ソフト界面の分子膜の精密構造解析Ⅱ：X線反射率法

Precise Structural Analysis of Molecular Layer at Soft Interface II : X-ray Reflectometry

松岡 秀樹

京都大学 工学研究科 高分子化学専攻
〒615-8510
京都市西京区京都大学桂

Hideki MATSUOKA
Department of Polymer Chemistry
Kyoto University
Katsura, Nishikyo, Kyoto 615-8510, JAPAN

論文要旨：X線反射率法は、表面・界面のナノ構造を非破壊かつ高精度で解析できる非常に有用な手法である。その原理を簡単に解説した後、イオン性両親媒性高分子が水面上で形成する単分子膜のナノ構造、とくに水面下に形成される高分子電解質ブラシのナノ構造とその転移に応用した例を紹介する。強酸性ブラシと弱酸性ブラシでは、その形成機構が異なり、添加塩に対する応答性も異なる様子などを定量的に知ることができる。

Abstract: X-ray reflectometry is very useful technique for *in situ* nanostructure analysis of surfaces and interfaces with very high accuracy. Its principle and application to monolayer of ionic amphiphilic diblock copolymer at the air/water interface are described. Especially, information on the nanostructure and its transition of polyelectrolyte brush under the water could be quantitatively obtained. As a result, the differences of brush formation mechanism and response to added salt were clarified.

Key words: X-ray reflectometry, polymer monolayer, polyelectrolyte brush, air/water interface

1 はじめに

試料表面・界面にX線を入射し、反射されたX線の強度を測定するX線反射率(X-ray Reflectometry, XR)は、表面・界面のナノ構造を非破壊かつ高精度で測定する手法であり、入射光に中性子を用いる中性子反射率法(Neutron Reflectometry, NR)と並んで、表面・界面研究に必須の手段である。1931年にKiessig¹⁾が、Niの薄膜に関して測定を行い、干渉縞を観測したのが最初と言われているが、近年は、多層膜や高分子薄膜、単分子膜、Langmuir-Blodgett (LB) 膜などの「ソフト」な系に対しても幅広く応用され、その膜厚や表面・界面粗さ、各層(膜)内の電子密度の評価などが行われている²⁻⁵⁾。

反射率法の長所の一つは、固体基板上的薄膜・分子膜のみならず、液面および水面の単分子膜等をそのまま

*in situ*にて測定可能であることである。水面のXR測定は、1985年のPershanらによる報告が最初と言われ、水面上の表面張力波の検出に成功している⁶⁾。さらには、近年、放射光X線を用いての、液液界面の測定例も報告されている^{7,8)}。

1995年に、当時としては本邦初の水面上の単分子膜が測定可能な、実験室レベルの試料水平型X線反射率装置を導入し、水面高分子単分子膜の研究を開始した^{9,10)}。その後、イオン性両親媒性ジブロックコポリマー単分子膜のナノ構造研究へと発展し、とくに、単分子膜中の高分子電解質ブラシ部分のナノ構造とその転移現象を発見、解明し、高分子電解質ブラシの形成機構の詳細、そしてそれが、強イオン性、弱イオン性のブラシなどで異なることを見いだしている¹¹⁻¹³⁾。本稿では、これら最近の成果をまとめ、XR法のソフト界面のナノ構造解析への有用性を紹介したい。

連絡者：松岡 秀樹
E-mail : matsuoka@star.polym.kyoto-u.ac.jp

2 X線反射率法の原理

XRには、波長の揃った単色光を用いて、反射角度の関数として測定する角度分散法と、白色X線を用いて、一定角度で反射されたX線の波長と強度を測定するエネルギー分散法があるが、本稿では、前者のみ紹介する。また、角度分散法においても、さらに、入射角度と反射角度が対称な条件で測定する specular (鏡面反射) 測定と、非対称な off-specular (非鏡面反射) 測定²⁻⁵⁾があるが、本稿では、表面(界面)に垂直方向のナノ構造情報が得られる specular 測定の例のみ紹介する。

Fig. 1は、表面でのX線の反射と反射率曲線の模式図である。実際の測定では、入射・反射角度は、0~5度程度と極めて浅いが、この図ではわかりやすくするため角度を誇張して描いてある。X線の屈折率は、大抵の物質に対して、1より小さいため、臨界角 θ_c が存在し、入射角が θ_c 以下では、X線は全反射され、反射率 R (=反射強度と入射強度の比)は、1となる。入射・反射角度を徐々に大きくしていき、 θ_c を越えると、反射率 R は、1から急激に減少していく。この時、表面が完全に平滑であれば、 R は、入射角=反射角= θ により定義される散乱ベクトル q の-4乗に比例して減衰することになる。 $q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$ であり、ここで λ は、X線の波長である。表面に粗さが存在すれば、反射しにくくなるため、より急激に減衰することになる。すなわち、減衰具合より、表面粗さに関する情報を得ることができる。

基板上的の薄膜の場合、薄膜表面と薄膜/基盤の二つの界面が存在し、X線はこれら両界面で反射される。Fig. 2に示したように、この時、結晶解析における Bragg の

Fig. 1 (上) 表面からのX線の鏡面反射、(左下) 反射率プロファイルの例、(右下) プロファイルから求められる界面に垂直方向の電子密度プロファイルの例。

関係式と同様な原理で、表面で反射されたX線と界面で反射されたX線が強め合う角度、弱め合う角度があることになる。よって、反射率曲線には、Fig. 2のような極大・極小が現れることになる。この縞模様は Kiessig フリンジと呼ばれる。その位置は、膜厚に依存し、明瞭さは、表面・界面の粗さ、各層の電子密度差を反映する。

得られたプロファイルは、モデルを仮定して計算した反射率曲線でフィッティングすることによって解析する。この時の理論散乱曲線は、Parrattの理論¹⁴⁾により計算されることが多い。実際には、Murex¹⁵⁾やParratt32¹⁶⁾などのフリーソフトが良く用いられる。詳細は、文献等を参照されたい。Fig. 3は、基板上的の高分子薄膜を想定し、(a) 膜厚の影響、(b) 高分子薄膜の電子密度、(c) 薄膜表面の粗さ、(d) 薄膜/基板界面の粗さ、をパラメータとして、XR曲線を計算したものである。フリンジの位置が膜厚に依存すること、基板と薄膜の密度差が大きいほど、明瞭なフリンジが現れること、表面・界面の粗さが增大するとフリンジが不明瞭になるとともに、減衰が速くなることなどが分かる。さらに、表面粗さと界面粗さが与える影響は異なり、この両者が区別できることも分かる。

Fig. 2 (左) 薄膜からのX線の反射、(右) 薄膜からの反射率プロファイルの例。

Fig. 3 シリコン基板(密度 2.33 g/cm³)上の薄膜からの反射率曲線のシミュレーション。(a) 膜厚変化(単位 Å)、(b) 薄膜の密度変化(単位 g/cm³)、(c) 薄膜表面粗さの影響(単位 Å)、(d) 薄膜/基板界面粗さの影響(単位 Å)。

3 X線反射率装置

Fig. 4は、当研究室のXR装置の写真である。(株)リガクのRINT-TTRという試料水平型の回折計を改造して反射率計としたものである。いわゆる「万歳ゴニオ」であり、光源と検出器を試料部を中心に回転させることができ、試料を動かす必要はない。Ge単結晶のチャンネルカットモノクロメータが、回転対陰極からのX線を、平行で単色のCuK α_1 線(波長:1.5406 Å)にしている。試料部分は、USI社(福岡)特注のLBトラフであり、水面単分子膜を調製できるとともに、表面圧や一分子当たりの専有面積を変化させながら測定可能となっている。なお、水面測定には振動が大敵なため、トラフ部分は、磁気浮上式の除振台上に設置するなど、最大限の配慮を行っている。ビームサイズは、7 mm程度×50 μ mとかなり細くし、分解能を向上させているが、それでも水の臨界角(約0.14°)では、その射影は、3 cmほどにもなり、試料の均一性が要求される。装置の詳細は、文献9)を参照されたい。

4 水面高分子単分子膜および高分子電解質ブラシのナノ構造解析

4・1 イオン性両親媒性高分子とは

高分子の世界では、さまざまなブロックポリマーが合成され、利用されているが、われわれの現在の対象は、イオン性の親水鎖と疎水鎖からなるジブロックコポリマーである。疎水鎖が短い場合は、水溶性となり、水中で高分子ミセルを形成するほか、界面不活性性という、

Fig. 4 試料水平型X線反射率装置 Rigaku RINT-TTR-MA。1:回転対陰極型X線発生部(Cuターゲット), 2:モノクロメータ(Ge), 3:モニターカウンター, 4:入射スリット, 5:LBトラフ, 6:表面圧センサー, 7:試料架台, 8:X線発生部とバランスを取るためのおもり, 9:受光スリットおよびアテネーター, 10:シンチレーションカウンター, 11:回転モーター, 12:防X線カバー(ref.13)。

界面化学の常識を覆す特異な性質を示す¹⁷⁾。疎水鎖が十分長い場合は、水に不溶となり、水面上に展開することにより、単分子膜を形成する。われわれの用いているイオン性ジブロックコポリマーをFig. 5に示す。両ブロックの溶媒への溶解性が大きく異なるため、合成には工夫を要した。当初は、イオン基を保護したモノマーをアニオン重合し、脱保護し高分子電解質ブロックとしていたが^{18,19)}、その後、ニトロキシラジカルを用いたりビングラジカル重合を用いるようになり²⁰⁾、また最近では、RAFT重合によりイオン性モノマーを直接ブロック重合することにより目的ポリマーを得ている²¹⁾。なお、平滑かつ均一な単分子膜を得るため、疎水鎖となるブロックには、極めて柔軟性の高い、柔らかい高分子を用いている。高分子の膜というより「油膜」のイメージである。

4・2 イオン性両親媒性高分子水面単分子膜

単分子膜の構造には、Fig. 6に示す二種類が存在することが、われわれのXR, NRによる系統的研究より分かっている。われわれの興味対象は、高分子電解質が片末端を界面(表面)に固定され、「密生」している「高分子電解質ブラシ」である。高分子電解質ブラシは、極めて高い摩擦低減性²²⁾を有するなど、注目を集めているが、われわれの場合は、それを水面上の「疎水層の下」に形成させたことになる。材料学的には、固体表面に形成させることになるが、水面単分子膜を利用して高分子電解質ブラシの研究(とくにナノ構造とその転移)を行

Fig. 5 水面高分子電解質ブラシのナノ構造研究に用いられたジブロックコポリマー。

Fig. 6 高分子水面単分子膜における電解質ブラシ層のナノ構造の模式図。

うメリットが幾つかある。とくに、LBトラフを用いて、圧縮、拡張することにより、ブラシ密度（単位面積当たりの高分子電解質の本数）を変化させながら、ブラシのナノ構造を系統的に調査できる点が大きい。

当初、水面上の疎水層の下には、高分子電解質ブラシ層が形成され则认为、そのような発表も行っていた²³⁾が、XRデータを詳細に再解析すると、高分子水面単分子膜は、疎水層とブラシ層の二層構造ではなく、三層構造であることが判明した²⁴⁾。この第3の層は、疎水層の直下に形成される親水鎖（イオン性鎖）が密に詰まった層で、われわれはこれを絨毯層（carpet layer）と名付けた。Fig. 7は、XRプロファイルを二層モデルと三層モデルでフィットし比較したものである。一見、二層モデルで十分な一致が見られているように思えるが、拡大してみると小角部分に明らかな不一致があり、三層モデルではこれが解消されている。XRは非常に精度の良い実験法であるので、フィッティングもこの程度の精度で行わないと、正しい情報を得ることはできない。絨毯層の存在は予想していなかったが、疎水層が水と直接接することを避け、界面自由エネルギーを低下させていると考えれば、ごく自然なことと捉えられる。そしてブラシ密度が低い場合は、イオン性親水鎖はすべて絨毯層形成に費やされ、ブラシ層は形成されない。ブラシ密度がある一定値を越えると、絨毯層の下にブラシ層が形成される。この構造転移を起こすブラシ密度を「臨界ブラシ密度」と名付けた。

Fig. 7 単分子膜の圧縮・拡張によるXRプロファイルの変化とナノ構造変化の模式図。条件a,cでは二層モデルでフィットできるが、条件bでは、拡大図のように再現できず、ブラシ層を含めた三層モデルでよく一致する。ブラシ形成は可逆的である。ポリマーは図5のb (ref.27b)。

4・3 臨界ブラシ密度

この臨界ブラシ密度が最初に決定されたのは、弱酸性のポリメタクリル酸（PMA）ブラシであり、PMA鎖の鎖長に依存し、 $0.48 \text{ 本}/\text{nm}^2$ から0.2程度まで低下した (Fig. 8)^{25, 26)}。疎水層／水の界面を安定化する為の絨毯層の厚さには、「これで十分」という最適値があると考え、PMA鎖の鎖長が長くなるにつれ、臨界ブラシ密度が低下することはごく自然なこととして受け入れられる。一方、強酸性のポリスチレンスルホン酸（PSS）ブラシでは、臨界ブラシ密度は、0.12程度とかなり低い値となり、またそれはPSSの鎖長に依存しないことが分かった (Fig. 8)。これは、PMAとPSSで、そのブラシ形成メカニズムが異なることを意味している。後述のように、PSSでは塩の効果が見られる²⁷⁾ことから、PMAは界面の安定化が主因子であるのに対し、PSSでは、強酸性の為、イオン間の静電反発が主な要因となって、ブラシが形成されるものと考えられる。PAAの臨界ブラシ密度に明瞭なPAA鎖長依存性は見られなかったが、その値は、0.5程度と同じ弱酸のPMAと同程度であった²⁰⁾。

4・4 強酸性高分子ブラシの臨界塩濃度

水面のPSSブラシに対して、塩を添加していくと、当初、塩濃度が低い場合は、そのナノ構造には何ら変化が無く、ある臨界的な濃度を超えると、ブラシが収縮を始める²⁷⁾。この構造変化が起き始める塩濃度が臨界塩

Fig. 8 水面高分子電解質ブラシの臨界ブラシ密度の親水鎖長依存性 (ref.13)。

濃度である。単分子膜の表面圧もこの値を境に急激に低下する。このような臨界値が存在するのは、ブラシ内のイオン濃度が極めて高いことに由来する。高分子電解質ブラシ内は、高分子イオンが「密生」した状態となっており、単純な計算では、ブラシ内の局所的イオン濃度は、2M 程度にも達する。したがって、水相に塩を添加しても、その濃度が低い場合は、ブラシ内に塩のイオンは浸入できず、ブラシ構造はなんら影響を受けない。塩濃度を増加させていき、ブラシ内外のイオン濃度の大小関係が逆転すると、塩イオンはブラシ内に浸入し、ブラシを伸張させていた静電的斥力を遮蔽するため、ブラシは縮むとともに表面圧が低下する。Fig. 9 に示す表面圧一定条件下での XR プロファイルの塩濃度依存性も $[\text{NaCl}] = 0.2 \text{ M}$ を境に変化していることが分かる。この場合、臨界塩濃度は 0.2 M ということになる。ブラシ内のイオン濃度の計算値は、 2.2 M であるが、このことは、ブラシ内の 92% のイオンが対イオン固定されており、有効なイオン濃度は 0.2 M となっていることを意味する。この非常に高い対イオン固定度は、ブラシ内がイオン密生系であることに起因すると考えられる。なお、塩イオンがブラシ内に浸入した状態で、LB トラフにより単分子膜を圧縮していくと、ブラシ内外のイオン濃度の再逆転が起き、ブラシ内の塩イオンがバルクに絞り出される様子が XR により確認されている²⁷⁾。

なお、PSS ブラシでは、この臨界塩濃度にイオン種依存性が見いだされている。塩アニオンを Cl^- とし、カチオンを Li^+ , Na^+ , K^+ と変化させると、臨界塩濃度は、 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ の順となった。この順はいわゆる Hoffmeister 順列と同等であり、構造形成イオンほど、ブラシ内に浸入しやすいことを意味している。これはブラシ内の水の構造と関連していると考えられており、さらに詳細な検討が進められている²⁸⁾。

Fig. 9 ポリ水素化イソプレンーポリスチレンスルホン酸ジブロックコポリマー水面単分子膜からの X 線反射率曲線の添加塩 (NaCl) 濃度依存性。表面圧 = 30 mN/m 、疎水鎖の重合度: 220、親水鎖の重合度: 56 (ref.27a)。

4・5 弱酸性高分子ブラシの塩添加によるナノ構造変化

PMA や PAA など弱酸性のブラシの場合は、その塩濃度依存性は、強酸性とまったく異なる。Fig. 10 には、PAA ブラシの厚さの塩濃度による変化を絨毯層の厚さおよび表面圧とともに示してある。ブラシ層の厚さは、添加塩濃度の上昇とともに、一旦増加し、極大を示した後、減少している。表面圧も同様な挙動を示している。一見、奇妙な挙動に見えるが、添加塩によって影響される因子が二つあることにより説明できる。一つめは、弱酸の塩添加による解離の促進である²⁹⁾。塩濃度が低い場合はこれが支配的であり、ブラシ鎖上のイオン数が増加するために静電的斥力により、ブラシは伸張し、表面圧は増加する。しかし、さらに塩濃度が増加すると、この斥力が塩イオンにより遮蔽され、ブラシは縮み始める。PMA ブラシに対しても同様な挙動が観察されている³⁰⁾が、このように相反する二つの因子の相乗効果で、極大という一見奇妙な挙動が現れている。

4・6 臨界ブラシ密度の添加塩濃度依存性

臨界ブラシ密度の塩濃度依存性 (Fig. 11) からブラシ形成機構に関する興味ある知見を見て取れる。強酸性の PSS ブラシの臨界ブラシ密度には、臨界塩濃度と同様な挙動が見られ、ある塩濃度を越えたところで、臨界ブラシ密度の上昇が観察される。ブラシ形成機構に静電的な機構が関与していることが明らかである。一方、弱酸の PAA ブラシに対しては、その臨界ブラシ密度は、塩濃度依存性を示していない。 $0.5/\text{nm}^2$ 程度で一定である。したがって、静電的な効果は重要因子ではなく、鎖長依存性も明確でなかったこと、絨毯層の厚さが、PSS や PMA より厚く (3 nm) 水を含んでいること²⁰⁾ など

Fig. 10 弱酸性水面高分子ブラシの添加塩によるナノ構造変化。ポリマー：水素化ポリイソプレン (重合度 76) -b- ポリアクリル酸 (重合度 77) ブラシ密度 $\approx 0.50 \text{ nm}^{-2}$ (ref.20)。

Fig. 11 各高分子電解質ブラシの臨界ブラシ密度の添加塩濃度依存性 (図中の数字は、ブロック鎖の重合度 m (疎水鎖) : n (親水鎖)) (ref.13)。

と併せて考えると、立体的な効果など、PSS および PMA とは異なる機構でブラシが形成されていると考えるのが妥当と思われる。

5 将来性

以上のように、同じアニオン性高分子ブラシであっても、強酸性の PSS ブラシと弱酸性の PMA および PAA ブラシでは、その形成メカニズムが異なることが示唆された。また、PMA と PAA でも、その挙動は同じではなく、より分厚い絨毯層の形成や添加塩の影響を受けないことなどから、PAA では、必ずしも、PMA のような「界面の安定化」が第1要因とはなっていないと考えられる。また、最近では、カチオン性高分子ブラシにおいても絨毯層の形成と「絨毯層のみ」/「絨毯層+ブラシ層」の転移が観察されている²¹⁾。さらには、両イオン性のベタインブラシについても研究が進んでおり、これら高分子電解質ブラシの構造およびその形成メカニズムについて、普遍性とそれぞれの特異性が明らかになりつつある。このような包括的検討が可能となったのは、水面単分子膜中のブラシ構造をモデル系として、とくにブラシ密度を自由に变化させながら、*in situ* にて、XR で直接観察できたことが大きな要因であることは言うまでもない。

放射光 X 線を光源とする XR 装置も Spring-8 などでの開発が進められている。その高強度を活かして、時分割

測定もすでに分単位では可能となっている³¹⁾。さらには、 μ ビーム化により、「面内スキャン」も可能と考えられ、ドメイン構造を有する単分子膜のナノ構造解析がさらに発展すると期待される。液/液界面の測定⁸⁾や単粒子膜への応用例³²⁾もあり、NR と併せ、さまざまなソフト界面のナノ構造解析に必須の構造解析手段として活用されていくものと期待される。

文 献

- 1) H. Kiessig, *Ann. Phys.*, **10**, 769 (1931).
- 2) Jens Als-Nielsen, *Elements of Modern X-ray Physics*, Wiley (2001).
- 3) J. Daillant & A. Gibaud, *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Springer (1999).
- 4) Metin Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Research*, Springer (1999).
- 5) 桜井健次 編, X 線反射率法入門, 講談社 (2009).
- 6) A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen & J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 114 (1985).
- 7) M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice & P. J. Viccaro, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 4372 (1997).
- 8) S. V. Pingali, T. Takiue, G. Luo, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono & M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B*, **109** (3), 1210-25 (2005).
- 9) 松岡秀樹, 籠恵太郎, 山岡仁史, 理学電機ジャーナル, **30** (2), 14-23 (1999).
- 10) H. Yamaoka, H. Matsuoka, K. Kago, H. Endo, J. Eckelt & R. Yoshitome, *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 245-8 (1998).
- 11) 毛利恵美子, 松本幸三, 松岡秀樹, 高分子, **53** (7), 486-9 (2004).
- 12) 松岡秀樹, 松本幸三, 毛利恵美子, P. Kaewsaiha, 高分子論文集, **62** (10), 449-57 (2005).
- 13) 松岡秀樹, 水面高分子電解質ブラシ, カレントレビュー 04 新しい局面を迎えた界面の分子科学, 日本化学会編.
- 14) L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954)
- 15) <http://www.nims.go.jp/xray/lab/murex-x-ray-reflectivity-software.html>
- 16) http://www.hmi.de/bensc/download/parratt32/parratt32_setup.exe
- 17) A. Ghosh, S. Yusa, H. Matsuoka & Y. Saruwatari, *Langmuir*, **27**, 9237-44 (2011).
- 18) E. Mouri, K. Matsumoto, H. Matsuoka & N. Torikai, *Langmuir*, **21** (5), 1840-7 (2005).
- 19) P. Kaewsaiha, K. Matsumoto & H. Matsuoka, *Langmuir*, **20** (16), 6754-61 (2004).
- 20) H. Matsuoka, Y. Suetomi, P. Kaewsaiha & K. Matsumoto, *Langmuir*, **25** (24), 13752-62, (2009).
- 21) S. Fujita, S. Nakayama, A. Ghosh, S. Yusa, Y. Saruwatari & H. Matsuoka, *Polym. Prep. Jpn.*, **59**, 4445 (2010).
- 22) U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J. F. Gohy, R. Erom, &

- J. Klein, *Nature (London)*, **425**, 163 (2003).
- 23) E. Mouri, K. Matsumoto, H. Matsuoka & H. Yamaoka, *Langmuir*, **18** (10), 3865-74 (2002).
- 24) E. Mouri, K. Matsumoto & H. Matsuoka, *J. Polym. Sci., B*, **41** (16), 1921-8 (2003).
- 25) H. Matsuoka, Y. Furuya, P. Kaewsaiha, E. Mouri & K. Matsumoto, *Langmuir*, **21** (15), 6842-5 (2005).
- 26) H. Matsuoka, Y. Furuya, P. Kaewsaiha, E. Mouri & K. Matsumoto, *Macromolecules*, **40**, 766-9 (2007).
- 27) a) P. Kaewsaiha, K. Matsumoto & H. Matsuoka, *Langmuir*, **23** (13), 7065-71 (2007). b) *Langmuir*, **23** (1), 20-4 (2007).
- 28) S. Nakayama, T. Yamada, P. Kaewsaiha & H. Matsuoka, *Polym. Prep. Jpn*, **58**, 3498 (2009).
- 29) G. W. Castellan, *Physical Chemistry*, 3rd ed., Chapter 16, Addison-Wesley (1983).
- 30) E. Mouri, P. Kaewsaiha, K. Matsumoto, H. Matsuoka & N. Torikai, *Langmuir*, **20** (24), 10604-11, (2004).
- 31) Y. F. Yano, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada, M. Takagaki & H. Yamada, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **167**, 101-5 (2009).
- 32) E. Mouri, Y. Okazaki, K. Yoshinaga & H. Matsuoka, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9** (1), 327-33 (2009).