

## コロイド結晶表面における2次元核形成メカニズム

## Two-dimensional nucleation of colloidal crystals

○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

コロイド粒子の規則配列化(コロイド結晶化)のプロセスは、ガラス転移や核形成など相転移に関わる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、沈降法、移流集積法、静電反発法など様々な手法によりコロイド結晶成長が試みられ、その詳細な結晶化メカニズムが調べられている。ここで、高分子をコロイド分散溶液に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くため、複合組織を創製するための有力な手法と見なされ近年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はこれまでに殆ど無い。本発表では、結晶表面の二次元核の形成に注目し、結晶成長の観点から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%では不定形で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考えられる。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ッ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。

Fig. 3 は二次元核の形成過程を示したものである。(a)の黄色実線で囲まれた二次元島はそのまま成長を続けるのに対し、白色点線で囲まれたものはその後(b)に示すように消失する。(c)は横軸に溶液濃度を取り、縦軸に二次元島を構成する粒子数をプロットしたグラフである。丸のシンボルはその数で構成された二次元島がそのまま成長した事を示し、×はその後消失したことを示す。両者の境界の粒子数を臨界核の粒子数と考えると、溶液の濃度が高くなるほど、少ない粒子で臨界核半径を超えている事を示している。これらの挙動は古典的核形成理論に定性的に一致している。今後、定量的な議論を行うためには、界面張力や結晶化の駆動力となる化学ポテンシャル差( $\Delta\mu$ )を規定する事が必要である。

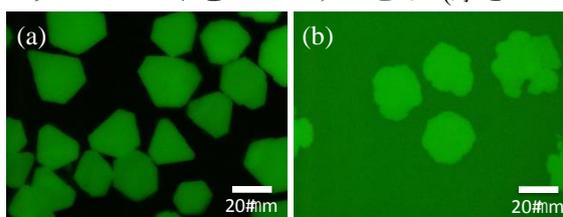


Fig. 1 コロイド粒子の体積分率 (a) 0.4% (b) 0.6%で成長

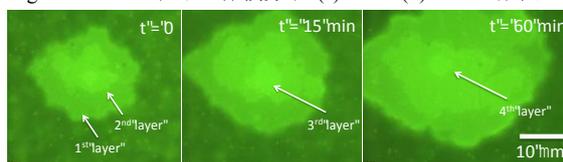


Fig. 2 二次元核の連続的な形成によって成長する結晶

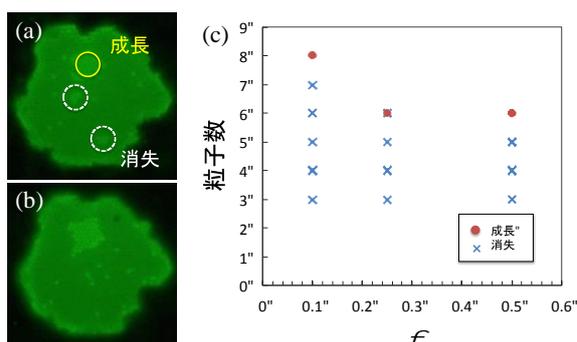


Fig. 3 (a),(b)臨界核半径以下で消失する二次元島(白実線)と以上で成長を続ける二次元島(黄実線) (c)溶液濃度に対する二次元島を構成するコロイド粒子数. 赤丸はそのまま成長, ×はその後消失.