吸着場・液膜場でのコロイド粒子の 秩序構造形成・自己組織化

宮 原 稔*, 渡 邊 哲*

*京都大学 大学院工学研究科(〒 615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)

Self-Organized Structure Evolution by Colloidal Particles on Adsorptive Substrates or within Wetting Films

Minoru MIYAHARA* and Satoshi WATANABE*

*Faculty of Engineering, Kyoto University (Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8510)

Keywords : Ordered Array, Colloidal Crystal, DLVO Theory, Brownian Dynamics, Alder Transition

1. はじめに

基板上に粒子が規則的に配列した単層膜は、粒子膜自体の構造の規則性に由来する構造色を利用した色材としての応用¹⁾にとどまらず、粒子膜を鋳型として利用するいわゆるコロイドリソグラフィ^{2),3)}によって、ナノサイズの柱状⁴⁾やピラミッド型⁵⁾、リング状⁶⁾などさまざまな形状をユニットとしたナノ周期構造を作り出すことで、表面増強ラマン散乱基板や反射防止膜などへの応用も期待されている。これまで、鋳型となる単層粒子配列膜を形成する手法として、レーザーリソグラフィやマニピュレーションなど^{7),8)}のトップダウンの手法が用いられることが多かったが、コストや処理量の面で課題が多い。したがって、それらの欠点を解消するボトムアップ的あるいは自己組織化的な手法を利用することが重要となろう。これまでに、液滴乾燥法⁹⁾、移流集積法^{10),11)}、Langmuir-Blodgett法¹²⁾、スピンコーティング法¹³⁾、静電吸着法^{14),15)}などがボトムアップ手法として報告されており、それぞれの手法で一長一短はあるものの、適切な条件を設定することにより、単層の粒子配列膜を得ることができる。しかし、形成手法は種々に提案されているのに対し、その粒子膜の形成メカニズムの理解や定量的モデル化は、非常に心許ないのが現状である。

同じことは、液中で形成される荷電コロイド粒子の三次元規則配列、いわゆるソフトなコロイド結晶¹⁶⁾についても当てはまる。コロイド結晶の形成法は、古くから知られている脱塩法を始めとして、これまでにさまざまな形成手法が提案されてきている^{17)~20)}。しかし、秩序-未秩序相境界については、実験による検討は数多いものの^{21)~23)}、理論的な定式化はほとんどなされていない。Russelらは、1個の粒子が周囲の粒子から受ける平均ポテンシャルエネルギーが $1 k_B T$ (k_B はボルツマン定数、 T は温度)を越えたとき結晶化が生じると考えて、相境界の体積分率を予測した²⁴⁾。しかし、ポテンシャルエネルギーの閾値の根拠が不明確であるという問

題があり、やはり三次元系においても、秩序構造化を記述するモデルの確立が強く望まれる現状にある。

そこで我々は、ブラウン動力学法を基礎に、粒子間および粒子-基板間の相互作用力を組み込んだシミュレーションモデルを開発し、秩序構造の形成過程や形成条件について微視的かつ詳細に検討を行うことで、粒子集団の秩序化を決定づける因子を特定し、秩序構造形成メカニズムを解明しようと試みた。二次元粒子膜形成過程の検討では静電吸着法、すなわち静電反発力により安定化されたコロイド粒子分散系に粒子と反対電荷を有する基板を浸漬させる系を対象とした(図1)。三次元系では、分散媒の蒸発によりサスペンションの粒子濃度を増加させコロイド結晶を形成する蒸発法について検討を行った。

その結果、二次元的規則配列と三次元結晶化のいずれにおいても、電気二重層を含む粒子の「有効半径」の概念を導入した上で剛体球系を参照することで、秩序化原理を、対象系の次元を越えて統一的に解釈することが可能であること、および、この原理に基づけば、粒子間のフォースカーブ(粒子間力と粒子表面間距離の関係)さえあれば、任意の塩濃度・温度・粒径に対する秩序化境界条件を、シミュレーションな

図1 (a) 静電吸着プロセスの模式図
(b) 粒子は基板からの静電引力により吸着する
(c) 粒子間に働く静電斥力が多層形成を防ぐ

して先見的に予測できることを見出している。以下では、まず2章で二次元系のシミュレーションモデルについて説明したのち、3.1、3.2節でシミュレーション結果の解析から得た秩序化原理とその Universality (普遍性) を述べる。さらに、二次元での秩序構造形成原理の三次元系への拡張について3.3節で解説する。

2. シミュレーション手法

2.1 ブラウン動力学法

ブラウン動力学法は、溶媒分子を連続体と見なして陰に扱い、ブラウン運動を引き起こす揺動力を確率的に取り扱うことによって、コロイド粒子の運動のみに着目するため、溶媒分子をあらわに取り扱う分子動力学法に比べれば計算時間ははるかに短く、メゾスケール粒子のコロイド分散系のシミュレーションに適している。

粒子 i の運動は次のランジュバン方程式で表される。

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i^P - \xi \mathbf{v}_i + \mathbf{F}_i^B \dots\dots\dots (1)$$

m_i , $\mathbf{v}_i$ は粒子 i の質量、速度ベクトルであり、左辺の慣性項が、粒子 i に作用する外力 $\mathbf{F}_i^P$ (粒子間および粒子-基板間相互作用力の和)、摩擦係数 ξ で粒子速度に比例する粘性抵抗 (ストークスの抵抗法則より $\xi = 6\pi\eta a$)、およびブラウン運動を引き起こすランダム力 $\mathbf{F}_i^B$ (Gauss 分布をなす) の和として与えられる。なお、本研究で対象とする粒子半径 a は 50 nm であって溶媒分子に比べて非常に大きいので、時間刻みを適切に設定することで慣性項は無視小となり、(1) 式は「力の釣り合いで速度が決まる」という原理となるため単純な差分法が可能である。

本手法を用いたこれまでの検討および工学的な応用例としては、実験により得られた粒子-基板間相互作用ポテンシャルの検証²⁵⁾、静電吸着系における粒子被覆率の予測²⁶⁾、ポリマーに被覆されたナノ粒子の拡散挙動²⁷⁾、高分子電解質の吸着²⁸⁾ などが、今後も幅広い分野での応用が期待される。また、本手法についての解説は文献²⁹⁾ が詳しい。

2.2 DLVO ポテンシャル

Derjaguin-Landau および Verwey-Overbeek が独立に提出したいわゆる DLVO 理論は、電解質溶液中での帯電表面間の相互作用力に関する確立された理論と位置づけられる。本研究でも、粒子間および粒子-基板間相互作用は本理論に基づいて、Yukawa 型の静電相互作用と van der Waals 相互作用の和によって与えた^{30),31)}。静電相互作用の定式化は一般に、電解質濃度や粒子表面電位に関する近似ゆえに適用範囲が限られるものが多いが、ここで採用した式は、Poisson-Boltzmann 方程式を $r > \kappa^{-1}$ (κ^{-1} は Debye 長さ) の領域に対して漸近的に解いて得られた静電ポテンシャル関数をもとに、線型重畳近似³²⁾ によって相互作用を定式化したもので、任意の電解質濃度および 200 mV 程度という極めて高い表面電位に対しても適用可能である。粒子としてポリスチレンラテックスを、基板としてマイカを、溶媒として水を想定して各種の物性値を設定した。粒子は基板と反対電荷を有するものとし、粒子の表面電荷密度は 27.4 mC/m²、マイカの表面電位は -100 mV である³⁰⁾。この設定条件下では、静電相互作用

が支配的で、粒子間には斥力、粒子-基板間には引力が働く。

2.3 シミュレーションセル^{33),34)}

一般に、基板への吸着シミュレーションを行おうとする場合、基板と対向する面の扱いが問題となる。すなわち、吸着基板を設定することによりシミュレーションセルの等方性が崩れ、たとえば xy 平面に吸着基板を設定したとすると、セルは xy 方向には等方的であるが z 方向に対しては非等方的である。この問題を解決すべく、ここでは図2に示すようなシミュレーションセルを構築した。

シミュレーションセルはメインセルと仮想バルクセルの2つの部分から成る。粒子は静電引力によってメインセル下面の基板に吸着する一方、吸着した分だけメインセル上部の補給領域に粒子を補給することで、バルク粒子濃度を一定に保っている。メインセルの側面4方向には周期境界条件を設定し、上面では粒子は鏡面反射するものとした。また、仮想バルクセルとは、全方向に周期境界条件を課した独自のバルク領域であり、その役割はメインセル内粒子の上部への偏在を防ぐことにある。仮想セル内の粒子はメインセル内の粒子に力を作用するのみで、反作用は受けないという、いわば「一方通行」の関係を設定することにより、メインセル上部の境界付近においても粒子の一樣分布を保てる。以上の工夫により、吸着基板を有した分散系のシミュレーションを任意のバルク粒子濃度条件下で行うことが可能となった。なお、ここでは基板-粒子間の摩擦力は考慮していないが、摩擦力の秩序化への影響については文献³⁵⁾ を参照されたい。

Debye 長さ κ^{-1} と粒子半径 a との比である κa とバルク中の粒子体積濃度 ϕ を主な操作パラメータとして種々に設定し、シミュレーションを行った。基板上吸着粒子の二次元配列構造の解析には、二体相関関数およびその Fourier 変換である静的構造因子を判断基準^{36),37)} として秩序/未秩序を決定し、操作条件の影響を詳細に検討した。

3. 結果および考察

3.1 二次元規則配列構造の秩序化決定因子

図3に $\kappa a = 5$ における種々のバルク粒子濃度 ϕ に対する表面被覆率 θ の経時変化を示す。なお、設定条件下では、粒子-壁面間引力が強く、一度吸着した粒子は実質的に脱離することはない。被覆率は時間とともに増加した後、ある一定値に留まるが、この最終被覆率は、バルク粒子濃度の増加

図2 シミュレーションセルの概略図

に対して増加している。それぞれの最終安定構造について、秩序化の有無を検討したところ $\phi=0.06$ と $\phi=0.08$ の間で無秩序／秩序化の差が生じた。 $\phi=0.06$ と $\phi=0.08$ の間で異なるのは表面被覆率であり、これは吸着粒子数がある値を超えると、秩序構造を形成して吸着層を安定化せざるを得なくなるためと考えられる。

一方、図4に示すとおり、 κa が大きくなる、すなわち電気二重層が薄くなるに従い、生成する秩序構造の密度は高まっている。これは、電解質濃度による被覆率制御が可能であることを示しており興味深いが、 κa にともなって秩序化境界値 θ^c は変化し、一定の境界値を持たないことも明らかである。

ここで我々が見出そうとするのは、「任意の κa に共通した秩序境界値を持つ何らかの因子」である。なぜなら、その因子を特定することで秩序－未秩序構造転移のモデル化が可能と考えるためである。秩序化決定因子の候補として、まず Russel²⁴⁾ の言う「吸着粒子間の平均ポテンシャル」を検討したが、その境界値は κa に対して異なり、秩序化決定因子となり得ないことがわかった。「相」転移という考え方をもとに、系の二次元圧力についても検討を行ったが、またも共通の秩序化境界値は見出せなかった。最終的に我々は、吸着粒子が周囲の粒子から受ける「力」に着目し、次式で表されるような、

図3 $\kappa a=5$ における被覆率の経時変化

図4 四種の異なる κa における二次元秩序配列構造

吸着粒子が一方に受ける力の平均値 F_{av} について検討した。

$$F_{av} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{|F_{x+}^i| + |F_{x-}^i| + |F_{y+}^i| + |F_{y-}^i|}{4} \right) \right\} \quad \dots\dots (2)$$

ここで $|F_{x+}^i|$ は粒子 i が x 軸の正の方向に存在する粒子から受ける力の和の絶対値を表し、 $|F_{x-}^i|$, $|F_{y+}^i|$, $|F_{y-}^i|$ についても同様にそれぞれ x 軸の負方向、 y 軸の正方向、負方向に存在する粒子から受ける力の和の絶対値で、 N は吸着粒子数である。

五種類の κa について、この平均力 F_{av} を吸着表面の粒子被覆率に対して図5に示した。秩序構造化したものは黒いプロットで示している。すなわち、平均力が、どの κa についても共通の秩序化境界値 F^c を越えたとき初めて秩序構造が発現しており、これこそが秩序化の支配因子であることが明らかとなった。この秩序化境界値 F^c は吸着構造を乱そうとするブラウン運動を抑え、粒子を特定の位置に局在化させるのに最低限必要な力であると解釈できる。

この平均力の秩序化境界値 F^c を用いれば、秩序化境界の被覆率 θ^c の推算は次のように行える。すなわち、秩序構造として六方最密充填構造を想定し、一つの粒子が周囲の粒子から受ける平均力が F^c となるときの粒子間距離を求め、その粒子間距離から被覆率を計算する。提案モデルによる計算結果とシミュレーション結果の比較を図6に示す。併せて示したのは、Russel らのモデル²⁴⁾ による結果で、吸着粒子間の平均ポテンシャルが $1 k_B T$ となる粒子間距離で秩序化が生じるとするものである。提案モデルは、シミュレーション結果と良好な一致を示し、特に κa が大きい領域で Russel らのモデルよりも、境界をより正確に予測できている。すな

図5 平均力と被覆率の関係

図6 秩序化境界被覆率の予測モデル

表 1 五種の κa に対する秩序化境界の 2 次元圧力

κa	1	2	5	10	20	Hard disk
$\frac{P^c S}{N k_B T}$	31.5	21.8	15.3	13.1	12.7	9.8
$\frac{P^c S}{N k_B T} \times \frac{a_{HD}}{a_{eff}}$	10.6	10.1	10.1	10.4	11.5	9.8

わち、 F^c さえ既知であれば秩序－未秩序の相境界を予測可能であることが明らかとなった。

3. 2 秩序化決定因子の Universality

それでは秩序化境界の平均力 F^c の予測は可能であろうか。平均力とは、その定義から「圧力」に非常に近い概念を持つことが分かる。圧力との違いは長さで規格化しているか否かである。そこで、我々は F^c の起源を探るべく、コロイド系の二次元秩序構造化と二次元剛体円板(HD)系の固液転移(Alder 転移)³⁸⁾ との関係を、特に「圧力」に着目して検討した。剛体円板系の結果では、被覆率 $\theta_{HD}=0.72$ 、無次元圧力 $P_{HD}S/Nk_B T=9.8$ (S は基板面積、 N は粒子数)で固液転移が生じることが報告されている。一方でコロイド系では、3.1 で述べたように二次元圧力は κa に共通した境界値を持たなかった。我々は、粒子が電気二重層に覆われているため、 κa によって粒子 1 個あたりの有効専有面積が異なることがその原因ではないかと考えた。そこで、電気二重層の効果まで含めた粒子の有効半径 a_{eff} を導入し、剛体球系の有効半径 a_{HD} との比を無次元圧力に掛けた因子 $P^c S / N k_B T \times (a_{HD} / a_{eff})$ を求め、表 1 にまとめた。なお a_{eff} は調節パラメータなどではなく、図 6 で結果を示したモデルにより予測可能な物理量であることを強調しておく。表 1 の通り、有効半径を導入する前の無次元圧力は κa の値によって異なる秩序化境界値を示しているのに対し、有効半径を導入した因子は κa によらずほぼ一定の秩序化境界値を示していることが分かる。しかもその値は剛体円板系の固液転移圧で近似可能であるという次式で表される関係が存在することが明らかになった。

$$\frac{P^c S}{N k_B T} \left(\frac{a_{HD}}{a_{eff}} \right) \approx \frac{P_{HD} S}{N_{HD} k_B T} = 9.8 \quad \dots\dots\dots (3)$$

つまり、コロイド系の二次元秩序構造形成条件は、剛体円板系の相転移という確立された結果を参照することにより、統一的に記述できるということになる。この式(3)を、剛体円板系とコロイド系で相転移するときの有効被覆率は等しいとして、さらに式変形を行うと次式が得られる。

$$2 a_{eff} P^c = 2 a_{HD} P_{HD} \quad \dots\dots\dots (4)$$

この式は、粒子 1 個が占める“有効長さ a_{eff} ” に渡って受けている圧力が一定であることを示しており、これがまさに平均力の秩序化境界値 F^c の起源であることが明らかとなった。したがって、式(3)は、平均力を媒介した秩序化条件のより一般的な表現であって、結局、 F^c は $2 a_{HD} P_{HD}$ と等しいとして予測が可能である。この結果より、原理的には斥力系粒子間のフォースカーブさえあれば、任意の塩濃度・温度・粒径における秩序構造の被覆率を、シミュレーションなしで先見的に予測することが可能となった。

3. 3 三次元コロイド結晶系での検討

これまで述べてきたように、コロイド系の二次元秩序配列に

関しては、有効半径の概念を二次元圧力に導入することにより、秩序－未秩序の境界を、剛体円板系の境界圧力に立脚して記述可能であった。本節では、三次元コロイド結晶系に対して、同様の概念が適用可能であるかを検討した結果を述べる。

3. 3. 1 シミュレーション方法

直方体のシミュレーションセルを設定し、セル下面には固体基板を、側面には xy 四方向に周期境界条件を設定し、セル上面は液面であると想定し、一定の蒸発速度で液面を降下させた。固体基板は電荷を持たず、粒子とは van der Waals 力のみが働くとし、また液面では粒子は鏡面反射するものとした。粒子間相互作用は、2.2 節で述べたものと同様である。

構造の秩序性の評価は、ボロノイ多面体解析により得られる指標($n_3 n_4 n_5 n_6$) (n_i : ボロノイ多面体に含まれる i 角形の個数)を用いて行った。ここでボロノイ多面体とは、ある粒子 j に着目したとき周囲に存在する他の粒子より粒子 j に近い点によって構成される凸多面体のことを指し、各粒子はそれぞれにボロノイ多面体を持ち、空間はボロノイ多面体で分割される³⁹⁾。Tanemura らの報告⁴⁰⁾ をもとに、fcc, hcp, bcc の 3 種の結晶構造を示す指標を (0 6 0 8), (0 2 8 2), (0 3 6 3), (0 4 4 4), (0 4 4 5), (0 3 6 4), (0 5 2 6), (0 4 4 6), (0 3 6 5), (0 4 4 7) として定義した。

3. 3. 2 秩序化決定因子とその Universality

図 7 に、 $\kappa a=1$ でのコロイド結晶形成過程における構造の経時変化をスナップショットで示す。図 7 a の初期状態付近では体積分率が低くコロイド粒子は比較的ランダムに分散しているが、蒸発が進むにつれて液量の減少によりコロイド粒子の体積分率が増加し、基板と液面から順々に内部に向かって規則配列していき(図 7 b)、さらに液面が低下すると、やがて全領域で規則構造の形成が確認された(図 7 c)。このような構造形成過程における秩序－未秩序の境界を定量化すべく、ボロノイ多面体解析を行った結果を図 8 に示す。結晶構造を示すボロノイ多面体の割合は徐々に増加し、ある時点で急激に立ち上がり、その後ほぼ一定値をとっていることが分かる。同様の傾向が $\kappa a=2, 5$ でも見られたことから、本研究では結晶構造の割合が一定値となる点(85%)において秩序構造と見なせるとし、この点を秩序化境界と定義した。この秩序化境界における体積分率 ϕ^c と三次元系に対応して定義した平均力(式(5))の境界値 F^c を 3 種の κa について求め、表 2 にまとめた。

$$F_{av} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{|F_{x+}^i| + |F_{x-}^i| + |F_{y+}^i| + |F_{y-}^i| + |F_{z+}^i| + |F_{z-}^i|}{6} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

表の通り、 F^c は κa に対し、ほぼ一定値($F^c \approx 0.6$ pN)を示し、二次元系と同様、三次元系においても秩序化決定因子は平均力であることが明らかとなった。

さらに、二次元系でのアプローチと同様に、粒子の有効半径 a_{eff} と剛体球系の有効半径 a_{HD} との比を無次元圧力に掛けた $P^c V / N k_B T \times (a_{HD} / a_{eff})$ という因子を求め、表 2 に併せて示した。ここで、 a_{eff} は二次元系と同様のやり方で推算可能である。この因子は κa によらずほぼ一定の値を示しており、さらに剛体球系と良好に一致することから、コロイド系と剛体

球系⁴¹⁾との間に次の関係が存在することが明らかになった。

$$\frac{P^c S}{Nk_B T} \left(\frac{a_{HD}}{a_{eff}} \right) \approx \frac{P_{HD} V_{HD}}{Nk_B T} = 11.6 \quad \dots\dots\dots (6)$$

また、この式を、相転移する有効体積分率が剛体球系とコロイド系で等しいとして展開すれば、相境界において粒子1個が持つ“有効表面積”に渡って受ける圧力が、剛体球系でもコロイド系でも変わらず一定であることを示す次式が得られる。

$$4 a_{eff}^2 P^c = 4 a_{HD}^2 P_{HD} \quad \dots\dots\dots (7)$$

これは式(4)の三次元版であり、たとえば、 $T=298\text{ K}$ 、 $a=50\text{ nm}$ とすると式(7)の右辺は 0.61 pN となり、表2に示した平均力の秩序化境界値 F^c と非常に良好に一致する。

このようにして F^c が予測できたので、秩序化の臨界体積分率は二次元系と同様に推算可能である。すなわち、fcc型の秩序構造を設定すれば、任意の体積分率に対応して、ある粒子が周囲の粒子から受ける平均力が定まるため、これが F^c と等しくなる条件を特定できる。本モデルによる計算結果とシミュレーション結果の比較を図9に示すが、提案モデルは破線の平均力変化と F^c (水平線)の交点として秩序化境界を与えており、シミュレーション結果(図5と同様に秩序化状態を黒プロットで示す)を良好に予測できている。

以上のように、やはり三次元系においても、剛体球系を参

照することにより、秩序配列過程が統一的に解釈でき、秩序化条件の予測が可能であることが明らかとなった。このように、斥力コロイド系の秩序構造形成条件には、系の次元を超えて適用可能な Universality が存在する、これが我々が導いた重要な結論である。

4. 検討結果まとめ

二次元および三次元系におけるコロイドナノ粒子の秩序構造形成過程について、種々の条件において、ブラウン動力学法に基づくシミュレーションを行い、その秩序構造の自己組織化的形成過程を詳細に解析することで、以下の結論を得た。

- 任意の κa に共通する秩序化決定因子は、粒子間ポテンシャルでも、圧力でもなく、個々の粒子に働く「一方向平均力」であることを見出した。
- 秩序化境界の平均力を用いることにより、秩序-未秩序相境界を、粒子間相互作用力のみから予測し得るモデルの構築に成功した。

図8 ポロノイ多面体解析による結晶構造の割合の変化

表2 三次元系における秩序-未秩序の境界値

κa		1	2	5	Hard sphere
ϕ^c	[-]	0.0196	0.0582	0.162	0.55
F^c	[pN]	0.56	0.68	0.62	
$\frac{P^c V}{Nk_B T}$	[-]	36.7	30.4	19.6	11.6
$\frac{P^c V}{Nk_B T} \left(\frac{a_{HD}}{a_{eff}} \right)$	[-]	12.3	14.6	13.3	11.6

図9 秩序化境界 F^c および平均力の推算結果

図7 蒸発過程における三次元コロイド結晶形成($\kappa a=1$)

■秩序化境界平均力の起源が、二次元系であれば剛体円板系、三次元系であれば剛体球系における固液の相転移圧力にあることを見出した。すなわち、規則配列構造の形成条件は、有効半径の概念を導入した上で剛体円板／剛体球系を参照すれば統一的に記述できるということであり、その形成条件には系の次元を超えた Universality が存在することを示した。

5. おわりに

本研究で活用した Brown 動力学を始めとするメゾスケールシミュレーションの手法は、物理学分野などでこれまでに多く検討されてはいるものの、現実の工学的課題に適用された事例が少なく、また工学者・技術者が使いやすい形で整備された状態にはない。一方で、自己組織化に代表されるメゾスケールの構造形成過程とそのダイナミクスは、機能性材料開発・製造にとって最も重要な現象の一つであろう。理学的な詳細検討の成熟を待つに留まらず、工学分野の多くの技術者・研究者がこのような問題意識を共有し、実験的知見とシミュレーション手法開発を結びつつ、メゾ領域での手法開発・技術開発に取り組むことが、現在強く望まれるところと感ずる。読者の多少なりともの方が本稿に関心をお持ちいただき、メゾスケールシミュレーションや、関連する実験的検討に取り組まれることがあればと願いつつ、稿を結ばせていただく。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人 科学技術振興機構(JST)による京都府地域結集型共同研究事業、「機能性微粒子材料創製のための基盤技術開発」プロジェクトの支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。

(2008-8-24 受理)

文 献

- 1) S. Tsuji and H. Kawaguchi ; *Langmuir*, **21**, 8439 (2005).
- 2) H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir ; *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 377 (1982).
- 3) J. C. Hulthen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen and R. P. Van Duyne ; *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3854 (1999).
- 4) P. Jiang ; *Langmuir*, **22**, 3955 (2006).
- 5) C.-H. Sun, N. C. Linn and P. Jiang ; *Chem. Mater.*, **19**, 4551 (2007).
- 6) J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant and F. J. García de Abajo ; *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 057401 (2003).
- 7) J. Won, T. Inada, H. Masuhara, H. Fujiwara, K. Sasaki, S. Miyawaki and S. Sato ; *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1506 (1999).
- 8) T. Junno, K. Deppert, L. Montelius and L. Samuelson ; *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3627 (1995).
- 9) R. Micheletto, H. Fukuda and M. Ohtsu ; *Langmuir*, **11**, 3333 (1995).
- 10) A. S. Dimitrov and K. Nagayama ; *Langmuir*, **12**, 1303 (1996).
- 11) 永山國昭；自己集積の自然と科学(丸善, 1997).
- 12) K. Muramatsu, M. Takahashi, K. Tajima and K. Kobayashi ; *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 127 (2001).
- 13) P. Jiang and M. J. McFarland ; *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3710 (2005).
- 14) C. A. Johnson and A. M. Lenhoff ; *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 587 (1996).
- 15) P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold and B. Kasemo ; *Colloids Surf. A*, **214**, 23 (2003).
- 16) 大久保恒夫；美しいコロイドと界面の世界(まつお出版, 2001).
- 17) M. Sullivan, K. Zhao, C. Harrison, R. H. Austin, M. Megens, A. Hollingsworth, W. B. Russel, Z. Cheng, T. Mason and P. M. Chaikin ; *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S 11 (2003).
- 18) A. Stipp, R. Biehl, T. Preis, J. Liu, A. B. Fontecha, H. J. Schöpe and T. Palberg ; *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, S 3885 (2004).
- 19) T. Kanai, T. Sawada, A. Toyotama and K. Kitamura ; *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 25 (2005).
- 20) A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T. Sawada and F. Uchida ; *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3044 (2007).
- 21) S. Hachisu, Y. Kobayashi and A. Kose ; *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 342 (1973).
- 22) K. Takano and S. Hachisu ; *J. Chem. Phys.*, **67**, 2604 (1977).
- 23) T. Kanai, T. Sawada, J. Yamanaka and K. Kitamura ; *Langmuir*, **21**, 7633 (2005).
- 24) W. B. Russel, D. A. Saville and W. R. Schowalter ; *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, 1989).
- 25) D. S. Sholl, M. K. Fenwick, E. Atman and D. C. Prieve ; *J. Chem. Phys.*, **113**, 9268 (2000).
- 26) J. J. Gray and R. T. Bonnecaze ; *J. Chem. Phys.*, **114**, 1366 (2001).
- 27) A. S. Almusallam and D. S. Sholl ; *Nanotechnology*, **16**, S 409 (2005).
- 28) N. Hoba and S. Kumar ; *Langmuir*, **23**, 1741 (2007).
- 29) 神山新一, 佐藤 明；流体ミクロシミュレーション(朝倉書店, 1997).
- 30) M. R. Oberholzer, J. M. Stankovich, S. L. Carnie, D. Y. C. Chan and A. M. Lenhoff ; *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 138 (1997).
- 31) J. E. Sader ; *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 508 (1997).
- 32) G. M. Bell, S. Levine and L. N. McCartney ; *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 335 (1970).
- 33) M. Miyahara, S. Watanabe, Y. Gotoh and K. Higashitani ; *J. Chem. Phys.*, **120**, 1524 (2004).
- 34) S. Watanabe, M. Miyahara and K. Higashitani ; *J. Chem. Phys.*, **122**, 104704 (2005).
- 35) M. Miyahara, S. Watanabe and K. Higashitani ; *Funtai Kogaku kaishi*, **41**, 812 (2004) (in Japanese).
- 36) J. Q. Broughton, G. H. Gilmer and J. D. Weeks ; *Phys. Rev. B*, **25**, 4651 (1982).
- 37) J. M. Caillol, D. Levesque, J. J. Weis and J. P. Hansen ; *J. Stat. Phys.*, **28**, 325 (1982).
- 38) B. J. Alder and T. E. Wainwright ; *Phys. Rev.*, **127**, 359 (1962).
- 39) 上田 顯；コンピュータシミュレーション(朝倉書店, 1990).
- 40) M. Tanemura, Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda ; *Prog. Theor. Phys.*, **58**, 1079 (1977).
- 41) B. J. Alder, W. G. Hoover and D. A. Young ; *J. Chem. Phys.*, **49**, 3688 (1968).