

固体表面上の鎖状改質基の構造解析

藤 正 督

東京都立大学工学部工業化学科 ☎ 192-03 東京都八王子市南大沢 1-1

(1996 年 11 月 28 日受理)

Structural Analysis of Normal Chain Groups Loaded on Solid Surfaces

Masayoshi FUJI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-03

(Received November 28, 1996)

The surface microstructure is one of the important factors to determine functions and properties of materials. It is necessary to characterize the surface microstructure for the purpose of controlling and designing. This review deals with mobilities and structures of functional groups adsorbed on the surfaces of inorganic solids after chemical modification. I focus on the measurements and simulations on the microstructures of normal saturated alkyl chains, since these chains have few complicated interaction between inter- and/or inter-molecules, such as hydrogen bonding.

1. は じ め に

化学的改質は固体表面のぬれ性改善や粉体の分散性向上、クロマトグラフィーの分離能制御、複合材料の接着強度向上などを目的として広く用いられている。その際、改質基の表面被覆構造と疎水性機能などの改質効果は非常に関係深いことが予想される。改質基の被覆構造と表面改質による機能発現機構との関係についての詳細な研究は、表面物性の緻密な制御という点から大変重要となってくる。改質表面の物性を左右する因子として、改質される固体表面の性質、選択した改質剤の種類すなわち改質基の質、改質基導入量、改質基の表面構造があげられる。これまで表面改質の効果は、接触角など実用に則したマクロ的手法による評価が中心で、表面における改質基構造などの原子・分子オーダーでのミクロ的視野からの理解が十分検討されていないのが実状である。しかしながら、今後要求される高機能な材料創製や周密な表面設計実現のため原子・分子レベルでの表面構造と物性について理解することが急務といえる。このような立場から改質基の構造と表面物性との関係^{1,2)}は非常に重要であるが、紙面の都合上、ここでは改質基の構造解

析を中心に述べることにする。特に本報では改質基の分子内外での水素結合など複雑な相互作用因子が少ない直鎖飽和炭化水素系の改質基構造に関する研究に焦点をあて、これらを測定手法別に紹介することにする。また、近年発展著しい計算化学的手法を用いた改質基構造のシミュレーションについても合わせてふれることにする。

2. 吸着科学的手法

種々の吸着質についての吸着実験を行い、それらの吸着機構の変化から表面改質の効果を知ることができる。水や各種有機分子などを用いた研究がこれにあたる。一方、吸着熱測定から改質の効果を知ることでもできる。これらは吸着的手法を用いた伝統的な表面評価法と言えます。多くの参考図書やその他の解説があるので参考にしていただきたい³⁻⁷⁾。ここでは吸着的手法を用い、改質基の表面被覆形態を解析した比較的新しい試みを取りあげることにする。

2.1 表面フラクタル次元を用いた解析

1970 年代 Mandelbrot がハウスドルフ・ベシコビッチ次元で示されるような特殊な幾何学図形を自然界の雲や海岸線など複雑な形状を示すことに用い、フラクタル次

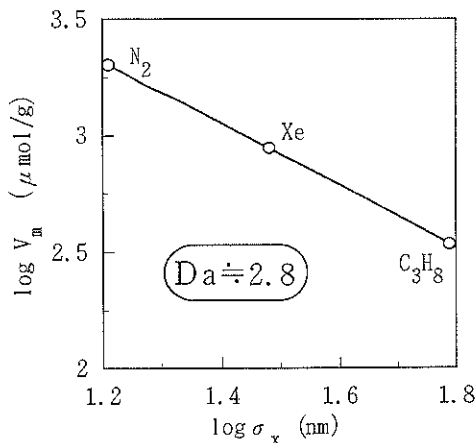


Fig. 1 The relationship between monolayer capacity and molecular area of various adsorbents on silica powder surface loaded with t-butoxy groups.

元（相似次元）と名付けた。フラクタル次元の詳細についてはすでに多くの参考図書や解説があるので参照していただきたい⁸⁻¹¹⁾。ここで述べるフラクタル解析は、分子の大きさをスケラーとして用い、吸着科学的手法から表面フラクタル次元を表すことができる D. Avnir らの方法である¹²⁻¹⁹⁾。固体表面がフラクタルであるならば次式が成り立つ。

$$V_m \propto \sigma^{-D_a} \quad (1)$$

ここで V_m は種々の吸着質を用いた吸着実験から求める単分子吸着量、 σ は各種吸着質の分子占有面積、 D_a が表面フラクタル次元である。表面フラクタル次元は $D_a \approx 2$ の場合、固体表面が平滑であることを示し、表面凹凸の増加に伴い $D_a \approx 3$ に近づく。ただし式の導出の関係上、 D_a は近似的フラクタル次元であることを言及しておく。表面フラクタル次元 $D_a \approx 2$ のシリカ粉体表面に t-ブトキシ基 ($(CH_3)_3CO-$) を導入した試料に対する表面フラクタル次元測定例を Fig. 1 に示す。この場合プロットの傾きから表面フラクタル次元が求められ $D_a \approx 2.8$ である。測定に用いられた吸着分子は窒素、キセノン、プロパンである。したがってここで用いられた表面は窒素からプロパンまでの分子スケールで表面フラクタルであるといえ、表面改質により導入された改質基が平滑表面に分子レベルの凹凸を生成していることがわかる。種々の量の n-ブトキシ基 ($CH_3(CH_2)_3O-$) あるいは t-ブトキシ基を導入したシリカ表面に対する同様な実験から両者のフラクタル次元変化に差が認められている。その結果を Fig. 2 に示す²⁰⁾。t-ブトキシ基を導入したシリカ表面では、改質基の導入量につれ表面フラクタル次元が $D_a \approx 2$ から $D_a \approx 3$ にほぼ直線的に増加している。一方、n-ブト

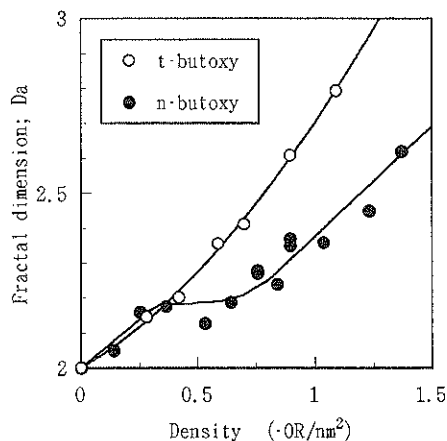
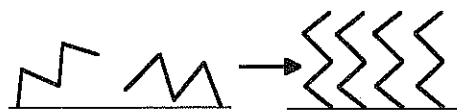


Fig. 2 The relationship between surface fractal dimension and density of modification groups.



Change in n-butoxy groups structure

キシ基を導入したシリカ表面の D_a 値は約 $0.4\text{-OR}/\text{nm}^2$ まで増加を示し、途中プラトーな領域を経て、約 $0.8\text{-OR}/\text{nm}^2$ 以降再び増加を示した。はじめの変化点約 $0.4\text{-OR}/\text{nm}^2$ は改質基密度等から考えると改質基同士の立体障害が発生しはじめるであろう時点とほぼ一致している。また、約 $0.8\text{-OR}/\text{nm}^2$ 以降で改質反応が著しく低下することがわかっている。以上のことから、改質基が自由に存在できる約 $0.4\text{-OR}/\text{nm}^2$ までは Fig. 2 中のモデル図左に示すように n-ブトキシ基は表面に対し横たわった状態で存在し、改質量に伴い D_a 値は単調に増加すると推測されている。一方、約 $0.8\text{-OR}/\text{nm}^2$ 以降の D_a 値増加は改質基が林立し改質基同士の立体障害が始まり、Fig. 2 中のモデル図右に示すような表面に対し立つようなコンフォメーション変化が起きるものと説明される。途中のプラトー部はこれらの遷移領域だと思われる。t-ブトキシ基の場合は、n-ブトキシ基のようにメチレン基 ($-CH_2-$) を持たないためコンフォメーション変化が不可能で、改質基導入量の増加に対し D_a 値が複雑に変化がないものと推測されている。

以上のように、表面フラクタル次元は表面の分子レベルでの幾何学的構造を示す特性値として有用であり、今後さらに期待される評価値といえる。

2.2 排除面積測定による解析

吸着科学的手法を用いて改質基の表面被覆面積を測定することができる^{21,22)}。ここで紹介する排除面積とは、

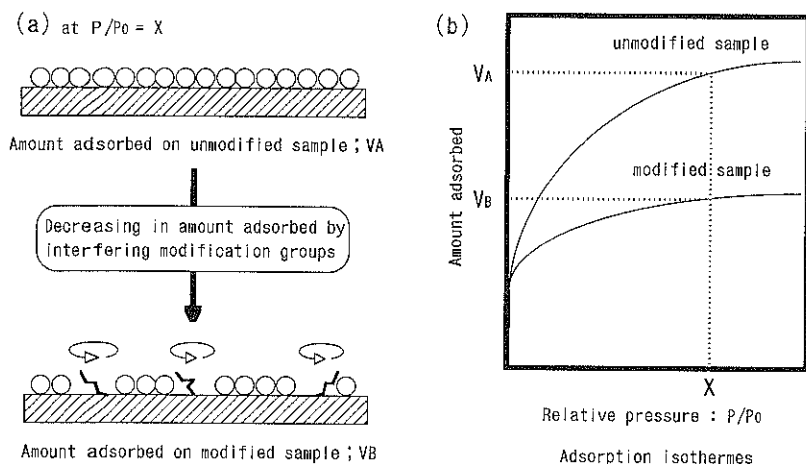
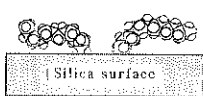
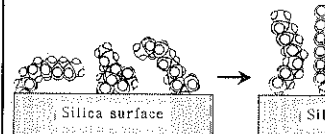


Fig. 3 Scheme of measurement for exclusion area of modification group.

Table 1 The exclusion area of dodecoxy chains at various chain density.

Chain Density (chains/nm ²)	0~0.42	0.42~0.84
Exclusion Area (nm ² /chain)	0.54~0.36	0.18~0.25
Model	The chains move freely, therefore the exclusion areas are fairly large.  Silica surface	The chains cover the silica bare surface with the increase of chain density, and chains become to stand because of being interfered with themselves.  Silica surface

改質基の構造と運動挙動までを考慮した改質基1個が表面上で占有する被覆面積と定義される。これは液体密度から推算される平均的な改質基の断面積、分子モデルあるいは低温下での改質基の運動を考慮しない占有面積と区別するためである。排除面積の概念を Fig. 3 (a) に示す。また、この測定法の概略を Fig. 3 (b) に示す。まず未改質試料に対する吸着量測定実験を行い BET 式から単分子吸着量 V_A を算出する。次に改質試料に対する吸着実験を行い、未改質試料の単分子形成時の相対圧 X での吸着量 V_B を求める。吸着量の差 $V_A - V_B$ から吸着が起こっていない表面積が算出される。この値を表面に存在する改質基の数で割ることで改質基一個あたりの排除面積を得ることができる。つまり同一相対圧における吸着量は同一ポテンシャルでの吸着剤表面への吸着量をあらわし、その変化量から排除面積が算出できるわけである。吸着質に球形近似可能な非極性分子であるネオヘ

ンタン ($(CH_3)_4C$) を使用した例がある²³⁾。フラクタル次元 $D_f \approx 2$ のシリカ粉体表面に導入した1-ドデコキシ基 ($CH_3(CH_2)_{11}O-$) の排除面積変化の例を Table 1 に示す。改質量が少ない場合の排除面積は改質基の炭素鎖が最も延びた状態で改質サイトを中心に回転運動した際の面積に近く、改質量が増すにつれ占有面積は小さくなり LB 膜や分子モデルから推測される長軸からの投影面積 0.2 nm^2 程度になり、密な状態になっていることが示される。この結果は先の表面フラクタル次元の結果と同じ傾向を示している。本法は今後、吸着分子の形状や改質表面との相互作用力などの詳細な検討を加えることで有用な改質基構造の解析手段と成ることが期待される。

2.3 ガスクロマトグラフィーを用いた解析

改質表面のキャラクタリゼーションの方法として逆相クロマトグラフィー (Inverse Gas Chromatography 略して IGC) を用いた方法がある^{24~29)}。逆相クロマトグラフィ

一は疎水性の充填剤（この場合は改質試料）と親水性の移動相との組み合わせで行われ、本来有機化合物系の分離や生化学における生体関連物質の分離に利用され高性能を発揮する。ここでは近年、改質表面の評価について報告されている数例について紹介する。

P. Schmitt らはステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) で表面改質した炭酸カルシウム粉体の表面構造を IGC 法を用いて検討した結果を報告している³⁰⁾。ここではプローブガスとして各種炭化水素が用いられ、その保持容量、ピーク形状の解析から表面の評価が行われている。IGC 測定の結果を用い、式(2)から表面自由エネルギー ΔG を計算している。

$$\Delta G = -RT \ln(V_N) + C \quad (2)$$

ここで R は気体定数、 V_N は保持容量、 C はプローブ分子、固定相の状態および表面積に依存する標準状態における実験系の定数である。また、式(3)の傾きおよび切片から、それぞれ吸着エントロピー、吸着エンタルピーについて検討している。

$$\frac{\Delta G}{T} = \Delta H \left(\frac{1}{T} \right) - \Delta S \quad (3)$$

すなわち $1/T$ に対する $\Delta G/T$ プロットから算出される。ただし、高精度を得るためには外挿に十分注意が必要である。P. Schmitt らの IGC 測定の結果から、炭酸カルシウム表面とアルカンの相互作用が改質前は固気相互

作用の特徴を示すのに対し、改質後は気液相互作用を示すことが示唆される。また、改質表面に対するアルカンの吸着エントロピーの変化から炭素鎖長 8 を境とする短鎖長アルカンと長鎖長アルカンでは改質表面に対する吸着機構が異なるとし、Fig. 4 のようなモデルを提唱している。すなわち両者の吸着エントロピー差は、短鎖長アルカンの場合には改質基に取り込まれ束縛されるが、長鎖長アルカンでは鎖長的一端のみしか取り込まれず、比較的自由度が高いために生じたものと解釈される。

一方、Z. Kessaissia らは $-140 \sim 150^\circ\text{C}$ のカラム温度で種々のプローブガスの比保持容量を測定し、その不連続性からシリカゲル上に化学吸着した直鎖アルコールの相変化について検討している³¹⁾。試料は表面水酸基 3.4 OH/nm^2 を炭素鎖長 3, 6, 10, 16, 20 の直鎖アルコキシ基で約 60 % それぞれ改質したものをを用いている。これら試料に対し各プローブガスの比保持容量が不連続となるカラム温度をプロットした結果を Fig. 5 に示す。いずれの試料の場合も鎖長に関係なく -20°C と -75°C で相変化が起きることをみいだしている。これらはポリエチレン ($-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$) や長鎖のパラフィン (C_nH_{n+2}) の転移温度との比較から、 -20°C は鎖の自由な運動が束縛される温度で、 -75°C は末端のメチル基 (CH_3) の回転運動が凍結される温度であると推察している。また -20°C と -75°C の間に鎖長に依存して変化する別の相転移点があることを指摘している。残念ながら Z. Kessaissia らの報告では改質基の分布や構造と相変化のメカニズムにまでは言及されていないが、今後他の方法などの組み合わせにより有力な情報が得られるものと思われる。

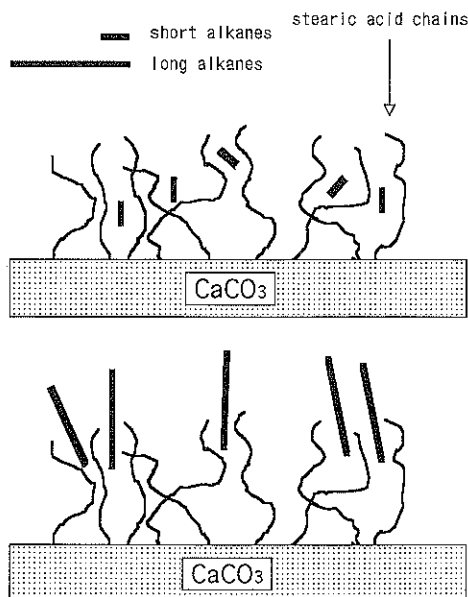


Fig. 4 Schematic representation of the adsorption of short and long alkane chains on stearic acid chemisorbed on CaCO_3 powder surface.

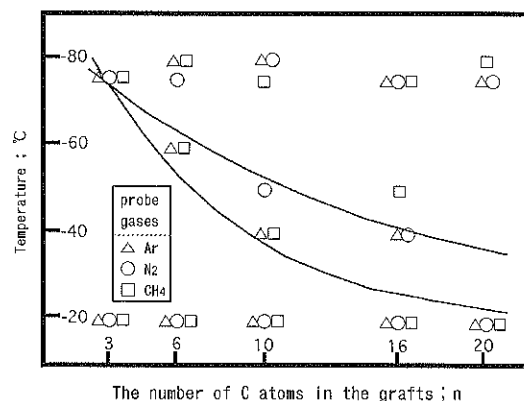
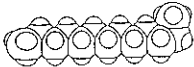
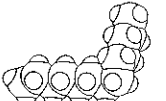


Fig. 5 Transition temperatures of alkyl chains grafted onto silica powder surfaces, as a function of the number of C atoms in the grafts.

Table 2 IR spectral bands for conformations of alkyl chains.

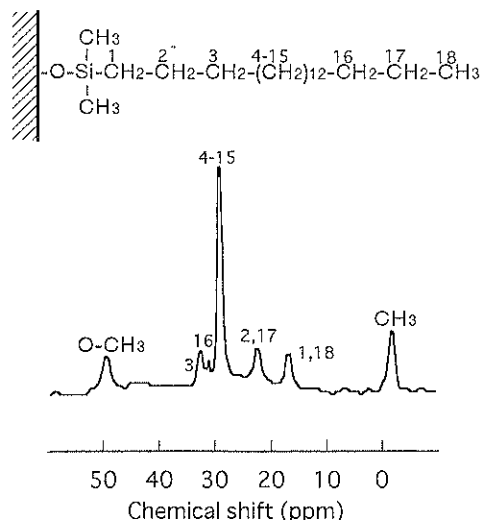
Conformation	Structure	Wavenumber
All trans		—
end-gauche		1343cm ⁻¹
double gauche		1355cm ⁻¹
Kink (g-t-g')		1371cm ⁻¹

3. 分光学的手法

通常の有機物の構造決定と同様に表面改質基の構造も IR 法, NMR 法などの分光学的な分析から決定することができる。しかしながら, 通常の溶液試料に対する測定に比して固体表面の改質基に対する測定では, 測定対象量が少ないなどの問題を抱えることが多い。

3.1 IR 法を用いた検討

IR スペクトルの解析は既知のスペクトルと比較して行うのが一般的な方法である。溶液試料に関しては IR スペクトルデータ集などスペクトル帰属の有力な手があり, よほど特殊な系でない限り比較的容易に構造解析が可能である。一方, 固体表面に関する基礎的な情報は少ないため試料の作製方法から構造が推定されていて, 原子団や結合が特定されている場合以外は構造を決定することはかなり困難である。L.C. Sander らは n-アルキルクロロシランによりシリカゲル表面に生成させたアルキル基の構造解析をアルカンのスペクトルと比較することから行っている³²⁾。Table 2 にアルカン構造と帰属を示す^{32~35)}。L.C. Sander らはこれらの各帰属位置のピーク高さから改質基一個あたりに含まれる C-C 結合中の各構造の存在割合を算出している。ジメチルオクタデシルシリル基 (C₁₈H₃₇(CH₃)₂Si-) の場合, end-gauche 型 2.4 個, double-gauche 型 0.5 個, kink 型 0.8 個であることが示されている。さらに測定温度を変化させ改質基層の相変化とコンフォメーションの関係についても言及している。彼らの報告では各構造の存在比を求める際にそれぞれの吸収スペクトルのピーク高さで算出していることから定量性に多少問題はあるといえる。しかしながら, 今後この点を改善することにより赤外分光法を用いて固体表面上に化学的に改質された改質基の構造変化をコン

**Fig. 6** ¹³C CP/MAS NMR spectra for the reaction product of n-octadecyldimethylmetoxysilane with silica gel.

フォメーションレベルで詳細に示すことが期待される。

3.2 NMR 法を用いた検討

固体 NMR を用いた表面改質基の構造解析は 1980 年代初頭の G.E. Maciel ら^{36~40)} のシリカゲル表面の水酸基およびトリメチルシリル基構造に関する報告に端を発し, その後多くの研究者によって応用されている^{41~46)}。E. Bayer らはジメチルオクタデシルシリル基について検討している⁴⁷⁾。Fig. 6 に¹³C CP/MAS NMR のスペクトルと帰属を示す。また, これらの動的挙動を調べるためにサスペンション溶液のスピン格子緩和時間 (T₁) 測定を行っている。サスペンション溶液を用いることで実際使用される系に近い状態を推測することができる。E. Bayer らのジメチルオクタデシルシリル基を表面に導入したシリカゲルのアセトニトリルサスペンションに対する T₁ の測定結果では, 溶媒のアセトニトリルに水を混合すると, 水分量の増加に伴い T₁ は短くなった。このことから水がシリカ表面上のジメチルオクタデシルシリル基の運動を抑制すると結論している。

4. 直接観察による解析

LB 膜などは X 線やその他の方法で構造が決定できる。つまりある種の規則構造を持つ場合は回折などから確かな構造を知ることができる。しかしながら, ここで取り上げてきたような系に対しては特殊な場合を除き無力である。先に紹介した吸着科学的手法や分光学的手法を工夫することで表面改質基の構造を推測することができる。しかし, 表面改質基の分布や集団構造についてのインフォメーションを得ることは難しい。これらの情報

を得るには改質表面を直接観察することが最も良い方法である。直接観察といっても本当に直接見ることは不可能であるから、ここでの直接観察とは回折などで得られる逆空間像ではなく実空間像を得るという意味である。現在のところ非導電性試料の原子像を見れる唯一の手段である原子間力顕微鏡 (AFM) にたよる他はない。この場合も LB 膜などの高規則性の表面に対しての観察例が多い中、無機固体表面上に化学吸着させたアルキル基を観察した例もある⁴⁸⁻⁵⁰⁾。藤井らは熱酸化シリコン表面上に炭素鎖長が3から18までのアルキルクロロシラン (R_nSiCl_3) を化学反応させ AFM 観察を行っている^{51, 52)}。その結果、アルキル鎖末端のメチル基の分子配列を示す AFM 像を得ている。また短距離秩序性が明確に得られる自己相関解析を行った AC (Auto Covariance) 画像から Fig. 7 (a) に示す方法で分子占有面積を求め基盤の

影響、改質基、立体障害、鎖長依存性について報告している。また、シリカ粒子表面に導入したドデコキシル基の観察例もある²³⁾。ドデコキシル基の表面改質量の異なる試料に対し観察した結果、高改質試料表面では Fig. 7 (b) に示すような改質基の集合構造が観察された。分子占有面積を求めた結果 $0.32 \text{ nm}^2/\text{-OR}$ であり LB 膜などで報告される $0.22 \text{ nm}^2/\text{-OR}$ よりもルーズな充填構造である。また低導入量試料ではこのような周期構造は観察されていない。この結果は改質基の運動性が高いことが原因であるとされている。これらは先に紹介した吸着科学的手法で予測される結果と定性的な一致を見せている。まだまだこれらの研究は始まったばかりであるが、今後さらに様々な系、条件で研究されることで、より明快に原子、分子レベルでの改質基構造が明らかとなることであろう。

5. 計算化学的手法による解析

シミュレーションを中心とする計算化学を用いた分子の反応性、物性などの理論的解析の重要性ははやくから指摘されてきた。しかし、これは取り扱える系の大きさが実状にそぐわなかったことやプログラムの取り扱いも困難であるなどの理由から、一昔前まではその道の専門家による報告が中心であった。ところが昨今、使用者に優しいユーザーインターフェースが開発され、非常に取り扱い容易なプログラムが入手可能になった。また、コンピュータの価格は低下し、計算能力は飛躍的に上昇したことなども手伝って計算化学はより多くの研究者に利用されるようになった。特に一分子オーダーでは各種物性予測や分子設計の手段としてコンピュータシミュレー

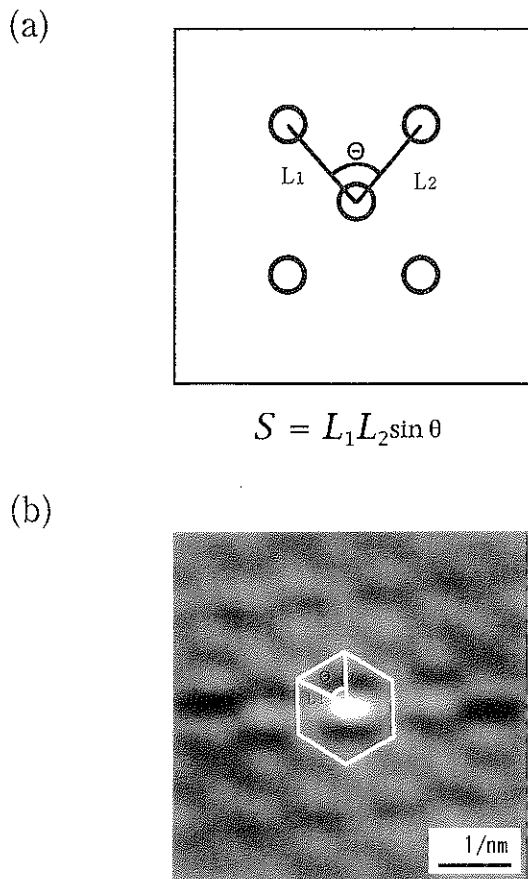


Fig. 7 An observation of surface modification groups by AFM. (a) Calculation for occupied area, (b) Autocorrelation (AC) patterns of n-dodecoxy groups on silica powder surface.

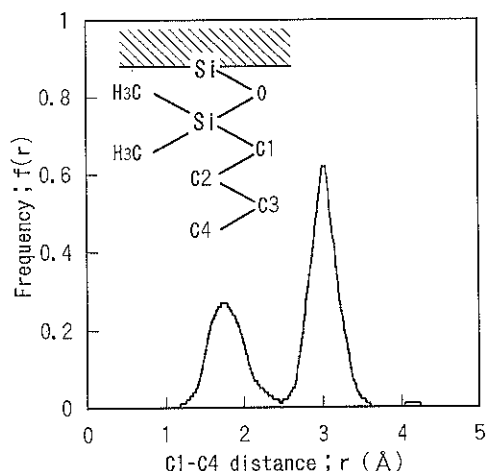


Fig. 8 C1-C4 distance distribution of n-butylidimethyl group.

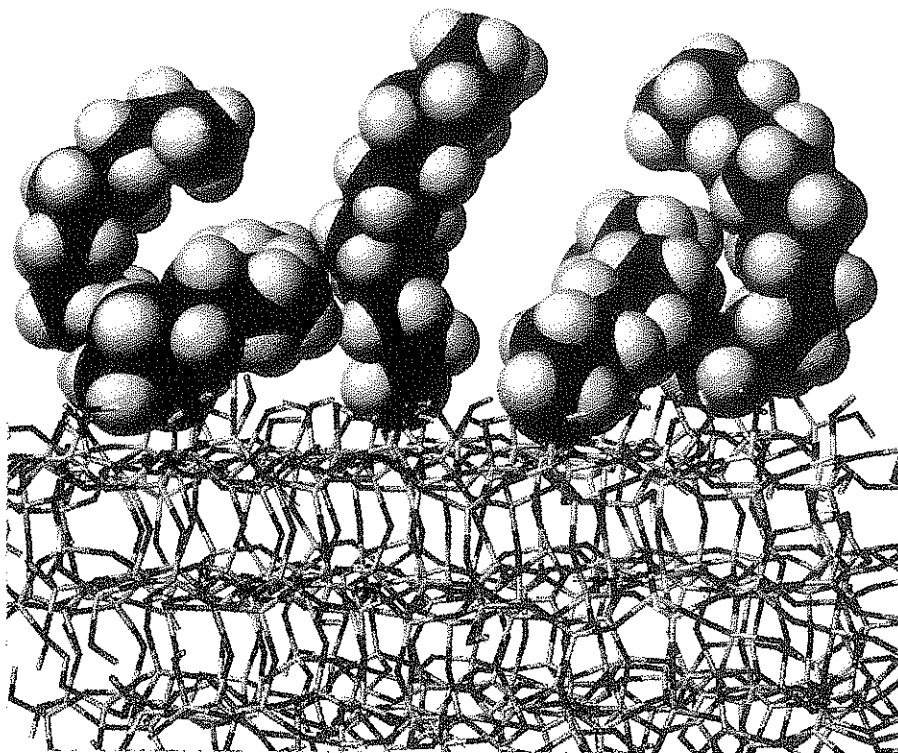


Fig. 9 A configuration snapshot of dodecoxy groups on cristobalite(111) plan by MD simulation.

ションが利用されるようになってきた。ここで取り上げてきたような系に対しても、表面設計や表面物性の解釈と予測の有力な手段として期待されその応用が進みつつある。I.Yarovsky らはアモルファスシリカ表面上に導入したジメチルプチルシリル基の構造を MD (Molecular Dynamics) 法を用いて解析している⁵³⁾。取り扱われたモデルおよび直鎖炭素鎖長中の C1-C4 間距離の計算結果を Fig. 8 に示す。C1-C4 距離は 3.25 Å と 3.95 Å をそれぞれ中心とする 2 つの分布をもった。これらの結果から直鎖炭素鎖長の形状を推測すると、C1-C4 距離 3.25 Å はゴーシュ形、3.95 Å はトランス形にそれぞれ対応する。これらの結果は C2-C3 間のねじれ角 (C1, C2, C3 を含む平面と C2, C3, C4 を含む平面のなす角; 二面角) の計算結果とも良い相関を持つとしている。また 3~18 の直鎖炭素鎖を持つアルコールで表面改質したシリカ表面モデルにおいて計算された例もある^{20, 54, 55)}。一例として炭素鎖長 18 の系に対する計算中のスナップショットを Fig. 9 に示す。これらの計算結果から改質基が改質点を中心とした首振り運動をしていることが示されている。また、その運動速度が炭素鎖長が長いほど、また改質基密度が高いほど遅くなることが指摘されている。すなわち、改質量が高い場合には隣接する改質基同

士の間に相互作用や立体障害がおこり、改質基の運動性や運動範囲が束縛あるいは狭められていると考えられる。その結果、改質基は表面に対し垂直方向に向くようになるものと解釈される。また、その立体障害は鎖長が長いものほど低改質率から始まるために運動速度に鎖長依存性があるものと思われる。これらの結果はこれまで紹介してきた実験結果から得られたモデルの多くと良い相関がある。今後より詳細な検討をし、各実験の結果と組み合わせ互いの欠点を相補うことで表面改質基の作用機構が明らかになるであろう。さらに、これらの知見を活かした表面設計への応用にも期待が寄せられている。

6. お わ り に

以上、化学的改質により生成した無機固体表面上の改質基の運動性や構造について概説した。しかしながら改質基構造に関する統一的な見解が無いため、個々の研究の紹介に止めざるをえなかった。表面改質は広く用いられている単位操作でありながら、その目的機能発現の作用機構は不明確な点が多々存在する。これは改質基の運動状態や構造解析法の決定打がないことが主な原因である。一方で同じ単位操作でありながら目的や研究分野が異なると互いの情報を得にくいことも一因であると

言える。今後、改質表面が発揮する機能や物性と表面ミクロ構造の相関を明らかにし、目的物性を発現する表面を設計するための理論構築を進めるにあたっては、これまで蓄積された表面改質技術の精密化と今回紹介した実在系でのミクロ的な表面評価法の確立、単結晶表面への化学吸着機構など、ミクロな面で表面科学との融合が是非とも必要である。また、これらの受け皿として表面科学の役割はますます重要である。

文 献

- 1) 藤 正督, 岩田宏敬, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 粉体工学会誌 **32**, 649 (1995).
- 2) 藤 正督, 岩田宏敬, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 粉体工学会誌 **33**, 740 (1996).
- 3) 慶伊富長: “吸着” (共立出版, 1965).
- 4) S.J. Gregg and K.S.W. Sing: “Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd ed.” (Academic Press, London, 1982).
- 5) 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫: “吸着の化学” (丸善, 1991).
- 6) 日本化学会編: “コロイド科学 I” (東京化学同人, 1995).
- 7) R.I. Masel: “Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces” (John Wiley & Sons, New York, 1996).
- 8) B. Mandelbrot: “The Fractal Geometry of Nature” (Freeman, San Francisco, 1982); 広中訳 “フラクタル幾何学” (日経サイエンス社, 1984).
- 9) 高安秀樹: “フラクタル” (朝倉書店, 1986).
- 10) 金子克美: 表面科学 **12**, 34 (1991).
- 11) 鈴木道隆: 粉体工学会誌 **27**, 693 (1990).
- 12) D. Avnir: “The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry” (John Wiley, New York, 1989).
- 13) D. Avnir and P. Pfeifer: New. J. Chem. **7**, 71 (1983).
- 14) P. Pfeifer and D. Avnir: Surf. Sci. **126**, 569 (1983).
- 15) P. Pfeifer and D. Avnir: J. Chem. Phys. **79**, 3558 (1993).
- 16) P. Pfeifer and D. Avnir: J. Chem. Phys. **80**, 4573 (1993).
- 17) D. Avnir, D. Farin and P. Pfeifer: J. Chem. Phys. **79**, 3558 (1993).
- 18) D. Avnir, D. Farin and P. Pfeifer: Nature **308**, 261 (1984).
- 19) D. Avnir and D. Farin: New. J. Chem. **16**, 439 (1983).
- 20) 上野省一, 藤 正督, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 第33回粉体に関する討論会講演要旨集 (1995) p. 120.
- 21) 伊藤武利, 藤 正督, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 第45回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 (1992) p. 468.
- 22) 中村雅彦, 辻井清司: 材料 **41**, 202 (1992).
- 23) 町田琴恵, 藤 正督, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 粉体工学会秋期研究発表会講演要旨集 (1996) p. 28.
- 24) C.S. Flour and E. Papirer: J. Colloid Interface Sci. **91**, 69 (1983).
- 25) P.J. Lin and J.F. Parcher: J. Colloid Interface Sci. **91**, 76 (1983).
- 26) E. Papirer, J.-M. Perrin, B. Siffert and G. Philipponneau: J. Colloid Interface Sci. **144**, 263 (1991).
- 27) I. Tjibburg, J. Jagiello, A. Vidak and E. Papirer: Langmuir **7**, 2243 (1991).
- 28) D.P. Kamdem: Langmuir **9**, 3039 (1993).
- 29) 木全一博, 田中信男: 表面 **32**, 178 (1994).
- 30) P. Schmitt, E. Koerper, J. Schultz and E. Papirer: Chromatographia **25**, 786 (1988).
- 31) Z. Kessaissia, E. Papirer and J. -B. Donnet: J. Colloid Interface Sci. **79**, 257 (1981).
- 32) L.C. Sander, J.B. Callis and L.R. Field: Anal. Chem. **55**, 1068 (1983).
- 33) R.G. Snyder: J. Chem. Phys. **47**, 1316 (1967).
- 34) M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss and R.G. Snyder: J. Am. Chem. Soc. **104**, 6237 (1982).
- 35) M. Maroncelli, S.P. Qi, R.G. Snyder and H.L. Strauss: Science **214**, 188 (1981).
- 36) G.E. Maciel and D.W. Sendorf: J. Am. Chem. Soc. **102**, 7606 (1980).
- 37) G.E. Maciel, D.W. Sendorf and V.J. Bartuska: J. Chromatogr. **205**, 438 (1981).
- 38) D.W. Sendorof and G.E. Maciel: J. Phys. Chem. **86**, 5208 (1982).
- 39) D.W. Sendorof and G.E. Maciel: J. Am. Chem. Soc. **105**, 1848 (1983).
- 40) D.W. Sendorof and G.E. Maciel: J. Am. Chem. Soc. **105**, 3767 (1983).
- 41) D. Slotfeldt-Ellingsen and H.A. Resing: J. Phys. Chem. **84**, 220 (1980).
- 42) R.K. Gilpin and M.E. Gangoda: J. Chromatogr. Sci. **21**, 352 (1983).
- 43) H.A. Claessens, L.J.M. van de Van, J.W. de Haan, C.A. Cramers and N. Vonk: J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. **6**, 433 (1983).
- 44) M.E. Gangoda and R.K. Gilpin: J. Magn. Reson. **53**, 140 (1983).
- 45) E. Bayer, K. Aibert, J. Reiners and M. Nieder: J. Chromatogr. **264**, 197 (1983).
- 46) R.K. Gilpin and M.E. Gangoda: Anal. Chem. **56**, 56 (1984).
- 47) E. Bayer, A. Paulus, B. Peters, G. Laupp, J. Reiners and K. Aibert: J. Chromatogr. **364**, 25 (1986).
- 48) D.H. Flinn, D.A. Guzonas and R.-H. Yoon: Colloids Surf. **87**, 163 (1994).
- 49) N. Yoshino: Chem. Lett. 735 (1994).
- 50) X.-D. Xiao, G. Liu, D.H. Charych and M. Salmeron: Langmuir **11**, 1600 (1995).
- 51) M. Fujii, S. Sugawara, K. Fukuda, T. Kato and T. Seimiya: Langmuir **11**, 405 (1995).
- 52) 藤井正俊, 清宮 懋: 表面 **32**, 2 (1994).
- 53) I. Yarovsky, M.-I. Aguilar and M.T.W. Hearn: J. Chromatogr. A **660**, 75 (1994).
- 54) 上野省一, 藤 正督, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 第34回粉体に関する討論会講演要旨集 (1996) p. 50.
- 55) 上野省一, 藤 正督, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 粉体工学会秋期研究発表会講演要旨集 (1996) p. 30.