

論文の内容の要旨

論文題目 荷電コロイド系の結晶化と融解

氏名 荒井 俊人

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、その融解も日常的に経験される。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、これら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きた。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。このような剛体球系での安定相は面心立方格子(FCC)および六方最密構造(HCP)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。この系では、上記の最密充填構造以外に新たな安定相(体心立方格子(BCC))が重要な役割を演じる。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、通常の剛体球系と異なり、イオンの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についての理解を進めることを一つの目的とした。

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、摂動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るようになった。このような結晶の融解挙動を決めるのは温度と粒子間相互作用の比である。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実効的な体積分率を変化させた。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可能となる。この手法を用いて、結晶の融解実験を行い融解挙動についても1粒子レベルで3次元観察することで融解のダイナミクスの理解を進めることを目的とした。

本論文は以下の7章から構成される。その概略を以下に記す。

第1章は、上記の研究の背景および目的について記した。

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大きいコロイド粒子を用いる必要がある。そこで、試料としては直径 $3\mu\text{m}$ 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、疎水性の溶媒に溶ける塩を用いることで、相互作用の短時間での遮蔽に成功した。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。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Brown動力学法や分子動力学法では、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。

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。特にこの章ではBCCが安定構造となる、比較的低体積分率について調べた結果を記した。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、安定相である BCC 構造がバルクに生じ、その表面を HCP 構造が覆うという状況が観察された。これについて、過冷却状態にある液体の中の秩序を探ることで、HCP 的な秩序が液体中で形成されやすいことを確認した。その結果、液体と結晶構造の間に HCP 構造が存在することで、界面のエネルギーが低くなっていることが示唆された。また、このような表面の HCP 構造が BCC のバルク構造に変わる様子や表面に HCP 状の構造ができる様子についても、1 粒子単位で追跡することに成功した。

第 5 章では、コロイドの体積分率が比較的高い場合に見られる遅い結晶化について議論した。荷電コロイド系では体積分率が高い場合には、安定相が FCC 構造と HCP 構造の混ざった rhcp 構造になる。体積分率の低い場合に見られる BCC 構造との相境界で実験を行うと、相境界以外の場合に比べ、結晶化のダイナミクスが大幅に遅くなることが確認された。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い、成果は以下のようにまとめられた。

- ・剛体球系以外でも使用可能な解析手法を開発した。
- ・荷電コロイド系を適切に扱うためのシミュレーション手法を確立した。
- ・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。
- ・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相境界のような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についても適応できると期待される。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。