

(研究題目) 巨大コロイド単結晶の光学的特性

Optical Properties of Giant Colloidal Single Crystals

(研究者) 大久保 恒夫

Tuneo Okubo

京都大学工学部 助教授

Associate Professor, Faculty of Engineering,
Kyoto University.

Study on the optical properties of giant colloidal single crystals has been made. Main results include (1) preparation of monodisperse silica spheres, (2) formation of the giant colloidal single crystals of polystyrene and silica spheres in aqueous and organic solvents, (3) clarification of crystal growth mechanisms, and (4) dynamic light scattering measurements.

(研究目的)

コロイド結晶は粒径が $0.1\mu\text{m}$ 前後の微小粒子が液中で結晶状に配列したものである。コロイド結晶は光のブラッグ反射に基づく彩光を放ち、金属やタンパク質結晶とも酷似しており、その光学特性の解明はきわめて重要である。本研究では、本報告者が世界で初めて実現させた巨大コロイド単結晶の構造、光学特性などを解明し、コロイド化学、結晶学、物理学の基礎的分野にわずかでも貢献することを目的としている。さらには、巨大コロイド単結晶を用いたフォトニクス素子を創製することも目的としている。

(研究経過および成果)

本報告者は世界で初めて最大8mmにもおよぶ巨大コロイド単結晶の発現に成功した。この巨大単結晶はブラッグ間隔が丁度光の波長領域にあるため、鋭い鏡面反射を生じ、青から赤にわたる輝く発色を示し、美しく感動的である。本報告者はこれまで10年間にわたりコロイド単結晶に関する調査を中心的に行い、コロイド結晶の構造や、温度、圧力、重力、遠心力などの外場に対する応答性や融点、相転移、結晶成長過程の観察などを明らかにしてきた。第19回日産学術研究助成の援助により、新しく次の4項目の研究を進展あるいは開始、完成させることができた。

(1) 単分散シリカ粒子の大量合成手法の確立

粒径が80~220nmにわたり大きさが揃ったシリカ微粒子を多種類かつ大量に合成することに成功した。粒子からのアルカリの放出は1年間以上にわたり、イオン交換樹脂により脱塩することにより止められることが判明した。高価なポリスチレン粒子試料に代り、今後シリカ粒子がコロイド単結晶の研究に最もよく利用されることが明らかになった。

(2) 巨大コロイド単結晶の発現条件の確立

20種類以上のポリスチレン粒子やシリカ粒子を用いて、巨大コロイド単結晶を発現するための最適粒子濃度や脱塩手法などを確立できた。巨大コロイド単結晶は粒子濃度が極めて

低い条件（水中では0.02体積%付近）で発現すること、しかも、高性能なイオン交換樹脂を用いて1ヶ月程度も脱塩する必要があったことを明らかにした。また、純粋なメタノールやエタノールなどの有機溶媒中でもコロイド単結晶が発現することを初めて見出した。

(3)分光法による巨大コロイド単結晶の生長機構の解明

コロイド単結晶は金属結晶やタンパク質結晶などの他の一般的な結晶と酷似した結晶成長機構を有することを初めて明らかにした。近接カラー写真撮影などにより、コロイド単結晶には、液内部での均一核形成に由来したブロック状のものと、容器壁からエピタキシャルに、不均一核形成より生長した柱状の単結晶とが共存することを見出した。また、近接ビデオ撮影と、さらにはより定量的には、時間分割反射スペクトル測定により単結晶の生長過程を追跡し、誘導期間の存在、さらには直線的2段階生長などのコロイド結晶生長の特徴を明らかにした。本研究助成金により購入したモニターマイクロスコープは研究の遂行にとって非常に役立った。今後、コロイド結晶生長の動的相転移を中心に、動的光散乱からの知見も援用しつつ生長機構を確立するように努力したい。すなわち、コロイド結晶系では粒子濃度は非常に低く、体積分率にして、0.0005でも結晶が発現する。従って、拡散律速で結晶成長するように考えられがちであった。しかし、実際には粒子は粒径の数倍もの厚さの電気二重層に取り囲まれた状態であり、電気二重層を含めた有効粒子濃度は千倍以上も上昇し最密充填濃度(0.74程度)近くにまで上昇しており、粒子の密度ゆらぎが相転移に重要になることが判明した。

(4)コロイド単結晶分散液の動的光散乱測定

コロイド結晶を構成する粒子の種々のモードのゆらぎを動的光散乱測定により初めて明らかにすることができた。詳細はまだ調査中であり確定していないが、液体構造には2種類の、結晶構造では3種類の主な拡散モードが存在することが判明した。現在、速報を投稿し終わり、詳細な実験を遂行中である。

研究を進めるにつれて、また新しい問題点が生れるため、本研究がいつ終了するのか見当がつかない。以上の4つの研究課題をそれぞれ進展させることができたのはひとえに日産学術研究助成の援助によるものであり、ご援助に深謝する。

発表論文リスト

- (1) T. Okubo, "Large Single Crystals of Colloidal Silica Spheres Appearing in Deionized and Diluted Suspension", *Colloid Polymer Sci.*, 271, 190 (1993).
- (2) T. Okubo, "Polymer Colloidal Crystals", *Prog. Polymer Sci.*, 18, 481 (1993)
- (3) T. Okubo, "Elasticity of the Crystal-like, Amorphous Solid-like, and Liquid-like Structures in Deionized Suspensions of Colloidal Silica Spheres", *Colloid Polymer Sci.*, 271, 873 (1993).
- (4) T. Okubo, "Sedimentation Velocity of Colloidal Spheres in Deionized Suspension", *J. Phys. Chem.* 98, 1472 (1994).

- (5) T. Okubo, "Another Look at the Melting Temperature of Colloidal Crystals in the Completely Deionized Suspension", *Colloid Polymer Sci.*, 272, 440 (1994).
- (6) T. Okubo, "Phase Diagram of Ionic Colloidal Crystals", *ACS Symp. Ser. 548*, K. S. Schmitz (ed), Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1994).
- (7) T. Okubo, "Giant Colloidal Single Crystals of Polystyrene and Silica Spheres in Deionized Suspension", *Langmuir*, 10, 1695 (1994).
- (8) T. Okubo, "Colloidal Single Crystals of Silica Spheres in Alcoholic Organic Solvents and Their Aqueous Mixtures", *Langmuir*, in press.
- (9) 大久保 恒夫, 「美しいミクロの宇宙 コロイド結晶」表面, 印刷中 (1994年9月号)
- (10) T. Okubo, "Surface Tension of Structured Colloidal Suspensions of Polystyrene and Silica Spheres at the Air-Water Interface", *J. Colloid Interface Sci.*, Submitted.
- (11) T. Okubo and N. Nemoto, "Dynamic Character of Colloidal Crystals and Liquids of Silica Spheres (103 nm in diameter) as Revealed by Dynamic Light Scattering", *J. Chem. Phys.*, submitted.
- (12) T. Okubo, K. Kiriyama, H. Yamaoka and N. Nemoto, "Dynamic Properties of Giant Colloidal Single Crystals. Dynamic Light Scattering of Monodispersed Polystyrene Spheres (192 nm in diameter) in Deionized Suspension", *Colloids Surfaces*, submitted