固体表面の濡れ, 粒子間毛管力, Pickering エマルション の流体シミュレーション

Computational Fluid Dynamics Study of Wetting, Capillary Forces, and Pickering Emulsions

新戸 浩幸

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

〒615-8510

京都市西京区京都大学桂

Hiroyuki SHINTO

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

Katsura Campus, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

論文要旨: 本稿では, フェイズフィールドモデルに基づく数値流体力学法を概説し, 固体状物体が含まれた二相流体で頻繁に見られる現象への適用例(ここでは, 固体表面上の濡れ, 粒子間毛管力, Pickering エマルション)を紹介する。数種類の粒子間毛管力とその重要性についても, 概説する。

Abstract: The present review gives a brief introduction to computational fluid dynamics (CFD) with a phase-field model for the simulation of wetting and capillary forces as well as the Pickering emulsions, which usually appear in a two-phase fluid system including solid bodies. Several types of capillary forces and their importance over other forces such as van der Waals force and electrostatic force are also explained.

Key words: computational fluid dynamics, phase-field model, wettability, capillary-bridge force, lateral capillary force, pickering emulsion

1 はじめに

砂城をつくろうとすると, 砂を水で適度に湿らすのが良いことは, 砂場や砂浜での遊びを通して, 誰しもが体験しているであろう。また, 川面に浮かぶ泡やごみ, ラーメン汁の表面に浮かぶ胡麻などを注意深く観察すると, これらは自然に集まることに気付くであろう。結論から先に言えば, 前者では毛管架橋力 (capillary-bridge force) が, 後者では横毛管力 (lateral capillary force) が, 自己集合の駆動力となっている。この二種類の毛管力 (capillary force) は, 自然界やわれわれの身の周りばかりでなく, 種々の産業プロセスでも, 頻繁に現れる力である。最近では, 材料プロセスにおける粒子集積化技術の一手段として, 毛管力が注目され積極的に利用されて

いる¹⁾。

本稿では, 固体表面の濡れとその結果として二表面間に発生する毛管力に焦点を絞る。毛管架橋力 (第2節) と横毛管力 (第3節) について概説した後, フェイズフィールドモデルに基づく流体シミュレーション法 (第4節) と著者らによるその適用例 (第5節) を紹介する。

2 毛管架橋力

2・1 物体間の隙隙での毛管相分離は引力をもたらす²⁻⁴⁾

粉体の付着は, 大気中の湿度に非常に敏感である。これは, 大気中の水分子が粒子間の接触部または隙隙に液体として毛管凝縮し, その結果生じる液架橋力が粒子どうしを強く引きつけるからである (Fig. 1, Table 1 の系1)。毛管凝縮は「気相から液相へ」の相転移であるが, Table 1 に示すように, その反対の「液相から気相へ」の相転移 (系2), 二成分液体における「液相から液相へ」

連絡者: 新戸 浩幸
E-mail: shinto@cheme.kyoto-u.ac.jp

Fig. 1 二つの固体表面 S に挟まれたバルク相 A と誘起された相 B: (a) 毛管相分離前, (b) 毛管相分離後¹⁰⁾。

の相分離 (系 3.4) も起こりうる。さらに, Table 1 の系 5~7 のように, より複雑な分子からなる溶液も, 相分離しうることが報告されている。このような固体表面間の間隙において起こる相分離は, 一般的に毛管相分離 (capillary phase separation) と呼ばれる。その結果として生じる毛管架橋力は, 常に引力である。

Table 1 を注意深くみると, 固体表面 S, バルク相 A, 誘起される相 B の組み合わせに, どの系にも同様な傾向があることに気付くであろう。毛管相分離が生じる系では, 固体表面 S は, バルク相 A とは低い親和性しか示さないが, 誘起される相 B とは高い親和性を示すのである。当然のことながら, 系 1 において, 固体表面を親水性から疎水性に変化させると, 毛管凝縮は起こらない。

2・2 毛管架橋力の表現式²⁻⁴⁾

二球間 (半径 R_1, R_2 ; 表面間距離 D) に働く毛管架橋力 $F(D)$ の表現式は, 二球間隙に毛管架橋した相 B のメニスカス形状を考慮し, 界面張力と毛管圧力からの寄与の和として力を書き下せば, 次式のように得られる。

$$F(D) = -4\pi\gamma_{AB}\cos\theta \cdot \frac{R_1R_2}{R_1+R_2} \left(1 - \frac{D}{D_{\text{cap}}}\right) \quad (1)$$

for $0 \leq D < D_{\text{cap}}$

ここで, γ_{AB} は異相 A/B 間の界面エネルギーを, θ は A 相中の固体表面 S に対して B 相が示す接触角を, D_{cap}

は毛管相分離が生じるときの表面間距離を, それぞれ表す。B 相が固体表面 S を濡らす状況を考えているので, $0 \leq \theta < 90^\circ$ である。

2・3 液架橋力は他の力と比較して強い

気相中・液相中を問わず, 通常, 粒子間には毛管架橋力の他に数種類の力が同時に働く。ここでは, 接触した二粒子間 ($D=0$) に働く力として液架橋力 F_{cap} , ファンデルワールス力 (van der Waals force) F_{vdW} , 静電気力 F_{el} を, 単一粒子に働く力として重力 F_g を取り上げ, これら力の大きさを比較してみる。Eq. (1) および文献 4) によれば, これらの力は次式のように与えられる。

$$F_{\text{cap}} = -4\pi\gamma_{AB}\cos\theta \cdot \frac{R_1R_2}{R_1+R_2} \quad (2)$$

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H}{6D_0^2} \frac{R_1R_2}{R_1+R_2} \quad (3)$$

$$F_{\text{el}} = \frac{4\pi\sigma_1\sigma_2}{\epsilon_0} \left(\frac{R_1R_2}{R_1+R_2}\right)^2 \quad (4)$$

$$F_g = \frac{4\pi}{3} R_i^3 \rho_i g \quad (5)$$

ここで, A_H はハマカー定数 (Hamaker constant) で物質に固有な値であり, D_0 は接触時の粒子表面間距離 (0.4 nm とされる場合が多い), σ_i は粒子 i ($=1, 2$) の表面電荷密度, ρ_i は粒子 i の質量密度をそれぞれ表す。 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), g は重力加速度 (9.8 m s^{-2}) を表す。

Eqs. (2)–(5) を用いると, 粒子に働く重力と粒子間付着力 (液架橋力, ファンデルワールス力, 静電気力) に与える粒子半径の影響が, Fig. 2 のように求められる¹⁰⁾。液架橋力 F_{cap} とファンデルワールス力 F_{vdW} は, 粒子半径 R に比例して増大する ($F_{\text{cap}}, F_{\text{vdW}} \propto R$)。一方, 静電気力 F_{el} は, 表面電荷密度 σ ($=26.5 \mu\text{C m}^{-2}$ は気中での限界値⁴⁾) が同じであれば, 粒子半径の二乗に比例し ($F_{\text{el}} \propto R^2$), 重力 F_g は粒子半径の三乗に比例する ($F_g \propto R^3$)。Fig. 2 からわかるように, 粒径が 1 mm を越えな

Table 1 毛管相分離と毛管架橋力を生じる系 (Fig. 1 を参照)¹⁰⁾。

系	S 固体表面※	A バルク相※	B 誘起される相※	バルク相 A と 誘起相 B の差異	備考
1	親水性	水蒸気 (湿り空気)	水	密度	毛管凝縮, 液架橋力
2	疎水性	水	水蒸気 (空気)	密度	毛管蒸発, 疎水性相互作用力
3	親水性	微量の水分を含んだ疎水性溶媒	水	微量成分の濃度	非水分散系
4	疎水性	微量の疎水性溶質を含んだ水	疎水性溶媒	微量成分の濃度	
5	マイカ	スポンジ相	ラメラ相	高次構造	water-AOT-NaNO ₃ 混合系 ^{5,6)}
6	マイカ	高分子 α と β の混合水溶液	高分子 β の水溶液	高分子 β の濃度	water-dextran-PEO 混合系 ⁷⁾
7	垂直, 水平配向性	サーモトロピック液晶の等方相	ネマチック相	分子配向	8CB 液晶 ^{8,9)}

※ Fig. 1 中の S, A, B と対応している。

Fig. 2 粒子に働く重力と粒子間付着力（液架橋力、ファンデルワールス力、静電気力）に与える粒子半径の影響¹⁰⁾。

ければ、液架橋力は他の力と比較べて非常に強く、その強さの比は粒子が小さくなるほど顕著になる。

3 横毛管力

3・1 粒子による液表面の変形は表面張力由来の横毛管力をもたらす

Fig. 3 (a) に示すように、水に浮かぶ粒子を考えよう。粒子は、その表面の物理化学的性質によって、大きく分けて親水性と疎水性の場合がある。この濡れ性 (wettability) のため、粒子の周りの水の表面は平坦ではなく、盛り上がりたり窪んだりした曲面である。この曲面はメニスカスと呼ばれる。水表面のこのような変形は、常に自由エネルギー的に不利である。

いま、水表面に二つの粒子があるとしよう。この水表面の変形の度合いは、二粒子間の相対距離によってずいぶん変わる。この二つの粒子は、互いに近づくか、遠ざ

Fig. 3 (a) 液表面に浮いている二粒子, (b) 基板上に乗り液膜中に浸っている二粒子¹⁰⁾。

かるように動くであろう。これは、水の表面変形を小さくしてエネルギー的に不利な状態を避けようとした結果である。このように、粒子が中途半端に水に浸っていると水面を変形させ、その変形が表面張力を通して粒子間に働く力となる。この力が、横毛管力である。

3・2 横毛管力の表現式¹¹⁻¹⁵⁾

重力下において、高密度な液体 A (質量密度 ρ_A) と低密度な流体 B (質量密度 ρ_B) の二相界面 (界面張力 γ_{AB}) に、粒子 i ($i=1, 2$; 質量密度 ρ_i , 半径 R_i) が付着した場合を考える。粒子中心間の水平距離を L とすると、二粒子間の毛管相互作用エネルギー ΔW と横毛管力 F は、次のように与えられる。

$$\Delta W = -2\pi\gamma_{AB}Q_1Q_2K_0(qL) \text{ for } r_i \ll L \quad (6)$$

$$F = -\frac{d\Delta W}{dL} = -2\pi\gamma_{AB}Q_1Q_2qK_1(qL) \text{ for } r_i \ll L \quad (7)$$

ここで、 $K_0(x)$ と $K_1(x)$ はそれぞれ一次、二次の第一種変形ベッセル関数を表す。濡れ接触部位の半径 r_i , 毛管電荷 (capillary charge) Q_i , 毛管長 (capillary length) の逆数 q は、次式のように与えられる。

$$r_i = R_i \sin(\psi_i + \theta_i) \quad (8)$$

$$Q_i = r_i \sin \psi_i \quad (9)$$

$$q = \sqrt{\frac{(\rho_A - \rho_B)g}{\gamma_{AB}}} \quad (10)$$

ここで、 ψ_i は粒子 i の表面におけるメニスカスの傾き、 θ_i は高密度液体 A に対する粒子 i の接触角をそれぞれ表す。毛管電荷 Q_i は、濡れの幾何学的性質 (r_i, ψ_i) を表し、クーロン相互作用における電荷と同じように、正と負の符号をとれる。Eq. (9) から、毛管電荷 Q_i の符号は、メニスカスの傾き ψ_i の符号と一致する。Eq. (7) からわかるように、横毛管力は、毛管電荷 Q_1 と Q_2 が同符号であれば引力となり、異符号であれば斥力となる。

3・3 二種類の横毛管力：浮体力と液浸力¹¹⁻¹⁵⁾

横毛管力の大きさは、粒子が液表面に浮いている場合 (Fig. 3 (a)) と粒子が基板上に乗り液膜中に浸っている場合 (Fig. 3 (b)) とでは、著しく異なる。前者は浮体力 (capillary flotation force), 後者は液浸力 (capillary immersion force) と呼ばれ、明確に区別されている。

浮体力と液浸力の粒子半径依存性について調べてみよう。ここでは問題を単純化するため、二粒子が同じ種類の場合 ($R_1 = R_2 = R$, $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, $\rho_1 = \rho_2 = \rho_S$, $r_1 = r_2 = r$, $\psi_1 = \psi_2 = \psi$, $Q_1 = Q_2 = Q$, $h_1 = h_2 = h$) を考える。 $L = 2R$ (二粒子は接触), $\theta = 30^\circ$, $\rho_A = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_B = 0$, $\gamma_{AB} = 0.072 \text{ N m}^{-1}$, $\rho_S = 2.0 \text{ g cm}^{-3}$ (浮体力の場合), $h_0 = R$ (液浸力

Fig. 4 浮体力と液浸力のポテンシャルエネルギーに与える粒子半径の影響¹⁰⁾。

の場合)を入力値として、二種類の横毛管力のポテンシャルエネルギー ΔW を粒子半径 R の関数として算出した¹⁰⁾。その結果を Fig. 4 に示す。ここでは、温度 $T=25^\circ\text{C}$ における粒子の熱エネルギー kT (ブラウン運動の大きさに相当)によって、 ΔW は規格化されている。

粒子半径 R の減少とともに、浮体力は液浸力よりも急激に小さくなっている。浮体力は $R < 10 \mu\text{m}$ では無視小であるが、液浸力は $R = 10 \text{ nm}$ においてもかなり大きい。この劇的な違いは、液表面の変形の違いに起因する。浮いている小さな粒子は液表面を十分に変形させるには軽すぎるため、生じる浮体力は無視小である。一方、液浸力の場合、粒子は固体基板によって垂直方向の位置を制限されている。そのため、粒子が小さくなくても、液表面の変形度はあまり変化せず、その結果、十分に強い引力が粒子間に働く。

4 流体シミュレーションの方法

数値流体力学 (computational fluid dynamics, CFD) とは、流体の運動に関する Navier-Stokes 方程式またはその派生式をコンピュータで解くことにより、流体の圧力、流速、密度などを観察しようとする手法である。CFD では、空間を離散的に扱うため、物体形状および周りの空間を離散化する必要があり、一般的には格子で表現する。以下では、二相系と固体表面のモデル化について述べる¹⁶⁾。CFD の基礎については、文献¹⁷⁻²⁰⁾を参照されたい。

4・1 二相系のフェイズフィールドモデル^{19, 20)}

Fig. 5 に示すように、相 A および相 B の二相 (気液または液液) が共存する系を考える。フェイズフィールド

Fig. 5 (a) 二相系の概念図, (b) 秩序変数分布の断面図¹⁶⁾。

ドモデル (phase-field model) では、 ϕ という秩序変数 (order parameter) の値によって各相を識別する。相 A および相 B を、それぞれ $\phi = \phi_A$ または $\phi = \phi_B$ (ただし、 $\phi_A < \phi_B$) となる領域と定義し、その中間の値 $\phi_A < \phi < \phi_B$ を示す領域を界面と見なす。ここで、一成分気液共存系では秩序変数は流体の密度に、二成分液液共存系では秩序変数は流体の組成分率に、それぞれ相当すると考えてよい。

界面以外のバルク相の自由エネルギー密度 $f_0(\phi)$ は

$$f_0(\phi) = -\frac{A}{2}\phi^2 + \frac{B}{4}\phi^4 \quad (11)$$

で与えられる。ただし、 A と B は正の定数である。この $f_0(\phi)$ は、 $\phi = \phi_A$, ϕ_B において極小値をもつため

$$f'(\phi) = -A\phi + B\phi^3 = B\phi(\phi - \phi_A)(\phi - \phi_B) \quad (12)$$

$$\phi_A = -\sqrt{\frac{A}{B}}, \quad \phi_B = \sqrt{\frac{A}{B}} \quad (13)$$

から、 $f_0(\phi)$ の概形は Fig. 6 のようになる。バルク相の自由エネルギー密度に界面エネルギー密度を加えて体積要素 dV ($=d^3\mathbf{x} = dx dy dz$) について積分すれば、系全体の自由エネルギー F が得られる。

$$F[\phi(\mathbf{x}, t)] = \frac{1}{\beta} \int dV \left[f_0(\phi) + \frac{K}{2} |\nabla \phi|^2 \right] = \frac{1}{\beta} \int f dV \quad (14)$$

ここで、 K は界面張力を決める定数 (>0)、 $\beta = 1/kT$ である。

4・2 濡れ性をもつ固体表面のモデル化

濡れ性のある固体表面のモデルとして最も一般的なものは、Cahn 理論²¹⁾に基づく濡れポテンシャルを Eq. (14)

Fig. 6 バルク相の自由エネルギー密度と秩序変数の関係¹⁶⁾。

に付加し、これを系の自由エネルギーとして用いることである。一方、筆者らの方法は、付加的なポテンシャルを用いず、二相流体の構成要素である相 A または相 B によって、固体表面を構成しようとするものである²²⁾。固体表面における秩序変数 $\phi(\mathbf{x}_s, t)$ を $[\phi_A, \phi_B]$ の範囲内のある一定値に固定しておけば、固体表面近傍の二相流体は、Eq. (14) で与えられる系全体の自由エネルギーを最小にするように、自律的に時間発展する。 $\phi(\mathbf{x}_s, t) \equiv \phi_A$ の固体表面には相 A が、 $\phi(\mathbf{x}_s, t) \equiv \phi_B$ の固体表面には相 B が、それぞれ自律的に集まる。 $\phi(\mathbf{x}_s, t) \equiv \phi_0$ (ただし、 $\phi_0 = (\phi_A + \phi_B)/2$) の固体壁は、相 A および相 B に対して同じ親和性をもつため、液滴に対して接触角 90° を与える。 $\phi(\mathbf{x}_s, t) \equiv \phi_0$ の固体粒子は、二相の界面に強く吸着して界面活性を示す。

以上のように、 $\phi(\mathbf{x}_s, t)$ を $[\phi_A, \phi_B]$ の範囲内のある一定値に固定するだけで、固体表面の濡れ性を自由に設定することが可能となる。さらに、固体表面における秩

序変数として二個以上の異なる値を規則的またはランダムに与えたりすることにより、化学的に均質な表面ばかりでなく、化学的に不均質な表面も表現することができる。

5 流体シミュレーションの適用例

5・1 固体壁面上の液滴²²⁾

Fig. 7 に示すように、無重力下において、円形の水滴を三種類の親水性固体壁面上に静置した状態からシミュレーションを行った。Fig. 7 (A) の固体表面は化学的に均質であるが、一方、Fig. 7 (B) と Fig. 7 (C) の固体表面は化学的に不均質であり、その不均質性は後者の方が強い。これらの固体表面は、平均的に等しい親水度をもつが、異なる化学的不均質性を示す。

Fig. 7 から、初期において円形であった水滴は、固体表面上を濡らすように変形しながら広がってゆき、その展開はあるところで止まってしまうことがわかる。このとき、水滴は、気液、気固、および固液の界面張力がちょうど釣りあった力学的平衡状態にある。この状態にある水滴の前進接触角 (advancing contact angle, θ_A) は、Fig. 7 (A)–(C) の場合、それぞれ $\theta_A = 68.4^\circ$, 68.4° , 80.4° である。この θ_A の違いは、気液固の三相が接する接触点 (三次元の場合は接触線) が、固体表面上に存在する化学的に不均質なサイトによって、動けないようにピン止め (pinning) されたために生じる。このピン止め効果は化学的不均質性が強い固体表面ほど強くなるため、たとえ平均的な親水度が同じ固体表面であっても、不均質性の強い固体表面は、均質表面に比べて大きい前進接触角を与える。

逆に、液滴が後退する方向に動いた後、力学的平衡状態に達する場合も考えられる。このときの接触角は、後

Fig. 7 化学的不均質性の異なる親水性固体壁面上における液滴の挙動：(A) 均質な表面，(B) 不均質性の小さい表面，(C) 不均質性の大きい表面²²⁾。

退接触角 (receding contact angle, θ_R) と呼ばれる。この θ_R は、固体表面の化学的不均質性が強くなるほど、小さくなる。すなわち、化学的に不均質な固体表面では、 $\theta_A > \theta_R$ となるためヒステリシスを生じ、不均質が強くなるほど接触角の差 $\theta_A - \theta_R (> 0)$ は大きくなる。完全に均質な固体表面では、 $\theta_A = \theta_R$ となる。

化学的不均質の他に、物理的不均質性である凹凸の影響もシミュレーションによって調べることは可能である。

5・2 毛管架橋力²³⁾

厚さ $5\Delta x$ の液膜で覆われた二個の円柱状粒子 (表面は親水性, 半径 $R = 64.0\Delta x$) が、平行に配置されている場合を考える。ここで、 Δx は CFD シミュレーションの格子幅を表わし、重力の影響は無視されている。

粒子間に働く単位長さ当たりの相互作用力 F を、Fig. 8 に示す。ここで、 γ_{LV} は気液の界面張力を表す。表面間距離 $D \geq 15\Delta x$ のとき、粒子どうしに働く力はほぼゼロである。それらが互いに近づくと、相互作用力は $D = 14\Delta x$ において突然引力的になる。Fig. 8 の挿入図により、引力が発生する以前は、粒子表面に吸着した液膜は互いに独立に存在しているが、引力の発生と同時に、それらが合一して粒子どうしを架橋している様子が見られる。すなわち、粒子間の隙間に形成された液架橋が、粒子間に引力 (毛管架橋力) を発生させるのである。

5・3 横毛管力^{23, 24)}

重力下において、水面上に二個の円柱状粒子 (半径 $R = 7.9\Delta x$) が水平に固定された場合を考える。Fig. 9 (A) – (C) に示すように、粒子近傍の水面は、粒子表面の濡れ性に応じて、変形していることがわかる。すなわち、親水性表面の粒子は水面を引き上げ、一方、疎水性表面の粒子は水面を押し下げている。

Fig. 8 蒸気中で液体薄膜に覆われた二つの円柱の間に働く相互作用力 (挿入図は $D = 14\Delta x$, $15\Delta x$ でのスナップショット)²³⁾。

Fig. 9 気液界面に置かれた二つの円柱。 $D = 32.2\Delta x$ でのスナップショット: (A) 二つの親水性円柱, (B) 二つの疎水性円柱, (C) 親水性円柱と疎水性円柱。 (D) 相互作用力²³⁾。

粒子どうしに働く単位長さ当たりの相互作用力 F を、Fig. 9 (D) に示す。二個の粒子の表面がいずれも親水性 (Fig. 9 (A)) かいずれも疎水性 (Fig. 9 (B)) の場合、引力が働く。一方、親水性粒子と疎水性粒子 (Fig. 9 (C)) の間には斥力が働く。この横毛管力は、いずれの粒子ペアについても、表面間距離が小さくなるほど強くなっている。この毛管架橋力の距離依存性について、CFD シミュレーションの結果は理論的予測とよく一致している。

5・4 Pickering エマルション²⁵⁾

Fig. 10 のように、単一の円形油滴とその表面に 20 個の界面活性粒子をそれぞれ静置し、その周囲を水相で満たした系を考える。上下には一定速度で互いに反対方向へ移動する壁面を設定し、水平方向には周期境界条件を課した。この Pickering エマルションの変形度は、時間とともに大きくなっている。

Fig. 11 のように、二個の円形油滴とその表面に 6 個の界面活性粒子をそれぞれ静置し、その周囲を水相で満たした系を考える。相手側の油滴に最接近している界面活性粒子がその油滴表面に接触することにより、油滴ど

Fig. 10 界面活性粒子が付着した油滴のせん断流による変形²⁵⁾。

Fig. 11 界面活性粒子が付着した油滴どうしの合一²⁵⁾。

うしの合一が始まり、最終的にはほぼ円形の一つの油滴になる。

6 おわりに

本稿では、固体表面上の濡れ、二相流体中や二相界面における粒子間力、粒子集団の挙動や流れ場の影響について、流体シミュレーションによる著者らの解析結果の一部を紹介した。今後、本手法を含めた計算機シミュレ

ションが、「二相流体と固体壁面・粒子とが共存する系」に対して、ますます広く適用されてゆくと考えられる。このような「界面」と「流動場」が重要となる系の「非平衡現象」の理解が進めば、複合材料、複合粒子、化粧品、食品、医薬品などの製造プロセスを高精度化・高効率化するために、重要な指針を与えるであろう。

謝 辞

本研究の一部は、ホソカワ粉体工学振興財団、文部科学省 科学研究費補助金、JSPS-CTC (No.18004)「先進微粒子ハンドリング科学」の支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- 1) 物質・材料研究機構 粒子アセンブル研究会 編, 粒子集積化技術の世界, 工業調査会 (2001).
- 2) D. F. Evans & H. Wennerström, *The Colloidal Domain* 2nd ed., pp.264-9, Wiley-VCH (1999).
- 3) J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* 2nd ed., pp.330-4, Academic Press (1991); 日本語訳, 分子間力と表面力 第二版, pp.318-22, 朝倉書店 (1996).
- 4) 奥山喜久夫, 増田弘昭, 諸岡成治, 微粒子工学, pp.32-41, オーム社 (1992).
- 5) P. Petrov, S. Miklavic, U. Olsson *et al.*, *Langmuir*, **11**, 3928-36 (1995).
- 6) D. A. Antelmi, P. Kélicheff, & P. Richetti, *Langmuir*, **15**, 7774-88 (1999).
- 7) H. Wennerström, K. Thuresson, P. Linse *et al.*, *Langmuir*, **14**, 5664-6 (1998).
- 8) K. Kočevar, A. Borštnik, I. Mušević *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5914-7 (2001).
- 9) H. Shinto, K. Kobayashi, T. Hyodo *et al.*, *Chem. Lett.*, **34**, 1318-9 (2005).
- 10) 新戸浩幸, インクジェット技術における微小液滴の吐出・衝突・乾燥 (技術情報協会 編), pp.85-102 (2009).
- 11) 永山國昭, 自己集積の自然と科学, pp.45-68, 丸善 (1997).
- 12) P. A. Kralchevsky & K. Nagayama, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **85**, 145-92 (2000).
- 13) P. A. Kralchevsky & N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 383-401 (2001).
- 14) P. A. Kralchevsky & K. Nagayama, *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*, pp.287-395, pp.503-16, Elsevier (2001).
- 15) P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, & N. D. Denkov, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry* 3rd ed., (K. S. Birdi ed.), pp.197-377, CRC Press (2008).
- 16) 新戸浩幸, 粉体工学会誌, **46**, 25-34 (2009).
- 17) 梶島岳夫, 乱流の数値シミュレーション, 養賢堂 (1999).
- 18) 平野博之, 流れの数値計算と可視化 第二版, 丸善 (2004).
- 19) A. Prosperetti & G. Tryggvason ed., *Computational Methods for Multiphase Flow*, Cambridge University Press (2007).

- 20) 稲室隆二, 物性研究, **77**, 197-232 (2001).
- 21) J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3667-72 (1977).
- 22) D. Iwahara, H. Shinto, M. Miyahara *et al.*, *Langmuir*, **19**, 9086-93 (2003).
- 23) H. Shinto, D. Komiyama & K. Higashitani, *Adv. Powder Technol.*, **18**, 643-62 (2007).
- 24) H. Shinto, D. Komiyama & K. Higashitani, *Langmuir*, **22**, 2058-64 (2006).
- 25) 新戸浩幸, 小宮山大介, 寺本直史ら, 粉体工学会 2007 年度春期研究発表会, 東京, 講演論文集, pp.67-8 (2007).