

コロイド結晶における2次元核形成過程

Two-dimensional nucleation in the colloidal crystal

東北大金研, °野澤純, 郭素霞, 小泉晴比古, 岡田純平, 宇田聡

Tohoku Univ. IMR, °Jun Nozawa, Suxia Guo, Haruhiko Koizumi, Junpei Okada, 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のメカニズムやカイネティクスを明らかにするため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きた。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枯渇引力が働き、新規な複合的組織を作り出すための有力な手法と見なされ近年多く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コロイド結晶の成長メカニズムを明らかにする。

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)を用いた。成長セルはシリコンシートをスぺーサーとし(厚さ 1mm)カバーガラスで挟みこむことで溶液を封入した。

図1に示すようにコロイド結晶表面上には、連続的に2次元核が形成しながら結晶が成長する。臨界核サイズが存在し、そのサイズを上回ったクラスターはそのまま成長し、下回っているものは消失する。単位体積、単位時間あたりに核が形成する数を、その場観察から決定した。1粒子分解能のその場観察によって、核形成時の表面濃度と対応させる事ができ、また、不均質核形成や、臨界核サイズ以下のクラスター同士の合体を排した定常的な均質2次元核形成頻度を測定した。同時に、各濃度における臨界核サイズの測定も行った。

古典的核形成の式に則り、核形成頻度から得られたステップ自由エネルギーは、臨界核半径から見積もったものと良い一致を示した。臨界核サイズが存在する観察結果と合わせ、高分子添加のコロイド結晶の核形成挙動は古典的核形成理論の枠組みで記述できる事が明らかとなった。図2に高分子濃度を変化させた時の核形成頻度を示す。ここで、 ϕ は面積分率であり、コロイド粒子がテラスに占める面積を示す。 ϕ_{eq} は平衡面積分率であり、成長速度が0になる面積分率で実験的に決定した。高分子濃度が高いほどグラフの傾きは急になり、すなわち大きなステップ自由エネルギーを持つ。高分子濃度はおおよそ枯渇引力の大きさに比例するため、結合エネルギーの増加に伴うステップ自由エネルギーの増加が核形成頻度の違いとして観察されたと考えられる。

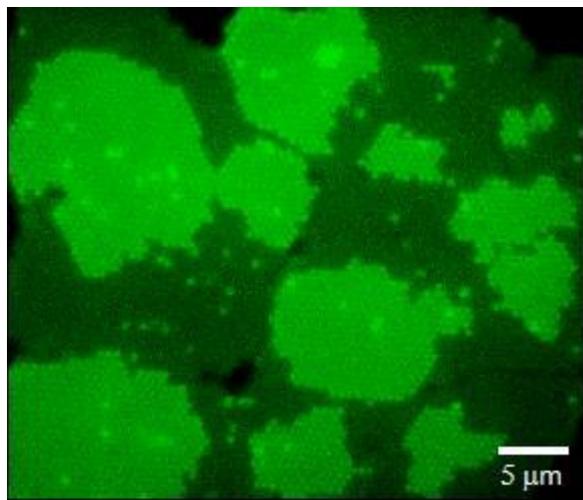


図1 コロイド結晶表面の2次元核形成

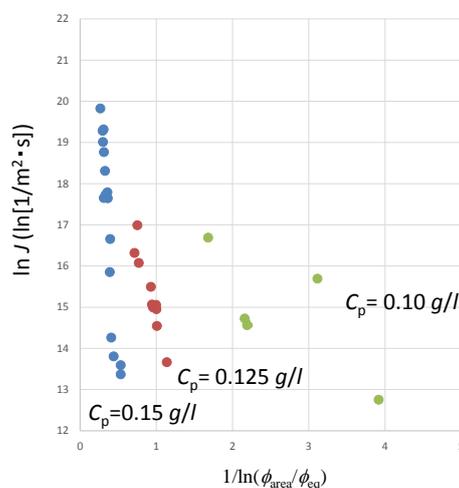


図2 高分子濃度の変化に対する核形成頻度