

結晶成長討論会 実習

「コロイド結晶化のその場実時間観察」

名古屋市立大学 山中淳平、徳島大学 鈴木良尚、
 東北大学金属材料研究所 野澤純、物質・材料研究機構 澤田勉

1. はじめに

サブミクロンサイズのコロイド粒子は、適切な実験条件を選ぶと、液体中で体心立方格子や面心立方格子状に規則正しく配列する。このような規則構造はコロイド結晶 (colloidal crystal) と呼ばれ、1960年代にその生成が発見されて以来、長年にわたって研究の対象となってきた。

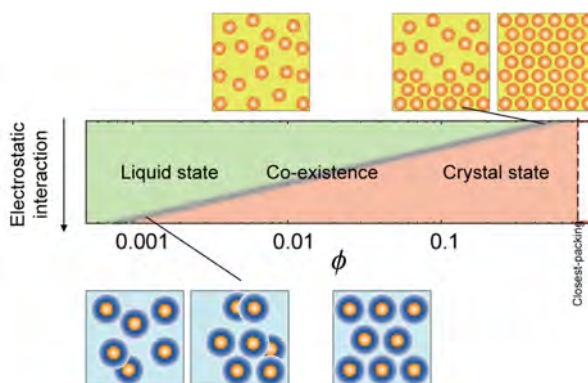


図1. コロイド系の結晶化の模式図
 (剛体球系 (上) と荷電系 (下))

図1に、コロイド系の結晶化の模式図を示す。限られた空間内に巨視的な球を多数詰め込むと、球は結晶様に規則配列するが、粒子間に剛体球反発のみが作用する系 (剛体球系) の結晶化はこの現象に似ている。結晶化の支配パラメータは分散液中の粒子体積分率 ϕ のみであり、結晶化は、 $\phi = 0.49$ 程度で生じる (Alder 転移と呼ばれる)。 $\phi > 0.49$ の高濃度条件では、粒子の配列がランダムであるより規則的なほうが粒子の可能な配置の数が多くなるため、無秩序状態より結晶状態のほうがエントロピーはむしろ大きくなる。したがって、最密充填条件でなくても結晶構造が形成される。 $\phi = 0.74$ において、粒子は互いに接触し、最密充填構造をとる。宝石のオパールでは、シリカ (SiO_2) を主成分とする微粒子が沈降して最密充填した結晶構造が形成されているため、コロイド微粒子密充填結晶は、一般にオパール結晶と呼ばれる。表面に電荷を持つコロイド粒子 (荷電コロイド粒子) の場合は、粒子間に長距離の静電反発力が働くため、剛体球系より遥かに希薄な粒子濃度 ($\phi \sim 0.001$) でも結晶が形成される。結晶化条件は、静電相互作用の大きさにより変化する。

原子・分子系と比較すると、コロイド系には (1) 構成単位である一粒子を、光学顕微鏡によりその場・実時間観察できること、(2) 粒子間相互作用の種類が多様で、またその大きさが広範囲にわたって調節できること、(3) 特性時間が長

いため、結晶成長をはじめとする非平衡過程や動的過程の観察が容易であること、などの特徴がある。このためコロイド系は、結晶化全般のモデル系として注目を集めている。また、コロイド結晶の Bragg 回折波長は、通常の実験条件下で可視光領域に選べるため、フォトニック結晶をはじめとする種々の材料応用を目指した研究も、近年非常に活発である。

本実習では、コロイド粒子が互いに接触して形成されるオパール結晶および、荷電コロイド粒子が形成する、非接触型のコロイド結晶を対象に、コロイド結晶化を体験し、また光学顕微鏡観察および可視分光光度計による反射スペクトル測定により、結晶化過程のその場・実時間観察を行う。

2. 試料

実習では、コロイド系の実験にしばしば用いられる、ポリスチレン粒子およびシリカ粒子（粒子直径 100 nm ~ 3.0 μm ）を使用する。前者は合成時に共重合された強酸性の硫酸基 ($-\text{SO}_4\text{H}$) やスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) などを、また後者は弱酸性のシラノール ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) 基を粒子表面に持っている。いずれも、水に分散してコロイド分散液としたものを実験に用いる。

3. 実験装置

3-1 光学顕微鏡

本実習では、光学顕微鏡として、倒立型の顕微鏡 (Olympus, IMT-2) を用いる。40X および 100X の対物レンズを利用することで、ミクロン~サブミクロンオーダーの粒子まで観察することが可能である。実際にコロイド粒子が規則構造を形成する様子をその場観察することで、結晶化プロセスを粒子レベルでそのまま観察することが可能となる。

3-2 反射型ファイバー分光計

原子分子系の結晶では、Bragg 波長が X 線の領域にあるため、結晶格子構造や格子定数などの決定に X 線回折法が用いられる。本実習で用いるコロイド結晶の Bragg 波長は、可視光線から赤外領域にあるため、可視~近赤外の反射スペクトル測定により結晶構造の情報が得られる。光ファイバープローブを用いた反射分光計 (オーシャンオプティクス社) を用いて結晶成長過程を観察する。

4. オパール結晶

オパール結晶は、先に説明したとおり、粒子同士が接触した状態でなおかつ粒子が規則構造を形成したものを指す。この結晶が生成するプロセスとしては

- (1) 分散液中における重力沈降による濃縮およびその堆積物中における沈降圧力による規則構造形成
- (2) 分散液中における粒子が分散媒の蒸発に伴って濃縮したのち、粒子間に存在する分散媒を媒介した毛管引力による規則構造形成

の二種類が主に考えられる。自然界に生成するオパールは、(1), (2)それぞれ、もしくは両方によって粒子同士が接触しつつ規則構造を形成すると考えられる。

本課題では、限られた時間内でオパール結晶の結晶化プロセスをその場観察するために、粒子分散液からの分散媒の蒸発に伴う、液滴の外周部のメニスカス部分で起こる「移流集積過程」を実時間でその場観察する(図2~4)。これは上記の(2)のプロセスによるものである。また、適切な粒子濃度を定めることにより、毛管引力に支配された規則構造形成プロセスをその場観察することが可能となる。得られたコロイド結晶を顕微分光測定することにより、規則構造の格子間隔を求めることができる。ダイナミックな結晶化プロセスのその場観察と、得られた規則構造の評価を行うことが本課題のオパール結晶に関する実習の主内容である。

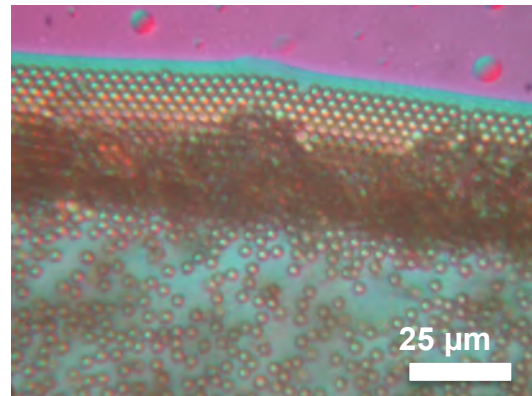


図 2. 移流集積過程で規則構造形成する直径 $3.0 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子

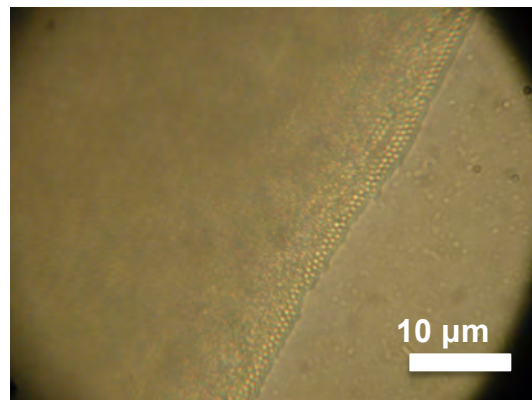


図 3. 移流集積過程で規則構造形成する直径 $0.65 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子

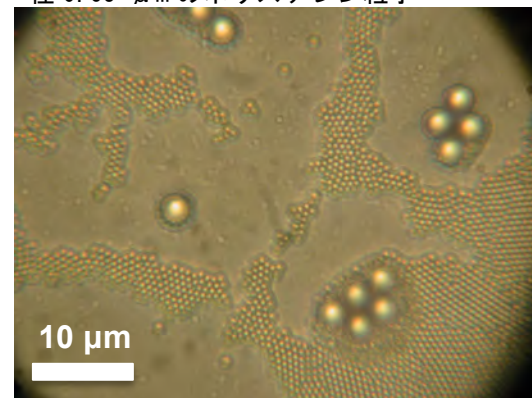


図 4. $3.0 \mu\text{m}$ と $0.65 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子を共存させて乾燥させた後の様子

5. 荷電コロイド結晶

図5に荷電コロイド粒子の模式図を示す。粒子表面の解離基は水などの極性媒体中で解離し、対イオンと表面電荷を与える。粒子間には静電相互作用が働き、粒子は凝集することなく安定に分散している。この相互作用が十分強くなると、コロイド結晶が形成される。結晶構造の光学顕微鏡写真の一例を図6に示す（粒子直径=300nm, $\phi=0.005$ ）。

静電相互作用を考える上で、低分子イオンによる静電遮蔽効果が重要である。媒体中のイオン濃度 C が大きいほど、粒子間相互作用の到達距離は短い。また、クーロン力は電荷数 Z の2乗に比例する。このように、 ϕ に加え、 C および Z が荷電コロイド系の主な実験パラメーターであり、適切な条件下では、 C の減少、および Z の増加により結晶化する。

本実習では、次の2つの方法でコロイド系の結晶化を行う。

- (1) 塩を添加したポリスチレン粒子分散液にイオン交換樹脂を加え、 C を減少させて結晶化する、
- (2) シリカ粒子表面のシラノール基

は弱酸であり、図7に模式的に示すように、pHが増加すると解離度が増

すため Z 値が増加する。シリカ/水分散液に NaOH を添加し、結晶化させる。

(1)、(2)いずれの場合も、分光光度法を用い、結晶成長過程を反射ピーク強度および半値幅の時間変化により観察する。

[以上]

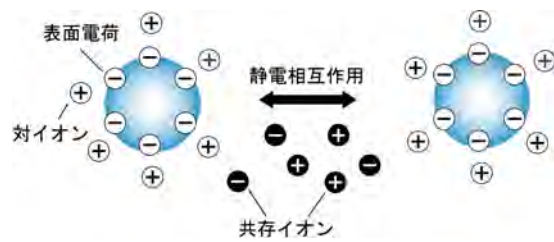


図5. 荷電コロイド粒子の模式図

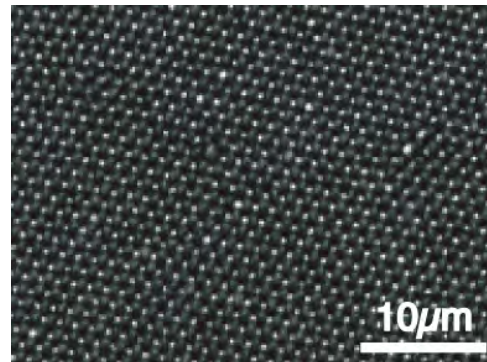


図6. 荷電コロイド結晶の顕微鏡写真

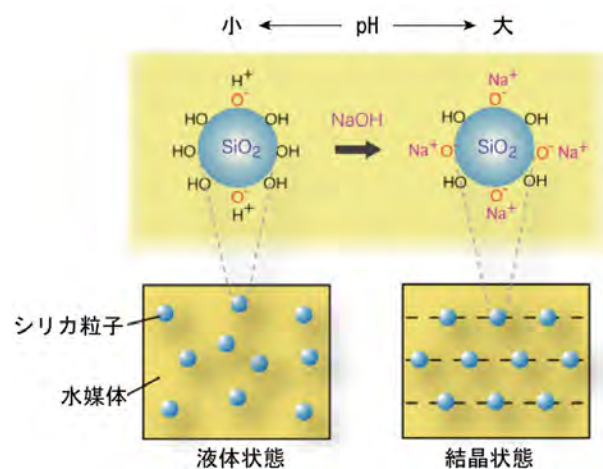


図7. pH変化によるシリカコロイドの結晶化