

ステップ形状とコロイド結晶成長メカニズム

Step morphology and growth mechanism of a colloidal crystal

東北大金研¹ °野澤純¹, 郭素霞¹, 庵原直樹¹, 新家寛正¹, 岡田純平¹, 宇田聡¹

Tohoku Univ. IMR, °Jun Nozawa¹, Suxia Guo¹, Naoki Ihara¹, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada¹, Satoshi Uda¹

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

コロイド粒子が規則配列したコロイド結晶は、フォトニック結晶といった光学デバイスをはじめバイオセンサー触媒など種々の革新的な新規機能性材料への応用が期待されている。用途に応じた構造の制御、高い結晶性、結晶の大型化などが、通常の原子や分子からなる結晶のデバイス応用と同様に要求されている。これまでコロイド系は、相転移を起こすこと、光学顕微鏡を用いて構成単位である1粒子分解能で観察できることから、原子系の相転移のモデルとしても用いられてきた。特に、核形成については非常に多くの研究がこれまでになされている。しかしながら、詳細な結晶成長プロセスは殆ど明らかになっていない。我々は、これまでに結晶成長中の不純物分配や (Nozawa et al., *J. Phys. Chem. B* 2013), 二次元島のステップの成長カイネティクス (Nozawa et al., *Cryst. Growth Des.* 2018) など、結晶成長の視点からコロイド結晶の成長メカニズムを明らかにしてきた。本発表では、原料の結晶への取り込みサイトであるステップに着目し、ステップ形状やキンク形成メカニズムと粒子間相互作用との関係を明らかにする。

実験には、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、粒子間には引力の相互作用が働く系を用いた。コロイド分散溶液に高分子を添加することで、粒子間に枯渴引力を発生させた。高分子にはポリアクリル酸ナトリウムを用い、3種類の濃度 (C_p : 0.100, 0.150 [g/l]) で実験を行った。ここで、高分子濃度 (C_p) が高いほど、強い引力が粒子間に生じる。

粒子間の相互作用が引力であるコロイド結晶成長では、環境相と固相の粒子の密度差が大きく鮮明な固液界面が出現する。これは反発系や剛体球系のコロイド結晶ではみられない特徴である。このような引力系のコロイド結晶では、2次元核形成による成長が支配的であり、核形成挙動は古典的核形成理論の枠組みに則ったものである (Nozawa et al., *Langmuir* 2017)。結晶表面は2次元核形成による2次元島、そのステップ、溶液から供給される表面吸着粒子によって構成されており、気相や溶液成長に類似した成長様式である (図1A)。

強い引力が作用する高 C_p においては図1Bに示すようなステップの折れ曲がり(キンク)密度の低い直線的なステップの成長が観察される。キンク形成のメカニズムは1次元(1D)核形成が支配的であり、点線で囲まれた粒子の横に次々に粒子が付着していき、2つのキンクが形成する。図1Cは引力作用が小さい低 C_p におけるステップの成長を示す。低 C_p ではキンクが至る所に存在し、それらはステップに粒子数個分の隆起部分(点線部)から供給されている事が明らかとなった。

キンクの形成プロセスはステップカイネティクスを決定する重要な要素であり、粒子間相互作用の大きさによってキンク形成のメカニズムが変化する事が初めて明らかになった。定量的な成長カイネティクスを得るためには、ステップでの取り込み過程や表面拡散粒子がキンクにまで到達する物質輸送を統計的な手法で解析する必要がある。1粒子の動きを追跡できる特長を活かし、今後画像処理などを駆使しコロイド結晶成長の全貌を明らかにしていく。

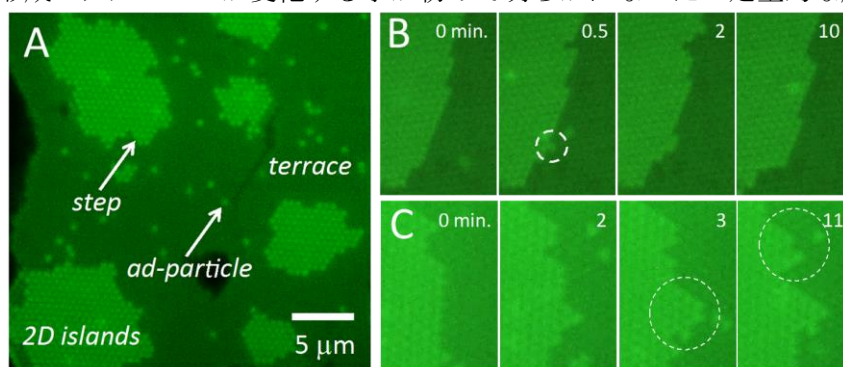


図1 (A) コロイド結晶成長中の表面構造. (B) 高高分子濃度で成長する直線的なステップ(低キンク密度), 1D核形成でキンクが形成 (C) 低高分子濃度で成長するステップ. ステップの隆起部(点線)からキンクが供給