

博士論文

荷電コロイド系の結晶化と融解

荒井 俊人



# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 はじめに	1
1.2 結晶化	2
1.2.1 古典的核形成論	2
1.2.2 不均一核形成	3
1.2.3 コロイド系を用いた均一核形成の研究	5
1.2.4 コロイド系を用いた不均一核形成の研究	6
1.2.5 古典的な核形成論を超える試み	7
1.2.6 結晶的中距離秩序	7
1.3 結晶の融解	9
1.3.1 融解の判定条件	9
1.3.2 結晶融解に関する先行研究	10
1.4 荷電コロイド系	12
1.4.1 電気二重層	12
1.4.2 荷電コロイド系に作用する力	13
1.4.3 Yukawa ポテンシャルを用いた相挙動	13
1.4.4 同符号電荷を持つ粒子の凝集	15
1.5 研究目的	16
1.6 本論文の構成と要旨	17
<b>第2章 実験及び解析手法</b>	<b>19</b>
2.1 実験方法	19
2.1.1 試料	19
2.1.2 塩による相互作用の遮蔽	21
2.1.3 観察方法と画像解析	23
2.2 解析手法	24
2.2.1 コロイド粒子の同定	24
2.2.2 局所的な密度	24
2.3 ボンド配向秩序変数	24
2.3.1 Voronoi 面積で規格化したボンド配向秩序変数	25
2.3.2 ボンドのコヒーレンス	28
2.3.3 結晶形の分類	29
2.3.4 界面や欠陥の識別	30

<b>第3章</b>	<b>シミュレーション手法</b>	<b>31</b>
3.1	はじめに . . . . .	31
3.2	荷電コロイド系における特徴的な時間スケール . . . . .	31
3.3	流体粒子ダイナミクス (FPD) 法 . . . . .	33
3.4	荷電系に拡張された FPD 法 . . . . .	36
3.4.1	イオン濃度場の時間発展 . . . . .	36
3.4.2	コロイドに加わる力場の補正 . . . . .	37
3.5	揺動散逸定理を満たす揺らぎの導入 . . . . .	38
3.6	方程式の規格化 . . . . .	41
<b>第4章</b>	<b>荷電コロイド系の結晶化</b>	<b>43</b>
4.1	はじめに . . . . .	43
4.2	Wigner 結晶と相図 . . . . .	44
4.3	壁面からの結晶化 . . . . .	44
4.4	低体積分率領域での結晶化 . . . . .	48
4.4.1	Yukawa ポテンシャルを用いた Brownian dynamics 法による数値シミュレーションとの比較 . . . . .	48
4.4.2	研究手法 . . . . .	49
4.4.3	シミュレーション結果 . . . . .	49
4.4.4	局所密度 . . . . .	52
4.4.5	Karhunen-Loeve 展開を用いた Voronoi 領域の方向特定 . . . . .	53
4.4.6	HSL 構造が生じる素過程 . . . . .	55
4.4.7	イオン濃度の影響 . . . . .	55
4.4.8	まとめ . . . . .	57
4.5	高体積分率領域での結晶化 . . . . .	58
4.5.1	Yukawa ポテンシャルを用いた Brownian dynamics 法による数値シミュレーションとの比較 . . . . .	58
4.5.2	バルク結晶構造の選択 . . . . .	60
4.5.3	バルク構造に BCC が残る原因 . . . . .	61
4.6	本章のまとめ . . . . .	62
<b>第5章</b>	<b>結晶形の競合による遅い結晶化</b>	<b>65</b>
5.1	はじめに . . . . .	65
5.2	遅い結晶化 . . . . .	66
5.2.1	高密度領域で観察されるガラス状態との違い . . . . .	66
5.2.2	re-entrant 的相挙動 . . . . .	67
5.2.3	過冷却液体内の構造 . . . . .	69
5.2.4	数値シミュレーションによる過冷却液体内の配向秩序性向の比較 . . . . .	71
5.3	電荷の多分散性の効果 . . . . .	75
5.4	まとめと今後の展望 . . . . .	76

<b>第 6 章 Wigner 結晶の融解</b>	<b>79</b>
6.1 はじめに	79
6.2 実験方法	80
6.2.1 サンプルセルの作製	80
6.2.2 塩の拡散速度の推定	82
6.3 Wigner 結晶の融解挙動	82
6.3.1 欠陥の次元	86
6.3.2 遅い融解挙動による面欠陥からの融解	88
6.3.3 臨界核の大きさ	90
6.4 まとめ	92
<b>第 7 章 総括</b>	<b>93</b>
<b>付 録 A</b>	<b>97</b>
A.1 実験に用いた材料	97
A.1.1 コロイド合成に用いた薬品	97
A.1.2 溶媒および塩	98
A.1.3 観察セルの材料	98
A.2 コロイドの合成方法	99
A.2.1 コロイド合成における材料の準備と合成方法	99
<b>付 録 B</b>	<b>101</b>
B.1 FPD 法の正当性	101
B.2 Brown 運動	102
<b>付 録 C</b>	<b>103</b>
C.1 さまざまなパターン形成	103
C.1.1 Pickering emulsion	103
C.1.2 コロイド溶液の乾燥によるパターン形成	104
<b>付 録 D</b>	<b>105</b>
D.1 Karhunen-Loeve 展開の方法	105
<b>謝辞</b>	<b>107</b>



# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

結晶化や融解過程は我々の最も身近に見られる相転移現象の1つである。例えば、食塩や水の結晶は頻繁に目にすることができ、料理をしていれば食塩を水に溶かすことも日常的に経験される。また、チョコレートは結晶形により溶けやすさが変わるため、結晶形が味覚に影響を与えることも知られている。更に、蛋白質の構造解析には良質な蛋白質が必要とされ、創薬の観点からも結晶化は重要となる。

しかし、このような物質の構成要素はÅ程度と小さく、ダイナミクスが一般に速いため結晶化や融解の素過程を、粒子レベルの分解能で追跡することは困難である。その結果、結晶化や融解の現象の機構については、古典的な核形成理論に代表される現象論的レベルの理解に留まっていた。しかし、近年、直接観察可能なモデル原子系としてコロイド粒子を用いた結晶化の実験及び数値シミュレーションによる研究が盛んに行われ始め、この状況が大きく変わりつつある。例えば、最近、液体状態における中距離結晶秩序が結晶核形成および生じる結晶構造に影響を与えることが剛体球系の数値シミュレーションにより提唱され、液体のメゾスコピックな構造化が結晶化において果たす役割が注目を集めている [1,2]。このような剛体球系での安定相は面心立方 (face-centered cubic(FCC)) 構造および六方最密 (hexagonal close-packed(HCP)) 構造であり、ともに最密充填構造である。

本研究では、生物分野でも重要な長距離静電相互作用下での秩序化の例として、荷電コロイド系の結晶化と融解挙動に着目した。この系では、上記の最密充填構造に加えて新たな安定相である体心立方 (body-centered cubic(BCC)) 格子が重要な役割を演じる。また、荷電コロイド系においては、粒子どうしが長距離 Coulomb 斥力により反発しあうことで、Wigner 結晶をつくる。この Coulomb 相互作用はコロイドの周囲のイオンの存在により遮蔽されるため、通常の場合と異なり、イオンの空間分布が構造に影響を及ぼす可能性が示唆される。そこで、本研究ではこのような Wigner 結晶の形成過程や融解過程について1粒子レベルで3次元的に観察を行い、イオン分布という新たな自由度の役割に注目しつつ結晶化や融解のダイナミクスについて理解を進めることを目的とした。

また、近年温度による粒径制御が可能なゲル粒子が開発されたことで、温度を変えるだけで系に擾乱を与えることなく結晶を融解することが可能となり、融解の素過程についても研究が行われ始めた [3,4]。このような結晶の融解挙動を決める場合、温度と粒子間相互作用の比  $U/k_B T$  が重要となる。しかし、このゲル粒子を用いた研究では温度だけでなく相互作用も変化してしまうため、系統的な融解の研究が難しい。また、これら

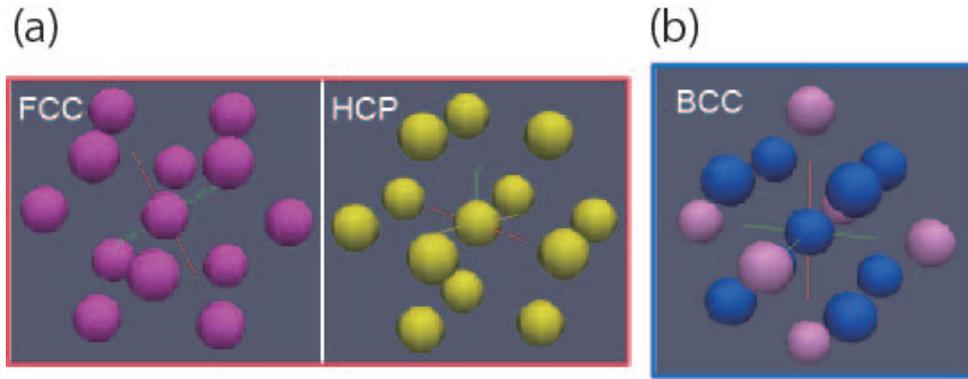


図 1.1: 結晶形の分類。(a): 剛体球系で見られる最密充填構造 ((左): 面心立方格子 (FCC), (右): 六方最密構造 (HCP)), (b): 体心立方構造 (BCC)。このような BCC 構造はソフトなポテンシャルや荷電系で安定相として見られる。

の先行研究で用いられた粒子の粒径は非常に小さく、3 次元的な構造解析が困難なのが現状である。そこで、本研究では、浸透膜を介して塩を外部リザーバーから注入するという方法で、静電相互作用を遮蔽し、温度一定下で粒子間相互作用のみを変化させた。これにより、実効的なコロイドの粒径を変化させることで結晶の融解を引き起こし、融解挙動についても 1 粒子レベルで 3 次元観察を行い融解の素過程について理解を進めることを目的とした。本章では、以下に結晶化や融解についての基礎知識と研究背景を述べた後、荷電コロイド系の基礎知識について説明し、本研究の目的及び本論文の構成について述べる。

## 1.2 結晶化

結晶化の問題は、広範な分野での重要性から古くから考えられてきた。しかし、その素過程の微視的な理解は困難であり、そのため、その理解は古典的な核形成理論に代表される現象論的なレベルに留まっていた。ここでは古典的な核形成論を概説した上で、コロイド系を用いた結晶化の研究について紹介し、更に近年発展してきた、その素過程の理解への試みとして液体中の中距離結晶秩序が結晶化に果たす役割について述べる。

### 1.2.1 古典的核形成論

準安定な液体相から結晶相が安定成長するには、熱ゆらぎにより、臨界核を超える大きさの結晶核が生じることが必要である。このときの臨界核の大きさは結晶核の有無による自由エネルギー差を計算することで得られる。温度・圧力が一定の場合を考えるので、全系の Helmholtz 自由エネルギーは、 $F = E - TS = -pV + \mu N$  であり、結晶を構成している粒子数を  $N$  とすると、

$$\Delta F = -(p_S - p) V_S + [\mu_S(T, p_S) - \mu_L(T, p)] N + \gamma A \quad (1.1)$$

臨界核を考えると、 $\frac{\partial \Delta F}{\partial N} = 0$ であり、結晶と液体の化学ポテンシャルが等しくなる  $\mu_S(T, p_S) = \mu_L(T, p)$ 。  $\mu_S(T, p_S)$  について  $p - p_S$  を用いて展開すると、

$$\mu_S(T, p_S) \simeq \mu_S(T, p) - v_s(p_S - p) \quad (1.2)$$

となる。ここで、図 1.2(a) のように、結晶核が半径  $R$  の球形であると仮定すると、 $\frac{\partial \Delta F}{\partial R} = 0$  から、Laplace 圧  $p_S = p + \frac{2\gamma}{R}$  が得られる。これを式 (1.2) に代入すると、

$$\Delta\mu(T, p) = \mu_S(T, p) - \mu_L(T, p) = \frac{2v_s\gamma}{R} \quad (1.3)$$

なる Gibbs-Thomson の関係式が得られる。これから、臨界核半径  $R_C$  や、エネルギー差の極大値 (核形成障壁の大きさ)  $\Delta F_C$  が次のように求まる。

$$R_C = \frac{2v_s\gamma}{\Delta\mu(T, p)}, \quad \Delta F_C = \frac{16}{3}\pi \frac{v_s^2\gamma^3}{\Delta\mu^2} \quad (1.4)$$

この関係式から、温度が下がると  $\Delta\mu$  が大きくなり、その結果  $\Delta F_C$  が小さくなるため、過冷却度の増大に伴い結晶化が容易になることが定性的に理解できる。また、図 1.2(b) のように核形成障壁  $\Delta F_C$  が存在することで過冷却液体が、ある有限時間で安定に存在できる。

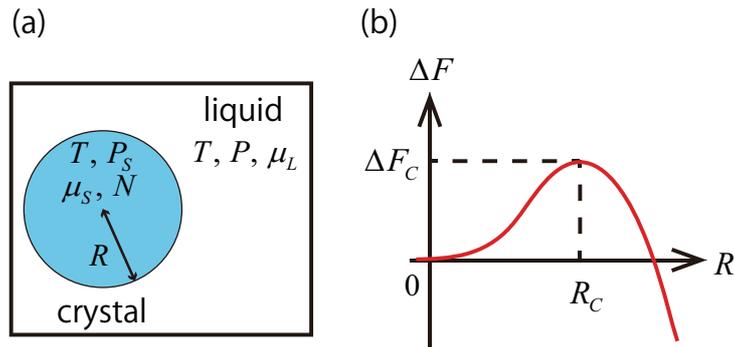


図 1.2: 結晶の臨界核形成の様子。(a) : 液体中の結晶核の様子、結晶核の有無による自由エネルギー差を計算することで臨界核の大きさを決定することができる。(b) : 結晶核の大きさと自由エネルギー差の関係。結晶核の大きさにより、エネルギーのバリアが存在する。このため、過冷却液体が存在できる。

## 1.2.2 不均一核形成

液体が平らな壁面と接触している場合、結晶化は壁面から進行することが多い。実際、本研究では均一核形成ではなく、壁面からの不均一核形成とその後の壁面垂直方向への一軸的な結晶成長について調べた。したがって、ここでは不均一核形成として知られる成長様式についてまとめた上で、均一核形成の場合に比べて、不均一核形成では結晶化のエネルギー障壁が下がることを説明する [5, 6]。

図 1.3(a)-(c) は結晶と基板の濡れ性により、結晶の成長様式が変化する様子が示されて

いる。図 1.3(a) のように結晶が壁面を完全に濡らす場合は、結晶は層状に成長する、この成長様式を Frank - van der Merwe の層成長様式 (FM 様式) という。また、図 1.3(b) のように完全濡れではなく、部分濡れの場合には結晶が壁面に多数の島を形成しながら成長する。この成長様式は Volmer - Weber の島状成長様式 (VW 様式) と呼ばれる。また、両者の中間状態は Stranski - Kranstanov の成長様式として知られる (図 1.3(c))。

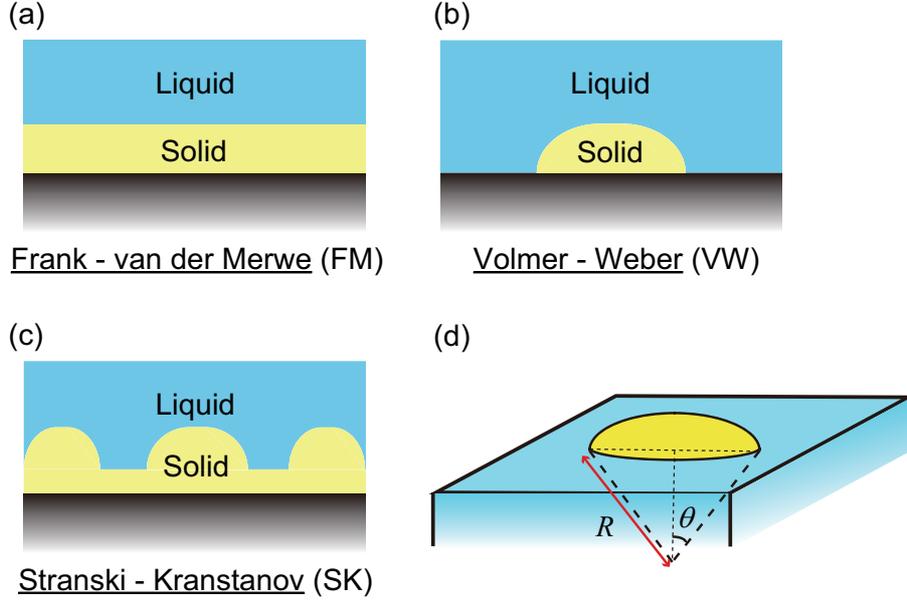


図 1.3: 不均一核形成の成長様式。(a) : Frank - van der Merwe の層成長様式 (FM 様式)。結晶が壁面を完全に濡らしながら層状に成長していく様式。(b) : Volmer - Weber の島状成長様式 (VW 様式)。部分濡れの場合に結晶が壁面に多数の島を形成しながら成長する様式。(c) : Stranski - Kranstanov の成長様式。FM 様式と VW 様式の中間的な結晶成長様式。(d) : VW 様式の場合に、エネルギー障壁が下がることを示す。結晶構造は球の一部分であると仮定して計算を行う。

このような不均一核形成が起こる場合の結晶核形成のエネルギー障壁を考える [5,6]。結晶が半球状に基板を濡らしているような VW 様式による核形成を考える (図 1.3(d))。このとき、半球状結晶の体積  $V_S$  は、

$$V_S = \frac{\pi}{3} R^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (1.5)$$

となる。また、結晶と液体の接触面積  $A_{SL}$  は、

$$A_{SL} = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (1.6)$$

となり、壁と結晶間の面積は  $A_{WS} = \pi R^2 \sin^2 \theta$  となる。したがって、不均一核形成の場合の結晶化に伴う自由エネルギー変化  $\Delta F^{hetero}$  は、

$$\Delta F^{hetero} = -\frac{\Delta\mu}{v_S} V_S + (\gamma_{WS} - \gamma_{WL}) A_{WS} + \gamma_{SL} A_{SL} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\pi R^3}{3v_S} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \Delta\mu + \pi R^2 \sin^2 \theta (\gamma_{WS} - \gamma_{WL}) \\ &+ 2\pi R^2 \gamma_{SL} (1 - \cos \theta) \end{aligned} \quad (1.8)$$

と書くことができる。結晶の臨界核について考える場合、 $\frac{\partial \Delta F_C^{hetero}}{\partial R} = 0$  であり、Young-Dupré の関係式を用いると、臨界核の大きさ  $R_C$  が

$$R_C = \frac{2v_S \gamma_{SL}}{\Delta\mu} \quad (1.9)$$

となる。これを用いて自由エネルギーの極大値を計算すると、

$$\Delta F_C^{hetero} = \Delta F_C^{homogeneous} \Phi(\theta) \quad (1.10)$$

が得られる。このように均一核形成の場合のエネルギー障壁に  $\theta$  による幾何学因子

$$\Phi(\theta) = \frac{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{4} \leq 1 \quad (1.11)$$

が加わる。この値は  $\cos\theta = -1$  の時に最大値 1 をとるため、不均一核形成では一般に核形成障壁が下がることがわかる。

### 1.2.3 コロイド系を用いた均一核形成の研究

コロイド分散系とは粒子の大きさが  $\text{nm} \sim \mu\text{m}$  程度の微粒子が溶媒中に分散した系を指す。このコロイド粒子は光学顕微鏡により直接観察が可能であり、その相挙動が原子分子と類似している点や、コロイド間相互作用を様々な方法で制御できるようになってきたことから、モデル原子系として注目され、結晶化の実験及び数値シミュレーションによる研究が盛んに行われ始めた。その中で最も単純な剛体球系では、50 年以上前に分子動力学シミュレーションにより、体積分率のみを変化させることで Alder 転移が起こることが示された [7]。同様に、剛体球に近いコロイド系についても、体積分率を変化させることでコロイド液体状態が結晶化することが Pusey らにより確認された [8]。しかし、通常の光学顕微鏡による観察では 2 次元的情報しか得られず、光散乱による構造解析を行った場合もバルク全体の情報 (安定な結晶構造や格子定数など) を調べることはできなかった。

その後、図 1.4 に示すように、共焦点顕微鏡が登場したことで、各コロイド粒子の位置座標を画像解析を用いて調べることができるようになった。この結果、コロイド分散系の構造形成について一粒子レベルの分解能で 3 次元的に観察することが可能となった。この中で、最も基本的な系としてコロイド粒子が剛体球的な振舞いをする系に注目が集まった。その剛体球系のモデルとして、僅かに電荷を帯びているが、相互作用がほとんど剛体球系とみなせる系について結晶化を 3 次元的に 1 粒子レベルで観察した研究が Gasser らの研究である [9]。この研究は、サンプルセル内に金属のワイヤーを入れ系内部に直接シアをかけることで結晶を溶かし、こうして形成された液体状態からの結晶化をその初期から観察を行ったというものである。ここから、結晶の臨界核の大きさが 3 次元解析から見積もられ、その形状が必ずしも球形ではなく、統計的には球がつぶれた形状 (フラクタル次元が 2.35 程度) となることが報告された。

また、同様に剛体球系の数値シミュレーションにより、結晶化の際の臨界核の大きさやその形状について調べられ [10]、粒径の多分散性が結晶化を阻害することなどが報告されてきた [11]。

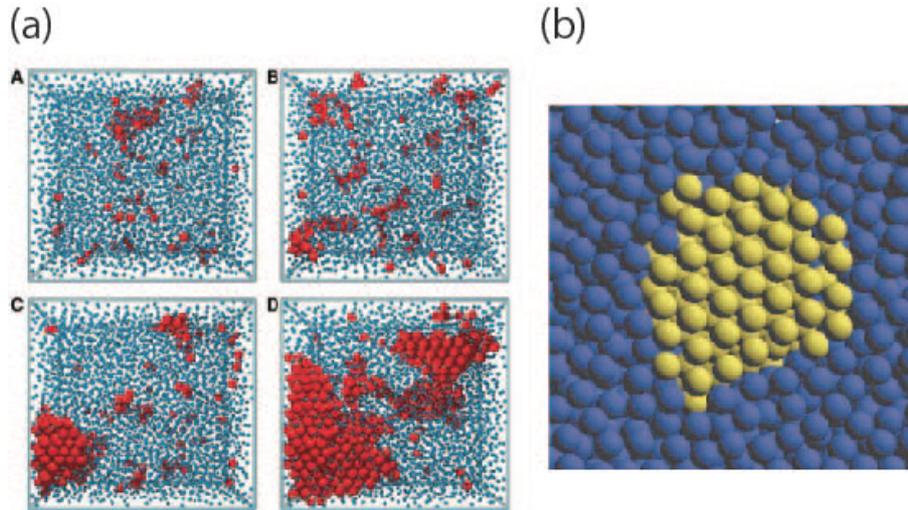


図 1.4: 剛体球系での結晶化。(a): 共焦点レーザー顕微鏡を用いた結晶化の観察 (文献 [9]), (b): 剛体球系のシミュレーションによる結晶の臨界核の様子 (文献 [10])

### 1.2.4 コロイド系を用いた不均一核形成の研究

不均一核形成についても、コロイドを用いた実験やコロイド系を踏まえたシミュレーションによる研究がなされてきた。例えば、図 1.5 に示すように、平板に沿った核形成を扱った研究 [13] や、様々な曲面について、核形成障壁の値を求めた研究 [12] などが挙げられる。しかし、これらの研究では依然として密度や核形成障壁といった量に着目し、古典論との比較や古典論の検討をコロイド系で行っているのみで、コロイド系の利点である 1 粒子レベルで結晶化の追跡は行われていないと言える。

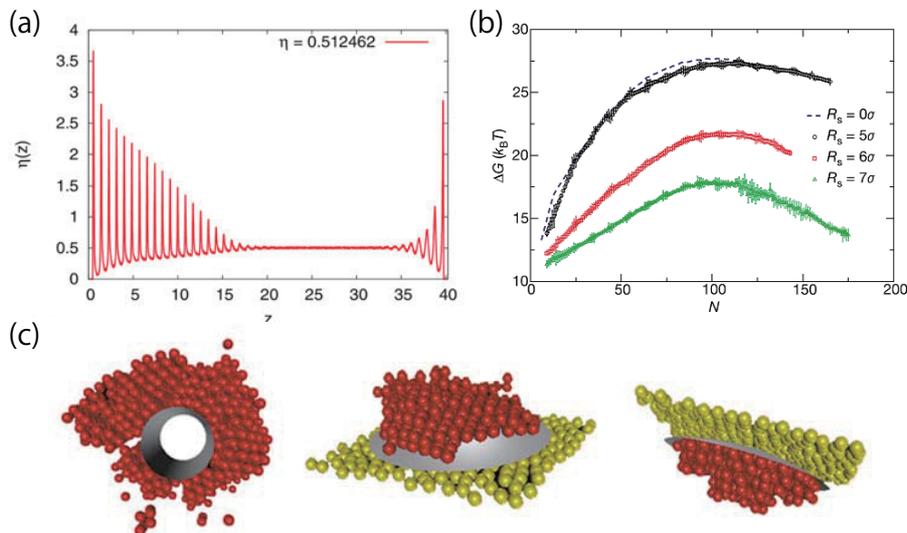


図 1.5: 不均一核形成についての先行研究。(a): 平面間の不均一核形成。壁面からの密度の様子。剛体球だけでなく、Asakura-Oosawa 効果による結晶化などについても核形成障壁が計算されている (文献 [13])。 (b, c): 様々な曲面での結晶化の様子。(b) では曲率が変わり、平板に近くなる際に核形成障壁が下がっている様子が観察される (文献 [12])。

### 1.2.5 古典的な核形成論を超える試み

古典的な均一核形成論ではマクロな描像を捉えることには成功している。しかし、この均一核形成論では核の形状は球状であると仮定し、動的な効果を考えていない。これを踏まえて結晶核の大きさや形・構造の効果が結晶成長にかかわると考えたのが Moroni らである [14]。Moroni らは Lennard-Jones ポテンシャルを用いたモンテカルロ計算により、初期の核は BCC 構造だが、その後中心部が FCC 構造に変わることを見出した。このような 2 ステップの結晶化はその後剛体球系の実験およびシミュレーションにより確認され [15, 16]<sup>1</sup>、表面エネルギーを適切に考えるための位相場を用いた方法でも BCC 構造が初めに生じやすいことが確認されている [17]。これらは、エネルギー的に生じやすいものから順に生じるという Ostwald の step rule という経験則とも整合する上、結晶の融解点近傍において、結晶の対称性を仮定して Landau 展開を行った自由エネルギーを各結晶形について比較した結果、BCC 構造が融解点近傍では最もエネルギーが低くなるという Alexander-McTague の理論とも整合する結果となっている [18]。更に、このような結晶形の変化が生じることは、実際の結晶成長が古典的核形成論で予言されるよりもはるかに進行が速い原因の一つであると考えられている。

### 1.2.6 結晶的中距離秩序

前節のように主に数値シミュレーションにより、古典的核形成論を超えた理解を目指す試みがなされ始めた。一方、剛体球系の Brownian Dynamics (BD) 法などによる数値シミュレーションにより過冷却状態にある液体中には結晶的な中距離のボンド配向秩序が比較的高い領域が存在することが分かってきた [19]。このことは、古典各形成理論や結晶化の密度汎関数理論で前提とされてきた、結晶は一様かつ乱雑な等方的な液体から突然生まれるという前提が根本的に正しくない可能性を強く示唆するとともに、結晶化が密度場の並進的秩序化により記述されるという前提も崩れる可能性を示唆している。実際に、最近の剛体球系の結晶化の研究 [1] により、注目している粒子の周囲に存在する粒子がどのような配向秩序を持っているかを示すボンド配向秩序変数に着目することで、結晶核が液体中の配向秩序の高い構造を持つ領域から出現し成長することが示された (図 1.6(a))。また、このような結晶的中距離秩序の寿命は構造緩和時間に比べて非常に長く、結晶的中距離秩序が存在することで結晶の成長速度が古典的核形成論で論じられるよりも速くなることを見出された。更に、図 1.6(b) のように、過冷却状態にある剛体球コロイド液体中の配向秩序がどのような傾向を持つか調べることで、結晶的中距離秩序が六方細密構造 (HCP) よりも面心立方構造 (FCC) に近いことが示され、それが選択される結晶形に大きく影響を与えることも見いだされた [2]。剛体球系だけでなく多くの系で、最密充填構造は HCP 構造よりも FCC 構造が好まれる傾向にあることが知られている [20, 21]。この差異はエントロピーがわずかに異なっているために生じるという説 [22] や、力学的安定性の違いから生じるという説 [23] により説明されてきた。その中で、結晶になる前の液体の構造が保持されるという Russo らの研究 [2] は、剛体球系では、FCC の方が HCP

<sup>1</sup>はじめはこの現象が多分散性の影響で生じると考えられていたが [15]、後に単分散のモンテカルロ計算で結晶化が先行核により生じることが示された [16]。

よりも選択されやすいという知見を説明する1つの指針を示している。このようなバルクの結晶構造に過冷却液体中の結晶的中距離秩序が大きな影響を与えることは、niobium (Nb) について Molecular Dynamics (MD) シミュレーションで計算された結果からも指摘されている [24]。

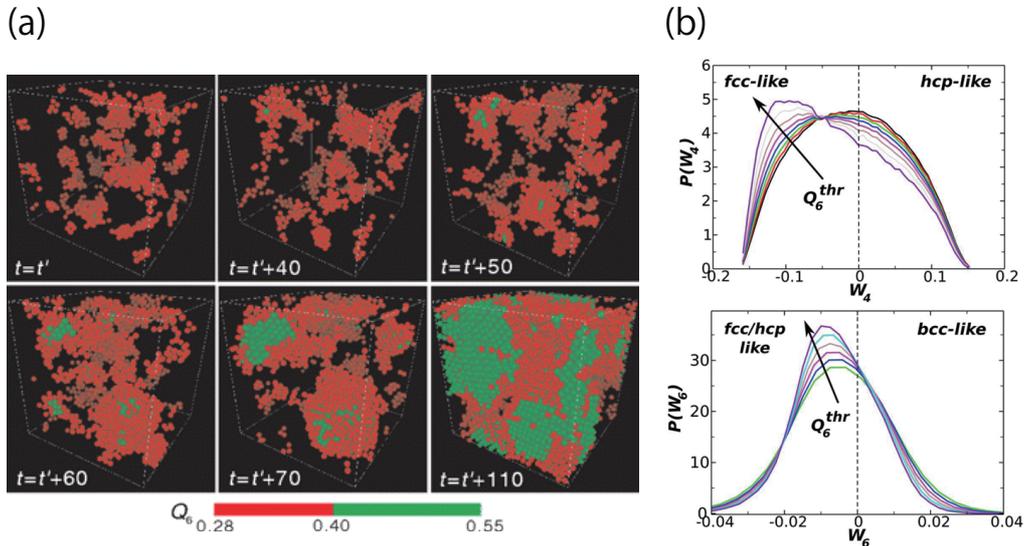


図 1.6: 過冷却液体中の中距離ボンド配向秩序に着目した研究。(a) : 過冷却状態にあるコロイド液体の中でボンド配向秩序が高い部分から結晶核が生じる様子を表している。赤い部分は比較的結晶的配向秩序が高くなっている領域を示し、緑色の領域が結晶核を指す。結晶核はボンド配向秩序が高い相から生じている。また、結晶核を取り囲む配向秩序の高い相が結晶化速度にも影響を与えている (文献 [1])。 (b) : 過冷却状態にあるコロイド液体の配向秩序を調べた研究。液体中の秩序にも、剛体球の安定相である FCC, HCP 相になる傾向があることがわかる。また、液体中の秩序からは、FCC 構造の方が HCP 構造よりも生じやすいことが示唆される (文献 [2])。

このように、結晶的中距離秩序はバルクの構造に直接影響を与えるだけでなく、結晶の表面状態に影響を与えることも報告されている [25, 26]。ソフトなポテンシャルである Gaussian core model を用いた数値シミュレーションでは秩序の高い液体状態から HCP 構造の核が生じ、中から更に密度の高い BCC 構造が生じることが示されている [25]。また、水の結晶 (氷) についての数値シミュレーションではバルク構造とは異なる秩序を持つ表面層が生じ、その結晶構造は液体と結晶の間間的な秩序を持つため、界面エネルギーを下げる役割を持つことが示されている [26]。

以上のように、液体中の結晶的中距離秩序は結晶の核形成や成長速度に影響を与えるだけでなく、表面やバルクの状態についても影響を与えるということが分かってきている。

## 1.3 結晶の融解

結晶の融解過程は結晶化同様、我々の身近に見られる相転移現象のうちの1つである。しかし、その研究例は結晶化にくらべて少ない。また、このような融解現象については古典的な経験則に照らし合わせた研究が多い。そのため、本節ではまずは経験的に知られる融解の判定条件をいくつか提示した後、先行研究について紹介する。

### 1.3.1 融解の判定条件

結晶の融解については、いくつかの経験的な融解判定条件が知られている [27–30]。これらの経験則は以下の3つの系統に区分することができる。まずは各粒子の位置座標の揺らぎについて言及している経験則が挙げられる。その中で最も古くかつ頻繁に用いられる経験則が Lindemann により 1910 年に提唱された判定条件である [27]。この判定条件は、熱による粒子の運動の振幅の平均値  $\sqrt{\langle \delta u^2 \rangle}$  と、結晶の格子間隔  $R_{\text{lattice}}$  の比がある値以上になった時に結晶が融解したとみなすという方法である。実際にこれを式に表すと、

$$\sqrt{\langle \delta u^2 \rangle} > \delta_L \frac{R_{\text{lattice}}}{2} \quad (1.12)$$

の時に融解したとみなされる。この  $\delta_L$  が Lindemann パラメータと呼ばれるもので、一般的には  $\delta_L \simeq 0.2 \sim 0.25$  の値をとるとされる。この方法で融解状態を判別する際には結晶格子の対称性により判定基準が変わる上に、上述のように Lindemann パラメータは広い範囲をとるため、正確に判定を行うことが難しい。また、この方法と着眼点は同じだが、平均自乗変位を用いるのではなく、ケージ内の拡散定数に拡張した方法が Löwen-Palberg-Simon により提案されている [28]。

次に、バルクの構造全体に注目した方法が挙げられる。この方法にも動径分布関数の最大値と第1極小値の比を判定条件に用いる方法と構造因子の第1ピークの値を判定条件に用いる2つの方法が挙げられるが、この中で最もよく用いられるのが、Hansen-Verlet により提案された構造因子を判定条件にする方法である。これは Lennard-Jones 系の数値シミュレーションから提案された判定条件だが、広く様々なポテンシャルを持つ系で結晶と液体状態の判別に用いられている<sup>2</sup>。この判定条件では構造因子の大きな第1ピークの値  $S(k_m)$  が

$$S(k_m) > 2.85 \quad (1.13)$$

の時に結晶とみなされ、2.85 以下では液体状態とみなすという判定条件である。詳細は結晶化の実験に関する章で述べるが、本研究で用いた荷電コロイド系の相図はこの判定条件を用いて液体と結晶を区別している。しかし、この方法はバルク全体の情報から融解状態を判定しているため、局所的な融解(欠陥や表面からの融解など)を判断することは難しい。

3つ目は、結晶と液体状態はシアに対する抵抗の大きさが大きく異なるとして提案された

<sup>2</sup>荷電コロイド系では構造因子の閾値を変えるべきだとする報告も存在する。

Born の判定条件が知られている [30,31]。しかし、この方法は系に外力を与えて応答をみる必要があるため、ダイナミクスを追跡する場合には適さない。以上のように結晶の融解過程については様々な種類の判定条件が提案されている。そして、結晶の融解過程の研究では、様々な方法で結晶の融解が引き起こされ、各々の判定条件の正当性を評価するという研究がなされている。その中で、近年行われている手法について次節で紹介する。

### 1.3.2 結晶融解に関する先行研究

結晶の融解について3次元実空間観察を行った実験研究は非常に少ない。また、2次元結晶及び擬2次元結晶の融解過程について頻繁に調べられているが、3次元系における研究は少ない。これは、KTHNY 理論を確認するため2次元系で融解現象が見られることを主眼とした研究が多く行われたという原因と、3次元系で結晶の融解を均一に引き起こすこと及びその観察を行うことが実験上困難であるという原因の2つが考えられる。実際、2次元コロイド系では、磁場により相互作用を変化させることで結晶の融解を観察した研究 [32, 33] や、レーザーにより融解を誘起した研究 [34, 35] などがある。しかし、これらを3次元系に適応することは難しい。

こうした中であって、近年温度応答性を持つマイクロゲル粒子が開発された。このマイクロゲル粒子を用いることで、結晶や液体の相挙動変化を精度よく観察できる可能性から、注目を集めている。この温度応答性を持つ粒子は一般に N-isopropylacrylamide(NIPA) を用いたマイクロゲル粒子である。この粒子の分散媒には通常水が用いられる。そして、このゲル粒子は温度を上げることで疎水的になる性質を持つため、外部の温度が上昇すると粒子内の溶媒を排出し粒子が縮む。その結果、系内のコロイドの体積分率が減少し、結晶の融解が起こることが知られている。[3, 4]。

Alsayed らの研究 [3] では、結晶中の欠陥や結晶粒界 (grain boundary) から融解が開始することが調べられた (図 1.7(a))。この融解状態について2次元の平均自乗変位から、3次元の平均自乗変位を概算し、Lindemann の融解判定条件との比較が行われた。また、Wang らの研究 [4] では、局所的にレーザー加熱することで液体の核形成を引き起こし、この場合も Lindemann の判定条件が用いられ、臨界核の大きさおよび形状に焦点が当てられている (図 1.7(b))。

しかし、これらの研究においても、依然として古くから知られる経験則に基づき解析が行われているのが現状である。この原因として、マイクロゲル粒子を用いた研究では3次元の構造解析を行うことができない点が挙げられる。上述の研究で用いられているコロイド粒子は大きさが小さく、粒子の拡散における特徴的な時間 (Brownian time) が1秒程度なので、顕微鏡による3次元観察は事実上困難であり、1粒子レベルで融解状態を追跡することができない。そのため、どのような欠陥から融解が生じるか、どのような結晶構造が溶けやすいかといった情報は得られず、古典的な理論で議論されているのが現状である。

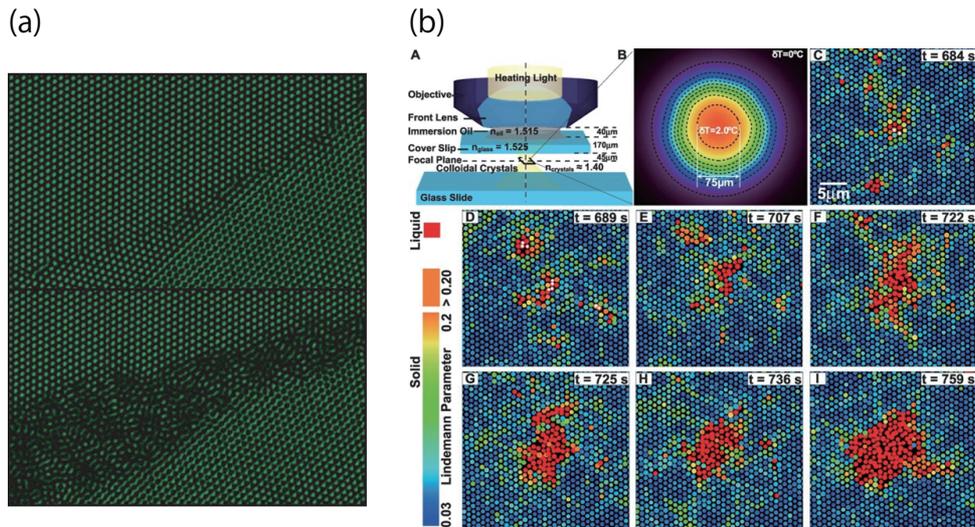


図 1.7: 結晶の融解に関する先行研究 (文献 [3, 4])。 (a) : 結晶の融解が結晶粒界から生じる様子。 (b) : 融解における核形成の様子。レーザーによる局所加熱により、液体の核を生成し、臨界核やその形状変化を追跡している。

また、通常、融解現象を決めるのは温度  $T$  と粒子間相互作用  $U$  の比  $U/k_B T$  だと考えられる。しかし、上述のゲル粒子についての研究では温度だけでなく、粒子間相互作用も大きく変化させてしまっているため、融解の系統的な研究が難しい点も問題として挙げることができる。このような困難を克服するために、我々は荷電コロイドを用いて融解現象を追跡した。荷電コロイドは周囲のイオン濃度を上げることで、温度変化を伴うことなく容易に相互作用のみを変化させ、結晶を融解させることができる。次節では荷電系の相互作用及び荷電コロイド系の基礎について概観する。

## 1.4 荷電コロイド系

本研究では、コロイド分散系の中で、特に荷電コロイドの結晶化や融解現象に着目した研究を行った。荷電コロイド系とは、コロイド粒子が安定して分散できるように、粒子に電荷を持たせることで、長距離の Coulomb 斥力により分散安定化させた系を指す。荷電コロイドは電荷を持った粒子なので、コロイド粒子の周囲には逆符号を持つイオンが引き寄せられる。その結果、相互作用は通常の単純な Coulomb 相互作用として記述することができない。そこで、この章では、まず周囲のイオンにより形成される電気二重層について概説した後、荷電コロイドに作用する力やその力による運動の時間スケールを考え、荷電コロイドの集団を考えた時の相挙動に関して行われた先行研究について触れたいと思う。

### 1.4.1 電気二重層

イオン種  $\alpha$  の静電相互作用による自由エネルギーは次のように定義される。

$$\mathcal{F}_{el} = \int d\mathbf{r} (k_B T C_\alpha \ln C_\alpha + z_\alpha e C_\alpha \psi) \quad (1.14)$$

$C_\alpha$  はイオン種  $\alpha$  の濃度を表し、 $z_\alpha$  はイオンの価数を表す。 $\psi$  は系の静電ポテンシャルであり、以下のポテンシャルを満たす。定常状態では  $\frac{\delta \mathcal{F}_{el}}{\delta C_\alpha} = 0$  なので、イオンは Boltzmann 分布

$$C_\alpha = C_\alpha^0 \exp \left[ \frac{-z_\alpha e \psi}{k_B T} \right] \quad (1.15)$$

に従うことがわかる ( $C_\alpha^0$  はイオン種  $\alpha$  のバルクでの塩濃度を表す)。また、静電ポテンシャルは電荷分布  $\rho_e$  に依存し、以下の Poisson 方程式を満たす。

$$\Delta \psi = -\frac{\rho_e}{\epsilon} \quad (1.16)$$

上記の Poisson 方程式を、イオン濃度が Boltzmann 分布に従う場合について考えると、以下の Poisson-Boltzmann 方程式が得られる。

$$\Delta \psi = -\sum_{\alpha} C_\alpha^0 \exp \left[ \frac{-z_\alpha e \psi}{k_B T} \right] \quad (1.17)$$

ここでは、イオンによりコロイドの電荷が遮蔽される様子を簡単に知るために、Debye-Hückel 近似を用いて方程式を線形化し静電ポテンシャルを計算する。このとき Poisson-Boltzmann 方程式は、

$$\Delta \psi = -\sum_{\alpha} \frac{z_\alpha e C_\alpha^0}{\epsilon} - z_\alpha e C_\alpha^0 \frac{z_\alpha e \psi}{\epsilon k_B T} \quad (1.18)$$

となり、右辺第一項は電気的中性条件により消えるため、方程式は

$$\Delta \psi = \kappa^2 \psi \quad (1.19)$$

と線形化される。ここで、 $\kappa^{-1}$  は Debye 長と呼ばれ、

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{e^2 \sum_{\alpha} z_\alpha^2 C_\alpha^0}} \quad (1.20)$$

のように長さの次元を持ち、静電相互作用の到達距離の指標となる量である。

### 1.4.2 荷電コロイド系に作用する力

荷電コロイド系が安定に分散できるかどうか議論する議論は、Derjaguin, Landau, VerweyそしてOverbeekによりなされた [36,37]。ここで提唱された理論は提唱者の頭文字から DLVO 理論と呼ばれる。この DLVO 理論は疎水性コロイドの分散・凝集現象が、粒子間のイオンにより遮蔽された Coulomb 斥力と van der Waals 引力相互作用のバランスにより予測できると説明した理論である。この DLVO 理論において、遮蔽された Coulomb 斥力は、以下の様な Yukawa 型のポテンシャルで表される。

$$\beta U(r) = Z^2 \lambda_B \left( \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (1.21)$$

ここで、 $a$  はコロイド粒子の半径、 $\beta = 1/k_B T$  であり、 $\lambda_B$  は Bjerrum 長  $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$  をあらわす。また、 $\kappa$  は Debye の遮蔽長である。

この相互作用ポテンシャルを用いて 2 つのコロイド粒子に作用する力  $F_{el}$  を考えると、

$$F_{el} = -\frac{\partial U}{\partial r} = \left\{ \frac{Q \exp(\kappa a)}{\kappa a + 1} \right\}^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{4\pi\epsilon r} \left( \frac{1}{r} + \kappa \right) \quad (1.22)$$

$Q = 300e[\text{C}]$ ,  $\kappa^{-1} = 1[\mu\text{m}]$ ,  $a = 1[\mu\text{m}]$ ,  $\epsilon_r = 5$  としして粒子間距離を  $r \sim 1[\mu\text{m}]$  とすると、粒子間に働く力は  $F_{el} \sim 10^{-10}[\text{N}]$  となる。したがって、この力を受けて粒子が動く場合の速度  $v$  を Stokes-Einstein 則により  $F_{el} = 6\pi\eta a v$  なる定常運動を考えることで概算すると、

$$v = \frac{F_{el}}{6\pi\eta a} \sim 2 \times 10^{-3}[\text{m/sec}] \quad (1.23)$$

となる。したがって、粒子がその半径  $a$  を動くのにかかる時間は  $\tau_{el} = \frac{a}{v} \simeq 5 \times 10^{-4}[\text{sec}]$  と Brown 運動による拡散速度よりもはるかに早いことがわかる。

荷電コロイド系を考える際、相互作用は上述の遮蔽された Coulomb 相互作用 (Yukawa 型相互作用) がその簡便さから用いられてきた。しかし、ここで計算されたポテンシャルはイオンの濃度分布が球対称からずれるような多体系では一般に成立しない [38, 39]。また、DLVO ポテンシャルでは静電斥力を大きく見積もる傾向があることが知られている [40]。そのため、このような荷電コロイド系のダイナミクスをイオンの自由度を含めて考察した研究例は少ない。

尚、荷電コロイド系は長距離 Coulomb 斥力により結晶化するため、剛体球系に比べ低い体積分率で結晶化する。このような斥力による結晶構造は Wigner 結晶として知られ、図 1.8 のように三角格子をとる。

次に、このような荷電コロイド系における相挙動を調べた先行研究について記す。

### 1.4.3 Yukawa ポテンシャルを用いた相挙動

上述のように荷電コロイド系では一般に Yukawa 型のポテンシャルの重ね合わせは成り立たない。しかし、その簡便性から、相図の計算は主に Yukawa ポテンシャルを用いて

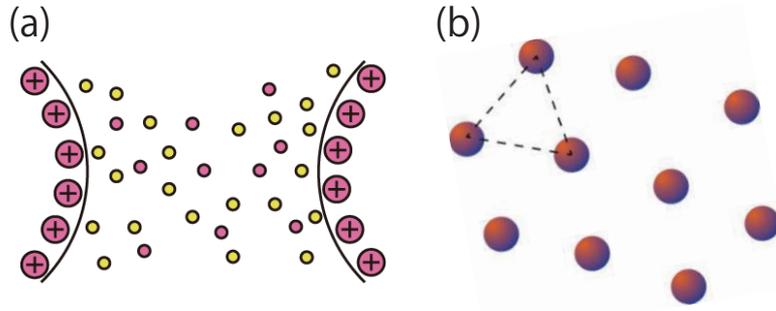


図 1.8: 荷電コロイド間の相互作用と結晶構造 (a):イオンにより荷電コロイド間の相互作用は遮蔽される。(b): 荷電系における Wigner 結晶。斥力により結晶化し、三角格子をとる。破線で示した三角形に着目した場合、イオンの分布は 2 体の DLVO ポテンシャルの計算で用いた球対称なものではなくなっていることがわかる。

計算されてきた [41–47]。その中で、本研究で用いたコロイドに比較的近い電荷を持つ粒子を扱った相図について図 1.9 に示す。

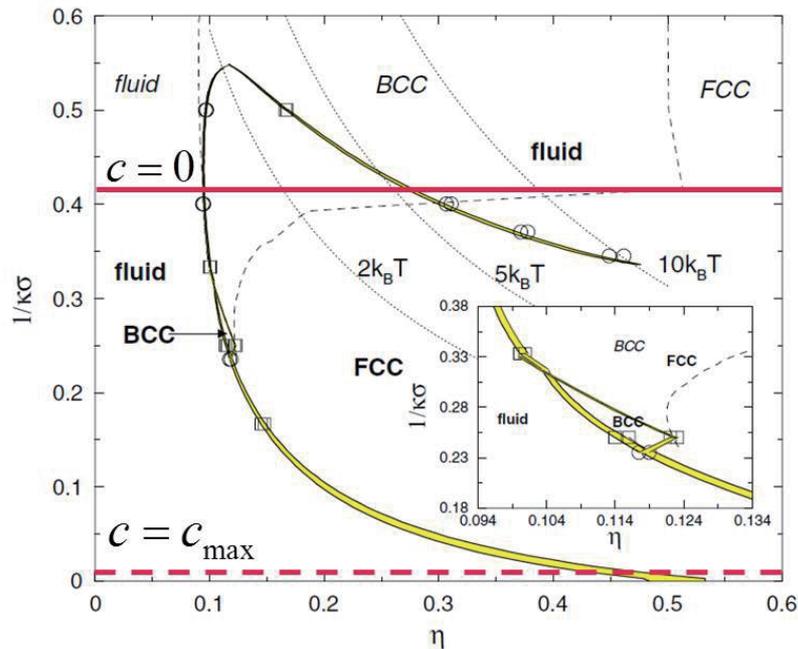


図 1.9: Yukawa ポテンシャルで計算された荷電コロイドの相図 (文献 [44])。コロイドの体積分率により対イオンが増加するため、破線の相図ではポテンシャルに閾値を設けている。本研究では無塩系の場合  $1/\kappa a \simeq 0.4$  なので、体積分率が 0.1 程度で結晶化が始まっていることがわかる。この結晶化が起こる体積分率については次章で示すように実験結果とよく整合している。

この相図で示されているように、荷電コロイド系では BCC 構造と FCC 構造が安定な結晶相として知られている。また、これらの共存相では FCC 構造の密度が BCC 構造よりも高く、BCC 構造の方が液体状態よりも密度が高いと計算されている。このような荷電コロイド系の相図以外にも、プラズマ [48] や引力相互作用を含む荷電系 [49]、双極子相互作用と電荷の効果を考える場合 [50] と、電荷を持ったソフトマター系の相図計算では通常 Yukawa ポテンシャルが用いられる。

#### 1.4.4 同符号電荷を持つ粒子の凝集

荷電コロイドは電荷により分散安定化することが知られている。その様子は DLVO 理論で説明されてきた。しかし、同符号の電荷が凝集するという現象を報告した例も数多い [51–54]。そこで、この現象についても簡単に触れたいと思う。このように同符号電荷を持つ粒子が凝集するという現象は勿論斥力項しか存在しない Yukawa ポテンシャルでは説明することができない。これらの報告では、塩濃度が非常に薄く ( $10^{-5} \sim 10^{-6}$  [M] 程度) Debye 長が比較的長いときにでも、粒子に引力が存在するように、空孔 (void) が生じるという報告 [52] がなされている。また、同様に引力が存在することを示唆する研究として、re-entrant 転移が起こるとい報告 [53]、更に粒子が引き寄せられる様子を観察した報告 [54] が挙げられる (図 1.10(a))。

このような研究結果について、Sogami らが、静電相互作用を考えた時に引力項が現れるポテンシャルを提示した [55]。この理論について、DLVO 理論の提唱者の一人である Overbeek が反論を行ったが [56]、その後も議論が続いているのが現状で、見かけ上引力項が存在するかのように振舞う原因は未だに分かっていない。

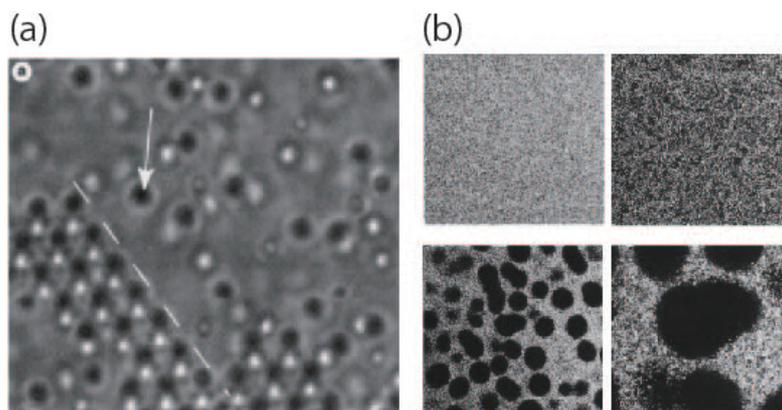


図 1.10: 同符号電荷を持つ荷電コロイドの凝集。(a) : 低体積分率での粒子の凝集 [54](イオン濃度は  $5 \times 10^{-6}$  [M]), (b) : 荷電コロイド系で見られる void 構造 [52]。気相と液相にわかれることから、長距離の引力相互作用が存在すると主張されている。

## 1.5 研究目的

以上のように、多体荷電系では、同符号粒子が凝集するという未解決の問題が報告されているだけでなく、Yukawa ポテンシャルにより計算される相図ですら現在も修正が考案されている。このような荷電系では、イオンの濃度分布により、相互作用が変化するため、従来研究されてきた剛体球系の場合に加えてイオンの自由度も構造に関与すると考えられる。また、この相互作用は多体の場合には重ね合わせが成り立たないので、従来結晶化の研究で用いられてきた Yukawa ポテンシャルを用いた BD 法では、ダイナミクスを適切に追うことができない。そこで、本研究では、イオンの濃度分布が結晶化や融解の状態にどのような寄与を与えるか検証することを目的の1つとした。

また、主に剛体球系の数値シミュレーションで行われてきたように、古典的な核形成・成長の理論を越えた結晶化や融解過程の理解を進めることを目的として研究を行った。特に、純粋な電荷の効果を調べるため、重力や van der Waals 引力相互作用を排除した系で、実験的に3次元観察を行い、1粒子レベルで結晶化や融解の素過程に注目した。このような、純粋に電荷の効果により結晶化する荷電コロイド系では、安定相として体心立方格子 (BCC) が存在することが Yukawa ポテンシャルを用いたシミュレーションにより示されている。この BCC 構造は剛体球系の安定相としては見ることができない。そこで、剛体球系で調べられてきたような液体中の中距離結晶秩序が荷電系でどのように結晶構造に影響を及ぼすか調べる。また、荷電系では結晶状態でも体積分率により格子定数が増えるため、従来剛体球系で用いられてきた手法をそのまま用いて解析することはできない。そこで本研究では、粒子間距離が離れた場合にも解析可能な方法の構築も行った。

また、融解過程については、これまでの研究のように温度と粒子間相互作用の双方を変化させるのではなく、その相互作用のみを変化させることで結晶の融解を引き起こすことを試みた。

## 1.6 本論文の構成と要旨

本論文は以下の7章から構成される。以下では第2章以降の概略について述べる。第2章では、試料や実験方法、解析手法について述べた。ダイナミクスを初期から観察するためには比較的大きいコロイド粒子を用いるのが良い。そこで本研究では直径3 [ $\mu\text{m}$ ]程度の比較的大きい単分散コロイド粒子を合成し用いた。この系でのBrownian timeは30秒程度と非常に長く、3次元観察で各粒子の位置を精度よく追跡可能である。また、純粋に電荷の効果を調べるため、障害となる重力の効果やvan der Waals引力相互作用についても、溶媒の密度、屈折率をコロイド粒子にあわせることでそれらの影響を最小限にとどめた。そして、疎水性の溶媒にとける塩を用いて、相互作用を短時間で遮蔽することに成功した。また、系の平均力ポテンシャルを測定することで、相互作用が遮蔽される様子も直接確認した。この系の観察には共焦点顕微鏡を用いて、実空間・実時間観察を行った。また、荷電コロイド系の正確な構造解析のため、ボンド配向秩序変数を用いた。しかし、荷電系では一般に粒子間距離が離れているため、剛体球系で通常用いられているボンド配向秩序変数をそのまま用いることは難しい。そこで、粒子間距離が離れている場合にも適応可能な方法で計算できるよう手法の改良を行った。特に通常の剛体球系では、粒子どうしが近接しており、また、安定な結晶構造における最近接粒子数が最密充填の12個であるため、最近接粒子の決定が容易であるが、荷電コロイド系においては安定相であるBCC構造の最近接粒子数は8個であり、粒子間距離も体積分率に応じて変化するため、新たなボンド配向秩序変数の決定法が必要となる。そこで、本研究ではボロノイ分割を行い、恣意的なパラメータなしに最近接粒子を定義するとともに、隣接粒子と共有しているボロノイ面積で規格化し重みづけするという方法をとった。第3章では、荷電コロイド系の結晶化の研究で用いたシミュレーション手法について述べた。通常剛体球コロイド系のシミュレーションとして用いられるBD法やMD法では、イオンの濃度分布に関する多体効果を取り入れることが困難であり、2体相互作用として知られるDLVOポテンシャルを用いて計算されるのが現状である。しかし、厳密にはDLVOポテンシャルの重ね合わせは適用できない。そこで、本研究では流体力学的効果およびイオンの自由度を取り入れたシミュレーション手法を用いた。このシミュレーション手法において、揺動散逸定理を満たす流体の揺らぎやイオン濃度場の揺らぎも考慮した。本章では、そのシミュレーション手法に関して検証を行った結果についても述べた。第4章では、結晶化の実験や上述のシミュレーションを行った結果について述べた。Wigner結晶は平らな壁面から形成され易い。そこで、壁からの1軸的な結晶成長の3次元実時間観察を行った。その結果、体積分率に応じて異なる成長様式が観察された。まず、低体積分率領域では熱力学的安定相であるBCC構造の表面に安定相として存在しないHCP的な秩序を持つ構造が多く見られた。これについて、Yukawaポテンシャルを用いたBrownian Dynamicsシミュレーションを行い、実験結果と比較した。その結果、この数値シミュレーションでは実験のような表面層を見ることができず、BCC構造が表面に存在し、そのまま安定相として成長する様式を確認した。このとき実験及びシミュレーションの過冷却液体中の配向秩序を調べた結果、両者ともにバルクの配向秩序と整合することを確認した。そこで、次に表面層の密度およびそのVoronoi分割領域の方向に着目することで、実験結果及びシミュレーション結果で構造の密度に差異があることが分かった。その結果、実

験では表面層の密度が低く BCC 構造が引き伸ばされた相になっているため、配向秩序変数からは HCP 的な結晶構造と判定されていたことがわかった。以上から、過冷却液体、結晶表面、そしてそれらの界面で等しく BCC 構造の秩序が好まれるため、バルクの結晶構造はほぼ全域が BCC 構造になるのだと結論付けられた。

次に、高体積分率領域では、低体積分率下で見られた現象と逆に HCP 相が BCC 相で覆われる現象を見ることができた。高体積分率領域では最安定相は FCC 構造だと計算されている。しかし、本研究では実験的にほとんど FCC 構造をみることができない。この現象について、過冷却液体中の配向秩序の性向を調べた結果、低体積分率領域の結果と同様、BCC 構造が好まれることが分かった。この結果から、結晶相の表面は BCC 構造で覆われ、結晶-液体界面の界面エネルギーが低い状態が保たれることが示唆された。また、この表面の BCC 構造が最密充填のより安定な結晶形に変化する運動学的経路を考えることで、1 軸成長の場合には BCC 構造からは、FCC 構造よりも HCP 構造に変化しやすいと考察した。その結果、熱力学的に最安定な FCC 構造が実験的には見られず、HCP 構造が多く見られたのだと結論付けられた。

第5章では、上述の2つの異なる結晶化領域の中間的な体積分率下でのダイナミクスを調べた。荷電コロイド系では体積分率が低い場合には BCC 構造が最安定であり、体積分率が高い場合には、実験的には安定相が BCC 構造だけでなく HCP 構造が混在した構造になる。このような2つの相の相境界で実験を行うと、結晶化自体は進行するものの、そのダイナミクスが非常に遅く、場合によってはガラス的な挙動を示すことが観察された。この場合も液体状態のボンド配向秩序を調べ、各結晶構造に属する粒子数変化を測定することで、FCC や HCP 構造が BCC と同等の成長速度を持つ場合に、この現象が見られることがわかった。以上から、異なる結晶形が競合する際に結晶化のダイナミクスが大幅に遅くなり、場合によってはフラストレーションの帰結としてガラス的な挙動を示すことが示唆された。また、この現象について、前述のシミュレーションを行った結果についても述べた。

第6章では、Wigner 結晶の融解過程について調べた結果を記した。Wigner 結晶は Coulomb 相互作用により結晶化しているが、この相互作用を遮蔽することで、有効半径が縮まり結晶を融解させることができる。そこで、塩を外部から静かに加えることのできるサンプルセルを作製し実験を行った。まずは塩が系内部を拡散する時間スケールを測るため、広い領域で観察を行い、ボンド配向秩序のコヒーレンスから結晶的ボンドの密度を見積もった。その結果 80 [ $\mu\text{m}$ ] を 30 秒程度でイオンが拡散することがわかり、融解を均一に引き起こすことができることを確認した。そして、実際に結晶の融解を引き起こすことで、融解が結晶の欠陥からはじまることがわかった。これらの欠陥の次元を見積もることで、1 次元的な線欠陥は融解にほとんど影響を及ぼさず、すぐに消失すること、及び 2 次元的な面欠陥から融解が起こることが明らかとなった。また、この時の欠陥としては BCC と HCP 構造の界面から融解が生じやすいことも確認した。このような融解過程における、臨界核の大きさについても、3 次元的に調べることで、液体粒子が 200 個程度のクラスターを形成すると、再結晶化することなく融解していくことがわかった。

第7章では以上の研究の総括を行った。

## 第2章 実験及び解析手法

### 2.1 実験方法

コロイド系はモデル原子系として注目を集めてきた。しかし、通常のコロイド粒子は、その大きさゆえに粒子間の van der Waals 力が大きく粒子間に引力が働き、分散安定化しにくい。したがって、分散安定化させるために、粒子表面に高分子ブラシを生やすことで立体的な障害を作り凝集を避ける方法や、粒子に電荷を持たせることで Coulomb 長距離斥力により分散安定化を達成していた。その中で、2000 年代になり van der Waals 力を最小化させるため、Hamaker 定数自体を最小化させる試みがなされた [9]。この研究では、僅かにコロイドが電荷を帯びているが、剛体球的な相挙動を示す系である。この poly-methyl methacrylate (PMMA) を用いたコロイド系では、相互作用が剛体球的なものから電荷によるソフトな相互作用にいたるまで、調節可能であることから注目を集めた [58]。この PMMA コロイドは、密度および屈折率を合わせた溶媒に塩を入れ相互作用を遮蔽することで剛体球的な振舞いをするモデル系として確立されている。これに対し、本実験系では通常剛体球のモデル系として扱われる PMMA コロイドを用いた系の電荷をあえて遮蔽せずに用いることで、3次元観察可能な荷電コロイド系として調べることにした。

本実験系では、コロイド・溶媒に加え、融解過程の観察を行う際にはコロイドの電荷を遮蔽するために塩を加えることで、相互作用の到達距離を制御している。ここでは、用いた試料について説明した後、観察方法や相互作用についての測定結果について述べる。

#### 2.1.1 試料

荷電コロイド系で、純粋に長距離斥力の効果が支配的になる系を調べるためには以下のような困難が伴う。

1. 重力の影響：溶媒とコロイドの密度差による沈降や浮遊
2. van der Waals 引力相互作用の影響

重力の影響はコロイドと溶媒の密度を合わせることで解決できる。また、コロイドが凝集してしまう原因となる van der Waals 引力相互作用については、Hamaker 定数  $A$  が以下のような McLachlan の式で表せるため [59]、コロイドと溶媒の屈折率  $n_p$ ,  $n_m$  を合わせ

ることで、この van der Waals 引力相互作用の影響を最小化できることが分かる。

$$A = \frac{3}{4}k_B T \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + \epsilon_m} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_p^2 - n_m^2)^2}{(n_p^2 + n_m^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.1)$$

ここで、 $\epsilon_i$  ( $i = p, m$ ) は誘電率を表し、添え字の  $p$  や  $m$  は粒子 (particles) と溶媒 (medium) を示している。

溶媒とコロイド粒子の密度および屈折率をあわせることができる系として以下のようなものが知られている [58]。コロイドと溶媒の密度および屈折率を合わせるため、溶媒は

表 2.1: 試料

	名称	密度 [g/ml]	屈折率	粘性 [mPa · sec]
コロイド	PMMA コロイド	1.18	1.491	—
溶媒	cis-Decahydronaphtalene	0.896	1.481	3.36
	Bromocyclohexane	1.324	1.495	2.269

2種類の疎水的な溶媒 cis-Decahydronaphtalene(CIS) と Bromocyclohexane(CHB) を混ぜ合わせて調整している。このとき、各物質の屈折率はおおよそ等しいため、コロイドの密度を溶媒と合わせることに重要となる。しかし、この PMMA コロイドは主に重い溶媒の CHB を吸収し膨潤するため、コロイドを使用するには溶媒中で沈降、もしくは浮遊しないよう溶媒の密度は遠心分離機にかけることで調整している。

これらの溶媒のうちの1つである CHB は塩に長時間触れさせた場合や劣化することで臭素の影響により僅かに黄色くなることがある。そのような試料を精製する方法が知られている [119] が、CHB を様々な溶媒に通す必要があり、電荷の効果以外の影響が出てしまうことがあることが分かった (付録 C 参照)。そこで、本研究では、CHB の洗浄は行わず、開封から1か月以内の CHB のみを用いて実験を行った。

コロイドは自ら合成を行ったもので、Rhodamine B isothiocyanate により蛍光着色した。CHB に充分浸して膨潤させたときのコロイド粒子の直径は  $2.9[\mu\text{m}]$ , polydispersity 3% のであった (付録 A 参照)。また、密度および屈折率を合わせた溶媒中で電気泳動により電荷を測定した結果、コロイド1粒子の持つ電荷は  $Z \sim 350e$  となることが分かった。ここでは簡単にその合成方法や各化合物の役割について述べる。PMMA コロイドは Antl らにより提案された単一ステップでの合成方法 [60] 及び、Bosma らによる蛍光着色したコロイド合成方法 [61] を元にコロイド表面の高分子ブラシを比較的鎖長の短い PDMS にするというこれまで提案されていた手法を複合した方法を用いた。この合成方法の詳細については付録 A で述べる。

PMMA コロイドの大きさは Antl の研究 [60] にあるように、PMMA のモノマーである Methyl methacrylate(MMA) の濃度により、コロイドの大きさが決まる。本実験では、結晶化や融解のダイナミクスについて3次元的に1粒子観察を行うことが目的であるため、

コロイド粒子が粒径程度拡散するのに要する時間 (Brownian time) が3次元深さ方向のスキューン速度程度になるように合成を行うことが必要となる。そこで、我々はこの MMA 濃度を ~ 54% とし、直径がこれまでよく用いられてきたコロイドよりも 1.5 倍程度以上と比較的大きい 2.9[ $\mu\text{m}$ ] の物を作製した (図 2.1(a))。このモノマー濃度は Antl の研究によると合成が不安定になる点近傍であるが、合成回数および精製回数を増やすことで単分散なコロイド粒子を合成することに成功した。以下にこの合成で用いた各化学物質の濃度を記す。

表 2.2: コロイド合成に用いた化学物質の分量

名称	分量 [g]	物質の役割
Methyl methacrylate	13.0	モノマー
Methacrylic acid	0.4	モノマー
Azo-bis-isobutyronitrile	0.1	重合開始剤
Dodecane	3.0	コロイドを分散させる溶媒 (揮発しにくい)
Hexane	6.0	コロイドを分散させる溶媒 (揮発し易い)
PDMS	0.6	コロイドを安定に分散させるための立体安定化剤
RAS(+acetone)	0.8	蛍光色素をつけたモノマー
octanethiol	0.05	重合を遅らせることで反応を制御する

## 2.1.2 塩による相互作用の遮蔽

電荷による相互作用を遮蔽する場合には、塩を加えることでコロイド周囲のイオン濃度を増加させることが必要となる。しかし、本実験で用いている 2 種類の溶媒は疎水的なので、極性が大きく小さい塩はほとんど溶けない。そこで、疎水的な溶媒にとける塩として、Tetrabutylammoniumbromid (TBAB, 密度: 1.039[g/ml]) を用いた。この塩は図 2.1 のように比較的長い側鎖を持ち、溶媒におよそ 250[ $\mu\text{M}$ ] 溶かすことができる<sup>1</sup>。しかし、この飽和塩濃度の値も文献により値が異なっているのが現状である ([62] など)。そこで本研究では飽和溶液を作り、その濃度  $c_{\text{max}}$  として、その濃度を割った量として塩濃度を表記している。

また、この塩による電荷の遮蔽を平均力ポテンシャルで確認した。平均力ポテンシャル  $U$  は、動径分布関数  $g(r)$  を用いて、

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} g(r) = \exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

と書くことができる [63]。動径分布関数は、3次元観察を行った場合の各粒子の位置座標から算出した。図 2.2 に本研究で得られたポテンシャルの様子を示す。このグラフから、

<sup>1</sup>大量の溶媒内に既知の量の塩を溶かし、電気伝導度測定を行った結果である。飽和塩濃度の場合の電気伝導度と、その他塩濃度で電気伝導度測定を行った結果について Kohlrausch 則 (コンダクタンスについての経験則) によるフィッティングの交点として飽和濃度を算出している

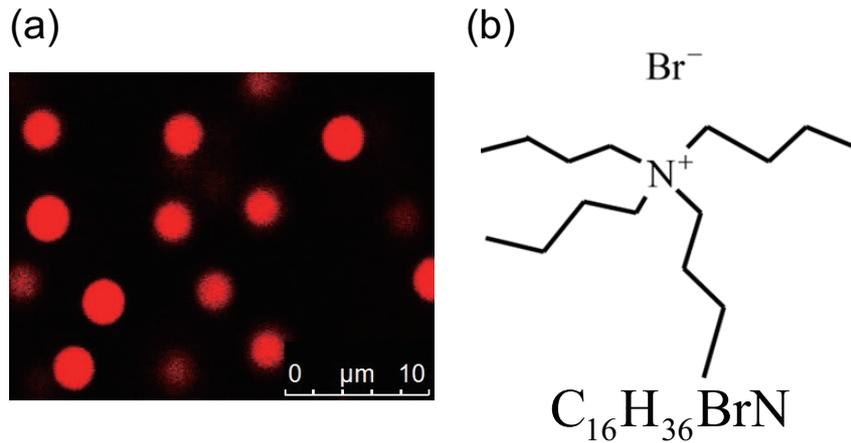


図 2.1: 本研究で用いた試料。(a): 合成により得られたコロイドの共焦点顕微鏡画像。コロイドは多分散性が低く大きさも  $3\mu\text{m}$  程度と大きい。(b): 長距離 Coulomb 相互作用を遮蔽するために用いた塩の構造。比較的長い側鎖を持つため、疎水的な溶媒にも少量溶かすことができる。

粒子間引力が最小化されており、長距離の Coulomb 斥力が遮蔽されている様子が見て取れる。

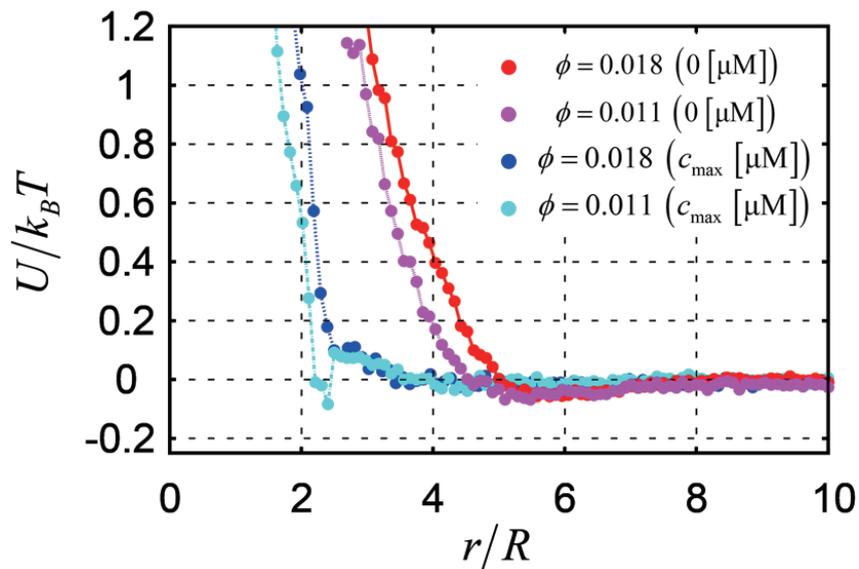


図 2.2: 粒子間の相互作用ポテンシャル。本研究ではコロイド粒子及び溶媒の屈折率を合わせることで引力相互作用の影響を最小化しているため、相互作用に引力的な部分が現れていないことがわかる。また、このとき塩を排除した系では相互作用が  $1[\mu\text{m}]$  以上の長距離 Coulomb 斥力が働いているが、塩を添加することで相互作用が遮蔽され、剛体球的に振舞っていることがわかる。このとき横軸は粒子の半径  $R$  で規格化した値で示している。

### 2.1.3 観察方法と画像解析

3次元観察を行うため、共焦点顕微鏡 (Leica SP5) を用いた。共焦点顕微鏡は図 2.3(a) に示したように、ピンホールにより焦点面からの蛍光のみを識別し、焦点面の2次元画像を得るものである。そして、焦点面を異なる高さの物に変化させることで、各高さにおける画像を得ることができる。ここで得られた各焦点面での画像について画像解析を行うことで3次元構造を復元することができる。この画像解析手法については Crocker と Grier のアルゴリズムがこれまで用いられてきた [64]。しかし、本研究では Leocmach らにより更に発展されたアルゴリズム [65] を用いることで、粒径分散も考慮した画像解析を行った (図 2.3(b), (c))。

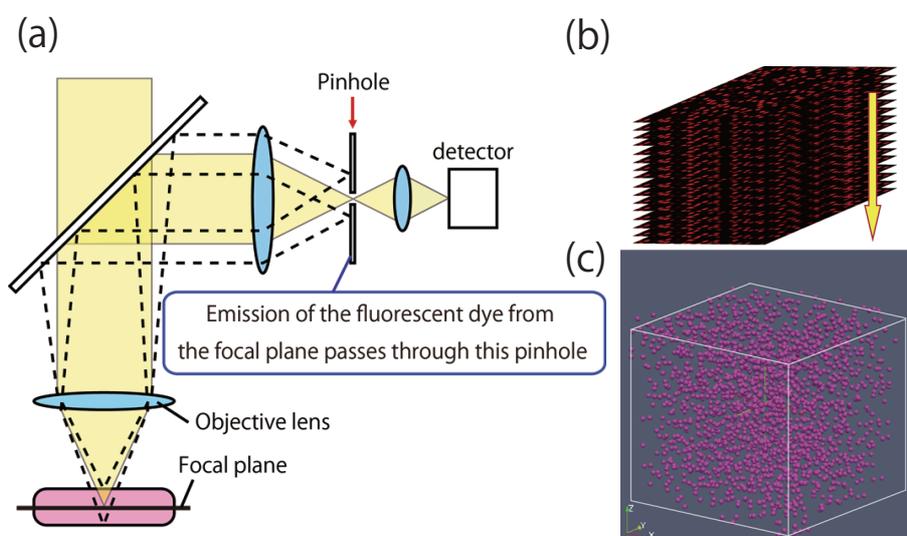


図 2.3: 共焦点顕微鏡による3次元画像解析。(a): 共焦点顕微鏡の原理。レーザーを試料に照射し、試料から返ってくる蛍光のうちピンホールを通過したもののみを検出器で観測する。焦点位置以外の光はピンホールで排除されるため、深さ方向の分解能が生じる。(b), (c): 共焦点顕微鏡による深さ方向のスキンの模式図 (b) と画像解析による3次元構造の再現。(図 (c) は  $51.19 \times 51.19 \times 51.19$  [ $\mu\text{m}^3$ ] の範囲を3次元画像解析したもの)

## 2.2 解析手法

結晶化や融解の素過程を1粒子単位で調べる場合、各コロイド粒子の平均自乗変位や速度だけではなく、各粒子ごとに並進秩序や配向の秩序を調べる必要がある。以下にそれらの計算概要を述べる。

### 2.2.1 コロイド粒子の同定

Lindemann の融解条件 [27] や Löwen-Palberg-Simon の融解判定条件 [28] のように、融解判定には各粒子の平均自乗変位を調べるのが有効であることが知られている。そのため、実験的に各粒子を同定する必要がある。

今回の系では Brownian time  $\tau_B \simeq a^2/D \sim 30[\text{sec}]$  なので、共焦点顕微鏡によるスキャン間隔  $\Delta t$  をこの時間程度に設定することで、 $|\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)|$  が最小となる粒子を同一粒子として認定した。当然、実験画像の端の部分では粒子が画面に出入りする。したがって、以下の解析は全て生の実験データから端を2層分切った結果を示している。このとき端として除く長さは体積分率により変化するため、粒子間距離は実験を行った時の粒子密度  $n_p$  から与えられる平均的な粒子間距離  $d = n_p^{-1/3}$  を用いて計算を行い端の2層を除いた。

### 2.2.2 局所的な密度

構造の並進秩序を考えるため、本研究では各粒子について局所的な”密度”を定義した [2]。各粒子の占める体積は、Voronoi 分割を行った時に粒子が占める体積  $V_{\text{voroi}}$  とし、粒子  $i$  の密度  $\rho_i$  を粒子直径  $\sigma_i$  を用いて無次元化した値

$$\rho_i = \frac{\sigma_i^3}{V_{\text{voroi}}} \quad (2.3)$$

と定義した。この方法で各粒子固有の密度を考えることができる。また、Voronoi 分割は後ほど説明するように各粒子に個別の体積を割り振ることができるだけでなく、Voronoi 面を共有する粒子どうしを隣接粒子と任意パラメータなしで決めることもできる。

## 2.3 ボンド配向秩序変数

結晶化及び融解現象の局所的な構造変化を知るにはボンド配向秩序変数が有効である。このボンド配向秩序変数は Steinhardt や Nelson により提案され [67]、Lechner や Dellago により、最近接粒子の状態も考慮に入れる方法が提案された [68]。Lechner や Dellago の方法が導入されることで、結晶状態の正確な同定が行われるようになった。この秩序変数は最近接粒子との間でどのような局所構造がとられているか、また、熱ゆらぎ由来の過冷却状態にある液体中の構造についての知見も与える点で大変有用である。この配向秩序の値を計算するためには最近接粒子を同定することが必要になる。しかし、従来の

剛体球系では、このボンド配向秩序変数は任意に決められたカットオフ長により最近接判定が行われてきたため、各研究により値の分布が変化してしまうのが現状であった。剛体球系の結晶構造を扱う場合には、粒子間は密に詰まっているのでカットオフ長を用いる方法が正当化されてきた。しかし、荷電系や液体状態のように粒子間距離が広い場合にはこのような方法では適当なカットオフ長を体積分率毎に設定せねばならず、適切な方法とは言えない。実際に、動径分布関数の第1極小点をカットオフ長に定める方法も提案されたが、液体状態では極小値を定めることが困難である。また、最近接粒子を12個とる方法も提案されている。しかし、荷電系ではBCC構造(最近接粒子数:8個、2nd shellまでの粒子数:14個)が安定相として存在するため、この方法では対称的に最近接粒子を選ぶことができず、BCC構造の配向秩序を低く与え易いという欠点をもつ。そこで、本研究ではよりロバストなボンド配向秩序変数の定義として、Voronoi分割を用いる方法を考案した。この方法は、結果的にMickelらの方法[66]を拡張したものとなっている。

### 2.3.1 Voronoi面積で規格化したボンド配向秩序変数

剛体球系では粒子間距離は狭く最近接粒子を定義する場合は、その簡便さからカットオフ長を定めることで最近接粒子が定義されることが多かった。しかし、粒子間距離が離れている場合、図2.4(a)のように、カットオフ長により最近接粒子の総数が変化してしまう。そのため、動径分布関数の第1極小値としてカットオフ長を定義するという方法が考えられた。しかし、この方法を用いる場合、密度に不均一がある系では、液体でも高い秩序を持つことがあることが確認された。そこで、本研究では、局所的な密度に依らない方法としてVoronoi分割を用いた。Voronoi分割は図2.4(a)のように粒子間を結ぶ垂直2等分線により粒子を囲う。そして、面(図2.4(a)は2次元的に投影しているため、線であらわされている。)を共有している粒子同士を最近接と判定する方法である。

Voronoi分割を行うことで、恣意的なパラメータなしで、注目している粒子の最近接粒子を見つけることができる。しかし、この方法では、粒子の位置座標が揺らぐことで、簡単に粒子間のボンドが生じたり消失したりしてしまう(図2.4(b))。また、Voronoi分割を用いると、一般に最近接粒子を多く選んでしまう傾向があることが知られている。したがって、より正しいロバストなボンド配向秩序の定義を与えるためには、粒子間距離が遠い粒子についてはその寄与を小さくする必要があると考えられる。そこで、本研究では粒子間が遠い場合、もしくは一時的にできた粒子間のボンドは共有しているVoronoi面積が小さいことに着目し、各粒子間のボンドをVoronoi面積で規格化する方法をとった<sup>2</sup>。具体的には粒子*i*の持つ全Voronoi表面積 $A_{tot}$ で、粒子*j*と共有しているVoronoi面積 $A(j)$ を割り、球面調和関数を規格化する。

$$q'_{lm} = \sum_{j=1}^{N_V} \frac{A(j)}{A_{tot}} Y_{lm}(\hat{r}_{ij}) \quad (2.4)$$

<sup>2</sup>ボンド間の距離を用いて球面調和関数を規格化する方法も試みたが、この方法で計算したボンド配向秩序の値は、単純に重みづけせずにVoronoi分割を行った場合の配向秩序とほとんど変わらなかったため、面積で規格化する方法を採用した。

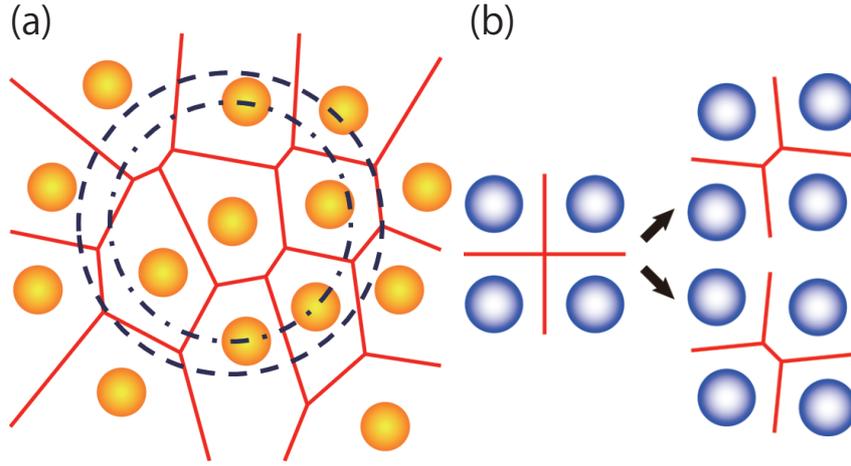


図 2.4: Voronoi 分割による最近接粒子の判定。(a) : 従来のカットオフ長を用いる方法ではそのカットオフ長の取り方により最近接粒子が異なってしまう (破線)。しかし Voronoi 分割を用いることで、最近接粒子を恣意的なパラメータなしで一意に定めることができる (実線)。(b) : Voronoi 分割の欠点。小さな揺らぎにより最近接粒子が変わる。また、一般に最近接粒子数がカットオフ長を用いる場合に比べて多くなってしまふ。

ここで、 $N_V$  は Voronoi 分割で得られる最近接粒子数である。したがって、 $A_{tot} = \sum_{j=1}^{N_V} A(j)$  である。そして、最低次の回転普遍量は

$$q'_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q'_{lm}(i)|^2} \quad (2.5)$$

で表すことができる。尚、本研究では、Lechner と Dellago の方法 [68] に従い、最近接粒子の秩序も踏まえた粗視化したボンド配向秩序変数

$$Q'_{lm}(i) = \frac{1}{N_V + 1} \left( q'_{lm}(i) + \sum_{j=1}^{N_V} q'_{lm}(j) \right) \quad (2.6)$$

$$Q'_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q'_{lm}(i)|^2} \quad (2.7)$$

を用いた。各結晶状態について  $Q'_6$  の値の分布を計算すると図 2.5 のようになる。この回転普遍量  $Q'_6$  は結晶では高く、液体相では小さい値をとることが見て取れる。以下でも見るように、この  $l=6$  の場合の回転普遍量は、結晶と液体の判定を行うためのボンドのコヒーレンスの計算や、欠陥や固液界面を定めるための変数を計算する場合に用いられる。

この配向秩序が結晶と液体の判別にどの程度効果的かを調べるため、Lindemann パラメータ  $\delta_L$  の値に応じてシミュレーションを行った結果について、この配向秩序を計算した。この結果を図 2.6 に示す。Lindemann パラメータは融解状態と結晶を区別するために用いられるパラメータである。この Lindemann パラメータは  $\delta_L = 0.2 \sim 0.25$  の場合に融解するとされる。このグラフから、 $Q'_4$  の値を考へても結晶と液体を区別することができていないが、 $Q'_6$  の値により、結晶と液体状態がよく区別されている様子が確認できる。最も簡単に結晶の融解状態を判断するには、系の平均的なボンド配向秩序の値  $Q'_6$  が黄色い部分にあるときに系が融解したと判断すれば良いと考えられる。

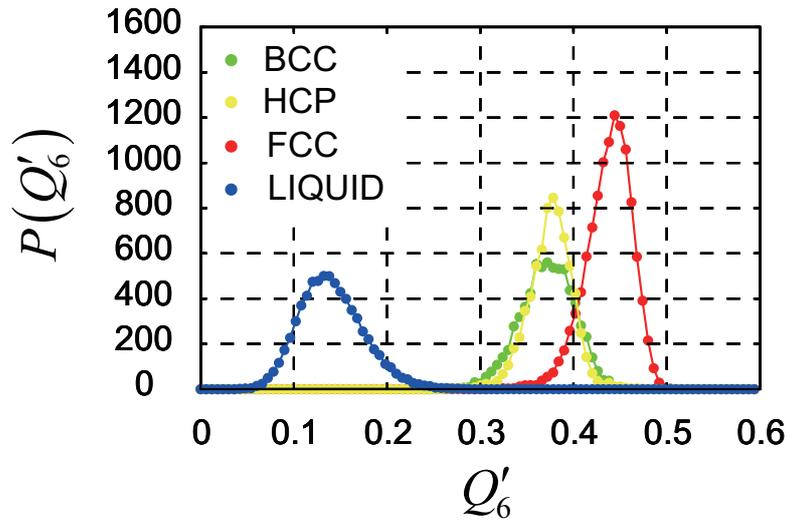


図 2.5: Voronoi 面積で規格化する方法を用いたボンド配向秩序  $Q'_6$  の各結晶構造での分布。配向秩序  $Q'_6$  が小さい部分に液体状態が分布し、結晶秩序が高い部分に結晶秩序が存在している。

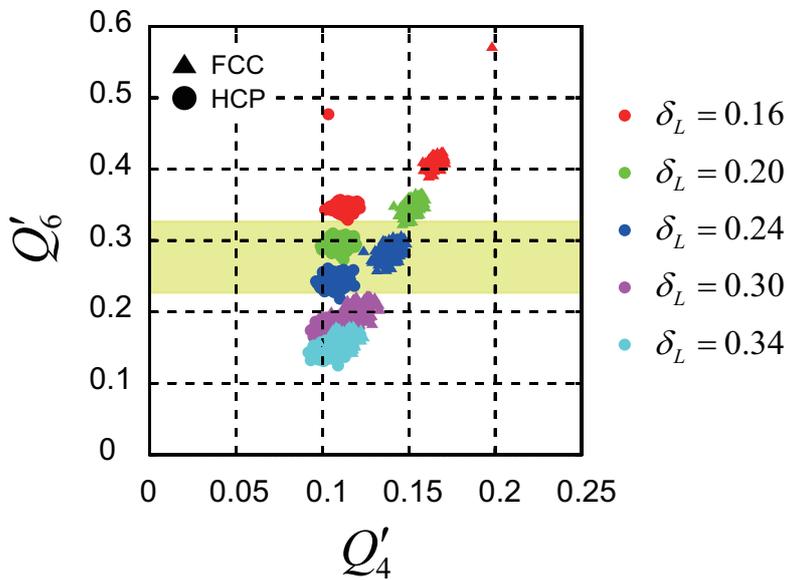


図 2.6: Lindemann パラメータとボンド配向秩序の関係。Lindemann パラメータの値によりボンド配向秩序の値が変化の様子を見ることができる。このとき  $Q'_4$  の値では結晶と液体を区別することができないが、 $Q'_6$  の値により、結晶と液体状態がよく区別されている様子がわかる。グラフの丸印は HCP 構造から融解を始めた場合を、グラフの三角印は FCC 構造からの融解を示している。

### 2.3.2 ボンドのコヒーレンス

図 2.5 で見たように、今回定義した  $Q'_6$  は結晶的な配向秩序を調べる点で有用である。しかし、一般に、 $Q'_6$  のみで結晶状態と液体状態を判別することはできない [69]。また、4 回対称性を調べるために用いられる  $q_4$  や、次節で説明する、より高次の普遍量  $w_l$  を用いても液体と結晶を識別することは難しい (図 2.7(a))。

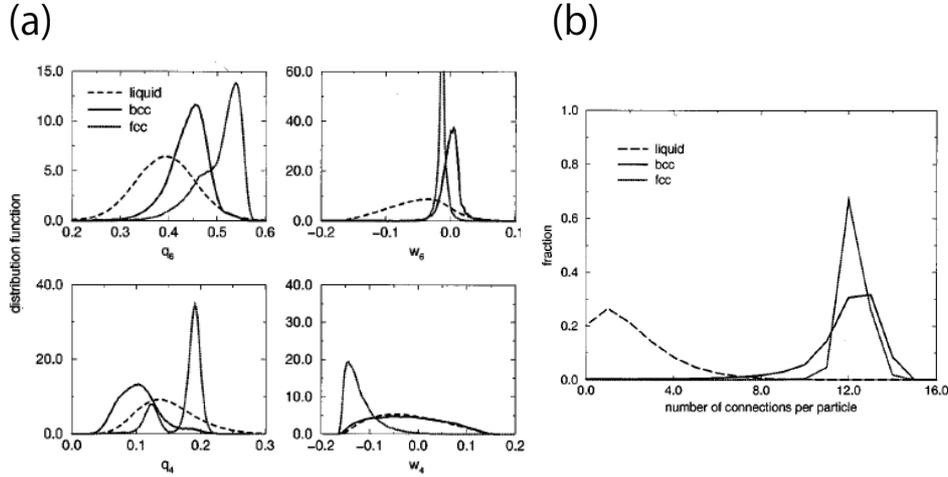


図 2.7: 液体と結晶の識別 [69]。(a) : 回転普遍量  $q_6, q_4$  および高次の回転普遍量  $w_6, w_4$  を用いても液体と FCC 構造・BCC 構造の分布が重なってしまっているため、両者の識別ができない。(b) : ボンドのコヒーレンスを計算することで、液体と結晶の分布に重なりがなくなる。したがって、結晶と液体の区別にはボンドのコヒーレンスを計算し、結晶的ボンドの数を閾値に設定すれば良いことがわかる。

このとき、図 2.7(b) のように周囲の粒子  $j$  とのボンドのコヒーレンスを計算することで、粒子  $i$  と粒子  $j$  のボンドが結晶的か否かが判別できることが知られている [69]。このときにコヒーレンスを計算する配向秩序は結晶と液体構造を精度よく分けるために  $l=6$  の場合について計算を行った。尚、ボンドのコヒーレンスについて  $\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) = \sum_{m=-l}^l q'_{lm}(i) q'_{lm}(j)$  とし、

$$\frac{\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j)}{|\mathbf{q}_6(i)| |\mathbf{q}_6(j)|} > 0.7$$

の場合を結晶的ボンドと認定した<sup>3</sup>。このコヒーレンスの閾値を 0.7 に選ぶことで、結晶的ボンドの数を測定した時に FCC や HCP 構造のボンド数が 12 になり、BCC 構造の場合にはボンド数が 14 と第 2 近接粒子まで含めた最近接粒子数にピークを持つことが確認できる。以上から、このボンドの数および、 $Q'_6$  の値により、結晶構造と液体構造の識別を行った。

<sup>3</sup>このとき、連続量として、

$$S(i) = \sum_{j=1}^{N_V(i)} \frac{\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j)}{|\mathbf{q}_6(i)| |\mathbf{q}_6(j)|} \quad (2.8)$$

を定義してボンドの数を計算することも可能である。

### 2.3.3 結晶形の分類

以上では最低次の回転普遍量  $q'_l$  および  $Q'_l$  を用いることで結晶状態と液体状態を区別できることを示した。しかし、局所的な構造について  $q'_l, Q'_l$  のみを用いては結晶形を明確に同定するのは難しい。そこで、更に高次の回転普遍量を計算することで、結晶形の分類を試みた。この回転普遍量は Wigner 3j 記号を用いて、

$$W'_l(i) = \sum_{m_1+m_2+m_3=0}^l \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \frac{q'_{lm_1}(i) q'_{lm_2}(i) q'_{lm_3}(i)}{|q'_l(i)|^3} \quad (2.9)$$

と表すことができる。この中で  $l = 4, 6$  の高次の回転普遍量  $W'_4, W'_6$  を各結晶形で計算した結果、得られた分布を図 2.8 に示す。ここから、 $W'_6$  が正の場合 BCC 構造を分け、 $W'_4$  の正負で FCC および HCP 構造を判別すれば良いことがわかる。

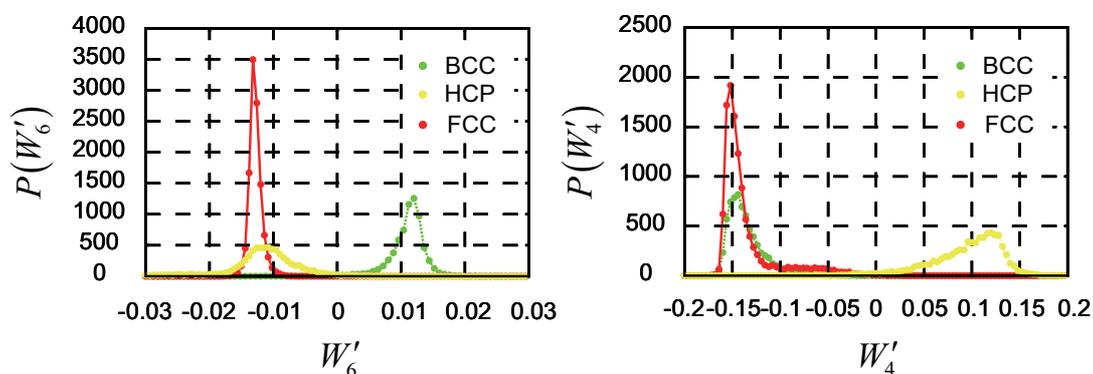


図 2.8:  $W'_4, W'_6$  を用いた結晶構造の分類。高次の回転普遍量  $W'_4, W'_6$  を計算することで、それぞれの結晶形を判別する。 $W'_6$  が正の場合 BCC 構造と FCC, HCP 構造を識別し、 $W'_4$  の正負で FCC 構造および HCP 構造を判別すれば良いことがわかる。

### 2.3.4 界面や欠陥の識別

更に、本研究では結晶化のフロント面や融解時の欠陥について着目する。ここでは Kawasaki-Onuki により導入された、回転不変の”不均一”部分を調べることで結晶・液体の界面や欠陥の識別を行った [70]。この disorder variable  $D(i)$  と呼ばれる変数は、結晶と液体をよく区別する回転普遍量  $q_6$  の値を周囲の粒子と比較することで得られる。

$$D(i) = \frac{1}{N_V(i)} \sum_{j=1}^{N_V(i)} \sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i) - q_{6m}(j)|^2 \quad (2.10)$$

尚、欠陥は  $D(i) > 0.1$  で生じることが知られている [70]。本実験系で  $D(i)$  を調べると図に示すように欠陥の存在する部分では  $D(i)$  が高い値をとり、結晶的な部分では  $D(i)$  が 0.1 以下の低い値をとっていることがわかる。

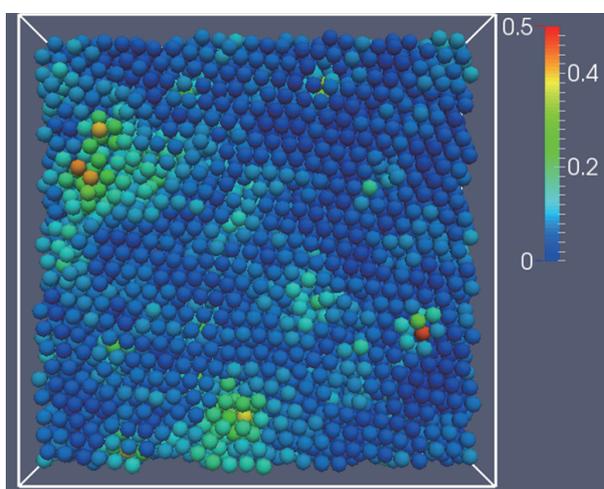


図 2.9: Disorder variable の実験系への適応。Kawasaki-Onuki [70] により定義された回転不変の不均一を表す量を用いることで、結晶中の欠陥や異なる結晶構造の境界、結晶表面などを抜き出すことができる。

# 第3章 シミュレーション手法

## 3.1 はじめに

荷電コロイド系では、剛体球系とは異なり、粒子の体積分率や温度、粒径分散といった自由度以外に、イオンの濃度分布という自由度が加わる。このようなイオン濃度、特に低濃度のイオン濃度分布を実験的に決めるのは困難を伴う。そこで、イオンの濃度分布は数値シミュレーションを行うことにより調べた。

荷電コロイド系では、コロイド周囲のイオンの濃度分布に従い粒子間相互作用が変化する。したがって、粒子のダイナミクスを考える場合、粒子を取り囲むイオンの濃度分布を調べ、力場を考える必要がある。しかし、通常の Molecular Dynamics シミュレーション (MD) や Brownian dynamics シミュレーション (BD) ではイオンの濃度分布を拡散方程式にしたがう連続場の量として扱うことができない。したがって、2体の粒子間ポテンシャルによる力としてしか組み込むことしかできず、イオン濃度分布の効果をあらわに考えられてこなかった。このような2体ポテンシャルの重ね合わせによる描像は3体以上の問題を考える場合にはイオン分布が球対称性からずれるため、ポテンシャル力の単純な重ね合わせが一般には成立しない。

そこで、本研究では流体力学的効果及びイオンの濃度分布を調べることができる方法として流体粒子ダイナミクス法 (FPD 法) [71] を荷電系に拡張した方法を用いた [72, 73]<sup>1</sup>。この方法を用いることで、流体力学的相互作用やイオン分布が不均一な場合での力場を適切に扱うことができるため、荷電コロイド系のダイナミクスを適切に計算できる。この章ではまず荷電系における特徴的な時間としてどのようなものが存在するか考えた上で、具体的なシミュレーション手法について述べる。

## 3.2 荷電コロイド系における特徴的な時間スケール

荷電コロイド系には主に3つの時間スケールが存在する。それは、粒子の運動に関する時間スケール  $\tau_{particle}$ 、イオンの濃度分布が緩和する時間  $\tau_{ion}$ 、流体の速度が緩和する時間  $\tau_{fluid}$  である。このそれぞれについて、特徴的な時間スケールを見積もり、シミュレーションにおける時間の単位を考える。

粒子速度の時間スケールは式 (1.23) で与えられた速度から  $\tau_{el} = \frac{a}{v} \simeq 5 \times 10^{-4}$  [sec] と見積もられる。

---

<sup>1</sup>このようにイオンの自由度を考えた計算や流体の効果を取り入れた計算の例として [74, 75] も挙げることができる。

次に、イオン分布が緩和する時間スケールをイオンの拡散方程式から見積もる。外場のない状態のイオン濃度  $C$  の拡散は拡散方程式に従い、イオンの拡散定数  $L$  として、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = L \nabla^2 C \quad (3.1)$$

と書ける。イオン濃度  $C$  を Fourier 変換したものを  $C_{\mathbf{k}}(t)$  を用いて、この方程式を書き直すと、

$$C_{\mathbf{k}}(t) = C_{\mathbf{k}}^0 \exp(-Lk^2 t) \quad (3.2)$$

となる。したがって、イオン分布の緩和における特徴的時間  $\tau_{ion}$  は、 $k = 2\pi\kappa$  として、

$$\tau_{ion} \simeq \frac{(10^{-6})^2}{4\pi^2 \times 10^{-9}} \sim 2.5 \times 10^{-5} [\text{sec}] \quad (3.3)$$

となる。これは粒子速度に比べて僅かに速いが、電気泳動の場合のように外場がかかる場合などでは、粒子運動の時間スケールの方が速くなる場合もある。そのような場合には、粒子の運動により、たとえ1粒子の運動であってもコロイド周りのイオン分布が球対称な形からずれることがある。

次に、流体の速度場が緩和する時間スケールを考える。速度場について Navier-Stokes 方程式を Oseen 近似を用いて解くと、

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}}(t) = [\mathbf{v}_{\mathbf{k}}(0) - \mathbf{T}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{k}}] \exp\left(-\frac{\eta k^2}{\rho} t\right) + \mathbf{T}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{k}} \quad (3.4)$$

ここで、 $\mathbf{T}_{\mathbf{k}}$  は Oseen テンソルであり、

$$\mathbf{T}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\eta k^2} \left( \mathbf{I} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k^2} \right) \quad (3.5)$$

と書くことができる。したがって、コロイドの半径程度離れた距離における流体の速度緩和の特徴的な時間スケール  $\tau_{fluid}$  は、

$$\tau_{fluid} = \frac{\rho}{\eta k^2} \sim 1 \times 10^{-8} [\text{sec}] \quad (3.6)$$

と非常に短い。したがって、本研究では流体の運動量の拡散時間をシミュレーションの時間ユニットとして計算を行った。

### 3.3 流体粒子ダイナミクス (FPD) 法

流体粒子ダイナミクス (Fluid Particle Dynamics) 法はコロイド粒子を高粘性の液体粒子と近似することで、計算コストの高い固体・液体界面の境界条件を顕わに扱わないで計算を行うという近似手法である [71]。実際、図 3.1 のように溶媒とコロイド粒子の粘性比が 50 程度になると、速度場が粒子内部に入らない様子が見て取れる。

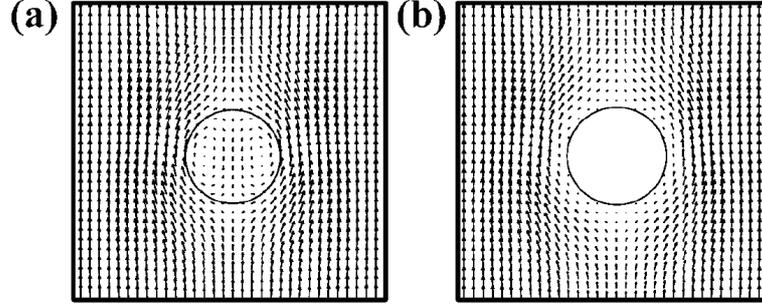


図 3.1: 流れ場中の流体粒子。(a) : コロイドと溶媒の粘性比  $R = 1$  の場合, (b) :  $R = 50$ . コロイドと溶媒の粘性比が充分大きい場合は速度場が流体粒子内部に入らず、固体的に振る舞う [文献 [71] より]。

以下では荷電系に拡張する前にこの FPD 法の詳細について述べる。この方法では、まず粒子  $i$  の位置座標  $\mathbf{R}_i$  から粒子の存在する領域を濃度場に変換する。

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \frac{\tanh\left(\frac{a-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|}{\xi}\right) + 1}{2} \quad (3.7)$$

ここで、 $a$  は粒子半径を表し、 $\xi$  は界面厚みを表す。この濃度場は粒子内部では 1、外部では 0 をとる変数である。また、境界条件を顕に扱わずに低粘性、高粘性領域をまとめて Navier-Stokes 方程式で解くことができるよう、濃度場には滑らかな関数を採用している。このときの粒子周囲の濃度場を 2 次元的に表すと、図 3.2 の赤線のようになる。この濃度プロファイルは  $\xi/a \rightarrow 0$  の極限で固体と液体を完全に区別することができるが格子を用いたシミュレーションでは空間の刻み幅を  $\xi$  よりも小さくとる必要がある。これは計算精度を確保するために必要だが、計算コストの面から制約が生じる。したがって、本研究では長さのスケールを界面厚みにとり、それを空間の刻み幅と等しいとして  $\Delta x = \xi = 1$  に定めて計算を行った。この濃度場を粘性場に変換することで、(流体) 粒子の粘性  $\eta_p$  と溶媒粒子  $\eta_s$  の粘性を滑らかにつなぎ、流体方程式を解くことが可能になる。

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta_s + \sum_i^N (\eta_p - \eta_s) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

この流体粒子は溶媒と粒子の粘性比  $R$  が大きくなるほど固体的に振る舞うが、その一方で計算時間が増してしまうため、本研究では  $R = 50$  に固定して計算を行っている。

同様に、粒子間に働くポテンシャル力  $\mathbf{F}_i$  についても力場  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  に変換する。

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \frac{\mathbf{F}_i \phi_i(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r})} \quad (3.9)$$

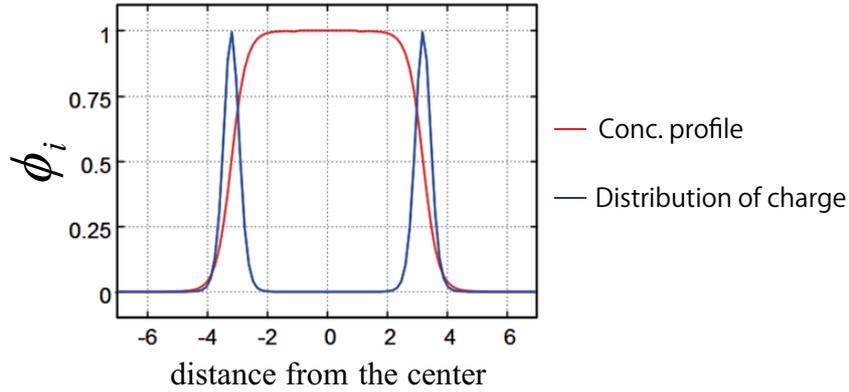


図 3.2: FPD 法で扱う粒子の濃度プロファイル。赤線：粒子の位置座標に合わせた濃度分布。溶媒とコロイド粒子の間を滑らかにつなぐことで、コロイド-溶媒界面での境界条件を顕わに計算する必要がなくなり、効率よく計算が行える。青線：表面電荷の分布。荷電コロイド系の FPD 法ではコロイド粒子の濃度分布を微分した界面部分に電荷を持たせている。

以上から、非圧縮条件  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  を満たす場合の Navier-Stokes 方程式

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \mathbf{F} - \nabla p + \nabla \cdot \eta \{ \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \} \quad (3.10)$$

を解く。この速度場は各点での流体の速度なので、各粒子の速度  $\mathbf{v}_i$  は粒子内部で平均した速度

$$\mathbf{v}_i = \frac{\int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \mathbf{v}_i(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r})} \quad (3.11)$$

を用いる。この粒子速度を用いて粒子の位置座標を off-lattice で時間発展させる。この時間発展させたときの流体粒子は変形していないとして、初めの対称な濃度場の式を用いて流体粒子のプロファイルを再び定め、lattice 上にマップし、その後上記の計算を繰り返す。

以上、FPD 法の手順をまとめる。

1. 時刻  $t$  における粒子座標  $\mathbf{r}_i(t)$  を濃度場  $\phi_i(\mathbf{r}_i, t)$  に変換する。
2. 各粒子に作用する力  $\mathbf{F}_i(t)$  を求める。
3. 濃度場  $\phi_i(\mathbf{r}_i, t)$  を用いて粘性場  $\eta(\mathbf{r})$ 、力場  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  を求める。
4. Navier-Stokes 方程式を解くことで、各点での速度場  $\mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t)$  を求める。
5. 各点での速度場  $\mathbf{v}_i(\mathbf{r})$  から粒子速度  $\mathbf{v}_i$  を計算する。
6. 粒子速度  $\mathbf{v}_i$  を用いて、粒子の時刻  $t + \Delta t$  における粒子座標位置座標  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  を得る。この新しい位置座標に非格子上で更新した粒子を格子上にマップする。
7. 上記の手順 1~6 を新しく得られた位置座標に関して繰り返す。

このような FPD 法により、粒子の運動を適切に表現できることを Navier-Stokes 方程式から粒子の運動方程式を導出することで示した (付録 B)。また、FPD 法を検証するため、一定外力下での定常運動における Stokes の抵抗則が成り立つことを確認した。時刻  $t = 0$  で静止状態にある粒子を一定の外力  $F$  で牽引する。このとき定常状態では等速運動が生じる。周囲の溶媒部分の体積が充分大きい場合、外力と定常速度  $V$  の間には Stokes の抵抗則

$$V = \frac{F}{6\pi\eta_s a} \quad (3.12)$$

ここで、 $\eta_s$  は溶媒の粘性を表し、 $a$  はコロイドの半径を表す。FPD 法について、一定の力で粒子を牽引した時の結果について、図 3.3 に示す。力  $F$  が大きい場合には、粒子速度

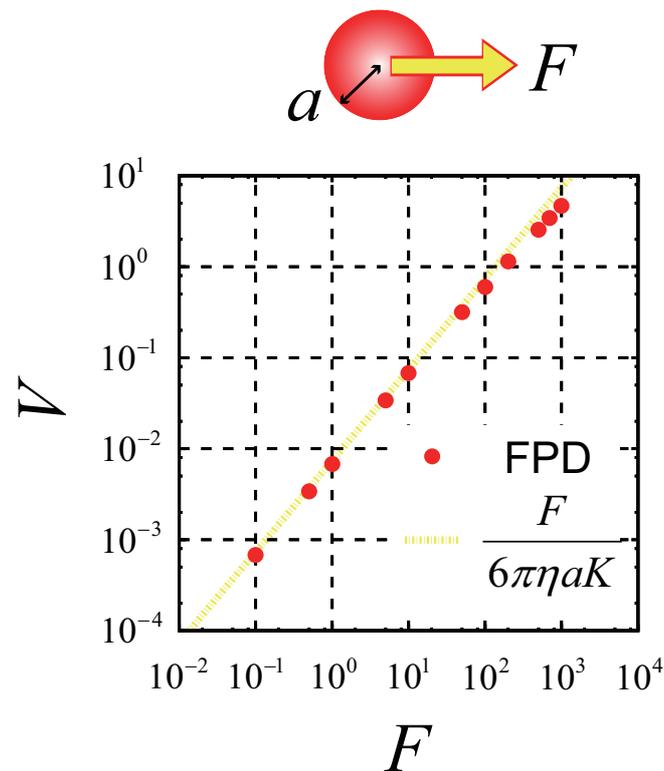


図 3.3: FPD 法の検証。Stokes の抵抗則を検証するため、力と速度の関係を測定した。 $K$  は系のサイズ  $N$  と半径  $a$  のサイズ比に依存する有限サイズ効果を表す。ここでは  $K = 1.8$  とした。

$V$  がずれるものの、Stokes の抵抗則が精度よく成り立っていることがわかる。

## 3.4 荷電系に拡張されたFPD法

荷電コロイド系では、粒子の周囲に存在するイオン濃度が相互作用の大きさに影響を与える。そこで、コロイド周囲のイオン濃度分布について、静電相互作用を考慮した拡散方程式を解くことで、イオンの濃度分布を求め、そこから、コロイド間に働く静電相互作用の計算も行った [72, 73]。

### 3.4.1 イオン濃度場の時間発展

イオン濃度場の拡散方程式を考える上で、粒子の持つ電荷についても場の量に変換する必要がある。粒子  $i$  は、図 3.2 の青線に示されるように表面に電荷  $Q_i e$  を持つと考える。

$$q_i(\mathbf{r}) = \frac{Q_i e |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2}{\int d\mathbf{r} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2} \quad (3.13)$$

コロイドの電荷分布に加え、周囲に存在する価数  $z_\alpha$  のイオンの濃度分布  $C_\alpha$  を用いて、静電ポテンシャル  $\psi(\mathbf{r})$  を Poisson 方程式から求める。

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = - \sum_\alpha \frac{z_\alpha e C_\alpha(\mathbf{r})}{\epsilon} - \sum_i^N q_i(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

ここで、 $\epsilon$  は誘電率を表し、イオンの種類は  $\alpha$  で表している。当然、電気的中性条件、及びイオンの濃度が保存するように価数及び濃度は定めてある。この方程式 3.14 から得られた静電ポテンシャル  $\psi(\mathbf{r})$  を用いて、拡散方程式によりイオン  $\alpha$  の濃度場  $C_\alpha$  を時間発展させる。

$$\frac{DC_\alpha}{Dt} = \nabla \cdot \left[ \frac{L}{k_B T} C_\alpha \nabla (k_B T \ln C_\alpha + z_\alpha e \psi + U_p) \right] \quad (3.15)$$

ここで、 $U_p$  はコロイド内部にイオンが入ることを防ぐために導入した人為的なポテンシャル障壁で、 $U_p = \chi \phi$  とコロイドの濃度場に比例するように与えている。また、このとき、力場  $\mathbf{F}$  は、静電相互作用の効果を受けて、

$$\mathbf{F} = \sum_i^N \frac{\mathbf{F}_i \phi_i}{\int d\mathbf{r} \phi_i} - \rho_e \nabla \psi \quad (3.16)$$

のように変わる。ここで  $\rho_e = \sum_i \rho_i + \sum_\alpha e z_\alpha C_\alpha$  であり、イオン種  $\alpha$  の電荷やコロイドの持つ電荷を足し合わせたものである。

以上の方程式から、荷電コロイド系の粒子位置を固定し、塩濃度の分布を緩和させたときの様子を図 3.4 に示す。

図 3.4 では粒子位置はランダムに配置している。また、塩は加えておらず、荷電コロイドの対イオンのみの分布を表示している。このときの対イオン分布は、荷電コロイドの内部には入りこまず、粒子の濃度分布が高い部分で高くなっている様子を見ることが出来る。また、このイオン濃度の時間発展は Navier-Stokes 方程式の時間発展と同じ時間刻

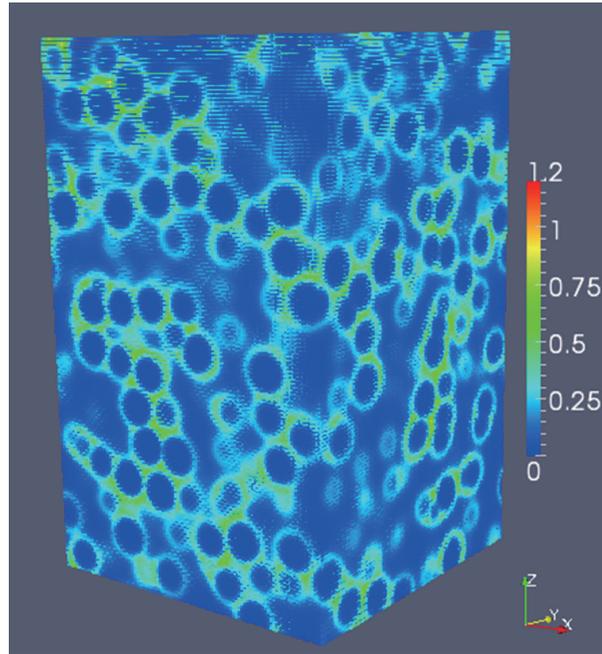


図 3.4: 荷電コロイド系のシミュレーション。イオンの濃度分布を可視化している。この場合、粒子の位置座標はランダムに配置し、イオンはコロイドの電荷の対イオンのみを分散させている。また、この図からコロイド内部にイオンが入りこまないことが確認できる。

みで解くことが揺らぎを導入する際にも物理的に自然な方法である。そこで、規格化された拡散係数  $L$  は時間のユニットである運動量の拡散よりも遅いとして  $L < 1$  を満たすようにイオンの拡散定数を定めた。当然、イオンの拡散定数はコロイドの拡散定数よりも大きいため、この方法ではコロイドの拡散定数を非常に小さくとる必要がある。しかし、実際のコロイド半径  $a_c$  とイオン半径  $a_i$  を用いると計算コストが非常に大きくなってしまうため、本研究では両者の比を 20 に固定して計算を行った。

### 3.4.2 コロイドに加わる力場の補正

Poisson 方程式 3.14 から計算される、静電ポテンシャル勾配によりコロイド粒子にかかる力は、コロイドの表面電荷に加わる力である。コロイド粒子は固体粒子なので、表面電荷に作用した力は粒子全体に均一にかかる。しかし、上記の方法では、流体粒子という仮定により、コロイド粒子内部の流れ場が不均一になってしまう。この問題を解決するため、本研究では、静電ポテンシャルから力場を計算した後、粒子ごとに作用する力を積分し、コロイド内部に働く静電力学相互作用を (半径  $a$  の内部に) 均一に与え直すという力の補正を行った。

以上の力場の補正を加えた結果、FPD 法で 2 粒子間に働く力は図 3.6 のようになる。ここで、各点は粒子間の距離を変えた時に粒子間に働く力を測定した計算結果を表し、実線は DLVO 理論 (正確には引力は与えていないので遮蔽された Coulomb 相互作用) を用いて得られた結果についてフィッティングしたものである。このグラフからは 2 体の場合の粒子間相互作用が適切に計算されている様子が見て取れる。

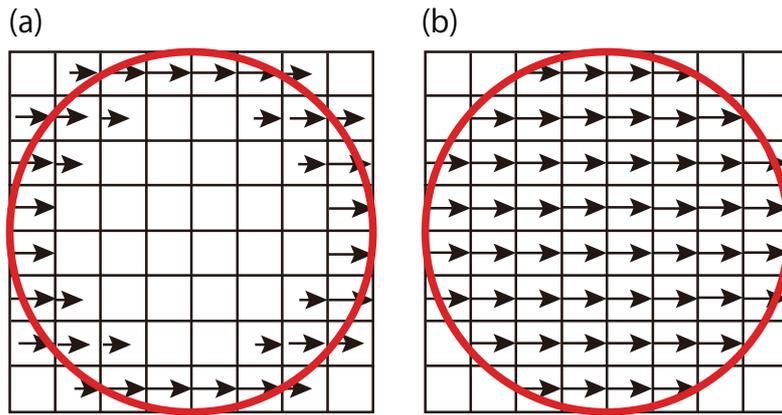


図 3.5: FPD 法における力場の補正。(a) : 補正前の模式図。コロイド表面にのみ静電力学相互作用が働いている。(b) : 補正後の模式図。流体粒子全体に均一に力を加えることで、粒子に加わる力が固体的になる。

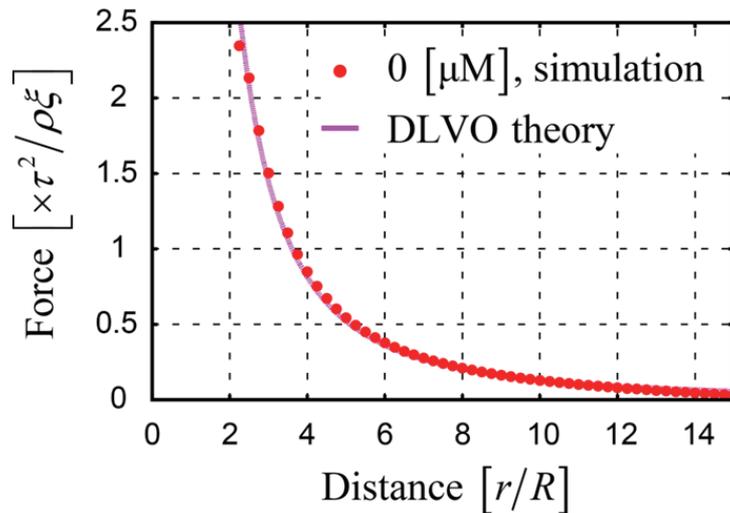


図 3.6: 2 体の粒子間相互作用の比較。実線は DLVO ポテンシャルによる計算結果を表す。荷電コロイドの FPD 法で粒子間距離を変えて粒子間相互作用を測定した結果とよく合致することが見て取れる。

### 3.5 揺動散逸定理を満たす揺らぎの導入

上述の方程式は揺らぎの効果が入っていない。しかし、実際には揺らぎの効果により、構造の再配列が進むことで、結晶の欠陥は消失していく。また、Ostwald の step rule に示されるように結晶の構造は段階をおって最安定状態に到達すると考えられている。更に、融解過程を研究する場合には、温度を考えなければ結晶の融解を扱うことができない。したがって、結晶化や融解のダイナミクスを扱う場合には系に熱ゆらぎを導入することが必要となる。そのため、本研究では Furukawa ら [76] にならい、流体自体に揺らぎの効果を取り入れた。また、系の温度が定義されることから、イオンの濃度分布についても揺らぎの効果を考えるのが適当である。そこで、[77-80] にならい、揺動散逸定理を満たすイオン濃度の分布に揺らぎの効果を取り入れることにした。流体力学的相互作用とイオンの自由度を考えたコロイド系で、これらの揺らぎの効果と共に揺動散逸定理を

満たす形で扱った研究は、筆者の知るところでは存在しない。

通常の Brownian Dynamics (BD) 法では、直接粒子に揺らぎが加わるという描像がとられる。しかし、実際には流体の揺らぎが粒子を駆動するという描像が物理的に正しい。更に、この描像をとる場合、BD 法と異なり実効的な温度が変化しないということが特徴として挙げられる。このような流体における揺らぎは Navier-Stokes 方程式に

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \mathbf{F} - \nabla p + \nabla \cdot \eta \left\{ \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right\} + \zeta \quad (3.17)$$

のように加わる。この揺らぎは揺動散逸定理

$$\langle \zeta_i(\mathbf{r}, t) \zeta_j(\mathbf{r}', t') \rangle = -2\eta k_B T \delta_{ij} \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (3.18)$$

を満たす。また、流体について温度の概念が定義されるので、同様の温度が与えられた時のイオン濃度揺らぎの効果を考えるのが適当である。このとき、イオンの拡散方程式は、

$$\frac{DC_\alpha}{Dt} = \nabla \cdot \left[ \frac{L}{k_B T} C_\alpha \nabla (k_B T \ln C_\alpha + z_\alpha e\psi + U_p) \right] + \theta \quad (3.19)$$

と書くことができる。このイオン濃度の揺らぎは以下の揺動散逸定理を満たす。

$$\langle \theta(\mathbf{r}, t) \theta(\mathbf{r}', t') \rangle = -2L \nabla C_\alpha \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (3.20)$$

これらの揺らぎの効果を取り入れたシミュレーション結果を図 3.7 に示す。

粘性  $\eta_s$  の溶媒中を粒径  $a$  の粒子が拡散する場合、粒子の拡散係数は  $k_B T / 6\pi\eta_s a$  である (Stokes-Einstein 則)。したがって、長時間極限での粒子の平均自乗変位  $\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle$  は 3 次元系の場合、

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi\eta_s a} t \propto t \quad (3.21)$$

となる。このような時間領域は diffusive 領域と呼ばれる。

一方、短時間領域では粒子は熱速度により直線的な運動をすると考えられる。実際に、コロイド粒子が周囲の流体をおしよけて進むことを踏まえた実効的な質量  $M_{eff} = M + 2\pi\rho a^3/3$  を考えることで、短時間領域での粒子の運動は熱速度  $\sqrt{\langle |\mathbf{v}|^2 \rangle}$  を用いて、

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \sqrt{\langle |\mathbf{v}|^2 \rangle} t^2 \propto t^2 \quad (3.22)$$

となる。ここで、熱速度とコロイド粒子の有効質量は、

$$\langle |\mathbf{v}|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M_{eff}} \quad (3.23)$$

と関係している。このような粒子の運動は流動場の効果が重要でない場合にも導くことができる (付録 B 参照)。ここで FPD 法に揺らぎの効果を取り入れた結果 (図 3.7(a)) を見てみると、粒子の平均自乗変位が Brownian time を境に ballistic な領域から diffusive な領域に遷移する様子が見て取れる。また、イオンの揺らぎについても、粒子内部にイオンがほとんど入らず、周囲の濃度が揺らぎつつ平衡濃度に向かい減少していく様子が見られる (図 3.7(b))。

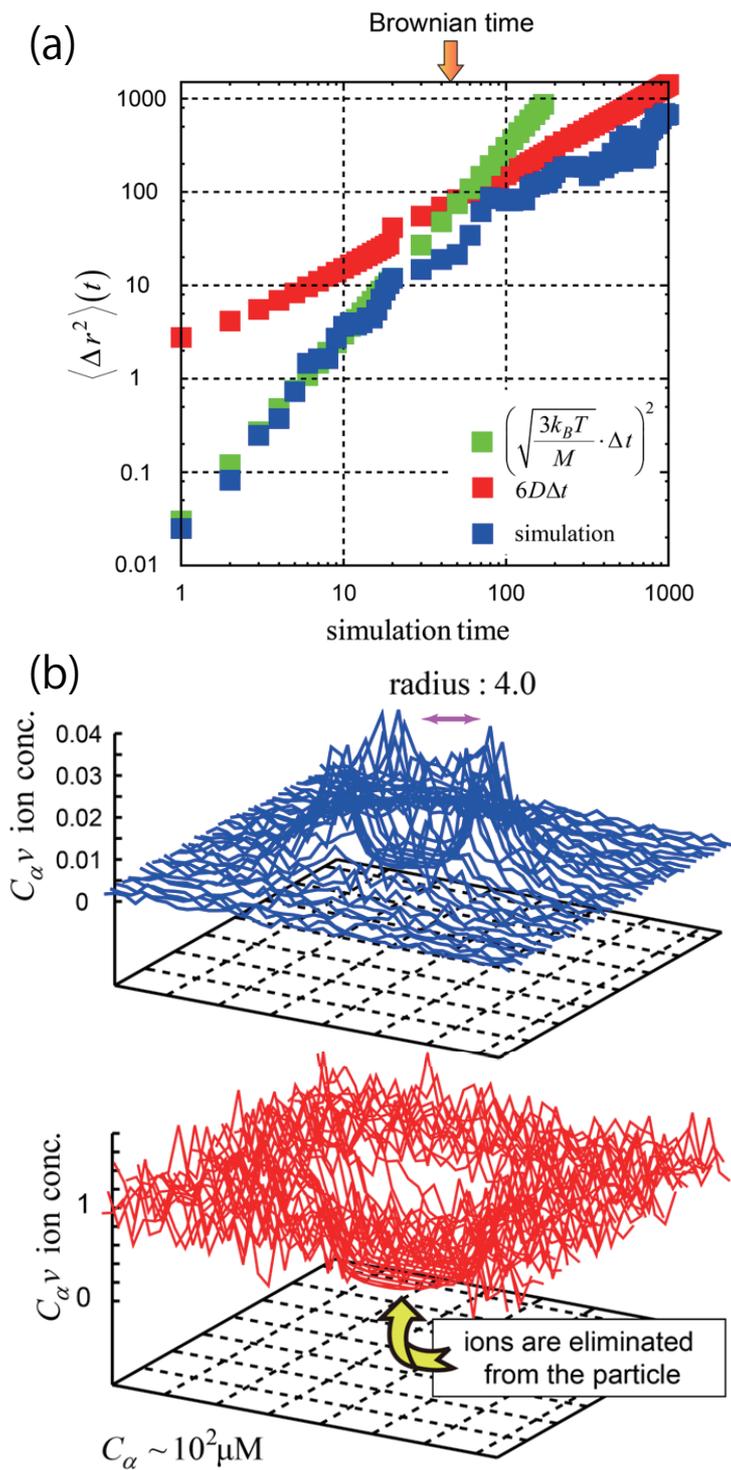


図 3.7: FPD 方における揺らぎの導入。(a) : 流体の Navier-Stokes 方程式に揺動項を加えた場合に見られる粒子の平均自乗変位の変化。粒子の平均自乗変位が Brownian time を境に ballistic な領域から diffusive な領域に遷移する様子が見て取れる。(b) : 粒子のイオン濃度場における揺らぎの効果。化学ポテンシャルにバリア項  $U_p$  を加えたことで、粒子内部にイオンが入っていない様子が見て取れる。

### 3.6 方程式の規格化

数値計算を行う上で必要な精度を保つためには、実際の単位 (MKSA 単位など) をそのまま用いて計算するのは得策ではない。そのため、シミュレーションを行う際に、各物理量の値をそのまま用いて計算することはせず、系の特徴的な長さや時間スケールで規格化した方程式を解く。

本研究で、計算を行う方程式は以下のように規格化される。

$$\frac{D\tilde{C}_\alpha}{D\tau} = \tilde{\nabla} \cdot \left[ \tilde{L}\tilde{C}_\alpha\tilde{\nabla} \left( k_B T \ln \tilde{C}_\alpha + z_\alpha \gamma \tilde{\psi} + \tilde{U}_p \right) \right] + \tilde{\theta} \quad (3.24)$$

$$\tilde{\nabla}^2 \tilde{\psi} = - \sum_\alpha z_\alpha \tilde{C}_\alpha - \sum_i^N \tilde{q}_i \quad (3.25)$$

$$\frac{D\tilde{\mathbf{v}}}{D\tau} = \tilde{\mathbf{F}} - \tilde{\nabla} p + \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\eta} \left\{ \tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{v}} + (\tilde{\nabla} \tilde{\mathbf{v}})^T \right\} + \tilde{\zeta} \quad (3.26)$$

ここで、長さの単位を  $\xi$ 、時間の単位を  $\tau$  とした。既に述べたように、このシミュレーションにおける長さスケールは流体粒子の界面厚みを 1 にとり、格子シミュレーションの差分スケール  $\Delta x$  と等しいと定めた。また、時間スケールは溶媒の運動量の拡散時間  $\tilde{\eta} = \frac{\eta\tau}{\rho\xi^2}$  を 1 に取るように計算を行った。また、イオンの拡散  $\tilde{L} = \frac{L}{\xi^2}$  はこの運動量の拡散よりも遅く、更にコロイドの拡散  $\tilde{D} = \frac{k_B T \tau}{6\pi\eta_s a_{colloid}\xi^2}$  よりも遅いため、本研究ではイオンとコロイドの半径の比を  $\frac{a_{colloid}}{a_{ion}} = 20$  に固定して計算を行った。尚、その他の物理量については、

$$\tilde{C}_\alpha = \xi^3 C_\alpha, \quad \gamma = \frac{e^2}{\epsilon k_B T \xi}, \quad \tilde{\psi} = \frac{\epsilon \xi}{e} \quad (3.27)$$

のように規格化した。また本研究では全てのイオン価数は  $z_\alpha = 1$  として計算している。



## 第4章 荷電コロイド系の結晶化

### 4.1 はじめに

結晶化は我々の身近に見られる現象である。それ故、古くから知られる問題で、精力的に研究がなされてきた。その多くは古典的核形成論との比較を行ったものが多い。しかし、一般に古典的核形成論で示される成長速度は実験で得られるものよりも低いことが知られている。その中で、近年液体中の結晶的中距離秩序に着目した研究により、この古典的核形成論を超えようという試みがなされ始めた。しかし、その多くは剛体球のシミュレーションによる研究 [1,2] であり、HCP や FCC 構造が安定相になるものばかりであった。一方、荷電系 (もしくは2体の相互作用がソフトポテンシャルで近似される系) では BCC 構造が安定に存在することが知られている [81]。このような場合にどのような中距離秩序が存在し、結晶形に影響を与えるかといった議論は少ない<sup>1</sup>。

更に、結晶化の研究の多くは古典的核形成・成長則との対応から、均一核形成を調べる試みが多い。しかし、系は本質的に不均一であり、通常平らな壁面からの結晶の成長が非常に速く支配的となる。そこで、本研究では、荷電系で見られる Wigner 結晶の結晶化ダイナミクスについて、成長フロントが見やすいよう、壁面からの1軸的な成長 (不均一核形成) に焦点を当てた研究を行った。その中で、液体中の結晶的中距離秩序に着目し、液体と結晶界面で、どのような構造が形成され、それがバルクでの構造にどのように影響を与えているか検討を行った。

また、我々の系では実験的に3次元1粒子観察を行うことが可能である。したがって、生じた結晶構造の形態変化も追跡することができる。これまで、Lennard-Jones ポテンシャルを用いたシミュレーションによる研究では、結晶化の初期に BCC 構造が見られるが、その準安定な構造が形態変化することで、より安定な構造になることが報告されている [83,84]。このような結晶の形態変化は Ostwald の step rule としても知られる。本研究ではこのような結晶表面に準安定な構造が生じる原因や形態変化の生じ方についても理解することを目的とした。

---

<sup>1</sup>ただし、今年になって新たに Wigner 結晶について液体中の中距離秩序について調べた論文が発表された。この結果は荷電系の過冷却液体中に HCP 的な構造が生じることを  $q_4$  を用いた構造の分類を通じて示したものである [82]。しかし、BCC 構造の  $q_4$  の値は最近接粒子の取り方に大きく依存するため、高次の配向秩序で液体の性向を分類する必要がある。この研究については低体積分率領域での結晶化の節で取り上げる。

## 4.2 Wigner 結晶と相図

まずは荷電コロイド系の相挙動を調べた。我々が用いた直径  $2.9[\mu\text{m}]$  の荷電コロイドにおける相図を図 4.1(a) に示す。Wigner 結晶は通常の剛体系と異なり、相互作用が長距離的なので粒子同士が離れた状態で結晶化が起こる。このような結晶状態は Wigner 結晶と呼ばれ図 4.1(b) で示したように、三角格子が壁面にそろった結晶構造をとる。このような長距離斥力が働く結果、剛体球で結晶化する体積分率  $\phi \simeq 0.494$  よりも大幅に小さい体積分率で荷電コロイド系は結晶化する。本研究で用いた PMMA コロイドでは、Wigner 結晶相と液体状態の相境界は、 $\phi \simeq 0.09$  程度である。

このときの結晶および液体構造の判別には Hansen-Verlet の判定条件を用いた [29]。この判定条件は Lennard-Jones ポテンシャルを用いた数値シミュレーションにより、経験的に与えられた判定条件である。この方法では、系の構造因子を判定条件に用いる。通常、構造因子  $S(q)$  は散乱実験から得られるが、本研究では、溶媒とコロイドの屈折率を合わせているため、散乱実験が行えない。しかし、その代わりに共焦点顕微鏡観察により系全体での粒子位置座標がわかっているため、動径分布関数  $g(r)$  を求め、それを Fourier 変換することで、構造因子  $S(q)$  を求めた。以下にその方法を記す。動径分布関数は、ある粒子  $i$  から  $r$  離れた距離にいくつの粒子  $n(r)$  が存在しているかを系全体で平均化した量である。したがって、

$$g_i(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho}, \quad g(r) = \langle g_i(r) \rangle \quad (4.1)$$

と計算される。この動径分布関数を用いて構造因子を計算することができる。

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) [g(r) - 1] \quad (4.2)$$

ここで、分布は等方的であると考えると、角度方向の依存性を考える必要がないので、

$$S(q) = 1 + \rho \int dr 4\pi r^2 [g(r) - 1] \cdot \frac{\sin qr}{qr} \quad (4.3)$$

となる。ここで得られた構造因子の第一ピークが 2.85 を超える場合には結晶。下回る場合には液体状態と区別するのがこの判定方法である。

このようにして、相図における結晶液体を判別した。その後、ボンド配向秩序変数を用いることで主要な結晶形を選別し、相図上に記入している。Yukawa ポテンシャルを用いて過去に計算された相図とこの相図を比較すると、低体積分率の時に BCC 構造が見られるという点や、結晶化が始まる体積分率は変わらないものの、熱力学的に安定相とされる FCC 構造が主となる場合は見ることができず、高い体積分率では BCC と HCP の共存する領域が安定な結晶として観察された。

## 4.3 壁面からの結晶化

Wigner 結晶は斥力による結晶状態であり、平らな壁面からの不均一核形成・成長が非常に速い。そこで、本研究では、幅  $1[\text{mm}]$ 、高さ  $0.1[\text{mm}]$  の直方体キャピラリーを用い

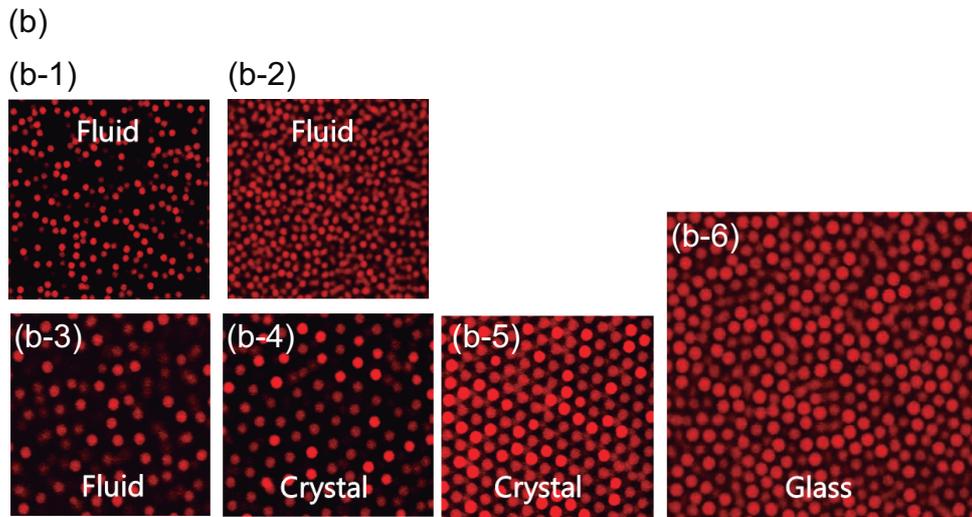
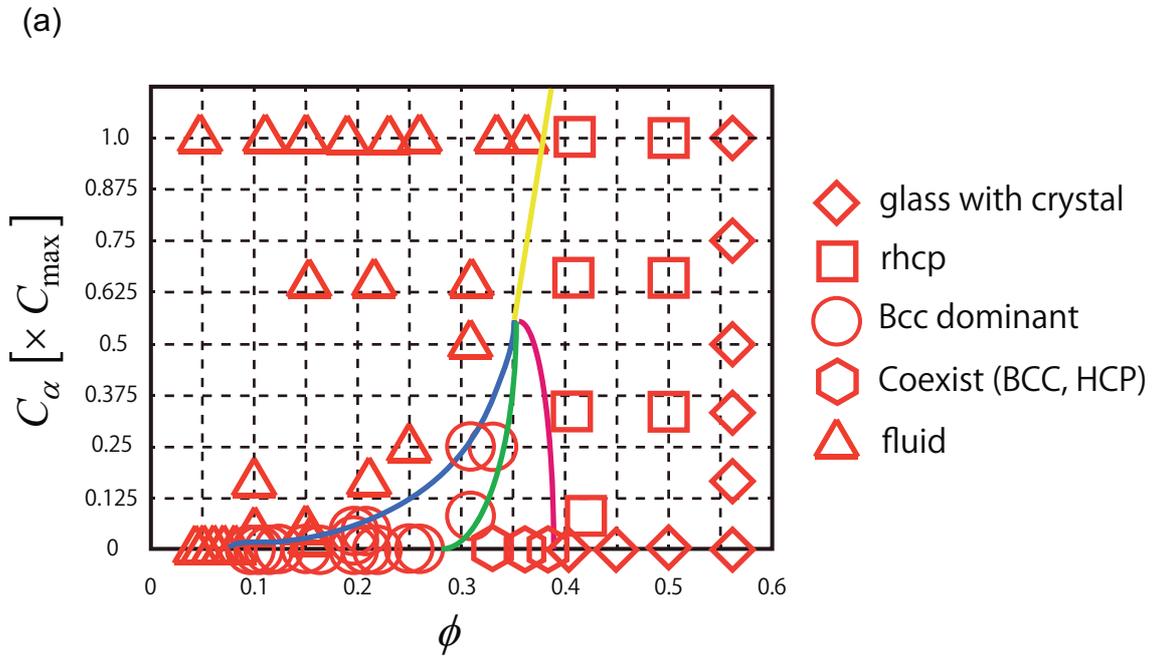


図 4.1: 荷電コロイド系の相図。(a): 剛体球系に比べ非常に低い体積分率で結晶化する。Yukawa ポテンシャルで計算されてきたように、低い体積分率の場合は BCC 構造が安定相である。しかし、体積分率が上昇するにつれ、BCC 構造だけでなく HCP 構造が混在した状況が安定になる。また、剛体球系同様高い体積分率ではガラス状態を観察できる。(b): 結晶や液体の構造、(b-1, 2): 塩を添加した場合の液体、(b-3): 無塩系での液体構造, (b-4, 5): Wigner 結晶, (b-6): ガラス状態。

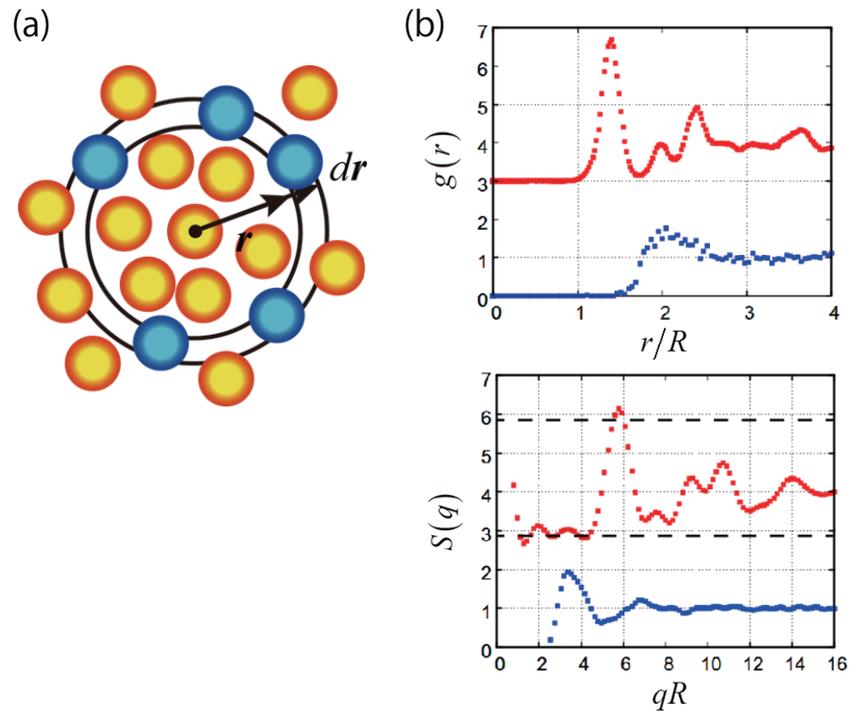


図 4.2: 動径分布関数と構造因子の計算。(a): 動径分布関数の計算。系が等方的だと考えることができる場合、密度分布は原点からの距離  $r$  のみの関数で与えられる。このような角度依存性を無視し、動径方向の密度分布を表す関数が、動径分布関数である。(b): 結晶および液体状態における動径分布関数 (上) と構造因子 (下)。結晶状態は赤い点線で示され、縦軸方向に 3 だけずらして描いている。また、液体の場合は青の点線で分布が描かれている。系が結晶の場合には、動径分布にはその周期的な構造が反映され、複数のピークが生じる。これは格子間距離を表すため、この分布関数から、バルクの結晶相を推測することもできる。また構造因子は系が結晶か液体か判別するために用いられる。黒い点線は構造因子が 2.85 の線を表し、結晶と液体は Hansen-Verlet の判定条件で区別している。

てこの不均一成長の観察を行った。このように薄いキャピラリーを用いることで、高さ方向 ( $z$  方向) に関しては、上下のガラス壁面に挟まれたコロイド分散系の高さ方向全領域を観察することができる。また、ガラスに固着したコロイド粒子から観察することで、共焦点顕微鏡のスキャンを行う際に  $xy$  方向および  $z$  方向にドリフトしないことを確認している。尚、観察方法、画像解析方法などは、2.1.3 節で示した通りである。このときの結晶化の様子を図 4.3 に示す。図中の粒子は、見やすくするために結晶状態を大きく描画し、液体状態は省いて表示している。図の上下両端にガラスの壁面が存在し、その平坦な壁面からの不均一核形成・成長の様子を見ることができる。

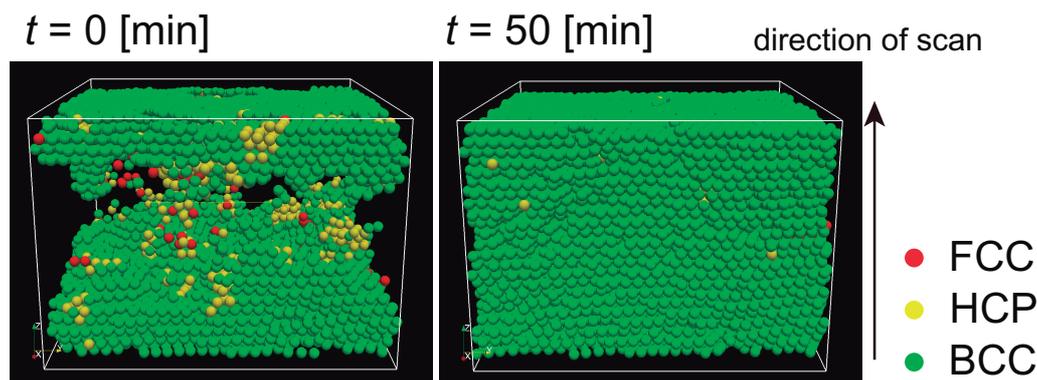


図 4.3: 結晶化の様子。図中の粒子は見やすくするため結晶状態を大きく描画し、液体状態は省いて表示している。図の矢印は共焦点顕微鏡のスキャン方向を示し、この端点部分にガラス壁面が存在する。したがって、結晶化は壁面から進行し、中央部に液体構造が挟まれた状態になっていることが見て取れる。尚、画像は  $xyz$  の各方向について端 2 層を排除して表示している。

この系の体積分率は  $\phi = 0.24$  であり、実験開始から 50 分後の状態から、BCC 構造が安定な構造になっていることがわかる。また、Yukawa ポテンシャルを用いて計算された相図上では BCC および FCC が安定な結晶構造になっているが、本実験では、結晶化のフロント面に HCP 的な構造が多く存在している様子が見られる。以下の 4.4 節では、コロイドの体積分率が低い領域で BCC 構造の表面にこのような HCP 的な配向秩序を有する構造が生じやすい原因について考える。

また、高体積分率領域では相図にも記した通り、BCC 構造と HCP 構造が混在した相が生じている。このように、比較的体積分率が高い場合には、液体状態と接する結晶相が BCC 構造を取りやすいことが観察された (図 4.4)。この実験ではコロイドの体積分率が  $\phi = 0.33$  の結果を示している。

Yukawa ポテンシャルを用いた自由エネルギーの計算結果では、このように体積分率が高い領域で BCC 構造よりも FCC 構造が熱力学的な安定構造となることが知られている。また、HCP 構造と FCC 構造の自由エネルギーは FCC の方がいつでも低く、その大きさは電荷や遮蔽長により変化するものの 1 粒子あたり  $1 \times 10^{-2} k_B T$  より小さいことが知られている [81]。このように熱力学的な安定相としては FCC が安定となるものの、高体積分率領域における実験結果では明らかに HCP 構造が生じやすい。以下の 4.5 節では、

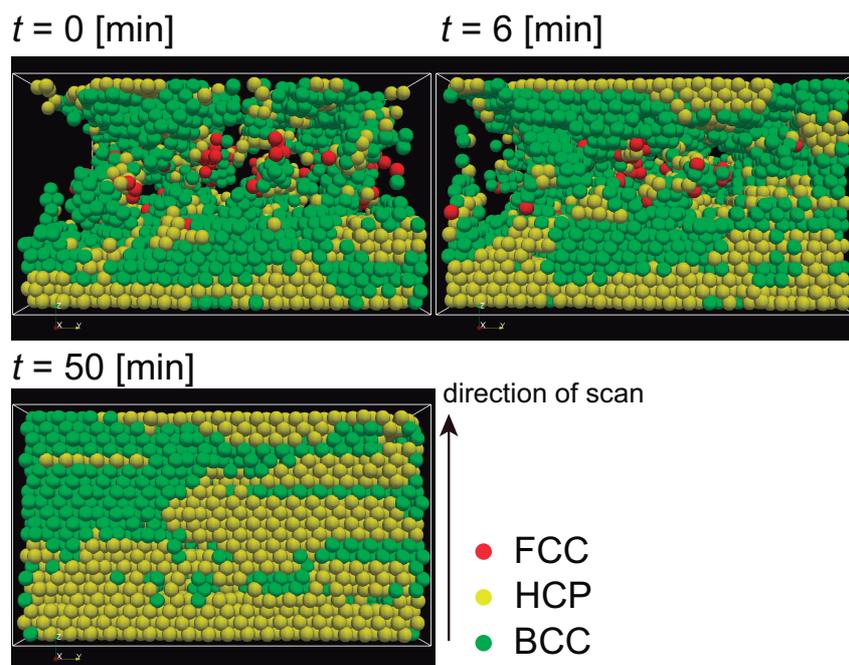


図 4.4: 体積分率が高い領域での結晶化の様子。体積分率は  $\phi = 0.33$  の場合の実験結果。HCP 構造の表面が BCC 構造で覆われやすいことがわかる。バルクでは BCC 構造が時間経過とともに、より安定な HCP 構造に変化している様子を見ることができる。

高体積分率領域において表面に BCC 構造が生じやすい原因とバルクの結晶構造は HCP 構造が選択されやすい原因について述べる。

## 4.4 低体積分率領域での結晶化

前節で見たように、BCC 構造が熱力学的に最安定となる低体積分率下での結晶化では、BCC 表面が HCP 的な結晶秩序を持つ相で覆われることが実験的に確認された。このように表面状態が HCP 的になることは Tan らによっても確認されている [82]。このような表面層が生じる原因について調べるために、荷電系を扱う際の標準的なシミュレーションである Yukawa ポテンシャルを用いた数値シミュレーションと比較を行った。

### 4.4.1 Yukawa ポテンシャルを用いた Brownian dynamics 法による数値シミュレーションとの比較

荷電コロイド系の数値シミュレーションでは、遮蔽された Coulomb 相互作用を扱う際に 2 体の相互作用ポテンシャルとして Yukawa ポテンシャルが通常用いられる。Coulomb 相互作用は周囲のイオン濃度により相互作用の大きさが変化してしまうため、一般に相互作用の重ね合わせは成り立たない。しかし、イオン濃度が充分高い場合にこの近似はよく成り立つことが知られている。そこで、本研究では BD シミュレーションを行い実験結果との比較を行った。

#### 4.4.2 研究手法

BD シミュレーションでは粒子の運動は Langevin 方程式

$$m \frac{d\mathbf{v}^i}{dt} = -\zeta \mathbf{v}^i + \mathbf{F}_B^i + \mathbf{F}_{\text{int}}^i \quad (4.4)$$

に従うとして計算を行う。ここで、 $\mathbf{v}^i$  は、粒子  $i$  の速度ベクトルであり、粒子の質量を  $m$ 、抵抗係数を  $\zeta$  で表している。尚、この数値シミュレーションでは後に示す FPD 法との対応を考え、粒子半径を  $a$ 、周囲の粘性を  $\eta$  として Reynolds 数が小さい場合に成り立つ Einstein-Stokes 則  $\zeta = 6\pi\eta a$  を満たすようにパラメータを選んだ。更に、 $\mathbf{F}_B^i$  は熱揺動による力で、揺動散逸定理を満たすように与えた。 $\mathbf{F}_{\text{int}}^i$  は粒子間相互作用による力で、相互作用ポテンシャル  $U^{ij}(r) = U_{\text{Yukawa}}^{ij}(r) + U_{\text{WCA}}^{ij}(r)$  を用いて、

$$\mathbf{F}_{\text{int}}^i = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^i} U^{ij}(r) \quad (4.5)$$

と与えられる。ここで、 $U_{\text{Yukawa}}^{ij}(r)$  は、Yukawa 型のポテンシャル

$$U_{\text{Yukawa}}^{ij}(r) = \epsilon \frac{\exp(-\kappa\sigma(r/\sigma - 1))}{r/\sigma} \quad (4.6)$$

を用いた。 $r$  は粒子  $i, j$  間の距離であり、コロイドの直径を  $\sigma$  で表している。このポテンシャルについても FPD 法との比較を行うため、Verwey らが用いた相互作用ポテンシャル

$$U_{\text{Yukawa}}^{ij}(r) = \left( \frac{Q}{\kappa a + 1} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa\sigma(r/\sigma - 1))}{4\pi\epsilon\sigma(r/\sigma)} \quad (4.7)$$

から、コロイドの有する電荷や溶媒の誘電率を用いて係数を定めた。また粒子の剛体芯を表すポテンシャルとしては、Weeks-Chandler-Andersen により提唱された WCA ポテンシャル [85]

$$U_{\text{WCA}}^{ij}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & (r < 2^{1/6}\sigma) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (4.8)$$

を用いた。この Langevin 方程式は通常のオイラー法で差分化し時間発展を行った。尚、 $x, y$  方向の系のサイズは FPD 法同様  $NX = NY = 96$  で周期境界条件を課し、 $z$  方向に関しては  $NZ = 164$  として固定境界条件を課した。この固定壁と各コロイド粒子の相互作用は、剛体的と仮定し WCA ポテンシャルを課した。

#### 4.4.3 シミュレーション結果

Yukawa ポテンシャルを用いたシミュレーションでは系の体積分率を  $\phi = 0.08 \sim 0.40$  の間で変化させ計算を行った。図 4.5 は BCC 構造が安定相である体積分率  $\phi = 0.15$  の時の結果を示している。ここで、Brownian time  $\tau_B$  は粒子がその半径程度の大きさを拡散するのに要する時間として  $\tau_B = a^2/6D$  として結果を表示している。また、結晶と判別さ

れた粒子は大きく、液体状態にある粒子は点で表示している。このシミュレーションからは安定相が BCC 構造になる点は再現されたが、BCC 構造 (緑色) が HCP 構造 (黄色) で覆われる様子は観察できなかった。

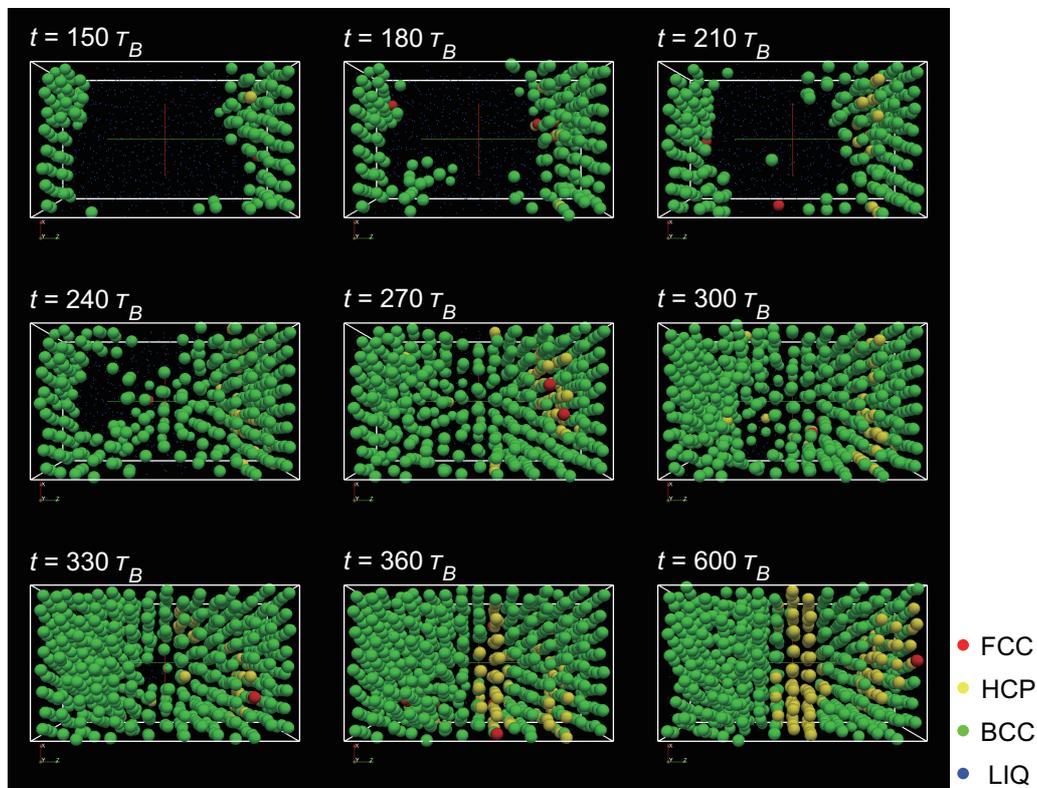


図 4.5: Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーション。体積分率が  $\phi = 0.15$  のときの系のダイナミクスの時間変化を示している。どの時間領域でも BCC 表面が HCP 構造で濡れることはなかった。

次に、このシミュレーションで得られた結果について過冷却状態にある液体の中で結晶的中距離秩序を有する粒子の対称性に注目すると、明らかに BCC 構造を好む傾向にあることが見て取れる。特に液体の中で結晶的秩序  $Q'_6$  の高い領域では HCP 構造よりも BCC 構造が好まれている (図 4.6(a))。また、結晶表面に存在する液体領域をボンド配向秩序  $q'_6$  のコヒーレンスから調べたところ、表面状態では結晶的中距離秩序が液体の中で特に高い領域を占めることが確認された (図 4.6(a))。したがって、結晶表面に存在する液体が BCC 構造への性向を持っていることがわかる。

そこで、実際に実験で得られた結晶的中距離秩序の性向について調べた結果を図 4.7 に示す。図 4.7 では、結晶的秩序  $Q'_6$  に閾値を用いない全ての液体状態を考えた場合 (青い点) では液体中の秩序は中立的だが、 $Q'_6$  の高い結晶的な中距離秩序を持つ液体粒子については BCC 構造を好む傾向があることがわかる。

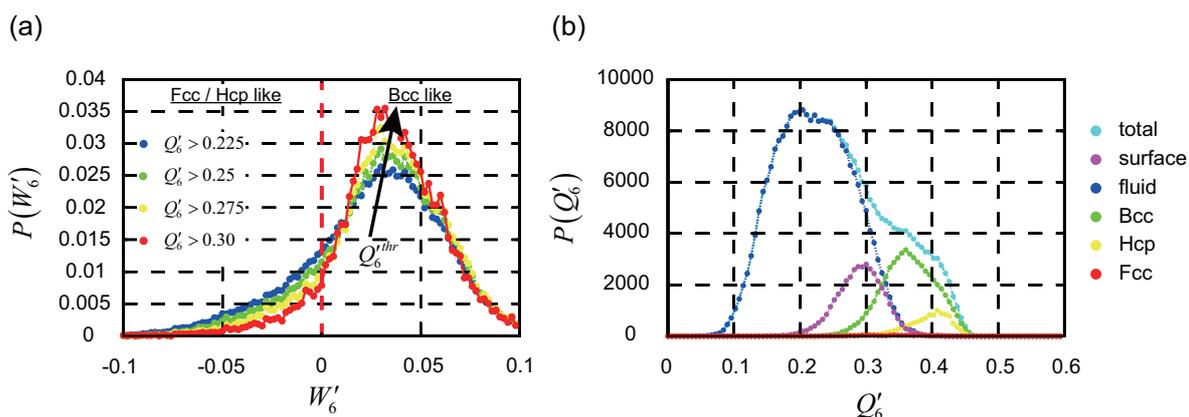


図 4.6: 液体中のボンド配向秩序変数の傾向。この図では Yukawa ポテンシャルを用いたシミュレーションについて調べた結果を示している。このとき BCC 表面に HCP 構造が生じていない。(a): 過冷却状態にある液体中のボンド配向秩序の傾向。Yukawa ポテンシャルを用いた低体積分率領域におけるシミュレーションでは BCC 構造が好まれる傾向があることがわかる。(b): (a) の状況下における  $Q'_6$  の分布。結晶化において BCC が他の構造よりも生じやすいことがわかる。また、ここで表面 (surface) は液体の中でボンド配向秩序  $q'_6$  のコヒーレンスを計算したときにコヒーレンスの値が 0.7 以上のボンドの数が 5 または 6 の場合を表面層と識別し、分布を表現している。ここから、結晶表面における過冷却液体のボンド配向秩序は液体の中でも特に高く、図 (a) からこの表面状態が主に BCC 構造の傾向を有することがわかる。

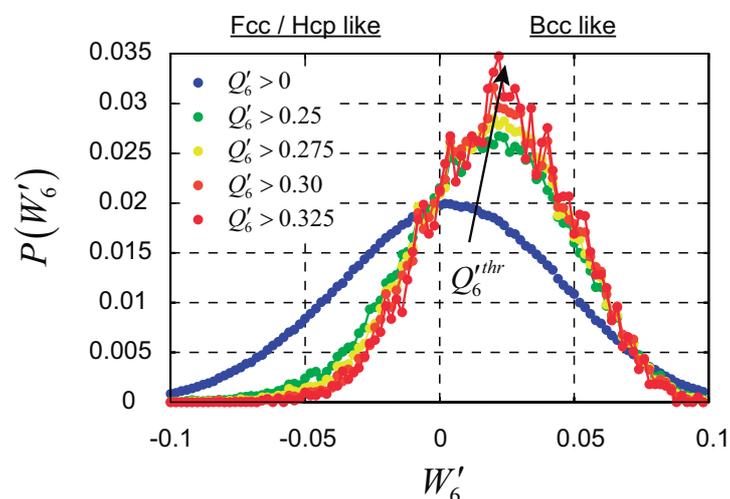


図 4.7: 低体積分率下における結晶的中距離秩序の性向。 $Q'_6$  が低い液体状態では液体中の構造に性向はない。しかし、結晶的な秩序  $Q'_6$  が高い領域では液体は BCC 構造を好む傾向があることが見て取れる。この結果は Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションと対応するものである。

以上のように、低体積分率下における実験ではバルク結晶中の構造及び過冷却液体中の構造は熱力学的安定状態である BCC 構造が好まれる傾向にあることが分かった。この実験結果は Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションでも得られるものである。しかし、実験系で見られた表面層の HCP 構造は Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションでは再現できなかった。実験で得られたように、過冷却液体及び結晶中で好まれる構造が表面では現れず異なる対称性を持つ場合、界面エネルギーが高くなってしまふことを示唆する。更に、この表面層は通常 1 層分の厚みしか持たない。そのため、以下ではこの表面の HCP 相と判断される対称性を持つ構造をバルク中の HCP 構造と区別して HSL(HCP-like Surface Layer) と呼ぶことにする。そして、次節では並進秩序を表す局所的な密度に着目し、HSL がどのような構造か 1 粒子レベルで観察した結果について報告する。

#### 4.4.4 局所密度

表面状態の特徴を調べるため、局所的な密度を各粒子に割り当てられた Voronoi 体積から求めた。コロイドの局所密度は、周囲の粒子との距離を反映するため、荷電コロイド系ではコロイド周囲のイオン濃度の大きさ、ひいてはコロイド間の相互作用とカップルする重要な変数である。対イオン濃度が充分大きいようなコロイドの体積分率が高い状況下では、Yukawa ポテンシャルで代表されるイオン濃度のコロイド周りの球対称性がよい近似として仮定されるが、本節の対象である低イオン濃度の状況下ではこの仮定が破綻することが知られている。実際に、同程度の体積分率下にあるコロイドの結晶化時の局所密度の分布を図 4.8 に示すと、実験結果とシミュレーションの結果が大きく異なることが見て取れる。

この図 (a) では、体積分率  $\phi = 0.22$  の実験において、結晶化が進行している時の密度の分布を示している。この時、結晶表面に生じる HSL 構造はバルクの BCC 構造に比べ低い密度を持つことがわかる。しかし、Yukawa ポテンシャルを用いた体積分率  $\phi = 0.20$  のシミュレーションでは相互作用距離が各粒子で均一に定まっているため、密度は FCC と HCP 構造が同等で、以下 BCC、液体構造の順に下がっていくため、BCC 構造が HSL よりも高くなるという実験結果は再現されない。

次に、密度というスカラー量だけでなく、Voronoi 分割領域の方向性にも注目した。通常安定相として知られる FCC・HCP・BCC 構造では結晶構造が対称なので、Voronoi 分割領域に特別な方向性が生じることはない。しかし、液体状態と結晶状態に密度の差が存在する場合には表面層は伸長されていることが期待される。この Voronoi 領域の方向性を求めるために、我々は以下のように Karhunen-Loeve 展開を用いて、位置座標の分散を最大化する軸を Voronoi 分割領域の方向と定めた。

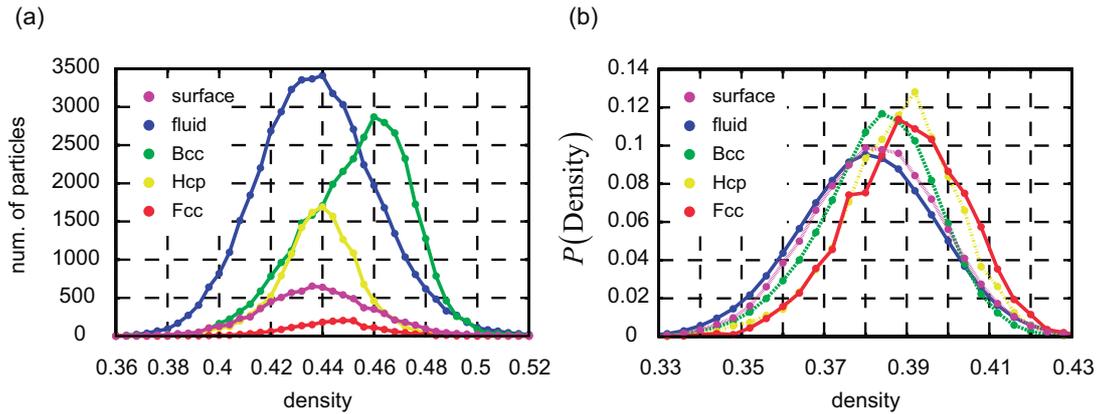


図 4.8:  $\phi = 0.2$  付近での相挙動の比較。(a): 実験で得られた密度分布 ( $\phi = 0.22$ )。液体状態の密度は結晶状態に比べて低く、HCP 様表面層 (HSL) の密度はバルクの BCC 構造の密度に比べて低いことがわかる。(b): Yukawa ポテンシャルで得られる密度分布 ( $\phi = 0.2$ )。全系を通じて密度は FCC と HCP が同程度であり、続いて BCC、液体状態が続く。尚、図に示した表面状態は、液体状態の中で  $q'_6$  のコヒーレンスから計算された結晶的ボンド数が 5 または 6 の液体を表面層と名づけている。また Yukawa 系では体積分率の低い状態では FCC 構造や HCP 構造がほとんど見られないため、総数分布を表示せず、各構造の全粒子数で規格化した分布  $P(\text{density})$  を用いている。

#### 4.4.5 Karhunen-Loeve 展開を用いた Voronoi 領域の方向特定

Voronoi 分割を行った時の各面の頂点を Voronoi 頂点と呼ぶことにする。この Voronoi 頂点の分布から Voronoi 分割領域の歪み (方向) を考えることにする。図の (a) に示したように点が直線状に並んでいる場合、各点のベクトルの分布を最も良く近似する部分空間は図の  $x_2$  軸を主軸に取る場合である。

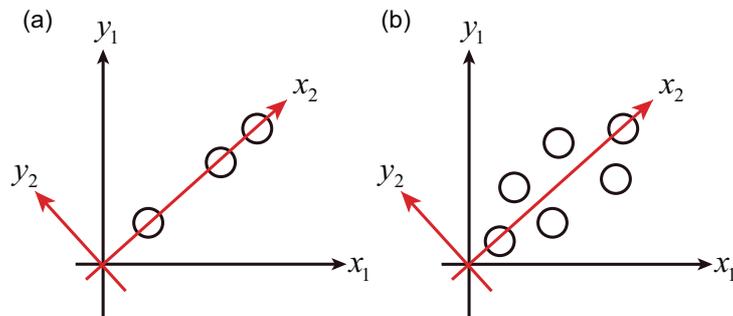


図 4.9: Karhunen-Loeve 展開。(a): 点が直線状に並んでいる場合、各点のベクトルの分布を最も良く近似する部分空間は図の  $x_2$  軸を主軸に取る場合である。ここではその構造を適切にとらえるため、粒子位置の分散を考え、全分散を最大化するように軸の方向を定めている。(b): 点が面上に分布している場合にも、分散を最大化する軸を主軸に選ぶことで、構造の向きをよく表現することができる。

このとき、直線状に並んだ各点の分布は軸  $x_2$  に沿って分散が最大化されていることがわかる。この方法を 3 次元状に分布した Voronoi 頂点に適応し、その分散が最大になる軸

を主軸とすることで Voronoi 分割領域の方向を定義した<sup>2</sup>。この方法は圧縮やパターン認識で用いられる手法で Karhunen-Loeve 展開 (KL 展開) と呼ばれる。この方法の詳細については付録 D に記した。

低体積分率下における表面状態について KL 展開を行った結果について図 4.10 に示す。図 4.10(a) はバルクの結晶状態全体を示しており、(b) では HSL や FCC 構造と判別された粒子のみについて Voronoi 領域の方向を示している。図の矢印の色は、規格化された方向ベクトルの  $z$  成分の大きさに従い色を付けている。このとき、Voronoi 領域の方向には上下の区別はないため、表面状態は  $z$  方向に従い引き伸ばされた構造を取っていることがわかる。

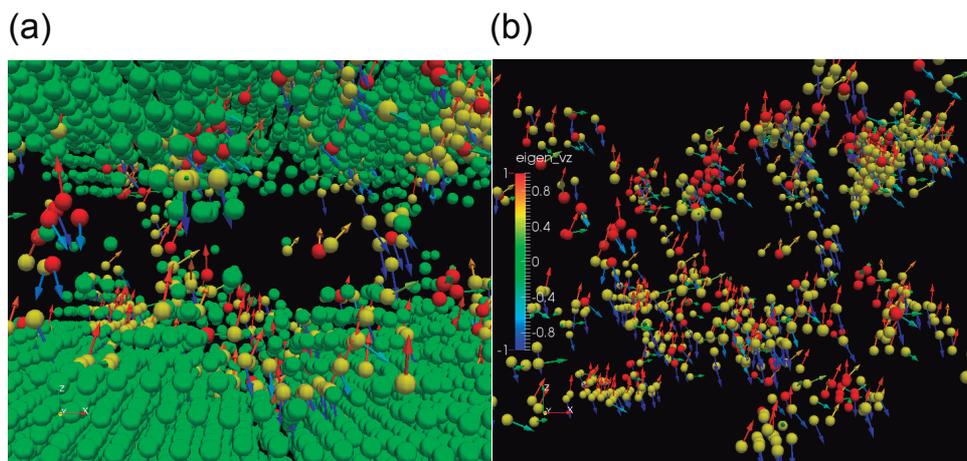


図 4.10: KL 展開による Voronoi 領域の方向性の可視化。(a): 表面付近の結晶全体の外観図。球の色はボンド配向秩序変数で判定された構造を示し、矢印の色は規格化された方向ベクトルの  $z$  成分の大きさに従い色を付けている。(b): Voronoi 領域の方向性について HSL 及び FCC 構造と判定された粒子についてのみ表示した図。結晶表面では  $z$  方向に伸長された構造を取っていることが見て取れる。

そこで、次に BCC 構造を引き伸ばした場合に構造の判定がどのように変化するか調べた。このような引き伸ばされた構造については 2 章でのべた解析手法では結晶構造の適切な判断を行うことができない。実際に、安定な BCC 構造の (111) 面間隔  $d$  を 1.2 倍にして構造を揺らぎにより動かすと HCP 的な構造だと判断される粒子が生じ始め、(111) 面の間隔を  $1.4d$  に取ると全体が HCP 粒子として認識されてしまう (図 4.11)。

以上から表面層における HSL 構造は、結晶と過冷却状態にある液体の密度に差がある場合に生じる引き伸ばされた BCC 構造であると考えられることができる。したがって、過冷却状態にある液体中の結晶的中距離秩序、表面層の秩序、バルクの結晶構造の秩序は全て BCC 構造であり、結果的に低体積分率領域における結晶は図 4.3 のように、高体積分率領域の結晶 (図 4.4) に比べ単結晶的になりやすいのだと推測される。

<sup>2</sup>この方法以外に Voronoi 頂点から慣性テンソルを計算し慣性主軸を導出するという方法も考えられる。しかし、慣性主軸は 3 つ必ず存在し、その全てを各粒子について視覚的に捉えることは困難なので、本研究では最も構造をよく表す方向のみを調べる方法を取った。

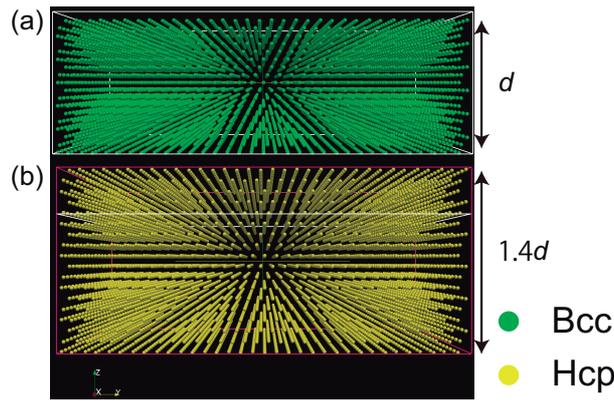


図 4.11: BCC 構造の (111) 面を引き伸ばした時の構造変化。(a): BCC の単結晶構造。(b): (111) 面の面間隔を 1.4 倍に引き伸ばした時の様子。(111) 面間隔を 1.2 倍に引き伸ばした時点で HCP 構造が生じ始め、1.4 倍に引き伸ばすと全体が HCP 的だと判断されてしまう。

#### 4.4.6 HSL 構造が生じる素過程

4.4 節で述べたように、結晶表面の構造は HSL 構造になり、結晶のバルク構造は熱力学的に安定な BCC 構造が多いことが確認された。また、この HSL 構造は前節の結果から、引き伸ばされた BCC 構造だとわかった。ここでは結晶表面の HSL 構造がどのように生じるか 1 粒子レベルで観察した結果について述べる。

ここでは液体が HSL 構造に変化する様子を調べた。図 4.12(a) 中の液体粒子は HSL 構造に変化している様子が見て取れる。このとき、濃い青い粒子は結晶的秩序  $Q'_6$  が  $Q'_6 > 0.3$  と非常に高いものを示し、水色の粒子はそれ以外の結晶秩序が低い液体状態を示す。結晶秩序の高い液体粒子が結晶表面に存在し、HSL 構造に変化する様子がわかる。このとき、表面層の配向秩序は結晶的になっているが、密度がバルクの構造とそろっていないために配向秩序の状況から HCP 構造と判別されてしまっている。

#### 4.4.7 イオン濃度の影響

Yukawa ポテンシャルから得られる結晶-液体間の密度勾配よりも実験結果から得られる密度勾配が顕著になる要因として、結晶中のイオン濃度が液体のそれに比べ高い傾向にあることが示唆される。実際にイオン濃度の効果について踏まえた FPD シミュレーションを行った結果、図 4.13(a) に示すように、体積分率  $\phi = 0.15$  のシミュレーションでは壁面付近の結晶化している部分ではイオン濃度が液体状態よりも高くなっていることが見て取れる。したがって、本研究で見ることができた引き伸ばされた BCC 構造はイオン濃度分布とコロイドの結晶中での密度の増大がカップルすることで生じた構造ではないかと考えられる。

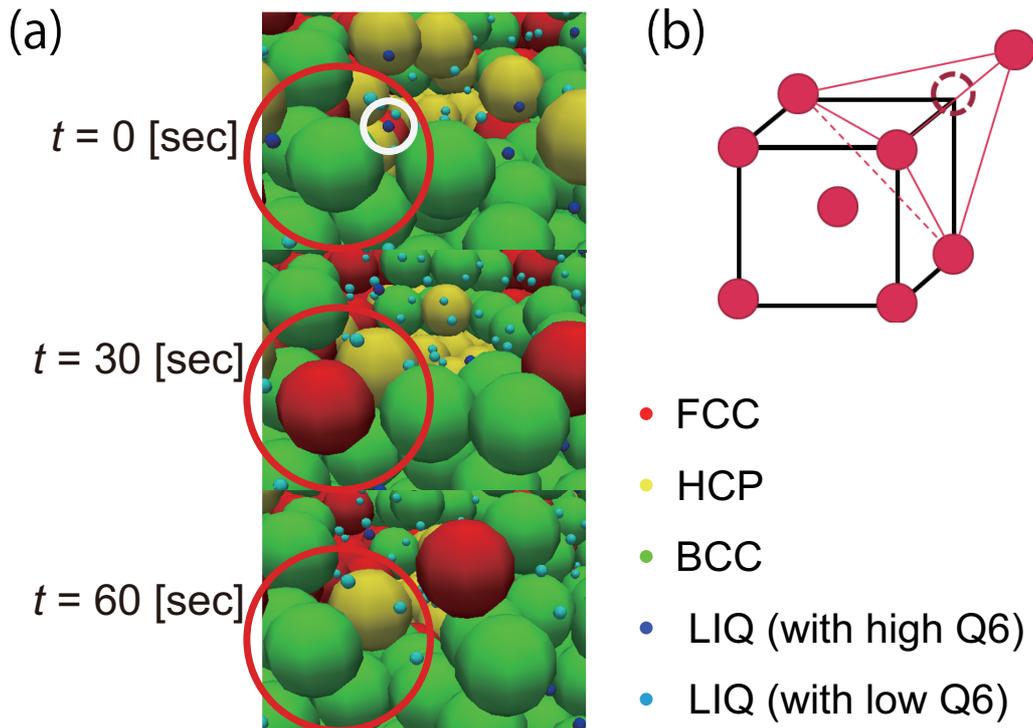


図 4.12: 液体構造から HSL 構造への変化。(a): 結晶表面における形態変化の様子。図中の濃い青い粒子は結晶的秩序  $Q_6$  が比較的高いものを示し、水色の粒子はそれ以外の液体状態を示す。ここから、結晶秩序の比較的高い粒子が結晶表面に存在し、HSL 構造に変化する様子を示している。(b): BCC 構造の (111) 面に HSL 構造を持つ粒子が生じる様子。結晶的秩序が高い液体が、結晶表面の粒子に配向秩序を合わせた構造をとるようになる。その結果、液体状態から結晶状態に変化したと認定されるようになる。しかし、この時点で密度がバルク結晶と異なるために BCC 構造が引き伸ばされた状態になってしまっていることがわかる。

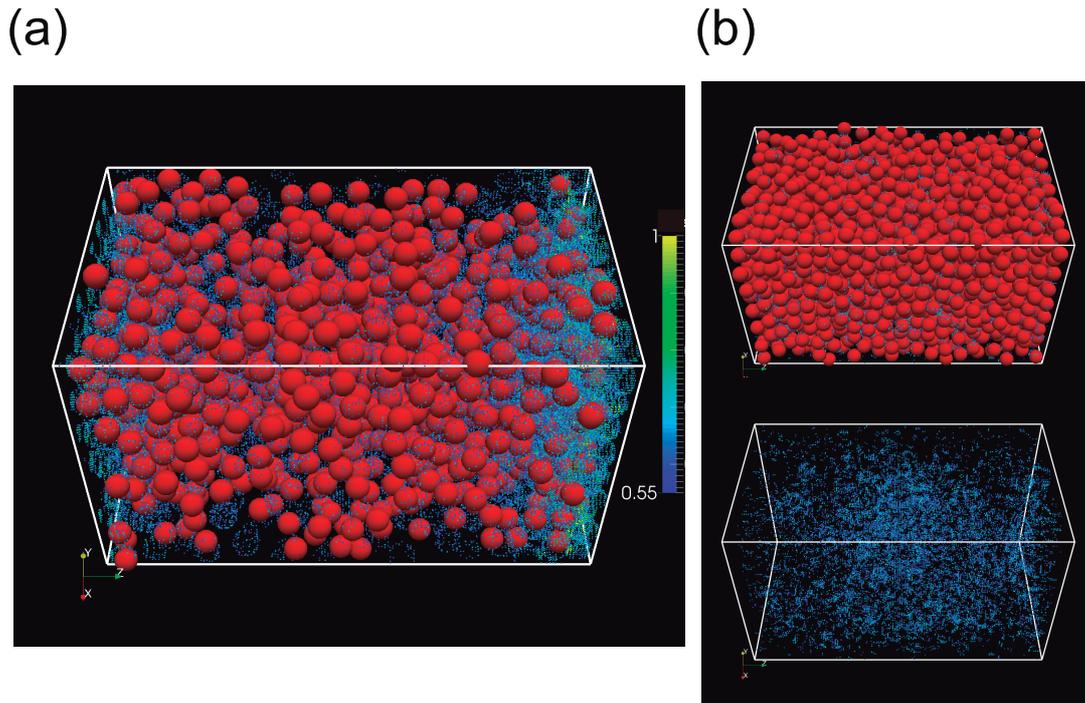


図 4.13: FPD シミュレーションを用いたコロイド粒子の体積分率とイオン濃度分布の不均一性の関係。(a): 体積分率が  $\phi = 0.15$  の場合の数値シミュレーションの結果。イオン濃度は壁面の結晶付近に多く存在する様子が見られる。このときのイオン濃度は 0.55 以上のものについて表示している。(b): コロイドの体積分率が  $\phi = 0.40$  の場合の数値シミュレーション結果。イオン濃度は壁面に局在せず、系全体に広がっている様子を見て取れる。尚このときのイオン濃度は 1.3 以上になっている部分を表示した。

また、高体積分率領域の結晶化の節で述べるように体積分率が高い領域では、イオン濃度が高い領域は系全体に広がっている様子が見られる (図 4.13(b))。このため、高体積分率領域では Yukawa ポテンシャルによる近似が正当化される領域になっていると言える。

#### 4.4.8 まとめ

以上では、低体積分率領域における結晶化について調べた。このとき表面層には HCP 構造に対称性が似た表面構造 (HSL 構造) が観察された。この HCP 的な構造が生じる現象は今年になって [82] によっても報告されている。Tan らはこの結果について  $q_4$  及び  $W_4$  による構造分類の結果、液体中の中距離秩序が HCP 的であり、液体中の中距離配向秩序は高々 1 層程度の quite short-ranged な秩序だと結論付けている。

しかし、4 回対称性の回転普遍量  $q_4$  は、特に BCC 構造では最近接粒子の取り方に大きく依存する上、 $W_4$  は BCC と HCP 構造の判別ではなく、HCP 構造と FCC 構造を判別するのに適した変数である。そのため、上述の研究では液体中における、より安定な対称性は BCC であることが判別できていなかったと考えられる。そこで、我々は局所密度が結晶と液体状態で異なることに着目し、表面層における Voronoi 分割領域の方向性が  $z$  方向 (結晶と液体の界面に垂直な方向) であることを確認した。その結果、HSL 構造が実際は

BCC 構造を引き伸ばしたものだ」と結論付けることができた。したがって、液体・結晶・表面は全て同じ対称性を好む傾向にあり、結晶的中距離秩序は1層程度の短距離な秩序ではなく、やはり”中距離”の秩序を持つことが再確認された。このように、液体、結晶及びその界面での配向秩序の傾向がすべて一致していることは、低体積分率領域での結晶が高体積分率領域に比べ均一な結晶になりやすい点と深く関わっていると考えられる。

## 4.5 高体積分率領域での結晶化

前節では低体積分率領域における結晶化について調べた結果を報告した。低体積分率領域では結晶や過冷却状態下にある液体の双方とも BCC 構造を好む傾向があり、その結果最終的に全体が BCC 構造になることがわかった。一方、高体積分率領域ではバルクの結晶構造は FCC 構造が熱力学的に最安定構造を取ることが知られている。しかし、既に 4.3 節で見たように、この領域では HCP 構造及び BCC 構造が混在した結晶形が見られる。また、このとき HCP 構造の表面は BCC 構造で覆われることがわかった。そこで、本節ではこの現象について、表面層が BCC 構造になる原因及びバルク構造が熱力学的安定相ではない HCP 構造になる原因について調べた結果について述べる。

### 4.5.1 Yukawa ポテンシャルを用いた Brownian dynamics 法による数値シミュレーションとの比較

#### 構造の比較

本節でもまずは比較のため Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションを行い、実験結果との比較を行った。まずは安定相が HCP 構造になる領域における Yukawa ポテンシャルを用いたシミュレーション結果を図 4.14 に示す。

BD シミュレーションの結果、実験結果同様、過冷却液体状態と接している結晶状態は BCC 構造を取りやすく、バルクの結晶構造は BCC 及び HCP 構造が主となっていることがわかる。また、両端の壁面から結晶が成長し、表面の BCC 構造が衝突した部分からは BCC 構造が広がり、系内で BCC 構造と HCP 構造が共存している様子も実験結果と整合している。以下では、局所密度や中距離結晶秩序の様子を調べ、このような構造が安定に存在する原因を探る。

#### 局所密度の比較

各構造における局所密度分布の比較を行った (図 4.15)。図 4.15(a) では体積分率  $\phi = 0.33$  の場合の実験結果を、(b) では Yukawa ポテンシャルの BD シミュレーションによる  $\phi = 0.40$  の場合のシミュレーション結果を示している。実験結果では FCC 構造となる粒子がシミュレーションで得られている割合に比べ非常に少ないため、ここでは除外し、その他の構造についての密度分布を示している。低体積分率領域とは異なり、高体積分率領域では HCP

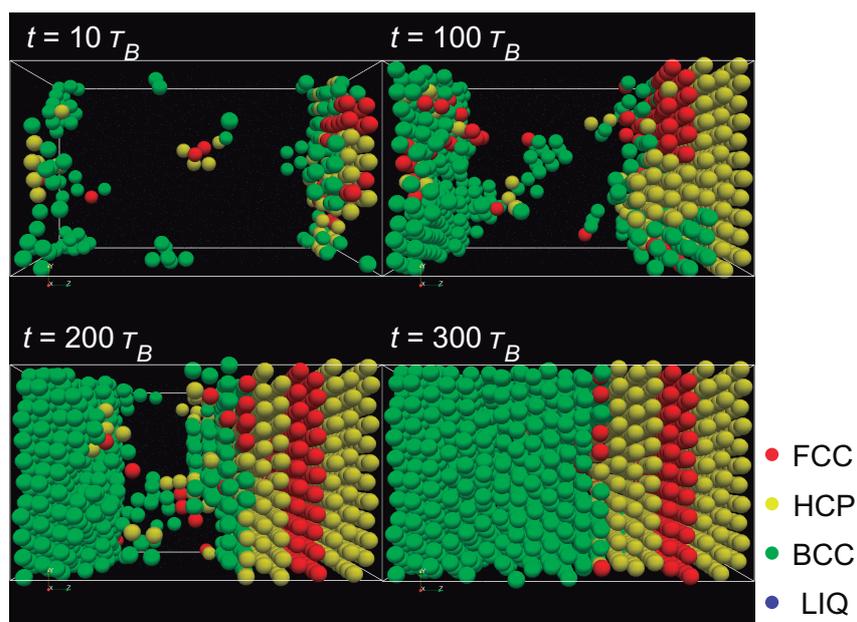


図 4.14: Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーション。結晶化が進行する際に表面状態としては BCC 構造が生じやすくバルクの結晶は HCP 構造に変化する状況が見て取れる。また、両端の壁から成長した結晶の BCC 表面どうしが接触した場合、まずはそのまま BCC 構造が広がっていく様子も実験結果と類似している。

構造の密度が BCC 構造よりも高いことがわかる。また、この領域における Yukawa 系のシミュレーションでは平均密度は必ず FCC~HCP>BCC>surface>liquid の順になる。この順序は実験結果とも整合する。このように、高体積分率下では Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションは実験結果とよく整合する。これは、前節のイオン濃度場を踏まえた FPD 計算で示された通り、対イオン濃度が高くなったことで球対称な相互作用による近似が良く、2 体相互作用の重ね合わせもよく成り立つためだと考えられる。

### 過冷却液体中における配向秩序の性向の比較

次に、過冷却液体中の配向秩序の性向を調べた。特に液体構造が BCC 的か FCC 及び HCP 的かを判断するため、 $W'_6$  を用いた比較を行った。その結果、図 4.16 に示されたように過冷却状態にある液体の中では、 $Q'_6$  の値に閾値を定めない液体全体では、 $W'_6$  の分布は対称だが、 $Q'_6$  の値が高い結晶的中距離秩序を有する液体では、低体積分率領域と同様、BCC 構造が好まれる傾向にある。この結果は実験及び数値シミュレーションで共通に見ることができる。

以上のように、過冷却液体中の結晶的中距離秩序を有する粒子は、BCC 構造を好む傾向にあることがわかる。したがって、バルクの BCC 構造だけでなく、HCP 結晶表面に BCC 構造が生じやすいのは結晶と液体の安定な秩序が異なる場合に、界面エネルギーを下げるため、結晶と液体の間の中間的な秩序を持つ構造が生じているのだと考えられる。次節ではこのような表面層がバルクの安定構造に与える影響について議論する。

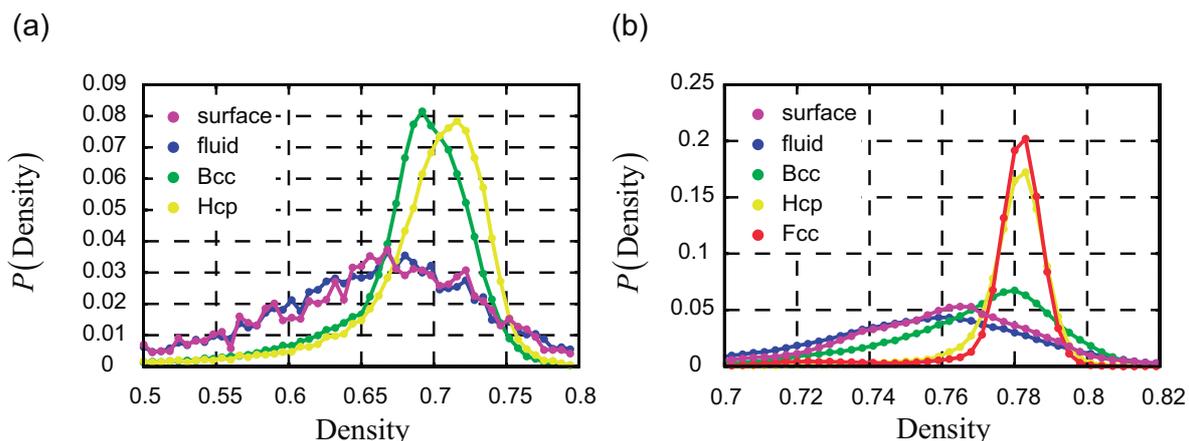


図 4.15: 局所密度分布の比較。(a): 体積分率  $\phi = 0.33$  の場合の実験結果。(b): Yukawa ポテンシャルの BD シミュレーションによる  $\phi = 0.40$  の場合のシミュレーション結果。

#### 4.5.2 バルク結晶構造の選択

次にバルクの結晶構造が熱力学的に安定な FCC 構造ではなく、HCP 構造が多く生じる原因について考える。そのために、まずは結晶形が異なるより安定な結晶形に変化する際の動力学的経路について詳しく見ることにした。まずは、HCP-FCC の構造変化をみることにする。FCC 構造と HCP 構造はともに最密充填だがその積み重なり方が異なる (図 4.17(a))。両者の自由エネルギー差は 1 粒子あたり  $1 \times 10^{-2} k_B T$  より小さいことが知られている [81] もの、このように層全体が動いて構造が変化する状況は構造変化の障壁が高く実験的には観察することができなかった。

次に、BCC-FCC 間の変形について見ることにする。BCC-FCC 間の変形は BCC の (100) 面が引き伸ばされる、もしくはある 2 つの (100) 面が圧縮されることで生じる (図 (b-c))。しかし、高い体積分率領域では FCC 構造の方が BCC 構造よりも密度が高いため、1 軸伸長ではなく 2 軸の圧縮が必要になる、したがってこの変形も局所的な表面の荒れ部分などでしか観察されていない。そのため、実験では表面に存在する BCC 相から FCC 層への変化が少なく、結果としてバルク中に FCC 構造が少ないのだと考えられる。

最後に BCC-HCP の構造変化について考える。この変形は図 4.19 のような変形が存在する。この変形は BCC 構造の (110) 面で生じる。BCC の (110) 面は図のように不安定な位置にあり、図 4.19(a) の矢印の方向や (b) に示した紙面に垂直な方向への圧縮により、BCC から HCP に容易に変形する。この変形が生じやすいため、本研究では表面の BCC 構造が HCP 構造に変形し、熱力学的な最安定状態の FCC 構造ではなく、HCP 構造がより多く見受けられたのではないかと考えられる。

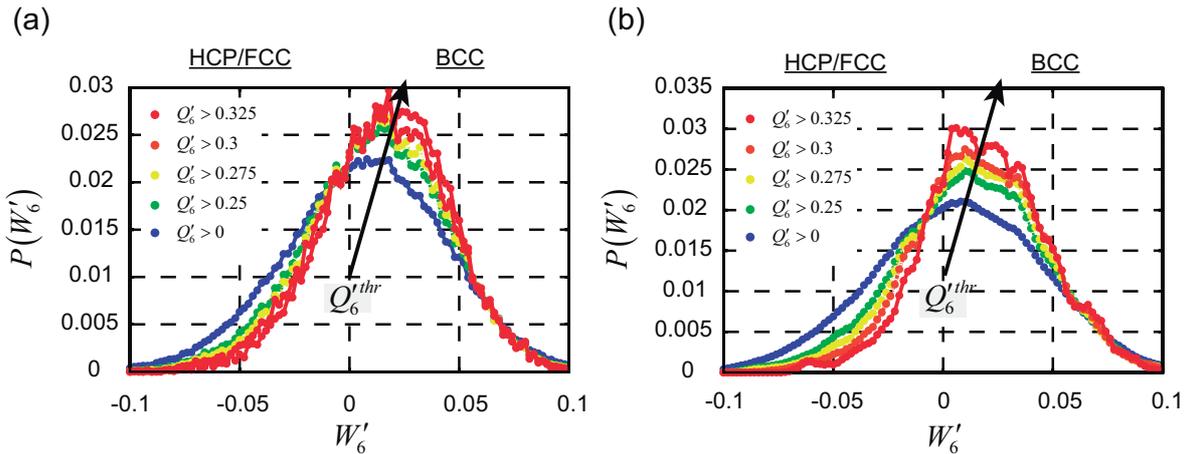


図 4.16: 過冷却液体中の結晶的中距離秩序の傾向。(a): 体積分率  $\phi = 0.33$  の実験結果。(b): 体積分率  $\phi = 0.4$  の Yukawa 系のシミュレーション結果。過冷却状態にある液体の中で、BCC 構造と FCC 及び HCP 構造のどちらが好まれやすいかを示している。 $Q'_6$  の値に閾値を定めない液体全体では、 $W'_6$  の分布は対称だが、 $Q'_6$  の値が高い結晶的中距離秩序を有する液体では BCC 構造が好まれる傾向にある。

### 4.5.3 バルク構造に BCC が残る原因

高体積分率領域ではバルクの安定相が BCC から変化しやすい HCP 構造に変換されていくことが分かった。次に、系全体が結晶化した時に、HCP 構造以外に BCC 構造が残ってしまう原因について考える。既に見たように HCP 構造は密度の高い結晶のバルク安定相として形成される。しかし、結晶化が進行する際に急激に BCC の割合が増加し、BCC 構造と HCP 構造が混在した構造が最終的に残っている。この現象を理解するため、我々は HCP 構造の密度が高く、過冷却液体の密度が結晶化の進行とともに減少する傾向にある点に着目した。図 4.20 は体積分率  $\phi = 0.40$  の Yukawa 系の BD シミュレーションを行った時の様子を示している。図 4.20(a) で示された結晶および液体状態をもとに図 4.20(b) の密度分布を調べると液体中の密度は結晶中のそれに比べ低い傾向を持っていることがわかる。したがって、過冷却状態にある液体の性向も結晶化の進行とともに BCC 構造に変化することが予想される。実際に図 4.20(c) では  $W'_4, W'_6$  を用いて、液体の構造を識別した結果を示している。この図からは、明らかに BCC 構造を好む液体が多いことが見て取れる。

更に、体積分率  $\phi = 0.4$  の場合に Yukawa ポテンシャルを用いて BD シミュレーションを行った結果について、結晶的ボンド秩序  $Q'_6$  の値が比較的大きい、結晶的中距離秩序を有する液体の配向秩序の性向を調べた。ここで、結晶的中距離秩序を有する液体として  $Q'_6$  の閾値は  $Q'_6^{thr} = 0.25$  に選んだ。この結果、図 4.21 のように BCC への傾向が時間経過とともに強まることがわかった。したがって、結晶は初めは HCP 構造に変換されることがあるが、結晶化が進むにつれ急激に BCC 構造が成長し、結果的に結晶内に安定的な構造として束縛されてしまっているのではないかと考えられる。

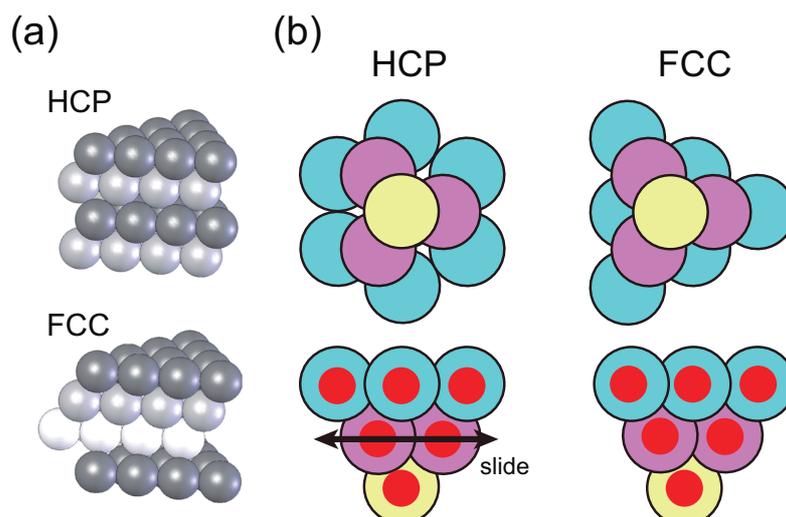


図 4.17: HCP-FCC の変形。(a): HCP 構造及び FCC 構造について (文献 [23] より抜粋)。 (b): HCP-FCC 間の変形。局所的に起こることはあるが、層全体が動いて変形する状況は実験的には見られていない。

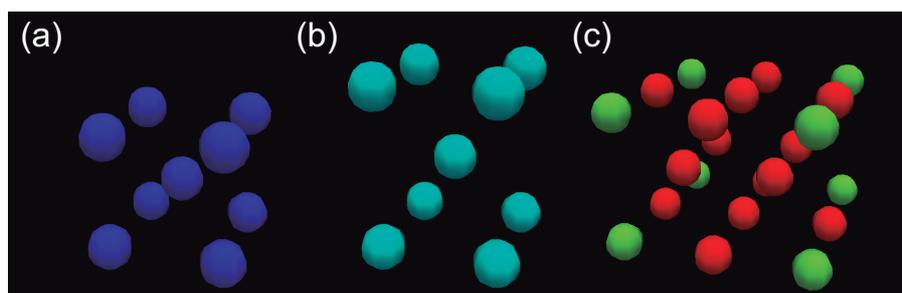


図 4.18: BCC-FCC 間の構造変化。(a): BCC 構造。(b): (100) 面について伸長した BCC 構造。(c): (b) の構造を 4 つ並べた構造。赤い部分が FCC 構造に変化している。

## 4.6 本章のまとめ

本章では、荷電コロイド系の結晶化について、安定相が異なる低体積分率領域と高体積分率領域それぞれについて調べた結果について報告した。

低体積分率領域における結晶化ではバルク結晶の安定相は BCC 構造であり、表面層には HCP 構造に対称性が似た表面構造 (HSL 構造) が現れることが観察された。この系における局所密度を調べることで、HSL 構造は結晶と液体の丁度中間的な密度を持つことが分かった。更に表面層における Voronoi 分割領域の方向性を調べることで結晶と液体の界面に垂直な方向に伸びた構造を取っていることが判明した。その結果、この HSL 構造が実際は BCC 構造を引き伸ばしたものだと結論付けることができた。したがって、液体・結晶・表面は全て同じ対称性を好み、結晶的中距離秩序は 1 層程度の短距離な秩序ではなく、“中距離”の秩序を持つことが再確認された。

次に、安定相が変化する高体積分率領域について調べた結果を示した。この領域では一

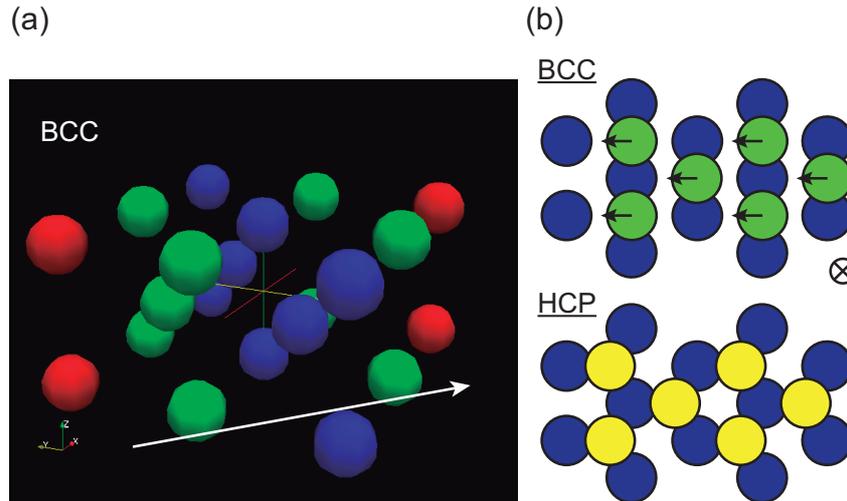


図 4.19: BCC-HCP 構造間の変形様式。(a): BCC 構造。(b): (a) の BCC 構造について白い矢印方向から見ると (b) 上段のように 2 次元面に射影される。この構造から僅かに粒子が移動することで BCC-HCP の変形が生じる。

般に熱力学的安定相として知られる FCC 構造はあまり見られず、代わりに HCP 構造が多く見られた。また、この HCP 構造は BCC 構造で表面が覆われる傾向をもつことが実験的に観察された。この状況は Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションで再現することができ、実験、シミュレーション双方とも過冷却液体中の結晶的中距離秩序が BCC への性向を示すことが示された。その結果、バルク結晶中の安定構造である最密充填構造が液体に近い秩序を持つ BCC 構造で覆われることで、結晶-液体間の界面エネルギーを下げる働きがあることが示唆された。更にこの BCC 構造がどのように他の安定な最密構造に変化するかを考えることでより変形しやすい HCP 構造が FCC 構造に代わってバルク中に主要な相として生じ易いことがわかった。また、高体積分率領域でも BCC 構造が残りやすい原因として、液体と結晶の密度差から、過冷却液体中の配向の性向がより BCC 的になることが示唆された。

本研究から得られた結論を以下に示す。

- 中距離ボンド配向秩序がを有する液体粒子がバルクの結晶の配向秩序と整合するものになった後に密度がバルク結晶とそろおう。特にイオン濃度の不均一性が誘起されやすい低体積分率下では結晶表面の密度が低く結晶的秩序は持つものの引き伸ばされて密度が整合していない構造をとることがあることがわかった。
- 過冷却液体中の中距離ボンド配向秩序は結晶表面の構造に大きな影響を与える。更に結晶表面の構造から、より変化しやすい相がバルクの安定相として選択され、熱力学的安定相が必ずしも主要な構造とはならない。

この章では、安定相が異なる領域の結晶化ダイナミクスに焦点を当てた。しかし、両者の中間的な体積分率では BCC 構造および HCP 構造の両者が競合し、異なるダイナミクスが見られると期待される。そこで次章ではこの中間的な体積分率の場合に見られた”遅い結晶化”について報告する。

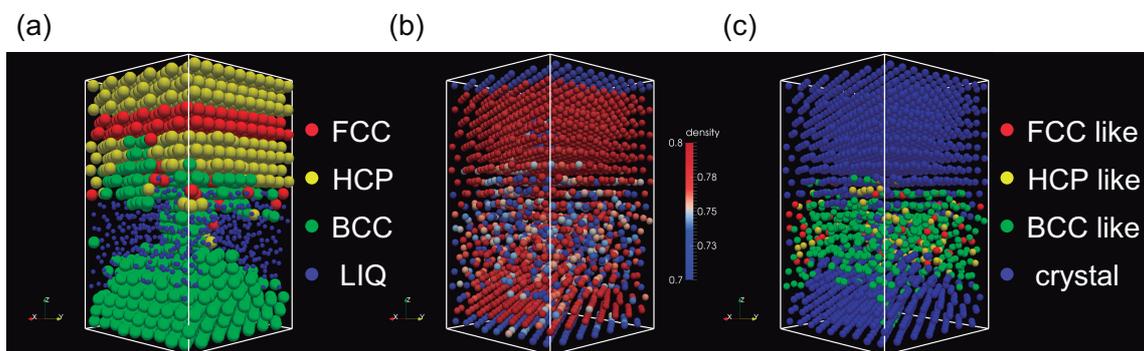


図 4.20: 結晶化後期における BCC 構造増大の原因。(a): Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションにおける結晶構造。(b): (a) のときの密度分布。(c): 液体中の配向秩序の性向。図 (b) から結晶中の密度が高く、液体の密度が低くなる傾向にあることが見て取れる。この結果、図 (c) のように液体中の構造は BCC 構造が好まれやすくなる傾向にある。

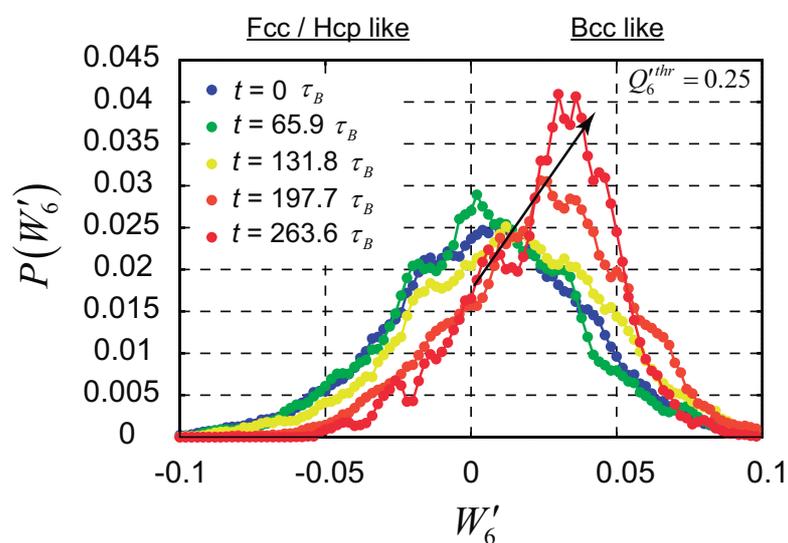


図 4.21: 高体積分率下での結晶化における、液体中秩序性向の時間変化

# 第5章 結晶形の競合による遅い結晶化

## 5.1 はじめに

液体が結晶になる場合、結晶構造は最安定であり、熱力学的に平衡状態にある。しかし、通常の液体を過冷却した時には必ず結晶化するのではなく、ダイナミクスが遅くなり、ガラス状態になる場合があることが知られている。このようなガラス状態は、図 5.1 のように本実験でも高体積分率の時に見るることができる。

ガラス化は従来、結晶化を阻害することで達成されるものだと考えられてきた。そのため、従来は2種類の粒子混合系などの結晶化阻害因子を加えた計算により、ガラス状態が議論されてきた [92-95]。しかし、近年、このような視点と異なり、結晶化そのものがガラス化にとって重要であるという認識が広まってきた [97-100]。これらの研究のうち [97] では、2次元スピン液体の分子動力学シミュレーションを行う際に結晶化を引き起こす等方的なポテンシャルに加え5角形の局所安定構造を引き起こすポテンシャルを導入することで結晶化に対するエネルギー的なフラストレーションを加え、過冷却液体が安定に存在することを示した。また、Kawasakiら [98,100] は、結晶化へのフラストレーションとして剛体球系に粒径分散を持たせることでマクロな結晶化を阻害し過冷却状態を安定的に得ている。この研究では系内に結晶的中距離秩序が存在し、動的不均一性と相関をもつことが示されている。

このようなガラス状態は、通常系の体積分率が高いときに生じる。剛体球系のシミュレーションでは、体積分率が  $\phi > 0.58$  で生じるとされている。また、荷電系の場合では長距離斥力の効果により、この体積分率よりも低い体積分率でガラス化することが実験的に示されている。

これに対し本研究では、ガラス状態から体積分率を下げた際に、Wigner 結晶が見

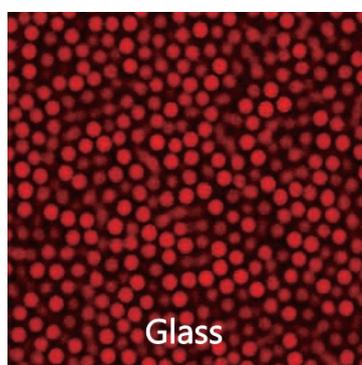


図 5.1: 荷電コロイド系におけるガラス状態の形成。剛体球系の場合にも体積分率が高い場合にはガラス化することが知られている [8]。

られる体積分率の範囲内においても、結晶化が非常に遅くなり場合によってはガラス的に運動が遅くなる現象が観察されたので報告する。荷電系では当然、粒径分散同様電荷の多分散性が存在する。しかし、後に FPD 法による 2 次元数値シミュレーションで示すように、この電荷の多分散性は荷電系においては結晶化を大きく阻害しない。そこで、このような系でダイナミクスが遅くなる原因について考えたいと思う。

## 5.2 遅い結晶化

前章では BCC 構造が安定となる低体積分率下での結晶化及び BCC と HCP が混在するような高体積分率領域での結晶化では、結晶の安定構造が異なるため成長様式もそれに応じて変化することが見て取れた。次に、これらの領域の相境界にあたる体積分率における結晶化ダイナミクスに注目する。

この体積分率で壁面からの結晶化を観察する場合、結晶化が急激に遅くなることが確認された (図 5.2)。この現象は体積分率  $\phi = 0.27$  (図 5.2) 付近で生じる。図 5.2 では、結晶化が進行するものの、その速度は非常に遅い様子を表している。前章で結晶成長の様子を示した  $\phi = 0.24$  や  $\phi = 0.33$  の場合の結晶化では観察開始から 50 分後には同様の観察領域で全体が結晶化していたのに対し、ほとんど体積分率の変わらない  $\phi = 0.25$  の場合には実験開始から 70 分後でも結晶が系内の粒子数の半数に満たない。尚、図 5.3 のように観測した中で最もダイナミクスが遅くなった  $\phi = 0.27$  の場合には観察領域内では 14 時間後の測定でも結晶秩序を持つ粒子数の増大はほとんど見られなかった。

### 5.2.1 高密度領域で観察されるガラス状態との違い

以上のように本研究では結晶化が非常に遅い領域を高体積分率下で見られるガラス領域と区別している。これは図 5.4 のように結晶的配向秩序を表す  $Q'_6$  および結晶的な粒子間ボンドの数を表す指標であるコヒーレンス数  $S(i)$  (ここでは連続量として  $S(i) = \sum_{j=1}^{N_V(i)} \frac{\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j)}{|\mathbf{q}_6(i)| |\mathbf{q}_6(j)|}$  を計算している。) の分布に違いが顕著に表れるためである。

図 5.4(a) では高体積分率領域における分布を示している。この図が示すように、通常のガラス領域では結晶化は進行しにくく結晶的な秩序が低いことがわかる<sup>1</sup>。それに対し、低体積分率領域における遅い結晶化では、実験開始から 50 分間で僅かに結晶的秩序が成長している部分が見られる。

<sup>1</sup>近年、ガラス状態からの結晶化についてもシミュレーション研究がおこなわれるようになってきた [101, 102]。しかし、本研究における高体積分率のガラス状態では、このような avalanches と呼ばれる結晶化を見ることができなかったため、通常のガラス領域と遅い結晶化領域区別して考えている。

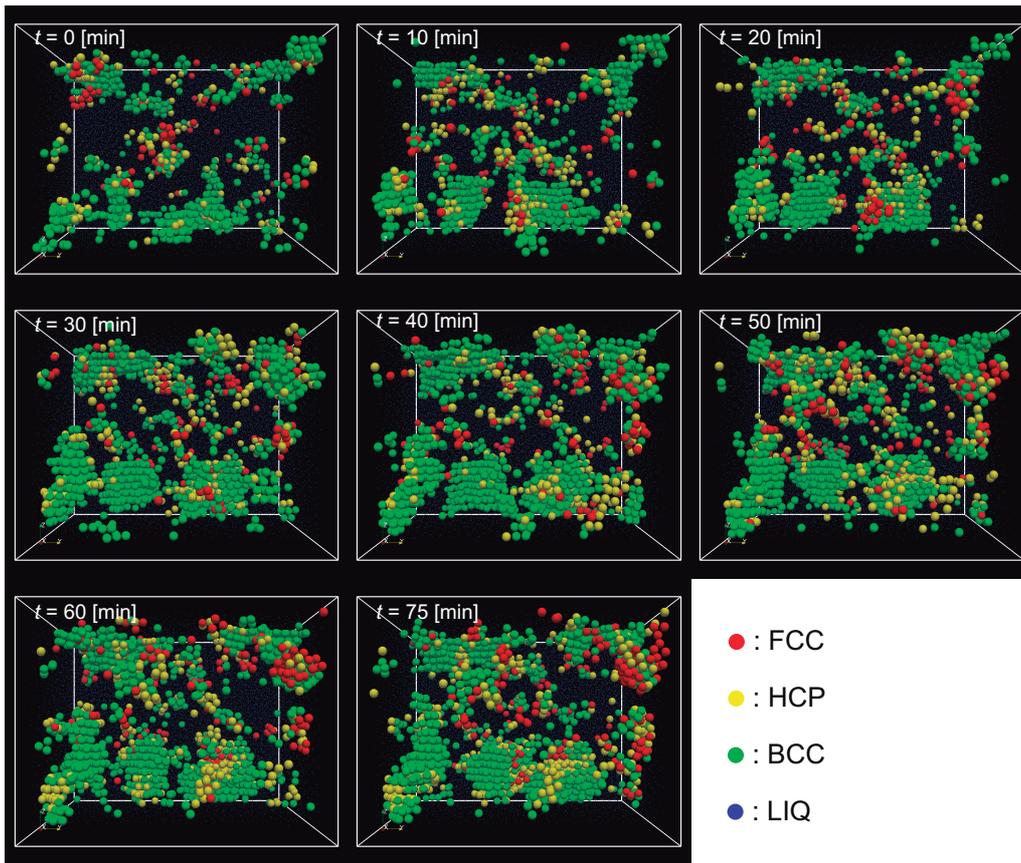


図 5.2:  $\phi = 0.25$  で見られた遅い結晶化 ( $128 \times 128 \times 100 [\mu\text{m}^3]$ )。結晶化は進行するが、体積分率  $\phi = 0.2$  の場合に比べて非常に遅い。観察領域内の粒子数変化は分散 0.21% と非常に低い。

## 5.2.2 re-entrant 的相挙動

本実験系では体積分率を下げるにつれ、ガラス領域-結晶領域-遅い結晶化領域-結晶領域-液体領域と re-entrant 的な相挙動を示すことがわかる (図 5.5)。

このような re-entrant 的な挙動は荷電系及び類似したソフトポテンシャル系ではいくつか報告されている。例えば、Yukawa 系における化学ポテンシャル  $|\Delta\mu|$  が re-entrant 的な挙動を示すこと [81] や、 $\phi = 0.118$  という低い体積分率下で re-entrant 液体が見られるという報告もなされている [103]。これらの研究では体積分率の増加とともに荷電コロイドの有する電荷が減少するという仮定を踏まえることで系が液体的な挙動を示すと述べられている。しかし、本研究では系は液体的とは言えず、わずかに存在する微結晶が成長する様子を見ることができると、これまでの研究のように電荷の効果が弱まることで系が液体的な挙動を示すようになっているわけではない。そこで、この現象についてまずは各結晶形の成長する速度を比較した。

図 5.6 では、各結晶構造と判別された粒子数の時間変化を示している。このグラフから、低体積分率領域や高体積分率領域と異なり、FCC、HCP、BCC のいずれの結晶構造も成長している様子が見られる。前章でみたように、低体積分率領域では BCC 構造が安定

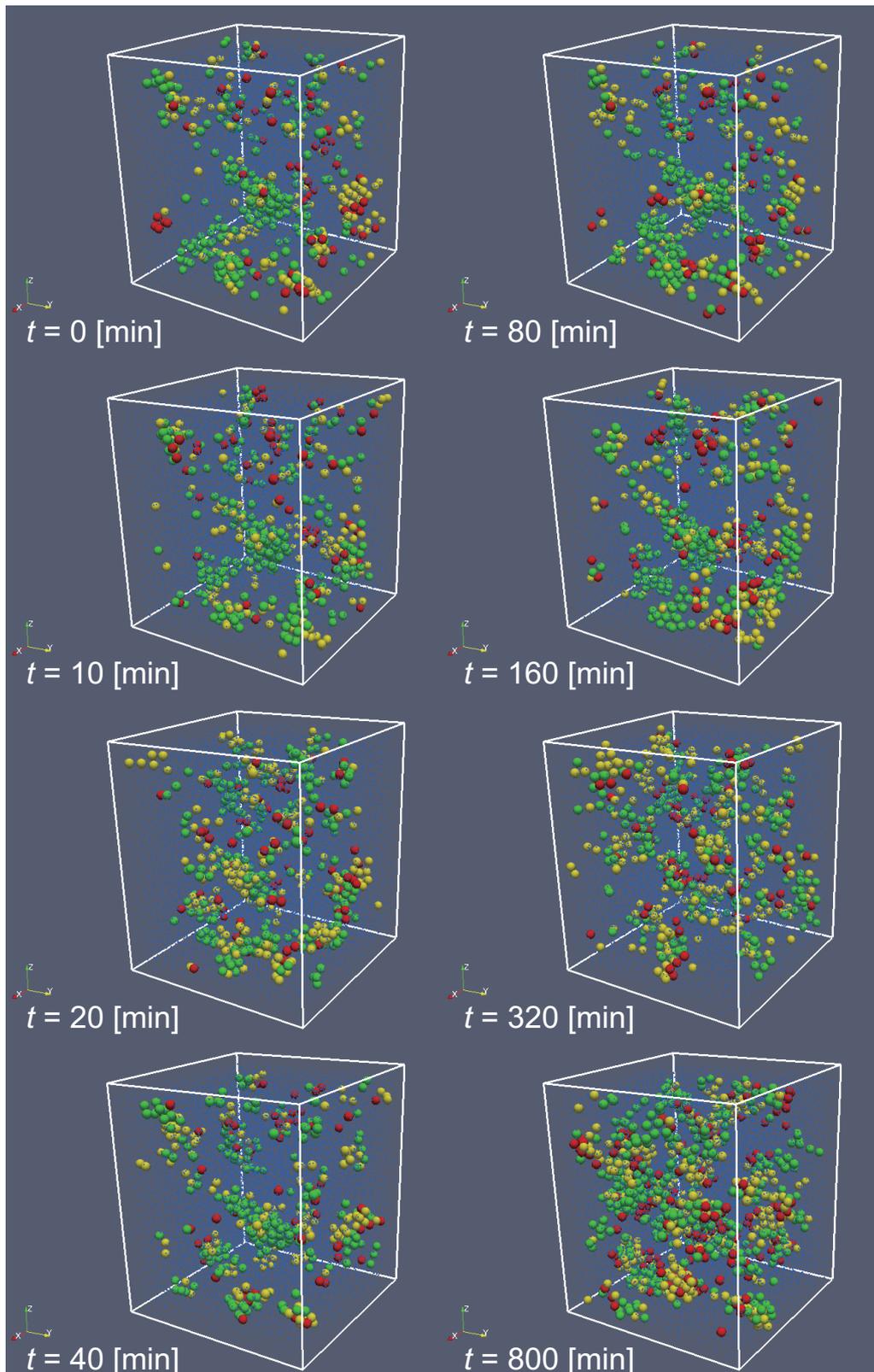


図 5.3:  $\phi = 0.27$  で見られた遅い結晶化 ( $87 \times 87 \times 100 [\mu\text{m}^3]$ )。観察領域内の粒子数変化は分散 1.76%。図 5.2 よりも体積分率が低いものの、結晶化速度が遅い。

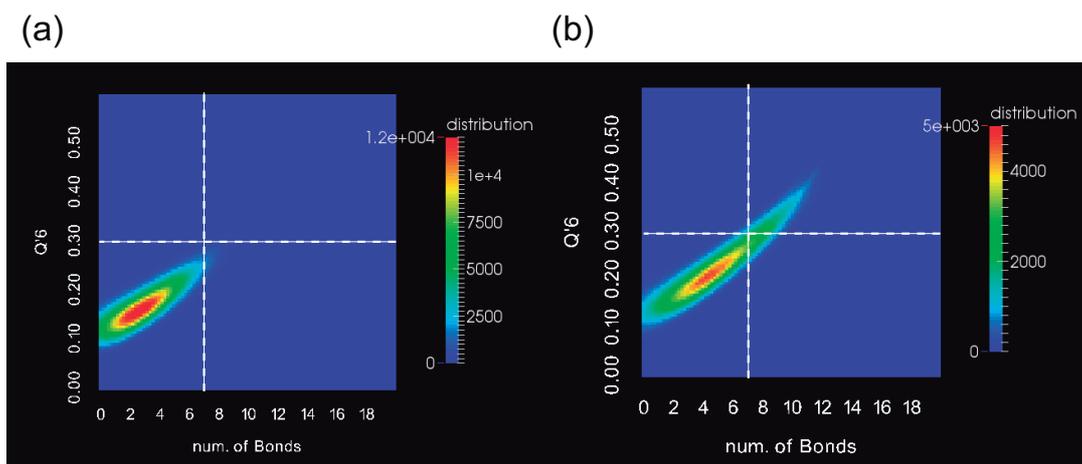


図 5.4: 通常のガラス状態と遅い結晶化状態における  $Q_6'$  および結晶的ボンド数  $S_i$  の比較。ともに実験開始後 50 分経過までの積算値として表示している。(a): 高体積分率下  $\phi = 0.42$  で見られるガラス領域における配向秩序とコヒーレンスを持つボンド数の分布。(b): 低体積分率領域  $\phi = 0.25$  で見られるガラス領域における配向秩序とコヒーレンスを持つボンド数の分布。低体積分率下で見られる遅い結晶化は結晶的な秩序が成長する様子がここからも確認できる。

に存在し、高体積分率領域では BCC 構造と HCP 構造が混在した状況になる。しかし、この体積分率領域では、各々の結晶構造の自由エネルギーはほとんど等しく、明確な安定相が存在しないため、各結晶形が均一に成長し、その結果として結晶化が遅くなることが示唆される。

そこで、次節では過冷却液体内でどのような構造が好まれるか調べることにする。

### 5.2.3 過冷却液体内の構造

結晶化が非常に遅い体積分率領域では、過冷却液体がどのような配向秩序を好むのか調べた。ここではまず、最も結晶化が遅い体積分率  $\phi = 0.27$  の液体状態について調べた結果を図 5.7 に示す。

非常に結晶化が遅い領域である  $\phi = 0.27$  の状態では図のように過冷却液体は BCC 構造や HCP 構造への性向を特に有してはいないという結果が得られた。この結果から、ダイナミクスが極端に遅くなっている領域では各結晶構造の競合が生じていることが示唆される。

実際に、微結晶の周囲に存在する結晶的中距離秩序が大きい  $Q_6' > 0.27$  の液体粒子について微結晶周りの性向を示したのが図 5.8 である。図中の大きく表示してある粒子は微結晶を構成する粒子であり、小さい粒子は結晶的中距離秩序を有する粒子である。それぞれの粒子の色は  $W_4'$  及び  $W_6'$  を用いて結晶及び液体の性向を判別した結果について示している。この図から、微結晶を構成する粒子だけでなく、その周囲の粒子も様々な性向をもつため円滑に結晶化が進まないのだと考えられる。

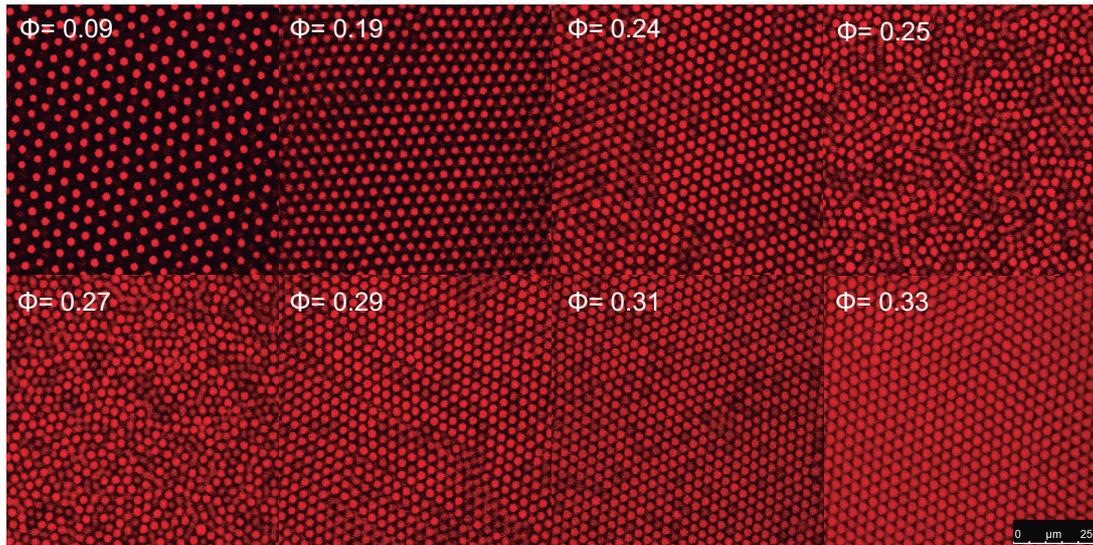


図 5.5: re-entrant 的な結晶相挙動。体積分率を減少させることで結晶領域、遅い結晶化領域を経て再び結晶領域、液体状態と変化する様子が観察される。尚、各構造は実験開始から 2 時間経過後の様子を示している。

このように、結晶的中距離秩序を持つ粒子が明確な性向を持たない様子はガラス領域でも確認することができる。図 5.9 は体積分率  $\phi = 0.42$  におけるガラス状態について、4 回及び 6 回対称性の傾向を示したものである。この図では  $W'_6$  は結晶的中距離秩序を有する相でも対称であり、 $W'_4$  についても結晶的中距離秩序  $Q_6^{thr}$  の変化に変化に応じた傾向を示さないことが見て取れる。

これに対し、最も結晶化が遅かった  $\phi = 0.27$  の場合にくらべ僅かに体積分率が異なる場合でも結晶化は非常にゆっくりと進行する。そこで、このような試料について同様に過冷却液体の配向秩序の性向を調べた。その結果を図 5.10 に示す。図 5.10(a) は体積分率  $\phi = 0.25$  の場合を表し、(b) は  $\phi = 0.28$  の場合の配向秩序の分布を示している。これらの結果は、体積分率が相境界から僅かにずれるだけで、液体中の配向が徐々に BCC を好む性向に戻ることを示している。このように過冷却液体中で BCC 構造が好まれるという傾向は前章の低体積分率領域および高体積分率領域の双方でもみることができている。

以上から、液体中のボンド配向秩序の性向と結晶化が遅くなる傾向に相関があることが分かった。更に、結晶化が極端に遅い場合の配向秩序は全ての結晶秩序について対称だということがわかる。このように異なる結晶相が安定となるような相境界では結晶形の競合によるフラストレーションが生じ、結果としてダイナミクスのスローダウンが観察されることがわかる。

次に、この体積分率領域で、結晶形どうしの競合によるフラストレーションがイオン濃度の分布の効果でどのように変化するか検討する。

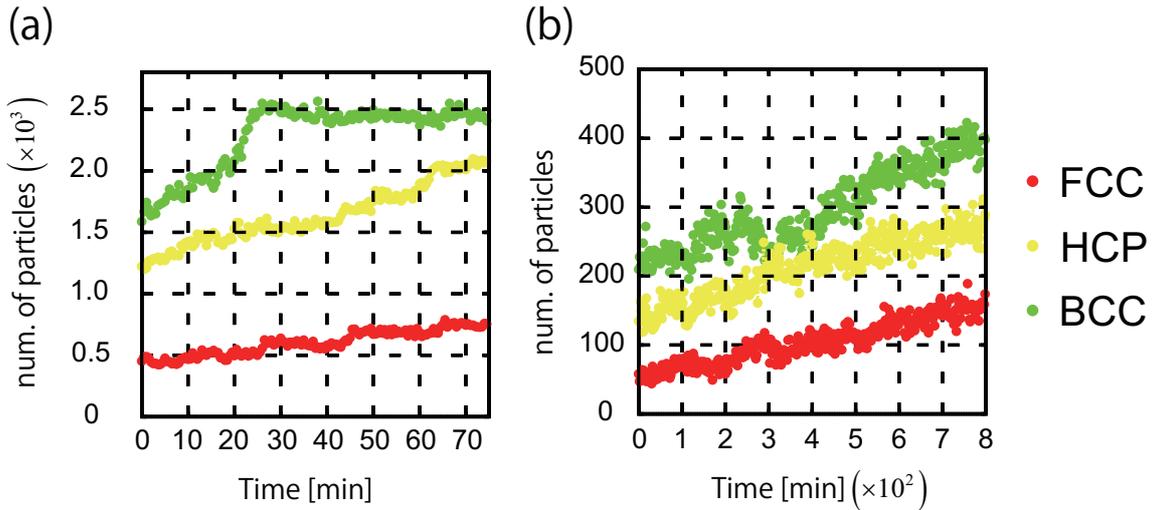


図 5.6: 結晶化が遅い場合の結晶粒子数の比較。(a) :  $\phi = 0.25$  での各結晶構造の粒子数変化。(b) :  $\phi = 0.27$  での各結晶構造の粒子数変化。

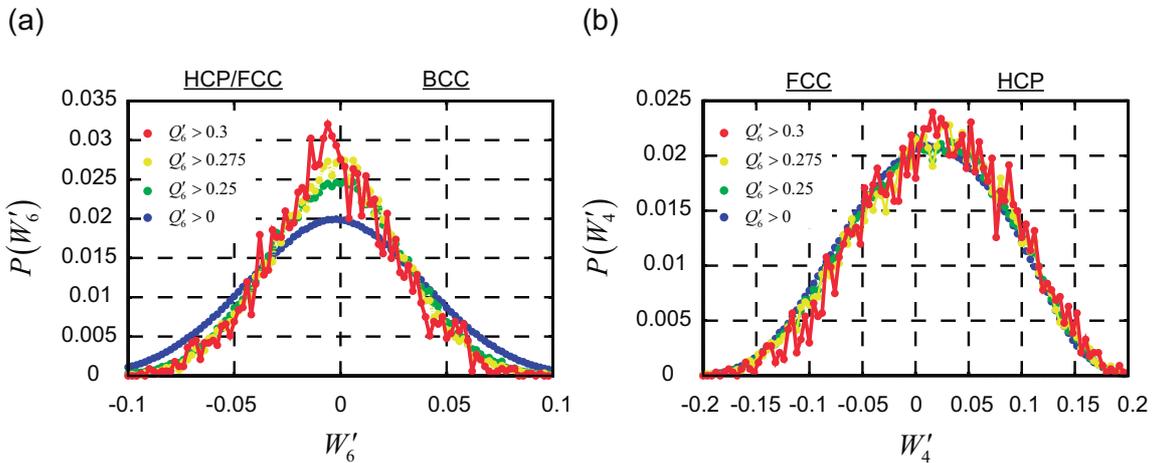


図 5.7: 体積分率  $\phi = 0.27$  の結晶化が遅い状況下におけるボンド配向秩序の傾向。(a):  $W'_6$  の分布, (b):  $W'_4$  の分布

### 5.2.4 数値シミュレーションによる過冷却液体内の配向秩序性向の比較

相境界ではいつでも異なる結晶形の競合が起こるとすると、体積分率の増加とともに熱力学的安定相が BCC 構造から最密充填構造に変化する Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションでも結晶化のスローダウンが見られることが期待される。そこで、異なる体積分率で BD シミュレーションを行い、その結晶成長速度を比較した。その結果を図 5.11 に示す。

図 5.11 で示されたように、確かに相境界付近 ( $\phi = 0.25, 0.27$ ) で結晶化速度が落ちていく様子を見ることができた。しかし、数値シミュレーションでは、実験的に得られた大幅なスローダウンは見受けられず、結果的に系全体が結晶化している様子が見られた。したがって、結晶形の競合が生じる際には相互作用や体積分率だけでなく、密度や塩濃度の不均一性といった、結晶形の競合以外の要因も関与する事が示唆される。そこで、次にイ

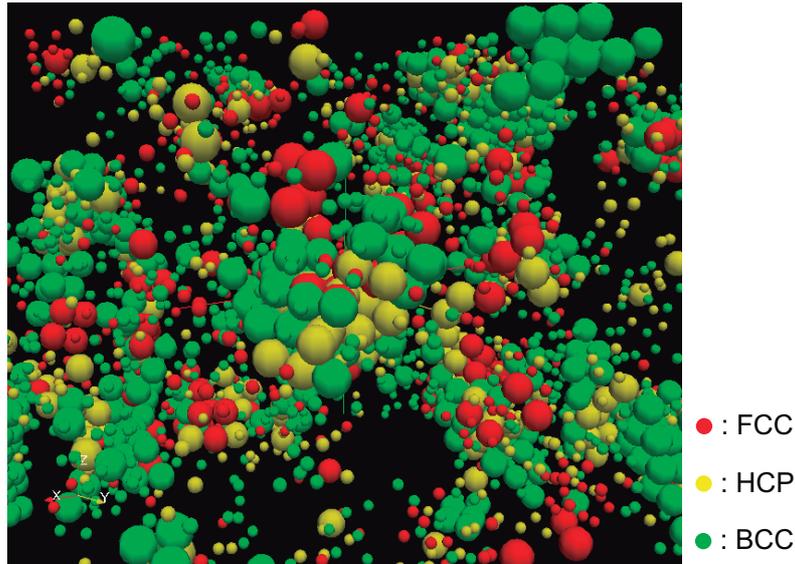


図 5.8: 結晶化が遅い場合における微結晶とその周りにある結晶的中距離秩序を有する相の様子。大きい粒子は微結晶を構成する粒子を示す。また、小さい粒子は液体の中で結晶的ボンド配向秩序が  $Q'_6 > 0.27$  を満たす結晶的中距離秩序を有する粒子を示している。それぞれの色は  $W'_4$  及び  $W'_6$  を用いて結晶及び液体の性向を判別した結果について示している。この図から、微結晶を構成する結晶だけでなく、その周囲の粒子も様々な性向をもつため円滑に結晶化が進まないのだと考えられる。

オン濃度分布が与える影響について評価するため、結晶化が遅くなる体積分率  $\phi = 0.27$  における Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションと FPD 法を用いたシミュレーション結果の比較を行った。

Yukawa ポテンシャルを用いた場合の結果を図 5.12 に示す。図 5.12 のように Yukawa 系における数値シミュレーションでは、結晶形の競合は実験に比べて小さく BCC 構造へのボンド配向秩序の傾向を依然として有していることがわかる。この結果、結晶化自体は遅くなるものの、実験に比べて結晶化が進行しやすいのではないかと考えられる。

次に FPD 法によるシミュレーション結果を示す。図 5.13 のように、FPD 法を用いた場合は Yukawa 系に比べ、結晶的ボンド配向秩序  $Q'_6$  が大きい粒子自体が少なく、その中で配向秩序の傾向は  $W'_6$ ,  $W'_4$  ともに中立的であり、結晶形が競合していることがわかる。

以上から、結晶形の競合が生じる体積分率ではイオンの濃度を踏まえることで、より結晶形の競合が顕著に見られることがわかった。

次節では、この他にダイナミクスを遅くする要因として挙げられる、荷電コロイドの有する電荷の多分散性の効果について調べた結果を述べる。

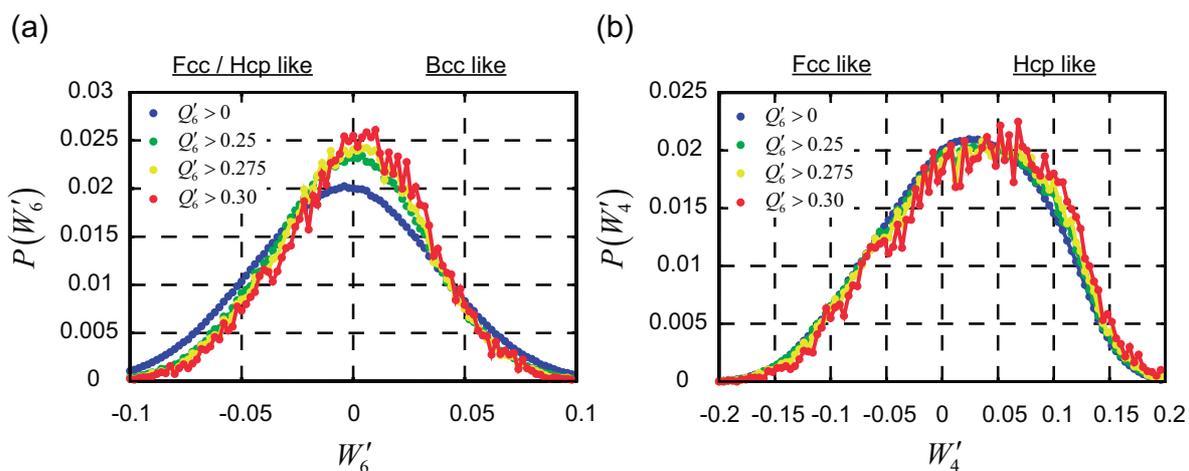


図 5.9: ガラス状態 (体積分率  $\phi = 0.42$ ) における配向秩序の特徴。(a):  $W'_6$  は結晶的中距離秩序を有する相でも対称である。(b):  $W'_4$  についても結晶的中距離秩序  $Q_6^{thr}$  の変化に応じて大きな変化を示していないことが見て取れる。

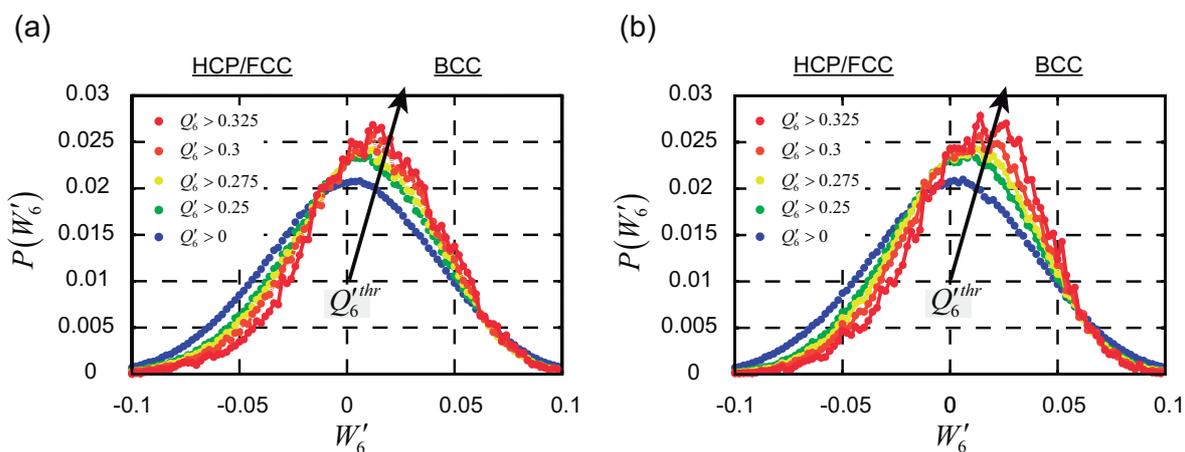


図 5.10: 相境界からずらした体積分率での配向秩序の傾向。(a): 体積分率  $\phi = 0.25$ 。(b): 体積分率  $\phi = 0.28$ 。共に結晶化はゆっくりと進行する。このときの配向秩序は前章での結果と同様 BCC 的な秩序を好む傾向にあることがわかった。

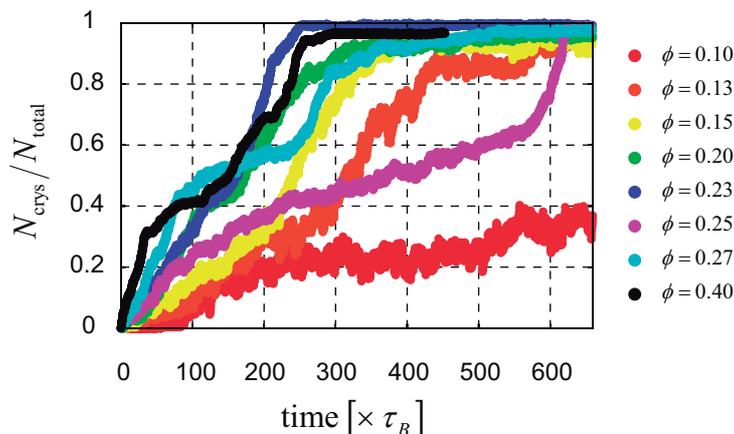


図 5.11: Yukawa ポテンシャルを用いたシミュレーションによる結晶成長速度の比較。結果は 2 回の異なるシミュレーションの平均から算出している。結晶成長速度は  $\phi = 0.25$  付近で一度低くなっている様子が見て取れる。しかし、結果的に系全体が結晶化しているため、実験結果を適切に再現できていない。また、このグラフでは結晶の成長途中で成長速度 (粒子数の時間変化) が急峻になる点が存在する。これは両側の壁面から成長した結晶が衝突し、そこで結晶化が加速している様子を表している。

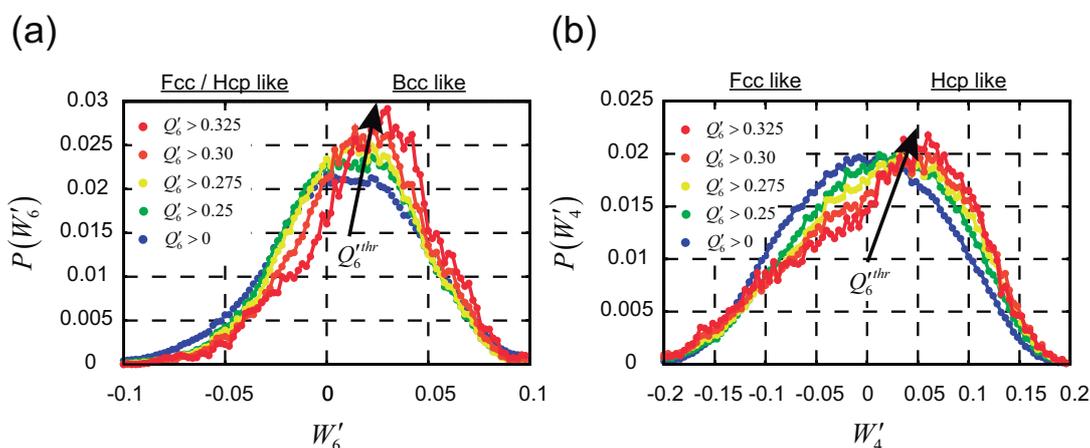


図 5.12: Yukawa 系の BD シミュレーションにおける過冷却液体中の配向秩序の性向。(a):  $W'_6$  の傾向。BCC 構造を取りやすい傾向にあることがわかる。(b):  $W'_4$  の傾向。 $W'_6$  で配向の傾向を判別されたうち、少数相である FCC/HCP 構造の特徴を有する液体の中では HCP 的な配向秩序がより好まれやすい傾向にあることがわかる。

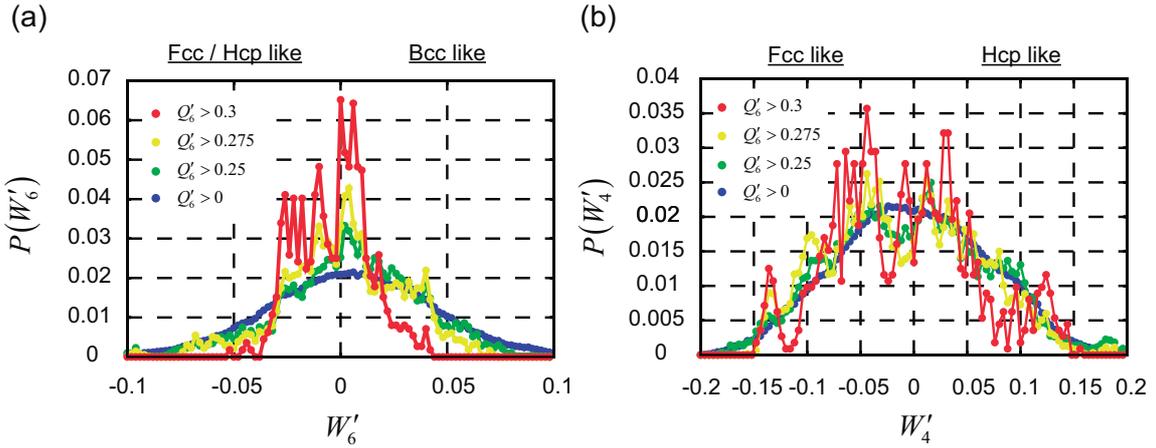


図 5.13: FPD 法を用いたシミュレーションにおける過冷却液体中の配向秩序の性向。(a):  $W'_6$  の傾向。(b):  $W'_4$  の傾向。FPD 法を用いた場合には高い結晶的ボンド配向秩序  $Q'_6$  を有する粒子が少ない。その中で配向秩序の傾向は  $W'_6$ ,  $W'_4$  とともに中立的であり、結晶形が競合していることがわかる。

### 5.3 電荷の多分散性の効果

剛体球コロイド分散系では結晶化へのフラストレーションとして粒径分散を持たせることでマクロな結晶化を阻害し過冷却状態状態を安定的に得ることができる。同様に、本研究で結晶化が起こりにくくなる原因として、電荷の多分散性の効果も考える必要がある。本実験で用いた PMMA コロイドは、電荷を持つ原因についても理解されていないため、実験的に電荷の多分散性を制御するのは困難である。そこで、本節では、荷電コロイド系の FPD シミュレーションを用いて電荷の多分散性の効果について検討した。また、3次元系での計算は非常に計算コストが大きいため、ここでは2次元系で粒子の電荷に分散を持たせた系でシミュレーションを行った(図 5.14)。図 5.14 の結果はシミュレーション時間  $t = 30\tau_B$  での両者の構造を比較したものである。粒径分散が存在する場合でも結晶化に遅れは見られないことがわかる。

更に、結晶中の秩序構造について定量的に多分散性の効果を検討するため、両者の結晶秩序の比較も行った。2次元系における結晶秩序は平面内の6回対称性を調べれば良い。このような粒子の結晶秩序は2次元系のボンド配向秩序変数  $\Psi_6^j$  を計算することで調べた。最近接粒子は2次元のポロノイ分割を行うことで調べることができる。ポロノイ分割の結果得られた最近接粒子数  $n_j$ , 最近接粒子とのなす角  $\theta_m^j$  を用いて、2次元系のボンド配向秩序は、

$$\Psi_6^j = \frac{1}{n_j} \sum_{m=1}^{n_j} e^{6i\theta_m^j} \quad (5.1)$$

と計算できる。図中の粒子の色はこの2次元系のボンド配向秩序変数の大きさに合わせている。したがって、この数値シミュレーションから、荷電コロイド系ではコロイドの持つ電荷の分散により結晶秩序が大幅に阻害されることはなく、そのダイナミクス(結晶化速度)への影響も大きくはないことが確認された。実際、ソフトなポテンシャルを用い

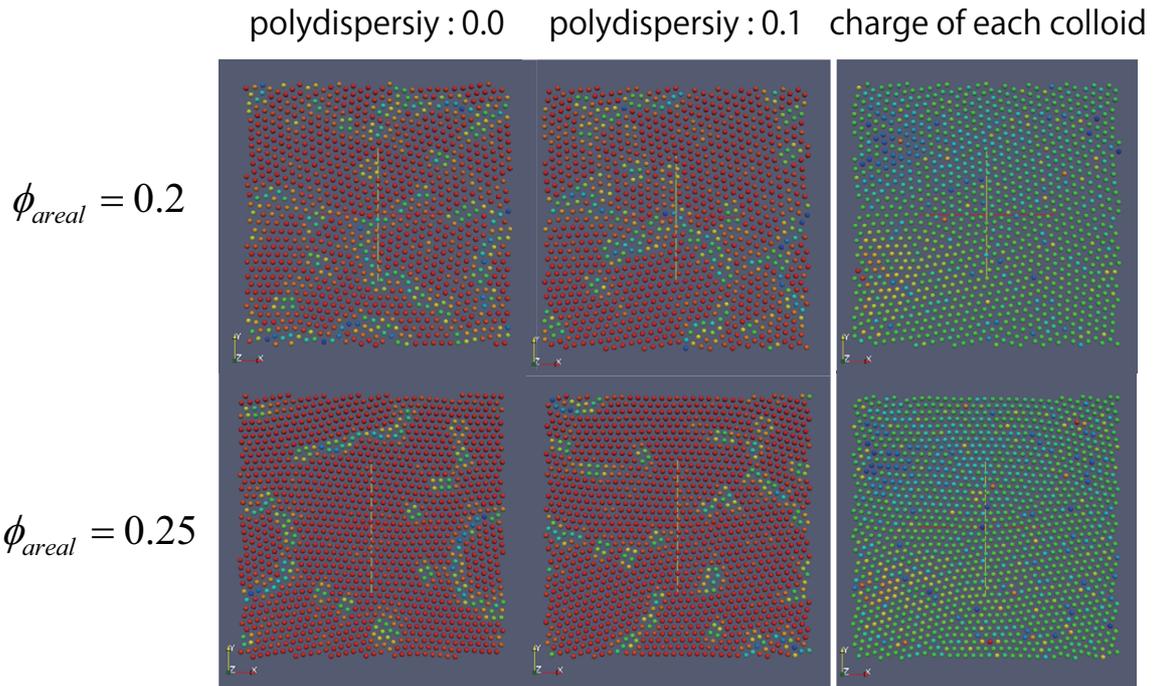


図 5.14: 電荷に分散を持たせた場合の 2 次元 FPD シミュレーション。(左, 中央): 面積分率  $\phi_{areal} = 0.2, 0.25$  のそれぞれの場合について電荷分散がない場合とある場合 (10%) の様子を比較している。粒子のボンド配向秩序変数により色づけしている。(右): 粒子の持つ電荷に分散が存在する場合の各粒子の電荷の様子。

た場合には剛体球系に比べて結晶化が起こりやすいことが知られている [81]。更に、強い電荷を持った粒子の周囲には逆符号を持った対イオンが集まりやすいことも電荷の多分散性の影響を抑える原因となっていると考えられる。

以上から、本研究では多分散性の影響により、結晶化が阻害され結晶化が遅くなっているわけではなく、やはり結晶形の競合による影響が大きいと考えた。

## 5.4 まとめと今後の展望

結晶の安定構造が変化する相境界付近では結晶化が非常に遅くなるという現象が観察された。これについて結晶的中距離秩序を有する過冷却液体の配向秩序の性向を調べた結果、その他の領域で観察されていたような BCC 構造を好む傾向は見られず、中立的な秩序を保ったままだった。更に系内に生じる微結晶核やその周囲の配向秩序をみると、FCC・HCP・BCC そのすべての構造が入り乱れた状態になっていることが分かった。したがって、結晶化が極端に遅くなったのは、安定相として存在し得る結晶形の自由エネルギーが、相境界ではいずれもほとんど等しくなることから、異なる結晶形が競合しあうことで、結果としてダイナミクスが遅くなったのではないかと推察された。

また、その他にダイナミクスが遅くなった原因として電荷の多分散性によるフラストレーションが考えられる。これについては 2 次元の FPD シミュレーションを行うことで、電荷の多分散性がダイナミクス及び結晶構造に与える影響が小さいことを確認した。

更に、異なる安定相が存在することでダイナミクスが遅くなる場合には、このダイナミクスのスローダウンは安定相の変化を伴う Yukawa ポテンシャルを用いた BD シミュレーションでも確認できるものと考えられる。しかし、結果的にはダイナミクスは相境界付近でスローダウンするものの、実験で得られているような極端に遅い結晶化は見られなかった。したがって、結晶化が遅くなる原因としては結晶形の競合以外にも要因があると考えられる。この要因としては密度やイオン濃度の不均一性が候補に挙げられるが、密度不均一性は結晶化が遅い  $\phi = 0.27$  の場合にはほとんど見られないことが確認できている。しかし、イオン濃度については FPD 法を用いることで検討した結果、結晶形の競合が Yukawa 系に比べ生じやすいことが示唆された。以上から、結晶化が遅くなる要因としては、異なる結晶形が競合し、この競合は周囲のイオン分布により助長されることが考えられる。

また、このような遅い結晶化過程は、本研究では主眼としなかったが均一核形成・成長の過程を調べるのに適する。実際、図 5.15 に示すように結晶化が遅い場合には、均一に生じた楕円体形の核が合一して大きくなる様子も確認することができている。このような結晶成長の素過程を検討することで、結晶化の理解が更に進むのではないかと考えられる。

しかし、本研究で用いた荷電コロイドについてはコロイドが電荷を帯びるメカニズムすらはっきりと理解されていないのが現状である。そのため、コロイドの体積分率が上がることで、対イオンの解離度が変化し、コロイドの持つ電荷自身も変化している可能性も否定できていない。このような結晶化の遅延現象の原因を追究するためにも荷電コロイドが電荷を帯びる機構を明らかにすることが必要である。また、結晶形の競合がどのように生じ、その効果が増幅されるか明らかにするためにも、荷電コロイド系の結晶成長様式について更に調べる必要があると考えられる。

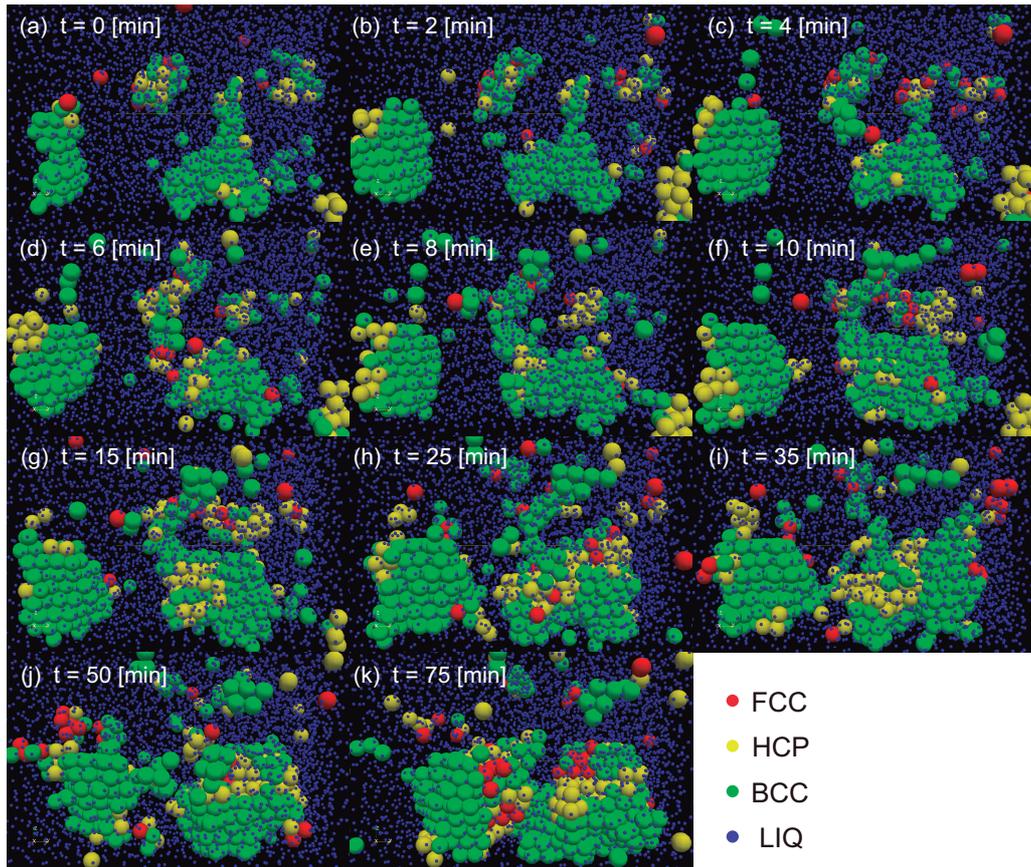


図 5.15: (a-k) 遅い結晶化領域で現れる結晶核の様子 ( $\phi = 0.25$ )。体積分率がやや相境界よりも低いため、BCC 構造が生じやすいことがわかる。また壁面の効果を受けず、結晶核が楕円体形に近い構造をとる様子が確認できる。また、核が合一して成長するようすも観察された。

## 第6章 Wigner 結晶の融解

### 6.1 はじめに

結晶の融解過程は結晶化同様、我々の身近に見られる相転移現象のうちの1つである。しかし、その研究例は結晶化にくらべて少ない。また融解の実験やシミュレーションが行われる場合についても、以下の2つの点から2次元系が用いられることが多い。まずは系の観察が簡単であり、ダイナミクスの追跡も行えることが利点として挙げられる [33,34]。実験系で純粋に2次元系を構築するのは難しいので、これらの研究では狭い板の間にコロイド粒子を詰めて観察したり、粒子を水面に浮かべる (もしくは沈降させる) ことで2次元系を確立している。次に、KTHNY 理論との関連が挙げられる [32,35,104,105]。2次元系では Marmine と Wagner により、有限温度での長距離の位置秩序が存在しないことが示されている。しかし、現実の系では相転移を観測することができる。この現象について理論的な解釈を与えたのが、Halperin と Nelson そして Young である。彼らは KT 転移に基づいた理論を構築したため、この理論はそれぞれの頭文字を取って KTHNY 理論と呼ばれている。このとき液体と結晶の間には Hexatic 相という位置秩序は持たないが配位秩序を持つ相が提案されている。この Hexatic 相の存在については議論があり、一致する見解が得られていないため、調べられることが多い。

これに対し、3次元系が対象になる場合には、コロイドを安定して分散させるため、一般的に粒子が小さく [106]、実験では扱いにくいいため、理論やシミュレーションにより検討されきた。その中で、興味の対象となっているのは結晶が均一に融解する場合の挙動である。例えば、融解時の結晶の対称性に関しては Landau 理論を用いて調べられ、結晶が融解する際には BCC 構造が融解点近傍で現れることが提唱された [18]。その後、この結果を踏まえ数値シミュレーションでも表面状態が BCC 構造になると確認された [107,108]<sup>1</sup>。また、その後、過熱化にある結晶が融解する際には融解状態にある粒子が協同的に存在すること [109]。そして、結晶と液体の境界面での自由エネルギーの計算方法やその大きさの評価などがなされてきた [110]。

これに対し、近年、温度による粒径制御が可能なマイクロゲル粒子が開発されたことで、系に大きな擾乱を与えることなく結晶を融解することが可能となり、融解の素過程についても研究が行われはじめた。その結果、結晶粒界 (grain boundary) から結晶が溶けやすいこと [3] や、局所的にレーザー加熱することで、液体の臨界核やその形状が判明

---

<sup>1</sup>この研究は結晶化のシミュレーションであるが融解は結晶化の逆過程だという点が述べられている。この他にも金属のメルトを結晶化させる際に BCC 構造が見られることが報告されている

してきた [4](図 1.7 参照)。

しかし、この実験系では粒子の直径が  $1\mu\text{m}$  程度と非常に小さく Brownian time が 1 秒程度と非常に短い。そのため、この系において実験的に 3 次的に観察することは不可能であった。したがって、どのような結晶間界面から融解が始まるか、結晶が融解する際の臨界核の大きさはどの程度かといった問題については 2 次元画像から推測するのみで実験的に検討することができないのが現状である。

以上のような結晶の融解過程の研究から、結晶状態と融解状態を区別する様々な経験則が提案されてきた [111]。このような経験則は以下の 3 つの系統に区分することができる。各粒子の位置座標の揺らぎについて言及している経験則としては Lindemann 則や拡散係数に着目した Löwen-Palberg-Simon 則が挙げられる。次に、系全体の並進秩序を表す指標として動径分布関数や構造因子の第一ピークの値の大きさに注目した経験則 (それぞれ Raveché-Mountain-Street 則、Hansen-Verlet 則と呼ばれる) がある。そして、結晶と液体状態におけるシア応力に対する抵抗力の違いに着目した Born の判定条件が知られている。この中で、頻繁に用いられるものは、その簡便さから Lindemann 則と Hansen-Verlet 則である。しかし、Lindemann 則は結晶形により、判定に用いられる閾値が異なる上、その閾値に大きな幅があるため、各系で固有の判定条件を定める必要がある。また、Hansen-Verlet の判定条件は判定の閾値は一定だが、系のマクロな物理量から判定を行うので、その局所的な構造変化について言及できないという難点を持つ。

そこで本研究では第 2 章で述べたボンド配向秩序変数を用いた方法で結晶の融解における局所構造変化を追跡した。また、従来用いられてきたコロイドよりも比較的大きいコロイドを用いて実験を行うことで 3 次元実時間観察の行える実験系を確立した。

## 6.2 実験方法

結晶を融解させるためにはコロイドの粒子間相互作用や試料の温度を変化させることが必要となる。本研究では、浸透膜を介して塩を外部リザーバーから注入するという方法で、静電相互作用を遮蔽し結晶を融解させた。この方法を用いることで、温度一定下で粒子間相互作用のみを変化させることができる。また、この方法では、PMMA コロイドをそのまま用いて実験を行うことが可能なので、前章までの通りコロイドと溶媒の屈折率および密度を合わせることで重力や van der Waals 力の影響を最小限にできる。また、ゲル粒子の場合のように粒径に制限がないため、比較的大きなコロイド粒子を用いることで結晶の融解挙動についても 1 粒子レベルで 3 次元観察することが可能となる。以下では、この方法の詳細について述べる。

### 6.2.1 サンプルセルの作製

Wigner 結晶は長距離 Coulomb 斥力相互作用により結晶化しているが、この相互作用を遮蔽することで、粒子の実効的な半径を縮め、結晶を融解させることができる。そこで、塩を外部から加えることのできる観察セル (図 6.1(a)) を作製し実験を行った。このとき、系に外乱を与えず塩を均一に拡散させるために観察セルの下に溶媒のみを蓄

えるリザーバーを用意した。この観察セルとリザーバーは穴の大きさが  $0.1 \text{ } [\mu\text{m}]$  の浸透膜を用いて隔てた。この浸透膜はコロイドは通さず、塩 (イオン) のみを通すため、次節で示すように均一にイオンを拡散させることができる。また、本実験で用いた浸透膜の穴径は充分小さく、塩の拡散に伴う流体力学的な系への擾乱はほとんど存在しない。この観察セル内にコロイド分散液を封入し、リザーバー内には塩を含まない溶媒を入れて静置することでコロイドを結晶化させた。そして観察時にリザーバー内の溶媒を全て抜き取り、塩濃度が既知の溶媒を入れることで観察セル内の塩濃度の制御および融解を行った。

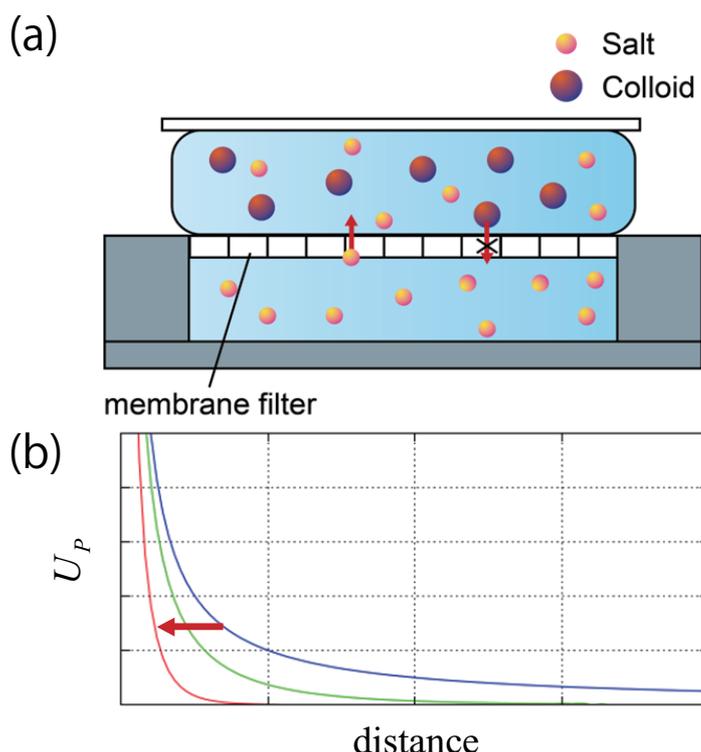


図 6.1: 観察セルの概要と相互作用の遮蔽。(a) : 観察セルの模式図。外部から塩濃度を操作するため、観察セルと塩を含めた溶液のリザーバーを浸透膜を介して繋ぐ。リザーバーは観察セルに対して充分大きい (およそ 200 倍程度の容積を持つ) ため、リザーバー内部の溶液の塩濃度を変化させることで観察セル内の塩濃度を調節することができる。(b) : 塩濃度が入ることで、ポテンシャルの様子が変わることを示す模式図 (Yukawa ポテンシャルを表示している)。塩濃度が高くなることで、コロイドの持つ電荷が遮蔽され、長距離の斥力が剛体球的な相互作用まで変化させることが可能となる。電荷の遮蔽により、実効的な半径が小さくなるため結晶の融解が引き起こされる。

このサンプルセルの下部にあるリザーバーはコロイドの入っている観察セル部のおよそ 200 倍程度の大きさを持つ。したがって、系の塩濃度はリザーバーの塩濃度と等しいと考えることができる。系のイオン濃度が増えることで、コロイドの周囲には反対符号の電荷を持つイオンが集まり、結果として相互作用が遮蔽される。この様子を模式的に表したのが図 6.1(b) である。図の矢印に示されるように塩が加わることで長距離斥力相互作用を短距離な Yukawa ポテンシャル、更に剛体球的な相互作用へと変えることができる。

## 6.2.2 塩の拡散速度の推定

外部から塩濃度を調整できる観察セルを作製したことで、コロイドの体積分率を変化させることなく、塩濃度を変化させることができるようになった。しかし、融解のダイナミクスを考える場合、塩の拡散速度がコロイドの拡散時間に比べ充分速く均一に塩が拡散していくことが必要である。そこで、コロイドが融解にかかる特徴的な時間は粒子の大きさ程度の大きさを拡散する時間 (Brownian time)  $\tau_B$  と、イオンが系全体を拡散する時間  $\tau_i$  を比較する必要がある。コロイドの拡散時間はコロイドの直径を  $\sigma$ 、拡散定数を  $D_c$  とし、 $\tau_B = \sigma^2/D_c$  となる。また、塩 (イオン) の拡散定数を  $D_i$  とすると、系の大きさは  $L = 100[\mu\text{m}]$  程度なので、拡散にかかる時間は  $\tau_i = L^2/D_i$  となる。したがって、これらの時間の比  $r$  は  $r = \tau_i/\tau_B = \left(\frac{L}{\sigma}\right)^2 \frac{D_c}{D_i} \sim \left(\frac{100}{3}\right)^2 \times 10^{-4} \sim 0.1$  となるため、 $100[\mu\text{m}]$  程度の拡散なら、ほとんど均一に行われていると考えられる。

以上のように、イオンの拡散速度が充分速いことを確認するため、塩の拡散方向 ( $z$  方向) の幅を広くとり、結晶の融解実験を行った。この様子を記したのが図 6.2, 6.3 である。この実験は、BCC 構造が安定相である領域 ( $\phi = 0.17$ ) で実験を行った。各粒子は結晶形により色分けしている。このとき、塩の拡散速度を見積もるため、 $z$  方向を結晶層ごとに分割し、各層で粒子が持つ平均ボンド数 (結晶的なコヒーレンスを持つボンドの数) を計算した (図 6.4)。

その結果、塩は 30 秒で  $80[\mu\text{m}]$  程度拡散することがわかる。ここからイオン半径を逆算すると、

$$a_{\text{ion}} \sim \frac{k_B T}{6\pi\eta_s} \frac{\tau}{L^2} \sim 0.45[\text{nm}] \quad (6.1)$$

と現在用いている塩が比較的大きいものであることを反映した結果が得られる。したがって、この実験系ではイオンをコロイド結晶内部に均一に拡散させることができることがわかる。

## 6.3 Wigner 結晶の融解挙動

融解点近傍の体積分率  $\phi \sim 0.1$  に飽和塩濃度の溶媒を加えると、上で見たように融解が非常に速く、どのような部分から融解しているかといった情報を得ることが難しい。そこで、ここでは比較的高い体積分率の Wigner 結晶を作製し融解実験を行った結果について報告する。体積分率  $\phi$  が 0.3 程度よりも高い領域では (主に) HCP と BCC が共存する領域が見られる。そのような試料についての融解を行った結果を図 6.5 に示す。この実験では、体積分率  $\phi = 0.33$  の BCC や HCP が混在した Wigner 結晶を塩濃度  $c = 0.67 \times c_{\text{max}}$  のリザーバーに接触させて結晶を融解させた。この様子からは結晶が均一に融解しているように見える。

そこで、次にこの結晶内部に存在する欠陥に注目して、融解現象を調べた (図 6.6)。欠陥を取り出すために、各粒子  $i$  について、Kawasaki-Onuki の提案した disorder variavle  $D(i)$  を計算した [70]。

図 6.6 に結果をまとめる。図 6.6 では結晶の融解の起こる前に  $D(i)$  を調べた。図 6.6(a) は、このときの各結晶構造に従い色分けしている。この構造を反映するように図 6.6(b)

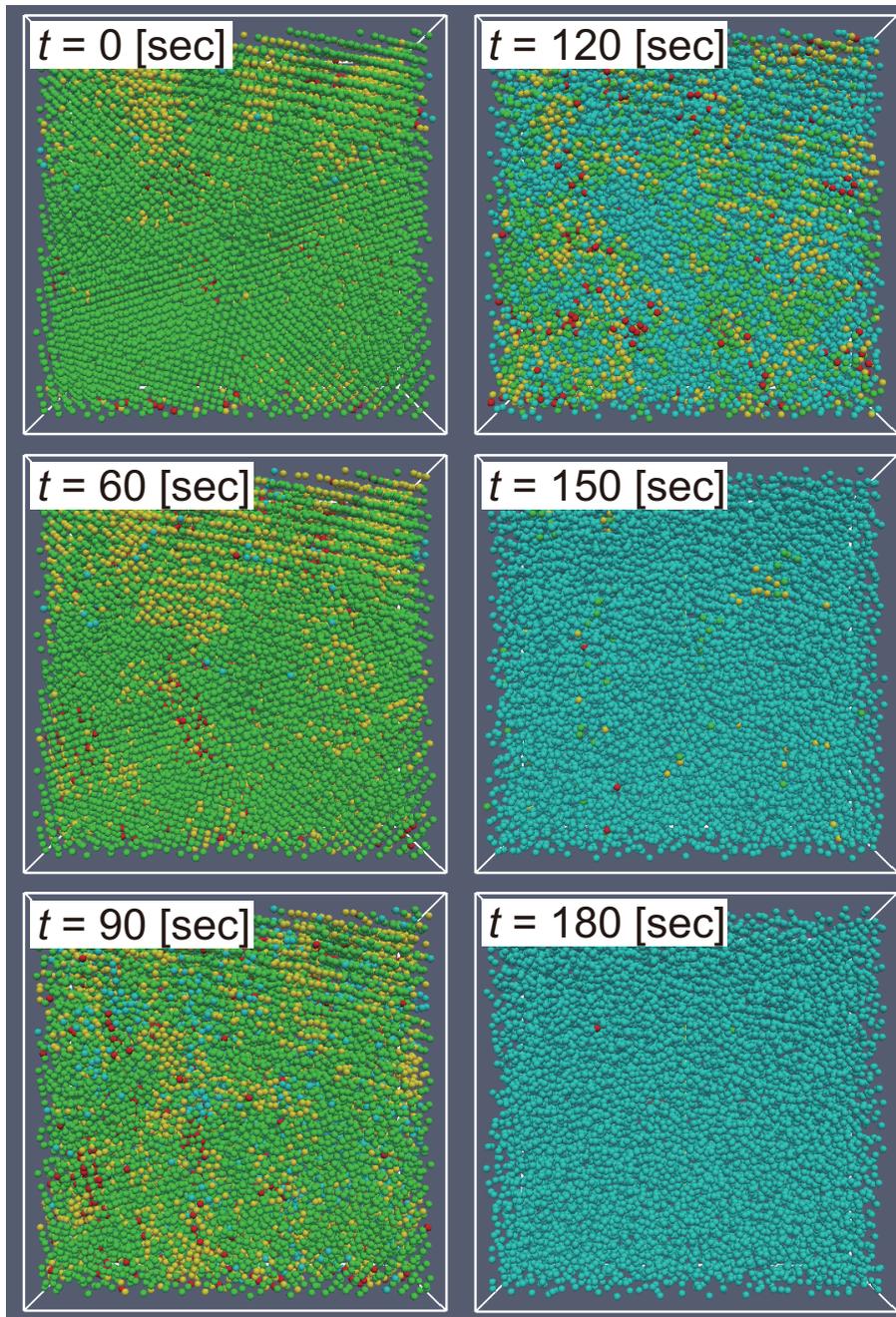


図 6.2: xy 面での融解の様子 ( $128 \times 128 [\mu\text{m}^2]$ )。体積分率  $\phi = 0.16$  の結晶に塩 ( $c = c_{\text{max}}$ ) を添加したときの融解の様子を xy 面に表示したもの。時間を  $t = 0$  としたときの時間変化。塩濃度は飽和させた溶液を用いている。粒子の色は結晶および液体を表す。(緑: BCC 構造, 黄: HCP 構造, 赤: FCC 構造, 青: 液体構造)

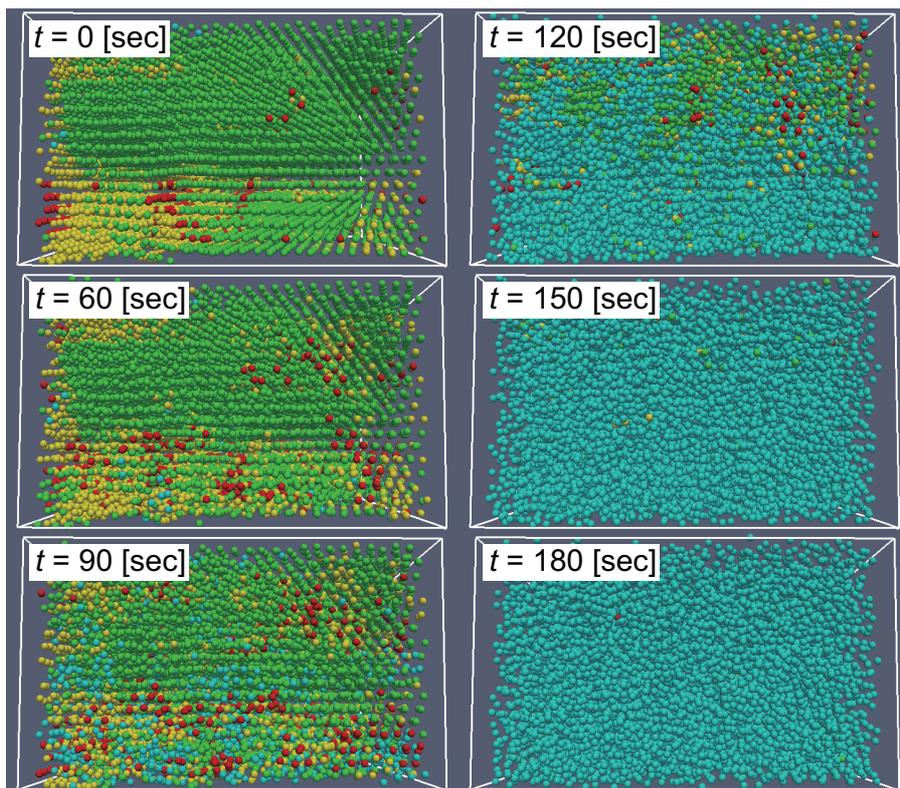


図 6.3: yz 面での融解の様子 ( $128 \times 80 \text{ } [\mu\text{m}^2]$ )。体積分率や塩濃度は図 6.2 と同様、 $\phi = 0.16$  の結晶に塩を添加したときの融解の様子を yz 面で表示したもの。時間を  $t = 0$  としたときの時間変化を示している。この画像からイオンが  $z$  方向に拡散している様子を見ることができる。粒子の色は結晶および液体を表す。(緑: BCC 構造, 黄: HCP 構造, 赤: FCC 構造, 青: 液体構造)

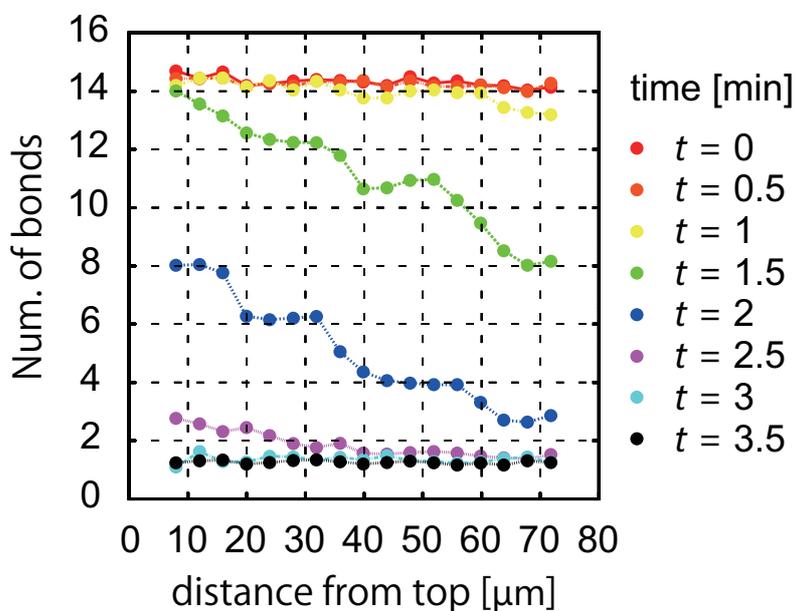


図 6.4: 結晶層ごとの結晶的ボンド数の時間変化。BCC 構造を反映した 14 個のボンド数が、塩を入れた後から減少していく様子が見られる。このとき、同じボンド数を持つ高さどうしを比較することで、塩は 30 秒で  $80[\mu\text{m}]$  程度拡散することがわかる。

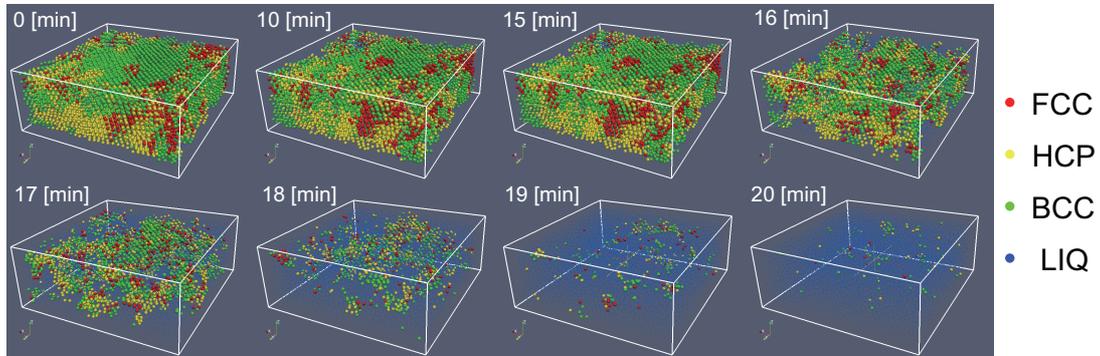


図 6.5: 高体積分率  $\phi = 0.33$  での融解挙動。塩濃度は  $0.67 \times c_{\max}$  のリザーバーに接触させて結晶を融解させた。

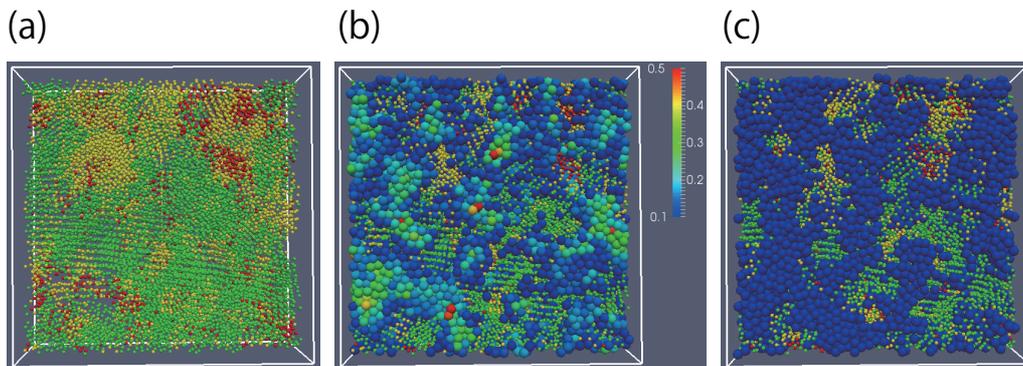


図 6.6: 結晶中の欠陥と、融解開始部分の対応。(a) :  $t = 10$  [min] 経過後の結晶の様子, (b) : (a) の状態で disorder variable  $D(i)$  を計算したときの欠陥的配向を持つ領域。大きい粒子は  $D(i)$  が 0.1 以上のものを表す。(c) :  $t = 15$  [min] 経過後に現れた液体構造。大きい青い粒子は液体を表す。(b) と (c) を比較することで、 $D(i)$  が比較的高い位置から融解が始まることがわかる。

では、結晶どうしの境界部で  $D(i)$  が高い値をとることがわかる。また、図 6.6(a), (b) から 5 分経過したとき融解が始まる。図 6.6(b), (c) を比較することで、このときに現れる液体構造は、 $D(i)$  が比較的高い位置と対応していることがわかる。したがって、結晶が融解する場合は、その境界 (欠陥) から融解が生じやすいことが分かった。

次に、融解に寄与を与える欠陥構造について調べた。

融解過程の初期には線状の欠陥が数多く観察される (図 6.7(a))。しかし、このような欠陥構造は 30 秒後の観察時には消失することが多い (図 6.7(b))。実際に、線欠陥内の粒子の速度を調べると、速いものから遅いものへと線欠陥内で系統的に変わっていく様子が見られる (図 6.7(c))。したがって、このような線欠陥は、速い粒子が周囲の粒子と衝突することで、玉突き事故的に生じていることがわかる。また、このため欠陥も容易に消失する。

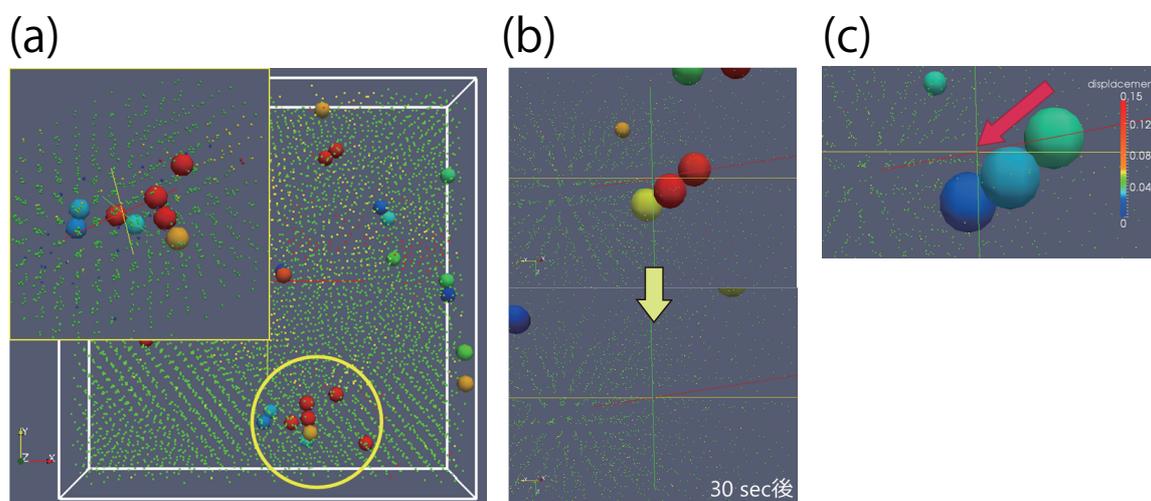


図 6.7: 線欠陥の形成と消失。(a): 結晶中での線欠陥の様子。線欠陥は融解初期の結晶中でも頻りに形成される。(b): 線欠陥の消失。線欠陥は消失も頻りに起こる。周囲の結晶の粒子配置はほとんど変化していないが、欠陥は消失することがわかる。(c): 線欠陥内の速度分布。速いものから遅いものへと段階的に変わっていく様子が見られる。これは速い粒子が周囲の粒子と衝突することで、集団的に粒子が動き欠陥が生成されていることを示唆する。

よりエネルギーが高い欠陥構造として、面欠陥が存在する。図 6.8(a) に示すように、異なる結晶界面の積層欠陥や結晶内部の面欠陥は線欠陥のように短時間で消失せず長時間残る。また、図 6.8(b) では融解開始時の液体部分を大きさを変えて表示している (液体は粒子の速度  $v_i$  [ $\mu\text{m} / \text{sec}$ ] により色づけされている)。このとき見られる液体構造は面欠陥の存在していた部分とよく対応していることがわかる。また、一般に図中で見られるように BCC-HCP 界面からの融解が生じやすいことがわかった。

### 6.3.1 欠陥の次元

欠陥が 1 次元的な場合には融解への寄与が少なく、すぐに消えてしまう傾向にある。また、2 次元的な欠陥の周囲から液体状態が生じる様子も見られた。系全体でこのような挙動が見られることを確かめるため、系内の欠陥構造の次元を見積もった。

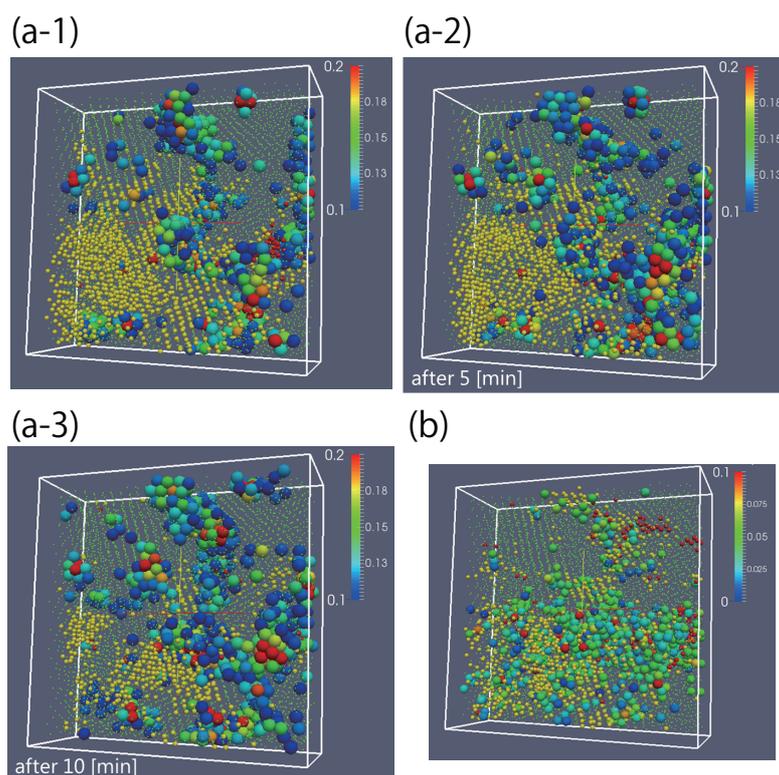


図 6.8: 面欠陥からの融解挙動。(a) : 2 次元的な面欠陥は、線欠陥とは異なり簡単に消失しないことがわかる。(b) : 融解が始まった際の液体部分 (大きい球で表示している部分) は面欠陥のある位置とよく対応していることがわかる。

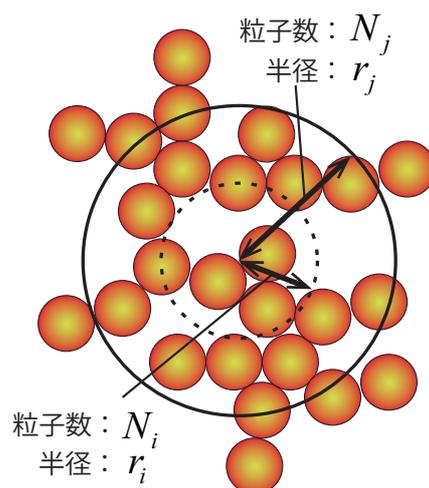


図 6.9: 欠陥構造の次元計算。欠陥の次元はクラスター毎に異なるため、クラスター内で次元を決定する必要がある。クラスターの重心からの距離に応じて内包されている粒子数を求め、そこからクラスターの次元を算出した。

欠陥は上述の disorder variable を用いて定める。このときの欠陥の次元は各欠陥クラスターごとに定めることが必要になる。そこで、我々はフラクタル次元を求める方法を応用してクラスターの次元を定めた。図 6.9 に示したように、欠陥クラスターの重心を求め、そこから半径  $r_i, r_j$  の中に存在する粒子数  $N_i, N_j$  とする。すると、密度が一定の場合 (面密度や線密度も含む) 半径の値に応じて、球の内部に存在する粒子の数が変化する。したがって、クラスターの次元  $d_f$  は

$$d_f = \frac{\ln [N_j/N_i]}{\ln [r_j/r_i]} \quad (6.2)$$

と算出できる。

この方法を用いて、各次元においてその平均的大きさの変化を示したものが図 6.10 である。融解後期過程では、クラスターは 3 次元的になってしまうため、ここでは、初期の様子を示している。このグラフから、2 次元的な欠陥が成長しやすいことが再確認された。また、このとき 1 次元的な線欠陥の粗大化は観察されず、系に初めから存在する面欠陥が大きな影響を与えることが確認された。

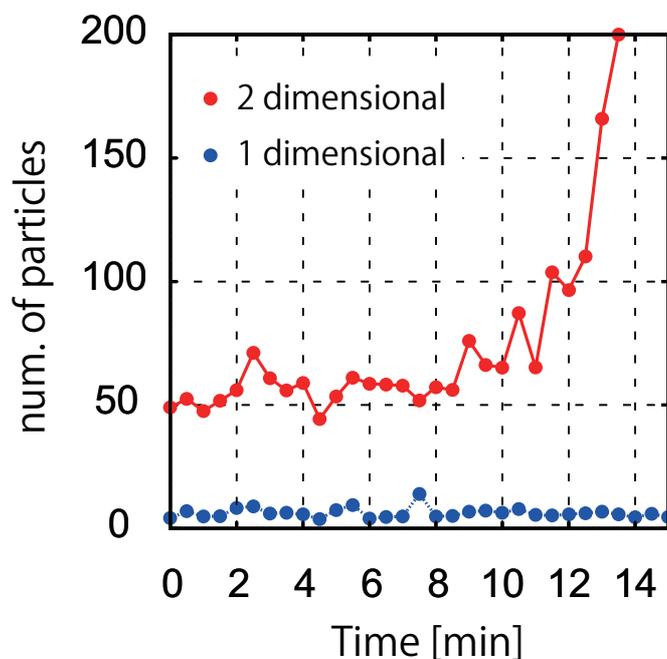


図 6.10: 欠陥の次元に応じたクラスターの成長速度。2 次元的な欠陥は粒子数も多く成長しやすいのに対し、1 次元的な線欠陥は生成・消滅が繰り返し生じ、融解を引き起こす大きさまで成長しない様子が見て取れる。

### 6.3.2 遅い融解挙動による面欠陥からの融解

以上から、融解は結晶界面から特に進行がはやいことがわかった。そこで、本節では更に結晶の融解が遅い状況で実験を行い、結晶界面からの融解が進行しやすいことを確認した。結晶の融解を遅くするためには、系内の塩濃度が飽和塩濃度  $c = c_{max}$  にあるとき

の結晶-液体の相境界付近 (液相側) で融解の実験を行えばよい。このときの様子を図 6.11 に示す。

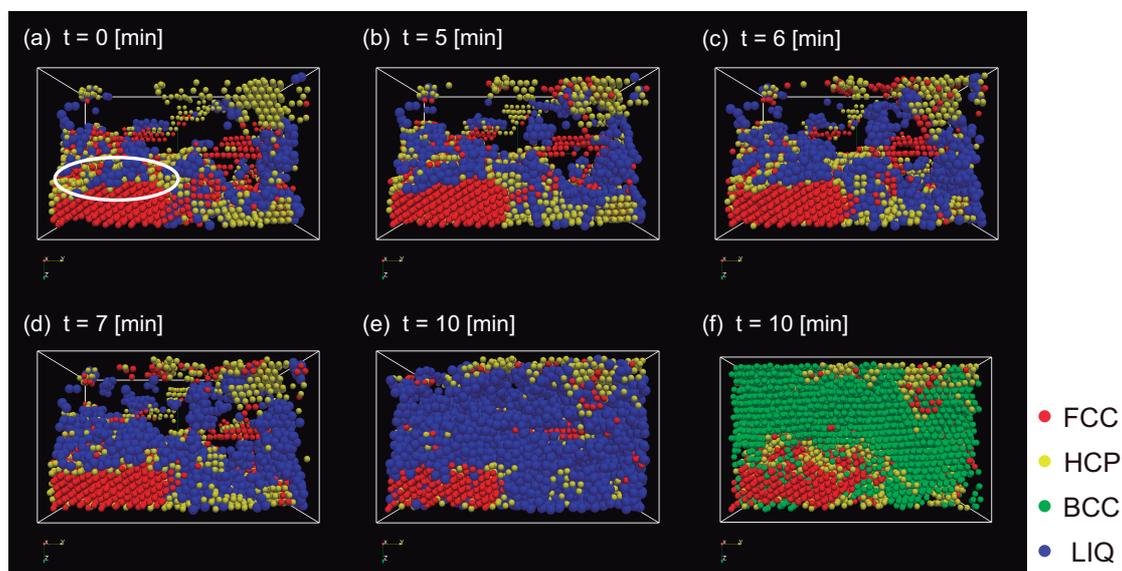


図 6.11: 高体積分率下での融解。塩濃度が充分高い領域での液体-結晶相境界付近で実験を行った。体積分率  $\phi = 0.38$  で、結晶が安定化するまで 1 週間以上かけて結晶を成長させている。(a-e): BCC 構造以外の結晶および液体相、(f): BCC 構造を含めた 10 分後の系全体の構造。イオンの拡散は充分速く (a) の白い枠線近傍の結晶粒界 (2 次元的面欠陥) から融解することがわかる。しかし、10 分後にも結晶全体は融解せずバルクの FCC 構造が残っている様子が確認できる (e, f)。

図 6.11 は体積分率  $\phi = 0.38$  における結果を示している。このとき、結晶相は BCC、HCP、FCC 構造が混在している。図 6.11(a)-(e) では BCC を除いた構造について示している。この中で図 6.11(a) の白枠部分の時間変化に注目すると、この部分の液体相は結晶粒界 (grain boundary) を広がり、界面に垂直な方向 (BCC や FCC 結晶内部へ向かう方向) へは液体相が進行しにくいことがわかる。その結果、10 分後、図 6.11(e, f) のように液体相が系内部に充分進行した状況下でもバルクの結晶構造は完全に融解していない状況が確認できる。

また、このような融解が遅い場合、融解後に生じた液体は結晶間に拘束された液体状態なので、もともと存在した液体の傾向を保持していると考えられる。そこで、結晶形状の判別と同様液体中の秩序について  $W'_4, W'_6$  をもちいて構造の液体中の構造の特徴を BCC、HCP、FCC 様の液体と定めた (図 6.12(b))。

図 6.12(a) は実験開始時の結晶形を示す。この白枠で囲われた領域に注目すると、5 分後の融解進行時には液体中の秩序はもともと存在していた結晶構造をよく反映していることがわかる。更に、BCC-FCC に挟まれた HCP 構造部分に注目すると、HCP-FCC 界面よりも BCC-HCP 側の界面からの融解進行速度が速い。ここからも BCC-HCP 界面が一般に融解しやすいことがわかる。

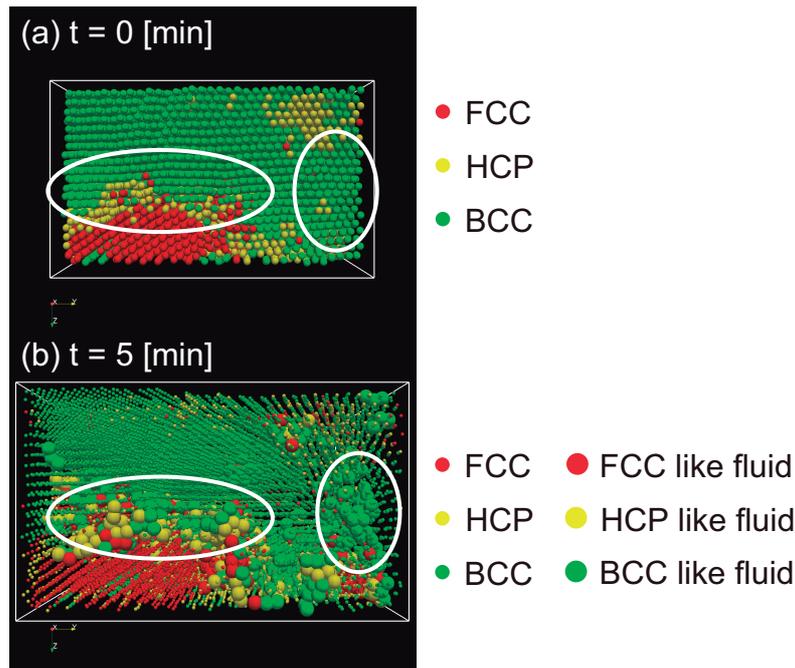


図 6.12: 結晶の融解過程における、結晶に挟まれた液体構造のボンド秩序の傾向。(a): 実験開始時の結晶形、5分後に融解する主な領域を白枠部分で示している。(b): 融解開始から5分後の結晶間に挟まれた液体の配向秩序の傾向。液体を大きな球、結晶を小さい球で表示し、色によりその成功を表している。このとき液体中の秩序はもともと存在していた結晶構造をよく反映していることがわかる。尚、白枠内の BCC-FCC に挟まれた HCP 構造のに注目すると BCC-HCP 側の界面から融解が進行しやすいことが見て取れる。これは BCC-HCP 界面からの融解が進行しやすいという低体積分率の場合の結果とよく整合する。

### 6.3.3 臨界核の大きさ

融解過程では、液体状態の平均クラスターサイズは時間とともに増大する。このクラスターの平均サイズの時間変化の例を図 6.13 に示す。結晶の融解した液体のクラスターサイズの時間変化を追う場合、結晶が融解するまでの誘導時間 (incubation time) および融解速度が遅いことが望ましい。そのため、本研究ではクラスターサイズの時間変化を追うことができるよう、図 6.13(a) では体積分率が  $\phi = 0.12$  と融解点付近だが、加えた塩濃度は  $0.02 \times c_{\max}$  と非常に低い状態を扱い、図 6.13(b) は、体積分率は  $\phi = 0.33$  と高いものの、塩濃度が  $0.67 \times c_{\max}$  と比較的高い条件で測定した。このような結晶及び塩濃度では融解の進行が比較的に遅いため 1 粒子観察により融解核の大きさを判断することができる。ここから、融解が安定に進む臨界核半径は粒子 200 個程度だということが 3 次元的に確認された。この結果はレーザーで局所加熱された温度応答性を持つ NIPA ゲル粒子を用いた 2 次元観察から予測された結果とよく合致するものである [4]。

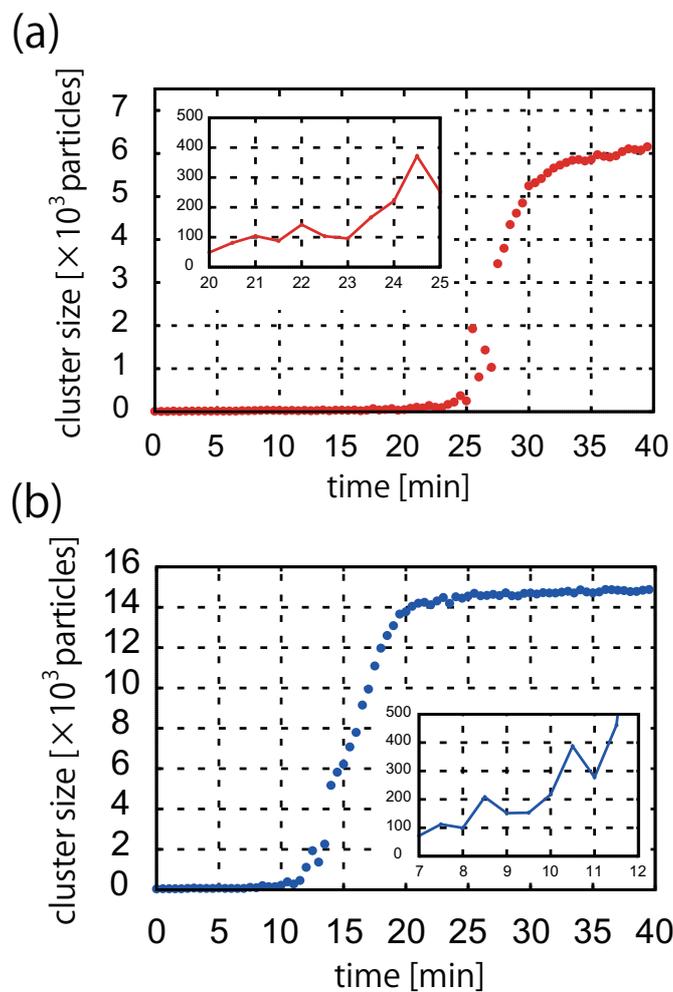


図 6.13: 融解過程における、液体クラスターの平均的な大きさの時間変化。(a) : 体積分率が  $\phi = 0.12$ , 塩濃度  $c_{salt} = 0.02 \times c_{max}$ , 体積分率は融点近傍だが、イオン濃度が低いため融解の誘導時間が比較的長い。そのため、液体クラスターのサイズ変化を調べるのに適している。(b) : 体積分率が  $\phi = 0.33$ , 塩濃度  $c_{salt} = 0.67 \times c_{max}$  での結果。塩濃度が比較的高いものの、粒子の体積分率が高いため、(a) 同様融解の誘導時間が比較的長い。

## 6.4 まとめ

荷電コロイドの持つ電荷を外部から塩を添加することで遮蔽するという簡便な方法で Wigner 結晶を融解させることに成功した。この方法を用いることで系に大きな擾乱を与えることなく、電荷の遮蔽を行うことができる。また、粒径に大きな制限がないため、従来研究が困難であった 3次元の融解過程の 1粒子追跡を行うことができた。また、この系におけるイオンの拡散はコロイドの運動にくらべて充分速いことを確認するため、配向秩序のコヒーレンスを用いて、融解フロント位置の時間変化を調べ、融解を均一に引き起こすことができることを確認した。

結晶の融解は系に存在する欠陥から生じやすいことも 3次元的に確認した。特に 2次元的な面欠陥からの融解が速く、HCP 構造と BCC 構造の界面からの融解が速いことが確認できた。また、線欠陥が粗大化する様子は観察されず、融解への寄与が小さいことが分かった。このような傾向は融解の進行が遅くなる高体積分率の領域で実験を行うことでより明確にわかる。また、このとき結晶間に挟まれた液体はその秩序構造を保持しやすいことが確認された。そしてこの実験からも HCP-BCC 界面からの融解が生じやすいことを確認できた。

最後に、結晶が融解する際の臨界核の大きさについて調べた。特に低体積分率で結晶化している試料と、比較的高体積分率の試料について調べた結果、両者ともに 200 粒子程度以上の液体クラスターが生じたときに不可逆的に融解が進行する様子が見て取れた。

## 第7章 総括

本研究では、生物分野でも重要な長距離静電相互作用による秩序化の例として、荷電コロイド系の結晶化と融解挙動に着目した。特に荷電コロイド系では、剛体球系における安定相である FCC 構造や HCP 構造の他に BCC 構造が安定相として知られている上、イオンの濃度分布という隠れた変数が系に影響を与える点で剛体球系と大きく異なる。以下では、このような荷電コロイド系を扱うために構築した手法および結晶化や融解挙動で得られた実験結果についてまとめと展望を述べる。

### 荷電コロイド系での解析・シミュレーション手法

荷電コロイド系では相互作用の到達距離が長距離なので、粒子間距離は一般に離れている。また、安定相も剛体球系とは異なる。したがって、剛体球系で確立された解析手法をそのまま用いることができない。そこで、ボンド配向秩序の定義を見直し、ボロノイ分割を用いた手法に拡張した。この方法を用いることで、結晶形の判別および液体中の構造を適切に捉えることができるようになった。

次に、荷電コロイド系を適当に扱うことができるシミュレーション手法を構築した。従来、コロイド粒子を取り囲むイオンの存在は隠れた変数として顕わに扱われることはなく、遮蔽された相互作用として Yukawa ポテンシャルを用いた計算方法がとられてきた。これに対し、本研究ではダイナミクスを考える上で、イオンの濃度分布は相互作用および密度とカップルする重要な変数だという視点に立ち、イオンの自由度を取り入れたシミュレーションを行った。特に、従来荷電コロイド系で用いられた FPD 法とは異なり、流体およびイオンの濃度分布に揺動散逸定理を満たす揺らぎの効果を取り入れた。この方法では、イオンの揺らぎを揺動散逸定理を満たす形で入れているため、イオンの揺らぎによる高分子電解質間の相互作用 [112–114] や誘電率への影響 [115] といった高分子・生物分野で非常に重要になる問題を扱うこともできると考えている。

### 荷電コロイドの結晶化

本研究では、荷電コロイド系の結晶化において、成長の素過程を調べるとともに、体積分率を変化させたときの表面状態の変化やそれに伴う安定なバルクの結晶構造選択に着目した。Wigner 結晶はサンプルセルの平らなガラス表面からの成長がバルク内部の核形成よりもはるかに速い。そこで、均一核形成ではなく、一軸的な結晶成長についてキャピラリーの上下面全体を観察することで、結晶化の素過程を調べた。この結果、比較的体

積分率が低く BCC 構造が安定相となる場合に、BCC 構造の表面を HCP 構造を持つ粒子が”濡らす”現象を発見した。この HCP 相は従来の Yukawa ポテンシャルから計算される相図上では安定相として出てこない。また、逆に体積分率が高い領域ではバルクの安定な HCP 構造の表面が BCC の結晶構造で濡れることがわかった。この系において過冷却液体状態にあるコロイド粒子について、配向秩序の傾向を調べたところ、低体積分率領域および高体積分率領域の双方で BCC 的な秩序が好まれる傾向にあることが分かった。この結果から、低体積分率領域については密度の分布を調べ、表面状態の密度が低く、またその方向性が結晶-液体界面に垂直な方向を向いていることから表面状態は引き伸ばされた BCC 構造だと結論付けた。このような密度の不均一性は上述の拡張した FPD 法を用いることで確かめることができた。また、このように液体、結晶そしてその界面のすべてにおいて BCC 構造が好まれるため、低体積分率領域の Wigner 結晶は主に BCC 構造で構成される単結晶的な構造になるのだと結論付けられた。

次に、高体積分率領域における表面構造については、液体状態と界面の対称性が近い構造をとることで、直接 BCC 的な秩序を持つ液体がバルクの HCP 構造を濡らすよりも界面エネルギーを下げる働きを持っていることが示唆された。この様子はイオンの自由度を踏まえていない BD シミュレーションでも再現することができた。更に表面での結晶の形態変化を観察することで、BCC の表面層が HCP 構造に変化しやすいことが分かった。したがって、1 軸的な結晶成長下ではバルクの結晶構造が熱力学的に最安定な FCC 相にはならず、HCP 相が好まれやすいという結論に至った。また、両端の壁面から成長した結晶に挟まれた液体部分の密度が系の平均的な密度に比べ低くなることで BCC 構造への配向秩序の性向が強まり、最終的には BCC と HCP の結晶が混在した状態になることが示唆された。

最後に、上述の低体積分率領域と高体積分率領域の間の体積分率下で実験を行いそのダイナミクスを調べた。この結果、BCC 構造が安定相となる状態と BCC 構造の他に HCP 構造が安定に存在する相の境界で、結晶化の速度が著しく下がることが分かった。この現象について、各結晶構造の成長速度や、過冷却液体中の配向秩序の傾向を調べることで、各結晶構造が均一に成長しやすく、液体中に特別好まれる配向秩序がない場合にこのような遅い結晶化が見られることを見出した。更に、一般に剛体球系で結晶化を遅くする要因として知られる粒子の多分散性、ここではより長距離な効果として電荷に多分散性を持たせたときのダイナミクスや結晶秩序への影響を検討したところ、電荷の多分散性は結晶化速度や結晶の秩序に大きく影響は与えないことが確認された。この結果は、多様な結晶構造どうしがフラストレートすることで、結晶化が遅くなり場合によってはガラス的な挙動を示すことを示唆している。また、Yukawa 系の BD シミュレーションとイオンの自由度を踏まえた FPD シミュレーションを比較することでイオンの自由度により、異なる結晶形の競合が促進されることが示唆された。

## Wigner 結晶の融解

荷電コロイドの持つ電荷を外部から塩を添加することで遮蔽するという簡便な方法で Wigner 結晶を融解させることに成功した。この方法を用いることで、系に大きな外乱を与えることなく電荷の遮蔽を行うことができる。また、本実験では粒径が 3  $\mu\text{m}$  程度の大きなコロイドを安定して合成できたため、従来研究が困難であった 3 次元の融解過程の 1 粒子追跡を行うことができた。また、この系におけるイオンの拡散はコロイドの運動にくらべて充分速いことを確認した。

次に、結晶の融解は系に存在する欠陥から生じやすいことも 3 次元的に確認した。ただし 1 次元的な線欠陥は粒子の衝突により一時的に生じる欠陥であり、融解に大きな影響はなく、よりエネルギーの高い 2 次元的な面欠陥からの融解が速いことを確認した。また、結晶の融解は HCP 構造と BCC 構造の界面から生じやすいことが判明した。

また、融解の進行が遅くなる高体積分率領域について融解実験を行ったことで、結晶粒界からの融解が生じやすいことを確認した。更に結晶間に挟まれた液体は、自由に存在する液体と異なり、結晶時の秩序を保ちやすいことがわかった。また、この実験結果から FCC-HCP 界面よりも HCP-BCC 界面の方が溶けやすいということが再確認できた。

そして最後に、結晶が融解する際の臨界核の大きさについて 3 次元的に調べた。特に低体積分率で結晶化している試料と、比較的高体積分率の試料について調べた結果、両者ともに 100-200 粒子程度以上の液体クラスターが生じたときに不可逆的に融解が進行する様子が見て取れた。

## まとめと展望

以上で得られた結論をまとめる。

- 剛体球系以外でも使用可能な配向秩序の解析手法を提案した。
- 荷電コロイド系の多体相互作用を適切に扱うためのシミュレーション手法を確立した。
- 剛体球系と異なり、荷電コロイド系ではイオンの自由度が粒子の密度や相互作用距離とカップルする重要な変数であり、結晶化における役割は大きい。
- 結晶化の際に表面に液体と親和性の高い相が結晶表面を覆うことが観察された。特に過冷却液体中で好まれる対称性がバルクの結晶の安定相と異なる場合、その構造選択に大きな影響を与えることがわかった。
- 体積分率により異なる安定相をもつ場合、その相境界では結晶化が遅くなる様子が観察された。
- 融解過程において 1 次元的な欠陥の寄与は小さく、異なる結晶の境界のような 2 次元的な欠陥から融解が進行する様子が確認できた。

ここで得られた結論は、コロイド系だけでなくその他の結晶化・融解過程の問題においても有用であると期待される。したがって本研究により、様々な物質に普遍的な結晶化および融解挙動についての基礎的知見を深めることができたと考えている。

# 付 録 A

## A.1 実験に用いた材料

### A.1.1 コロイド合成に用いた薬品

表 A.1: 本研究のコロイド合成に用いた薬品

名称	詳細	製造元
Acetone	Acetone ACS regant, $\geq$ 99.5%	SIGMA-ALDRICH
Methyl methacrylate	Methyl methacrylate contains $\leq$ 30 ppm MEHQ as inhibitor, 99%	SIGMA-ALDRICH
Methacrylic acid	Methacrylic acid(64050)	Fluka
Azo-bis-isobutyronitrile	2, 2'-Azo-bis-isobutyronitrile (SAJ first grade)	SIGMA-ALDRICH
Dodecane	Dodecane (anhydrous, $\geq$ 99%)	SIGMA-ALDRICH
Hexane	Hexane (anhydrous, $\geq$ 95%)	SIGMA-ALDRICH
PDMS	Methacryloxypropyl terminated polydimethylsiloxane (1000 cSt)	Gelest, inc
Rhodamine B	Rhodamine B isothiocyanate (mixed isomers)	ALDRICH
octanethiol	1-octanethiol 98.5 + %	ALDRICH
Vinylaniline	4-Vinylaniline (technical grade, 90%)	ALDRICH

### A.1.2 溶媒および塩

表 A.2: 本研究で用いた溶媒および相互作用の遮蔽に用いた塩

名称	詳細	製造元
CIS	cis-Decahydronaphthalene (D0009)	東京化成工業株式会社 (TCI)
CHB	Bromocyclohexane (98%)	SIGMA-ALDRICH
TBAB	Tetrabutylammonium bromide (> 99%) (86860)	Fluka

### A.1.3 観察セルの材料

観察セルはリザーバー部分と観察部分からなる。観察部分は厚みの制御を行うため、ガラスキャピラリーをスペーサーとして用いた。また、リザーバーはスライドガラスから作成した。両者はメンブレンフィルターで接続するがその穴径は観察部分内部に対流が生じないように、 $0.1\mu\text{m}$  と小さいものを用いた。以下に材料の詳細を記す。

表 A.3: 結晶融解を行う観察セルに用いた材料

名称	詳細	製造元
フィルター	cis-Decahydronaphthalene (D0009)	東京化成工業株式会社 (TCI)
カバーガラス	NEO micro cover glass (Thickness No.1)(22 × 22[mm], 24 × 40[mm] の 2 種類 使用)	Matsunami
スライドガラス	Slide glass(S1111)	Matsunami
キャピラリー	VitroTubes (0.10 × 1.0 [mm])(5010S-100)	VitroCom
UV glue	Norland Optical Adhesive 68	Norland

## A.2 コロイドの合成方法

従来のコロイド系の研究、特に結晶が融解する過程を観察した研究では、粒子の拡散速度が速いために3次元での粒子座標観察が困難であり、2次元観察が主に行われてきた。これに対し、本研究では、これまで用いられてきたコロイド粒子に比べ比較的大きいものを用いることで粒子がその大きさ程度を拡散する時間 (Brownian time) を長く取り観察を行った。このような要請から、本研究で用いたコロイドは全て合成及び精製から行った。その概略について以下に記す。

本研究におけるコロイドの合成方法は Antl らにより提唱された単一ステップでの合成方法を用いた [60]。また PMMA コロイドを蛍光修飾する方法は Bosma の方法に主に基づいている [61]。この方法で合成した。合成の手順は Dullens らの報告を参照し [116]、更に粒子を安定化させるための高分子には、Klein らが報告している PDMS を用いた [117]。

### A.2.1 コロイド合成における材料の準備と合成方法

まずは蛍光着色したモノマーを作る。蛍光色素のローダミンを Aminostyrene(4-Vinylaniline) とおよそ 1:3 のモル比でアセトン中で反応させる。Bosma らの方法ではこの反応は4週間待つことが必要だとされているが、実際は1日程度で充分である。このときアセトンの量が多いと多分散性が上がる原因になるため、アセトンの量は低くするのが望ましい。次に、反応開始剤の ADIB(もしくは AIBN) は純度が高いことが望ましいのでアセトン中で再結晶化させることで精製する。このとき ADIB をアセトン中にとかし MILLEX のシリンジフィルターを通してアセトンを気化させる。この過程で溶け残りの ADIB が生じるので、その時点で精製された ADIB を用いて実験を行う。合成開始前にはモノマーである MMA の精製を行う。モノマーには重合が起こらないよう重合防止剤が予め含まれている。この重合防止剤を除去するため安定剤除去剤カラムに MMA を通しておく。合成開始前には三又フラスコ内の窒素置換を行う。モノマー濃度が 50% を超える場合には合成が不安定になり、多分散性が増加する原因となる。このため、コロイドの分散液内部の濃度変化が起こらないよう三又フラスコの上部に冷却器を取り付ける。更に三又フラスコの口には油を塗りコックを取り付けることでヘキサンやアセトンが揮発しモノマー濃度が増加するのを防ぐ。

その後、合成に必要な材料を量り、Dodecane と Hexane を混ぜた溶媒をまず三又フラスコ内に入れ、続いて ADIB、MA、octanethiol、PDMS を混ぜた液体を MMA と混ぜながら三又フラスコに入れる。このとき、PDMS の長さによりコロイドの分散安定状態が変化するので、PDMS は比較的鎖の長いもの (1000cSt 以上) を用いる。その後、熱したシリコンオイルの油浴に三又フラスコを浸し、油浴内の温度を 80 度に上げる。コロイドの合成が開始するのは 80 度以上の温度だが、多分散性の向上を回避するため、油浴の温度を 80 度に保つのが望ましい。コロイドが生じていることは分散媒が白濁することで判断できる。合成が充分進行したところで油浴からフラスコを離し、冷ますことで合成を止める。



# 付 録 B

## B.1 FPD 法の正当性

FPD 法で用いられている式から流体粒子の運動方程式が導かれることを示す [76]。Navier-Stokes 方程式に粒子  $i$  の濃度分布  $\phi_i$  をかけたものを積分する。すると、慣性項は

$$\int \rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} \phi_i d\mathbf{r} = \int \rho \phi_i d\mathbf{r} \frac{\int \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} \phi_i d\mathbf{r}}{\int \phi_i d\mathbf{r}} \quad (\text{B.1})$$

ここで、粒子  $i$  の質量  $M_i$  は、

$$M_i \simeq \int \rho \phi_i d\mathbf{r} \quad (\text{B.2})$$

であり、

$$\frac{\int \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} \phi_i d\mathbf{r}}{\int \phi_i d\mathbf{r}} = \frac{\int \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \phi_i d\mathbf{r}}{\int \phi_i d\mathbf{r}} \simeq \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} \quad (\text{B.3})$$

となっている。以上から Navier-Stokes 方程式の慣性項は以下のように表すことができる。

$$\int \rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} \phi_i d\mathbf{r} = M_i \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} \quad (\text{B.4})$$

次に、Navier-Stokes 方程式の力の項を考える。上と同様に粒子  $i$  の濃度分布  $\phi_i$  をかけたものを積分すると、

$$\int (\mathbf{F} - \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{viscosity}) \phi_i d\mathbf{r} = \int \phi_i \mathbf{F} d\mathbf{r} + \int \phi_i (-p\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\sigma}_{viscosity}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.5})$$

$$\simeq \mathbf{F}_i + \int_S (p\boldsymbol{\delta} - \boldsymbol{\sigma}_{viscosity}) \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{B.6})$$

$$\equiv \mathbf{F}_i + \mathbf{K}_i \quad (\text{B.7})$$

ここで、 $\boldsymbol{\sigma}_{viscosity}$  は粘性項を表している。また、 $\mathbf{F}_i$  は、粒子間相互作用による力を表し、 $\mathbf{K}_i$  は流体の効果を反映し、粘性抵抗の効果などを表している。上式と式 B.4 は Navier-Stokes 方程式により結ばれるので、粒子の運動方程式

$$M_i \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} = \mathbf{F}_i + \mathbf{K}_i \quad (\text{B.8})$$

を得ることができる。

## B.2 Brown 運動

ここでは Brown 運動する粒子の平均自乗変位について考える [118]。質量  $m$  の粒子が Brown 運動する場合は下記の Langevin 方程式に従う。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -m\gamma\mathbf{v} + \mathbf{R} \quad (\text{B.9})$$

ここで、 $\mathbf{R}$  は揺動項を表し、

$$\langle R_\alpha(t) R_\beta(t') \rangle = 2D\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \quad (\text{B.10})$$

を満たす白色雑音である。式 B.9 は速度  $\mathbf{v}$  について、以下のように解くことができる。

$$\mathbf{v}(t) = e^{-\gamma t}\mathbf{v}(0) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \mathbf{R}(t') \quad (\text{B.11})$$

$\langle R_\alpha(t) \rangle = 0$  を踏まえて、速度の 2 乗平均をとると、

$$\langle |\mathbf{v}(t)|^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \langle |\mathbf{v}(0)|^2 \rangle + \frac{3D}{m^2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (\text{B.12})$$

となる。熱平衡状態では  $\frac{1}{2}m \langle |\mathbf{v}(t)|^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$  となることから、

$$\langle |\mathbf{v}(t)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{v}(0)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (\text{B.13})$$

と書ける。したがって、これを B.12 に代入することで、

$$D = m\gamma k_B T \quad (\text{B.14})$$

このとき、式 B.11 を積分することで、変位が以下のように与えられる。

$$\mathbf{x}(t) = \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \mathbf{v}(0) + \frac{1}{m\gamma} \int_0^t d\tau (1 - e^{-\gamma(t-\tau)}) \mathbf{R}(t-\tau) \quad (\text{B.15})$$

ここで、 $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{R}(t-\tau) \rangle = 0$  とおくことで、粒子の平均自乗変位を得ることができる。

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{m\gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1) \quad (\text{B.16})$$

この式は短時間極限で  $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle \propto t^2$  なる ballistic な運動を示し、長時間での振る舞いは  $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle \propto t$  という diffusive な領域の存在を示す。

# 付 録 C

## C.1 さまざまなパターン形成

今回用いた PMMA コロイドを用いて様々な構造を作ることができる。ここではその例として2つ紹介したい。

### C.1.1 Pickering emulsion

今回用いた PMMA コロイドは疎水性の溶媒である、PMMA コロイドは Bromocyclohexane を好み、この溶媒と接触することでエネルギーが下がる。この Bromocyclohexane は長期間の保存を行う場合劣化することが知られている。これを回避する方法として、純粋などに通し、Bromocyclohexane を洗浄する方法が知られている [119]。その際に、溶媒中に残った水の効果を調べた際に見られたのが Pickering emulsion である。Pickering emulsion は2種類(以上)の溶媒が存在する系で、溶媒間にコロイドが入る方が表面エネルギーの利得が大きい場合に見られる現象である。このように他の溶媒を用いて Bromocy-

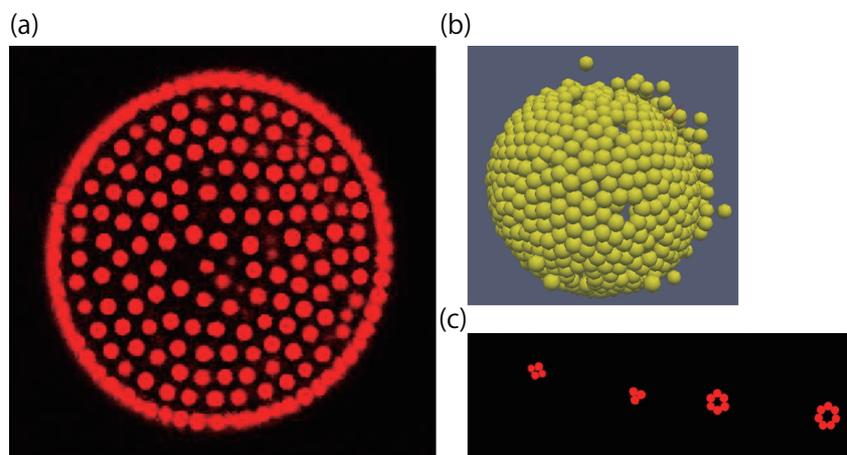


図 C.1: PMMA コロイドを用いた Pickering emulsion の形成。(a) : 疎水的な溶媒の中にコロイドが入り、疎水溶媒の液滴を取り囲むように粒子が存在している様子が見られる。(b) : PickeringEmulsion を3次元画像解析した時の粒子配置の様子。(c) : 超音波洗浄機内に観察セルを入れ内部を攪拌した際に得られる微小液滴の構造

clohexane を洗浄する場合、他の溶媒が存在することで粒子の溶媒和効果による構造形成が見られた。そこで、本研究では、Bromocyclohexane の洗浄は行わず、開封から1か月以内の溶媒を用いて実験を行った。尚、上述の Pickering emulsion は Bromocyclohexane

と屈折率の近いエチレングリコールなどを用いても見る事ができる。この場合は水の場合と異なり、3次元構造を復元しやすい。

### C.1.2 コロイド溶液の乾燥によるパターン形成

コロイド分散液の乾燥を行うことで、縞状のパターン形成が見られたので報告する。濃度の薄いコロイド分散液(ガラスプレートを1層覆うことができる程度のコロイド濃度)を乾燥させることで縞状の構造ができる。

類似のパターンについて Rabani らが報告している [122] が、現象論的な理解にとどまり、パターンが生じるメカニズムについて詳細は分かっていない。



図 C.2: コロイド溶液の乾燥により得られる特異な構造。粒子濃度が薄い場合や積層できるほど濃い場合には観察することができない。

# 付録D

## D.1 Karhunen-Loeve 展開の方法

Karhunen-Loeve 展開 (KL 展開) は、結晶化の章で用いたように複数の位置ベクトルがあたえられたときに、それらの分散を最大化するような軸を取る方法である。以下ではその計算方法について簡単に述べる。

$N$  個の位置ベクトル  $\mathbf{x}$  について軸の選択を行った場合、軸の変形は線形変換で表すことができる。このときの変換行列を  $A$ 、変換後のベクトルを  $\mathbf{y}$  とすると、変換後の平均ベクトル  $\mathbf{a}$  は、

$$\mathbf{a} = \frac{1}{N} \sum \mathbf{y} = A \left( \frac{1}{N} \sum \mathbf{x} \right) \quad (\text{D.1})$$

なので、変換前のベクトルの平均  $\mathbf{b} = \frac{1}{N} \sum \mathbf{x}$  に行列  $A$  をかけたものになっている。次にベクトルの分散について計算する。ベクトルの分散  $\sigma^2$  は、

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum (\mathbf{y} - \mathbf{a})^t (\mathbf{y} - \mathbf{a}) \quad (\text{D.2})$$

と計算することができる。この分散を変換前の位置座標を用いて書き直すと、

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum [A(\mathbf{x} - \mathbf{b})^t A(\mathbf{x} - \mathbf{b})] \quad (\text{D.3})$$

$$= \frac{1}{N} \sum \text{tr} [A(\mathbf{x} - \mathbf{b})(\mathbf{x} - \mathbf{b})^t A^t] \quad (\text{D.4})$$

$$= \text{tr} \left[ A \frac{1}{N} \sum (\mathbf{x} - \mathbf{b})(\mathbf{x} - \mathbf{b})^t A^t \right] \quad (\text{D.5})$$

したがって行列  $C$  を

$$C = \frac{1}{N} \sum (\mathbf{x} - \mathbf{b})(\mathbf{x} - \mathbf{b})^t \quad (\text{D.6})$$

で定義すると、

$$\sigma^2 = \text{tr} (ACA^t) \quad (\text{D.7})$$

と書くことができる。この行列  $C$  は共分散行列と呼ばれる。ここで上記の分散を行列  $A$  が正規直交行列となる  $AA^t = I$  ( $I$  は単位行列) の条件下で最大にする。これは通常の拘束条件を考えた変分問題なので、対角化されている未定係数行列  $L$  を用いて

$$J(A) = \text{tr} (ACA^t) - \text{tr} ((A^t A - I) L) \quad (\text{D.8})$$

を  $A^t$  で変分を取れば良い。したがって、 $\delta J(A) = 0$  を考えると、 $CA^t - A^tL = 0$  が得られる。したがって  $ACA^t = L$  となり、行列  $A$  は共分散行列  $C$  を対角化する行列であることがわかる。以上から、Voronoi 領域の方向は、Voronoi 頂点の座標を求め、共分散行列  $C$  を計算し、その対角化を行う行列  $A$  を求めればよく、 $L$  の成分が分散の大きさを示すので、最大固有値を取る固有ベクトルを Voronoi 領域の方向と定めることができる。尚、本研究ではこの固有値計算は Jacobi 法を用いて各粒子について計算している。

# 謝辞

本論文は東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻の博士論文として作成されました。本研究を遂行するに当たり、田中研究室に関係する方々とどまらず、多くの方に御指導・御協力を頂きました。

この場を借りて厚く御礼を申し上げます。指導教員である田中 肇教授には、博士課程の2年半の間お世話になりました。博士課程からの学生で、研究テーマも変えたことから、右も左もわからない筆者に対して、田中先生はお忙しい中、丁寧に研究遂行のご指導をして下さいました。また、研究にとどまらず、生意気な筆者の言葉づかいや日々の研究に対する姿勢まで、幅広くご指導頂いたのは非常に有難いと感じました。心から感謝をしております。田中研には非常に多くの優秀な研究者の方々がいらっしゃいます。このような方々が集まるのは田中先生の人徳や賢さの賜物なのだと痛感致しました。古川亮 助教には博士課程から本格的にはじめた数値シミュレーションについてご指導いただきました。特に、D2の中ごろにFPD法におけるイオン濃度の揺らぎを入れた計算を始めましたが、うまく計算できず困っていたところに助言をいただけたのは助かりました。また、学会での発表についても、内容を見ていただき、適切な助言(と、たまにあるお褒めの言葉)を頂いたのは非常に助かりました。

特任助教の小林美加さんには、筆者の実験に欠かせないLeicaの整備・バージョンアップにとどまらず、廃液処理など幅広くお世話になりました。

特任助教のJohn Russoさんには、プレゼンの後気さくに質問を投げかけてくださったり、筆者が意気消沈しているときには持ち前のユーモアでよく話しかけてくださったりしました。全く英語を喋ることができなかった筆者が少しでも上達できたとしたら、Johnのおかげだと思います。

また、前特任助教で現北大助教の村田憲一郎さんには、塩濃度を測定するため、電気伝導度測定を行った際に非常にお世話になりました。また、村田さんがご栄転されることが決まってから、よく若手研究者に関する心構えなどもご教示いただきました。もっと早くに沢山お話できていればと後悔しております。

技官の鎌田久美子さんには、事務や計算機の手配に関して非常にお世話になりました。また、博士論文の執筆で煮詰まっているところに差し入れを下さった御恩は忘れません。

田中研究室 秘書の大泉智子さんにも、お昼ご飯に誘っていただいたり、出張やその他、科研費にかかわることまで、多くのことでお世話になりました。大変感謝しております。博士研究員の柳島大輝さんとは、研究テーマも近く、同じ共焦点顕微鏡ユーザーとして非常にお世話になりました。柳島さんもJohn同様気さくに話しかけて下さったことで、楽しい研究生活を送れたと思います。柳島さんは実験についてよくご存知で、英語も喋れる羨ましい存在です。追いつけるように頑張りたいと思います。本当にお世話になり

ました。

博士研究員の高江恭平さんとは、田中研にいらっしゃる前から研究会でお知り合いになったこともあり、短い期間でしたがお話しし易い存在でした。また、研究に関する質問は研究遂行の上で参考になりました。大変感謝しております。

博士研究員の清水涼太郎さんには、古川先生同様、イオン濃度の揺らぎを考えているときに参考になる文献を教えていただいたり、シミュレーションに関して助けていただきました。お世話になりました。

前博士研究員の下川直史さんには、研究に関する些細な質問にお答えしていただいたり、膜系に関する知識を教えていただきました。また、研究外でも様々な知識を教えていただきました。大変感謝しております。

現在博士課程2年の山中貞人さんとは博士から入った点など境遇も似ていたのでよくお話させていただきました。修士課程の(M2) 臼田 拓也君、(M2) 宮崎 友希君、(M1) 赤羽 健二君、(M1) 舘野 道雄君においても、実際の研究についてのディスカッションだけでなく、研究室での日常生活でよくお話できたのは楽しく研究生活を送るうえで非常に有意義でした。

また、田中研修士をご卒業された、後藤 雄介君や佐藤 勇樹君、小松 侑太君や高橋 学君とも週に1度の輪講や研究室で仲良くしていただきました。特に後藤君には、シミュレーション初心者の僕にFPDに関する基礎知識を教えていただいたり、並列計算の方法についても教えていただきました。また、高橋君とも、MAC法などシミュレーションに関して議論できたことは良い思い出です。

その他にも、修士時代にお世話になった土井研究室の方々、特に土井 正男先生や住野 豊先生、梶谷 忠志さんには卒業後も研究に関するコメントを頂いたり大変お世話になりました。また、土井研時代からお世話になっている長谷川 達生先生や永井 健さんにも博士での発表を聞いていただく機会が多々あり、非常に有益なコメントを頂くことができました。

また、長い、とても長い学生生活を精神的・経済的に支えて下さった家族にも感謝の意を添えたいと思います。

そして最後に、このように長い学生生活を送る中で、山田 薫さんは、その幅広い生物に関する知識を与えてくださっただけでなく、辛抱強く筆者の学生生活を見守ってくださいました。研究が決して上手くは行っていなかった筆者が本研究を博士論文にまでまとめることができたのは彼女のおかげだと思っています。本当に感謝しております。

この他にもお世話になった方々は挙げればきりがありません。研究を通じて出会った皆様に感謝しております。

本当にありがとうございました。

## 参考文献

- [1] T. Kawasaki and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 14036-14041 (2010).
- [2] J. Russo and H. Tanaka, *Scientific Reports* **2**, 505 (2012).
- [3] A. M. Alsayed, M. F. Islam, J. Zhang, P. J. Collings, A. G. Yodh, *Science* **309**, 1207-1210 (2005).
- [4] Z. Wang, F. Wang, Y. Peng, Z. Zheng, and Y.g Han, *Science* **338**, 87-90 (2012).
- [5] 斎藤 幸夫, "結晶成長 (裳華房フィジックスライブラリー)", (裳華房, 2002).
- [6] 上羽 牧夫 編集, "結晶成長のしくみを探る—その物理的基礎 (シリーズ 結晶成長のダイナミクス)" (共立出版, 2002).
- [7] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**(5), 1208-1209 (1957).
- [8] P. N. Pusey and W. van Megen, *Nature* **320**, 340-342 (1986).
- [9] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, D. A. Weitz, *Science* **292**, 258-262 (2001).
- [10] S. Auer and D. Frenkel, *Nature* **409**, 1020-1023 (2001).
- [11] S. Auer and D. Frenkel, *Nature* **413**, 711-713 (2001).
- [12] A. Cacciuto, S. Auer, and D. Frenkel, *Nature* **428**, 404-406 (2004).
- [13] B. J. Block, D. Deb, F. Schmitz, A. Statt, A. Tröster, A. Winkler, T. Zykova-Timan, P. Virnau, and K. Binder, *Eur. Phys. J. Special Topics* **223**, 347-361 (2014).
- [14] D. Moroni, P. R. ten Wolde, and P. G. Bolhuis, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 256104 (2002).
- [15] H. J. Schöpe, G. Bryant, and W. van Megen, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 175701 (2006).
- [16] T. Schilling, H. J. Schöpe, M. Oettel, G. Opletal, and I. Snook, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 025701 (2010).
- [17] G. I. Tóth, T. Pusztai, G. Tegze, G. Tóth, and L. Gránásy, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 175702 (2011).
- [18] S. Alexander, and J. McTague, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 702-705 (1978).

- [19] H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani and K. Watanabe, *Nat.Mater.* **9**, 324-331 (2010).
- [20] A. van der Net, W. Drenckhan, D. Weaire and S. Hutzler, *Soft Matter* **2**, 129-134 (2006).
- [21] J. P. Hoogenboom, A. Yethiraj, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn, and A. van Blaaderen, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 256104 (2002).
- [22] L. V. Woodcock, *Nature* **385**, 141-143 (1997).
- [23] S. Heitkam, W. Drenckhan, and J. Fröhlich, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 148302 (2012).
- [24] T. T. Debela, X. D. Wang, Q. P. Cao, Y. H. Lu, D. X. Zhang, H.-J. Fecht, H. Tanaka, and J. Z. Jiang, *Phys. Rev. B* **89**, 104205 (2014).
- [25] W. Lechner, C. Dellago, and P. G. Bolhuis, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 085701 (2011).
- [26] J. Russo, F. Romano, and H. Tanaka, *Nat.Mater.* **13**, 733-739 (2014).
- [27] F. A. Lindemann, *Z. Phys.* **11**, 609-615 (1910).
- [28] H. Löwen, T. Palberg, and R. Simon *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1557-1560 (1993).
- [29] J.-P. Hansen and L. Verlet, *Phys. Rev.* **184**, 151-161 (1969).
- [30] M. Born, *J. Chem. Phys.* **7**, 591-603 (1939).
- [31] J. Wang, J. Li, S. Yip, D. Wolf, S. Phillpot, *Physica A* **240**, 396-403 (1997).
- [32] K. Zahn, R. Lenke, and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2721-2724 (1999).
- [33] R. Bubeck, C. Bechinger, S. Nesper, and P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3364-3367 (1999).
- [34] Q.-H. Wei, C. Bechinger, D. Rudhardt, and P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2606-2609 (1998).
- [35] E. Frey, D. R. Nelson, and L. Radzihovsky, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2977-2980 (1999).
- [36] B. Derjaguin, and L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Acta Physico Chemica URSS* 14 633 (1941).
- [37] E. J. W. Verwey, and J. Th. G. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", Amsterdam Elsevier (1948).
- [38] M. Brunner, C. Bechinger, W. Strepp, V. Robaskin and H. H. von Grünberg, *Europhys. Lett.* **58**(6), 926-932 (2002).

- [39] C. Russ, H. H. von Grünberg, M. Dijkstra, and R. van Roij, *Phys. Rev. E* **66**, 011402 (2002).
- [40] E. Allahyarov, H. Löwen, and S. Trigger, *Phys. Rev. E* **57**, 5818-5824 (1998).
- [41] D. Hone, S. Alexander, P. M. Chaikin, and P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **79**, 1474-1479 (1983).
- [42] M. O. Robbins, K. Krerner, and G. S. Grest, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2694-2697 (1986).
- [43] K. Krerner, M. O. Robbins, and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286-3312 (1988).
- [44] A-P. Hynninen and M. Dijkstra, *Phys. Rev. E* **68**, 021407 (2003).
- [45] A-P. Hynninen, and M. Dijkstra, *J. Phys : Condens. Matter* **15**, S3557 (2003).
- [46] F. Smallenburg, N. Boon, M. Kater, M. Dijkstra, and R. van Roij, *J. Chem. Phys.* **134**, 074505 (2011).
- [47] S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, *Phys. Rev. E* **56**, 4671-4682 (1997).
- [48] R. Messina, and H. Löwen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146101- (2003).
- [49] F. Sciortino, S. Mossa, E. Zaccarelli, and P. Tartaglia, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055701 (2004).
- [50] A-P. Hynninen and M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 138303 (2005).
- [51] A. K. Arora (Editor), and B. V. R. Tata (Editor), "Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids" (Wiley-VCH, 1996).
- [52] H. Yoshida, N. Ise, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.* **103**, 10146-10151 (1995).
- [53] J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, and T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5806-5809 (1998).
- [54] A. E. Larsen, and D. G. Grier, *Nature* **385**, 230-233 (1997).
- [55] I. Sogami, and N. Ise, *J. Chem. Phys.* **81**, 6320-6332 (1984).
- [56] J. T. G. Overbeek, *J. Chem. Phys.* **87**, 4406-4408 (1987).
- [57] N. Ise, H. Matsuoka, K. Ito, H. Yoshida, and J. Yamanaka, *Langmuir* **6**, 296-302 (1990).
- [58] A. Yethiraj, and A. van Blaaderen, *Nature* **421**, 513-517 (2003).

- [59] Jacob. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", (Academic, New York, 1991).
- [60] L. Antl, J. W. Goodwin, R. D. Hill, R. H. Ottewill, S. M. Owens, S. Papworth, and J.A. Waters *Colloid and Surfaces* **17**, 67-78 (1986).
- [61] G. Bosma, C. Pathmamanoharan, E. H. de Hoog, W. K. Kegel, A. van Blaaderen, H. N. Lekkerkerker *Journal of Colloid and Interface Science* **245**(2), 292-300 (2002).
- [62] M. Leocmach and Hajime Tanaka, *Nature Communications* **3**, 974 (2012).
- [63] C. P. Royall, A. A. Louis, and H. Tanaka *J. Chem. Phys.* **127**, 044507 (2007).
- [64] J. C. Crocker and D. G. Grier, *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 298-310 (1996).
- [65] M. Leocmach and H. Tanaka, *SoftMatter* **9**, 1447-1457 (2013).
- [66] W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk, and K. Mecke, *J. Chem. Phys.* **138**, 044501 (2013);
- [67] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784-805 (1983).
- [68] W. Lechner, and C. Dellago, *J. Chem. Phys.* **129**, 114707 (2008).
- [69] P. Rein ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, *J Chem. Phys.* **104**, 9932-9947 (1996).
- [70] T. Kawasaki, and A. Onuki, *J Chem. Phys.* **135**(17) 174109 (2011).
- [71] Hajime Tanaka and Takeaki Araki, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1338-1341 (2000).
- [72] H. Kodama, K. Takeshita, T. Araki, and H. Tanaka, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, L115-L123 (2004).
- [73] T. Araki, and H. Tanaka, *Europhys. Lett.* **82**, 18004 (2008).
- [74] K. Kim, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 208302 (2006).
- [75] V. Lobaskin, B. Dünweg, M. Medebach, T. Palberg, and C. Holm, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176105 (2007).
- [76] A. Furukawa, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 245702 (2010).
- [77] N.G. Van Kampen, "Stochastic Processes in Physics and Chemistry" (North-Holland Personal Library, 2007).
- [78] B. A. C. van Vlimmeren, N. M. Maurits, A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, and J. G. E. M. Fraaije, *Macromolecules* **32**, 646-656 (1999).

- [79] J. Garcia-Ojalvo, A. M. Lacasta, J. M. Sancho, and R. Toral, *Europhys. Lett.* **42**(2), 125-130 (1998).
- [80] A. Karma, and W-J. Rappel, *Phys. Rev. E* **60**, 3614-3625 (1999).
- [81] S. Auer and D. Frenkel, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 7667-7680 (2002).
- [82] P. Tan, N. Xu, and L. Xu, *Nature Phys.* **10**, 73-79 (2014).
- [83] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2714-2717 (1995).
- [84] Y. C. Shen, and D. W. Oxtoby, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3585-3588 (1996).
- [85] J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen, *J Chem. Phys.* **54**, 5237-5247 (1971).
- [86] K. Sandomirski, E. Allahyarov, H. Löwen, and S. U. Egelhaaf, *Soft Matter* **7**, 8050-8055 (2011).
- [87] H. Löwen, E. Allahyarov, A. Ivlev, and G. E. Morfill, *J. Phys. : Condens. Matter* **24**, 284125 (2012).
- [88] K. Sandomirski, S. Walta, J. Dubbert, E. Allahyarov, A. B. Schofield, H. Löwen, W. Richtering, and S. U. Egelhaaf, *Eur. Phys. J. Special Topics* **223**, 439-454 (2014).
- [89] W. W. Mullins, and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35**, 444-451 (1964).
- [90] B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet, *Journal of Crystal Growth* **76**, 31-49 (1986).
- [91] J. Hernández-Guzmán, and E. R. Weeks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 15198-15202 (2009).
- [92] R. Yamamoto, and A. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2545-2548 (1997).
- [93] D. N. Perera, and P. Harrowell, *Phys. Rev. E* **59**, 5721-5743 (1999).
- [94] H. C. Andersen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 6686-6691 (2005).
- [95] A. Widmer-Cooper, and P. Harrowell, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 185701 (2006).
- [96] K. Takae, and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **88**, 042317 (2013).
- [97] H. Shintani, and H. Tanaka, *Nature Physics* **2**, 200-206 (2006).
- [98] T. Kawasaki, T. Araki, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 215701 (2007). See also T. Kawasaki, T. Araki, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 099602 (2008).
- [99] H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani and K. Watanabe, *Nature Materials* **9**, 324-331 (2010).

- [100] T. Kawasaki, and H. Tanaka, *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, 232102 (2010).
- [101] E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, M. E. Cates, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 135704 (2009).
- [102] E. Sanza, C. Valeriani, E. Zaccarelli, W. C. K. Poon, M. E. Cates, and P. N. Pusey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 75-80 (2014).
- [103] C. P. Royall, M. E. Leunissen, A-P. Hynninen, M. Dijkstra, and A. van Blaaderen, *J Chem. Phys.* **124**, 244706 (2006).
- [104] I. V. Schweigert, V. A. Schweigert, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5293-5296 (1999).
- [105] W. Q. Anjan, P. Gantapara and M. Dijkstra, *SoftMatter* **10**, 5449-5457 (2014).
- [106] C. A. Murray, W. O. Sprenger, and R. A. Wenk, *Phys. Rev. B* **42**, 688-703 (1990).
- [107] M. J. Mandell, J. P. McTague, and A. Rahman, *J Chem. Phys.* **66**, 3070-3075 (1977).
- [108] Y. C. Shen and D. W. Oxtoby, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3585-3588 (1996).
- [109] Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu, and E. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055703 (2001).
- [110] R. L. Davidchack, and B. B. Laird, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4751-4754 (2000).
- [111] H. Löwen, *Phys. Rep.* **237**, 249-324 (1994).
- [112] F. Oosawa, "Polyelectrolyte" (Dekker, 1971).
- [113] F. Oosawa, *BIOPOLYMERS* **9**, 677-688 (1970).
- [114] F. Oosawa, *J. theor. Biol.* **39**, 373-386 (1973).
- [115] A. Minakata, N. Imai, and F. Oosawa, *BIOPOLYMERS* **11**, 347-359 (1972).
- [116] R. P. A. Dullens, E. M. Claesson, and W. K. Kegel, *Langmuir* **20**, 658-664 (2004).
- [117] S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and F. F. Lange, *Colloid. Polym. Sci.* **282** 7-13 (2003).
- [118] 北原 和夫, 非平衡系の統計力学 (岩波基礎物理シリーズ (8)) (岩波書店 (1997)).
- [119] C. P. Royall, M. E. Leunissen, and A. van Blaaderen, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, S3581-S3596 (2003).
- [120] M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, A. D. Hollingsworth, M. T. Sullivan, P. M. Chaikin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 2585-2590 (2007).

- [121] M. E. Leunissen, J. Zwanikken, R. van Roij, P. M. Chaikin, A. van Blaaderen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 6405-6414 (2007).
- [122] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, and L. E. Brus, *Nature* **426**, 271-274 (2003).