

IIII Kikuchi-Kossel 実験—微小重力下でのコロイド結晶形成 IIIII
(原著論文)

コロイド粒子の希薄分散系における秩序形成

伊藤研策¹・石川正道²

Order Formation of Charged Colloidal Particles in Dilute Dispersions

Kensaku ITO¹ and Masamichi ISHIKAWA²

Abstract

Microgravity experiments on the order formation of silica particles under the critical concentration for colloidal crystallization were planned and prepared. Optical system was constructed for the following three experiments: (i) voids detection by measuring intensity of transmitted-light run through dispersions, (ii) observation of individual particles with diameters of 1.0 and 3.0 μm at lower concentration than 1.0 vol% by an optical microscope and (iii) position identification and size estimation of larger grains of colloidal crystals by an ultramicroscope with ring light source consisted of LEDs of different wavelengths.

Keyword(s): Order Formation, Charged Colloidal Particles

Received 30 Jan. 2015, accepted 27 Mar. 2015, published 31 Apr. 2015

1. 実験の背景

イオン交換樹脂等を用いて精製した荷電コロイド粒子分散液中では、粒子が静電相互作用により規則的に配列する「コロイド結晶」が形成されることが知られている。コロイド結晶の安定性は、分散液中のイオン強度や粒子表面電荷数および粒子濃度によって支配され、これらを軸として、結晶状態であるか非結晶状態であるかを示す状態図が作成されている。状態図によれば、イオン強度が低く静電相互作用が強い場合でも、粒子濃度が低ければコロイド結晶は形成されず、非結晶性の領域が存在する。この領域において粒子は Brown 運動しているが、粒子間静電相互作用が強いため必ずしも均一に分布しているとは限らず、様々な秩序構造を呈することがある。

これら静電相互作用に基づく荷電コロイドの秩序構造に関する顕著な例として、次が報告されている。粒子が均一に分布する分散液中に、30~50 μm 程度の低粒子濃度領域が散在する Void 構造¹⁾、粒子と同符号の荷電平板壁近傍において粒子濃度が高くなる濃縮分布²⁾、無荷電平板壁近

において粒子濃度が低くなる希釈分布³⁾である。いずれの報告についても、同符号荷電粒子間に静電斥力しか作用しないとする従来の理論では説明がつかず、実験の信憑性を含め、様々な批判が提起されることとなった。

静電引力に起因する説明に対する重要な批判に、枯渇効果によって Void 構造が形成されているというものがある。意図的に一定濃度以上のポリスチレンスルホン酸を荷電粒子分散液に添加すると、Void 構造と類似した不均一粒子分布が観測されたという報告⁴⁾がこの批判の根拠となっており、ポリスチレンコロイド粒子の表面に存在するポリスチレンスルホン酸の低重合体が分散媒中に溶出し、それが枯渇効果をもたらすというものである。実際の実験では限外ろ過膜等を用いて低重合体を除去したうえで実験を行っているにもかかわらず、このような批判は後を絶たない。

我々は、静電引力に起因する秩序構造の生成につき、重力の制約を取り除いた微小重力実験により、上述のような批判に晒されない一連の実験を構想した。本報では、中性条件下⁵⁾イオン性低重合体が溶出しにくいシリカ粒子分散液を用いて Void 構造を観測することを中心に計画した微小重力実験の概要と準備状況について報告する。

1 富山大学大学院 理工学研究部(工学) 〒930-8555 富山市五福 3190
Faculty of Science and Technology, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama, 930-8555
2 理化学研究所 社会知創生事業 事業開発室 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1
Business Development Office, RIKEN, 2-1, Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

2. 微小重力実験のデザイン

微小重力実験では、ポリスチレン分散液のかわりに、中性条件下ではイオン性の低重合体が溶出しなシリカ粒子分散液を用いる。低分子のイオンが溶け出すことが無ければ、枯渇効果が原理的に作用しない。このようなシリカ (SiO_2) 粒子分散液中で Void が観察されれば、枯渇効果ではなく粒子間静電相互作用によって不均一粒子濃度分布が形成されていることが証明でき、同符号荷電粒子間に静電引力が作用していることを明らかにすることができる。

文献 1) では、直径 $1.0 \mu\text{m}$ で比重約 1.05 のポリスチレン (PSt) 粒子を、軽水 (比重 1.00) と重水 (比重 1.10) を混合して比重を合わせた液体中に分散し、粒子が沈降しない条件下で Void 構造が観測されたが、比較のために同じ粒子を軽水に分散して行った実験では、粒子が希薄な上澄み相と濃厚な沈殿相に分離して、Void 構造は観測されなかった⁵⁾。分散媒との比重差は 0.05 と比較的小さいが、粒子密度の高い濃縮領域のほうが Void より重いいため、沈降してセル底部で合一し沈殿相を形成したものと考えられる。一方、粒子密度の低い Void は泡のように浮遊してセル上部で合一することで上澄み相が形成される。粒子間静電斥力しか作用していない場合でも、個別粒子の沈降によって上澄み・沈殿相が形成されるため、粒子が沈降する条件下では粒子間静電引力の存在を証明することはできない。また、粒子間に遠距離引力が存在し、ポテンシャル関数が極小を示す距離 r_{\min} が平均粒子間距離 r_{av} より短いときに Void が形成されると考えられ、 $r_{\min} \geq r_{\text{av}}$ のとき粒子分布は均一のまま Void は形成されない。粒子と分散媒密度の差が大きい時、沈殿相では粒子が静電的に反発する距離で平衡状態になり、 $r_{\min} \geq r_{\text{av}}$ の関係が満たされるため Void は形成されないと考えられる。シリカ粒子の比重は約 2.2 で、同様な方法によって分散媒の比重を調整することができず、地上実験では Void 構造を観測することは不可能であるため、微小重力実験が必須となる。また、Void は容器壁から数 $10 \mu\text{m}$ 離れた領域に形成されたため、透過・反射光学顕微鏡では焦点面外に存在する粒子の散乱により焦点面内の個別粒子を観察することが困難であった。文献 1) の報告では、共焦点レーザースキャン顕微鏡 (confocal laser scanning microscope, cLSM) を用いて観察したが、現在国際宇宙ステーション (International Space Station, ISS) には cLSM を利用できる環境が整備されていないため、透過・反射光強度分布測定法を採用して Void の有無を検出する実験を計画した。加えて、Void が観察された粒子濃度より低い粒子濃度の分散液を、厚さが薄い (光路長が短い) セルに入れることで焦点面外の粒子による散乱を極力低く抑え、透過・反射光学顕微鏡を用いて個別粒子の

観察が可能となる条件を設定することとした。結晶粒については Kikuchi-Kossel 線測定を可能とするため、対象となる大型結晶粒の位置と大きさの特定についても検討した。

3. 実験

3.1 透過・反射光強度分布測定

地上実験にて Void 構造が形成された条件 (PSt 粒子分散液、直径 $1.0 \mu\text{m}$ 、粒子濃度 $2.0 \text{ vol}\%$ ¹⁾) を基準にして、シリカ粒子分散液の Void を検出することを目的とした透過・反射光強度の空間分布の測定を行った。粒子の光散乱により分散液を透過する光の強度は光路長に対して指数関数的に減衰するため、光路上に粒子濃度が低い Void が存在すると、その部位の透過光強度は高くなる。また、Void は光を散乱しないため反射光強度は低くなる。したがって、Void が存在しない部位に対して透過・反射光強度の差が生ずることから、Void を検出することが可能となる。大きさが $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の Void においても十分な明暗差を得るため、光路長が $300 \mu\text{m}$ のセルを用いた。

3.2 個別粒子観察

ポリスチレン粒子分散液における Void 構造の観測では、Void が報告された条件よりも希薄な粒子濃度でも、イオン強度が低い条件下では微小な Void 様の空隙が確認されている⁶⁾。低粒子濃度においても粒子間静電相互作用による不均一粒子分布を検出するために、直径 $1.0 \mu\text{m}$ 、粒子濃度 $1.0 \text{ vol}\%$ 以下のシリカ粒子分散液の個別粒子の観察を計画した。微小重力環境では焦点面外にいる粒子の散乱を抑える必要があることから、透過・反射光強度分布測定と同じ光路長 $300 \mu\text{m}$ のセルを用いた。また、粒子の空間分布を定量的に観測するには粒子直径が大きい方が有利となる。ポリスチレン粒子ボイド構造形成に関しては、直径 $3.0 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子が相分離挙動を示すとの報告⁷⁾があり、その形成濃度を基準に重水で微小重力を模擬した条件 ($0.18 \text{ vol}\%$) での Void 形成の確認を行った。

3.3 コロイド結晶粒観察

コロイド結晶の精密解析を行う目的で、数 mm 以上の結晶粒にレーザー光を照射して Kikuchi-Kossel 線測定を行う際、測定に先立って、測定可能な大きさの結晶粒を選定する必要がある。コロイド結晶の格子面間隔は可視光の波長程度で、Bragg 条件を満たす波長と方向の入射光だけを反射するため、結晶粒が単色に光る。この原理を利用して結晶粒の位置と大きさを特定するため、波長の異なる LED を同軸光源とリング光源に採用し、作動距離の長い対物レンズと組み合わせて限外顕微鏡を構成した。

3.4 光学系

各実験の実施を想定して作製した地上実験用試作装置の模式図を **Fig 1** に示す。

微小重力環境下において遠隔操作することを想定し、電動で倍率の変更が可能な顕微鏡 (DZ4, ユニオン光学: ズーム比 10) に倍率 30 倍, 作動距離 35.25 mm の対物レンズ (ZC30, ユニオン光学) を組み合わせ, 焦点位置を調節するため, 電動 x 軸ステージに固定した。また, セルの観察位置を調節するため, セルホルダーを手動 y, z 軸ステージに固定した。同軸光源として, CMOS カメラの感度範囲 (可視および近赤外) をカバーするように, 波長の異なる 5 種類の LED と白色 LED を用いた。3 色毎にグループ化して, 各 3 色を個別に ON/OFF することにより, 波長を選択したり混色することができる。また, ライトガイドを手動で差替えることにより, 波長グループを変更したり, 透過および反射の切り替えを行うことができる。透過光源の照射強度を高める目的で, 5 倍の対物レンズ (ZC5, ユニオン光学) を用いた。限外光源として, **Fig. 1** 中の正面図に示したように 6 色の砲弾型 LED を内・外周二列に隣接させて取り付け, 直径 60 mm の円周上に 10 組配置したリング光源を新たに作製した。波長ごとに ON/OFF することで, 単色および混色光を照射することができる。

Figure 1 では顕微鏡 (反射) 側に設置してあるが, 手動で透過側に付け替えることができる。波長 700 nm の画像を取得する目的で, CMOS カメラ (EO1312C, Edmond) の赤外カットフィルターを外した。

3.5 試料

微小重力実験用には, シリカ粒子分散液 (直径 1.0 μm ,

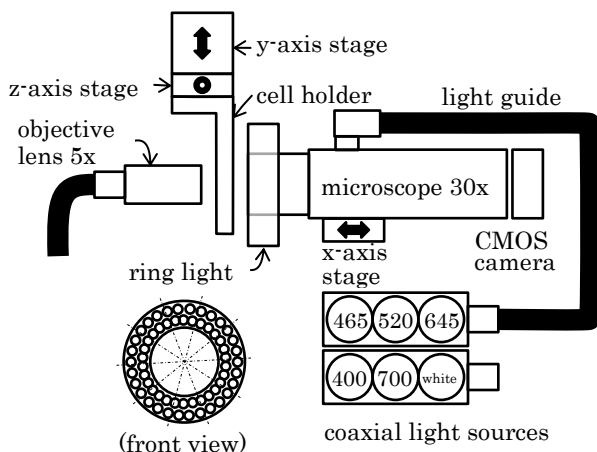


Fig. 1 Schematic of optical system. Wavelengths of LEDs : 405, 470, 525, 630, 700 nm and white.

日本触媒) を用いる。個別粒子観察の地上実験用にポリスチレンスルホン酸粒子分散液 (直径 1.0 μm , 積水化学, および直径 3.0 μm , Thermo Fisher Scientific) を用いた。また, 結晶粒の観察には, 研究室で合成した直径 0.1 μm , 粒子濃度 3.0 vol% のポリスチレンスルホン酸粒子分散液を用いた。

分散液は, 低分子量不純物を除去する目的で限外ろ過装置 (UHP-90K, ADVANTEC) および孔径 0.05 または 0.3 μm の限外ろ過膜 (VMWP09025, PHWP 09025, Millipore) を用いてろ過した。その後, 混床型イオン交換樹脂 (AG501x8, BioRad) を用いてバッチ法またはカラム法によりイオン交換してサンプル瓶に保存した。保存中に溶解した大気中の二酸化炭素に由来する炭酸イオンを除去するため, 所定粒子濃度に調製した分散液を実験直前に混床型イオン交換樹脂カラムを通して精製した。

粒子の沈降を防止する目的で, 比重 1.0 の軽水と比重 1.1 の重水 (分析グレード, Aldrich) を等量混合した分散媒を用いた。重水は, 分散液と同様の方法でイオン交換して用いた。精製および分散液の調製には, 超純水製造装置 (WT100U, ヤマト科学) から得た超純水を用いた。

3.6 セル

微小重力環境下では気泡が容易に移動して粒子の秩序構造を破壊する可能性があるため, 分散液中に気泡が入らないように密閉する必要がある。また, 密閉後に分散媒が蒸発して空気中の二酸化炭素が溶解すると, イオン強度が増加して荷電粒子間静電相互作用を遮蔽する可能性がある。分散液密閉後, 微小重力環境下で実験を完了するまでに最大 3 か月間気泡が入らないという条件を満たすため, 合成石英製のセルにフランジを取り付け, シリコンゴム製隔壁 (セプタム) を挟んで, アルミキャップをかきめる方法を採用した。セルの模式図を **Fig. 2** に示す。

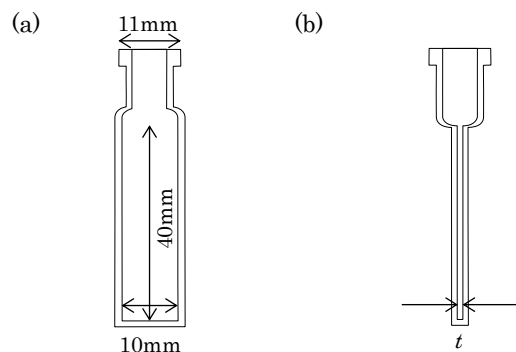


Fig. 2 Observation cell. (a) front view and (b) side view, t : 0.3 mm for voids detection and observation, t : 1.0 mm for larger voids and colloidal crystals observation.

4. 結果

4.1 透過・反射光強度分布測定

微小重力実験用に用いる直径 1.0 μm のシリカ粒子分散液中に形成された Void が、透過・反射強度分布測定法で検出可能であるかどうかについて検討した。Void 内の粒子濃度 φ_{void} を 0.1 vol%, Void 外の粒子濃度 φ_{homo} を 1.0 または 3.0 vol% と仮定して、光路長 300 μm のセルに各粒子濃度の分散液を満たし、分光光度計 (USB2000, Ocean Optics) を用いて透過スペクトルの測定を行った (Fig. 3)。

透過光強度と光路長の関係は次式で表すことができる。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp\{-\alpha(\varphi, \lambda)l\} \quad (1)$$

$I_0(\lambda)$: 入射光強度, $I(\lambda)$: 透過光強度, $\alpha(\lambda)$: 吸光係数, l : 光路長, λ : 波長

$I_0(\lambda)$ は、セルがない状態における透過光強度に等しいと仮定し、各粒子濃度の分散液に対する透過率の値 $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ から吸光係数 $\alpha(\varphi, \lambda)$ を求め、光路上に Void が存在する部位の透過率を次式に従って見積もった。

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\{-\alpha(\varphi_{\text{void}}, \lambda)l_{\text{void}}\}\exp\{-\alpha(\varphi_{\text{homo}}, \lambda)l_{\text{homo}}\} \quad (2)$$

l_{void} を Void のサイズ 30 ~ 50 μm として、Void が存在する部位と存在しない部位の透過率の比を計算した結果、 λ が 650 ~ 700 nm において、粒子濃度が 1.0 vol% のとき 1.3 ~ 1.6 になり、3.0 vol% のときは 1.8 ~ 2.8 になることがわかった。

以上の結果から、650 ~ 700 nm の波長領域で、粒子濃度 1.0 ~ 3.0 vol% のシリカ粒子分散液の透過画像を撮影することで、Void が存在する部位のほうが存在しない部位より 1.3 ~ 2.8 倍明るい画像が得られるため、Void の検出が可能であることを確認できた。

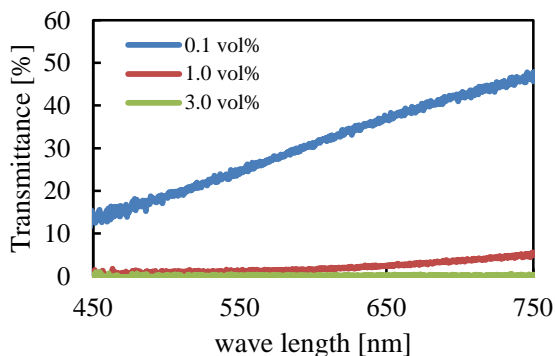


Fig. 3 Transmittance spectrum of colloidal silica dispersions.

4.2 個別粒子観察 (直径 1 μm)

直径 1.0 μm , 粒子濃度 0.05, 0.1, 1.0, 3.0 vol% のポリスチレン粒子分散液に対して、同軸または限外光源を用い、透過または反射照明により個別粒子の観察を試みた。用いたセルの光路長は 300 μm である。

粒子濃度 0.05 vol% の場合、同軸・限外と透過・反射いずれの組み合わせにおいても、波長の最も短い 400 および 405 nm 以外の波長で個別粒子を観察することができた。波長が短い光源では、焦点面外に存在する粒子の散乱光と焦点面内に存在する個別粒子の散乱光の明るさの差が小さくなり、個別粒子を識別できなかったと考えられる。粒子濃度 0.10 および 1.00 vol% の場合、同軸透過照明では、波長 465 ~ 645 nm の範囲および white で個別粒子を観察することができたが、限外透過および限外反射照明で観察した場合、個別粒子の鮮明な像を得ることはできなかった。また、粒子濃度 3.0 vol. % の場合、いずれの光源・照明方法でも個別粒子を観察することができなかった。以上の結果から、シリカ粒子分散液においても、1.0 vol% 以下の粒子濃度で、同軸・透過照明法を採用することにより個別粒子の観察が可能であると推察できる。

4.3 個別粒子観察 (直径 3 μm)

微小重力実験では直径 1.0 μm の粒子に加えて、直径 3.0 μm の粒子についても Void 構造が観察されるかどうかを検討した。粒径が大きくなることによって個別粒子の位置観察がより精度よく行えるなど、微小重力実験において Void 構造に関する定量的なデータを蓄積することが可能となる。

直径 3.0 μm , 粒子濃度 0.18 vol% の分散液を用いた場合、白色 LED を用いると同軸・透過および同軸・反射のいずれの照明方法でも個別粒子を観察することができた。重水による浮力調整を行い、粒子密度がわずかに分散媒よりも高い条件 (密度差約 0.01 gcm^{-3}) と浮力中立した条件 (密度差 0.00 gcm^{-3}) で粒子分布を観察した。

ポリスチレン粒子には分散媒との密度差に応じた力 F が、以下の式にしたがって作用する。

$$F = (\rho_{\text{PS}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}})V_{\text{PS}}g = \Delta\rho V_{\text{PS}}g \quad (3)$$

ここで、 ρ_{PS} , $\rho_{\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}}$ はそれぞれ粒子および分散媒の密度、 $\Delta\rho$ は粒子と分散媒の密度差、 V_{PS} は粒子の体積、 g は重力加速度を表す。

粒子の沈降分布の影響を評価するため、光路長 1000 μm のセルを用い、光路が鉛直方向になるように顕微鏡とセルを設置して観察した。低重力条件での同軸反射顕微鏡像を Fig. 4 に示す。白い斑点状に写っているのが個別粒子像で

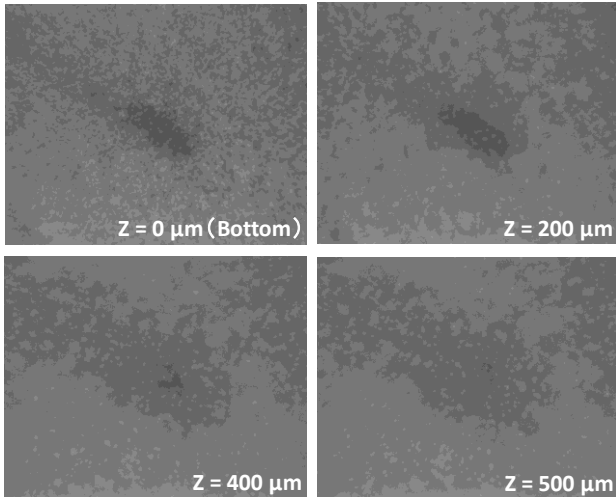


Fig. 4 Void formation after 4 hours of sample preparation, photographs are taken by reflection light microscopy under low gravity condition ($\Delta\rho \approx \sim 0.01$).

ある。試料調製後 2~3 時間経過すると、粒子の希薄な領域がいたるところに現れたが、4 時間後に数か所だけが数 100 μm におよぶ大型の Void に成長した。Void の形成は、下部ガラス壁近くにおいて顕著で、Void 内の粒子数が周囲と比べてあきらかに少ないことがわかる。500 μm 以上の高さにおいて粒子濃度は均一で、Void の形成は認められなかった。重力場による沈降分布のため、底面から Z (鉛直) 方向に向かって粒子濃度が低くなり、上部ガラス壁周辺では粒子はほとんどなくなっていたことから、ある一定粒子濃度以下では大型の Void は形成されないことが分かった。これは、コロイド液相が分離するためには限界粒子濃度条件を満たす必要があることを意味しており、気液相分離していることを示すものである。

浮力中立により微小重力を模擬した結果を Fig. 5 に示す。上下のガラス壁近くには粒子が見られ、Void が上下のガラス壁面から離れて浮遊している状況が確認された。ポイドの界面における個別粒子の分布状態を見ると、粒子濃度が顕著に異なることから、気液界面の存在が判別でき、液相側に位置する粒子は引力的な粒子間力によって互いに束縛されていることが分かる。

低重力および微小重力条件における Void 観察の結果より、大型の Void 形成には粒子濃度に下限値が存在すること、また Void の界面で高い粒子濃度領域が維持されていることから、粒子に引力的な相互作用が働いていることが示唆された。

以上の結果から、直径 3.0 μm のシリカ粒子分散液を用いて微小重力環境下で個別粒子観察を行うと、大型 Void の観察が期待できることがわかった。

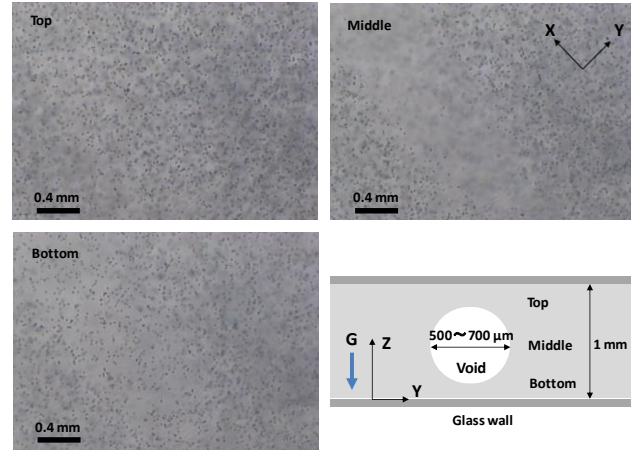


Fig. 5 Void observation by transmission light microscopy under simulated microgravity condition ($\Delta\rho \approx 0.00$).

4.4 結晶粒観察

直径 0.1 μm 、粒子濃度 3.0 vol% のポリスチレン粒子分散液を用い、白色 LED の限外反射照明下で結晶粒を観察した。顕微鏡のズームが最小の状態では撮影した結果を Fig. 6 に示す。青色の背景の中に黄緑色の光を Bragg 反射する多数の結晶粒が確認できる。図中の赤丸で囲った結晶粒のサイズはおよそ縦 200 x 横 100 μm である。ズームが最小の状態では 2.0 x 2.5 mm の範囲が撮影可能であるため、約 80 枚の写真を撮ることで、セルの観察部 (10 x 40 mm) 全体を走査し、Kikuchi-Kossel 線測定の対象とする結晶粒の位置と大きさを特定できることが確認できた。

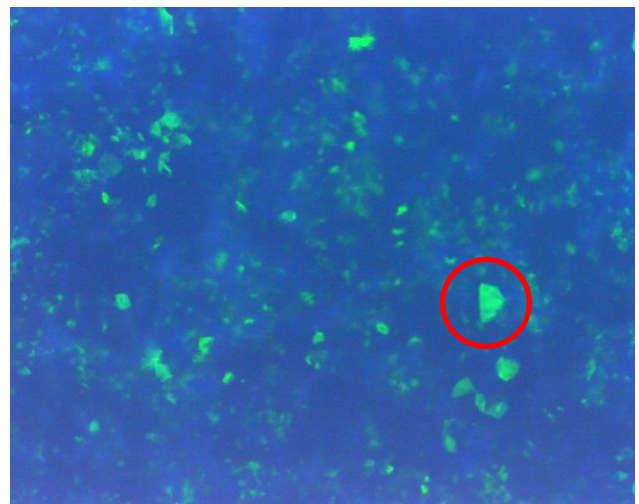


Fig. 6 Colloidal crystal grains showing Bragg scattering of visible light

5. まとめ

Void が観察されたポリスチレン粒子と同じ直径 1.0 μm で、粒子濃度 1.0 ~ 3.0 vol% のシリカ粒子分散液を、650 ~ 700 nm の波長領域の光源を用いて透過光強度分布を測定することで、30 ~ 50 μm の Void が検出可能であることが確認できた。

直径 1.0 μm で粒子濃度 0.05 vol% の分散液を、光路長 300 μm のセルに入れ、透過・反射いずれの照明方法を用いても個別粒子分布が観察できることが確認できた。また、粒子濃度 0.1 ~ 1.0 vol% の分散液では、同軸透過照明が有効であることがわかった。微小重力環境下でシリカ粒子分散液中の個別粒子を観察することにより、微小 Void の検出が可能であることが確認できた。

直径 3.0 μm 、粒子濃度 0.18 vol% で浮力調整を行ったポリスチレン粒子分散液の個別粒子観察を行った結果、数 100 μm におよぶ大型 Void が観察されたことから、微小重力環境下で同じ大きさのシリカ粒子分散液中においても大型 Void の観察が期待できることが明らかとなった。

白色 LED の限外反射照明法により、コロイド結晶粒による Bragg 反射像を観察することができ、セルの観察部における位置と大きさを特定できることが確認できた。

微小重力実験を行う上での課題として、分散粒子を均一に分布させる攪拌方法の確立がある。地上で分散液を調製した後、微小重力環境に移動するまでの間に、シリカ粒子は沈降する。微小重力環境下で粒子の拡散によって分散液が均一になるのを待つには時間がかかり過ぎるため、セル内に攪拌子を入れ、外力によって分散液を攪拌する方法が必要となる。現在、磁性を帯びた金属細線をテフロンでコーティングするか、テフロン製熱収縮チューブを用いて被覆する方法で攪拌子を試作し、永久磁石を用いて攪拌した後の粒子分布の均一性を検証する実験を行っている^{8, 9)}。また、個別粒子や結晶粒の観察において、Void や結晶粒の奥行き（顕微鏡光軸）方向の位置や大きさを測定するため、

顕微鏡の焦点をセル内壁表面に合わせる方法を確立する必要がある。地上からの遠隔操作によってこの操作を行うことは困難が予想されるため、自律的に行うことができるようにする目的で、セル外壁表面に印字した焦点合わせ用のパターンに焦点を合わせた後、セル壁の厚さに等しい距離だけ焦点位置を移動する方法を検討中である。

シリカ粒子に代表される金属酸化物粒子には、針状や板状など多種多様な形状の粒子が存在するうえ、表面に存在する水酸 (-OH) 基に対して各種官能基を化学的に結合することが容易で、粒子間相互作用の強さを幅広く制御することができるという特徴がある。本微小重力実験装置により比重の大きな金属酸化物粒子の分布測定が可能になると、地上実験では得られない粒子間静電相互作用に関する貴重な情報が取得可能になるものと期待している。

参考文献

- 1) K. Ito, H. Yoshida and N. Ise: *Science*, **263** (1994) 66.
- 2) T. Muramoto, K. Ito and H. Kitano: *J. Amer. Chem. Soc.*, **119** (1997) 3592.
- 3) K. Ito, D. Sakai, Y. Nakahira and Y. Hirose: *The 63th Divisional Meeting on Colloid and Surface Chemistry*, **63**, Kyoto, Kyoto, Sep. 2011, 404 (in Japanese).
- 4) J.C. Conrad, H.M. Wyss, V. Trappe, S. Manley, K. Miyazaki, L.J. Kaufman, A.B. Schofield, D.R. Reichman and D.A. Weitz: *J. Rheol.*, **54** (2010) 421.
- 5) H. Yoshida, N. Ise and T. Hashimoto: *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 10146.
- 6) K. Ito, Y. Yoshida and Y. Hirose: *The 65th Divisional Meeting on Colloid and Surface Chemistry, the Chemical Society of Japan*, Tokyo, Japan, Sep. 2014, 332 (in Japanese).
- 7) M. Ishikawa and R. Kitano: *Langmuir*, **26** (2010) 2438.
- 8) Y. Ito, H. Tamaru, Y. Nakamura, S. Adachi, T. Oka, T. Tomobe, T. Naide and H. Haba: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **32** (2015) 320203.
- 9) M. Tanigawa, T. Shinohara, J. Yamanaka, K. Ito and I.S. Sogami: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **32** (2015) 320204.