

無機ナノシート液晶の発見と展開

中戸晃之

九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系
〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1

Discovery and Development of Inorganic Nanosheet Liquid Crystals

Teruyuki NAKATO

Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology
1-1 Sensui-cho, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550, Japan

Abstract

Inorganic nanosheets obtained by exfoliation of layered crystals such as smectite-type clays have been actively investigated as building blocks of nanomaterials in the past 25 years. However, their colloidal systems were at the outside of such a research trend. At the beginning of 21st century, liquid crystalline behavior of colloidal nanosheets was recalled into academic studies, and then the materials chemistry of 'nanosheet liquid crystals' has been gradually developed. Many popular nanosheets have been registered at the library of liquid crystals. Nanosheet liquid crystals are rare examples of inorganic soft materials, whose properties are greatly different from their mother crystals due to their softness. A typical property of nanosheet liquid crystals is structural coloration reflecting long periodic lengths between nanosheets. Also, technical inventory of manipulating liquid crystalline nanosheets has been enriched as exemplified by electric alignment and optical manipulation. Hierarchical structures of liquid crystalline nanosheets up to mm-level lengths have been organized with appropriate combination of manipulating techniques.

Key Words: exfoliation, nanosheet, colloid, liquid crystal, manipulation

1. はじめに一層間化合物からナノシートへ、 ナノシートから液晶へ

20世紀最後の四半世紀、粘土鉱物、特にスメクタイトの化学は層間化合物の時代であった¹⁾。粘土鉱物が層間に他の分子やイオンを取り込んだ物質は古くから知られていたが、この時期以降、この種の物質を層間化合物と呼ぶことが一般化する。同じころ、超分子や分子集合体といった、既知の分子であってもそれを集めることで従来にはない機能を引き出す材料化学が、化学コミュニティで市民権を得る。粘土鉱物の層間化合物も、粘土鉱物のホスト層と包接されたゲスト分子との分子集合体、21世紀になってナノテクノロジーの語が出てくるとナノハイブリッドあるいはナノコンポジット、という位置づけを獲得する。この流れに乗って、粘土鉱物の材料化学は分子レベル、21世紀にはナノレベル、の構造を精密にそして自在に設計する方向へと発展してきた。

層間化合物の構造設計を拡張してゆく中で、1994年、

層状結晶が溶媒中で積層性を失って単位層になる現象が再発見された^{2,3)}。それまで無限膨潤と呼ばれていたこの現象は、以後、剥離 (exfoliation) と呼ばれ、得られる超薄層はナノシートと言われるようになる。層状結晶を剥離させることで、積層状態の結晶層間には取り込めないゲスト分子を包接できるようになる。複数種のゲスト分子も所望の序列で包接できる。折しもポリマークレイナノコンポジットが登場し、層状結晶の剥離ナノシートが、自在なナノ構造構築の魔法の部品として使われるようになっていった。

時代が一巡りした2001年、Davidsonらが、層状リン酸アンチモン $H_3Sb_3P_2O_{14}$ の剥離ナノシートのコロイド液晶性を *Nature* 誌で発表した⁴⁾。これも再発見であり、ベントナイトのコロイドが液晶性 (とは書かれていないが同じ挙動) を示すことは、1938年に報告されている⁵⁾。さはあるが、液晶という先端の響きをもつ語とナノシートそしてコロイドとを連結させた論文が *Nature* 誌に載り、今ではナノシート液晶と呼ばれている材料の研究を

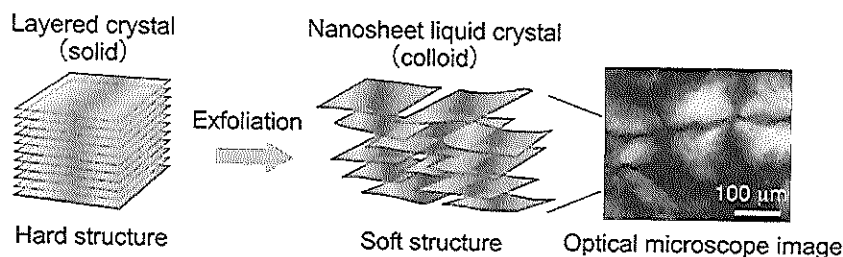


Fig. 1 Schematic representation of the transformation of layered crystals to nanosheet liquid crystals through exfoliation, and a typical polarized optical microscope image of a niobate nanosheet liquid crystal

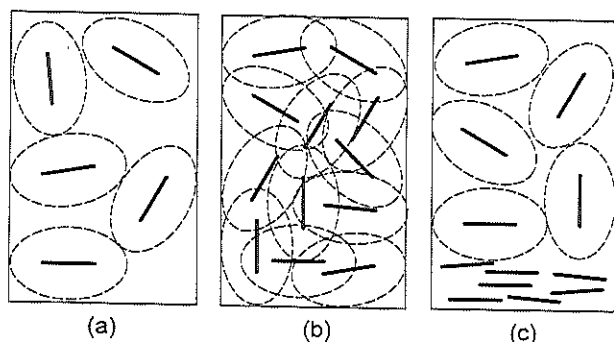


Fig. 2 Schematic representation of the isotropic to liquid crystalline phase transition in a colloid of anisotropic particles. The colloidal particles (represented by rods) are randomly dispersed to form an isotropic phase at a low concentration (a). However, such an orientation becomes impossible by overlap of free volume for rotation (represented by ellipses surrounded with dashed lines) of the particles at a high concentration (b). When a part of the particles is orientationally ordered to form a liquid crystalline phase, the free volume of the residual particles is recovered (c)

発展させる副期となった。われわれにとっては、層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ の剥離ナノシートのコロイドで液晶性を発見し⁶⁾、その素性をあれこれ考えていたときにあたる。Davidson らにはわずかに遅れたが、以来われわれも、主に材料化学の立場からナノシート液晶の研究を続けている。本稿では、ナノシート液晶の特徴、そしてわれわれの研究を中心とした最近の動向を解説する。

2. ナノシート液晶の形成と構造

液晶とは、液体と結晶の中間の物質をいう。構成単位(分子や粒子)が位置や配向の秩序性を保ちながら流動する物質である。液晶には、結晶が融解する過程でできるサーモトロピック液晶と、溶液もしくはコロイド中で溶質または分散質が一定濃度以上のときに生じるリオトロピック液晶とがある。ナノシート液晶は後者にあたる。層状結晶の剥離を溶媒中で行えば(そうするのが一般的であるが)、ナノシートはコロイドとして得られる。このコロイド中でナノシートの濃度が高ければ、コロイドは液晶性を示す(Fig. 1)。その意味では、われわれ以外にも、層状結晶の剥離にかかわる多くの研究者が

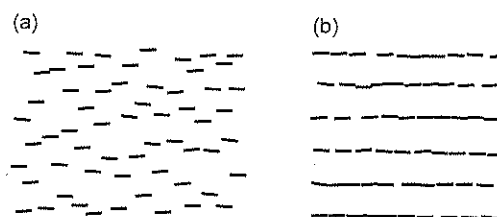


Fig. 3 Schematic representation of (a) nematic and (b) lamellar phases of nanosheet liquid crystals

ナノシート液晶を見ていたであろう。われわれは、その背景を探ただけだった。

ナノシート液晶の形成原理は、エントロピーによる安定化によって説明される^{7,8)}。Fig. 2に模式的に示すように、ナノシートのような異方性粒子では、自由回転に必要な体積が粒子の実体積に比べて非常に大きい。このような粒子は、コロイド中の濃度が高くなると、自由回転に必要な体積を確保できなくなり、エントロピーを損失する(Fig. 2b)。ここで一部の粒子が配向すると、配向粒子は並進のエントロピーを得る。また、残余粒子は自由回転を回復する(Fig. 2c)。その結果、系全体としてエントロピーが最大になって安定化される。このときの粒子配向が、液晶の形成を意味する^{9,11)}。粒子の形状異方性が高くなるほど、自由回転に必要な体積が大きくなり、低い粒子濃度から液晶相が形成される。層状結晶の剥離ナノシートは、厚さ1 nm程度に対し粒子の幅は数百 nm から10 μm以上に及び、形状異方性が高い。そのため、低い粒子濃度で液晶性が発現する。それゆえナノシートは、コロイド液晶の分野でも特異な物質群となっている。

ナノシート液晶中では、コロイド粒子であるナノシートが配向秩序をもって分散している。その際、ナノシートは互いにおおむね平行に配向するであろうことはナノシートの形状から容易に想像でき、X線や中性子の小角散乱の測定結果でも裏付けられている。しかし、ナノシートが“おおむね平行に配向”する秩序性は、Fig. 3に示すように、ナノシート重心の位置秩序をもたないネマティック相と位置秩序をもつラメラ相とに分類できる⁹⁾。どちらの相が形成されているかは、小角散乱の線幅や高次ピークの出現から判断するが、測定精度などにも依存する。粘土鉱物のナノシート液晶はおおむねネマティック相とされているが¹⁰⁾、ラメラ相と同定されている例もある¹¹⁾。

このようなナノシート液晶の構造は、「ナノシートが溶媒中で、ブラウン運動しながら、数十nm以上の大きな周期長の配向秩序を保ってコロイド分散している」描像を導く。この描像は、固体の層間化合物とはまったく異なり、ポリマー・クレイ・ナノコンポジットとの比較でもナノシートの流動性の有無が違ふ。球形あるいは不定形粒子からなる通常のコロイドとは、構造の有無という著しい違いがある。ナノシート液晶の描像に近いのは、無機結晶や無機粒子よりも、生体組織である。ここから、「結晶を出発原料として得られる、生物のように柔らかで、周期長の大きな構造をもつ無機材料」という、ナノシート液晶の無二の個性が見えてくる。

3. 構造色

ナノシート液晶の大きな周期長にもとづく物性として、最近注目されているのが構造色である。発色現象には、物質が光エネルギーを吸収することにもとづく色（吸光・発光）と、周期構造による光の反射・散乱現象にもとづく色とがある。染料や顔料の色は前者であり、構造色は後者になる¹²⁾。前者の発色は吸収した光エネルギーが色材の分解や別反応による環境影響を誘発するため、昨今、光の進路を変えるだけで生じる構造色が注目されるようになった。蝶、タマムシ、オパールなど自然界でよく見られる色には、構造色が多い。構造色の発現には媒質（多くの場合は水）との屈折率差が重要で、長距離にわたって周期構造が維持されるほど明敏な発色が得られる。ナノシート液晶では、粒子は無機物で有機物より屈折率が大きく、剛直で大きなサイズのナノシートが広い液晶ドメインをつくる。これらは、構造色材料としてのアドバンテージになる。

実際、ナノシート液晶研究の発端となったリン酸アンチモン $H_3Sb_3P_2O_{14}$ の論文で、すでに青色の構造色が報告されている⁴⁾。その後、スメクタイト、リン酸ジルコ

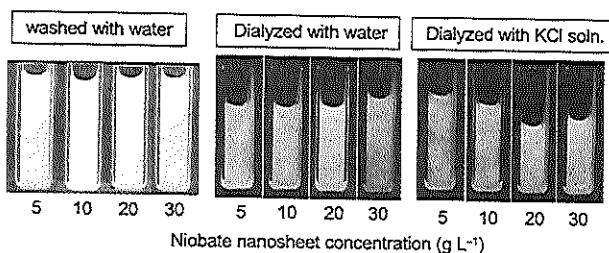


Fig. 4 Appearance of structural colors of niobate nanosheet colloids with different nanosheet concentrations and treatment conditions

White turbid colloids washed with water (left image) were prepared and then subjected to further dialysis with water (middle image) or to dialysis with a KCl solution (right image), thereby showing structural colors.

Adopted from ref. 17) with permission from The Chemical Society of Japan

ニウムやチタン酸のナノシート液晶でも構造色が見いだされた¹³⁻¹⁶⁾。ナノシート液晶の構造色は、ラメラ状に配列したナノシート間の周期長（底面間隔）によって決まるので、液晶を形成している状態でこの長さを変化させられれば、色可変のナノシート液晶になる。われわれは、ニオブ酸ナノシート液晶で、共存電解質の濃度や種類を変えることで、構造色を変化させられることを見いだした (Fig. 4)¹⁷⁾。また、色は光の入射角にも依存するので、液晶ドメインの配向制御によって入射光との間の角度を変え、色変化を実現した系もある^{14,15)}。

4. ナノシート液晶の配向制御

ナノシート液晶のもう一つの特徴である柔らかさは、外場による配向制御と結びつく。ディスプレイをはじめとする液晶の応用も、すべてこの挙動が基礎となっている。液晶が外場によって配向するのは、液晶の構成単位の異方的な形状と、それに起因する物性（誘電率、磁化率など）の異方性にもとづく。ナノシート液晶の場合は、ナノシートの向きが外場によって変化する。これまで、せん断、磁場、電場による配向変化が報告されている^{18,19)}。ほとんどの場合、ナノシートの長手方向が外場と平行になる。

電場配向は、液晶の配向制御としてもっとも一般的な手法である。しかし、ナノシート液晶への適用には問題が出てくる。この液晶では、荷電粒子であるナノシートが水にコロイド分散している。そのため、直流電場を印加すると、ナノシートが一方の電極に堆積してしまう。この問題は交流電場を用いることで解決され、この10年ほどの間に、いくつかの無機ナノシート液晶で電場マニピュレーションが報告されるようになった。電場の条件はナノシートの種類にもよるが、数十kHzの交流電場を数〜数百 $V cm^{-1}$ の電界強度で印加することが多い。粘土鉱物のナノシート液晶では、バイデライトやフルオロヘクトライトのコロイドで電場配向が達成されており^{18,20)}、ニオブ酸²¹⁾ や酸化グラフェン²²⁾ のナノシート液晶でも報告がある。

ナノシート液晶への外場印加では、ナノシートの2次元形状を利用した階層的な配向制御を行うことができる。実のところ、単一の外場でナノシートの向きを一方方向に揃えることはできない。なぜなら、ナノシートの2つの長辺のうちの1つを外場に沿って配向させても、もう一方の長辺の向きを規定できないからである。これは、2つの外場の重畳印加によってナノシートの配向制御を深度化させ、より多様な構造を構築するアイデアをもたらした。ここで、ナノシート液晶の構成単位（ナノシート）が一般的な有機液晶のそれ（分子）よりも格段に大きいことを考えると、ナノシート液晶による特徴的な構造は、ナノシートから出発してマクロスケールに至る階層構造として現れることになる。

ニオブ酸ナノシート液晶に対して、ナノシートの外場

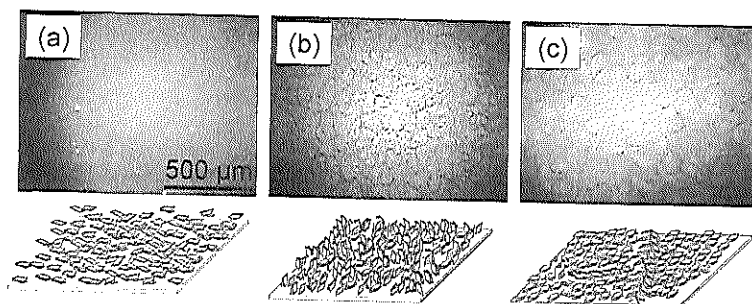


Fig. 5 Gray-scaled fluorescence optical microscopy images and schematic representation of nanosheet arrangement of the niobate nanosheet liquid crystal (5 g L^{-1}) in a $100\text{-}\mu\text{m}$ thick cell before (a) and after incubation for (b) 60 and (c) 120 min. Adopted from ref. 23) with permission from the PCCP Owner Societies

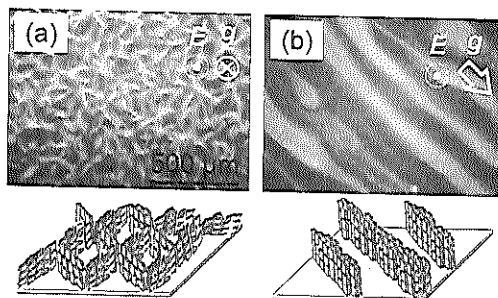


Fig. 6 Gray-scaled fluorescence optical microscopy images and schematic representation of nanosheet arrangement of the niobate nanosheet liquid crystal (5 g L^{-1}) in a $100\text{-}\mu\text{m}$ thick cell after incubation at room temperature for 120 min and subsequent application of an electric field of 500 V cm^{-1} and 50 kHz (a) for 8 min with the direction of electric field parallel to gravity and (b) for 60 min with the direction of electric field perpendicular to gravity. Adopted from ref. 23) with permission from the PCCP Owner Societies

配向と液晶ドメインの成長制御を組み合わせることで、階層的マクロ構造を構築できる^{23,24)}。その様子を Fig. 5, Fig. 6 に示す。ニオブ酸ナノシートの粒径は約 $2 \mu\text{m}$ であるが、コロイド中で集積・配向させることで、肉眼で識別可能なスケールの構造を形成する。構造形成の第一段階は、液晶中でナノシートが自己集合することによる液晶ドメインの形成で、液晶を薄層セルに注入して室温で静置する（この過程をインキュベーションと呼んでいる）と、蛍光顕微鏡像に示すように、液晶のインキュベーションによって、濃色の線に囲まれた淡色の領域が観察されるようになる (Fig. 5)。これが液晶ドメインで、そのサイズはインキュベーションの時間に伴って増大する。第二段階はナノシートの電場配向で、ドメインが成長した液晶に対して、重力と同じ方向に交流電場を印加すると、網状の組織が形成される (Fig. 6a)。網目の一辺の長さはドメインのサイズと同程度である。ナノシート液晶のインキュベーションによって一辺 $2 \mu\text{m}$ 程度のナノシートが集積して sub-mm サイズのドメインを形成し、これが2次構造単位となって電場配向して、ドメインのサイズを反映するマクロ構造を形成するという、階

層的組織化が起こったと考えられる。一方、電場を重力と垂直に印加すると、縞状の組織構造が得られる。縞は重力に沿って生じる (Fig. 6b)。電場によってナノシートが基板と垂直に配向し、その上で基板の面内方向の配向が重力によって規制され、最終的にナノシートが一方向に配列したと考えられる。

5. ナノシート液晶の光マニピュレーション

ナノシート液晶を操作する外場として、光の放射圧を用いることもできる。光の粒子性により、光子が物体に衝突し、反射や屈折、光吸収が生じると、光子の運動量に変化する。このとき、運動量変化に対応する力が粒子に作用する。これが光の放射圧である²⁵⁾。通常光の放射圧は非常に弱いですが、レーザー光を集光することで、大気圧下や水中でコロイド粒子を操作するのに十分な放射圧が得られる。この技術は光マニピュレーションまたは光ピンセットと呼ばれ、開発者の Ashkin²⁶⁾ は2018年のノーベル物理学賞を受賞している。光マニピュレーションによるコロイド粒子の操作が、球形粒子から棒状粒子へと広がる中で、われわれは、板状粒子であるナノシートの操作に初めて取り組んだ。

われわれが検討したのは、ニオブ酸ナノシート液晶の光マニピュレーションである。まず、液晶を形成していないニオブ酸ナノシートのコロイドで、単一粒子の捕捉・操作を行った^{27,28)}。その様子を Fig. 7 に示す。レーザー光は紙面に垂直に入射しており、ナノシートはレーザー光の焦点（図の中心付近の片矢印が示す位置）に捕捉され、その面をレーザー光の進行方向に対して平行になるように（つまり紙面に垂直になるように）配向する。さらにレーザー光を照射し続けると、捕捉されたナノシートは、照射したレーザー光の偏光の向き（図の両矢印で表される対角線の向き）と同じ方向を向く。これは、ナノシートが光の進行方向（放射圧が主に働く）と光電場の向き（偏光方向）の2方向からの配向規制を受けていることを意味する。つまり、2方向からの外場印加と同等の働きを単一のレーザー光照射で実現している。これは光マニピュレーションの特徴の一つであろう。

ナノシートのコロイドが液晶を形成していると、ナノ

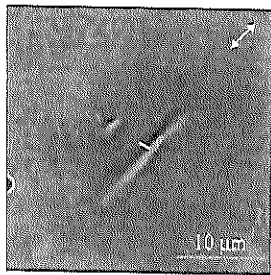


Fig. 7 Optical microscope images of a single colloidal niobate nanosheet under the irradiation of linearly polarized laser beam

The single-headed white arrow points the focusing point of the laser beam, and the double-headed arrow indicates the polarized direction of the laser beam

Adopted from a ref. 28) with permission
Copyright (2019) American Chemical Society

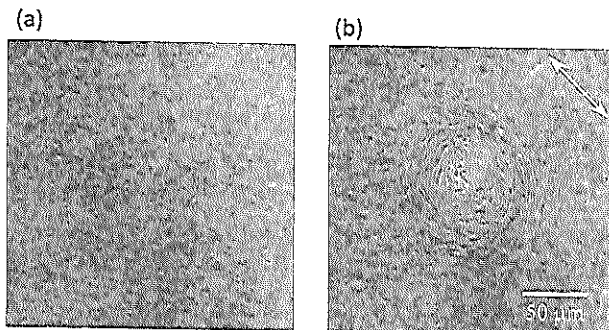


Fig. 8 Optical microscope images of liquid crystalline colloidal niobate nanosheets (a) before and (b) during the irradiation of linearly polarized laser beam

The double-headed arrow indicates the polarized direction of the laser beam

シート間の相互作用とレーザー光による捕捉とが協同的に働き、階層的な構造形成が起こる²⁹⁾。ニオブ酸ナノシート液晶へレーザー光を照射したときの構造形成の様子をFig. 8に示す。レーザー光の進行方向は紙面と垂直で、照射したレーザー光の焦点の大きさは $1\mu\text{m}$ 未満であるにもかかわらず、2つの配向ドメインから構成された大きさ $100\mu\text{m}$ 程度の階層構造が、焦点を中心として形成された。ひとつめのドメインは、図では明らかではないが焦点近くに形成され、このドメインでのナノシートの配向は、レーザーの進行方向と光の偏光に対して平行である。もうひとつのドメインは、レーザー光の進行方向に対して平行になるように配向したナノシートが、焦点を中心としたひとつめのドメインの外側に年輪状に配列したドメインであり、その大きさは、焦点の大きさよりも格段に大きい $100\mu\text{m}$ 程度になる。通常のコロイドでは、光マニピュレーションの働く範囲はレーザー光の焦点に限られるが、われわれの結果は、粒子間相互作用を組み込むことで、焦点外縁におよぶ大きな構造をコロイド中で形成させられることを示している。ただし、

ここで言う「大きな構造」は、照射するレーザー光に対しては非常に大きい、電場のような巨視的な外場にくらべるとなお小さい。換言すれば、われわれは、外場の適切な選択によって、所望のサイズの構造をナノシート液晶中に自在に形成させる手法を獲得できたのかもしれない。

6. おわりに

層状結晶の剥離ナノシートは、一般的にはナノ材料の部品 (building block) として扱われ、多くの論文が発表されてきた。いまなお研究は盛んである。このようなナノシートを部品と見る立場からは、そのコロイドはナノシートの貯蔵庫にすぎないかもしれない。しかし、ナノシートのコロイドをナノシートと溶媒が一体としてふるまう一つの系と見ることで、固い無機結晶を柔らかい材料 (ソフトマテリアル) に変身させる、いままでにない材料開発の方向性が見えてくる。この柔らかいナノシート材料を象徴する存在が、ナノシート液晶である。研究を始めた当初は、スメクタイトが液晶になるなど相当な如何物だったが、最近は当たり前の知識になってきたように思う。ナノシート液晶の研究も進歩を続け、外場操作による階層的なマクロ構造形成など、この材料特有の挙動が明らかになりつつある。本稿では触れなかったが、機能材料への応用を期待させる物性も少しずつ見つかっている。これからも、粘土鉱物や類縁の層状結晶の材料化学の中で、ナノシート液晶、あるいはもっと広くナノシートのコロイドの重要性は高まってゆくであろう。

謝 辞

研究室の毛利恵美子助教、南野佳宏博士ほか学生のみなさんに実験を遂行していただきました。山口大学の川俣純教授、鈴木康孝准教授、東京農工大学の岩井俊昭教授には光マニピュレーションの共同研究をしていただきました。福岡工業大学の宮元展義准教授には、もっとも分野に近い研究者として深い議論をしていただきました。記して謝意を表します。

注

注1) 図で液晶相を下方に描いているのは、液晶相の方が等方相よりも粒子密度が高く、コロイド中で下方に来ることが多いからである (例外もある)。ただし、粒子はあくまで溶媒中にコロイド分散しており、沈降しているわけではない。

引用文献

- 1) Nakato, T., Kawamata, J. and Takagi, S. (2017)

- Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials: Fundamentals and Applications of Two-Dimensional Systems (T. Nakato, J. Kawamata and S. Takagi, eds.). pp. 3–31. Springer Japan, Tokyo.
- 2) Kleinfeld, E. R. and Ferguson, G. S. (1994) *Science*, **265**, 370–373.
 - 3) Keller, S. W., Kim, H.-N. and Mallouk, T. E. (1994) *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8817–8818.
 - 4) Gabriel, J.-C. P., Camerel, F., Lemaire, B. J., Desvaux, H., Davidson, P. and Batail, P. (2001) *Nature*, **413**, 504–508.
 - 5) Langmuir, I. (1938) *J. Chem. Phys.*, **6**, 873–896.
 - 6) Miyamoto, N. and Nakato, T. (2002) *Adv. Mater.*, **14**, 1267–1270.
 - 7) Onsager, L. (1949) *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627–659.
 - 8) 今井正幸 (2007) ソフトマターの秩序形成 pp. 49–71. シュプリンガー・ジャパン 東京.
 - 9) Yamaguchi, D., Miyamoto, N., Fujita, T., Nakato, T., Koizumi, S., Ohta, N., Yagi, N. and Hashimoto, T. (2012) *Phys. Rev. E*, **85**, 011403–011401–011403–011415.
 - 10) Michot, L. J., Bihannic, I., Maddi, S., Funari, S. S., Baravian, C., Levitz, P. and Davidson, P. (2006) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 16101–16104.
 - 11) Miyamoto, N., Iijima, H., Ohkubo, H. and Yamauchi, Y. (2010) *Chem. Commun.*, **46**, 4166–4168.
 - 12) Rayleigh, L. (1919) *Philos. Mag.*, **37**, 98–111.
 - 13) Wong, M., Ishige, R., Hoshino, T., Hawkins, S., Li, P., Takahara, A. and Sue, H.-J. (2014) *Chem. Mater.*, **26**, 1528–1537.
 - 14) Sano, K., Kim, Y. S., Ishida, Y., Ebina, Y., Sasaki, T., Hikima, T. and Aida, T. (2016) *Nat. Commun.*, **7**, 12559.
 - 15) Masud, A. R., Hong, S.-H., Shen, T.-Z., Shahzad, A. and Song, J.-K. (2018) *RSC Adv.*, **8**, 16549–16556.
 - 16) 山本伸也・宮元展義 (2016) 第60回粘土科学討論会発表抄録 B24.
 - 17) Mouri, E., Ogami, C., Fukumoto, T. and Nakato, T. (2020) *Chem. Lett.*, **49**, 717–720.
 - 18) Paineau, E., Antonova, K., Baravian, C., Bihannic, I., Davidson, P., Dozov, I., Impéror-Clerc, M., Levitz, P., Madsen, A., Meneau, F. and Michot, L. J. (2009) *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15858–15869.
 - 19) Miyamoto, N. and Nakato, T. (2004) *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6152–6159.
 - 20) Inadomi, T., Ikeda, S., Okumura, Y., Kikuchi, H. and Miyamoto, N. (2014) *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 1741–1746.
 - 21) Nakato, T., Nakamura, K., Shimada, Y., Shido, Y., Houryu, T., Iimura, Y. and Miyata, H. (2011) *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8934–8939.
 - 22) Shen, T.-Z., Hong, S.-H. and Song, J.-K. (2014) *Nat. Mater.*, **13**, 394–399.
 - 23) Nakato, T., Nono, Y., Mouri, E. and Nakata, M. (2014) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 955–962.
 - 24) Nono, Y., Mouri, E., Nakata, M. and Nakato, T. (2016) *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 2967–2974.
 - 25) Ashkin, A. (1997) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 4853–4860.
 - 26) Ashkin, A. (1970) *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 156–159.
 - 27) Tominaga, M., Higashi, Y., Kumamoto, T., Nagashita, T., Nakato, T., Suzuki, Y. and Kawamata, J. (2018) *Clays Clay Miner.*, **66**, 138–145.
 - 28) Nakato, T., Higashi, Y., Ishitobi, W., Nagashita, T., Tominaga, M., Suzuki, Y., Iwai, T. and Kawamata, J. (2019) *Langmuir*, **35**, 5568–5573.
 - 29) Tominaga, M., Nagashita, T., Kumamoto, T., Higashi, Y., Iwai, T., Nakato, T., Suzuki, Y. and Kawamata, J. (2018) *ACS Photonics*, **5**, 1288–1293.