

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 5 月 25 日現在

機関番号：23903
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22750173
 研究課題名（和文）荷電コロイド系の結晶核生成および成長過程のその場・実時間観察

研究課題名（英文）In Situ microscopic observation of nucleation and growth process of the charged colloidal crystals

研究代表者

豊玉 彰子 (TOYOTAMA AKIKO)
 名古屋市立大学・大学院薬学研究科・助教
 研究者番号：50453072

研究成果の概要（和文）：本研究は、倒立顕微鏡法による荷電コロイド結晶の結晶核生成および結晶成長過程の一粒子観察を課題とした。直径500nm程度以上の粒径を有するポリスチレン粒子を観察し、その動きをハイスピードカメラで記録した。得られた顕微鏡像は、結晶化度を視覚化し、結晶化過程における粒子の動きや、結晶構造における格子振動の解析を行った。さらに、結晶格子内への不純物粒子の取り込みや排除の過程についても一粒子観察することに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we observed nucleation and crystal growth processes of the charged colloid by using an inverted microscope. The micrographs were taken at 60 fps. By using the obtained images, the crystallization degree of the colloid were visualized, and the particle motions of the lattice vibration were analyzed. Furthermore, we could observe the inclusion and the exclusion process of the impurity particle into/ from the crystal lattice structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：コロイド結晶、光学材料

1. 研究開始当初の背景

荷電コロイド粒子分散液において、粒子間に働く静電反発力が十分大きいとき、粒子は距離を隔てて規則正しく配列し、「コロイド結晶」構造を形成する(図1)。コロイド結晶のBragg回折波長は、実験条件(粒子濃度および粒径)を選べば、可視光領域に設定できるため、フォトニック結晶等の光学材料への応用展開が、現在、世界的注目を集めている。結晶の用途は、単結晶サイズと品質(均一性など)の二つにより著しく制限される。通常、コロイド結晶は1mm程度の微結晶が集合

した多結晶体であるが、素子応用にはcmサイズの

単結晶がしばしば必要となる。バルクの大型単結晶作成技術の重要性は、シリコン単結晶合成法(Bridgman法)発見以降の半導体産業の発展からも明らかであり、これ

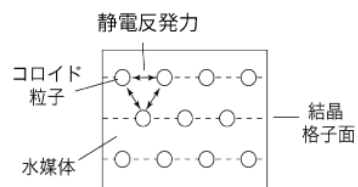


図1. コロイド結晶の模式図

までに様々な手法が提案されている。たとえば、せん断配向法やエピタキシャル成長法などにより、大面積・薄膜型(厚さ 0.1mm 以下)の結晶が得られる。しかしながら大型単結晶の生成条件が、経験的にしか理解されていない。これは、単結晶化メカニズムが未解明のためである。特に、単結晶のもとになる種結晶およびその前駆体である臨界核の生成挙動が不明である。具体的には、核生成頻度や結晶生成速度と静電反発力の大きさの関係がわかっていない。

2. 研究の目的

上述のように、本申請者らはこれまでコロイド結晶材料の作成手法の原理を検討してきたが、材料応用に必要とされる大型・高品質結晶の作成には、結晶核生成および成長メカニズムの理解が不可欠であることを認識し、本申請に至った。コロイド系は、(1)構成単位である一粒子を、光学顕微鏡によりその場・実時間観察可能、(2)粒子間反発力の大きさが広範囲にわたって調節可能、(3)特性時間が長いため、動的過程の観察が比較的容易という特徴がある。本研究ではこれらの利点を活用して、コロイド系の結晶核生成および成長過程を光学顕微鏡法によりその場・実時間観察するものである。

3. 研究の方法

コロイド試料の精製、塩基誘起結晶化および昇温結晶化相図等の基礎的な特性を評価したのち、光学顕微鏡法を用いた一粒子観察のための実験系を確立する。次に、研究内容項で述べた 2 課題、すなわち、1) 均一系の研究、2) 一方向結晶成長系の研究を順次実施する。

顕微鏡による観察

研究用倒立顕微鏡 (ECLIPSE, Ti-S, Nikon 社製) を用いて粒子の直接観察を行った。対物レンズは油浸対物レンズ (100×) (Nikon 社製 Plan Flour) を用いた。カメラは、ハイスピードカメラ (FASTCAM-512PCI: Photron 社製) を用いて観察した。

動径分布関数による最近接粒子間距離決定

動径分布関数 $g(r)$ は、系の構造を検討する際によく用いられる。

$g(r)$ は、ある粒子に注目し、その粒子を中心とする半径 r 厚さ dr の球殻 (図 2) の中に存在する粒子数の平均と、系全体の平均密度との比を表す。粒子中心の座

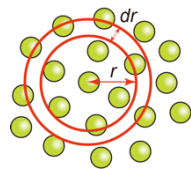


図 2. $g(r)$ の模式図

標は、顕微鏡画像から画像解析ソフト Image J (National Institute of Health) により求

めた。

結晶化度の視覚化

系中の任意の 3 粒子に注目し、それぞれの粒子間距離が動径分布関数より求めた粒子間距離の 15% 以内である 3 粒子を選出し、その 3 粒子を線で結ぶことにより三角形を描くことで結晶化度を評価した (図 3)。

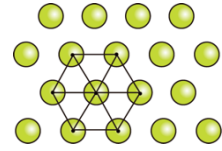


図 3. 結晶化度の評価

4. 研究成果

I 均一系における観察

A. 荷電コロイド結晶の形成

PS 粒子 (Thermo 社、W120PA、W050PA) を、イオン交換樹脂 ((AG501-X8(D)mixbed (Bio-RadLabs, CA, U. S. A.)) と共存させて精製し用いた。動的散乱 (DLS) 測定により測定した粒径はそれぞれ 1251 nm、513 nm であった。

W120PA は体積分率 $\phi=0.01$ において、イオン交換樹脂と共存させ十分に精製すると結晶化する。セルに入れた試料をしばらく放置することで、空気中の二酸化炭素などにより試料の塩濃度が増加し、結晶がしだいに融解した。

B. 結晶構造の評価

図 4(a) に、W120PA が形成するコロイド結晶構造の顕微鏡像を示す。視野範囲 ($\sim 23 \mu\text{m}$ 四方) にわたって、粒子が規則的に配列した結晶構造が観察される。二量体の粒子もいくつか観察される。これから、動径分布関数を得た (図 4(b))。関数の一次ピークに当たる $r = 50$ (pixel) が最近接粒子間距離となる。これをもとに、粒子間距離が $r = 50 \pm 15\%$ (pixel) にある 3 点を選出し、三角形作成し、顕微鏡画像に重ねた (図 4(c))。ほぼ全ての領域で、結晶構造を示す三角形が確認され、結晶化している様子が可視化できる。なお、1 pixel は $0.05 \mu\text{m}$ に相当する。

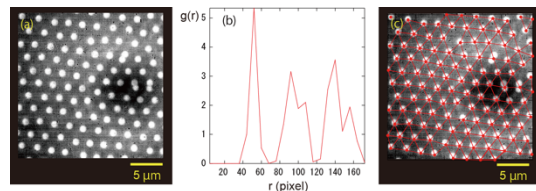


図 4. (a) 荷電コロイド結晶の顕微鏡像 (b) (a) 像から得た $g(r)$ (c) 結晶化度の評価

C. 液体状態の評価

次に、W120PA の液体構造の顕微鏡像を示す (図 5(a))。大部分の領域で粒子がランダムに配置されている。結晶状態の評価と同様に、液体状態の画像から、動径分布関数を得た

(図 5(b)). これをもとに、粒子間距離が一定の 3 点から成る三角形を図示したが、数カ所しかなく、結晶化していない様子が可視化できた。

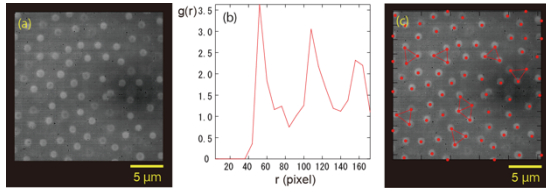


図 5. (a) 荷電コロイド結晶の顕微鏡像 (b) (a) 像から得た $g(r)$ (c) 結晶化度の評価

C. 結晶融解

W050PA ポリスチレン粒子/水分散系の結晶試料の結晶融解過程を光学顕微鏡により観察した。時間とともに結晶が融解していく様子が観察した。顕微鏡像に結晶構造を表す三角形を重ねて示す (図 6)。時間経過につれて、結晶領域が少なくなっていく様子が見られる。結晶構造が融解する際には、一粒子単位で結晶が崩れるのではなく、周りの粒子と協同的に粒子運動が激しくなり、結晶構造を維持できなくなることで非結晶領域の割合が増加することがわかった。図 7 は図 6(a) および (f) の画像から求めた動径分布関数である。結晶構造においては (A)、ピークがはっきり分割されているのに対し、融解後の (B) はピークが曖昧になっていることが観察できる。

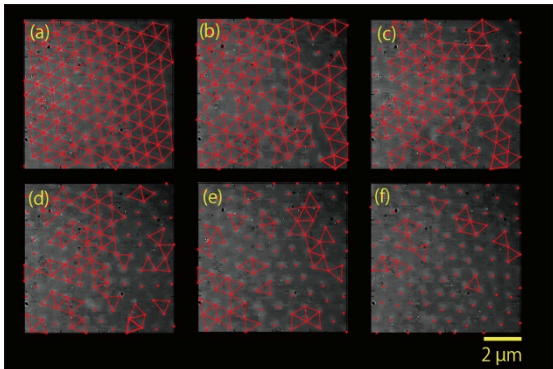


図 6. コロイド結晶の融解過程 (a) $t=0$ (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, (f) 10 秒後.

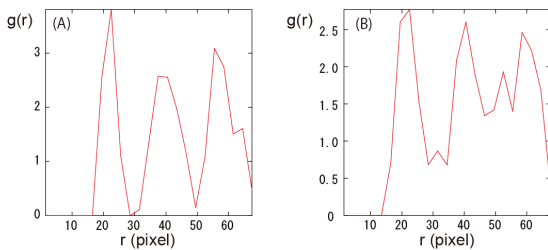


図 7. 融解前 (A) 後 (B) における $g(r)$. それぞれ図 6(a) および (f) に対応

II 一方向成長における観察

A. 荷電コロイド結晶の形成

Thermo 社から購入した 3 種類の PS 粒子 (W050PA, W080PA, W120PA) を、イオン交換樹脂と共存させて精製し用いた。DLS 測定により測定した粒径はそれぞれ、513 nm, 796 nm, 1251 nm であった。また、それぞれのゼータ電位は、 -72 mV, -41 mV, -43 mV であった。以下では、3 種類の PS 粒子を順に、PS-500, PS-800, PS-1200 と表す。これらの PS 粒子分散液は十分に精製されると体積分率 0.01 において単独で結晶化する。1 つの PS 粒子分散液に、他種の PS 粒子を少量加えた分散液を調製した。荷電コロイド結晶は、粒子間に働く静電相互作用が充分大きいとき、形成される。ここで調製した試料は精製が不十分なため、この PS / PS 混合系は結晶化していない。そこで、コロイド試料のイオン性不純物を一方向に精製することで、結晶が一方向に成長することが期待される (図 8)。セルにイオン交換樹脂を詰め、コロイド分散液を加えた。イオン交換樹脂付近のコロイド分散液から精製され、それにより結晶化が一方向に起

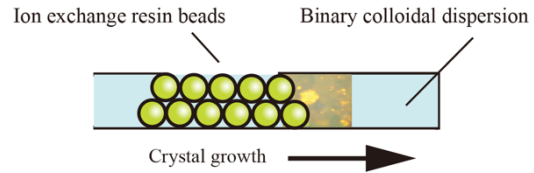


図 8 脱塩法によるコロイド結晶の一方向成長の模式図

こる。結晶成長端における粒子運動を顕微鏡観察した。

B. 顕微鏡による観察

PS-800, PS-1200 の粒子数の比が 9 : 1 の試料で一方向成長を行い、結晶成長端における粒子の運動を観察した。イオン交換樹脂により分散液が精製されるにつれ、PS-800 が主体となり結晶を形成し、結晶成長が進行する様子が確認できた (図 9)。

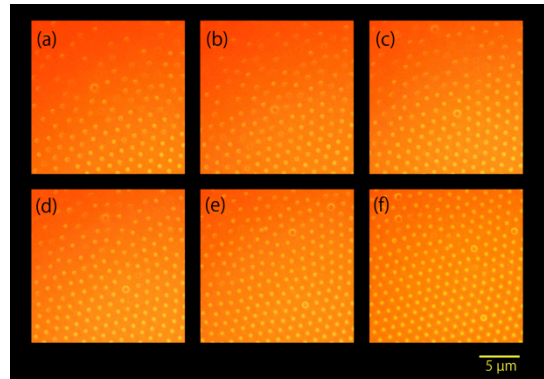


図 9 PS-800+PS-1200 混合系の結晶成長端近傍の顕微鏡像 (a) $t = 0$, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5 秒

成長端では、主成分である PS-800 は次々と結晶構造に取り込まれていくことで、結晶が成長した。一方 PS-1200 は、取り込まれるのに時間をかけつつも、排除されることなく結晶構造に取り込まれていった。等研究室のこれまでの研究により、電荷が異なる 2 種類のコロイド粒子から成る系においては、相分離が生じることが分かっている。PS-1200 は PS-800 に比べ、ゼータ電位が小さいが、粒径が大きく重いいため、排除されなかったと考えられる。

C. 動画解析ソフトによる粒子運動の解析

顕微鏡で撮影した動画をもとに、二次元動画解析ソフト Move-tr / 2D 7.0 (ライブラリー社製) で解析を行った。このソフトでは、一粒子の運動を追跡することができ、軌跡、変位量、速度などの情報を得た。PS-800 / PS-1200 混合系における粒子運動を解析した。図 10(A) は結晶化前の 2 種類の粒子の 5 秒間のブラウン運動の軌跡を示す。粒径が小さい PS-800 の方が大きく運動した。結晶成長端での 2 種類の粒子の軌跡を図 10(B) に示した。PS-1200 粒子を L1, L2、PS-800 粒子を S1~S8 で示す。結晶は、右上から左下に向かって成長しており、粒子の運動は結晶成長端で大きく (L2, S6~S8)、結晶構造の奥に位置する粒子 (L1, S1~S5) ほど小さくなった。しかしながら、結晶化後では、PS-800 と PS-1200 は粒径の差にも関わらず、同様の格子振動を示し (図 10(B), L1, S1~S5 粒子参照)、PS-1200 は周りの PS-800 と協同的に運動することも明らかになった。

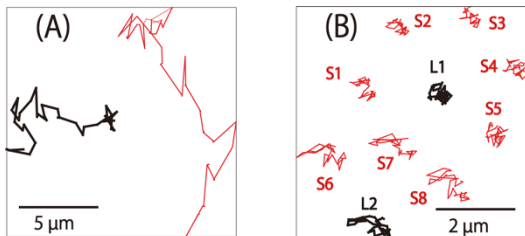


図 10 コロイド粒子の軌跡 (赤 : PS-800、黒 : PS-1200) (A) 液体構造におけるブラウン運動の軌跡 (B) 一方向成長端近傍の格子振動

D. 粒子排除の観察

PS-800 と PS-500 の粒子数の比が 9 : 1 の試料で一方向成長を行い、結晶成長端における粒子の運動を観察した (図 11)。図中点線は、結晶成長端を示す。PS-800 が主成分となり結晶成長が進行し、PS-500 粒子は結晶構造に取り込まれていないことが観察される。さらに成長端境界では、結晶領域から弾き出される様子が観察できた (図 12)。なお、ほとんどの PS-500 は結晶構造から排除されたが、

取り込まれていく粒子も存在した。

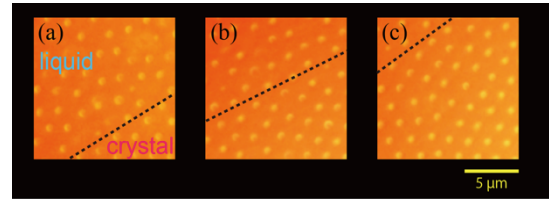


図 11 PS-800+PS-500 混合系の結晶成長端近傍の顕微鏡像 (a) $t = 0$, (b) 2, (c) 4 秒

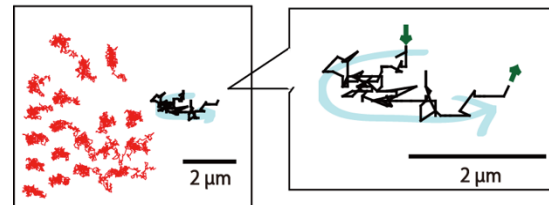


図 12 一方向性長端の粒子の軌跡 (赤 : PS-800、黒 : PS-500)

PS-500 は PS-800 に比べ大きいゼータ電位を持つため、2 粒子間の静電反発力が大きくなる。また、粒径も PS-500 の方が小さく、動きやすいため、粒子排除が起こった。不純物が含まれる結晶では、含まれていない結晶よりも不安定でエントロピーが高いため、不純物粒子は自由度が高い液体状態の方へ移動すると考えられる。

E. 相分離・排除の評価

PS-800 / PS-500 混合系において、PS-500 の仕込みの粒子数と、顕微鏡画像中の PS-500 粒子数とを比較した結果を図 13 に示す。顕微鏡画像をもとに粒子数を数える際は、結晶試料に対し、様々な場所で撮影した 5 枚の画像から、PS-500 の粒子数の平均値を算出した。PS-500 の粒子数分率を変化させて作製したすべての試料において、仕込みの粒子数よりも顕微鏡画像をもとにカウントした粒子数の割合が小さくなった。従って、PS-800 / PS-500 混合系では相分離が起きたと考えられる。これにより、D 項で観察した粒子排除は、相分離の一過程であることが明らかになった。

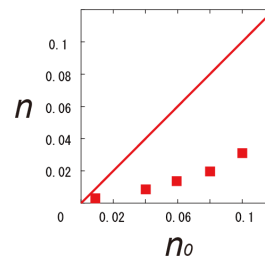


図 13 PS-500 粒子の仕込み量と PS-800 を成分とする結晶への取り込まれる量との比較

III. 成果まとめ

・倒立顕微鏡試料を用いた荷電コロイドの一粒子観察により、結晶構造、液体構造、結晶成長端の観察を行った。

・得られた顕微鏡像から、粒子の動径分布関数による最近接粒子間距離の決定の後、結晶化度を視覚化することに成功した。

・動画解析ソフトを用いることにより、結晶構造における粒子の格子振動の解析が可能となった。

・結晶格子内への不純物粒子の取り込みや排除の過程についても一粒子観察することに成功した。

コロイド結晶は相転移全般のモデル系として注目を集めてきたが、今回の研究で利用した観察手法は非常に有効であることを確認することができた。

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 1 件)

- ①R. Nagano, A. Toyotama, and J. Yamanaka
pH- and Temperature-induced Crystallization
of Aqueous Dispersions of Positively Charged
Poly(styrene-co-2-vinylpyridine) Particles.
Chem. Lett. **40**, 1366-1367(2011). 査読有り

[学会発表] (計 2 件)

- ①永野亮太、豊玉彰子、山中淳平
コロイド分散系の温度誘起固-液相転移
第 63 回コロイドおよび界面化学討論会
2011 年 9 月 9 日、京都大学
- ②小森和紀、吉澤幸樹、豊玉彰子、奥菌透
山中淳平
荷電コロイド 2 成分混合系における粒子の協同
運動
第 63 回コロイドおよび界面化学討論会
2011 年 9 月 9 日、京都大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊玉 彰子 (TOYOTAMA AKIKO)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・助教
研究者番号：50453072