

時分割反射分光法によるコロイド結晶化過程の検討

富田友紀, 関友崇, 佐藤直子, 西川卓, 深谷奈央, 今井麻未, 須子美里, 高木美緒, 青山柚里奈, 豊玉彰子, 奥蘭透, 山中淳平 (名古屋市立大), 塚本勝男 (大阪大), 稲富裕光 (宇宙航空研究開発機構)

Examination of Colloidal Crystallization by Using Time Resolved Reflection Spectroscopy

Yuki Tomita¹, Tomotaka Seki¹, Naoko Sato¹, Suguru Nishikawa¹, Nao Fukaya¹, Mami Imai¹, Misato Suko¹, Mio Takaki¹, Yurina Aoyama¹, Akiko Toyotama¹, Tohru Okuzono¹, Junpei Yamanaka^{1*}, Katsuo Tsukamoto², and Yuko Inatomi³

1:Nagoya City Univ., Nagoya, Aichi 467-8603, Japan, 2:Osaka Univ., Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan,

3: ISAS/JAXA, Sagami-hara, Kanagawa 252-5210, Japan.

E-Mail: yamanaka@phar.nagoya-cu.ac.jp

Abstract: Crystallization process of charged colloids were studied by means of the reflection spectroscopy under microgravity (μG) conditions attained by parabolic flights. The incubation times of the crystallization observed under μG were larger than those at 1G. Half-band widths of the Bragg peaks obtained in μG experiment were narrower than in 1G, indicating that average crystal grain size was larger under μG .

Key words; Colloidal crystals, Microgravity experiment, Reflection spectroscopy

1. はじめに

平成 27 年度短時間微小重力実験課題「コロイド系の過冷却状態からの結晶化速度」において、コロイド結晶の成長過程に関する微小重力の影響を検討する機会を戴いた。本論文ではその研究成果のうち、反射分光法を用いた結晶化過程の結果を報告する。

荷電したコロイド粒子は、粒子間に働く静電相互作用が十分大きいとき、水中で距離を隔てて規則正しく配列し、「コロイド結晶」構造を形成する¹⁾。Fig. 1 に模式図と光学顕微鏡写真の一例を示す (荷電ポリスチレン粒子/水分散液、直径 300nm、無塩系)。コロイド結晶の Bragg 回折波長は可視光領域に設定でき、このとき可視分光法による結晶化過程の評価が可能である。

本研究では、結晶化の待ち時間 τ および結晶成長速度 R (Fig. 2 に模式的に示す) を、パラボリックフライトにより得た微小重力 (μG) 環境で測定し、コロイドの結晶化過程に対する重力の影響を明らかにすることを目的とした。近年、コロイド系の結晶化に、結晶成長の古典理論による解析が適用され、結晶/非結晶間の界面張力 γ が見積もられている²⁻⁴⁾。粒子間に剛体球反発のみが作用する場合 (剛体球系)^{2,3)} のほか、荷電コロイド系についても検討が進んでおり、後者の γ 値は前者の約 10 倍であること、また核形成頻度に関しては、理論と実験結果が大きく乖離すること、等が報告されている⁴⁾。

今回の実験では、時分割分光測定により、(1) μG では 1G の場合より τ が長いこと、(2) 反射スペクトルにおける回折ピーク半値幅が狭いこと、が観察された。結晶の半値幅は、一般に、結晶グレインサイズの増加とともに減少するため、(2) の知見は、 μG では 1G より結晶グレインサイズが増加したためと

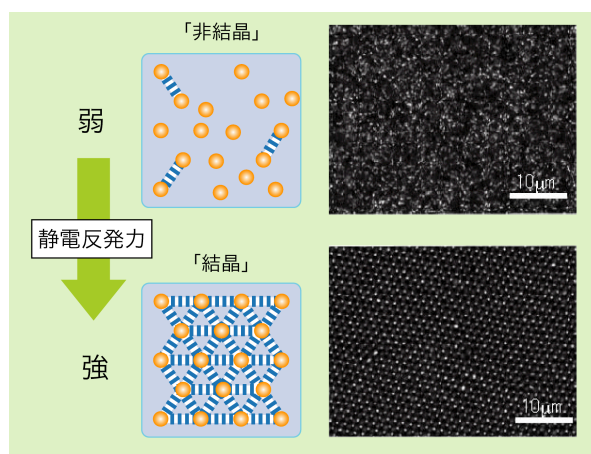


Fig.1 Illustrations and optical micrographs of disordered (non-crystal) and ordered (crystal) states of charged colloidal dispersions.

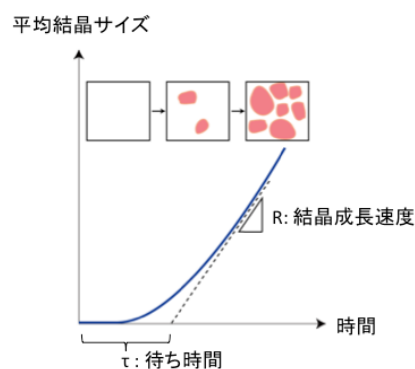
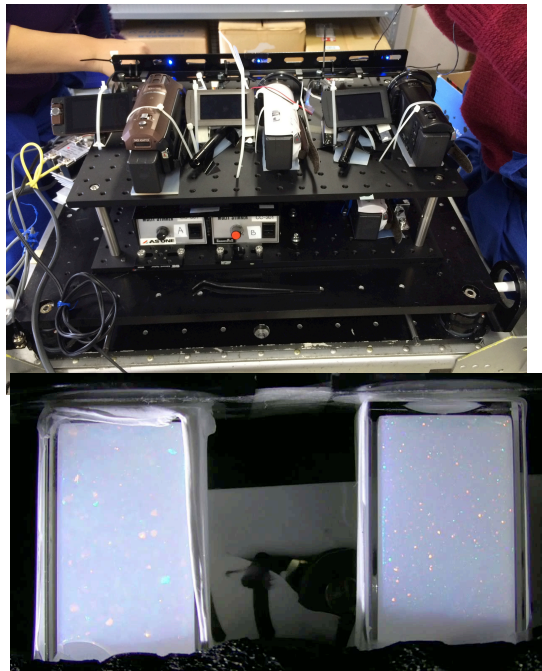


Fig.2 An illustration of time evolution of crystal size (τ is the incubation time).

考えられる。これは μG において核形成頻度が減少することを示唆するが、このとき τ は増加することが予想され、(1)の知見と矛盾しない。



2. 実験方法

Fig.3 Images of experimental setup (top) and samples cells (bottom) for the microgravity experiments.

平成 28 年 1 月および 2 月の 2 回にわたり、ダイヤモンドエアサービス社 MU-300 機の 1/2 ラックを利用して航空機実験を実施した。搭載装置は、画像を取得するためのビデオカメラ、時分割反射スペクトルデータを取得するための分光光度計、およびこれらの周辺機器から構成されている。コロイド試料は透明樹脂製のセル(1cm×1cm×高さ2cm、自作)に充填して用い、試料中には、スターラーバー(テフロンコートした棒磁石)があらかじめ入れてある。装置の外観を Fig.3 の上図に、またコロイド結晶を充填した試料セルを下図に示す。

反射スペクトル測定にはオーシャンオプティクス社製 USB2000 型小型分光光度計に Y 字型光ファイバーを接続した装置を用いた。ハロゲン光源の光を試料に照射し、その反射スペクトルを PC 状に描画するとともに、スペクトルデータを一定時間おきに自動取得させた。小型スターラー上にセルを設置して、試料中のスターラーバーを回転させ、コロイド試料中の結晶構造を融解させた。 μG で結晶成長させるため、 μG 到達時にあわせてスターラーを停止する必要がある。また、実験結果の解析には、 μG になったタイミングを記録する必要がある。このために、スターラーの攪拌は本実験用に、ISAS 稲富教授により作製された μG 検出装置を用いた。本装置は、航空機からの微小重力コマンド(5V)をトリガーとして、接続機器の電源を OFF とするものであり、スターラーコントローラーを接続することで、自動的に μG 条件で実験を開始

することができた。なお、同装置には青色 LED を接続しており、分光光度計で LED の ON/OFF を検出できるため、分光データにも μG になるタイミングを記録した。

3. 結果および考察

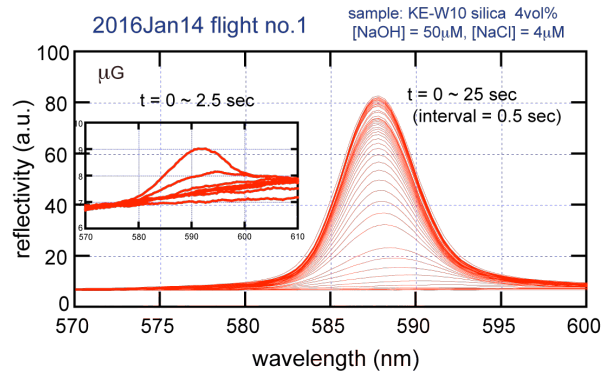


Fig.4 Time resolved reflection spectra for colloidal silica dispersions during the crystallization process under μG Evolution time $t = 0 - 25$ sec; taken with an interval of 0.5 sec. An inset figure shows magnified spectra for 0-2.5 sec.

(A) 結晶成長に伴う回折波長の短波長シフト

分光測定結果の一例を Fig.4 に示す(試料: シリカコロイド、直径 110 nm、粒子濃度 4 vol%、NaCl 濃度 $4\mu\text{M}$)。試料の反射スペクトルを μG 到達後から 0.5 秒毎に自動取得した。本実験条件では、1 mm 以下の微細な結晶グレインからなる多結晶構造が 20 秒以内に形成される。スペクトルには結晶格子面からの回折ピークが発現し、結晶成長とともにピーク強度が増加する。なお、ピーク波長 λ_m は結晶格子面間隔 d に比例する。またピーク面積は、入射光を反射する結晶の断面積に比例し、半値幅は結晶グレインサイズに反比例することが知られている。結晶成長の初期過程において、 λ_m は時間とともに短波長側にシフトした。これは結晶格子面間隔の減少を意味する。この挙動は 1G および μG 実験に共通して観察されたが、荷電コロイド系の結晶核に関する情報を含んでおり、無秩序相からの秩序相の発現にともなう過渡的現象として、詳細な解析を行う予定である。

(B) μG における回折ピーク半値幅の減少

Fig.5(a)に、粒子濃度が希薄な試料(130nm、粒子濃度 2%、NaCl 濃度 $3\mu\text{M}$)の測定例を示す。Fig.5(b)は 1 次ピーク付近のスペクトルの拡大図である。本測定は、入射光とセル壁面のなす角が 10 度程度の条件で行っている。このとき、不均一核生成によりセル壁面から成長した配向結晶による反射は除外され、試料の内部で均一核生成により成長した、微結晶からの反射が測定される。1 次ピークの λ_m は約 920 nm で、低波長域のピークの λ_m は、 $1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{2}$

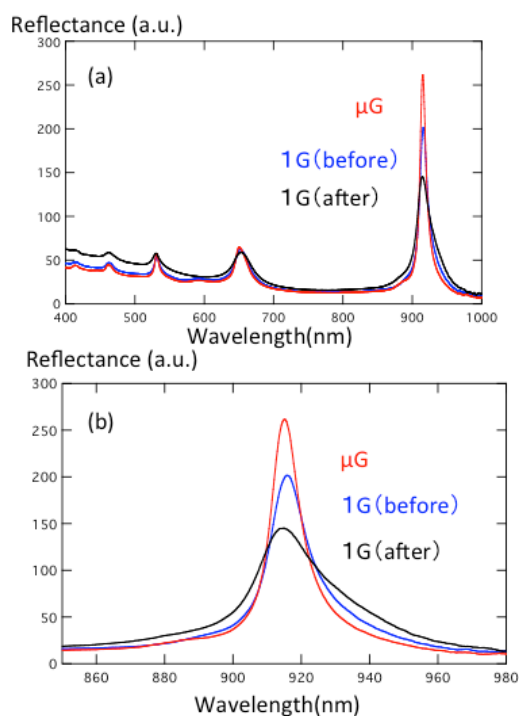


Fig.5 (a) Reflection spectra of the colloidal crystals under 1G (before and after the flight) and under μ G. (b) A magnified figure for the first peak.

$\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{5}$ の関係を満たしていた。これは、ランダム配向した BCC 格子構造による Bragg 回折に帰属される。Fig.5(a)には、 μ G およびフライト前後の地上対照実験結果（いずれも結晶成長終了時のスペクトル）を併せて示したが、 μ G では 1G よりピーク半値幅が減少し、またピーク強度は増加した。これは、 μ G 条件において、結晶の平均サイズが 1G 下の場合より増加したことを示唆する。

(C) 結晶化待ち時間

シリカコロイド（130nm, 粒子濃度 2%, NaCl 濃度 $3\mu\text{M}$ ）試料の反射ピーク（1、2、および 3 次）強度の時間変化を、 μ G および 1G 対照実験（フライト前後）で比較したところ、 μ G では 1G より τ が長くなる傾向が観察された。例えば、粒子濃度 2%、NaCl 濃度 $3\mu\text{M}$ では、 τ は各々（平均値）3.5 および 2.5 sec, 粒子濃度 2%、NaCl 濃度 $2\mu\text{M}$ では、3.0 および 1.5 sec であった。これは μ G における核生成頻度が 1G の場合より低いことを示唆する。一般に、核生成頻度が小さいほど生成する微結晶サイズは大きくなるため、上述の半値幅に関する知見と矛盾しない。

4. 結論

本研究により、 μ G では 1G の場合より τ が長いこと、また反射スペクトルにおける回折ピーク半値幅が狭いことが観察された。これらの知見は、 μ G におけるコロイド結晶化において、核形成頻度が 1G より

減少することを示唆する。現在、成長曲線の解析に必要な熱力学パラメーター（結晶化による化学ポテンシャル変化など）を、引き続き地上実験により取得中である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、多大な協力を戴きましたダイヤモンドエアーサービス社ならびに関係者の皆様に深謝致します。

参考文献

- 1) Yamanaka, J., Okuzono, T. and Toyotama, A.; Colloidal Crystal in *Pattern Formation*, S. Kinoshita Ed., Elsevier, (2013).
- 2) Gasser, U., Weeks, E., Schofield, A., Pusey, P. N. and Weitz, D. A., Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization, *Science* **292**, 258 (2001).
- 3) Schöpe, H. J., Bryant, G. and van Meegen, W.; Two-step crystallization kinetics in colloidal hard-sphere Systems, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 175701(2006).
- 4) Wette, P. and Schöpe, H.J.; Nucleation kinetics in deionized charged colloidal model systems: A quantitative study by means of classical nucleation theory, *Phys. Rev. E* **75**, 051405 (2007).