

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17734

研究課題名(和文)回転可視コロイドの実現と応用

研究課題名(英文)Synthesis and application of spherical colloids with visible rotational motion

研究代表者

柳島 大輝(Yanagishima, Taiki)

東京大学・生産技術研究所・特任研究員

研究者番号：00716699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：コロイド分散系とは粒径数十ナノメートルから数ミクロの微粒子を液体に分散させたものである。一つ一つの粒子を光学顕微鏡で視認、動的構造変化等を直接観察することができる。しかし粒子が球体の場合は流体の流れに最も敏感な回転運動が見えない。本研究は蛍光色素プロファイルのみ非対称な球状コロイド粒子の合成と応用を目的とした。計画で提案したプラスチック素材では実現できなかったが、シラン化合物の一種を用いて表面下に局在する小さな別色・同素材の核を持つ粒子の合成に成功した。高体積分率の分散液中でも共焦点顕微鏡を用いてコロイドの回転熱運動が視認可能となり、ミクロスケールの剪断流計測への応用等も期待される。

研究成果の概要(英文)：Colloidal systems consist of microscopic particles tens of nanometers to microns in size, suspended in a liquid medium. Optical microscopy can be used to locate single particles and directly observe structural change. However, when the particles are spherical, it is not possible to observe the rotational motion of single particles, despite rotation being a sensitive degree of freedom to fluid flow in dense suspensions. The aim of this project was to synthesise spherical particles with an anisotropic fluorescence. The original plan was to use a plastic material, but this did not prove successful. Instead, a silane coupling agent was used to create a particle with a small core of the same material but different color embedded just below the particle surface. We thus realised colloidal particles whose rotational Brownian motion was easily visible using confocal microscopy, even in dense systems. These particles also hold promise as a probe for shear flow at the micron scale.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：コロイド 流体 ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

(1) 粒径数十ナノメートルから数ミクロの微粒子を液体に分散させたものを「コロイド分散系」と呼ぶ。各粒子は熱エネルギーによって自発的なブラウン運動を行い、粒子間には排除体積等の効果により相互作用が働く。振舞いは極めて原子・粒子に近い。同時に大きさは原子に比べ4桁ほど大きく、動的挙動は6桁以上遅いため光学顕微鏡で観察が可能である。ゆえに原子・粒子系の「モデル系」として結晶化、融解、摩擦、ゲル化、ガラス化等様々な物理現象において単粒子分解能で動的構造変化の検証に応用されてきた。

(2) コロイド分散系の観察でよく用いられるのが共焦点顕微鏡である。液体の屈折率と密度をコロイド粒子に合わせ、粒子に特殊な蛍光色素を付与することで高体積分率の系においても粒子一つずつの位置を把握することが可能である。位置測定の精度を上げるためよく利用されるのが「コアシェル」構造、核(コア)と膜(膜)で作られる同心構造の微粒子である。核のみに蛍光色素を付与することによって最近接粒子間の発光プロフィールの重なりを最小化することができる。

(3) しかし同系でコロイドの回転運動を追うことは困難である。先行研究ではコロイドの半面に金属薄膜を付与したり、複屈折が見られる材質の粒子の応用が提案されたが、どちらも高体積分率領域では試料内部を観察することができない。高体積分率領域ではコロイド粒子の運動が互いの排除体積により大きく阻害されているが回転運動は同じように阻害されていない。特に流体の効果を見るためには単粒子レベルでの回転運動の観察は不可欠である。

(4) 特に注目されるのはコロイド結晶の核形成と成長メカニズムである。剛体球系の過冷却液体からの核形成率においては数値計算と実験との間に10桁以上の相違が存在する。高体積分率領域でコロイドの並進位置と回転自由度双方を把握することで結晶の成長と動的挙動に関して新しい知見が得られることが期待される。

2. 研究の目的

(1) 本研究の主な目的はコロイド分散系において単粒子レベルで回転運動の観察が可能な系、「回転可視コロイド」の合成と応用である。当研究室では単分散のポリメチルメタクリレート (PMMA) コロイド粒子の合成に成功しており、コアシェル粒子の合成も手掛けていた。これらのノウハウを生かして蛍光色素分布のみ非対称な球体粒子を得るため核が中心からずれたコアシェルの合成に焦点を定め研究を進めた。

(2) 再現性が高い合成法を確立した後共焦点顕微鏡観察により高体積分率領域においてコロイドの回転運動の測定を行う。

(3) 更にはコロイド結晶における回転運動の相関、コロイド結晶の形成過程において流体力学的相互作用の存在の重要性等も研究対象とした。

3. 研究の方法

(1) PMMA 粒子の合成法は既に当研究室で開発されていた。中心からずれた位置に他蛍光色素を付与したコアを持つコロイドを作るために、まずは再現性の高いコアシェル粒子の合成法の開発に従事した。当研究室で使われている安定剤(ポリジメチルシロキサン(PDMS)化合物)を用いたコアシェル合成は未だ報告されていない。

(2) 次にコアとシェルの安定剤含有率を変えることによって非対称性を付与した。核と膜材質の濡れ性が違うため核が粒子外の溶媒との接点を自発的に保とうとするため粒子表面に移動することが期待される。

(3) 完成したコロイドを用いて高体積分率のコロイド分散液を作成し共焦点顕微鏡観察を行う。核と粒子全体それぞれの並進位置を求めることで単粒子の「向き」を測定して、その動的変化を観測することによって近接粒子間の時間相関等を計測する。

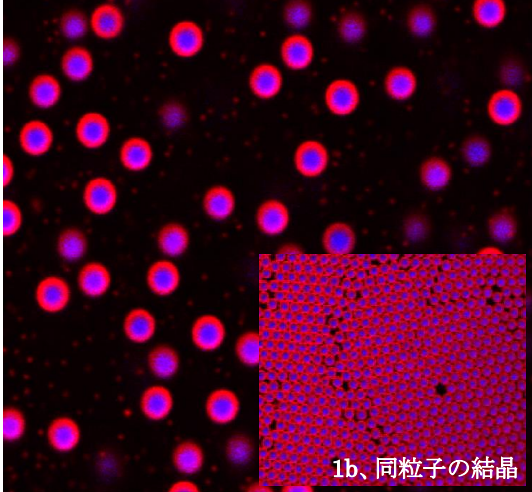
(4) 同時に超冷却された剛体球液体の数値計算を行う。ブラウン動力学法に基づく剛体球系のシミュレーションを行うことによって流体がない場合と実験系を比較する。

4. 研究成果

(1) まずはコアシェル粒子合成法の確立と改善を目指した。様々な蛍光色素、架橋剤の添加法と安定剤の含有量を試した結果再現性の高いコアシェル合成プロトコルを完成させた。図 1a は核にクマリン化合物、膜にはロダミン B 化合物を添加した粒子を共焦点顕微鏡で観察したものである。同心球体構造が形成され、粒径が揃っていることが確認できる。更に体積分率を上げると並進位置の秩序が上がり結晶化する(図 1b)。結晶化は粒径分散が 6%以下でないと起こらないため極めて単分散な系であることが確認できる。

(2) 次に核と膜に違う量の安定剤を付与して合成を行った。膜の安定剤含有率を下げることで核が外の液体との接点を保つため自発的に表面に移動することが期待された。

1a、粒径約 2.5 ミクロの PMMA コアシェル粒子



しかしコロイド形成の安定領域内（含有率 1～10%）では範囲内最大の勾配を用いても核は表面に局在せず、常に中心に核を持つ粒子が形成された。PMMA 合成では研究目的であった「回転可視コロイド」は作成できなかったが、実験数を経てコアシェル粒子の合成法が改善された。上記のとおり PDMS 化合物を安定剤としたコアシェル粒子は未だ報告されていないため、合成法の汎用性の高い改善点を含め発表する予定である。

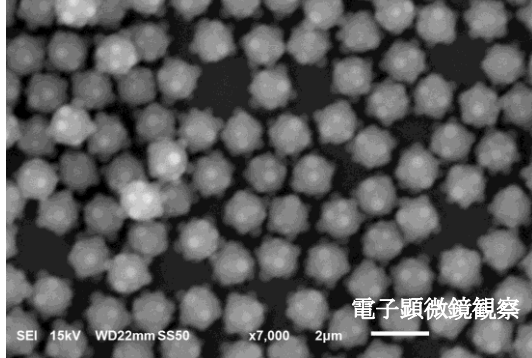
(3) 核が表面に局在しない主な要因の一つは PMMA が合成中も固体のようにふるまうことにある。核が表面に局在した状態の方が熱力学的には低エネルギー状態であるが、膜の成長が始まった後に核が移動しない。よって PMMA ではなく違う素材、より液滴・液体のように振舞う素材が必要となった。

そこで一種のシラン化合物、TPM (3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート) の応用に着手した。TPM は既に単分散なコロイド粒子の合成に応用されており、合成が簡易に加え再現性が極めて高いことで知られている。最近コアシェル合成法も確立された。研究員は合成法が開発されたオックスフォード大学物理化学部の Roel Dullens 教授の研究室で合成法を学んだ。

TPM でコアシェル粒子を作るためには「ラズベリー粒子」と呼ばれる状態を経て初めて実現される。TPM 表面に界面活性剤 (Pluronic F108) を付与することによって新しく添加された TPM 剤が表面で多数小さな液滴を形成する (図 2)。これは界面活性剤が表面エネルギーを変化させているため、TPM-TPM でも接触角が有限であることを示す。逆に、もし界面活性剤を使わず大量の TPM 剤を核に添加すると接触角がゼロになり核が表面に自発的に局在する構造が形成されることが予想される。

そこで粒径約 1 ミクロの TPM 粒子を合成した

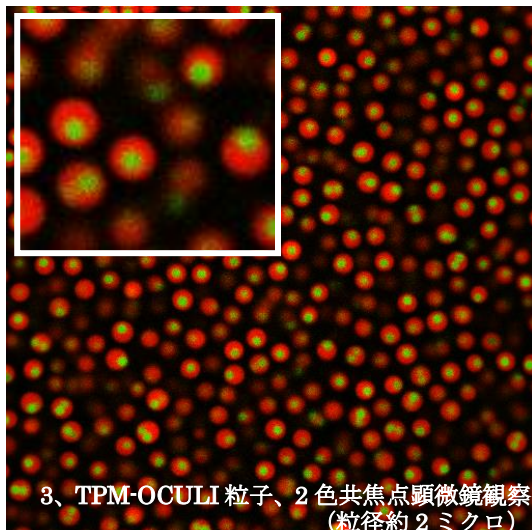
2、TPM +F108 に TPM を添加、表面に液滴。



後 F108 を使わずに TPM 剤を添加した。共焦点顕微鏡観察を行った結果イメージ通りの粒子が形成されることが確認された (図 3)。核は小さいため低分量でも明るく光る蛍光色素 BDP-FL を利用して、厚い膜となる層には Cyanine-3 化合物を利用した。お互い励起スペクトラルの重なりが少ないため別々に励起することが可能である。更に核のみを励起することによって通常の蛍光顕微鏡観察と明視野光源を組み合わせても粒子の「向き」が視認できることがわかった。

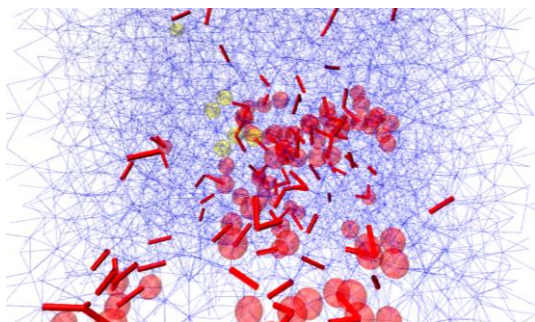
核が中心からずれていて励起されたときのみ非対称な蛍光プロファイルが視認できるため OCULI (“Off-Centre Core Under Laser Illumination”) 粒子と名付けた。OCULI はラテン語で「目玉」を意味する。

このようなコロイド粒子の合成法が急務であることは明白である。類似した合成法ではシリカの核に TPM 膜を形成する方法が昨年度発表された (B Liu, A Boker, Soft Matter 2016)。しかし膜と核の材質が違うため重力、光ピンセット等外場がかかると非対称な応答を示すことが予想される。OCULI は合成が極めて簡易であるのに加え膜と核が微量の蛍光色素を除き全く同じ材質であるため回転自由度と並進自由度が完全に独立している。剛体球系の検証においては明らかな優位性が認められる。



(4) OCULI 粒子の応用範囲は広い。回転運動の相関と結晶安定性の関連性を探る実験は現在進行中である。光ピンセットで並べたり、円上に配置することで細菌の鞭毛、絨毛間の流体力学的相互作用検証のモデルとなる。更に局所的な流れ勾配によって回転するため「世界最小の剪断流測定器」としてとらえることも可能である。局所的な流れ場を発生する回転体の評価への応用も期待される。

(5) 剛体球系の数値計算においては深く過冷却されたガラスからの結晶化を検証した。体積分率が極めて高い系では準安定状態を経て急に多数の粒子の移動が確認され、それと同時に結晶化が誘起されることが報告されている。多数の粒子が急に移動するため「アバランチ(雪崩)結晶化」と呼ばれる。「雪崩」に参加する粒子は実際に結晶化しないことは報告されていたが、起因となる構造的特徴は不明であった。



4. 既存のカネネットワーク(青線)と新しい粒子間の繋がり(赤線)。「雪崩」粒子(赤)と「雪崩誘起」粒子(黄)と空間相関が見られる。

そこでブラウン動力学法を用いて高体積分率の剛体球系ガラスを検証した。粒径分散を制御することにより結晶化するものとしなものを両方比較することができた。結果アバランチは局所的に体積分率が低い場所から発生することが分かった。更に、系の機械的安定性を支える「カネネットワーク」がこれにより一時的に崩されることで大きな「雪崩」のような協働的運動が起こることが判明した[1]。故に「雪崩」に参加する粒子と粒子間の斥力によって生まれる構造の「骨格」の変化と空間相関が見られる(図4)。これはアモルファス状態の維持(薬剤、低温保存等)を背景に結晶化の理解のために極めて重要な知見であると考えられる。

主な研究成果は以下のとおりである。

- (1) PDMS 安定剤を利用した PMMA コアシェル粒子の合成法を確立。
- (2) 核が中心からずれている TPM コロイド粒子、「OCULI 粒子」の合成に成功。共焦点顕微鏡観察においてコロイドの回転運動が視認可能となった。
- (3) 剛体球系のシミュレーションでは超高体積分率領域で起こる断続的な結晶化、「アバランチ結晶化」の構造起因を解明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

[1] 柳島大輝、John Russo、田中肇、Common mechanism of thermodynamic and mechanical origin for ageing and crystallization of glasses、Nature Communications、査読有、掲載決定、2017 年

〔学会発表〕(計 2 件)

柳島大輝、Yanyan Liu、Roel Dullens、田中肇、「OCULI」particles for observing single-particle rotation in confocal microscopy studies of colloidal systems、Rideal Symposium、平 29 年 4 月 4 日、ケンブリッジ(英国)

柳島大輝、Yanyan Liu、Roel Dullens、田中肇、「OCULI」particles for observing single-particle rotation in confocal microscopy studies of colloidal systems、Oxford Centre for Soft and Biological Matter Away Day、平 29 年 3 月 30 日、オックスフォード(英国)

〔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〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳島大輝(YANAGISHIMA, Taiki)
東京大学・生産技術研究所・学振特別研究員
研究者番号: 00716699

(2) 研究分担者

(3) 研究連携者

(4) 研究協力者

RUSSO, John
ブリストル大学・数学部・Lecturer
研究者番号: 該当なし

LIU, Yanyan
オックスフォード大学・物理化学部・博士課程
研究者番号: 該当なし

田中肇(TANAKA, Hajime)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 60159019

DULLENS, Roel
オックスフォード大学・物理化学部・教授
研究者番号: 該当なし