

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：23903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750132

研究課題名(和文) 荷電コロイド結晶を用いた不純物粒子拡散素過程の視覚化

研究課題名(英文) Visualization of the impurity diffusion by using charged colloidal crystals as models

研究代表者

豊玉 彰子 (Toyotama, Akiko)

名古屋市立大学・薬学研究科(研究院)・講師

研究者番号：50453072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：結晶内における不純物拡散の解明には、不純物を作る格子欠陥近傍の1原子/分子のミクロな拡散過程の理解が必要であるが、その直接観察は困難であり、これまで結晶のマクロ特性から拡散機構が推定されてきた。一方、荷電したコロイド微粒子が形成する「コロイド結晶」は、一粒子のその場・実時間観察が可能なモデル系である。本研究では、不純物粒子添加によりコロイド結晶に格子欠陥を作り、その近傍の粒子の拡散過程を光学顕微鏡観察した。これにより、不純物粒子の拡散素過程の一例である空孔機構等の一粒子観察に成功した。粒子の軌跡解析により格子内における不純物の拡散の場合と移動距離が一致した。

研究成果の概要(英文)：In-situ observation of impurities diffusion in atomic/molecular crystal lattices is quite difficult. Therefore colloidal crystals have attracted considerable attention as models to study such diffusion behavior. Colloidal crystals have various advantages to study the crystallization as models. That is, (1) the individual particles can be easily observed by optical microscopy, (2) there are various experimental parameters which control the interparticle interaction, and (3) the characteristic time is long enough to observe non-equilibrium and dynamic processes. Here, we report the direct observation of the impurity particles of the colloidal crystals by optical microscopy. We could determine the trajectory of the particles, which shows hopping behavior between two lattice points. It is the elementary step of the diffusion.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：コロイド結晶 不純物 拡散 コロイド

1. 研究開始当初の背景

結晶材料の力学的・電氣的・光学的特性は不純物を作る格子欠陥により、著しい影響を受ける。例えば、半導体材料では空孔や不純物による欠陥導入により電気伝導特性が制御される。また、格子欠陥の存在が塑性変形や酸化等などの結晶特性を支配することが、近年定量的に明らかにされている。特性発現の理解には格子欠陥近傍の1原子・1分子の拡散過程が本質的に重要であるが、直接観察は困難なため、これまで電子顕微鏡やX線散乱法による構造解析や陽電子消滅法による欠陥検出などから、直接交換、リング機構、空孔機構などの様式が推定されてきた。

一方、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、「結晶」構造を形成する。コロイド系には、構成単位である一粒子をその場・実時間観察できること、粒子間相互作用の種類が多様でその大きさが広範囲にわたって調節できるなどの特徴があり、原子・分子系結晶のモデル系として注目を集めてきた。これまでに、2成分系のコロイドの合金構造などについての研究は報告されているものの、不純物粒子を添加した系に関しては、ごく近年まで報告がなかった。

2. 研究の目的

本研究ではコロイド系の利点を活用して、コロイド系における不純物の挙動を光学顕微鏡法を用いたその場・実時間観察により明らかにする。図1に、様々な格子欠陥を模式的に示す。これまでに、図2に示すような拡散の過程が推察されている。具体的には、これまで本申請者が用いてきた荷電コロイド系(図3)(主として、ポリスチレン粒子の水分散系)を対象に、下記の(1),(2)項を順次検討することとした。

(1)マクロな不純物排除挙動の検討: 一粒子観察できる系を対象に、不純物分布の時間変化を顕微鏡法と分光測定により、結晶内において不純物がマクロに排除される条件と拡散定数 D を求める。

(2)一粒子観察によるミクロな不純物粒子拡散の素過程の解明: 不純物の排除が観察される条件において、光学顕微鏡により不純物粒子および結晶を構成している一粒子の運動をその場・実時間観察する。粒子の拡散機構(図2)が生じている

かを検証する。また、その頻度も併せて検討し、粒子の D 値を求める。

(1)と(2)のそれぞれで決定した D

値を比較すること、(2)の挙動が実際に排除の素過程となっているかを検証する。

3. 研究の方法

研究目的項で述べた2課題、すなわち(1)マクロな不純物排除挙動の検討および(2)一粒子観察によるミクロな不純物粒子拡散の素過程の解明を順次検討する。(1)項では、一粒子観察が可能なサイズのコロイド粒子を用いて、光学顕微鏡法および分光測定により不純物粒子分布の時間変化を観察することで、不純物粒子がコロイド試料内で排除される実験条件を決定し、動画から不純物粒子のマクロな拡散定数を決定する。(2)では、添加した不純物粒子およびその近傍にある結晶構成粒子の拡散の素過程を一粒子観察し、その頻度から不純物粒子のミクロな拡散定数を求めた後、(1)項で求めたマクロな拡散定数と比較検討し、対応付ける。

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)およびデジタルカメラ(Nikon社製 DS-Ri1)を用いて観察した。

4. 研究成果

(a) 試料精製・キャラクタリゼーション: コロイド結晶格子を形成する粒子として、粒径500nm前後のポリスチレン粒子を、また不純物粒子として粒径300~600nmのポリ

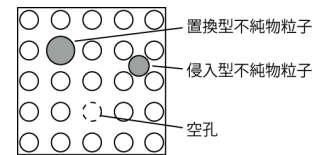


図1 様々な格子欠陥の模式図

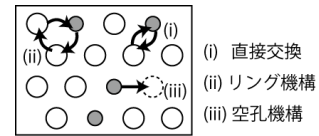


図2 結晶格子内における不純物の拡散素過程の推定

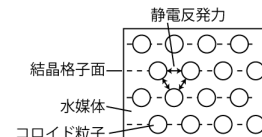


図3 コロイド結晶の模式図

スチレン粒子(研究室で合成したもの、もしくはThermo社)を用いた。粒子は透析・イオン交換法により精製し、電気伝導度法、ゼータ電位法により粒子表面電荷数を決定した。また、動的光散乱法により粒径を測定した。

(b) 結晶化検討: コロイド結晶化の駆動力である静電反発力は、粒子濃度、系のイオン濃度によって調節できる。結晶化相図を粒子濃度、塩濃度の関数として決定した。粒径が大きくなると結晶構造が観察できる塩濃度が限定されるため、実験が困難であった。

(c) 不純物添加系の観察系の作成: 倒立型顕微鏡にハイスピードカメラを接続した観察系を作成した。粒子径が大きい場合、粒子の動きも遅くなる為、より観察のしやすい蛍光粒子を用いた通常の顕微鏡用デジタルカメラによる観察が可能であった。

(d) 結晶格子内の不純物粒子の観察

蛍光粒子を不純物として添加したシリカコロイド2成分系において、不純物の動きを結晶格子中にあるときとランダム構造にある時の両方で検討した。蛍光顕微鏡 (ECLIPSE, Ti-S, Nikon社製) にハイスピードカメラ(フォトン)を接続して粒子運動の動画を取得し、その軌跡を二次元動画解析ソフトMove-tr / 2D 7.0 (ライブラリー社製)を用いて解析した。

ランダム構造において、蛍光粒子はランダムな運動を示した。共晶を形成した結晶格子内では、結晶の格子振動が観察された(図4)。

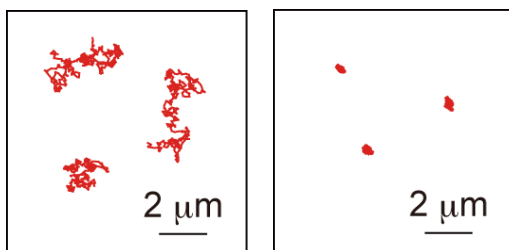


図 4 ランダム構造(左図)および結晶格子内(右図)における蛍光粒子の軌跡。

荷電コロイド結晶化の駆動力となる粒子間相互作用は、シリカコロイドに対して添加する弱塩基のピリジンの濃度[Py]によって大きくなる。これは、シリカ粒子表面の電荷(シラノール基)の解離度を上げる。これを利用すると [Py]によってコロイドの結晶化が制御できる。[Py]を系統的に変化させた

時の蛍光粒子の拡散定数を求めた(図5)。コロイドがランダムから結晶構造へ相転移するのにもなって、拡散定数が大きく変化した。蛍光粒子が格子内に捕われて、共晶を形成していることを示す。ランダムな場合でも相互作用のない完全に自由なブラウン運動の拡散定数 D_0 より小さいD値を示した。周囲の粒子の影響によるものと思われる。

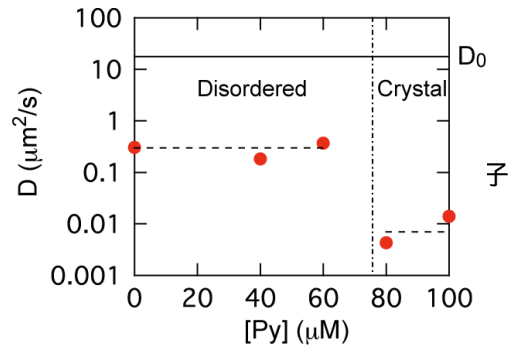


図 5 コロイド 2 成分系における不純物粒子の拡散定数

(e) 不純物拡散の素過程の観察

エマルジョンフリー乳化重合で合成したポリスチレン粒子(PSt.t(粒径 580 nm))/水分散系に対して、不純物として蛍光粒子 Green Fluorescent PM (粒径 280nm) を添加した(PSt.t (3.03%), 蛍光粒子(0.125%))。蛍光顕微鏡にハイスピードカメラを接続して粒子運動の動画を取得した。対物レンズは油浸対物レンズ(100×)(Nikon社製



図 6 コロイド結晶内における不純物粒子のホッピング拡散.($t=0$ と $t=3.5$ sの画像の重ね合せ)

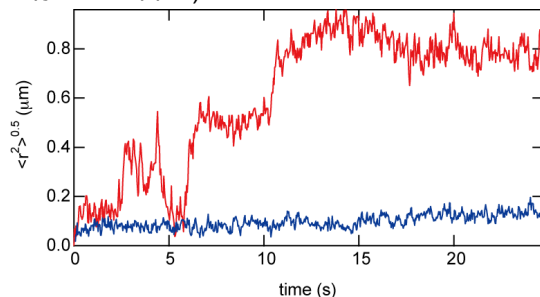


図 7 コロイド結晶内における不純物粒子の平均二乗変位の平方根

Plan Flour) を用いた。得られた動画を、二次元動画解析ソフトを用いて解析した。本2成分系は混晶を形成した。図6に蛍光顕微鏡像を示す(蛍光粒子のみが観察される)。 $t=0\text{ s}$ および $t=3.5\text{ s}$ における顕微鏡像を重ね合わせたところ、中央の印で囲った粒子のみが、矢印で示すように、格子点をホッピングする様子が明らかになった。すなわち結晶中の不純物粒子の拡散の一粒単位での観察に成功した。

また、各粒子の平均二乗変位を図7に示す。格子振動ではほぼ一定値を示すが、拡散粒子では拡散に伴う増加が確認できた。しかし、ホッピング自体の頻度が少ないため、観察が困難であったので、不純物の濃度を変えて観察を行った。

(f) 不純物濃度とホッピング頻度

エマルジョンフリー乳化重合法で合成したポリスチレン粒子(PS(粒径480 nm))/水分散系に対して、不純物として蛍光粒子 Green Fluorescent PM (粒径333nm) を添加した。PS粒子の体積分率を0.025に固定し、蛍光粒子の数(濃度)をPSに対して、1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0%に変化させた。蛍光粒子を3.0%添加したPSコロイド系は、結晶構造を形成しなかったが、それ以下の濃度では混晶を形成した(図8)。不純物濃度による結晶構造の乱れは、ほとんど観察されなかった。

素過程の観察時と同様に、蛍光顕微鏡を用いて不純物粒子(緑色の明るい粒子)の運

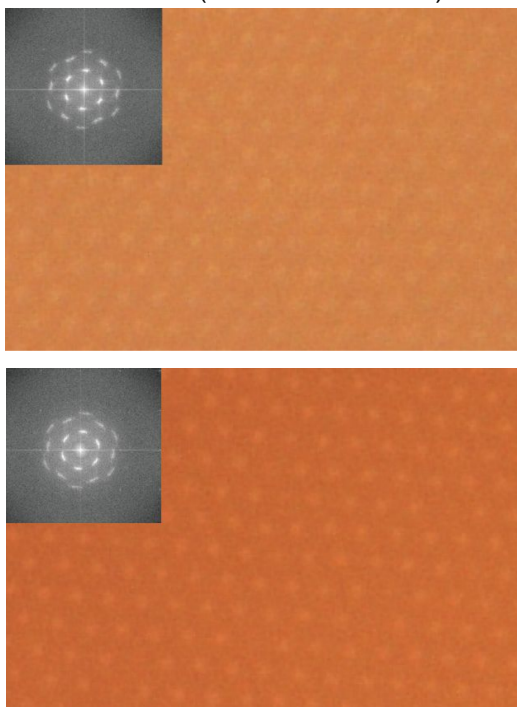


図8 不純物を添加したコロイド結晶。insetは結晶構造のフーリエ変換図(上図)1%(下図)2.5%

動を観察した(図9)。観察している結晶中にいない蛍光粒子は、全面の粒子が影とな

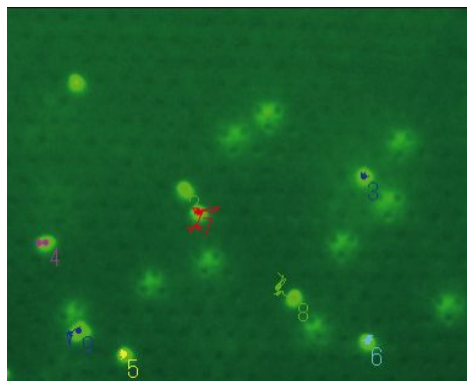


図9 不純物粒子の軌跡。不純物濃度は、2.0%。

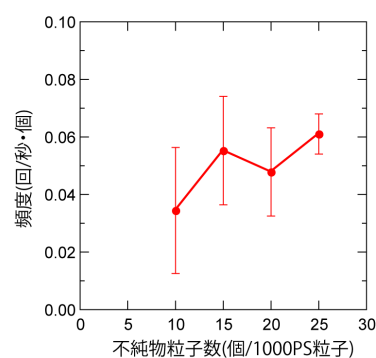


図10 不純物粒子のホッピング頻度の濃度依存

って観察されるため、容易に区別することができる。ホッピング頻度(不純物1個の単位時間当たりのホッピング回数)を求めた(図10)。

不純物濃度(個数)が増加しても、ホッピング頻度にはあまり影響がなかった。これは結晶構造によるものと思われる。今回の実験条件では、母結晶となるPS粒子と不純物粒子は、共晶を形成し、長時間おいてもマクロ相分離が生じることは無かった。よって、ホッピングの方向はランダムだった。ホッピングに伴う平均二乗変位の変化は、粒子間の距離に相当するものであり、空孔機構などの素過程も観察できた。

(g) 成果のまとめ

- ・倒立顕微鏡を用いて、不純物として添加した蛍光粒子の一粒観察を行った。
- ・得られた顕微鏡像から、粒子の軌跡解析によって、拡散定数が決定できた。
- ・不純物粒子の拡散の一つであるホッピングをコロイド系で観察することに成功した。
- ・マクロ相分離が起きない2成分系コロイド中の不純物のランダムなホッピングを観察できた。

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 4件)

- (1) Y. Sugao, K. Yoshizawa, A. Toyotama, T. Okuzono, and J. Yamanaka
Striation Pattern of Impurity Particle in Charged Colloidal Crystals Formed by Stepwise Thermally Induced Crystallization.
Chem. Lett. **41**, 1163-1165(2012).
- (2) J. Nozawa, S. Uda, Y. Naradate, H. Koizumi, K. Fujiwara, A. Toyotama, J. Yamanaka
Impurity Partitioning During Colloidal Crystallization.
J. Phys. Chem. B, **117**, 5289-5295(2013).
- (3) M. Shinohara, A. Toyotama, M. Suzuki, Y. Sugao, T. Okuzono, F. Uchida, and J. Yamanaka
Recrystallization and Zone Melting of Charged Colloids by Thermally Induced Crystallization
Langmuir, **29**, 9668-9676(2013).
- (4) K. Yoshizawa, A. Toyotama, T. Okuzono and J. Yamanaka
Exclusion of impurity particles in charged colloidal crystals
Soft Matter, **10**, 3357-3361(2014).

[学会発表](計 4件)

- A. Toyotama, T. Okuzono, and J. Yamanaka
“In situ microscopic observation of gel-immobilization process of the charged colloidal crystals”
International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference
2012年05月15日仙台
- A. Murakado, M. Ito, K. komori, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka
“Preparation of polystyrene particles modified with quantum dots”
International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference
2012年05月15日仙台
- A. Toyotama, K. Komori, A. Murakado, T. Okuzono, and J. Yamanaka
“In situ microscopic observation of charged colloidal crystals”
57thDAE Solid State Physics
2012年12月03日～2012年12月03日 インド
山中 淳平, 豊玉 彰子, 奥園 透
“塩基拡散場におけるコロイド粒子の泳動”
第64回コロイドおよび界面化学討論会
9月20日 名古屋工業大学

[図書](計 1件)

- (1) J. Yamanaka, T. Okuzono, and A. Toyotama,
“Colloidal Crystals”, in *Pattern Formation*, S. Kinoshita Ed., Elsevier, (2013).

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

該当無し

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・講師

研究者番号: 50453072