

高品質コロイド結晶成長技術の確立

松尾 繁樹¹, 森 篤史², 鈴木 良尚³

Development of techniques for creating high-quality colloidal crystals

by

Shigeaki MATSUO, Atsushi MORI, Yoshihisa SUZUKI

(Received)

To grow large and high-quality colloidal crystals, several techniques have been investigated. Apparatus for soap-free emulsion polymerization was built up. Synthesis of surfactant-free polystyrene microparticles colloidal dispersions with small diameter dispersion was achieved. Reduction of particle size polydispersity by crystallization, preceded by a thermodynamic consideration, was attempted and worked in few conditions. In-situ observation was found to be a fruitful method to obtain the information of crystallization process.

Key words: Colloidal crystal, Crystal growth, Size polydispersity, Surfactant-free polystyrene particle, Soap-free emulsion polymerization, Electrostatic repulsion, Centrifugal sedimentation

1. はじめに

光の波長程度の周期構造物であるフォトニック結晶⁽¹⁾は、その構造によって光の伝播・屈折の特性を自由に制御する可能性があることから、基礎および応用の両面から興味を持たれ多くの研究がなされている。粒径の揃った微粒子の規則配列によるフォトニック結晶（コロイド結晶）は、簡単に低コストなフォトニック結晶の作製技術であるが、実用に耐えるほど高品質なコロイド結晶を効率よく作製する技術は確立されていない。

本研究では、大型かつ高品質なコロイド結晶の作製を目指し、そのための種々の技術の開発を行った。高品質なコロイド結晶を得るためにはポリスチレン微粒子の粒径が均一でなければならない。本研究では特にこの点に着目し、原料精製などに広く用いられている技術である再結晶法を

微粒子に適用して粒径を均一化する可能性について検討した。また、結晶化技術に関するヒントを得るために、実際に微粒子が配列していく様子を観察した。

本稿では、最初に再結晶法による粒径の均一化、およびその前提となる微粒子の規則配列の生成についての理論について述べる（2章）。次に、実験に用いるための微粒子の合成について3章で述べた後、それを用いた結晶化実験とその結果について4章で述べる。その後、5章で微粒子が配列していく様子の観察とそのための装置の作製について述べ、最後に今後の展開について述べる。

2. コロイド結晶と再結晶法による粒径均一化の理論

2.1 コロイド粒子間の相互作用

第3章で記述するように、多くの場合、コロイド粒子の表面は負に帯電している。荷電コロイド粒子の相互作用を記述するものとして、DLVO理論⁽²⁾が標準的なものとなっている。この理論のエッセンスの一つは、分散媒中の荷電粒子の相互作用の記述である。多くの場合、コロイド粒子の表面は負に帯電している。従って、電解質中にコロイド粒子を分散させると、粒子間には静電反発力が働くが、それは均一な誘電率をもつ媒質中の静電反発力より幾分弱まっている。これは、コロイド粒子の表面付近に形成される電気二重層のためである。コロイド粒子の表面が負に帯電

1 徳島大学大学院工学研究科エコシステム工学専攻
Department of Ecosystem Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokushima

2 徳島大学工学部光応用工学科
Department of Optical Science and Technology, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

3 徳島大学工学部化学応用工学科
Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

連絡先：〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1 徳島大学工学部

している場合は、内側に正イオンによる層が形成され、外側に負イオンによる層が形成される。この電気二重層によってコロイド粒子の持つ電荷は遮蔽される。従って、この相互作用は、遮蔽クーロンポテンシャルとも呼ばれる。

適当な近似のもと、この相互作用は、次の斥力型の湯川ポテンシャルで記述される。

$$\phi_{RY}(r) = \frac{Q_{eff}^2}{r} \exp(-\kappa r) \quad (1)$$

ここで、 r は粒子間距離、 Q_{eff} は電気二重層によって遮蔽された有効電荷である。遮蔽クーロンポテンシャルは、裸のクーロンポテンシャルが粒子間距離 r の逆数に比例して減少するのに比べて、 $\exp(-\kappa r)$ によってより早く減少する。 κ はデバイパラメータ、その逆数 κ^{-1} はデバイ長と呼ばれ、電気二重層の微粒子表面からのおおよその距離を表している。デバイ長 κ^{-1} は、電解質の塩濃度の関数であり、塩濃度の減少に伴って増加する。斥力相互作用の到達範囲がデバイ長 κ^{-1} 程度の範囲に減少している。理想的に脱塩した場合には、デバイ長 κ^{-1} はサブマイクロオーダーにまで大きくなる。

2.2 アルダー転移

コロイド粒子間の相互作用は、前節で記述したとおり表面の負電荷による静電反発力に起因する。すなわち、本質的には斥力相互作用である。つまり、原子からなる結晶の場合には原子間のボンドの形成が本質的であるのに対し、コロイド分散系においては、そのようなボンドは存在しない。このようなコロイド分散系における結晶化を理解する上で、アルダー転移^(3,4)の考え方は重要な位置を占めている。1957年に計算機シミュレーションにより、剛体球系において結晶相が存在することが示された。剛体球系とは、粒子の間に剛体斥力しか働かない系である。剛体球系に置ける結晶相と流動相⁽⁵⁾との間の相転移をアルダー転移と呼ぶ。広義には、斥力系における結晶相転移のことをアルダー転移と見なしてよい。剛体球ポテンシャルは、式(1)の遮蔽クーロンポテンシャルより更に斥力の到達距離が制限されたものと見なすこともできる。近似的に遮蔽クーロンポテンシャルを剛体球直径が κ^{-1} 程度の有効剛体球直径の剛体球系と見なすこともある。⁽⁶⁾ アルダー転移は、二つのエントロピーの効果の競合の結果として理解できる。全系に対する剛体球粒子の占める体積の割合を体積分率と呼ぶが、体積分率が小さいときは流動相がエントロピー的に最も安定な相である。体積分率が大きくなると必ずしもランダムな粒子配置がエントロピー最大を与えるわけではなくなる。粒子の重心のみに注目した場合にはランダムな配置が最大

の配置エントロピーを与えるが、粒子に大きさがあることを考えると、粒子が規則的に配列して自由体積を増加させた方が、ランダムな配列よりトータルでエントロピーが高くなる。粒子の配置のエントロピーと粒子の振動のエントロピーの競合と見なすことができる。

2.3 コロイド結晶

さて、コロイドにおける結晶化について説明しよう。斥力湯川系を κ^{-1} 程度の有効剛体球直径の剛体球系と近似しよう。すると、流動相-結晶相相転移は有効的な体積分率に支配される。塩濃度が低くなると κ^{-1} が増加することは既に述べた。つまり、脱塩によって有効的な体積分率が増加し、それが結晶化の体積分率を超えるとコロイド結晶が形成される。⁽⁶⁾ これが脱塩によるコロイド結晶の作成の原理である。

有効体積分率を大きくすればよいなら、コロイド分散液の濃度を高くしてもよいのではないかと。全くその通りである。しかし、高濃度のコロイド分散液の場合、分散液の安定性も問題になってくる。分散相が分散状態のまま安定に存在し得るかどうかが？ 分散相と分散媒の間の界面張力は正であるので、トータルの界面の面積が減少した方が熱力学的には安定である。あるいは、分散相と分散媒のマクロな相分離までには到らないにしても、コロイド粒子同士が粒子間の短距離の引力によって凝集を起こせば、分散系はもはや安定ではない。荷電コロイドの場合は、静電反発力自体がコロイド分散系を安定化させている。この荷電安定化に対し、立体安定化と呼ばれるものがある。これは、コロイド粒子表面に高分子をグラフトすることによって凝集を防ぐものである。ポリメチルメタクリレート (poly(methyl methacrylate), PMMA) 微粒子がよく研究されている。⁽⁷⁾

2.4 多分散コロイドの相図と多分散性制御

第3章で述べるように、合成されたコロイド粒子の直径と表面電荷は、ばらついている。このばらつきのことを分散と呼ぶ。原子の場合、例えば、シリコンといえどシリコン原子でも全く同一であり、区別できないところが、コロイド分散系の場合は、一回の合成プロセスによって得られた粒子であっても、厳密に同一であるということはない。この意味では、コロイド分散系は必ず分散性を有している。分散が十分に小さい(数値的に厳密な定義はない)場合、そのコロイド分散系を「単分散性がよい」あるいは単に単分散と呼び、分散が大きい場合を多分散性がある、あるいは多分散と呼ぶ。本節では、粒径分散と表面電荷分散⁽⁸⁾のうち、粒径分散に焦点を絞り、多分散性が結

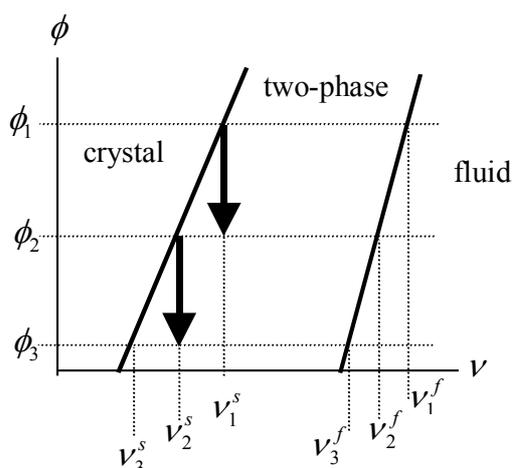


Fig.1 Schema of sharpening of diameter distribution using re-crystallization. Horizontal and vertical axes represent, respectively, the polydispersity and the volume fraction.

晶性に及ぼす影響と再結晶化を用いた粒径分散の制御の原理を述べる。

剛体球系を例に粒径多分散性が結晶化に及ぼす影響について説明する。単分散剛体球系では、体積分率 0.49~0.545 の共存領域をはさんで、体積分率の増加に伴って結晶化が起きる。⁽⁹⁾ 多分散性のある場合は、共存領域は体積分率の大きな方にずれる。⁽¹⁰⁻¹²⁾ ガウス分布的な粒径分布に限定した場合、⁽¹⁰⁾ 粒径分布の幅が平均粒径の 10%程度を超えると流動相-結晶相転移は起きない。これは実験事実と合致している。⁽¹³⁾ しかし、多分散性の上限の存在は、粒径分布の関数形に制限を設けたためであることが示されている。⁽¹¹⁾

多分散性の抑制がコロイド結晶を作成する際に重要な位置を占めていることを説明した。再結晶化を利用した粒径分布の狭小化について、模式的な相図を用いて説明して、次章へ移る。Figure 1 に模式的な結晶化相図を示した。横軸を多分散性を表すパラメータ (例えば、ガウス分布の幅) とした。まず、体積分率 ϕ_1 で流動相-結晶相共存状態を実現したとしよう。すると、結晶相の多分散性パラメータ (以後、単に多分散性と称す) v_1^s は流動相のそれ v_1^f より小さくなる。この状態から結晶部分のみを分取する。その後、希釈するなどして体積分率を ϕ_2 とする。この状態で再び流動相-結晶相共存状態を実現すると結晶相の多分散性は v_2^s となる。これを繰り返すことによってコロイド分散液の粒径分布の狭小化が可能である。Figure 1 では、帯熔融精製に原理の説明のときに用いられるようなタイラインを描いた。しかし、実際は、体積分率 ϕ_1 、多分散性 v_1^s の結晶相と共存する流動相の体積分率は ϕ_1 とは必ずしも一致しない。

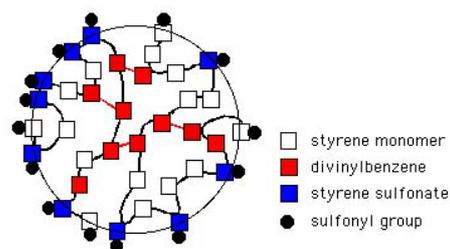


Fig.2: Sketch of a polystyrene microparticle.

3. ポリスチレンラテックスの合成

3.1 合成方法

ポリスチレン微粒子の合成法の中で最も一般的な手法は界面活性剤を用いた乳化重合法であり、容易に単分散性の高い粒子を得ることができる。しかし、分散液に含まれる界面活性剤は、粒子間相互作用の基礎的な物性を正確に測定するためには障害となる。この界面活性剤を完全に除去することは困難である。

本研究では界面活性剤を使用しないソープフリー乳化によってポリスチレン微粒子を合成した。⁽¹⁴⁾ Figure 2 に示したように、スルホン基によって微粒子表面が負に帯電している。従って、正確には、ポリスチレン-スルホン酸ラテックスである。用いた原料は次のものである。主原料はもちろんスチレンモノマー (MS)、架橋剤としてジビニルベンゼン (DVB)、表面に電荷を与えるためのモノマーの供給源としてスチレンスルホン酸ナトリウム (NaSS)、重合開始剤として過硫酸カリウム (KPS) である。窒素ガス雰囲気下、水/メタノール混合液中にて 70°C で MS、DVB、NaSS のラジカル重合により微粒子を合成する。具体的な手順は次の通りである。

- (1) MS、DVB から 1N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて重合禁止剤を取り除く。
- (2) 水、メタノール、MS、DVB、そして NaSS の順番で四つ口フラスコ内に入れ、70°C の恒温槽中で窒素を流しながら 30 分攪拌する。
- (3) 攪拌しながら KPS を少しずつ投入して重合を開始する。
- (4) 攪拌 7~8 時間後、冷却還流管を外して未反応の MS、DVB を飛ばす。
- (5) 水を加え、一晚放置した後、アニオンカチオン交換樹脂を入れて脱塩する。

3.2 合成条件と微粒子の性質

前節の手順によって 30 回以上の合成を行い、微粒子の生成が確認できたのは 15 回であった。異なる 4 つの合成

Table 1: Conditions of synthesis and results.

		I	II	III	IV
raw materials	H ₂ O [ml]	70	70	70	70
	CH ₃ OH [ml]	60	60	60	60
	MS [ml]	16	16	16	16
	DVB [ml]	0.8	0.8	0.8	0.8
	NaSS [ml]	0.158	0.17	0.17	0.4
	KPS [ml]	0.06	0.06	0.12	0.06
stiring condition	rotation [rpm]	150	350	350	350
	duration [hr]	7	7	7	7
	temperature [C]	70	70	70	70
particle property	diameter [μ m]	0.32	0.276	0.21	0.16
	deviation [μ m]	0.007	0.012	0.005	0.008

の条件を試している。それぞれ条件において得られた粒子の平均粒径と標準偏差の代表的なものを Table 1 に示した。平均粒径と標準偏差の測定法は、測定した粒子の数を除いて、4.2.3 節のものと同じである。

文献 14 に示されているように、NaSS を減らすことにより、ポリスチレン微粒子の粒径は大きくなる。ここで、微粒子の直径が大きくなると粒子の表面積の粒子の体積に対する割合は減少することを思い出そう。つまり、MS の総量は同じであるから、NaSS の減少に伴って、微粒子の表面積の合計が減少していることになる。表面電荷はスルホン基によって与えられているから、NaSS の減少に伴う表面電荷密度の減少の度合いを緩和するように全表面積が減少していることになる。

KPS の増加による粒径の減少も観察された。これも、文献 14 に報告されている。また、攪拌翼の回転速度の増加による粒径の減少も観察された。前者は、重合開始剤の増加により、微粒子に成長する粒子の総数が増加するためだと捉えることができる。後者は、流速の増加によって大きなミセルが粉砕されてしまうことによると理解できる。

4. コロイド結晶化による微粒子の均一化

4.1 はじめに

高品質なコロイド結晶を得るためには、その構成単位となるコロイド粒子の粒径分布を小さくする必要がある。粒径分布を制御するのは主に粒子合成の段階ということが多く、さらなる均一化の方法が開発されれば、より高品質なコロイド結晶が得られるはずである。

理論上は、Fig. 1 で結晶相と共存する流動相の体積分率が同じであれば、2.4 で述べたような方法で粒径分布の狭小化が可能である。しかし、現時点では実験的に Fig. 1 の様に横軸を多分散性、縦軸を体積分率にとった相図を測定していない。また、もし Fig. 1 の様な相図が得られたとしても、それを利用して粒径分布の狭小化を実現す

る具体的な実験的方法を見出せていない（それを実現するには同体積分率の結晶相と流動相を分離する必要があるが、その方法がわからない）。では、どうしたら良いであろうか？

我々は、理想的ではないとしても Fig. 1 のように多分散性による結晶化条件の違いがあるのであれば、ともかくも結晶化をすることで粒径分布の狭小化をすることが可能ではないかと考えた。なぜなら、一般的に行われている再結晶化による物質の精製も、物質による結晶化条件の違い（溶解度の違い）を利用しているからである。ただ、通常の結晶と違い、基本的に斥力によって規則構造を形成しているコロイド結晶においても、同様に再結晶による精製が可能かどうかは自明ではない。

本研究では、主に脱塩によるコロイド結晶化と沈降濃縮法によるコロイド結晶化の二つの手法をあわせて結晶中と上澄み溶液中の粒径分布を測定することにより、ある条件下では結晶化による粒子の均一化が実現されているということを明らかにしたので以下に報告する。

4.2 実験方法

4.2.1. 使用した粒子

本研究においては、第 3 章で説明した方法で合成した A, B, C, D という合計 4 種類のポリスチレン粒子分散液を使用した。このうち A は Table 1 の条件 I で、B, C, D は条件 II で合成したものである。いずれも平均粒径が小さいために、水に分散させると安定に分散し、実時間の中では自然沈降は起こらない。

4.2.2 コロイド結晶化法

合成した粒子は、

- (1) 分散液の脱塩
- (2) 沈降による分散液の濃縮

によって、コロイド結晶化を行った。(1)では粒子間斥力ポテンシャルの到達距離の増大により有効体積分率が増すことにより結晶化が起こり、(2)では体積分率が増すことによって結晶化が起こる。溶液の脱塩にはイオン交換樹脂 (Bio-Rad, AG501-X8(D)) を用いた。また、用いた粒子は全て自然沈降しないので、沈降濃縮のために遠心分離機 (Hitachi, himac CR-5B) を用いた。これらの方法を利用して得られたコロイド結晶中の粒子と上澄み中の粒子の粒径分布を測定し、比較考察した。

4.2.3 粒径計測法

粒径分布は、電界放射型走査電子顕微鏡 (Hitachi, S-4700) を用いて測定した。Si 基板上に粒子分散液を滴下して乾燥させると、Fig. 3 のようにリング状に乾燥する。



Fig. 3 Sample preparation on a Si substrate.

ポリスチレン粒子のチャージアップを押さえるため、Si 基板に直接接している粒子、もしくはその一つ上についている粒子をリングの内側 (In) と外側 (Out) の両方で選択し、観察した。粒子径はフリーソフトウェアの Scion Image を用いて測定した。粒子の形状の非対称性による誤差を考慮して、一つの粒子につき三つの異なる方向の直径を測定した。Figure 4 のように、一つの条件に対して 20 個の粒子 (ただし、B の上澄みの In の粒子についてはのみは 5 個のデータ) について測定し、その平均値と標準偏差を算出した。

4.2.4 粒子の体積分率の測定法

コロイド結晶および分散液において粒子がどの程度の濃度存在するかということは重要な情報である。特にコロイド結晶化に必要な体積分率がどの程度であるかという情報はコロイド結晶を制御して作成するためには必要不可欠なものである。そこで、本研究でもコロイド結晶における粒子の体積分率を測定した。

ここでいう粒子の体積分率とは、コロイド結晶および分散液の体積に占める粒子体積の割合のことで、 ϕ という記号で表す。本研究では、コロイド結晶の一部分を 1000 μl のマイクロピペット (Gilson, Pipetman) で 0.1 g 程度

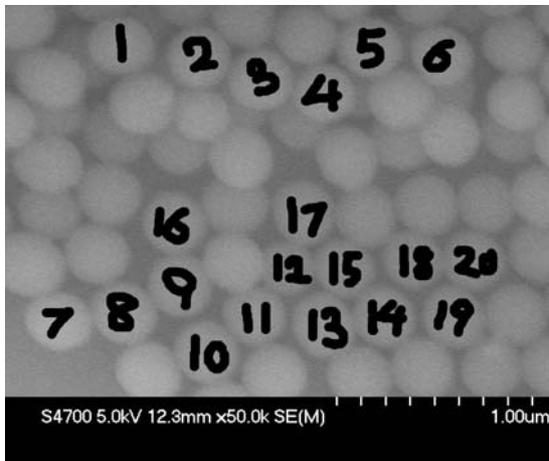


Fig. 4 SEM image of polystyrene particles.

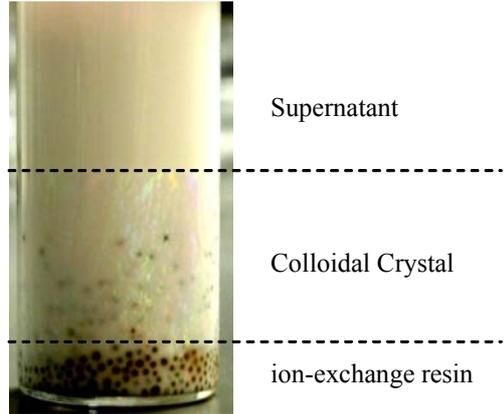


Fig. 5 Colloidal crystals of particle A.

吸い出して秤量し (m_{dis})、それを乾燥させた後、乾燥体の質量 (m_{dry}) を測定して体積分率を求めた。これらの記号を使って体積分率を求める式を以下に示す。

$$\phi = \frac{m_{\text{dry}}/d_p}{(m_{\text{dis}} - m_{\text{dry}})/d_H + m_{\text{dry}}/d_p} \quad (2)$$

(2)式において、分子は乾燥したポリスチレン粒子の体積、分母はコロイド結晶中に存在していた水の体積と乾燥したポリスチレン粒子の体積の和 (すなわち採取したコロイド結晶の体積) を示し、 $d_H = 1 \text{ g cm}^{-3}$ 、 $d_p = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$ はそれぞれ水、ポリスチレン粒子の密度を示している。分散液中に微量量溶け込んでいる可能性のある他の成分 (例えば塩など) の寄与については無視した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 脱塩による結晶化の場合

A にイオン交換樹脂を入れると、Fig. 5 のように容器の底に沈んだイオン交換樹脂付近から上部に向かってコロイド結晶が成長した。

この容器から上澄み部分、界面付近、コロイド結晶部分をそれぞれピペットで取り分け、粒子直径とその分散を測定した結果、コロイド結晶で $311 \pm 8 \text{ nm}$ (In), $308 \pm 10 \text{ nm}$ (Out)、上澄み分散液中で $318 \pm 10 \text{ nm}$ (In), $310 \pm 13 \text{ nm}$ (Out) となった。ここで \pm の後の値は標準偏差を表している。この結果を見ると、この方法では、コロイド結晶化による粒径分布の改善は実質なかったということになる。このコロイド結晶中の粒子の体積分率を測定すると $\phi = 0.09$ となった。

4.3.2 沈降濃縮法による結晶化の場合

B, C, D についても、A と同様にイオン交換樹脂を入れて、コロイド結晶化を行おうとしたが、C, D については粒子合成の後、脱塩しながら保管していたので分散液全体が既にコロイド結晶化しており、そのままでは A のように結晶と上澄みに分けることが出来なかった。また、

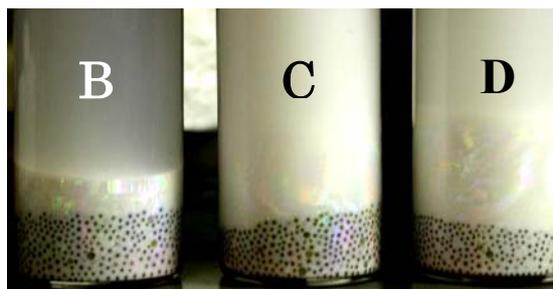


Fig. 6 Colloidal crystals of particle B, C and D.

Bについては、分散液中の粒子濃度が小さかったこと、C, Dに比べて脱塩が十分ではなかったために、Aのコロイド結晶が得られた時間の間では、コロイド結晶を得られなかった。そこで、これら3つのサンプルについては沈降濃縮を行った。沈降後のサンプルの写真をFig. 6に示す。Figure 6を見てわかる通り、全てのサンプルにおいてコロイド結晶と上澄みを分離することが出来た。Aの時と同様に粒子直径の測定を行った結果、Bでは、コロイド結晶で 289 ± 10 nm (In), 284 ± 12 nm (Out)、上澄み分散液中で 296 ± 27 nm (In), 294 ± 38 nm (Out)となった。この結果は、結晶化によって粒径分布が小さくなっていることを示しているが、Cでは、結晶中で 258 ± 15 nm (In), 255 ± 12 nm (Out)、上澄み分散液中で 262 ± 14 nm (In), 251 ± 11 nm (Out)、Dでは、結晶中で 254 ± 8 nm (In), 251 ± 7 nm (Out)、上澄み分散液中で 267 ± 7 nm (In), 255 ± 8 nm (Out)、と、ほとんど違いがなかった。

Figure 5, 6では、でき上がったコロイド結晶の外観の違いがあるが、これはコロイド結晶中の粒子の体積分率の違いがあることによる。Figure 6のコロイド結晶中の粒子の体積分率を測定するとB: $\phi = 0.15$, C: $\phi = 0.04$, D: $\phi = 0.08$ となった。

4.3.3 考察

以上の粒径分布の結果をFig. 7に示す。これより、今回の実験の結果、結晶化による粒径分布の改善が見られたのは、Bのみであるという結論が得られた。これは、コロイド結晶の晶出機構の違いによるものと思われる。その中で体積分率の違いについて、まず言及したい。

一般にコロイド結晶では粒子が互いに接することなく、静電的斥力によって離れている。この実験で作製したコロイド結晶が面心立方格子を組んでいると仮定し、測定した体積分率から「粒子の直径/単位格子の長さ」の比を計算すると、A, B, C, Dにおいてそれぞれ0.34, 0.42, 0.27, 0.34となり、Bが一番大きい。つまり、他のものより粒子間の距離が小さくなり、結晶化過程で粒子の大きさの影響を受けやすくなると考えられる。これが、結晶化の際、より均一な大きさの粒子の選択が行われた理由の一

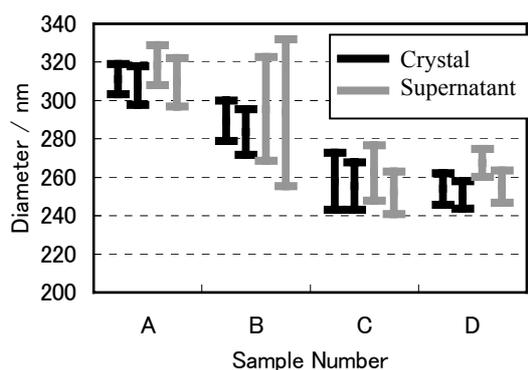


Fig. 7 Size distribution of polystyrene particles.

つではないかと考えている。これが正しければ、もっと大きな体積分率のコロイド結晶を作製する過程のほうが、より顕著な粒径の均一化を実現できるであろう。

また、Bは沈降濃縮によって結晶化したので、粒径の違いに基づく沈降速度の違いによる粒径の選択が行われている可能性が考えられる。これが正しければ、拡散のみで移動していたAのコロイド結晶よりも結晶化による均一化の程度が大きいことが説明できる。それでは、同様に沈降濃縮によって得られた、C, Dの結晶ではなぜ均一化が進まなかったのであろうか？それは、C, Dでは粒子間の斥力が大きく、その粒子間相互作用の結果粒径分布による沈降速度の分布の形成が阻害されるためではないかと考えている。なぜなら、C, Dのコロイド結晶の体積分率はBよりも小さく、粒子間の斥力がBよりも強いことを示唆しているからである。

ただ、粒径の標準偏差の絶対値をみると、Bのコロイド結晶化したものと他の条件のものとの間に差がない。すなわち、Bのコロイド結晶化による粒子の均一化は、「粒径が平均値から大きく外れた粒子が流動相に排除される効率が顕著だった」ということである。本研究で得られたコロイド結晶化による粒径の均一化それ自身には意味があるが、より小さな粒径分布の実現を目指すためには、更なる実験が必要であると考えられる。なお、粒径の大きくずれたものが排出されたにもかかわらず結晶部分の分散が変わらないのは、上澄み部分が希薄であり、排出された粒子の総数が少数であったためであると考えられる。

5. 顕微鏡下での粒子集積の観察

5.1 はじめに

1 ミクロン程度の大きさのコロイド粒子は、規則正しく配列するその過程を光学顕微鏡を用いて明らかにすることが出来る。特にその動的過程の解明はコロイド結晶

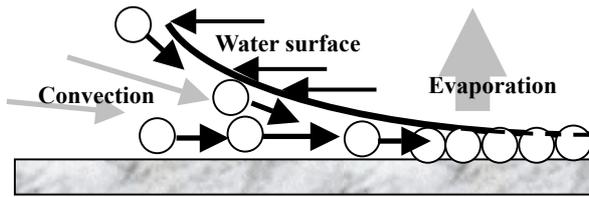


Fig. 8 Schematic illustration of the edge of a droplet.

化の本質的な理解を深めるために必要不可欠である。その動的な素過程を明らかにするため、我々は最も簡易な粒子分散液液滴の蒸発に伴う二次元コロイド結晶化過程の観察を行った。

二次元コロイド結晶の動的結晶化過程の観察は、永山のグループ^(15,16)によって中心的に行われてきたが、本研究において、我々は新たに粒子が集团的・共同現象的に相転移を起こす現象を発見したので報告する。

5.2 実験方法

スライドガラス上に直径 $1\ \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子分散液 (Duke Scientific) を滴下し、その液滴の端の部分で光学顕微鏡で観察すると、Fig. 8 に示すように、液滴の蒸発に伴って粒子が液滴の縁に集積し、表面張力によって規則正しく配列する現象を見ることが出来る。使用した顕微鏡は正立型顕微鏡 (Olympus, VANOX) で、観察に使用した対物レンズは (Olympus, MPlan 40N (N.A.=0.63)) である。

5.3 実験結果と考察

液滴の端の部分でできる二次元コロイド結晶化過程の典型的な写真を Fig. 9 に示す。この写真で上の部分は、液滴の端に蓄積した粒子の蓄積体、下の明るい部分は、液滴内部を示している。粒子が二次元コロイド結晶になる過程を簡単にまとめると、

- (1) 液滴内部から、水の流れに乗って粒子が運ばれてきて、液滴の端に蓄積した粒子表面に到達する。
- (2) 到達した粒子は、蓄積体の表面でブラウン運動を行いながらやがて取り込まれていく。
- (3) 蓄積した粒子群が、単層もしくは、2, 3 層であり、取り込まれるスピードがある程度ゆっくりしていれば、取り込まれた時点で規則正しいコロイド結晶の一部となる。
- (4) それ以上の複数層の蓄積体ができている場合は、粒子は取り込まれた瞬間にコロイド結晶となるよりは、取り込まれてある程度経ってから、蓄積体からの水分の蒸発に伴う表面張力によって、集团的に規則正しい構造に相転移することが多い。

となる。特に注目すべき新しい発見は(4)の粒子の協同現

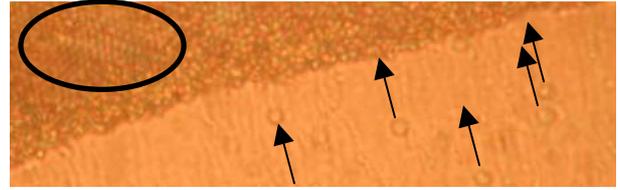


Fig. 9 Accumulation of particles at the edge of the droplet.

象的な振る舞いである。Figure 9 は、複数層の蓄積体ができているが、そのなかで○で囲まれた部分が蓄積後暫くしてから、ランダムな状態から一斉に規則正しいコロイド結晶になった部分である。Xia ら⁽¹⁷⁾は、水と粒子の界面張力を利用して、非常に大きな二次元的コロイド単結晶の作製に成功しているが、本研究で見出された協同現象的な結晶化素過程が大きな役割を果たしているのかもしれない。今後、これらの素過程をより詳細に明らかにしていくためには、より高解像度の光学顕微鏡による時間分解的な観察が必要となるであろう。

5.4 微粒子集積観察容器の製作

ここまでの観察は、正立顕微鏡を用い、解放空間にあるカバーガラスに微粒子分散液を滴下して行った。より制御された状態で蒸発・結晶化過程を観察することを目的として、文献 16 を参考に微粒子集積観察容器を設計・製作した。容器はごく単純なもので、カバーガラス上に直径 10mm の円筒を配置してそれによって区切られた空間に微粒子を滴下し、観察するようになっている。装置全体は倒立型顕微鏡 (Olympus, IX-70) に設置することを想定している。われわれの装置の特徴は、微粒子滴下部分の上面にふたをできるようにになっていることで、これにより溶媒である水の蒸発を制御することができる。今後、これを使った観察を行っていきたいと考えている。

6. おわりに

ここまでの研究により、ソープフリー乳化重合法により界面活性剤を含まない微粒子を合成し、微粒子直径の $3\sim 5\%$ 程度のポリスチレン微粒子を大量に得ることが可能になった。微粒子の結晶化による粒径の均一化は、有効な場合もあるが変化のない場合もあり、今後その有効性についてさらに精査する必要がある。また、微粒子の集積過程を観測することは結晶化の条件を調べる上で非常に重要であることがわかってきた。

これらの成果より、今後はさらに粒径分散の少ない微粒子を安定に得られる方法を確立し、さらにはこれを用いて各種の応用に用いることのできる巨大な高品質コロイド結晶を作製するための一連の技術の確立を目指す。

謝辞

微粒子の合成にあたり詳細なご指導をいただいた、富山大学工学部物質生命システム工学科の伊藤研策先生に心からの謝意を表します。また、粒子合成および粒径分布の測定には光応用工学科の逢坂明彦君と化学応用工学の西村展洋君に、微粒子観察容器の製作にはエコシステム工学専攻の山瓶子勇次君のご協力をいただきました。

参考文献

- (1) 例えば、迫田和彰：フォトニック結晶入門，森北出版，2004年。
- (2) DLVO 理論についてはコロイド化学の標準的な教科書や文献(7)を参照。なお、DLVO は、この理論の確立に寄与した Derjaguin and Landau と Verwey and Overbeek の頭文字を取ったものである。
- (3) W. W. Wood and J. D. Jacobson, *J. Chem. Phys.* **27**, 1207 (1957).
- (4) B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- (5) 気体-液体相転移は、引力相互作用の帰結である。従って、斥力系では、気液相転移は存在しない。別の見方では、斥力系は常に気液臨界温度以上ある。このため、気相と液相の区別は無く、併せて流動相と呼ぶ。
- (6) M. Wadachi and M. Toda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 1147 (1972); 和達三樹, 固体物理 **8**, 511 (1972).
- (7) P. N. Pusey. in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, ed J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991)
- (8) A. B. V. R. Tata and A. K. Arora, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 7983 (1991); *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7699 (1992).
- (9) W. G. Hoover and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968).
- (10) P. G. Bolhuis and D. K. Kofke, *Phys. Rev. E* **54**, (1996) 634; *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 962 (1996).
- (11) D. K. Kofke and P. G. Bolhuis, *Phys. Rev. E* **59**, 618 (1999).
- (12) M. Fasole and P. Sollich, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 068301 (2003).
- (13) E. Dickson and R. Parker, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 3 (1981).
- (14) Y. Chonde and I.M. Krieger, *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 1819 (1981).
- (15) H. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. V. Ivanov, H. Yoshimura and K. Nagayama, *Nature* **361**, 26 (1993).
- (16) H. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. V. Ivanov, H. Yoshimura and K. Nagayama, *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- (17) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, *Adv. Mater.* **12**, 693 (2000).