<総説>

(受理：平成 25 年 8 月 19 日)

固／水界面における界面活性剤吸着膜の
X 線反射率・回折法による構造解析Structural Analysis of Surfactant Adsorbed Films at the Solid/
Water Interface using X-ray Reflectometry and Diffractometry

飯村 兼一*

Ken-ichi IIMURA

1. はじめに

界面活性剤は、その水溶液中において自己会合し、分子集合体を形成する。その構造は、界面活性剤の分子構造や水溶液条件（界面活性剤濃度、温度、pH、塩濃度など）に依存するが、最も一般的に知られている球状ミセルから、棒状・ひも状ミセル、二分子膜が層状に重なったラメラ、あるいは二分子膜が球状に閉じて内水相を保持した袋状構造体であるベシクル（リボソーム）など、様々である。一方、界面活性剤は、その溶液が接する界面に吸着・配向して、分子膜を形成する。気／水界面、即ち界面活性剤水溶液の表面には、疎水基を空気側に向けて配向した吸着単分子膜（または Gibbs 単分子膜とも呼ばれる）が形成されるが、その単分子膜においては、界面活性剤分子が集合し、分子の粗密や配向・配列の違いによって区別される二次元の組織化構造体が形成される^{1~4)}。一方、界面活性剤水溶液中に固体を浸漬した場合には、固体と水の界面に吸着膜が形成される。この固／水界面では、界面活性剤分子同士、および界面活性剤と水分子や共存イオンなどとの相互作用に加えて、固体との相互作用も加わり、様々な構造体が形成される。

図 1 には、親水性固体と水の界面における界面活性剤分子の吸着構造の幾つかを模式的に示した^{5~7)}。固体基板との間に特別強固な引力的相互作用がなければ、疎水基を水側に向けた単分子膜の状態では安定に存在することは難しく、他の界面活性剤を、(a) 疎水基側に 1 層目とは逆の配向で吸着させた二分子膜として、あるいは (b) ヘミミセルの

図 1 親水性固体／水界面に対する界面活性剤の吸着構造
(a) 二分子膜, (b) 単分子膜上のヘミミセル,
(c) ミセル状吸着

飯村 兼一

略歴：1994年宇都宮大学大学院工学研究科博士前期課程修了。
1995年宇都宮大学大学院工学研究科博士後期課程退学。
1995年宇都宮大学工学部助手。
2000年博士（工学）取得（東京工業大学）。2001年マックスプランク研究所（ドイツ、ポツダム）特別研究員。2004年クイーンズランド大学（オーストラリア）在外研究員。2005年宇都宮大学工学部助教授。2008年宇都宮大学大学院工学研究科准教授。

専門：コロイド・界面化学，特に、有機分子膜の構造、物性、機能。

受賞：日本化学会コロイドおよび界面化学部会 科学奨励賞など。

* 宇都宮大学大学院工学研究科
宇都宮市陽東 7-1-2 〒321-8585
Graduate School of Engineering, Utsunomiya University
7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585, Japan

状態で吸着させた構造を取る。一方、(c) ミセル状 (球状、棒状を含む) の吸着膜構造も報告されている^{5,6)}。

固/水界面における吸着膜構造の詳細な理解は、コロイド・界面化学の視点からはもちろん、接着やぬれ、潤滑、分散などの界面現象に関わる多くの産業分野にとって非常に重要である。しかし、固/水界面は、固/気や気/液界面とは異なって、圧倒的に多量の分子・原子で構成される 2 つのバルク相に囲まれた界面であり、その埋もれた界面に存在するたった 1 ～数分子厚の分子膜の構造を詳細に解析することは容易ではない。そのような中で、高い輝度や平行性などの特徴を有した放射光を利用した各種測定法は、界面構造解析のための強力なツールである。特に、X 線反射率 (X-ray Reflectivity: XR) 法と微小角入射 X 線回折 (Grazing-incidence X-ray Diffraction: GIXD) 法は、それぞれ吸着膜の面外 (深さ) 方向と面内方向の膜構造を高い分解能で評価することを可能とする極めて優れた測定法である^{8,9)}。本稿ではまず、XR と GIXD について概説した後、固/水界面の構造解析の例を紹介する。後半では、著者らが最近進めている毛髪表面モデルに対するコンディショナー成分吸着膜の構造解析について言及する。

2. XR と GIXD

X 線を物質に照射すると、回折・散乱、吸収、光電子や蛍光 X 線の放出など様々な現象が起こる。それらの現象を利用した多くの界面分析手法が存在するが、それらの多くは研究室レベルでの装置でも可能である。しかし高輝度放射光を利用すると、一般に、より高感度な測定が可能となり、その結果、研究室レベルの光源では困難であった微量試料に対する分析や時間分解測定などが可能になる。固/水界面吸着膜に対する XR や GIXD 測定に関して言えば、有機化合物の散乱強度は低く、しかも 1 ～数分子層という微量試料に対する測定である。更に、全反射臨界角以下の界面すれすれの角度で X 線を入射する必要がある。また、水による吸収や散乱の影響を最小に抑える必要もある。そのような界面に存在する有機薄膜に対して高精度かつ効率的に測定を行うためには、高輝度と高平行性、高エネルギーという特徴を兼ね備えた放射光の利用が必須となる。

XR 法は、電子密度の異なる層からなる薄膜の深さ方向の内部構造 (各層の厚さ、電子密度、層間のラフネス) を、非破壊的に求める技術である⁹⁾。この測定では、いわゆる内部反射の現象を利用しており、X 線を全反射臨界角 (α_c) 以下の浅い角度で入射させると全反射されるが、 α_c 以上では薄膜内部に X 線が侵入することになる。最も一般的な XR 測定では、X 線の入射角と等しい出射角の位置に検出器を置いた鏡面反射の条件を保ったまま角度走査し、入射角の変化に伴う X 線の反射率の変化を測定する

図2 (a) X 線反射率 (XR) 法, (b) 微小角入射 X 線回折 (GIXD) 法

(図2(a))。入射角 (一般には、入射角と X 線の波長から計算される波数ベクトル Q_z) を横軸、反射率を縦軸としてプロットすると、入射角が α_c より小さい角度領域では反射率は 1 となるが、臨界角を超えると反射率は急速に減衰する。このとき、薄膜内部に電子密度 (屈折率) の不連続面、即ち界面が存在すると、 α_c 以上の角度では、その界面からも反射波を生じ、表面や内部界面からの反射 X 線どうしの干渉が起こり、反射率の減衰曲線には角度の変化に伴った振動が現れる。一般的な解析では、実測の反射率プロファイルと、各層の膜厚と電子密度、界面のラフネスをパラメータとしたモデル界面構造に対する計算反射プロファイルが一致するようにフィッティング解析することにより、薄膜の厚さ方向の電子密度分布に関する情報を得る。

上で述べた全反射角度領域では、試料側にわずかにしみ出した状態で界面に対してほぼ平行方向に伝播するエバネッセント波が発生する。このエバネッセント波による回折現象を利用した手法が、微小角入射 X 線回折 GIXD 法である (図2(b))⁸⁾。エバネッセント波の侵入深さは、試料の電子密度や X 線の波長に依存するが、およそ数 nm ～ 10 nm 程度に限定されるため、バルク相からのバックグラウンド散乱も低減された状態で、超薄膜試料からの回折を得ることができる。回折光が現れる角度は、バルク試料に対する通常の X 線回折と同様に、いわゆるブラッグの式を満たす条件であり、GIXD では界面に対して垂直方向に発達した格子面からの回折を測定していることになる。界面の分子膜に対する一般的な GIXD 測定では、全反射臨界角以下の角度で X 線を入射し、ソーラースリットを直前に配した検出器を照射中心に対して面内走査して試料表面からの回折光を検出する。GIXD の測定結果は、回折光の散乱ベクトルの面内成分と面外成分 (それぞれ Q_{xy} と

Q_2) に対して回折光強度を等高線状にプロットして表示されることが多い。その等高線プロットからそれぞれの成分に対する強度分布プロットを切り出し、ピークの位置や半値幅などから分子膜における格子構造の詳細や相間長などを知らることができる。

3. 固/水界面の吸着膜研究

固/水界面に吸着した分子膜の構造解析技術は、水の存在のために、超高真空中のいわゆる表面化学の目覚ましい発展に比べて遅れていた。しかし、走査型プローブ顕微鏡（走査型トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope: AFM）など）や表面間力測定装置（Surface Force Apparatus: SFA）あるいは物質透過性の高い中性子を用いた反射率測定（Neutron Reflectivity: NR）などによる界面構造の原子・分子レベルでのその場観察・測定技術の進展に伴って、固/水界面に関する理解が大幅に進んだ。また近年では、第三世代の放射光施設を用いた高エネルギー X 線を利用した XR 測定なども適用されるようになった。

固/水界面の吸着膜研究に、もっとも頻繁に使用されている化合物として、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (C_{16} TAB) に代表される長鎖 4 級アンモニウム塩がある。Fragneto らは、シリコンウエハ（最表面は酸化層）/水界面における C_{16} TAB 吸着膜構造を NR 測定により解析した¹⁰⁾。同位体種も組み合わせた測定により C_{16} TAB がシリコンウエハ上で厚さ約 32 Å の二分子層を形成していることを明らかにした。また、それらの二分子膜はアイランドを形成して分布していること、および二分子膜厚さが予想される分子長を 2 倍にした値より小さいことから、炭素鎖は指組構造をしているか、あるいは膜の法線からかなり傾いた配向を取っていると推察した。また、McDermott らは、結晶石英と C_{16} TAB 水溶液の界面に形成された吸着膜構造について報告した¹¹⁾。固/水界面では、厚さ 34 Å の C_{16} TAB の二分子膜に帰属されるアイランドが分散して吸着しており、その吸着層による表面被覆率は界面活性剤濃度によって変化するものの、二分子膜の

厚さは変化しないことが示された。また、SFA によって、雲母上の C_{16} TAB の吸着膜に関する多くの測定が行われてきたが^{12~14)}、NR 測定による吸着膜の厚さは、SFA の測定から見積もられた膜厚ともよく一致している。

一方、近年では、高エネルギー X 線による高い透過性を利用することで、これまで X 線では困難とされていた固/水界面の XR 測定が報告されるようになった。Miller らは、固/水界面におけるリン脂質二分子膜に対して、18 keV または 22.7 keV の X 線を用いた XR および GIXD 測定を報告した^{15~17)}。彼らの測定系では、10 keV での X 線の透過率は 1 % であるのに対し、18 keV では 40 % に向 up する。その他に、Si ウエハと水の界面の有機分子膜^{18~20)}、タンパク質^{21,22)}や DNA²³⁾ などによる吸着膜についても報告されている。

4. 毛髪表面モデルに対する吸着膜構造

毛髪表面では、キューティクルと呼ばれる 1 枚の厚さが約 0.5 μm の平らで透明な層が、鱗状に 5~10 層程度重なり合っている。キューティクルの最外層はエピキューティクル層と呼ばれ、主として 18-Methyl Eicosanoic Acid からなる脂肪酸の層 (F-layer と呼ばれる) がタンパク質層とエステルまたはチオエステル結合している。この F-layer は、毛髪表面を疎水性とし、摩擦を低下させることで、外部からの化学的・力学的刺激から毛髪内部を保護するとともに、シャンプーなどによる毛髪表面からのアミノ酸やたんぱく質といった毛髪内部物質の流出を防ぐ役割を担っている²⁴⁾。

毛髪表面に対する化学的損傷が大きいカラーリングダメージについてのメカニズムは、アルカリ条件下でのブリーチング工程と、毛髪内部に浸透させた染料を重合させて発色させる行程からなる。アルカリ下での酸化反応により、キューティクル最表層では脂肪酸と毛髪のタンパク質を結合しているチオエステル結合やエステル結合が加水分解し、脂肪酸が遊離するため、毛髪表面にはそれらに由来する親水的な官能基が露出することになり (図 3)、それらに対応した毛髪コンディショナーが必要となる²⁵⁾。

図 3 毛髪表面の損傷

毛髪コンディショナーは、毛髪表面に吸着し機能を発現する。したがって、その吸着膜の構造を分子レベルで理解することは、製品開発のための重要な基礎的知見を与えることになる。しかし、実際の毛髪表面における吸着膜を対象として分子レベルの構造解析を行うことは、毛髪の曲率や分子膜に比べてはるかに大きい表面凹凸などのために容易ではない。そこで我々は、毛髪表面に存在する官能基をシリコンウエハ基板表面に化学的に固定した毛髪モデル表面を用いて、コンディショナー成分の吸着特性や構造について AFM や赤外分光法によって検討を進めてきた。一方、界面構造の優れた解析法として前述のように XR や GIXD 法がある。そこで、SPRing-8 の BL46XU おいて、固／液界面の XR・GIXD 測定システムの開発および毛髪モデル表面に対する界面活性剤の吸着構造の評価を行ってきた²⁶⁾。

図 4 には、固／水界面の XR・GIXD 測定用の試料セルの模式図を示す。試料セルの骨格部分はアルミ製で、X 線の透過面にはカプトンフィルムを用いている。この試料セルを多軸回折装置のステージに取り付け、シリコンウエハをセル底部に水平にセットし、水側から 20 keV の X 線を入射して測定を行った。また、セル上部に、注水および排水用のチューブを接続し、セル内部の溶液をマイクロチューブポンプ（流量 8.6 mL/min）を用いて置換できる機構とした。検出器としては、NaI シンチレーションカウンタまたは二次元ピクセル検出器 PILATUS を用いた。また、GIXD 測定の場合には、検出器前にソーラスリット（水平分解能 0.18° ）を挿入して用いた。

固体基板としては、ウレイドプロピルトリエトキシシラン (UPTES) の化学吸着単分子膜によって表面被覆されたシリコンウエハを用いた (図 5)。この膜では、アルコキシシランが加水分解して生成したシラノール基同士の脱水縮合反応によって UPTES 分子同士が面内でシロキサン結合により連結されているとともに、その二次元重合膜とシリコンウエハ最表面のシラノール基もシロキサン結合されていることから、非常に安定な膜となっている。また、膜の最表面には親水性のウレイド基が露出されている。界面活性剤水溶液としては、長鎖 (C22) 4 級アンモニウム塩と高級アルコールを主成分とする界面活性剤 (CA) に、アニオン性ポリマー (P) を添加した水溶液を用いた。この水溶液を図 4 に示した試料セル内に満たし、CAP 水溶液に接触させた後、マイクロチューブポンプを用いて超純水を供給・排出し、セル内の溶液を置換した。

図 6 には、幾つかの条件に対する XR データをまとめて示した。あらかじめ UPTES 処理していないシリコンウエハと水の界面に対する測定を行ったところ、Si 層と SiO_2 層の電子密度はそれぞれ、シリコンウエハに対して報告されている $0.71 \text{ \AA}^{-3}$ と $0.67 \text{ \AA}^{-3}$ として計算したフィッ

図 4 固／水界面の XR・GIXD 測定用セルの模式図

図 5 (a) ウレイドプロピルシラン (UPTES) の分子構造, (b) UPTES 処理シリコンウエハ (シリコンウエハ最表面はシリコン酸化層) の断面を示す模式図

図 6 (a) UPTES 処理シリコンウエハ／水界面の XR 曲線, (b) (c) UPTES 処理シリコンウエハを試料セル中に設置し, (b) アニオン性高分子 P または (c) CAP 水溶液に接触させ、超純水置換を 5 分間行った後に測定された XR 曲線。丸シンボルのプロットが実測値、実線がカーブフィット解析曲線。各 XR 曲線は、見やすくするために、反射率を 10^{-1} ずつずらしてプロットした

ティング曲線と良く一致していたことから、本実験の装置系および測定法により、水中での固/水界面の X 線反射率が正しく測定できていることが確認された。図 6 (a) の UPTES 処理シリコンウエハに対する XR 曲線のカーブフィッティング解析では、水側から、水/ウレイド基/プロピル基/SiO₂/Si の層状構造としてカーブフィッティング解析した場合に、測定結果を良く再現したことから、UPTES 分子は、末端ウレイド基を水側に向けて配向していることが示された。このとき得られた電子密度と膜厚は、UPTES 単分子膜における疎水鎖と末端ウレイド基に対して、それぞれ 0.65 Å⁻³ と 10.1 Å, 0.22 Å⁻³ と 3.8 Å, 0.29 Å⁻³ と 3.0 Å であった。また、アニオン性ポリマーの水溶液を UPTES 処理基板に接触させた場合 (図 6 (b)) には、長周期の振動構造が見られることから、アニオン性ポリマーが、UPTES 層と水の界面に吸着することが示された。更に、CAP 水溶液に接触させた試料 (図 6 (c)) では、(a) や (b) とは異なる周期の振動構造を有した XR 曲線が得られた。この XR 曲線に対するフィッティング解析から得られた電子密度プロファイルを、図 7 に示す。ここでは、吸着膜の最表面を深さ 0 Å として表示している。解析では、界面に、界面活性剤の二分子膜が均一または島状に存在しているとただけでは、XR 曲線をうまく再現することができず、挿入図に示したように、均一な二分子膜と水の間に島状構造体が分散し、かつ、UPTES 層と 1 層目の二分子膜の間、および 1 層目の二分子膜とアイランド層の間に、高電子密度層を挿入したモデルを仮定することによって、図 6 (c) に示すフィッティング結果を得た。なお、島状構造体を含む層は均一な電子密度を持つ 1 層とした。この島状構造体は水中に存在するので、それを構成している界面活

性剤分子は親水基を外側 (水側) に向けて配向をとっているものと考えられるが、それを完全な二分子膜として、即ち親水基層-疎水基層-親水基層に分割されることとしてフィッティング解析することは困難であったためである。これは、島状構造体が存在する層では、構造体の間に水が入り込んだ領域が存在するので、その層の平均電子密度が水の電子密度にかなり近い値をとることに起因する。また、高電子密度層は、アニオン性高分子または長鎖 4 級アンモニウム塩の対イオンによるものと考えられる。なお、CAP 水溶液を UPTES 膜に接触させた場合に、アニオン性高分子が吸着成分として膜中に存在することは、上述の図 6 (c) の結果に加え、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR) による測定によっても確認されている。

図 7 から、XR 解析によって得られた二分子膜の厚さは、前述の NR 測定によって報告されたそれらと同様に、分子長から予想される二分子膜の厚さよりかなり小さい。その一方、炭化水素鎖層に対して見積もられた電子密度は比較的高く、密に充填された炭化水素鎖層に対して報告された値とさほど差がない。更に、FTIR の全反射吸収法における CH₂ の伸縮振動バンドの吸収波数により、固/水界面の CAP 吸着膜において炭化水素鎖がオールトランス状態で充填されていることが示唆されている。これらのことを考慮すると、二分子膜においては、その炭化水素鎖がオールトランス状態で指組み構造を取り、基板法線に対して大きく傾いた状態で密に充填されていることが予想される。もし、炭化水素鎖が密に充填され、二次元の分子結晶の状態であるならば、GIXD 測定において回折ピークが現れるはずである。図 8 には、5 分間の超純水置換後に測定された GIXD プロファイルを示す。Q_{xy}=1.53 Å⁻¹ に、明瞭に回折ピークが観測される。このピークの出現は、吸着膜の中で、界面活性剤の炭化水素鎖が、分子結晶状態にあることを示している。また、この Q_{xy} 値は、密に充填された炭化水素鎖相に対して報告されている値^{27,28)} とよく一致する。

図 7 UPTES/水界面の CAP 吸着膜の XR 曲線 (図 6 (c)) のカーブフィッティング解析により得られた電子密度プロファイル。縦軸は、水の電子密度 0.334 Å⁻³ に対する相対値で示してある。挿入図は、電子密度プロファイルをもとに描いた吸着膜構造の模式図

図 8 UPTES/水界面の CAP 吸着膜の GIXD プロファイル

5. おわりに

界面活性剤によって形成される分子膜における分子配向・配列を正確に理解し、その制御法を見出してゆくことは、学術的にも、界面の機能化・応用という点からも重要である。本稿では、固／水界面における界面活性剤による吸着分子膜の XR と GIXD による構造評価という点に着目し、研究背景や測定原理なども含め概説した。固／水界面の吸着膜は、界面の機能に関わる多くの現象の根底をなすものであるが、依然としてその構造や形成メカニズムについては不明な点が多い。本稿で紹介したように、第三世代のシンクトロト放射光からの高エネルギー X 線を用いることで、これまで不可能と思われてきた固／水界面の X 線を用いた構造解析が可能となっている。また、国内では大型中性子実験施設も整備されていることから、中性子ビームを利用した相補的な構造解析も興味深い。量子ビームを用いた各種測定法は、界面の構造解析のための強力なツールであり、今後も、それらを含めた多面的な研究によって、少しずつでも、固／水界面での現象や構造の理解を進めてゆきたい。本稿が、読者の研究発展のための一助となれば幸いである。

謝辞

本稿で述べた固／液界面の界面活性剤吸着膜に対する XR・GIXD 研究の成果は、JASRI 廣沢一郎氏、ライオン(株)大石泉氏、青野恵氏、柿澤恭史氏、金田澄氏、細川稔氏、永原恭生氏、宇都宮大学 尾形葵氏、柳沢文佳氏の協力により、SPRING-8 ビームタイム 2010B1846, 2011A1764, 2012B1902 で得られたものです。記して感謝します。

文 献

- 1) M. M. Hossain, K. Iimura, T. Kato, *J. Colloid and Interface Sci.*, **298**, 348 (2006).
- 2) M. M. Hossain, T. Suzuki, K. Iimura, T. Kato, *Langmuir*, **22**, 1074 (2006).
- 3) M. M. Hossain, K. Iimura, T. Kato, *J. Colloid Interface Sci.*, **306**, 391 (2006).
- 4) M. M. Hossain, K. Iimura, M. Yoshida, T. Sakai, T. Kato, *J. Colloid Interface Sci.*, **348**, 146 (2010).
- 5) W. A. Ducker, E. J. Wanless, *Langmuir*, **15**, 160 (1999).
- 6) J.-F. Liu, W. A. Ducker, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8558 (1999).
- 7) E. Tyrode, M. W. Rutland, C. D. Bain, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17434 (2008).
- 8) J. Als-Nielsen, D. Jacquenmain, K. Kjear, F. Leveiller, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Phys. Rep.*, **246**, 251 (1994).
- 9) 桜井健次編, “X 線反射率法入門”, 講談社サイエンティフィック (2009).
- 10) G. Fragneto, R. K. Thomas, *Langmuir*, **12**, 6036 (1996).
- 11) D. C. McDermott, J. McCarney, R. K. Thomas, A. R. Rennie, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 304 (1994).
- 12) P. Kékicheff, H. K. Christenson, B. W. Ninham, *Colloids Surf.*, **40**, 31 (1989).
- 13) C. A. Helm, J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan, *Science*, **246**, 919 (1989).
- 14) P. Richetti, P. Kékicheff, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1951 (1992).
- 15) C. E. Miller, J. Majewski, T. Gog, T. L. Kuhl, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 238104-1-4 (2005).
- 16) C. E. Miller, J. Majewski, T. L. Kuhl, *Colloids Surf. A*, **284-285**, 434 (2006).
- 17) C. E. Miller, J. Majewski, E. B. Watkins, D. J. Mulder, T. Gog, T. L. Kuhl, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 058103-1-4 (2008).
- 18) M. Mezger, H. Reichert, S. Schoeder, J. Okasinski, H. Schroeder, H. Dosch, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 18401 (2006).
- 19) J. Daillant, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **14**, 396 (2009).
- 20) I. Solomonov, J. Daillant, G. Fragneto, K. Kjaer, J. S. Micha, F. Rieutord, L. Leiserowitz, *Eur. Phys. J. E.*, **30**, 215 (2009).
- 21) F. Evers, K. Shokuie, M. Paulus, C. Sternemann, C. Czeslik, M. Tolan, *Langmuir*, **24**, 10216 (2008).
- 22) F. Evers, K. Shokuie, M. Paulus, S. Tiemeyer, C. Sternemann, C. Czeslik, M. Tolan, *Eur. Phys. J. ST.*, **167**, 185 (2009).
- 23) C. Douarche, R. Cortès, S. J. Roser, J.-L. Sikorav, A. Braslau, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 13676 (2008).
- 24) 景山元裕, 飯村兼一, *トライボロジスト*, **54**, 377 (2009).
- 25) Y. Nishida, T. Ito, M. Hosokawa, M. Aono, A. Yokomaku, H. Konta, K. Iimura, T. Kato, K. Sugiyama, *J. Oleo Sci.*, **53**, 295 (2004).
- 26) K. Iimura, et al., in preparation.
- 27) K. Kjear, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman-Krayer, H. Höhwal, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3200 (1989).
- 28) K. Iimura, T. Kato, G. Brezesinski, *J. Phys. Conf. Ser.*, **83**, 012027-1-5 (2007).