

高分子添加したコロイド結晶の成長メカニズム

Mechanism of colloidal crystal growth doped with polymers

○野澤純, 胡素夢, 郭素霞, 小泉晴比古, 藤原航三, 宇田聡

Tohoku Univ. IMR, °Jun Nozawa, Sumeng Hu, Suxia Guo, Haruhiko Koizumi, Kozo Fujiwara,
Satoshi Uda

E-mail: nozawa@imr.tohoku.ac.jp

コロイド結晶化（コロイド粒子の規則配列化）のプロセスは、ガラス転移や核形成など様々な物理現象を理解する為のモデルとして注目されている。これまでに、移流集積法や静電反発法など、様々な手法によるコロイド結晶化が試みられてきた。近年、高分子を添加した系においてはコロイド粒子間に見かけ上の引力が働き、コロイド粒子を用いた様々な複合組織を作成するための有力な手法と見なされ多くの研究がなされている。しかしながら、成長メカニズムに関する詳細な報告これまでに殆ど無い。本発表では、結晶表面における二次元核の形成と成長に注目し、結晶成長の観点から高分子を添加した系におけるコロイド結晶の成長メカニズムを議論する。

コロイド粒子として、粒径 500nm の緑色蛍光修飾された Polystyrene を用いた。高分子にはポリアクリル酸ナトリウム（重合度 20000~30000）を用い、純水 1 リットルに対し 100g の割合でポリアクリル酸ナトリウムを溶解させた。成長セルはシリコンシートをスペーサーとし（厚さ 1mm）カバーガラスで挟みこむことで溶液を封入した。

Fig.1 (a), (b)はそれぞれコロイド粒子の体積分率を 0.4%と 0.6%で成長させ、成長開始からおおよそ 24 時間後の結晶の顕微鏡像である。0.4%で成長した結晶は{111}面で囲まれたファセットした形態を持つが、0.6%では角の丸い形態を示す。一般の結晶成長と同様に、濃度の高い溶液では大きな結晶化の駆動力が得られるためにラフな界面形状で結晶が成長したことが推察される。

Fig. 2 は結晶表面の拡大図である。図中の $t = 0$ では 2 層が存在しており、コロイド粒子のテラスへの吸着、表面拡散、環境相への脱離過程を観察する事が出来る。ステップに形成されたキンクにまで到達した粒子は結晶に取り込まれる。二次元核の形成は 3 層目、4 層目と連続的に起こり、ステップが前進することで結晶が成長する。同様に 0.4%と 0.6%の体積分率におけるステップの前進速度を測定した所、それぞれおおよそ $7\mu\text{m/hr}$, $13\mu\text{m/hr}$ となり、高濃度の溶液の方が大きな速度を持っている事が分かった。Fig. 3 は二次元核の形成過程を示したものである。テラス上で粒子同士が結合し、ある大きさ（臨界核半径）以上になるとそのまま成長し(黄色破線)、小さいものは消失する(白点線)。これらの挙動は古典的核形成理論と定性的に一致している。溶液濃度の高い溶液の方が少ない粒子数で臨界核半径に達している事が観察された。

コロイド結晶の核形成からステップ成長までを溶液濃度を変えて観察を行った所、一般の結晶成長理論で示されるような挙動を示すことが明らかとなった。今後、臨界核半径、核形成頻度、ステップ前進速度などの定量的な議論を行うためには、結晶の駆動力となる結晶と溶液の化学ポテンシャル差($\Delta\mu$)を規定する事が必須であり、それによって界面張力などの結晶成長に重要なパラメータについて議論する事が可能となる。

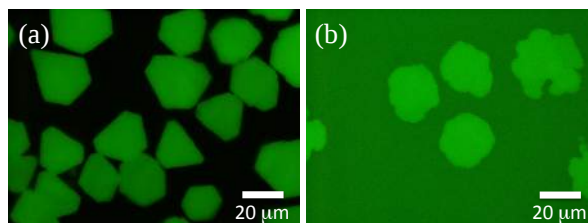


Fig. 1 コロイド粒子の体積分率 (a) 0.4 % (b) 0.6%で成長

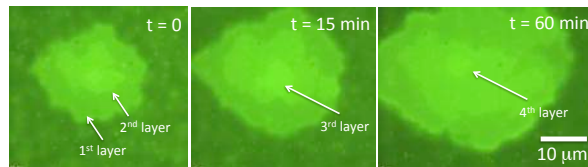


Fig. 2 二次元核形成による成長

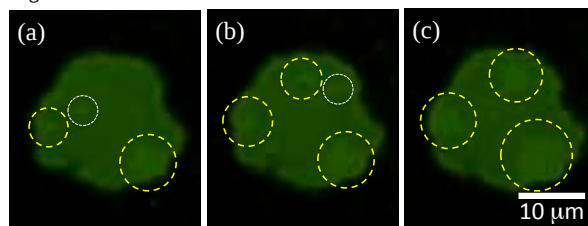


Fig. 3 臨界核半径以下で消失する二次元核(白点線)と以上で成長を続ける二次元核(黄破線).