

## レーザードップラー法による コロイド結晶の粒子ダイナミクスの解析

(埼玉大理)○曾越宣仁、北島一利、中林誠一郎

【序】コロイド結晶は、粒径の良くそろった粒子が配列した結晶体であり、構造色、光の群速度遅延といった興味深い光学物性を発現する。通常のコロイド結晶の構成要素である原子・分子の大きさに比べ、コロイド結晶の格子定数やそれを構成する粒子の大きさは  $1 \mu\text{m}$  程度と手頃な大きさであり、観察が容易である。そのため原子・分子結晶のスケールを大きくしたモデルとして注目を集め、結晶構造や結晶化ダイナミクスについて多くの研究が行われてきた。このような粒子ダイナミクスを考える場合、水溶液系を対象として、粒子間のポテンシャルは粒子の表面電荷による遮蔽クーロン反発力を考える。徹底的に水を脱塩した場合、デバイ遮蔽距離はおよそ  $1 \mu\text{m}$  近くまで達する。ここで興味深い点は、斥力のみで結晶格子が形成されるのか？また斥力相互作用からなる系の特有の運動モードはどのようなものか？についてである。前者の研究については最近 20 年で特に国内のグループを中心として大きく発展し、共焦点顕微鏡や分光法を駆使して、結晶化機構と表面電荷やデバイ遮蔽距離との相関が議論されている<sup>1,2</sup>。特に注目すべきことには同種電荷をもつ粒子同士の引力相互作用の存在が提唱され、粒子近傍の溶媒の流体ダイナミクスやカウンターイオンの遮蔽効果などを考慮して引力の起源について検討がなされている<sup>2</sup>。また顕微動画法により結晶の融解における粒子ダイナミクスも研究されている<sup>3</sup>。一方、後者については、静電反発力に加え、流体ダイナミクスも関係し、興味ある問題である。極めて最近になって、光散乱法により、粒子の集団協調運動を観測する試みがなされている<sup>4</sup>。ただし粒子の大きさのため、ストークス抵抗がきわめて大きく、単独の粒子に励起された運動モードは  $1 \text{ nm}$  も進まないうちに過減衰する。また濃厚なコロイド溶液を対象とするため、側方散乱を用いる光散乱実験では観測が困難である。本研究では、濃厚なコロイド結晶の粒子の集団運動を対象に、後方散乱を用いるレーザードップラー法を用いて測定を試みたところ、結晶相と無秩序相では顕著な差が見られた。

【実験】光散乱実験には市販の微粒子分析装置(Microtrac 社 UPA-150)を用いた。希薄コロイド溶液における微粒子のブラウン運動の解析には、散乱光の揺らぎの自己相関関数から、ストークス・アインシュタインの式を用いて粒子の拡散係数を求め

るが<sup>5</sup>、本研究ではコロイド結晶系の粒子の集団運動の評価として、この手続きをそのまま用いた。したがって得られた「拡散定数」は指数関数的に減衰する自己相関関数の減衰定数に比例し、コロイド結晶中の粒子の集団運動によるものと解釈される。試料は直径 130 nm のポリスチレン微粒子（分散度<10%、ゼータ電位-50mV）を純水中に分散させた。ブラッグ散乱による可視光の反射(構造色)を目視により確かめ、結晶相を判定した。微粒子の体積分率を、無秩序相である 0.1%から結晶相である 10%程度まで変化させて運動性を評価した。

【結果】構造色から実験に用いた微粒子は体積分率 0.17%より高濃度側で結晶相を示すことが分かった。レーザードップラー法による測定結果を図 1 に示す。実験で述べたように縦軸は見かけの拡散定数である。体積分率~0.1%より高濃度側で拡散定数が増加した。構造色の発現と拡散定数の増加する濃度がほぼ一致していることは、結晶化することにより結晶中を伝搬するコロイド音波の運動モードが観測されたと考えている。

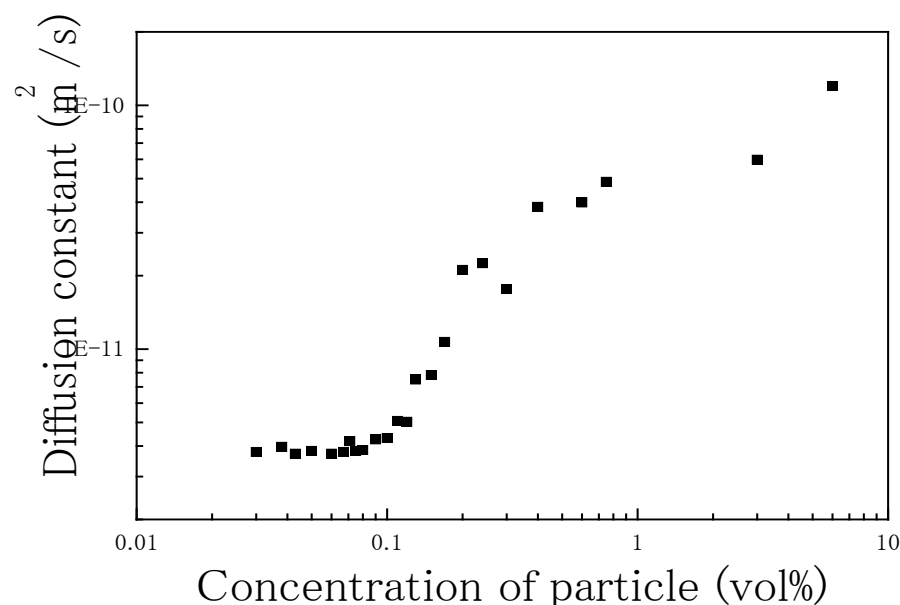


図 1

- 1) Okubo et al., J. Colloid&Interface Sci., 189, 337-347 (1997).
- 2) Ise et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25, 323-334 (1986).  
Larsen et al., Nature, 385, 230-233 (1997).
- 3) Bongers et al., J. Chem. Phys., 104, 1519-1523 (1996).
- 4) Tata et al., Phys. Rev. Lett., 93, 268303-1/4 (2004).
- 5) Dynamic Light Scattering, B. J. Berne et al., J. Wiley&Sons, 1976.