コロイド分散系での秩序構造形成

大久保恒夫*

要 旨

コロイド粒子の水分散液をイオン交換樹脂などで脱塩すると粒子が水中で結晶状に配列し、コロイド結晶とよばれる秩序構造が形成される。本稿ではコロイド結晶の発現機構や構造、結晶成長過程、弾性率や光散乱などの基本的特性、電場などに対する外場応答性などについて総合的な解説を試みる。

1. 緒 言

水等の極性溶媒中にコロイド粒子サイズの固体微粒子（種類を問わないが、大きさが揃っているのがよい。ポリスチレン球状粒子とシリカ球状粒子が最も良く使われる。）を分散させると、条件が整うと粒子が規則的に配列する。この規則性が最も発達した状態は、コロイド結晶（Colloidal Crystal）とよばれる。コロイド結晶の粒子間隔は金属結晶と比べて数千倍も長いけれども、金属と良く似た結晶成長の機構を持ち、単結晶が現れ、構成粒子のゆらぎの程度が金属内の原子のゆらぎと同一であるなど、正に結晶とよばれるに相応しい特徴を持っている。そして、粒子間距離が丁度光の波長のオーダーであるため、コロイド結晶は眼で直接見る事が出来、しかも、極めて美しく感動的である。コロイド結晶が液晶と比較されることがあるが、液晶が結晶の性質を一部有した液体なのに対して、コロイド結晶はこれから述べるように結晶そのものである^{1)~5)}。

コロイド結晶の発現には電気二重層が重要な役割を果たしている。電気二重層はコロイド科学の核心を占めているので、コロイド結晶はコロイド科学の中でも重要な地位を占めていると筆者は確信している。本稿ではコロイド結晶の構造、結晶成長機構、弾性率などの基本的物

性、外場応答性、さらには電気光学効果などで将来に予想される工業的応用の可能性についても触れてみたい。本稿が色材の分野で一つの可能性として注目されることのきっかけとなれば望外の喜びである。

2. コロイド粒子の種類と特性

コロイド結晶の研究に用いられる粒子の大きさは5 nm から100 μ m 程度である。球状のポリスチレン粒子やシリカ粒子が良く使用される。球状以外の粒子、例えばお椀状、棒状、糸巻き状などの高分子および無機コロイド粒子も研究されている^{6)~7)}。

コロイド粒子の重要な特性としてイオン固定の現象がある。粒子表面の電荷は水中で大部分が対イオンとイオン対を形成しており電離しない。イオン固定は高分子イオンでは良く知られているが、コロイド粒子でも極めて重要な性質である。このイオン固定現象はコロイド結晶の発現にとって有利であることは以下の記述で明らかになる。図-1 は電荷の有効な解離分率、 β を1個のコロ

〔氏名〕 おおくぼ つねお

〔現職〕 岐阜大学工学部応用化学科教授

〔趣味〕 旅行、音楽、おいしいものを食べる

〔経歴〕 昭和39年京都大学工学部繊維化学科卒、昭和44年京都大学大学院工学研究科博士課程繊維化学専攻終了、昭和44年京都大学工学部高分子化学教室助手、昭和53年同助教授、昭和53年高分子学会賞受賞、平成8年岐阜大学工学部教授

平成9年1月17日受理
Ordered Structure in Colloidal Dispersion

* Tsuneo OKUBO

* 岐阜大学工学部応用化学科

岐阜市柳戸1番1 (〒501-11)

Fig. 1 Plots of $\log \beta$ against $\log Z$ for colloidal spheres at 25°C. ○ : Conductance method, ● : electrophoresis, △ : conductance, □ : transference, × : theory. Solid line : $\log \beta = 2.61 - 0.87 \log Z$. (Reprinted with permission from ref. 4. Copyright 1993 Pergamon Press Ltd)

イド粒子表面上の解離基数, Z の関数として表したものである。この図では 1, 2, 3 価等と低分子イオンの β 値も示してある。 β と Z の間には (1) 式の関係式が実験的に得られた。

$$\log \beta = 2.61 - 0.87 \log Z, \text{ for } Z > 3000 \quad (1)$$

β 値は Z が大きくなるほど小さくなる。例えば, Z が 10^6 の場合対イオンの 99% はイオン固定されてしまう。このイオン固定現象があるために, もし我々が非常に多くの電荷を有するコロイド粒子を人工的に合成しても電荷の大半はイオン固定されて解離できず, 結果的には解離電荷量はさして大きくならない。また, 逆に電荷を持たないコロイド粒子を作っても水に分散された状態では粒子はかなり多量の電荷を有してしまう。電荷を帯びていないコロイド分散液は作れないのである。例えば, 金コロイド, 銀コロイドの粒子は本来電荷を持たない。しかし, 不思議なことに, 水に分散すると粒子は一定量の負の電荷で覆われてしまう。

更に, 次のことも注目される。鉄のコロイド粒子を人工的に合成すると粒子は正に帯電する。しかしながら, 温泉中などの自然界の鉄コロイドは例外なく負に帯電している。水中では正イオンのコロイド粒子は不安定で, 何年もしくは何億年後には負に変わってしまうのである。このことはまことに神秘的な現象であるが, 見方を変えれば, 神がコロイド化学の本質を我々に教えてくれているのかもしれない。

更にここで注目すべきは, 後に述べるように, コロイ

ド結晶の発現には長距離的な静電的斥力に由来しているために, 粒子自体の種類や組成, 硬さなどの影響はほとんどない。重要なのは, 粒子の形や大きさ, それに電荷密度などである。最近, 我々は疎水性の極めて高いポリ(テトラフルオロエチレン)やその誘導体のコロイド粒子の水中でのコロイド結晶の発現を調査し, 相図等を作成した。親水性の高いシリカ粒子などと比べて何等の特異性も認められない⁸⁾。

3. 結晶構造形成のしくみ

水中に均一に分散されるかぎり例外なくすべてのコロイド粒子の周りには電気二重層と呼ばれる低分子イオンの雲が形成される。特に, イオン交換樹脂などでコロイド分散液を十分に脱塩すると, 電気二重層は最大 $1 \mu\text{m}$ にも広がる。電気二重層の厚みの評価は特に, 脱塩系では難しいが, 半定量的にはデバイ長, $D_1 (= 1/\kappa, \kappa$: Debye パラメータ) で近似できる。粒子は常に電気二重層に囲まれ, 粒子が熱運動しても常にまとわりついて一緒に動く。したがって, 粒径, d の粒子があたかも粒径, $d_{\text{eff}} (= d + 2 \times D_1)$ の粒子に大きくなったかのように振る舞う。

コロイド粒子が気体状, 液体状, 結晶状に分布する様子が図-2 に示されている。A のように粒子間距離 (D) が電気二重層を含めた粒子の有効径, d_{eff} よりも大きい場合には, 粒子は自由に動けるので気体状になる。また B のように, D が d_{eff} に近い若干長い場合, 粒子は互いにぶつかり合うが, 動くことは出来るので液体状になる。そして, C のように, $D \leq d_{\text{eff}}$ の時, 粒子は平衡位置で振動運動するだけになり, 結晶状になる。このように, コロイド結晶は粒子が広い電気二重層にとり囲まれながらブラウン運動するために発現する。そして, 結晶構造は死んだ空間 (dead space) をできるだけ減らそうとする極めてシンプルな原理で発現している! 電気二重層を含めた有効径の粒子が互いに整列してできるだけ密に分布しようとする訳である。

電気二重層の厚さ, D_1 は (2) で与えられる。

$$D_1 = (4 \pi e^2 n / \epsilon k_B T)^{-1/2} \quad (2)$$

ここで, e は素電荷, ϵ は溶媒の誘電率, k_B はボルツマン定数, そして, n は自由に拡散する対イオンの濃度 (n_e), 添加塩濃度 (n_s) および水の解離にもとづく H^+ 濃度と OH^- 濃度の和 (n_0) の総和, $n = n_e + n_s + n_0$ である。(2) 式で明らかなように, D_1 はイオン濃度 (n) の平方根の逆数に比例するので, イオン濃度の減

Fig. 2 Schematic representation of gas-like (A), liquid-like (B) and crystal-like (C) structures in terms of interparticle distance (D), real diameter (d), effective diameter (d_{eff}) and Debye-screening length (D_1) (Reprinted with permission from ref. 4. Copyright 1993 Pergamon Press Ltd)

少とともに増加する。しかし、水中での n 値の最小値は $n_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ であり、 D_1 の最大値は $1.2 \mu\text{m}$ となる。 $1.2 \mu\text{m}$ はコロイド粒子の粒径を 100 nm とすると 12 倍も大きく、 d_{eff} 値は $0.1 + 2 \times 1.2 = 2.5 \mu\text{m}$ にもなる。つまり、 100 nm の粒径のコロイド粒子は電気二重層に囲まれて最大 25 倍も大きくなったように振る舞う訳である。

ここで注目すべき点として、コロイド粒子の表面における電荷の分布は必ずしも均一ではないが、電気二重層は粒子の表面に均一に形成されることである。電気二重層は液中で自由に動きまわる低分子イオンで形成されるものだからである。コロイド結晶の発現を電気二重層の厚みで説明するいわゆる「有効剛体球理論」はシンプルでありながら、その本質をついたものである。この考え方は古くからあるが、蓮精筑波大名誉教授によりその正しさが証明され、現在世界でもっとも一般的に認められている。コロイド結晶の発現はより正確にはコロイド粒子間の静電的斥力相互作用を湯川ポテンシャルなどで表

記して実験と比べることもなされている。両者は良く一致し、かつコロイド分散液の安定性を説明する有名な DLVO 理論とも矛盾しない。一部の研究者は粒子間には斥力ではなく、逆に引力が働いていると主張しているが、実験的にも証明されていない誤った主張である。一度誤った主張がなされるとその誤りを証明することは容易でなく、学問の進歩にとってはなほだ迷惑である。しかし、楽観的に考えれば、誤った理論は時間と共に消滅するとも考えられる。

コロイド粒子の周りに電気二重層が形成されることは、例えば、おわん状粒子の内部に内容積よりもはるかに小さい球粒子が包接されることでも理解できる^{9), 10)}。お碗状粒子に球粒子が包接されるのは電気二重層の厚みが増加して球の有効径と有効内洞の両者が一致したからである。コロイド粒子の有効径がイオン濃度によって自在に変化するのに興味深い。また、お碗状粒子のみの分散液の顕微鏡観察をすると、カバーガラス上にお碗が伏せた状態になったり、花卉状に配列するが、粒子同士が接触しない。Dead space を出来るだけ減らそうとして配列するのは明らかである。

4. コロイド結晶の構造

球状粒子が発現するコロイド結晶の格子構造は主には 2 つしかない。面心立方格子 (fcc または最密充填構造) と体心立方格子 (bcc) である。dead space が最も少ない fcc 構造が最も安定である。粒子濃度が下がったり、塩を添加したり、粒子の電荷密度が高すぎたり、液温が上昇したりして dead space が増加する条件になると、粒子がより動きやすくなって、より疎な bcc 構造に転移する。更に、これらの条件が強くなって臨界を越えれば液体構造になる。大きさが異なる 2 種類の球状粒子を混合した系では、条件が整えば合金構造を発現する。そして、合金構造の型は粒径ではなく電気二重層を含めた有効系の比によって、dead space 最小の原理により決定される。図-3 は主に蓮らにより初めて明らかにされたコロイド合金構造の発現例を示している。一般的には大小 2 種粒子の電気二重層を含めた有効径比の違いによって合金構造の種類が決まる訳である。

大小 2 粒子混合系でも 2 種粒子の大きさの違いが小さければ互いに区別しない置換型固溶体 (SSS-type) の状態で fcc または bcc 格子が発現する。SSS 結晶を含む系の相図の一例を図-4 に示す¹¹⁾。この図は粒径が $109 \pm 3 \text{ nm}$ ($D1 \text{ B76}$) と $85 \pm 6 \text{ nm}$ ($D1 \text{ C25}$) の混合系

Fig. 3 Schematic representation of alloy structures which appeared in deionized and binary colloidal spheres. (a) bcc lattice, (b) fcc lattice, (c) BaZn_{13} -type super lattice, (d) MgCu_2 -type super lattice, (e) MgCu_2 -type super lattice. Large spheres from the diamond lattice. Small spheres are not shown. (f) CaCu_5 -type super lattice. (Reprinted with permission from T. Okubo, "Alloy Structures in Binary Mixtures of Highly Deionized Colloids at Sedimentation Equilibrium", *J. Chem. Phys.*, **93**, 8276 (1990). Copyright 1990 American Institute of Physics)

である。粒子が大きい方向に液体構造の舌が伸びている。つまり、大きい粒子はより強く結晶構造を破壊することが理解される。この図の右上の領域は無定形固体構造であり結晶構造ではない。濃厚な分散液では電気二重層が薄く、したがって、粒径の違いの効果がより顕著になるためにもはや結晶構造は形成されない。

コロイド結晶の結晶構造は光散乱法によっても詳細に調査された^{12), 13)}。図-5は粒径が $103 \pm 13.2 \text{ nm}$ のコロイダルシリカ粒子分散液の静的および動的散乱測定の結果の一例を示す。コロイド結晶の光散乱強度 (I) の散乱ベクトル (q) 依存性の図を見ると極めて鋭いピークが出現した。ピークに対応する散乱ベクトル値や数個

Fig. 4 Phase diagram of D1B76 + D1C25 mixtures at 23°C . Open, solid and dotted circles show the "crystal", "liquid" and "amorphous solid" phases, respectively. (Reprinted with permission from ref.11. Copyright 1996 Steinkopff Verlag)

Fig. 5 Scattering intensity and diffusion coefficient as a function of scattering vector at 24°C . $\phi = 0.0049$, $\circ$: with resins for 7 days, $\times$: without resins. (Reprinted with permission from ref. 12. Copyright 1996 Steinkopff Verlag)

のピーク位置の比などから結晶構造が帰属できる。図-5の上図ではfcc構造の(111)面とbccの(110)面がきわめて接近して出現した。fcc構造の単結晶とbcc構造の単結晶とが測定体積内に共存していることを示している。図-5上図の点線は極めてブロードな曲線でバックグラウンドも高い。これは明らかに液体構造である。同じ試料濃度でもイオン交換樹脂を共存させて高度に脱塩しないと液体構造となり結晶構造を発現しない。図-5の下図の○印と×印はそれぞれ、結晶構造、液体構造の動的光散乱測定からキュムラント法で解析した拡散定数値を示している。コロイド結晶のゆらぎに対応する拡散定数値は興味深い。図-5で興味深いことは散乱強度が高いほど、それに対応する拡散定数値が小さく得られることである。

5. 巨大コロイド単結晶の発現

0.1mm程度の大きさのコロイド単結晶はこれまでしばしば見いだされていた。しかし、筆者は最大8mmにも及ぶ巨大なコロイド単結晶が内径11mm試験管内で発現することを世界で初めて見いだした¹⁴⁾。図-6はシリカ粒子分散液が発現した巨大コロイド単結晶の近接写真の一例である。本来はカラー写真であり、赤や緑、黄、紫、青などに輝き、まことに美しい。巨大な単結晶は粒子濃度を臨界融解濃度近くまで下げないと出来ない。核の数を出来るだけ少なくするためである。コロイド単結晶には液の内部に出来た均一核から成長したブロック状のものと、ガラス壁面での不均一核生成から結晶成長した柱状の単結晶2種類が共存する。

ここで注目すべき点として、コロイド結晶は分散液の中では粒界に囲まれつつもびっしりと密につまった状態であることである。これは他の結晶と同じ状態である。コロイド結晶相はすべて結晶相だけから成り、液体相や気体相と共存しているのでは決していない。一部の研究者はコロイド結晶にはボイドと称する気体相が共存していると主張しているが、これもまた、根拠がなく誤っている。無論、液相から結晶相が生成する結晶成長過程の分散液では液相と結晶相とが共存する。しかし、その場合でも結晶相が気体相と共存することはない。

巨大コロイド単結晶の核生成や結晶成長過程の研究は特に興味深い。均一核の会合数は実験的には未だ明らかではない。球状の核から結晶成長し、成長初期には、単結晶は球形でプリッキング(明滅)しているが、やがて液中に固定され、成長とともにいびつな形になる。均

Fig. 6 A close-up photograph of colloidal single crystals of silica spheres (CS-81, 103nm in diameter) in a plane cell. $\phi = 0.000952v/v$ in water. Conditions : ion-exchange resins, 7 days after suspension preparation, 40 min after inverted mixing.

一、不均一核生成より成長した単結晶は最終的には互いに接触し合う。したがって、ブロック状の単結晶自体もぶつかり方の影響を大きくうけていると考えられる。また、反射スペクトル測定により結晶成長過程がより定量的に解析できる。

現時点でベストと思われる筆者の考えた結晶成長機構を提案してみたい。模式図を図-7にあたえた。(a)は過冷却液体または単に液体構造である。(b)は均一および不均一核生成過程を、そして(c)は結晶成長し終わった平衡状態を示している。小さい白丸や黒丸はコロイド粒子を大きい丸は電気二重層を示している。粒子自体の濃度は極めて希薄であるが、電気二重層を含めた実効粒子の濃度は非常に濃厚で最密充填(体積分率0.74)に近いと考えられる。(a)は液体構造であって、各粒子は互いにぶつかりあいながらもかなり自由に動ける状態である。(b)は核生成の状態を示している。壁面から離れた領域での均一核と壁面からの不均一核の生成

Fig. 7 Schematic representation of distribution of colloidal spheres in (a) a supercooling liquid, (b) the completed nucleation, (c) completed crystallization. (Reprinted with permission from T. Okubo, Colloids & Surfaces, A109, 77 (1996) Copyright 1995 Elsevier Science B. V.)

を示している。ただ、核の会合数はまだ不明である。そして、核を中心にして広がって行き結晶成長が終了した状況が(c)である。3個の均一核から成長した単結晶面の方向は互いに独立でランダムである様子を示したつもりである。(c)では、電気二重層を含めた粒子の実効濃度は0.74にほぼ等しいと考えられる。(b)で理解されるように、結晶成長のためには各粒子が dead space を出来るだけ減らすように、しかも協同的に僅かだけ移動をするだけですむのである。コロイド系の結晶化には粒子が長い距離を移動する(拡散する)が必要がないので、粒子間引力は全く必要ないのである。

最近、我々はコロイド結晶核の形成過程とそれに続く結晶成長過程を反射スペクトル法や動的光散乱法により詳細に解析することに成功した¹⁵⁾。これによると、過冷却液体および結晶中のコロイド粒子の拡散定数はそれぞれ、 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ および $5 \sim 10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であって、

互いに相互作用のない気体状の構成粒子の拡散定数値 $4.36 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ に比較してそれぞれ、前者は小さく、後者は大きい。特に、粒子濃度の低い場合には、結晶成長が始まる前に核の生成時間いわゆる誘導期間が1分から21分の間で観察された。つまり、この誘導期間の後で結晶成長が始まった。核の生成速度は粒子濃度に大きく依存するが、粒子濃度が0.0006から0.001(体積分率)の範囲で増加すると、核生成速度は $3.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ から $8.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ へと急激に増加した。また、結晶成長過程は古典的拡散理論で良く説明できた。ただし、粒子の平均拡散距離は溶融金属のように平均粒子間距離ほど大きい必要はなく、コロイド結晶の場合には真の粒径に対応した。さらに、結晶成長速度は $2.9 \mu\text{m/s}$ から $20.7 \mu\text{m/s}$ の範囲で粒子濃度の増加とともに急激に増加した。核生成過程、結晶成長過程ともに電気二重層が重要な役割を果たしていることが解った。

6. コロイド結晶内粒子のゆらぎ

コロイド結晶内の粒子はそれぞれ平衡位置の周りで振動運動している。粒径が300nmより大きいコロイド粒子であれば、粒子が実際に振動運動している粒子の様子を光学顕微鏡で観察できる。後にも述べるが、コロイド結晶の弾性率から評価されるコロイド粒子の振動運動の振幅を粒子間距離で割った値、 g 値は0.01~0.2程度である。多くの金属の g 値は0.05前後であるので、コロイド結晶は金属と同程度のゆらぎを示すことが理解される。また、コロイド結晶の構造緩和時間(τ)はゆらぎの程度を示す重要なパラメーターである。例えば、粒子の並進拡散定数や粘度、弾性率などと密接な関係がある。筆者らは種々のコロイド結晶の τ 値を求め、動的弾性率などを評価した。

最近、筆者らはコロイド結晶の動的光散乱測定を行い、コロイド結晶内の粒子間には強い静電的斥力が働いており、動的光散乱法では粒径が決定出来ないこと、ならびに3種類のゆらぎが共存していることを見いだした(図-8参照)。このゆらぎは速い方から、(1)粒子をとり囲む電気二重層のゆらぎ、(2)粒子のシンクロナスなゆらぎ、そして、(3)結晶格子の歪みの波動的なゆらぎに対応していると考えられる。

7. コロイド結晶の弾性と粘性

コロイド結晶の静的な結晶弾性率(G)は、結晶が重力場、電場、遠心力場などに置かれた時の歪みの程度か

Fig. 8 Diffusion coefficient as a function of sphere concentration at 24°C. Suspension was set without resins. d_0 and ϕ_c indicate the diameter and the critical concentration of melting, respectively. $\circ$: Cumulant analysis, $\times$: Marquadt analysis. $\theta = 90^\circ$. (Reprinted with permission from ref. 12. Copyright 1996 Steinkopff Verlag)

ら求められる。一般的には前者の方が後者よりも10倍程度大きい。これまで、筆者らを中心にして多くのコロイド結晶のG値が測定された。そして、脱塩を完全にするとG値が10から100倍も大きくなるのが解ってきた。G値は主に粒子の数密度(N)の値で決定される。コロイド結晶のN値は $10^{12} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲なので、G値は $10^{-2} \sim 10^3 \text{ Pa}$ の範囲にある。他方、金属ではN値が例えば 10^{22} cm^{-3} と大きいために、G値が 10^{12} Pa と大きい。しかし、 $\log G$ 対 $\log N$ プロットで考えると金属とコロイド結晶は同一の直線上に並ぶ！コロイド結晶は金属結晶を数千倍スケールアップしただけで、結晶としての本性には互いに何の差異もないことが理解できよう。図-9は各種のコロイド結晶の結晶弾性率(G)を粒子の数密度(N)の関数として示したものである。

コロイド結晶分散液の粘度特性は次のように整理できよう。(1) 脱塩した気体、液体状コロイド分散液の還元粘度は真の粒径からEinsteinの式を用いて予測される値よりも10倍以上も大きい。(2) 気体または液体状

Fig. 9 Plots $\log G$ against $\log N$. $\circ$: static G, sedimentation equilibrium for CS-91 (110nm in diameter), $\triangle$: static G, centrifugal equilibrium for D1 B76 (109nm), $\square$: static G, d. c. electric field for D1 C27 (91nm), $\times$: static G, reflection spectra in sedimentation equilibrium for D1 B76, ∇ : static G, Crandall & Williams, $\bullet$: dynamic G, rotatory method for D1 B76, $\bullet$: dynamic G, rotatory method for D1 C27, $\blacktriangle$: dynamic G, Lindsay & Chaikin, — : $g = 1$, ---- : $g = 0.1$, : $g = 0.01$.

コロイド分散液の還元粘度は粒子濃度の増加とともに減少する。粒子濃度の増加により電気二重層が薄くなることで良く理解できる。(3) コロイド結晶の還元粘度の濃度依存性を見ると、臨界融解濃度の所で極大ピークが出現する。これは相転移に対応している。図-10はその1例を示している。(4) 粘度の対数値を速度勾配の対数値に対してプロットすると、結晶構造では勾配が1の直線になる。液体状では粘度が速度勾配の高いところで一定になる。また、気体構造では速度勾配に依存せず一定である。(5) 大小2種粒子混合液の粘度は合金構造

Fig. 10 Plots of η_{sp}/c against c for polystyrene spheres at 25°C. $\circ$: $[\text{NaCl}] = 0 \text{ mol/L}$, $\times$: 6.67×10^{-6} , $\triangle$: 2×10^{-5} , $\square$: 6.67×10^{-5} , $\bullet$: 2×10^{-4} . (Reprinted with permission from ref. 4. Copyright 1993 Pergamon Press Ltd)

が発現する混合比の所で極大ピークが出現する。

8. コロイド結晶の外場応答性とフォトニクス素子への応用

コロイド結晶の結晶弾性率は 10^{-2} から 10^3 Pa と、金属に比較して格段に小さい。しかも粒子は負に帯電している。したがって、コロイド結晶は電場をはじめ多くの外場に応答する。例えば、比重が 1.05 で粒径が 100nm ポリスチレン球が比重が 1.00 の水中で作るコロイド結晶は重力場により容易に圧縮変形される¹⁶⁾。また、円盤状のセルにコロイド結晶を入れて回転すると、結晶は遠心力により圧縮され、やがてリング状に虹色に輝くパターンが出現する¹⁷⁾。直流や交流電場下でのコロイド結晶の可逆的な色調変化はカラーディスプレイにも関連して興味深い。最近筆者らはコロイド結晶の電場光散乱測定を初めて試み、コロイド結晶が正弦波の印加により協奏的に振動共鳴すること、および電場を切っても共鳴振動が持続することを見いだした。図-11 はその結果の 1

Fig. 11 Variations of scattered light intensity (ΔI , arbitrary units) upon application of ac electric pulses of constant parameters ($f = 5.5 \text{ Hz}$, $U = 40 \text{ V}$) observed at different points of the sample pointed out in the cell figure. $\phi = 0.007$

例を示している。コロイド結晶を用いたフォトニクス素子の開発と応用は時間的问题になっている。

9. おわりに

コロイド結晶は本当に美しく魅力的である。そして、コロイド結晶はシンプルな原理で発現している。コロイド粒子と電気二重層との関係は筆者には原子と電子、さらには恒星と惑星の関係に似ていると思うことがある。コロイド結晶は正に美しいミクロの宇宙といえるのではないだろうか。コロイド結晶にはまだ解らないことが多い。結晶成長機構の解明や光学特性などは基礎的で重要な今後の解明すべき課題である。応用研究も注目されよう。

参 考 文 献

- 1) P. Pieranski, *Contemp. Phys.*, **24**, 25 (1983).
- 2) T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 281 (1988).
- 3) R. H. Ottewill, *Langmuir*, **5**, 4 (1989).
- 4) T. Okubo, *Prog. Polymer Sci.*, **18**, 481 (1993).
- 5) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi and S. Hachisu, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 330 (1973).
- 6) T. Okubo and S. Aotani, *Colloid Polymer Sci.*, **266**, 1049 (1988).
- 7) T. Okubo, *Naturwissenschaften*, **79**, 317 (1992).
- 8) 大久保恒夫, 吉見英樹, 清水哲男, R. H. Ottewill, 第46回高分子年次大会, 東京 (1997).
- 9) T. Okubo and S. Aotani, *Naturwissenschaften*, **75**, 145 (1988).
- 10) T. Okubo and S. Aotani, *Colloid Polymer Sci.*, **266**, 1049 (1988).
- 11) T. Okubo and H. Fujita, *Colloid Polymer Sci.*, **274**, 368 (1996).
- 12) T. Okubo, K. Kiriyaama, N. Nemoto and H. Hashimoto, *Colloid Polymer Sci.*, **274**, 93 (1996).
- 13) T. Okubo and K. Kiriyaama, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **10**, 849 (1996).
- 14) T. Okubo, *Langmuir*, **10**, 1695 (1994).
- 15) T. Okubo, S. Okada and A. Tsuchida, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
- 16) T. Okubo, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2394 (1987).
- 17) T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5420 (1990).