荷電コロイド系結晶成長における不純物分配挙動

Impurity partitioning in charged colloidal crystallization

○野澤純，胡素梦，小泉晴比古，藤原航三，宇田聡

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

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

原子・分子結晶と同様に，不純物粒子がコロイド結晶成長において核形成頻度や結晶成長速度に大きな影響を与える事が近年明らかになり多くの関心を集めている．我々のこれまでの研究で，コロイド結晶の不純物分配挙動にバルク結晶成長で用いられる BPS モデルが適用出来る事を示した．本発表では，コロイド結晶の育成手法による分配挙動の違いについて述べる．

結晶粒子には 500 nm のポリスチレン(PS)，不純物には蛍光色素を含んだポリスチレン粒子の 700 nm を粒子数で 1 %添加した．結晶成長は粒子間に働く静電反発力の強い順に次の三種類の方法を用いた，溶液の脱塩を利用した方法（脱塩法），溶液の乾燥を利用した方法（乾燥法），高分子の浸透圧を利用した方法（浸透圧法），である．高分子はポリアクリル酸ナトリウムを用い 150 μmol/*l* 添加した．

図 1 は 3 種類の手法で成長させた結晶と，共存する融液の蛍光顕微鏡像である．図では不純物の蛍光粒子のみが示されている．白点線は固液界面を示しており，右側には粒子が規則配列した結晶が存在し，左は融液状態である．成長速度は全て~50 μm/hr である．(a)は溶液を脱塩させる事による結晶成長であり，溶液中のイオン濃度を減少させ，粒子の静電斥力の及ぶ距離であるデバイ長を長くすることで結晶化させる方法である．溶液中にイオン濃度勾配を生じさせ，それに伴った粒子の実効直径勾配の中，実効体積分率が 0.54 に達した所で結晶が形成する．この手法で作成すると融液と結晶の不純物濃度に殆ど差がなく実効分配係数 (k_{eff}) はほぼ 1 に近い値であった．(b)は乾燥法により成長させた結晶であり，乾燥に伴い粒子がメニスカス近傍に集められた結果，結晶化体積分率に達して結晶が成長する．この時の k_{eff} は 0.46 であった．Nozawa et al. (2013) [1]による同手法で成長させた結晶の~50 μm/hr での k_{eff} とほぼ同じ値を示した．(c)は溶液に高分子を添加した系で，粒子間とそれ以外の場所の高分子の濃度差によって，粒子間に働く静電反発力が見かけ上弱められ結晶化が起きる．粒子の実効直径は脱塩法や乾燥法に比べて小さくなっている．この系では不純物は殆ど結晶に入らず，k_{eff} はほぼ 0 に近い値となった．

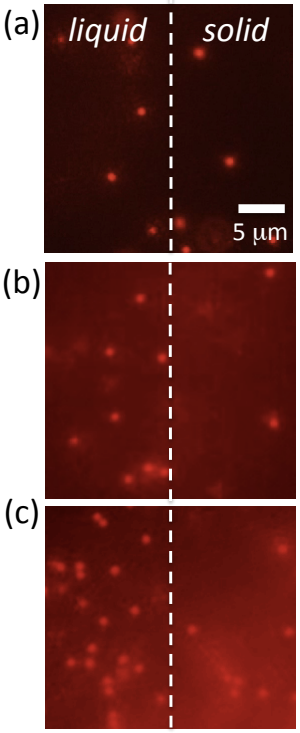

図 1 コロイド結晶成長中の蛍光顕微鏡像．融液（左）と結晶（右）が共存しており，結晶は右から左方向に成長している．(a)脱塩法 (b)乾燥法 (c)浸透圧法による成長．

Thurmond and Struthers (1953) [2]によるモデル(T&S モデル)で平衡分配係数 k_0 は，次式のように示される．

$$k_0 = \exp(\Delta G^{\mathrm{f}} - \Delta H^{\mathrm{S}}/\mathrm{RT}) \quad (1)$$

ここで，ΔG^{f} は結晶成長温度における不純物のみの融解自由エネルギー，ΔH^{S} は不純物が結晶に導入された際に生じる歪や結合エネルギー変化を示す．ここで，各成長方法で結晶と不純物の粒子の組み合わせは同じなのでΔG^{f} は共通として，ΔH^{S} を比較する．各育成手法の静電反発力の及ぶ距離は大きい順に，脱塩法，乾燥法，浸透圧法となる事が原理的に考えられ，実際に溶液中の結晶の格子定数より確かめられた．従って，実効直径の結晶と不純物の相対的な比は，脱塩法が一番小さくなり，浸透圧法が一番大きくなる．従って，脱塩法が小さなΔH^{S} を持ち，(1) 式より大きな値の分配係数を持つことが導かれる．

[1] Nozawa et al., J. Phys. Chem. B, 117, 5289 (2013)
[2] Thurmond, C. D.; Struthers, J. D. J. Phys. Chem. 1953, 57, 831−835.

© 2015年 応用物理学会