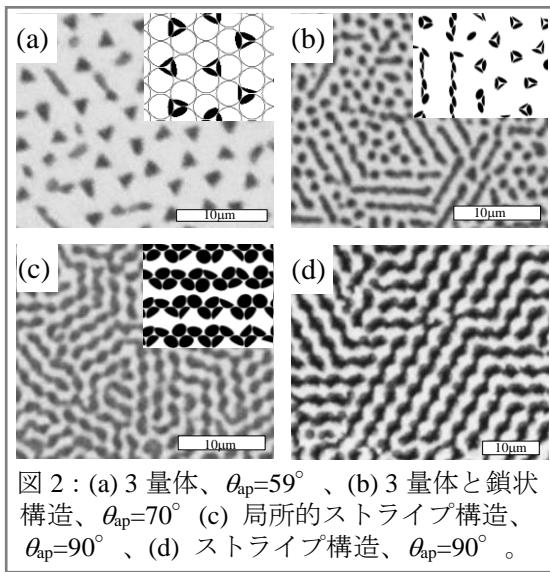


図 2 : (a) 3 量体、 $\theta_{ap}=59^\circ$ 、(b) 3 量体と鎖状構造、 $\theta_{ap}=70^\circ$ (c) 局所的ストライプ構造、 $\theta_{ap}=90^\circ$ 、(d) ストライプ構造、 $\theta_{ap}=90^\circ$ 。

次に単純なパッチモデルを用いたシミュレーションにより得られた相図を示す (図 3)。シミュレーションと実験結果は定性的に一致し、(1)の分散状態と同様、方向秩序も単純なパッチモデルでよく表わされることが分かった。またシミュレーションにより、パッチ間引力、パッチサイズに加え、基板とパッチとの引力が相図に与える影響など、方向秩序の相挙動の詳細を解明することができた。

このような純粋な方向秩序系は、形状異方性のない球状パッチ粒子系ならではのものである。またこの系は外場などの条件に対し、粒子が回転応答をのみ示す。これは液晶秩序など、形状異方性による方向秩序系とは根本的に異なる要素である。よってパッチ粒子方向秩序系は、新規メソ材料系として特有の物性・機能性の発現が期待できる。

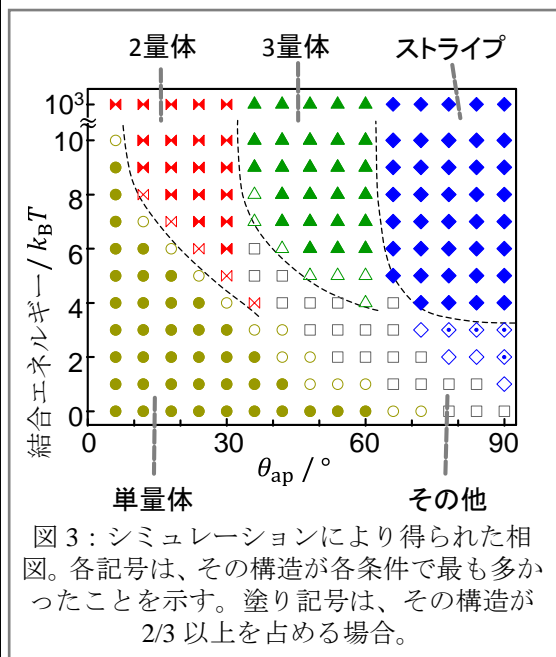


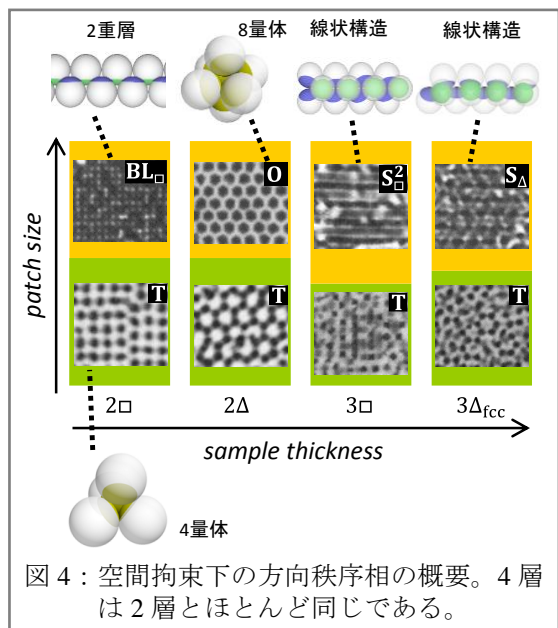
図 3 : シミュレーションにより得られた相図。各記号は、その構造が各条件で最も多かったことを示す。塗り記号は、その構造が 2/3 以上を占める場合。

② 方向秩序に対する空間拘束効果

試料の厚さを変えて①と同様の研究を行い、平板間における空間拘束効果を調べた。厚さがゆるやかに変化するクサビ形セルに球状粒子を密充填すると、厚さに応じて多様な並進秩序が現れる。本研究では fcc, hcp およびそのランダムな混在状態である rep のみを対象とした。この時、厚さの増加に伴い正方格子複層 (□) と六方格子複層 (△) が交互に現れ、層数を数字で付すと $1\Delta \rightarrow 2\square \rightarrow 2\Delta \rightarrow 3\square \rightarrow 3\Delta \rightarrow 4\square \rightarrow 4\Delta \rightarrow \dots$ と表せる。

室温、即ちパッチ間引力が熱エネルギーと同程度である条件下で、形成される方向秩序相のパッチサイズ、粒子配置 (あるいは閉じ込め厚さ) 依存性を調べた。すると厚さ依存性は、パッチサイズに応じて 2 つの特徴的なシーケンスに分かれた (図 4)。最大ボンド数が 3、つまりパッチが小さく、1パッチが隣接する 3 粒子と引力により結合可能である場合、ほとんどの条件で単位構造は正四面体状の 4 量体となり、それが粒子配置に応じて空間を充填している。一方、パッチが大きく、最大ボンド数が 4 の場合、形成される単位構造は粒子配置、即ち閉じ込め厚さに大きく依存する。図 4 にあるように、試料の厚さが薄い方から順に、パッチが結合した 2 次元状の構造である 2 重層、点状 (0 次元状) の 8 面体状 8 量体、1 次元上の線状構造と変化した。またシミュレーションでも、これらの構造形成を再現することができた。即ち、前述の研究と同様、単純なパッチモデルで構造形成が良く表現されている。

この結果は、空間拘束を活用することにより、ヘテロなメソ空間構造の対称性や次元性を多様に制御できることを示している。即ち、本系は多様なメソ空間構造を系統的に制御できる新規なメソ構造系であり、ナノ・マイクロ科学への幅広い展開が期待できる。またタンパク質に代表されるように、「パッチ」的な表面相互作用の異方性を持つコロイド粒子は自然界にも多く存在し、当然であるが必ず界面を持つ。本研究はそのような状況下における秩序化の理解に大きく貢献する。



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 3 件)

- (1) Y. Iwashita and Y. Kimura, "Orientational order of one-patch colloidal particles in two dimensions", *Soft Matter* 10, 7170 (2014), 査読:有, DOI: 10.1039/C4SM00932K
- (2) 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 69, 213 (2014), 査読:有
- (3) Y. Iwashita and Y. Kimura, "Stable cluster phase of Janus particles in two dimensions", *Soft Matter* 9, 10694 (2013), 査読:有, DOI: 10.1039/C3SM52146J

[学会発表] (計 22 件)

- (1) 岩下 靖孝 「1パッチ粒子密充填系の

示す多様なメソ方向秩序」 第5回ソフトマター研究会、東北大学、2015/12/18

- (2) 吉原 公貴 (岩下 靖孝) 「ヤヌス粒子構造体のプラズモン共鳴」 第121回日本物理学会九州支部例会、九州工業大学、2015/12/5
- (3) 小池 涼太郎 (岩下 靖孝) 「多角形粒子による Pickering Emulsion」 第121回日本物理学会九州支部例会、九州工業大学、2015/12/5
- (4) 岩下 靖孝 「2次元系におけるヤヌス粒子の自己組織化」 第66回コロイドおよび界面化学討論会、鹿児島大学、2015/9/12
- (5) Y. Iwashita "Self-assembled structures of one-patch colloidal particles", 2015 International Conference of Colloids and Interface Science, Taipei (Taiwan), July 21-24, 2015
- (6) 野口 朋寛 (岩下 靖孝) 「金属パッチを利用した金属面の粒子被覆」 日本物理学会 第70回年次大会、早稲田大学、2015/3/22
- (7) Y. Iwashita "Layering transitions in orientational order of one-patch colloidal particles", Physics of Structural and Dynamical Hierarchy in Soft Matter, Tokyo, March 16-18, 2015
- (8) Y. Iwashita "Patterns of Janus colloidal particles in two dimensions", 9th Liquid Matter Conference, Lisbon, Portugal, July 21-25, 2014
- (9) T. Noguchi (Y. Iwashita) "Micelles and emulsions of amphiphilic Janus particles in a binary liquid mixture", 9th Liquid Matter Conference, Lisbon, Portugal, July 21-25, 2014
- (10) Y. Iwashita "Cluster structures of Janus colloidal particles controlled by tunable attractive interaction", International Soft Matter Conference 2013, Rome, Italy, September 15-19, 2013

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩下 靖孝 (IWASHITA YASUTAKA)
九州大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：50552494

(4) 研究協力者

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

野口 朋寛 (NOGUCHI TOMOHIRO)
九州大学・大学院理学研究院・博士 3 年
研究者番号：

小池 涼太郎 (KOIKE RYOTARO)
九州大学・理学府・物理学科・4 年
研究者番号：

吉原 公輝 (YOSHIHARA KOKI)
九州大学・理学府・物理学科・4 年
研究者番号：