

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

山中淳平, 柿原千穂, 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), 石川正道 (理化学研究所)

Effect of Gravitation on the Charge-Induced Crystallization and Structural Phase Transition of Charged Colloidal Crystals

Junpei Yamanaka¹, Chiho Kakihara¹, Akiko Toyotama¹, Tohru Okuszono¹, Tadatomi Shinohara², Masayuki Tanigawa², Ikuo Sogami², and Masamichi Ishikawa³

1:Nagoya City Univ., 3-1 Mizuho, Tanabe, Nagoya 467-8603, Japan, 2:Kyoto Sangyo Univ., Motoyama, Kamigamo, Kita, Kyoto 603-8555, Japan. 3:Riken, 2-1 Hirosawa, Wako351-0198, Japan.

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

Abstract: Submicron-sized charged colloidal particles dispersed in liquid medium self-assemble into ordered “crystal” structures. In the crystal states, the colloidal particles are regularly arranged in the body-centered-cubic or face-centered-cubic lattices. We have been studying the charge-induced crystallization of dilute charged colloids in the Space Experiment Project on Colloidal Crystallization (Director: Ikuo Sogami). Here we report structural characterization of the colloidal crystals by reflection spectroscopy and laser diffraction.

Key words: Charged colloid, Colloidal crystals, Space experiment, International space station

1. はじめに

荷電コロイド粒子は、粒子間に働く静電的相互作用が十分強いとき、分散液中で体心立方(BCC)または面心立方格子 (FCC) 状に規則配列して「コロイド結晶」構造を形成する。Fig.1 に結晶化の模式図を示す。コロイド結晶の格子面間隔は可視光波長領域に設定でき、結晶は可視光のブラッグ回折により構造色を示す。Fig.2 に、回折の模式図と結晶の外観の一例を示す。我々は宇宙実験“レーザー光回折による微小重力下でのコロイド結晶の構造解析と粒子間相互作用の研究”において、国際宇宙ステーションの微小重力環境で、コロイド結晶構造をレーザー回折(菊池・コッセル線回折)法により精密に測定し、粒子間相互作用に関する知見を得ることを計画している。実験課題の一つとして、電荷数の増加によりコロイドが結晶化する電荷誘起結晶化¹⁻⁴⁾の検討を挙げている。本発表では、反射分光法を用いた電荷誘起

結晶化の研究と結晶構造評価について、地上実験の結果を報告する。

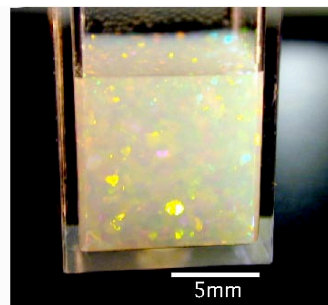
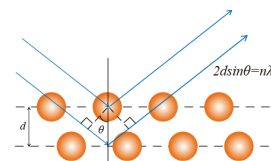


Fig.2 An overview of colloidal crystal (colloidal silica, 3vol%, diameter = 120 nm).

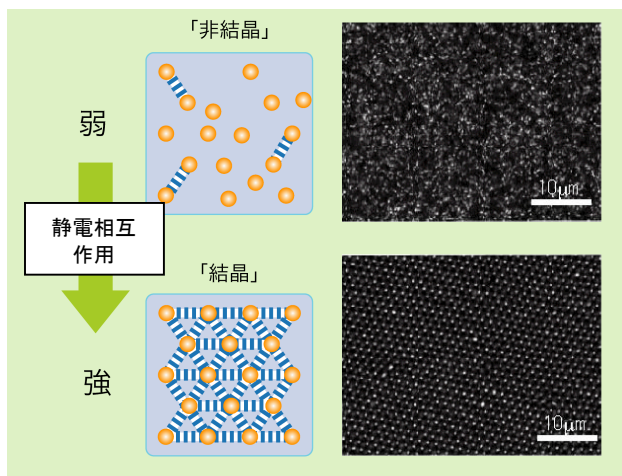
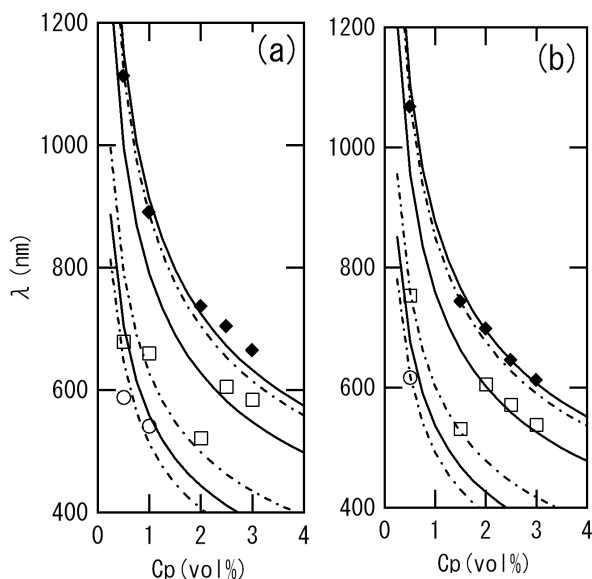


Fig.1 Crystallization of charged colloids

2. 試料および実験方法

ソープフリー乳化重合法⁵⁾により合成した、3種類の負電荷のポリスチレン (PS) 粒子 (KSS-05, 粒子直径 $d = 118 \pm 12$ nm, 電荷数 $Z = 1290$; KSS-06, $d = 109 \pm 12$ nm, $Z = 1180$; KSS-08, $d = 117 \pm 11$ nm, $Z = 1290$) を用いた。また市販のシリカコロイド粒子 ($d = 120$ nm, $Z = 750$) を利用した。粒子は透析およびイオン交換法により十分に精製した。試料粒子濃度 $C_p < 4$ vol% の無添加塩系で実験を行った。



3. 結果および考察

Fig.3 Variations of diffraction wavelengths from colloidal crystals upon changing the particle concentration determined by using reflection spectrum (a) KSS-05 and (b) KSS-06. Symbols, observed wavelengths; curves, calculated values for bcc (dash-dotted) and fcc (solid) crystals.

試料調製から1日後に、反射分光法およびレーザー回折法によりコロイド結晶構造を決定した。まず分光法により、高次回折ピークを検出することで、結晶形 (BCC または FCC) を決定した。コロイド結晶の回折波長 λ_B は Bragg 式

$$2d_{hkl}\sin\theta = n \lambda_B/n_r,$$

により評価できる。ここで d_{hkl} は (h, k, l) 面間隔、 θ は入射角、 n は整数、 n_r は結晶試料の反射率である。今回実験を行った希薄条件では、 n_r は体積平均値

$$n_r = (1-\phi) n_{r,m} + \phi n_{r,p}$$

により近似できる。ただし $n_{r,m}$ および $n_{r,p}$ は、媒体 (水, 1.33) および粒子 (PS, 1.60; シリカ, 1.45) の屈折率である。BCC 格子の場合、回折は (110), (200), (211)... 面から、また FCC 格子では (111), (200), (220) ... 面から生じる。立方格子については、 $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ (a は格子定数) であるため一次の回折 ($n=1$) の λ_B の比は、BCC では $1: 1/\sqrt{2}: 1/\sqrt{3}...$ 、また FCC では、 $1/\sqrt{3}: 1/2: 1/2\sqrt{2}...$ である。したがって、高次ピーク波長の測定により、結晶格子構造が決定できる。

Fig. 3 に、KSS-05 および KSS-06 のコロイド結晶の回折波長の粒子濃度依存性を示す。実線および

鎖線で示したのは、各々 FCC および BCC 構造からの回折ピークの計算値である。いずれの粒子についても、 $C_p \sim 0.015$ で BCC \rightarrow FCC の結晶構造変化が観察された。なおシリカコロイドでは、 $C_p < 0.04$ において、BCC 結晶構造のみが観察された。PS とシリカ粒子の構造の相違は、後者の電荷数が前者より低いことに起因すると考えられる。

PS およびシリカ結晶のレーザー回折像では、それぞれ3回および2回対称の回折パターンが観察され、FCC および BCC 構造に帰属できた。レーザー回折法による結果は反射スペクトル測定結果と一致している。レーザー回折法を用いることで、格子の歪みに関する詳細な情報が入手でき、微小重力環境における格子定数の精密測定が期待される。

参考文献

- 1) J.Yamanaka, T.Koga, N.Ise, and T.Hashimoto, Phys.RevE 53(1996) R4317.
- 2) J.Yamanaka, H.Yoshida, T.Koga, N.Ise, and T.Hashimoto, Phys. Rev. Lett., 80(1998) 5806.
- 3) H.Yoshida, J.Yamanaka, Ta.Koga, Ts.Koga, N.Ise, and T.Hashimoto, Langmuir, 15(1999)2684.
- 4) A.Toyotama, T.Sawada, J.Yamanaka, and K.Kitamura, Langmuir, 19(2003) 3236.
- 5) T. Grimaud, and K.Matyjaszewski, Macromolecules, 30 (1997) 2216.