コロイド結晶の美しい世界

Beautiful World of Colloidal Crystals

大 久 保 恒 夫

Tsuneo OKUBO

Key Words : Colloidal Crystal, Electrical Double Layer, Light-scattering, Electro-optics, Segregation Effect

1. はじめに

粒径が10nmから0.1mm程度までの微小粒子は一般にコロイド粒子といわれ、水などの液体中に分散したものがコロイド分散液である。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、粒子が結晶状に規則正しく配列しコロイド結晶になることはかなり古くから知られていた。筑波大名誉教授の蓮精先生（まことに残念であるが昨年11月末にご逝去された）は世界で初めて結晶状に配列したコロイド粒子を金属顕微鏡で直接観察することに成功し、以後コロイド結晶に関する体系的な研究が進展した^{1, 2)}。

現在、コロイド結晶の研究対象は、ソフト系（脱イオン水分散系で粒子が柔らかな電気二重層に囲まれている系）^{1~12)}とハード系（有機溶媒中での濃厚分散液で粒子と溶媒の屈折率を近づけて液をかなり透明にさせるのが一般的である）^{13~22)}に分けられる。コロイド結晶の弾性率は、一般的金属や氷、蛋白質結晶などと比べて極度に小さいために、一見すると結晶とは受け入れがたい人もいると思う。しかし、相図（融点を含む）、リンデマン則の成立、多結晶体のモルホロジー、核生成、結晶成長機構など、どれをとっても例外なく結晶そのものである。

そもそも結晶の定義は何だろう。単位物質（原子でも分子でもまたコロイド粒子でも良い。さらに、筆者

は粉体でも良いと思っている）が配列していることである。もう少し条件を付ければ、リンデマン則に従い単位物質の並進振動が単位物質間距離の10%程度以内であれば良い。だから、教室で多くの学生がそこそこ並んで腰掛けておれば、これも立派な二次元結晶なのである！結晶は金属や氷のように固いとは限らないのである。

コロイド粒子は水中では一般に負に帯電しているため、粒子の周りには正の低分子イオンが多いイオンの雲（電気二重層）が形成される。電気二重層の重なりによって、粒子間には静電的斥力が働いている。しかも、粒子は激しく熱運動（ブラウン運動）しているので、それだけでも粒子間斥力が働いている。粒子間相互作用が、限られた容器内で、斥力でかつ長距離的であるために、コロイド結晶の格子定数や結晶型は重力や電場、遠心力、高圧力、温度、イオン濃度などの外場に鋭敏に応答する。この粒子間斥力は、コロイド粒子分散液の安定性を説明するDLVO（Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek）理論と合致する。また、後述するように、粒子が熱運動して死んだ空間（dead space）を最小にしようとするエントロピー的かつ動的な原因でコロイド結晶が発現するためにも、粒子間斥力は欠かせない相互作用なのである^{1~13)}。

筆者は粉体工学の分野の知識が乏しい。しかしながら、コロイド結晶の研究に粉体工学の知見が大いに役立っていることを述べる必要がある。例えば、大小二種粒子からなるコロイド合金結晶においては、重力下で大きい粒子が上に、小さい粒子が下へ移動するいわゆるセグレゲーションが生ずる。同じ現象が粉体でも詳細に研究されている。後述するように、金属でも蛋白質結晶でもまたコロイド結晶、粉体系（気体や液体に浮遊、分散した状態）でも、弾性率が同じ原理つま

2000年1月6日受付

岐阜大学工学部

〒501-1193 岐阜市柳戸1-1 TEL 058-293-2620

< 著者紹介 >

1964年京都大学工学部繊維化学科卒、1969年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、京都大学工学部助手、助教授を経て、1996年より岐阜大学工学部教授。

専門：コロイド結晶、無重力コロイド化学、および高分子・コロイド錯体など。

り、単位体積あたりの単位物質の密度で決定されることを考えれば、コロイド系と粉体系は学問的には互いに兄弟とも言える。

2. コロイド結晶は何故発現するのか

図1は、コロイダルシリカ粒子が発現するコロイド結晶の最近接粒子間距離の実測値 l_{obs} と、粒子濃度からの計算値 l_0 とを比較している。粒子濃度が4.4vol % から0.016vol % の非常に広範な濃度領域で l_{obs} と l_0 が良く一致している。格子定数が粒子濃度によって決定されており、コロイド粒子間に斥力が働いていることを示す**第一の決定的な証拠**である。筆者らは、コロイド結晶の顕微鏡観察においては $l_{\text{obs}} < l_0$ なる不等関係をしばしば観察した。これは、成長した単結晶が重力により沈降するためである。また、試料分散液を十分精製しなかったり、顕微鏡観察に用いたカバーガラスを十分に洗浄しなかったりすると、強い照射光のために海島状の分布を示すなど、科学的に意味のない結果が現れた。顕微鏡観察には、よほどの注意を払わないと信頼性のある観察結果が得られない。

良く知られているように、金属などの一般的な結晶は本質的には引力系であり、格子定数は一定である。一般の結晶では、水素結合や原子価角など結合角や結合長を規定する**方向性を持つ引力**があるので規則配列が可能である。これに対してコロイド結晶では、最も代表的な球状粒子を考えても、容易に理解できるように特定の配列を誘因する方向性を持たない。それ故万一、引力系であったりすると、でたらめな方向に配列し単なる凝集物にしかなり得ない。球粒子系では**斥力が無ければ規則構造は生じないのである**。互いに斥力が働いた状態の粒子が熱運動して可能な限り死んだ空間を無くするように、容器に限られた空間内で離れようとすれば必然的に結晶状配列をとらざるを得ない訳である。

更に最近、正のベリリウムイオン種だけからなる単一成分プラズマの結晶配列が報告された²³⁾。プラズマ系では正の電荷しか存在しないので斥力以外の相互作用はなく、この実験結果は斥力で規則構造ができる**第二の決定的証拠**である。

では、何故コロイド粒子間には斥力が働くのだろうか。第一には粒子の熱運動であるゆらぎそのものである。ちょうど窒素分子などを真空容器に入れれば熱運動で圧力を生ずるのと一緒であって、粒子のゆらぎそのものが斥力の発生原因である。電荷の無いコロイド粒子の熱運動をコンピュータシミュレーションすれ

図1 コロイド結晶中の最近接粒子間距離の実測値 (l_{obs}) と粒子濃度からの計算値 (l_0) との比較
○, □: 反射スペクトル法, ×, △: 光散乱法

ば結晶構造が発現する^{24, 25)}。分散状態でのコロイド粒子は例外なく電気二重層に囲まれている。その様子は、ヘルムホルツの固定層とグーイチャップマンの拡散層とから構成されるステルン層として確立されている。静電的斥力はこの電気二重層間の重なりによって、より厳密にはコロイド粒子を囲む全ての低分子イオンの関与する静電的相互作用の総和として発現する訳である。

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 $D_1 (=1/\kappa, \kappa: \text{デバイパラメータ})$ で近似できる。水中で D_1 値は最大 $1 \mu\text{m}$ にも広がる。コロイド粒子は常に電気二重層に囲まれ、粒子の熱運動と一緒に動く。したがって、粒径 d の粒子はあたかも粒径 $d_{\text{eff}} (=d+2D_1)$ の粒子に大きくなったかのように振る舞う。 l が 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、 l が d_{eff} に近いあるいは若干長い場合には粒子はぶつかりあうが、それでもかなり自由に動けるので液体状になる。そして、 $l < d_{\text{eff}}$ 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。この斥力説の正しさは連らの研究以来、ソフト系、ハード系を問わず実証されており、疑いの余地はない¹⁻²⁵⁾。ごく一部の研究者はコロイド結晶系には粒子間に引力が働いていると主張しているが、筆者に言わせれば全く根拠のない誤りである。粒子間斥力が無ければ決して結晶化しない。コロイド結晶化は制限された容器内での物質の**詰め込み方の科学**とも言える。

ここで、コロイド分散系は原子や銀河系と密接な関連があるというロマンを述べたい。コロイド系ではこれまでに述べたようにコロイド粒子は小さくて軽い、しかし多数のさらに小さな低分子イオンからなる電気二重層にとり囲まれている。そして、低分子イオンはコロイド粒子に比較してはるかに激しく運動してお

り、静電的にコロイド粒子との結合を免れている状況にある。また、原子は原子核の周りに電子が、量子力学的にはちょうどコロイド粒子系における電気二重層のように、原子核に近い所でより大きな存在確率を持っている。さらに、銀河系ではどうであろう。そのバルジの中心部分の密度は 10^{10} と途方もなく大きく、ブラックホールを形成していると考えられている。したがって、銀河を形成する周りのすべての星たちは、中心部分に吸い込まれまいと中心部分の周りを回転して遠心力を得ている訳である。いずれも、親分の周りに小さいが多くの子分が分布している。銀河系をマクロの宇宙とすれば、コロイド系や原子系はミクロの宇宙と言えるであろう。コロイド分散液を光学顕微鏡を通して観察すると、正にハッブル宇宙望遠鏡で見る深宇宙の銀河の分布像と同じように見える！筆者には、大きさの違いで科学の本質があまり変化しないことを物語っているように思える。

3. コロイド結晶の構造と結晶成長機構

筆者らは、最大 8mm に及ぶ巨大なコロイド単結晶の発現に世界で初めて成功した^{26~29)}。現在でもさらに大きな結晶実現の報告例は全くない。コロイド結晶の格子構造は、一般的には面心立方格子 (fcc、または立方最密充填構造) か体心立方格子 (bcc) である。両者それぞれの単結晶が共存する場合も多い。また、ガラス面をくさび状に向かい合わせた場合には、特別に単純立方格子が出現する^{7, 30)}。

大きさが異なる 2 種類の球粒子を混合した系では、条件によって種々の合金構造が発現する^{31~34)}。図 2 にコロイド結晶の近接写真の一例を示す。また、コロイド結晶の核生成、成長過程ともに見かけ上古典理論に従うことが判明した¹⁷⁾。特に、核生成時間 (誘導時間) は粒子濃度の減少とともに 0.1 秒以内から 21 分にも亘って変動し、粒子濃度が 3 倍増加しただけで核生成速度が 10^6 倍にも増加することが見出された。また、結晶成長速度 v は一般的には $10\sim 40\ \mu\text{m/s}$ と速く、粒子濃度の逆数に比例して減少し、古典理論に従うことが判明した。また、有機溶媒中、さらには添加塩の効果なども検討された。ハード系でのコロイド結晶成長機構は van Megen らにより精力的に研究されており、古典理論に従う^{13, 16, 17)}。

コロイド結晶の核生成と成長過程を考えてみよう。初め、過冷却液体状態では各粒子は広い電気二重層に囲まれ、弱い静電的斥力を受けながら熱運動のゆらぎをしている。たまたまゆらぎの遅い粒子があると、そ

こを中心に均一核が形成される。核には他に容器壁での不均一核がある。特に大切なことは、核内には斥力は周りの粒子内の斥力よりも弱くなり、核内にはみかけの引力が働いていることである。この核生成期間が誘導期間 t_i である。 t_i 時間後に初めて結晶成長が生じる。初期の結晶成長速度 v は、粒子濃度の逆数 ($1/\phi$) に比例して減少した。結晶成長が進行するにつれて、単結晶同士が互いにぶつかり合い粒界 (grain boundary) が出来るとともに、一次的な結晶成長は終了する。この後、より安定な結晶に再配列する過程が生じる。粒子濃度が高い時にはこの二次過程が重要になる。二次の結晶成長速度は、粒子濃度の増加とともに小さくなる³⁵⁾。Ostwald Ripening がこの二次過程で考えられるが、これまで直接には観察されていなかった。しかし、蓮らによれば、結晶構造と液体構造の共存状態での境界領域で、粒子の両相への出入りを観察しているので、将来、結晶構造同士での粒子の出入りも観察される可能性があるかと筆者は考えていた。ごく最近、実際に Ostwald Ripening が確認された³⁶⁾。このように、結晶成長が終結した状態では、多くの単結晶が粒界を挟んでコンパクトに集まった状態になる。結晶内の粒子間には斥力が働いており、しかも各粒子は協奏的に並進的なブラウン運動をしている。コロイド結晶はプラズマ結晶と同じく多くの他の結晶系が引力系であるのと極めて対照的であるにもかかわらず、結晶成長機構や結晶のモルホロジーは引力、斥力によらず互いに酷似しているのは興味深い。

コロイド結晶の弾性率は極度に小さいので、媒体よりも比重の大きな粒子は重力により沈降し圧縮される。また、結晶化過程でも粒子の拡散に重力が影響すると思われる。更に、無重力下では、液の対流がストップするので、粒子は真のブラウン運動をするであろう。コロイダルシリカの結晶化速度は、無重力下で 25~30 % も減速された³⁷⁾。主に対流に対する無重力効果であり、過冷却深度が下がったためであると理解される。また、大小 2 粒子からなる合金結晶の結晶成長速度が、無重力下で 40~100 % も大きくなる効果がごく最近観察された (図 3 参照)³⁸⁾。大小 2 粒子の混合系では、重力下では小さい粒子が下へ、大きな粒子が上へと分斥 (セグレグーション) が生じるが、無重力下でこの効果が消え均一な合金結晶が発現しやすくなったと考えられる。重さや大きさの異なる 2 種粉体の混合系で観察される分斥効果^{39, 40)} は、コロイド結晶系と酷似している。最近、スペースシャトルを用

図2 コロイド結晶の近接写真。粒径 110nm のシリカ粒子の水分散液。 $\phi=0.00112$

図3 合金結晶成長速度における微小重力効果。シリカ球 (CS-91, 粒径: 110nm) + (CS-121, 粒径: 136nm) 系, k_{OG} : 微小重力下での結晶成長速度, k_{IG} : 重力下での結晶成長速度, x : CS-91 + CS-121 混合系における体積分率でみた CS-121 の分率, $\phi_{total} = 0.005$

いたコロイド結晶のモルホロジー研究が報告されている⁴¹⁾。

4. コロイド結晶の特性とダイナミズム

前述したように、コロイド結晶内の粒子は電気二重層に囲まれ、粒子間に静電的斥力が働いた状態でゆらいている。従って、個々の粒子の運動は他の粒子の影響を絶えず受けており、しかも粒子が規則配列をしているために結晶全体として協奏的な運動性を示す。すなわち、特定振動数を持つ運動モードが出現する。図4は、Stoimenova ら⁴²⁾により電場光散乱法を駆使して得られたコロイド結晶の交流応答成分の振動数依存性を示す。低振動数領域において、少なくとも2種類の特性振動数が観測された。詳細な検討によれば、これらの運動モードは結晶構成粒子全体が関与する歪み波の伝搬によることが明らかになった^{43~46)}。ちょうど、結晶におけるフォノンの伝搬に対応すると考えられる。結晶全般に共通な現象であり、ただ違うのは粒子間距離が非常に長いために時間スケールが極度に長いことである。

筆者らは、コンダクタンスストップフロー法を用いてコロイド結晶の構造緩和時間 τ を求めた^{47, 48)}。 τ 値は粒子の並進拡散定数 D_{tr} と (1) 式の関係にある。

$$\tau \sim l^2 / 6D_{tr} \quad (1)$$

ただし、 l は最近接二粒子間距離である。最速の構造緩和時間 τ_l はコロイド結晶の粘度 η および結晶弾性率 G と (2) 式の関係にある。

$$\tau_l \sim \eta / G \quad (2)$$

すなわち、粘性と弾性は互いに独立には変動できな

図4 電場下光散乱法による散乱光強度の交流成分 (ac) の振動数 (f) 依存性。印加正弦電場: 50V, $\bullet$: $\phi = 0.007$, $\triangle$: 0.01, $\blacklozenge$: 0.013

い。最近、筆者らはコロイド結晶の動的光散乱測定を行い、結晶内の粒子間斥力に基づく三種類のゆらぎモードを分離した^{49~52)}。すなわち、(a) 粒子を囲む電気二重層のゆらぎ、(b) 粒子間のシンクロナスなゆらぎ、(c) 結晶の歪み波動ゆらぎである。順にゆらぎは遅くなる。コロイド結晶の結晶弾性率 G は粒子のゆらぎの程度 g を用いて (3) 式で与えられる。

$$G \sim f/l = (k_B T / \langle \delta^2 \rangle) / l \sim N k_B T / g^2 \quad (3)$$

N は結晶体の粒子数密度 (cm^{-3}) であり、 g は粒子間距離に対する構成粒子の熱的ゆらぎ δ を示し $\langle \delta^2 \rangle^{1/2} / l$ で与えられる。 f は力定数である。リンデマン則によれば g 値が小さいほど安定で堅い結晶体となる。(3) 式の関係は美宅ら⁵⁾によりコロイド結晶体に対して初めて考察された。超脱塩系のコロイド結晶の弾性率は種々の方法で決定された。応力-歪み法、沈降平衡法、電場印加法、ストップフロー法などである⁵³⁾。(3) 式は非常に重要なことを我々に教えている。すなわち、結晶を含む物質全般の弾性率は、主に構成粒子の数密度で決定されることである。静電的な粒子間相互作用は、弾性率を若干微調整しているにすぎない。図5は各種単位物質が構成する固体 (結晶を含む) の弾性率 G の対数値を単位物質の数密度 N の対数値に対してプロットした模式図である。筆者は最終的には人間の集合体や宇宙の弾性率にも図5を広げたいと思っている。

コロイド結晶の粘性特性は、筆者により初めて系統的に調査された^{10, 53, 54)}。粘度は電気二重層の影響で極めて高くなること、融解点で還元粘度にピークを生じ

図5 各種物質の弾性率 G と単位物質の数密度 N との関係

ること、歪み速度により結晶層間のすべりが生ずることなどの興味ある知見が得られた。以上、結晶構成粒子のダイナミズムが結晶体の基本的物性を支配していることを示している。

ここでは是非ともコメントしなければならないことがある。一般に、結晶には粘性すなわち流動が起こらないと考えられている。これは、これまでの典型的な固い結晶に対しては正しい。しかし、コロイド結晶のように弾性率が極端に低い場合には、歪み力をかけると流れる。しかも、部分融解が起こったり、結晶面のスライドや単結晶サイズの変化などが同時に起こる。程度の差こそあれ、万物すべて流れることを考えれば、結晶に粘性があっても何ら不思議ではない。

5. コロイド結晶の電気光学効果

コロイド結晶に電場を印加すると、負に帯電した粒子が互いに弱い静電的斥力相互作用により形成されているために、協奏的な運動応答性が現れる。コロイド粒子間隔が可視光領域であるため、コロイド結晶の運動モードは、入射光の持つ情報（波長、振幅、位相、波形など）を種々に変調する電気光学効果を誘起すると期待される。すなわち、入射情報を変換・伝達することが出来る。これまで、コロイド結晶の電気光学効果は、白金電極を介して試料に正弦波や矩形波を印加しつつ、反射光のスペクトルや積分強度（白色光を当ててブラックの選択反射により戻ってくる光で反射角は45度または90度）あるいは光散乱強度（入射レーザー光に対して90度方向に出てくる光）の時間変化

図6 シリカ粒子（粒径：103nm）コロイド結晶による正弦電場下の光散乱強度変化 (ΔI) 特性。
 $\otimes$ 印の箇所から光を入射し、それぞれ紙面の手前 a, b, c, d, e, f の位置で散乱光強度を測定、印加電圧：40V、振動数：5.5Hz、粒子濃度：0.007（体積分率、 ϕ ）

を追跡することにより調査されてきた。電気光学効果の主なものを列挙すると、(1) 位相差発現、(2) 振幅変化、(3) 波形変換、(4) 高調波発生などの光変調機能である⁵⁵⁻⁵⁹⁾。また、(5) 波動伝搬効果^{58, 59)} や (6) 残響効果⁴³⁾ など筆者らのグループにより見出された。コロイド結晶の電気光学効果は結晶を構成するコロイド粒子の並進運動に由来する。典型的なコロイド粒子（粒径 100nm 程度）のゆらぎは、前出の (b) 粒子間のシンクロナスなゆらぎ項の構造緩和時間に対応し数ミリ秒程度であり、あまり速い運動ではない。したがって、(1) の位相差発現や (2) の振幅変化は頻繁に発現する。(3) の波形変換もコロイド結晶の長い構造緩和時間に由来すると考えられる。粒径や粒子濃度など適当な条件では、矩形電場を印加したとき反射光強度に三角波の波形応答を生じる場合がある。(4) の高調波発生は応答波形のフーリエ変換により明確になるが、2次の高調波が一般的であり、印加電圧の増加とともに3次、4次と順次より高次の高調波が観察さ

れる傾向がある。また、(5)の波動伝搬効果は電場がかかる電極内は当然であるが、電極外で電場がかかっていない領域にも光学効果が観察される現象である。これは主にひずみ波動に由来し、コロイド結晶の弾性率から算出されるひずみ伝搬速度よりも観測値ははるかに遅い。結晶を構成する粒子が協奏的な強い相互作用を受けているためと思われるが、詳細は検討中である。図6は、我々により電場光散乱測定から初めて見出された残響効果の一例を示す。電場による結晶歪みの波動伝搬は結晶体全体に及び、測定箇所により異なるが、5.5Hzの正弦電場を切っても1秒近くの時間光散乱強度が振動している。水の粘性のために減衰が激しいが、結晶体に対する外部からの強制的な振動外場による格子のシンクロナスな振動運動が、電場を切っても残存することが理解される。ここで注目すべきは、液晶ゲルにも同様の音波領域での残響効果が観察されることである。ここにも大きさの違いだけでは性質は変化しないという科学哲学が生きている。

光学素子としての応用は最近、特に Asher ら⁶⁰⁾や Jethmalani ら⁶¹⁾により活発である。また、コロイド結晶をゲルなどに固定化することは工業的応用にとって特に重要であるが、この面での最近の進展も著しい^{61, 62)}。

6. コロイド結晶のレオオブティックス

コロイド結晶の粘性と弾性特性については既に述べたが、粘弾性特性も興味深い⁶³⁾。筆者はかねがね、マクロな情報を与える粘弾性測定と、ミクロな情報を与える反射スペクトル測定を同時に実施することにより、総合的な知見を得たいと考えていた。図7はこの目的のためにレオオブティックス測定をコロイド結晶に対して予備的に行った結果である⁶⁴⁾。応力 σ の対数値をせん断速度 $\dot{\gamma}$ の対数値に対してプロットした図である。 $\sigma/\dot{\gamma}$ はせん断粘度に対応する。水のような典型的なニュートン液体では $\log \sigma$ は $\log \dot{\gamma}$ の増加とともに勾配1で増加する。しかし、図に明らかなように、コロイド結晶の勾配は1よりもはるかに小さくなり水平(ゼロ)に近づく。そして、反射ピーク強度 I_p を見ると、興味深いことに $\dot{\gamma}$ が0.1から1の間で転移的に減少している。この間で、部分融解や結晶サイ

図7 シリカ粒子(粒径:103nm)コロイド結晶のレオオブティックス測定。 $\phi=0.086$, ○:歪み応力(σ), ×:水の歪み応力(σ), I_p :反射ピーク強度, $\dot{\gamma}$:歪み速度

ズの低下が生じていることを意味している。また、せん断速度が大きいところでデータのばらつきが大きいが、これはコロイド結晶面間のスリップや電気二重層の変形が激しく生じていることを物語っている。

7. おわりに

コロイド結晶に限ったことではなく、物質の性質を考えるとき、そのダイナミズムが最も重要であることに留意すべきである。粒子はゆらいでいるのである。単に粒子間に引力があるとか、斥力があるとかいう静的な考えは無意味であるし、誤った結論さえも与える。前述したように、結晶相内のみかけの粒子間引力は粒子系のダイナミズムで容易に発現する。重ねて強調するが、コロイド結晶や層間化合物などに代表されるエントロピー的規則構造の発現には、ゆらぎ斥力が必須なのである。静電的斥力はむしろゆらぎ斥力に較べれば小さい。そして、これまでに何度も述べたが、静電的引力はむしろ規則構造の形成を妨害するだけである。

謝辞 本拙文を書く機会を与えられた東谷公教授(京都大学)に深謝する。また、コロイド結晶の研究で終始ご助言と励ましを下さった故蓮精名誉教授(筑波大学)に深謝する。蓮先生はコロイド結晶の世界を切り拓かれ、世界的な多くの成果を挙げられた。名誉を追求する俗人学者とは違って、悠然として学問に情熱を燃やされた。偉大な蓮先生のご冥福をこの拙文を捧げつつお祈りする次第である。

引用文献

- 1) Kose, A., M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi and S. Hachisu : *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 330 (1973)
- 2) Hachisu, S., A. Kose, Y. Kobayashi and K. Takano : *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 499 (1976)
- 3) Vandehoff, W., H. J. van de Hul, R. J. M. Tausk and J. Th. G. Overbeek : "Clean Surfaces Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies" (G. Goldfinger, ed.), p. 15, Dekker, N. Y. (1970)
- 4) Williams, R., R. S. Crandall and P. J. Wojtowicz : *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 342 (1976)
- 5) Mitaku, S., T. Ohtsuki, K. Enari, A. Kishimoto and K. Okano : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 305 (1978)
- 6) Lindsay, H. M. and P. M. Chaikin : *J. Chem. Phys.*, **76**, 3774 (1982)
- 7) Pieranski, P. : *Contemp. Phys.*, **24**, 25 (1983)
- 8) Ottewill, R. H. : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 281 (1985)
- 9) Aastuen, D. J. W., N. A. Clark, L. A. Cotter and B. J. Ackerson : *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1733 (1986)
- 10) Okubo, T. : *Acc. Chem. Res.*, **21**, 281 (1988)
- 11) Lowen, H., T. Palberg and R. Simon : *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1557 (1993)
- 12) Stevens, M. J., M. L. Falk and M. O. Robbins : *J. Chem. Phys.*, **104**, 5209 (1996)
- 13) Pusey, P. N. and W. van Megen : "Complex and Supramolecular Fluids", S. A. Safran, S. A. and N. A. Clark, eds., Wiley-Interscience, N. Y. (1987)
- 14) Davis, K. E. and W. B. Russel : *Ceram. Trans. B*, **1**, 693 (1988)
- 15) Harkless, C. R., M. A. Singh, S. E. Nagler, G. B. Stephenson and J. L. Jordan-Sweet : *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2285 (1990)
- 16) Dhont, J. K. G., C. Smith and H. N. W. Lekkerkerker : *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 386 (1992)
- 17) Schatzel, K. and B. J. Ackerson : *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 337 (1992)
- 18) Verhaegh, N. A. M. and A. van Blaaderen : *Langmuir*, **10**, 1427 (1994)
- 19) Butler, S. and P. Harrowel : *Phys. Rev. E*, **52**, 6424 (1995)
- 20) Rintoul, M. D. and S. Torquato : *J. Chem. Phys.*, **105**, 9258 (1996)
- 21) Harland, J. L. and W. van Megen : *Phys. Rev. E*, **55**, 3054 (1997)
- 22) Derber, S., T. Palberg, K. Schatzel and J. Vogel : *Physica A*, **235**, 204 (1997)
- 23) W. M. Itano, J. J. Bollinger, J. N. Tan, B. Jelenkovic, X. P. Huang and D. J. Wineland : *Science*, **279**, 686 (1998)
- 24) Hoover, W. G. and B. J. Alder : *J. Chem. Phys.*, **45**, 2361 (1966)
- 25) 上田顕 : 固体物理, **10**, 869 (1998)
- 26) Okubo, T. : *Naturwissenschaften*, **79**, 317 (1992)
- 27) Okubo, T. : *Colloid Polymer Sci.*, **271**, 190 (1993)
- 28) Okubo, T. : *Langmuir*, **10**, 1695 (1994)
- 29) Okubo, T. : *Langmuir*, **10**, 3529 (1994)
- 30) Pansu, B., F. Rothan, E. Dubois-Violette and P. Pieranski : *J. Phys. (Paris)*, **44**, 531 (1983)
- 31) Hachisu, S. and S. Yoshimura : *Nature*, **283**, 188 (1980)
- 32) Yoshimura, S. and S. Hachisu : *Prog. Colloid Polymer Sci.*, **68**, 59 (1983)
- 33) Yoshimura, S. and S. Hachisu : *J. Phys. (Paris)*, **46** (C3), 115 (1985)
- 34) Hachisu, S. : *Phase Transition*, **21**, 243 (1990)
- 35) Okubo, T. and H. Ishiki : *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
- 36) E. M. Wong et al : *J. Phys. Chem.*, **B102**, 7770 (1998)
- 37) Okubo, T., A. Tsuchida, K. Kobayashi, A. Kuno, T. Morita, M. Fujishima and Y. Kuno : *Colloid Polymer Sci.*, **277**, 474 (1999)
- 38) Okubo, T., A. Tsuchida, S. Takahashi, K. Taguchi and M. Ishikawa : *Colloid Polymer Sci.*, in press (1999)
- 39) Rosato, A., K. J. Strandburg, F. Prinz, R. H. Swendsen : *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1038 (1987)
- 40) Vanel, L. L. M., A. D. Rosato and R. N. Dave : *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1255 (1997)
- 41) Zhu, J., M. Li, R. Roger, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle Crew, W. B. Russel and P. M. Chaikin : *Nature (London)*, **387**, 883 (1997)
- 42) Stoimenova, M. and T. Okubo : *J. Colloid Interface Sci.*, **176**, 267 (1995)
- 43) Stoimenova, M., V. Dimitrov and T. Okubo : *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 106 (1996)
- 44) Stoimenova, M., A. Alekov and T. Okubo : *Colloids Surfaces*, **A148**, 83 (1999)
- 45) Stoimenova, M. and T. Okubo : "Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials", Schwarz, J. A. and C. I. Contescu (eds), pp. 103-124, Marcel Dekker, N. Y. (1999)
- 46) 大久保恒夫 : 表面, **37**, 623 (1999)
- 47) Okubo, T. : *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 165 (1987)
- 48) Okubo, T. : *J. Chem. Phys.*, **87**, 3022 (1987)
- 49) Okubo, T., K. Kiriyaama, H. Yamaoka and N. Nemoto : *Colloids Surfaces*, **103**, 47 (1995)
- 50) Okubo, T. and K. Kiriyaama : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 849 (1996)
- 51) Okubo, T., K. Kiriyaama, N. Nemoto and H. Hashimoto : *Coll. Polym. Sci.*, **274**, 93 (1996)
- 52) Okubo, T. and K. Kiriyaama : *J. Mol. Liq.*, **72**, 347 (1997)
- 53) Okubo, T. : *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 481 (1993)
- 54) Okubo, T. : *J. Chem. Phys.*, **87**, 6733 (1987)
- 55) Okubo, T., A. Tsuchida, S. Okada and S. Kobata : *J. Colloid Interface Sci.*, **199**, 83 (1998)
- 56) Okubo, T., A. Tsuchida, T. Tanahashi and A. Iwata :

J. Colloid Interface Sci., **207**, 130 (1998)

- 57) Okubo, T., A. Tsuchida, A. Iwata and T. Tanahashi: *Colloids Surfaces*, **A148**, 87 (1999)
- 58) Okubo, T., A. Tsuchida, T. Tanahashi, A. Iwata, S. Okada, S. Kobata and K. Kobayashi: *Colloids Surfaces*, **A149**, 431 (1999)
- 59) Tsuchida, A., T. Taniguchi, T. Tanahashi and T. Okubo: *Langmuir*, **15**, 4203 (1999)
- 60) (a) Flaugh, P. L., S. E. O' Donnel and S. A. Asher: *Appl. Spectrosc.*, **38**, 847 (1984); (b) Asher, S. A., P. L. Flaugh and G. Washingeri: *Spectrosc.*, **1**, 26 (1986); (c) Rundquist, P. A., S. Jagannathan, R. Kesavamoorthy, C. Brnardic, S. Xu and S. A. Asher: *J. Chem. Phys.*, **94**, 711 (1991); (d) Kesavamoorthy, R., S. Jagannathan, R. A. Rundquist and S. A. Asher: *J. Chem. Phys.*, **94**, 5172 (1991); (e) Kesavamoorthy, R., M. S. Super and S. A. Asher: *J. Appl. Phys.*, **71**, 1116 (1992); (f) Weissman, J. M., H. B. Sunkara, A. S. Tse and S. A. Asher: *Science*, **274**, 959 (1996); (g) Pan, G., R. Kesavamoorthy and S. A. Asher: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3860 (1997); (h) Holtz, J. H. and S. A. Asher: *Nature*, **389**, 829 (1997); (i) Pan, G., R. Kesavamoorthy and S. A. Asher: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6525 (1998)
- 61) (a) J. M. Jethmalani and W. T. Ford: *Chem. Mater.*, **8**, 2138 (1996); (b) Jethmalani, W. T. Ford and G. Beaucage: *Langmuir*, **13**, 3338 (1997)
- 62) (a) Kamenetsky, E. A., L. G. Magliocco and H. P. Panzer: *Science*, **263**, 207 (1994); (b) Weissman, J. M., H. B. Sunkara, A. S. Tse and S. A. Asher: *Science*, **274**, 959 (1996); (c) Asher, S. A., J. Holtz, L. Liu and Z. Wu: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4997 (1994)
- 63) Matsumoto, T. and T. Okubo: *J. Rheol.*, **35**, 135 (1991)
- 64) Okubo, T., H. Kimura and T. Hatta: publication in preparation