

荷電コロイドの構造相転移の解明のための微小重力実験

山中淳平, 柿原千穂, 須子美里, 豊玉彰子, 奥蘭透 (名古屋市立大), 篠原忠臣, 谷川正幸,
曾我見郁夫 (京都産業大), 塚本勝男 (東北大学)

Microgravity Experiments to Study Structural Phase Transition of Charged Colloids
Junpei Yamanaka¹, Chiho Kakihara, Misato Suko, Akiko Toyotama¹, Tohru Okuzono¹, Tadatomi Shinohara²,
Masayuki Tanigawa², Ikuo Sogami², and Katsuo Tsukamoto³

1:Nagoya City Univ., 3-1 Mizuho, Tanabe, Nagoya 467-8603, Japan, 2:Kyoto Sangyo Univ., Motoyama, Kamigamo, Kita, Kyoto 603-8555, Japan, 3: Tohoku Univ., 6-3 Aoba, Aramaki, Aoba, Sendai 980-8578, Japan.

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

Abstract: We studied structures of colloidal crystals of charged polystyrene particles by means of reflection spectroscopy. The body-centered-cubic (BCC) and face-centered-cubic lattices (FCC) crystals were formed at the low and high particle concentrations, respectively. At moderate concentrations, the BCC crystals exhibited structural phase transition to the FCC structure over time. Possible microgravity experiments to study the observed structural phase transition are proposed.

Key words: Colloidal crystals, BCC/FCC phase transition, Microgravity experiment

1. はじめに

我々は前報¹⁾で述べたように、反射分光法およびレーザー回折法により荷電コロイド結晶の構造評価を検討してきた。その過程で、コロイド結晶の構造が、時間とともに BCC から FCC へ変化する可能性があることを観察した(Fig.1 に両構造の模式図を示す)。この挙動は、FCC が安定相であるとき、準安定相として BCC 構造が発現したものと考えられる。準安定相の発現および安定相への構造相転移は、様々な系で観察されているが、コロイド系で報告された例は数少ない。コロイド系は一粒子の観察が可能であるなどの利点を持ち、本実験系は構造相転移の機構を解明するためのモデル系としても有用であると期待される。現在、観測ロケット等を利用した微小重力実験にむけた検討を実施しているが、ここでは、地上での検討結果を報告する。

2. 試料および実験方法

荷電ポリスチレン(PS)および荷電シリカ粒子の希薄な水分散系を用いた。試料の合成法および精製法は前報¹⁾に記載した。粒子の特性を Table 1 に示す。 d は動的光散乱法により測定した粒径、また Z は電気伝導度法により決定した有効電荷数である。反射スペクトル測定および結晶構造決定の詳細については、前報¹⁾に記載した。

Table 1 Characteristics of colloidal particles.

Sample	composition	d (nm)	Z
KSS-05	PS ^a	119 ±12	1290
KSS-06	PS	109 ±12	1180
KSS-08	PS	117 ±11	1290
KE-W10 ^b	silica	120 ±11	750

a: polystyrene

b: NaOH concentration = 80μM

3. 結果および考察

Fig. 2(a) および 2(b) に、PS 粒子 (粒径 $d=110$ nm, 電荷数 $Z = 1180$) およびシリカコロイド結晶の反射スペクトルの時間変化を示す。粒子濃度 C_p はいずれも 3vol%とした。高次の回折ピーク波長から、PS 系では、初期状態で BCC および FCC 構造が共存し、時間とともに FCC 一相構造に変化することが明らかになった。いっぽう、シリカコロイドでは、BCC 一相構造のみが発現し、時間変化は観察されなかった。なお、Fig.2(b) においてシリカコロイド結晶の回折ピーク波長が僅かに短波長シフトしているのは、沈降の影響によるものと思われる。

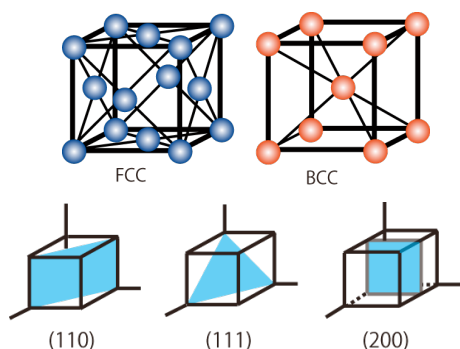


Fig.1 Illustrations of the FCC and BCC crystal lattices and the lattice planes.

Fig.3に、様々な粒子濃度のPS分散液について、結晶構造の時間変化をまとめて示す。Cpが十分小さいとき、初期状態としてBCC一相構造が発現し、時間とともに、BCC/FCC共存状態を経て、FCC一相構造が発現することが明らかになった。このように、適切な電荷数および粒子濃度条件において、荷電コロイドがBCC→FCC構造相転移を示すことが示唆された。顕微鏡観察などにより、詳細な相転移機構を検討中である。

なお、FCCおよびBCC結晶の最密面は、各々(110)および(111)面であり、これらのBragg回折波長λ_Bは、粒子が一様に分布すると仮定すると、

$$\lambda_B = \sqrt{2} n_r (8\pi/3\phi)^{1/3} a_p \quad (\text{BCC})$$

および

$$\lambda_B = (2/\sqrt{3}) n_r (16\pi/3\phi)^{1/3} a_p \quad (\text{FCC})$$

で与えられる。ここでn_rはコロイド分散系の屈折率、a_pは粒径である。これらの式により計算したλ_B値は、一相状態における実測値より10%程度大きかった。これは結晶構造が非一様であるか、または粒子の沈降の影響によるものと思われる。粒子の沈降の程度は、沈降速度とブラウン運動との比であるペクレ数

$$Pe = 4\pi a_p^3 \Delta\rho g h / 3k_B T.$$

により評価できる。ただし、Δρは粒子と媒体の密度差、gは重力加速度、k_BTはBoltzmann温度、hは系の高さ（本実験ではh=1cm）である。PS/水系およびシリカ/水系のPeは各々10および110であり、重力沈降の影響が無視できないことを示す。本現象の微小重力環境での実験的検証が期待される。

参考文献

- 1) 山中淳平ほか、本シンポジウム報告、「荷電コロイドの電荷誘起結晶化および構造相転移に対する重力の影響」

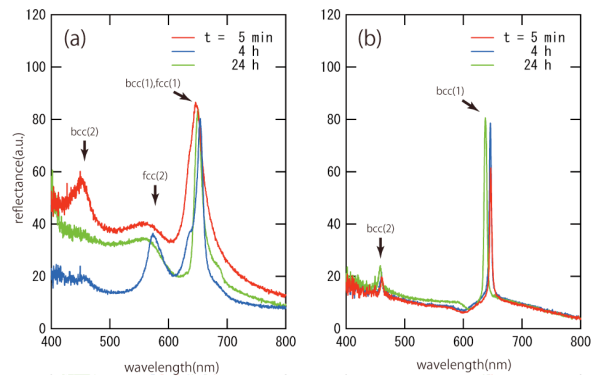


Fig.2 Time dependence of the reflection spectra of (a) the polystyrene and (b) silica colloidal crystals. The BCC to FCC phase transition was observed for the former.

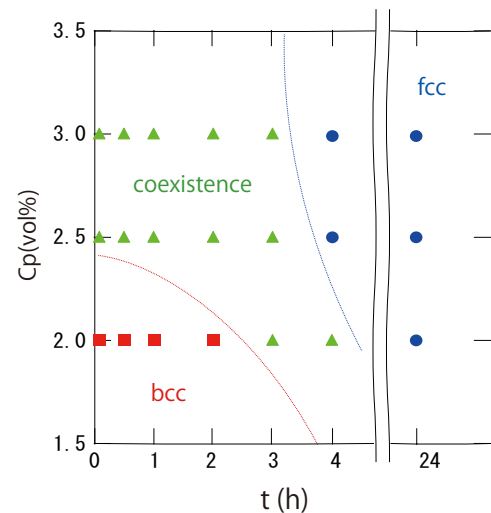


Fig.3 Time evolutions of the crystal structures of the polystyrene dispersions at various particle concentrations.