



## Nagoya City University Academic Repository

学位の種類	博士（薬学）
報告番号	甲第1547号
学位記番号	第318号
氏名	菅生行紘
授与年月日	平成28年3月31日
学位論文の題名	コロイド結晶からの不純物排除と固定化分光素子応用に関する研究
論文審査担当者	主査： 平嶋 尚英 副査： 山中 淳平，尾関 哲也，田中 正彦

コロイド結晶からの不純物排除と  
固定化結晶の分光素子応用に関する研究

菅生 行紘

【序論】

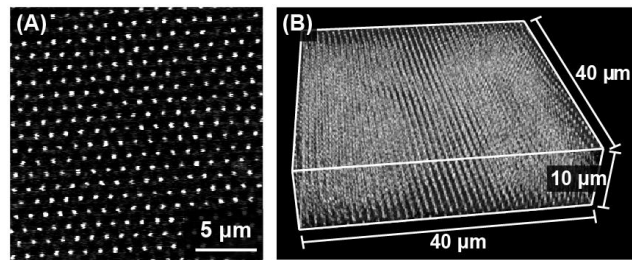
＜背景＞

コロイドは、医薬品・化粧品・食品をはじめ、塗料、電気（電池、有機 EL）など、多岐にわたる産業分野で利用されている。

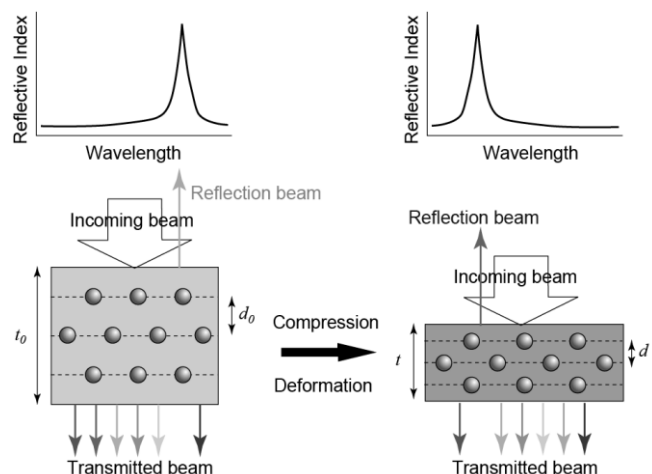
荷電コロイドにおいて、粒子どうしの静電的相互作用が小さいとき、コロイドは安定であるが粒子はランダムに分散している。相互作用が十分大きくなると、粒子は一定の間隔を保ちながら、規則正しく配列し、結晶状態へ相転移する（Fig.1）。この構造をコロイド結晶と呼ぶ。実験的には、体積分率 $\phi$ の増加、表面電荷数  $Z$  の増加、添加塩濃度  $C_s$  の減少などにより、結晶化をコントロールできる。

コロイド結晶は、屈折率に周期構造をもつ材料であり、フォトニック結晶のひとつでもある。特定の光を Bragg 回折するため光透過禁止帯（バンドギャップ）をもち、一般的な回折格子やプリズムとしての機能をもつ。これまでのフォトニック結晶の研究は、電荷を持たない剛体球を堆積させた、粒子間に隙間のない最密充填型の構造についてのものが多い。これに対して荷電コロイド結晶は、粒子間に隙間のある非最密充填型の構造を示し、粒径  $d$  および  $\phi$  を変化させることで、容易に回折波長を変化できる。

一方で、荷電コロイド結晶は液体中で形成されるため、わずかな振動でも構造が乱れる。そのため、ゲルやプラスチック樹脂を用いて結晶構造を固定する手法が開発され、自立材料として利用することが可能になった。また、本研究室では熱伝導による一方向成長法を用いて、結晶核の生成を制御する



**Fig.1** Microscope images of colloidal crystal. (A) 2D and (B) 3D reconstruction images.



**Fig.2** Illustrations of the crystal deformation and tuning of diffraction wavelength.

ことで、大型の単結晶の作製が可能になっている。応用例として様々な分光素子などが挙げられる。たとえば結晶を固定したゲルの弾性変形を利用することで、回折波長の可視光全領域にわたるチューニングが可能になる (Fig.2)。逆に、回折波長の変化量からゲルの変形量を算出できるため、物理化学センサーとしても有用である。コロイド結晶の分光素子への実用化により、回折格子の場合と比べて光学装置のコンパクト化・材料コストの抑制・作製の簡便化が期待されている。

### <本研究の目的と概要>

このような状況を受け、次の2点を目的に研究を行った。一つは分光素子への応用可能性の検証であり、もう一つは高品質結晶の作製に重要な、不純物の排除の検討である。

まず、熱伝導による一方向成長法を用いて得られたゲル固定コロイド結晶を用いて、特性評価（スペクトル測定、結晶構造解析、外力による回折波長変化）を行った。得られた結晶は、分光素子として応用可能な均質性・波長可変性を有することが明らかになった。

次に、不純物として蛍光ポリスチレン (PS) 粒子を微量添加した系を用いて、コロイド結晶の段階的な熱伝導による一方向成長を行った。その結果、不純物粒子の排除に伴う、縞状構造形成の現象を見出した。

さらに、結晶中の不純物粒子の拡散挙動について検討した。結晶中の特定の不純物粒子が結晶格子中を拡散するホッピング現象を解析し、結晶欠陥との相関を明らかにした。

## 【結果と考察】

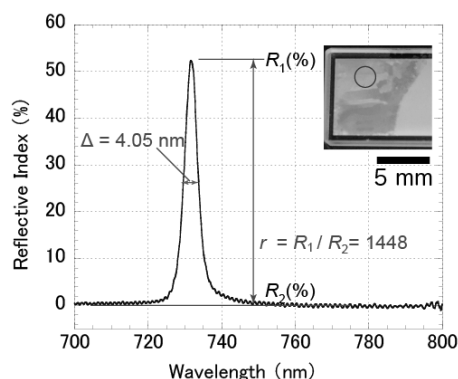
### 1. コロイド結晶の分光素子への応用可能性の検証

試料として、微量のピリジン (Py) を添加した、加熱結晶化するシリカコロイド粒子 ( $d=110\text{ nm}$ ,  $\phi=0.035$ ) 水分散液を用いた。ゲル固定化のためのゲル化剤（ゲルモノマー、架橋剤、光重合開始剤）を添加し、厚さ  $1\text{ mm}$  の石英セルに入れた。温度勾配装置の上に試料セルを設置し、セルを移動させることで一端から一方向にセルの温度を上昇させた。結晶化温度に達した部分から順次結晶化し、大型で単一の結晶ドメインを含むコロイド結晶を得ることができた。その後、UV 光の照射によりゲル化を行い、得られた結晶構造の固定化を行った。得られたゲル固定結晶は、反射・透過スペクトルの測定、イメージング分光システムによる結晶面内における透過スペクトルの分布測定、X 線結晶構造解析などにより、特性評価を行った。さらに、ゲル固定結晶の持つ光学特性を圧縮により制御する実験を行った。

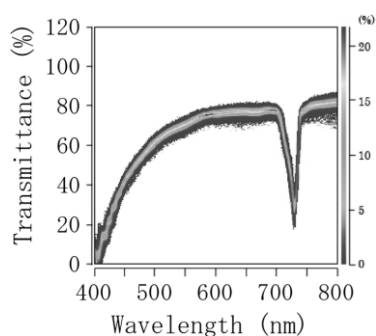
温度勾配による結晶成長により、 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  厚の単一ドメインからなる大型結晶を作製することに成功し、ゲルによる結晶の固定化にも成功した。Fig.3 内部に一方向熱成長で作製したゲル固定結晶の写真を示す。得られた結晶の反射スペクトルは、Bragg 回折に起因するシャープなピークを示した。半値幅  $\Delta$  は  $5.40\text{ nm} \pm 0.72\text{ nm}$ 、またカットオフ効率  $r$  は  $824 \pm 381$  (平均  $\pm$  標準偏差) であった。最良値は  $\Delta=4.05\text{ nm}$ 、 $r=$

1448 であった (Fig.3 及び写真の丸枠内)。従来の方法で作製した結晶と比較して  $\Delta$  は 2~4 倍、 $r$  は約 50 倍の高品質化に相当し、従来の簡易卓上分光器に用いられている回折格子と同等なコロイド結晶を作製することに成功した。

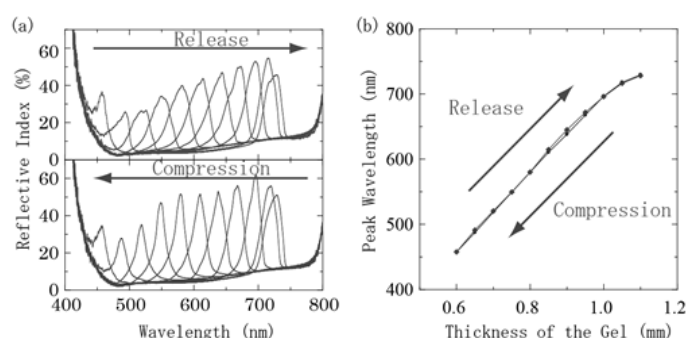
また、別条件で作製した結晶を用いて、透過スペクトルを 2 次元的にスキャン測定したところ、シャープな dip が観察され (Fig.4)、結晶内における回折波長は場所依存性もなくほぼ一定値を示した。また、X 線回折パターンからは BCC 構造を示す散乱像が得られた。これらの結果より、結晶はほぼ均一な光学特性をもつ単結晶であることを確認した。得られたコロイド結晶固定ゲルは、外力によって弾性変形するため、圧縮により回折波長が可変であった (Fig.5)。圧縮・解放過程いずれも、ゲル固定コロイド結晶の回折波長の線形的なヒステリシスのないチューニングに成功した。



**Fig.3** Colloidal crystal immobilized by polymer gel which obtained by unidirectional crystallization, and its reflection spectrum.



**Fig.4** Transmittance spectra obtained by the 2D imaging spectroscopy.



**Fig.5** (a) Changes in reflection spectra and (b) peak wavelengths on the processes of compression and release.

## 2. 段階的一方向結晶成長に伴う不純物粒子の縞状構造の形成

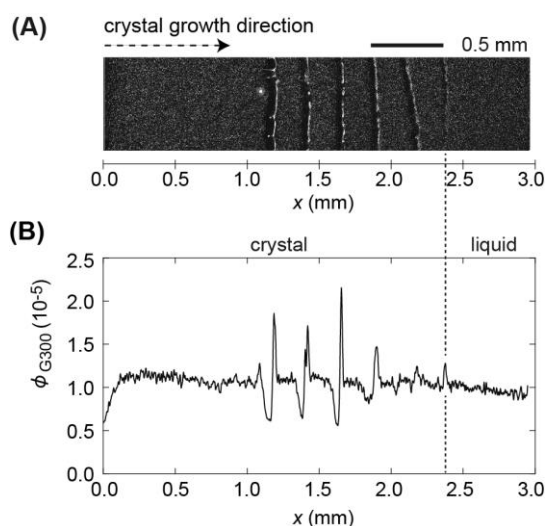
シリカコロイド粒子 ( $\phi = 0.035$ ,  $d = 110$  nm) 水分散液+蛍光 PS 粒子 (G300,  $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$ ,  $d = 333$  nm) 水分散系に Py ( $45 \mu\text{M}$ )、ゲル化剤を添加して試料とした。プラスチックセル (内部サイズ  $1.35 \times 10 \times 43$  mm) に試料を入れ、ステージ上に設置し、その片端をヒーターで熱したアルミニウムブロックに接し、熱伝導による一方向結晶成長を行った。ヒーターの温度  $T_H$  は、 $\Delta t = 5, 10, 15$  分ごとに  $1^\circ\text{C}$  刻みで  $T_H = 37^\circ\text{C}$  から  $47^\circ\text{C}$  まで段階的に上昇させた。得られた結晶は、ゲル固定後セルから取り出し、共焦点レーザースキャン顕微鏡 (LSM) を用いた蛍光観察により、G300 粒子の空間分布を観察した。

$\Delta t = 10$  分の場合に得られた結晶の LSM 像を示す。G300 粒子の縞状構造が観察された (Fig.6(A))。図中の矢印は結晶の成長方向を示しており、 $x=0$  はアルミブロックに接

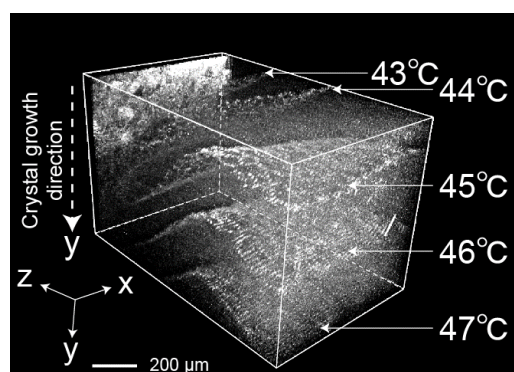
するセルの一端に相当する。あらかじめ検量線を作成し、画像の強度から LSM 像の G300 粒子の分布を決定した。Fig.6(B)は、 $x$  方向に対して垂直に  $\phi_{G300}$  の平均値を求め、表示したものである。均一な 2 成分コロイドにおいて、段階的な一方向結晶成長によって G300 粒子が蓄積したことにより、縞状構造を形成したことが示唆される。

Fig.7 は  $\Delta t = 10$  分の条件において、焦点面の深さ  $z$  を  $\Delta z = 10 \mu\text{m}$  ごとに  $z = 0 \sim 1440 \mu\text{m}$  まで変化させながら撮影した LSM 画像 (3 次元構築) である。この観察から、G300 粒子は曲面として平行に整列して存在することが明らかになった。

$T_H$  の段階的な変化に伴い、成長速度は振動する。同様の縞状構造は、ヒーターを  $\Delta t = 15$  分の条件で加熱した場合にも観察された。しかし、 $\Delta t = 5$  分の条件で加熱した場合は、縞状構造は観察されず G300 粒子は結晶中に均一に分布していた。したがって、結晶の成長速度が十分に遅くなった状況でのみ、個々の縞が形成されと考えられる。



**Fig.6** (A) LSM images showing the stripe patterns observed in the silica + fluorescent PS particle colloids ( $\Delta t = 10$  min). (B) Spatial distribution of the average volume fraction of PS particles in the region shown in (A).



**Fig.7** Three-dimensional reconstruction of the stripe pattern obtained from LSM slice images.

### 3. コロイド結晶中の不純物粒子の拡散挙動と格子欠陥の相関

PS 粒子 (NSS-11,  $\phi = 0.025$ ,  $d = 488 \text{ nm}$ ) 水分散系+蛍光 PS 粒子 (G300,  $\phi = 8.3 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-4}$  (粒子数比 NSS-11 : G300 = 1000 : 10 ~ 25),  $d = 333 \text{ nm}$ ) 水分散系に、塩濃度の調整のため NaCl 水溶液 ( $1 \mu\text{M}$ ) を添加して、混晶を形成させた。蛍光顕微鏡・ハイスピードモノクロカメラを用いて観察を行い、顕微鏡にて粒子の格子振動を 60 秒間の動画として記録した。2 次元動画計測ソフトウェアを用いて動画を解析し、NSS-11 粒子からなる母結晶に含まれる G300 粒子の挙動を解析した。

また、不純物未添加・添加それぞれの結晶を、LSM を用いて観察し、結晶内に欠陥が

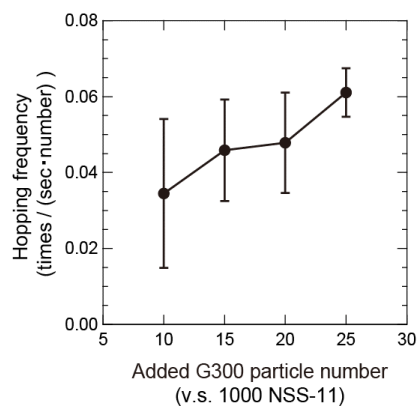
含まれる割合を調べた。

顕微鏡観察により、G300 粒子の一部が NSS-11 粒子からなる母結晶中をホッピングする様子が観察された。軌跡解析により、ホッピングの種類として、「刃状転位の周囲」「リング機構」「位置の交換」「空孔子中」「格子間を移動」などが観察された。また、G300 粒子を添加しない系においても、刃状転位付近や小径粒子付近にてホッピングが起こることが確認できた。Fig.8 に 2 次元平面内における G300 粒子のホッピング頻度をプロットしたところ、G300 粒子濃度が高いほど、頻度が増加することが明らかになった。

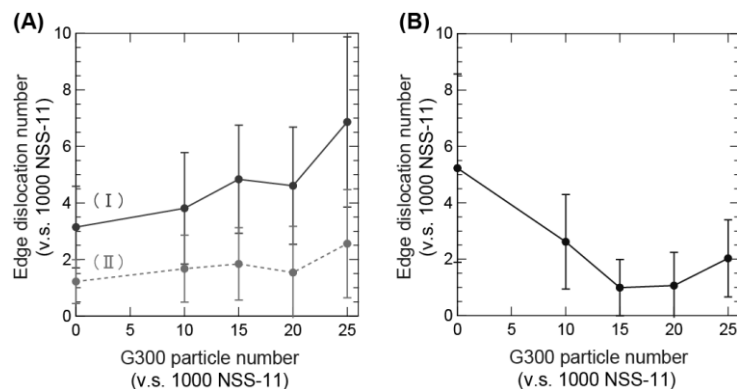
結晶中 ( $42.38 \times 42.38 \times 10.05 \mu\text{m}$ ) に含まれる欠陥の分布を 3 次元的に表示したところ、空孔子・刃状転位の存在場所は、G300 粒子の位置とは無関係であった。また、空孔子は結晶中に均等に分布していたのに対し、刃状転位は局所的にまとまって存在していることが明らかになった。

Fig.9 は 3 次元結晶中の欠陥（刃状転位(A)、空孔子(B)）の量をプロットした結果である。刃状転位に関しては、(I)各層に存在する刃状転位の総数、(II)深さ方向に連続する刃状転位を 1 個とした場合、の 2 つの観点から解析を行った。いずれの場合においても、G300 粒子濃度の増大に伴い、空孔子数は減少し、刃状転位数は増加した。

ホッピングは、G300 粒子の存在により生じる格子ひずみに関与していると考えられる。G300 粒子添加系では、G300 粒子が空孔子に入り込み、刃状転位が増加することでひずみエネルギーを分散していると考えられる。



**Fig.8** Hopping frequency at four mixturing ratios. Error bars are the standard deviation for 4 to 6 different scenes.



**Fig.9** (A) Edge dislocations in each layers (I) and in multiple layers (II) at five mixturing ratios. (B) Vacancies at five mixturing ratios. Error bars are the standard deviation for 16-24 layers.

## 【結論】

本研究において、熱伝導に伴うコロイド結晶の熱伝導成長法の条件を検討することにより、コロイド結晶の高品質化（従来の方法で作製した結晶と比較して  $\Delta$  は 2~4 倍、 $r$  は約 50 倍）に成功し、従来の簡易卓上分光器に用いられている回折格子とほぼ同等なコロイド結晶を作製できた。本手法により、ほぼ均一な光学特性をもつ単結晶の作製が可能であり、回折波長の線形的なヒステリシスのないチューニングに成功した。

一方向成長の段階的な温度上昇によって、G300 粒子の排除に伴う縞状構造を観察した。結晶の成長速度が十分に遅くなった状況でのみ、G300 粒子が排除され、個々の縞が形成されと考えられる。

試料に含まれる G300 粒子が多いほど、結晶中の G300 粒子の拡散（ホッピング）頻度は増大した。さらに、結晶中に存在する刃状転位数も増大し、空孔子数は減少することが明らかになった。

本研究成果は、不純物粒子の排除が起こりやすい条件を見出し、試料中にあらかじめ含まれている不純物を取り除きつつ結晶成長を行い、最終的にはデバイスに応用可能な水準の、格子欠陥を除去した高品質なコロイド単結晶の作製に有用であると思われる。

## （基礎となる報文）

1. Y. Sugao, K. Yoshizawa, A. Toyotama, T. Okuzono, and J. Yamanaka.  
Striation Pattern of Impurity Particles in Charged Colloidal Crystals Formed by Stepwise Thermally Induced Crystallization.  
*Chem. Lett.*, **41**, 1163-1165 (2012).
2. Y. Sugao, S. Onda, A. Toyotama, Y. Takiguchi, T. Sawada, S. Hara, S. Nishikawa, and J. Yamanaka.  
Gelled Colloidal Crystals as Tunable Optical Filters for Spectrophotometers.  
(Accepted in *Jpn. J. Appl. Phys.* (2016)).

## （参考論文）

1. M. Shinohara, A. Toyotama, M. Suzuki, Y. Sugao, T. Okuzono, F. Uchida, and J. Yamanaka.  
Recrystallization and Zone Melting of Charged Colloids by Thermally Induced Crystallization.  
*Langmuir*, **29**, 9668-9676 (2013).