

2010/12/22

論文紹介 B4 ? ? ? ?

# Proliferation of anomalous symmetries in colloidal monolayers subjected to quasiperiodic light fields

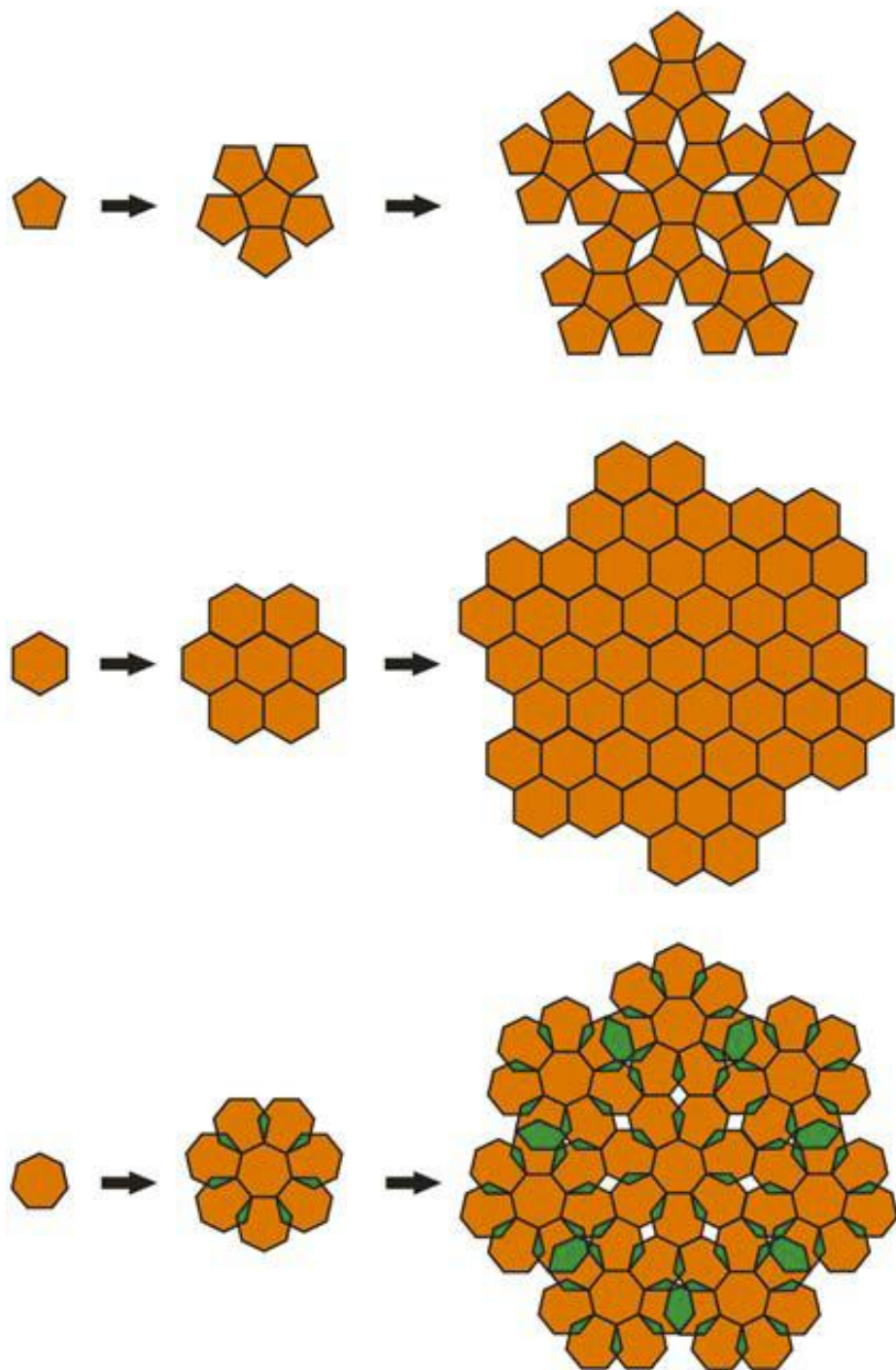
Jules Mikhaela<sup>a</sup>, Michael Schmiedeberg<sup>b</sup>, Sebastian Rausch<sup>a</sup>, Johannes Roth<sup>c</sup>, Holger Stark<sup>a</sup>, and Clemens Bechinger<sup>a,e,1</sup> <sup>1</sup>Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart, Germany; <sup>a</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Pennsylvania, 209 South 33rd Street, Philadelphia, PA 19104; <sup>b</sup>Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart, Germany; <sup>c</sup>Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 36, 10623 Berlin, Germany; and <sup>d</sup>Max-Planck-Institut für Metallforschung, Heisenbergstrasse 3, 70569 Stuttgart, Germany Edited by Tom C. Lubensky, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, and approved February 25, 2010 (received for review November 12, 2009)

Quasicrystals provide a fascinating class of materials with intriguing properties. Despite a strong potential for numerous technical applications, the conditions under which quasicrystals form are still poorly understood. Currently, it is not clear why most quasicrystals hold 5- or 10-fold symmetry but no single example with 7- or 9-fold symmetry has ever been observed. Here we report on geometrical constraints which impede the formation of quasicrystals with certain symmetries in a colloidal model system. Experimentally, colloidal quasicrystals are created by subjecting micron-sized particles to two-dimensional quasiperiodic potential landscapes created by  $n \geq 5$  or seven laser beams. Our results clearly demonstrate that quasicrystalline order is much easier established for  $n \geq 5$  compared to  $n \geq 7$ . With increasing laser intensity we observe that the colloids first adopt quasiperiodic order at local areas which then laterally grow until an extended quasicrystalline layer forms. As nucleation sites where quasiperiodicity originates, we identify highly symmetric motifs in the laser pattern. We find that their density strongly varies with  $n$  and surprisingly is smallest exactly for those quasicrystalline symmetries which have never been observed in atomic systems. Since such high-symmetry motifs also exist in atomic quasicrystals where they act as preferential adsorption sites, this suggests that it is indeed the deficiency of such motifs which accounts for the absence of materials with e.g., 7-fold symmetry.

## Introduction

1980年代初めまで配列されたものは結晶だけであるということに疑いを持つ者はいなかった。それゆえ実空間の中の回転対称性は  $N=2,3,4,6$  に制限されていると思われていた。しかしながら、ある種の合金、ポリマー、ミセル、最近ではコロイド状のナノ非球形上の微粒子までもが結晶学上のルールを無視しいわゆる準周期を形成した。準周期は結晶あるいはアモルファスとは異なる長距離の位置の秩序は明示するが周期的ではない独特の配置を形成する。そして準結晶は結晶の特性と比較して全く異なる多くの興味深い特性を示す。それゆえ準結晶は高いポテンシャルをもつ物質として、表面コーティング、保温用バリア、触媒、光学物質に応用できるのではないかと考えられている。準結晶の特性は原子構造に強く関係しているので、成長のメカニズムを解明することは大切である。今まで  $5,8,10,12$  回回転対称性をもつ準結晶は観察されている。しかし  $7,9,11,13$  回回転対称性をもつ準結晶は観察されていない。ここで  $d$  次元構造の逆格子ベクトルを決めるのに必要な基本逆格子ベクトルの数を  $\text{rank}D$  と定義する。 $d > D$  の時の構造は準結晶となり、 $d = D$  の時の構造は結晶になる。実験的に観察された (2次元) 準結晶の回折図形は  $D = 4$  を満たす ( $z$  軸方向は含めず)。対称的に  $D = 6$  以上の構造は実験的に観測されていない。我々の研究の目的はなぜ  $D = 6$  以上の個体の形式が隠されていて、 $D = 4$  と比較されることを自然界は人間にさせてくれないのかを理解することにある。

D=6の準結晶の特性は最近幾何学的議論により説明された。

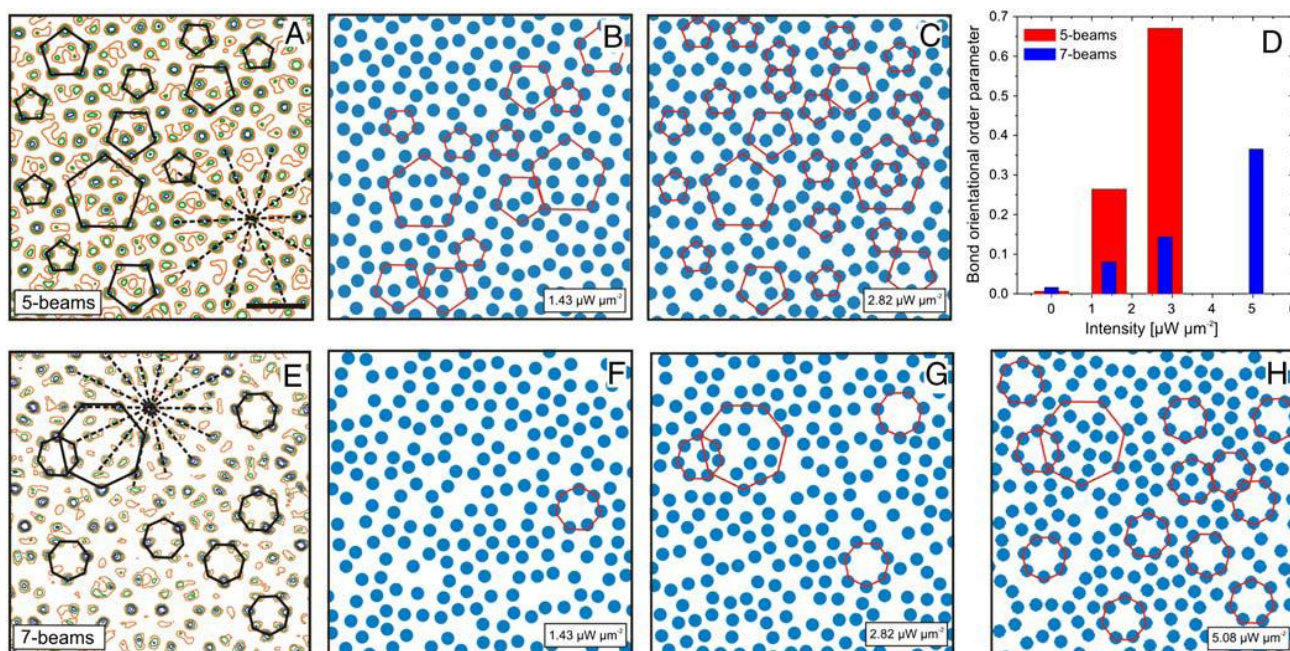


作図はそれぞれ正5角形、正6角形、正7角形の各辺に同じ多角形をつないでいったものである。白い部分は空白で、緑の部分は重なった部分を表す。これを見ると正5角形のタイリングは空白を含み正7角形のタイリングは空白と重なりをもつことがわかる。重なりがあるということは実際の原子がやコロイドといったものが頂点にコンボリューションされると立体障害が生じる。ゆえに正7角形相は不安定だと言える1つの理由になる。しかし同様の不均一性の重なりは8回回転対称をもつ構造でも起こるので7回回転対称をもつ準結晶が不安定であるという追加的理由が存在しなければならない。

## Experimental Procedures

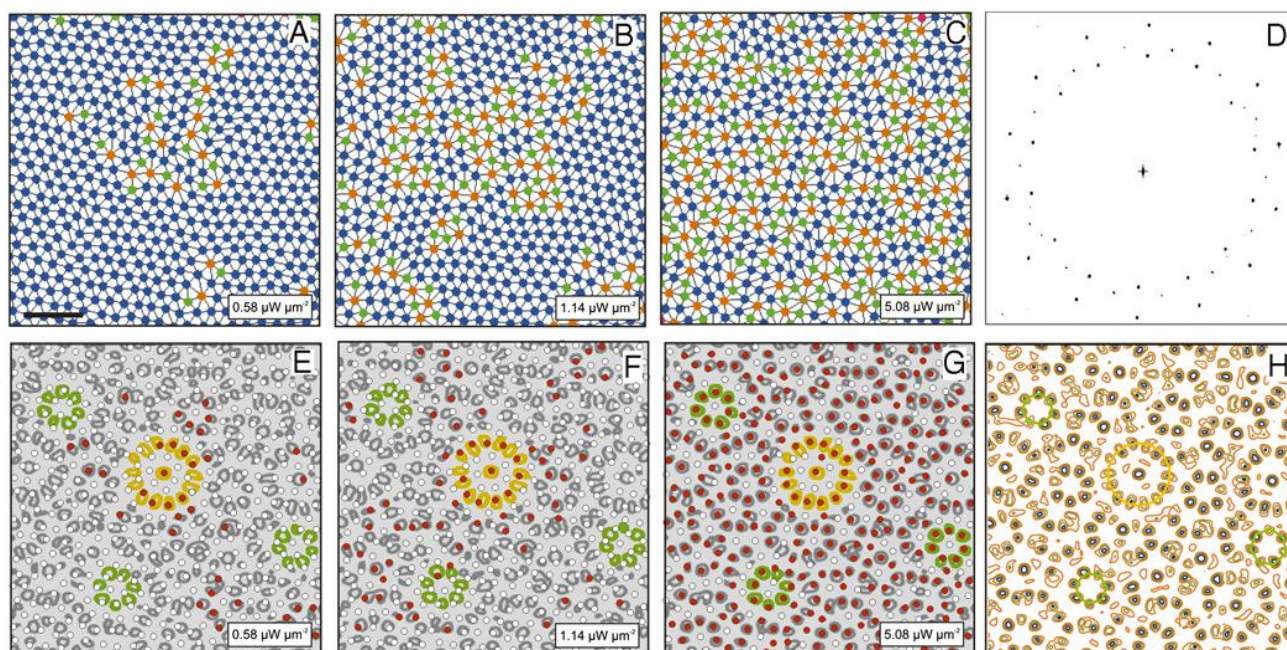
我々の目標は2次元の中で、ある対称性をもつ形式を阻害するものを探すことである。様々な対称性の準周期秩序を引き出すために（自然界に存在しなくとも） $\mu\text{m}$ サイズのコロイド粒子を外部の準周期ポテンシャル場に置く。そして準周期ポテンシャルの強度を増加させたときに、コロイドはどのように準周期の配列になっていくかを研究する。コロイドは原子システムと多くの共通点を示すので、メゾスコピックモデル（ $\mu\text{m}$ と $\text{nm}$ の間の大きさのモデル）とみなすことができ、この長さスケールによりコロイドは実際の空間、時間の中でこの過程を調査する独特な機会を与えてくれる。実験的に我々は $n=5$ ,  $n=7$ のレーザービームにより $D=4$ ,  $D=6$ の準周期ポテンシャル場をつくった。その結果強度分布はそれぞれ10回、14回の回転対称性を持った。この実験の利点は原子の場合と比べ、レーザービームの強度 $I$ を変えることでポテンシャル場を連続的に変えられる点である。我々の研究では、半径 $R=1.45\mu\text{m}$ の負に帯電したポリスチレンを水の中に分散させ、コロイドの懸濁液はコロイドが2次元で形成するように平らなシリコンキュベットの中に収納されている。コロイドの位置と準周期パターンは反対向きに設置された顕微鏡と $150\text{nm}$ の空間分解能をもち準周期ポテンシャル場と比較した粒子の位置を得ることのできる2つのCCDカメラで同時にモニターした。（補足プリント参照）

## Results and Discussion

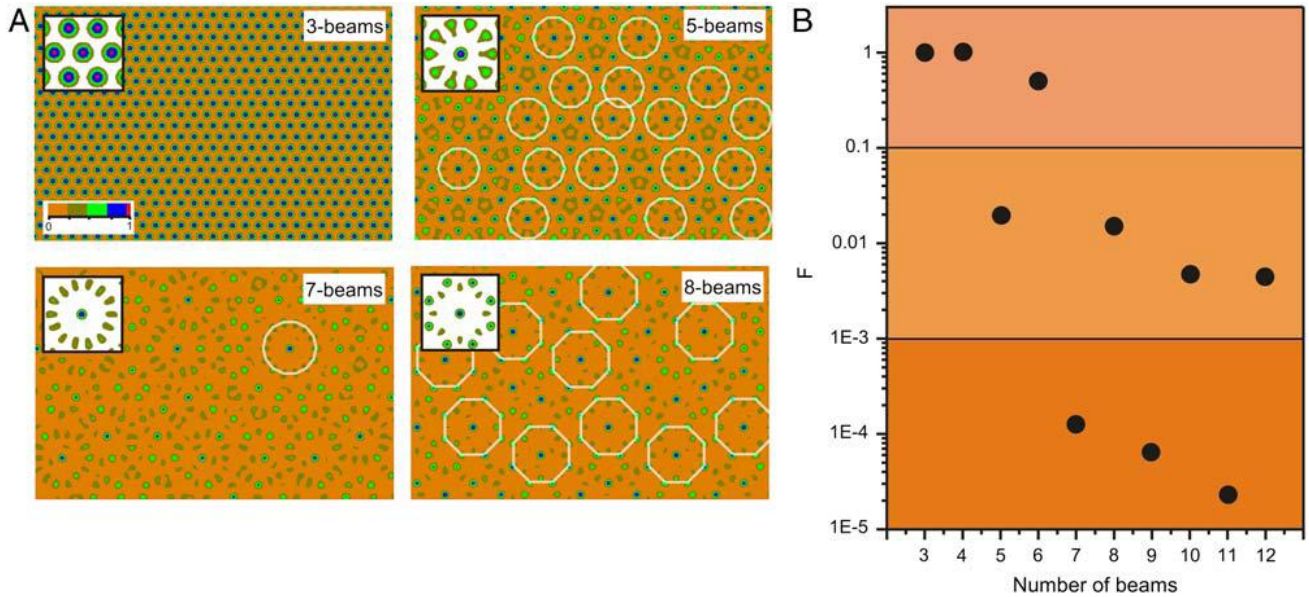


図の A,E はそれぞれ  $n=5$ ,  $n=7$  のレーザービームからつくられた準周期強度分布を示す。図の B,C,F,G,H でレーザービームの強度  $I$  の変化でコロイドの配置がどのように変化するかを比較している。 $n=5$  の場合では、局所五角形の構成によってみられるようにレーザービームの強度が小さい場合でもコロイドはポテンシャル場に従っている。レーザービームが  $I = 2.82\mu\text{W}\mu\text{m}^{-2}$  の強度を持つ場合では、ほぼ完全にポテンシャル場に従う。反対に  $n=7$  の場合コロイドは  $n=5$  の場合と比べてめったに7角形を形成していない。 $I = 5.08\mu\text{W}\mu\text{m}^{-2}$  のときでさえ図 C の五角形の数よりも少ない。この観察を定量化するため図 D で bond orientational order parameter を導入した（補足プリント参照）。

$I = 2.82 \mu\text{W}\mu\text{m}^{-2}$  では  $n=5$  の干渉パターンは飽和値の 70% に達しているが、 $n=7$  では実験的に最大の強度の  $I = 5.08 \mu\text{W}\mu\text{m}^{-2}$  ときでさえたったの 40% しか達していない。以上の結果により  $n=7$  の準周期は  $n=5$  の準周期と比べて非常に高いポテンシャルを必要とすることがわかる。この顕微鏡のスケールでコロイド粒子が小さなレーザービームの強度で  $n=7$  の準周期パターンになることを妨げる要因を理解するために、強度を与えていないときの 2 次元平面内に六角形ドメインを形成するコロイド粒子が占める割合や、その電氣的相互作用を増加させた。(初めの状態がわかるので強度を増加させていったときに) どのように準周期ポテンシャルに馴染んでいくかの分析ができる。



六角形秩序が準周期ポテンシャル場との相互作用により破壊される場所に焦点をあてるためにドロシー三角網を導入し異なる色で最も近くに隣接するコロイドの数を符号化した。緑は5個、青は6個、赤は7個を表している。これを見ると先ほどと同じようにレーザーの強度が増加するにつれ準周期ポテンシャルに近づいているのがわかる。図Hはコロイドを置いていないときの準周期ポテンシャル場を表し、図Dはその構造因子を表している。図E,H,Gは各々のレーザービームの強度での準周期ポテンシャル場とコロイド位置を重ねて表示させたものである。灰色は準周期ポテンシャル場を表し、赤色はそのまわりで六角形を崩し最もよく準周期ポテンシャルに順応したコロイドを指す。黄色、緑色はそれぞれ14回、7回の回転対称性を見やすくするための目印である。準周期ポテンシャル場の中で高い対称性をもつ場所(黄色、緑色に囲まれた中心)のポテンシャルの井戸はかなり深いので、そこではコロイドは準周期の配置になりやすいと判断できる。さらに準周期ポテンシャルを増加させていくにつれコロイド粒子は六角形構造を崩し最終的に図Hのポテンシャル場にほぼ完全に従うようになる。このことから準周期ポテンシャル場の高い対称性をもつ場所は優先吸着の場としてふるまうことがわかる。実験結果をよく見ると高い対称性(黄色と緑色で囲まれたところ)の中でも特に黄色で囲まれたところが初めに準周期ポテンシャル場に順応している。これはそのポテンシャル井戸がより深いことを指している。おそらく対称性が高い分それを安定させるなかで追加的な中心ポテンシャル井戸が生じているのかもしれない。高い対称性をもつ場所は  $n=7$  以外のレーザービームでつくられる干渉ポテンシャル場でも見受けられる。



図Aは $n=3,5,7,8$ のレーザービームの干渉ポテンシャル場が高い対称性をもつ場所を持つことを示す。 $n$ が偶数の場合 $n$ 回回転対称、 $n$ が奇数の場合は $2n$ 回回転対称の場所を持っている。図のBは $n=3\sim 12$ のレーザービームでつくられた干渉ポテンシャル場の中の高い対称性をもつところの数密度 $F$ を示している。これを見ると3つの領域にわかれる。一番上の領域に入る $n$ は3,4,6、真ん中の領域の $n$ は5,8,10,12、一番下の領域にある $n$ は7,9,11。それぞれ結晶、現在見つかっている準結晶、まだ見つかっていない準結晶と一致している。

## Conclusion

準周期ポテンシャル場の上のコロイド粒子は $D=6$ よりも $D=4$ の対称性を好むということがわかった。また初めに準周期に順応する場所は最も対称性が高いところであるということと、その数密度の大きさがその物質の存在確率に影響を与えるということを示した。我々は現在、光学あるいは光学装置としてのポテンシャルアプリケーションの目的で独立した準周期コロイド構造をつくる可能性をさがしている。