解

説

界面膜の不均一構造と線張力

瀧上 隆智^a, 平城 慎也^b

^a九州大学 基幹教育院 ^b九州大学 大学院理学府 化学専攻

(受取日:2017年1月19日,受理日:2017年2月22日)

Heterogeneous Structure and Line Tension in Interfacial Film

Takanori Takiue^a and Shinya Hiraki^b

^a Faculty of Arts and Science, Kyushu University ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

(Received Jan. 19, 2017; Accepted Feb. 22, 2017)

One of the fascinating subjects in the researches in soft interfaces including liquid/liquid interfaces is heterogeneity of interfacial films, because it is of importance to understand the domain formation such as "raft" in biological membranes. In this study, the domain formations in the adsorbed films at the hexane/water interface were examined by interfacial tensiometry and X-ray reflection (XR). The adsorbed F8H2OH film shows an expanded – condensed phase transition. The expanded state is heterogeneous film in which the condensed domain coexists with low density gaseous region. The domain coverage strongly depends on the line tension acting on the domain boundary. In the mixed F8H2OH – F6H6OH system, the expanded – condensed phase transition becomes obscure with increasing the fraction of F6H6OH in the adsorbed film. XR analysis indicated that the coverage of condensed film. This is probably due to the reduction of domain line tension by preferential adsorption of F6H6OH at the F8H2OH domain boundary. Furthermore, the domain formation in the mixed C14PC – Cholesterol film was examined by coupling the 2D phase diagram and XR data analysis.

Keywords: domain formation, line tension, interfacial tension, X-ray reflection



瀧上 隆智 Takanori Takiue E-mail: t.takiue@chem.kyushu-univ.jp



平城 慎也 Shinya Hiraki E-mail: s.hiraki@chem.kyushu-univ.jp

1. はじめに

異なる相が接触してできる界面は、厚さが数 nm のナノ 空間である。なかでも、気/液や液/液界面などの変形可 能な柔らかい界面に形成された界面膜(ソフト界面膜)は、 エマルション、ベシクル、生体膜等の複雑で柔らかい分子 組織体の基本構造をなしており、それらの構造と機能との 相関を正しく理解するためには、ソフト界面膜の性質や構 造に関する研究が必要不可欠である。

従来, 生体膜は Singer と Nicolson による流動モザイクモ デルのように二分子膜中において脂質分子が均一に分散し た構造であると考えられていた。しかしながら 1997 年に Simons と Ikonen らにより生体膜がリン脂質分子やコレス テロールの組成や秩序性の異なるドメインが共存する不均 ーな構造("ラフト"構造)を提唱して以来, 生体膜の高度 な機能と不均一構造との関りが注目を浴びている。1)実際, 脂質リポソームの蛍光顕微鏡観察やシミュレーションによ る研究では、飽和リン脂質とコレステロールに富み、分子 が密充填した液体秩序相(Lo相)と不飽和リン脂質に富み 分子の充填が疎である液体無秩序相(Ld相)とが共存した 不均一な構造が観測されている。2,3) また脂肪酸や長鎖ア ルコール等の不溶性単分子膜においても液体凝縮膜 (Lo相 に相当)ドメインと液体膨張膜(Ld相に相当)ドメインと が共存する不均一構造が蛍光顕微鏡やブリュースター角顕 微鏡を用いた形態観察から見出されている。4,5)

このような界面膜の不均一構造では、ドメインとその周囲とを隔てる境界線(界線)が存在する。三次元系において2種類の液体(例えば水と油)が接触してできる界面において余剰なエネルギー(界面張力)が生じるように、二次元の界面膜不均一構造ではドメイン界線において"線張力(line tension)"が生じる。この線張力は10⁻¹²N程度と非常に小さな力であるが、ドメインのサイズや形に支配的な効果を及ぼすと考えられている。^{6,7)}本研究では主に油/水界面を対象に、フルオロカーボンアルコールや一本鎖リン脂質とコレステロールからなる吸着膜でのドメイン形成を線張力の観点から検討することを目的とした。

界面張力およびX線反射率測定

本研究では界面張力測定と熱力学理論解析により得られ る巨視的情報と,X線反射率測定による膜構造解析から得 られる微視的情報を合わせることで,吸着膜の状態や構造 をより正確に理解することを目指している。

【測定試料】

本研究で用いた界面活性物質は、疎水鎖の大部分がフル オロカーボン (FC) である 2-ペルフルオロオクチル-1-エタ ノール (CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OH ; F8H2OH),疎水鎖に同じ炭 素数の FC とハイドロカーボン (HC) を有するハイブリッ ドなアルコール, 6-ペルフルオロヘキシル-2-ヘキサノール (CF₃(CF₂)₅(CH₂)₆OH ; F6H6OH),一本鎖リン脂質として

n-テトラデシルホスホコリン (Cl4PC), コレステロール (Chol) である。また油としては主にヘキサンを採用し,

F8H2OH 吸着膜に関する研究ではドメイン形成に及ぼす溶 媒の効果を検討するためにドデカンも採用した。

【界面張力】

F8H2OH 単独系,F8H2OH – F6H6OH 混合系の油溶液/ 水間および Chol のヘキサン溶液/C14PC 水溶液間の界面 張力測定には液滴画像のラプラス式によるフィッティング から界面張力の値を求める懸滴法を採用した。測定は大気 圧下で油溶液(または水溶液)の濃度,組成,温度を変数 として行い,測定誤差は±0.05 mN m⁻¹の高精度計測を達成 している。⁸⁾

【X 線反射率】

吸着膜からの X 線反射率 (XR) は, SPring-8 BL37XU に 設置された溶液界面反射率計を用い,大気圧下,溶液濃度, 温度および散乱ベクトル $Q_z = (4\pi/\lambda)\sin\theta_{in}$ (θ_{in} ;入射角) の関数として計測された。

Fig.1 には SPring-8 BL37XU に立ち上げられた反射率計 の概要を示している。⁹⁾ 蓄積リングから放出されたX線は, モノクロメーター (Ge(111))の煽りを利用し,その波長(エ ネルギー)を変えることなく入射角が設定される。N₂ガス のイオンチェンバーにより入射光強度をモニターした後, 試料界面で反射・回折された X線は, Cu-Al 減衰板を介し て 2 次元ピクセル検出器 (PILATUS) でその強度を計測さ れる。SPring-8 に構築された反射率計では二次元ピクセル 検出器 PILATUS を用いることで反射光およびバックグラ ウンド散乱光の強度を同時にかつ高感度で計測でき, APS

(シカゴ/アメリカ)等での既存の反射率計に比べ格段の 高速計測(数秒~数分/測定点)を実現している。



Fig.1 Schematic diagram of liquid surface reflectometer at BL37XU in SPring-8.

油/水界面の反射率測定に用いられている測定セルはス テンレス製で,その内部はテフロンコーティングされてい る。セルの窓にはマイラーフィルムを使用し,ペルチエ素 子による精密な温度制御を行うことができる。X線反射・ 回折の実験では平滑な界面を作ることが重要である。この ため、セルの内部に撥水処理されたガラス製の枠をはめ込 み、下相である水相を盛り上げる方式を採用することで容 易に極めて平滑な界面を作ることができる。

X線は電子で散乱される。界面に入射されたX線は、電 子密度に十分なコントラストが生じるような構造体が存在 する場合、その境界面で反射される。例えば、Fig.2のよう に界面において分子が密に充填した凝縮膜(二次元固体膜) が存在する場合には凝縮膜と媒質との上下の境界でそれぞ れ反射されたX線は互いに干渉しながら進んでいく。



Fig.2 Reflection of X-ray from adsorbed film (left) and kinematics of scattering vector Q_z (right).

この反射光の強度および振幅の角度依存性(散乱ベクト ルの垂直成分 Q_z 依存性)を測定するのが反射率測定である。 通常,入射角 θ_{in} と反射角 θ_{out} が等しい鏡面反射の条件で行 われることが多い。測定された反射光強度の入射光強度に 対する比が反射率 Rである。反射率 R/R_F vs. 散乱ベクト ル Q_z プロット(R_F ;フレネル反射率)を吸着膜が異なる電 子密度と厚さをもった複数の層からなると仮定する Slab (スラブ)モデルを用いてフィッティングすることにより, 界面垂直方向の電子密度プロファイル, 膜厚, 界面粗さな どの構造パラメーターを決定できる。

ー方,不均一な膜構造が予想される場合には,リファレ ンスとなる2つの均一膜からの反射率を用いてドメインモ デル(コヒーレントあるいはインコヒーレントモデル)に より R/R_F vs. Q_z プロットをフィッティングすることによ りドメイン被覆率(ドメインが界面を覆う割合)やドメイ ンサイズに関する情報を得ることができる。

3. FC アルコールのドメイン形成

懸滴法で測定されたイコサノール(CH₃(CH₂)₁₉OH: C20OH) および F8H2OH のヘキサン溶液/水界面張力γ vs. 溶液濃 度m曲線が Fig.3 に示されている。



Fig.3 Interfacial tension vs. molality curves of F8H2OH and C20OH at 25° C.



Fig.4 Interfacial pressure vs. area per molecule curves of F8H2OH and C20OH at 25° C.

両系とも γ vs. m曲線上に吸着膜相転移に相当する折れ曲 がりが見られた。界面圧 π vs.分子占有面積A曲線 (Fig.4) より吸着膜は膨張膜-凝縮膜間の相転移 (F8H2OH 吸着膜 のA ≥ 1.8 nm²は気体膜) を示すことが分かった。^{10,11)} こ の相転移に伴うエンタルピー変化 (相転移熱) は 25 kJ mol⁻¹ であり,三次元での液-固転移熱と同様のオーダーである。 Fig.5 には $m = 5.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ で F8H2OH 吸着膜の相転移点 前後の温度領域において測定された $R/R_{\rm F}$ vs. Q_z プロット を示している。F8H2OH 凝縮膜では反射光強度が C20OH 系に比べ非常に大きく, $Q_z \sim 0.2$ Å⁻¹付近に極大を持ってい る。また,膨張膜での反射率は温度の上昇に伴い低下する



Fig.5 Reflectivity vs. scattering vector plot of adsorbed F8H2OH film. (1) 18, (2) 27.9, (3) 30.1, (4) 36.5, (5) 46.0 °C.

ものの,ほぼ同じQzにおいて極大を示している。この結果 は膨張膜状態においてもX線の反射・干渉を引き起こすよ うな電子密度の高い膜構造が存在することを示している。

凝縮膜での R/R_F vs. Q_z プロットは, C20OH 系では疎水 鎖と親水基部分からなる 2-Slab モデルで, F8H2OH 系では FC 鎖の電子密度が HC 鎖や媒質に比べ非常に大きく FC 鎖 部分の 1-Slab モデルでフィッティングができる。その結果, 膜厚は C20OH 系では分子の長さに, F8H2OH 系では FC 鎖 長とほぼ等しいことから両アルコール分子は界面に対して 垂直に配向していること, また電子密度の値から F8H2OH 凝縮膜は 2 次元固体状態($\rho/\rho_w = 1.8$, ρ_w は水相の電子密度) であるのに対し C20OH 凝縮膜は凝固点直上の液体状態 ($\rho/\rho_w = 0.83$) に近いこと等が判明した。^{12,13)}

相転移点近傍の膨張膜における*R*/*R*_F vs. *Q*_zプロットは 吸着膜からの反射率がドメインとその周囲からの反射率の 和からなるというインコヒーレントなドメインモデルによ りフィッティングされ,凝縮膜ドメインの界面被覆率*C*が 決定された。その結果を **Fig.6**に示している。

C20OH系では相転移点において被覆率が1から0へと急 激に減少するのに対し、F8H2OH 系では膨張膜領域におい ても0とならず, 膨張膜において X線の可干渉長(約5μm) よりも大きなサイズの凝縮膜ドメインと分子密度が低い膜 状態(気体膜)とが共存する不均一な構造であることがわ かった。C20OH に比べて F8H2OH がヘキサン/水界面で ドメインを形成し易いのは主に、F8H2OH とヘキサン分子 との混合がエネルギー的に不利であることによると考えら れる。また, 凝縮膜の膜厚 (ΔL) を用いて $\tau = \gamma^{DS} \Delta L (\gamma^{DS}; F)$ メイン境界での界面張力)によりドメイン界線に働く線張 力(接触エネルギー) τ を見積もったところ, F8H2OH 系 では $\gamma^{DS} = \gamma_{FC} + \gamma_{HC} - 2\sqrt{\gamma_{FC}\gamma_{HC}}$ (γ_{FC} , γ_{HC} はそれぞれペ ルフルオロデカンとヘキサンの表面張力)によるγDSの見 積もりから $\tau = 1.4 \text{ pN}, \text{ C20OH} 系ではドメインとその周囲$ とはハイドロカーボン同士の接触であるためほぼ0となり, 前者では後者に比べ XR 測定で検出できる大きさのドメイ ン形成が引き起こされたことを示している。¹⁴⁾



Fig.6 Domain coverage vs. temperature plot. (a) F8H2OH, (b) C20OH system.

さらに 25 ℃でのヘキサン (C6) /水とドデカン (C12) /水界面とで相転移点近傍の膨張膜におけるドメイン被覆 率と線張力を比較したものを Table 1 に示している。ドデ カン/水界面では高い線張力のためヘキサン/水界面に比 ベ系全体の界線の長さを短くするように,少数の大きなド メインが形成されていることを示唆している。

 Table 1
 Domain coverage and line tension values.

Interface	$m \pmod{\text{kg}^{-1}}$	Coverage	Line tension (pN)
C6/water	3.90	0.29	1.4
C12/water	0.80	0.097	2.6

4. ハイブリッドアルコールの界線吸着

FC-HC 間の相互作用は弱くバルク液体混合物では相分 離することが知られている。¹⁵⁾ 前項で示した様に, ヘキサ ン/水界面においてF8H2OH吸着膜は膨張膜-凝縮膜相転 移を示し, 膨張膜はF8H2OHのみからなる凝縮膜ドメイン が分子密度の低い気体膜状態と共存した不均一な構造であ る。同じ炭素数の FC 鎖と HC 鎖を一つの疎水鎖に併せ持 つハイブリッドなアルコール F6H6OH は FC(凝縮膜ドメ イン), HC (ヘキサン)双方に親和性を示すことが期待さ れるため, F8H2OH 吸着膜への F6H6OH 添加はドメイン形 成や吸着膜相転移に影響を及ぼすと考えられる。

Fig.7には 25°C, 大気圧下での F8H2OH – F6H6OH 混合 物中の F6H6OH 組成 X_2 (= m_2/m)一定におけるヘキサン/ 水界面張力 γ vs. 溶液全濃度 m (= $m_1 + m_2$) 曲線を示し ている。F8H2OH 単成分系 ($X_2 = 0$) の γ vs. m曲線には 膨張膜-凝縮膜相転移に相当する折れ曲がりが見られるが, F6H6OH 単成分系 ($X_2 = 1$)では γ はmの増加と共に単調に 減少した。また混合系の γ vs. m曲線には $X_2 \leq 0.5$ では折れ 曲がりが見られたが $X_2 \geq 0.6$ では消失し, F6H6OH の添加 により相転移が不明瞭になることが判明した。



Fig.7 Interfacial tension vs. total molality curves at constant X_2 . (1) 0, (2) 0.1, (3) 0.2, (4) 0.3, (5) 0.4, (6) 0.5, (7) 0.6, (8) 0.75, (9) 0.9, (10) 1.

F8H2OH 単成分系の膨張膜からの $R/R_{\rm F}$ vs. Q_z プロット (Fig.8a) はインコヒーレントなドメインモデルにより フィッティングされ、凝縮膜ドメインの界面被覆率Cがお およそ 0.29 となり (Table 2),ドメインのサイズは 5 µm よ り大きいことが分かった。一方、 $X_2 = 0.5$ での膨張膜から の $R/R_{\rm F}$ vs. Q_z プロット (Fig.8b) はコヒーレントなドメイ ンモデルによりよくフィッティングされたことから、5 µm より小さなサイズのドメインが形成されていること、また その被覆率が 0.42 となり単成分系よりも増加していること が見出された。F6H6OH が FC 鎖, HC 鎖共に親和性を示す



Fig.8 Reflectivity vs. scattering vector from expanded film. (a) pure F8H2OH, (b) F8H2OH – F6H6OH system.

Table 2Domain coverage in F8H2OH – F6H6OH system.

X_2	$m (\mathrm{mmol}\mathrm{kg}^{-1})$	Coverage	Model
0	3.90	0.29	incoherent
0.4	6.75	0.32	incoherent
0.5	13.00	0.42	coherent

ハイブリッドな分子構造を有していることを考慮すると, F6H6OH 分子は F8H2OH 凝縮膜ドメインの界線に優先的に 吸着(界線吸着)し線張力を低下させることで,サイズの 小さな多数のドメイン形成を誘起していることが考えられ る。¹⁶⁾このことは単成分系で $\tau = 1.4 \text{ pN}$ であった線張力が 混合系においては $\tau = 0.4 \text{ pN}$ まで低下するという見積もり からも支持される。このような界線吸着と微小ドメインの 分散構造形成は,三次元系でのミクロエマルション系との 類似性から"二次元ミクロエマルション"形成の観点から 検討することが可能であると考えられる。

5. 一本鎖リン脂質-コレステロール混合吸着膜 でのドメイン形成

リン脂質の不溶性単分子膜やリポソームは生体膜のモデ ルとして取り扱われ、これらの蛍光顕微鏡やブリュースタ ー角顕微鏡 (BAM)を用いた膜形態の観察からコレステロ ールの添加により分子が密充填し秩序性の高い液体秩序相 (Lo 相)と分子のパッキングが緩く秩序性が低い液体無秩 序相 (Ld 相)とが共存した不均一構造が出現する。従来、 このような膜構造形成は主にリン脂質とコレステロールの 仕込み組成を基に議論されてきたが、不均一構造形成の原 理を理解する上で不可欠であるドメイン内の組成や分子間 相互作用については未解決のままである。

本研究では界面張力データの熱力学理論解析より界面膜 組成の定量を行う手法に、XR 測定による膜構造情報を融 合することで上記の問題を解決することに挑んだ。水溶性 の一本鎖リン脂質である n-テトラデシルホスホコリン (C14PC) と油 (ヘキサン) 溶性のコレステロール (Chol) からなるヘキサン/水界面張力を、水溶液濃度mWC14PCおよ びヘキサン溶液濃度m^OCholを変数として 25℃,大気圧下で 測定した。Fig.9 には m_{C14PC}^W 一定で γ vs. m_{Chol}^O 曲線を示して いる。曲線には吸着膜の相転移に伴う複数の折れ曲がりが 観測され(図中の破線), π vs. A曲線より低m^W_{C14PC}濃度で は少なくとも3種類の膜状態,気体膜(G),膨張膜1(E1), 凝縮膜(C)が確認された。注目すべきは、高 m_{C14PC}^{W} 濃度 において E1 と C 状態に挟まれた領域に新たな膜状態, 膨 張膜2(E2)が出現することである。吸着膜での混和性を 評価するために吸着の相図(二次元相図)を作成したとこ ろ, E1 状態は C14PC に富んでおり, C 状態では C14PC と



Fig.9 Interfacial tension vs. molality of Cholesterol at constant molality of C14PC at 25 °C. The interval of m_{C14PC}° is 0.60 mmol kg⁻¹.



Fig.10 Reflectivity vs. scattering vector from adsorbed film of C14PC – Cholesterol system (upper figures) and electron density profiles of E1 and C states (lower figures). The heterogeneous structure is expected in E2 state.

Chol がほぼ 1:1 で混和していること,また E2 状態の組成 は E1 と C 状態の間になることが判明した。

E1, E2, C 状態の膜構造を評価するために XR 測定を行 ったところ, Fig.10 に示すようなR/R_F vs. Q_zプロットを得 た。E1 状態のプロットは 2-slab モデルでフィッティングで き,得られた電子密度プロファイルから,電荷の分離した 親水基であるホスホコリン基は互いの静電反発を緩和する ようにジグザグ配列(staggered 配列)していることが示唆 された。一方 C 状態においては親水基がほぼ並行に配列し ていることが分かった。さらに疎水鎖領域に相当する slab の厚みや電子密度の値と相図より決定された膜組成の値を 基に考えると、C 状態では staggered 配列した C14PC 分子 間に Chol 分子が貫入し互いに密充填した構造をとってい ると判断された。C 状態における Chol の活量係数が 0.35 程度であることと併せると、C14PC と Chol 分子の親水基 間に働く水素結合などの強い引力相互作用や疎水鎖の効果 的なパッキングによるファンデルワールス相互作用により 凝縮膜形成が駆動されていると考えられる。

さらに、E2 状態の R/R_F vs. Q_z プロットは E1 および C 状態の反射率をリファレンスとして用いたコヒーレントな ドメインモデルで再現でき(Fig.10)、吸着の相図を併せる ことで、E2 膜は C14PC と Chol が約 1:1 で混合した C ドメ インが C14PC に富む(C14PC: Chol \approx 20:1) E1 相の領域 に共存する不均一構造であることが明らかになった。E1 お よび C 状態での電子密度プロファイルを参考にすると、C ドメインと E1 ドメインの界線における厚みの違いは小さ い ($\Delta L \approx 0.2$ Å) ため、線張力は非常に低いとみなされる。 これにより E2 状態ではサイズの小さな C ドメインが多数 分散した構造が予想され、BAM 等による膜形態観察により 明らかする予定である。

ソフト界面膜におけるドメイン形成はドメインとその周 囲とを隔てる界線に働く線張力に大きな影響を受ける。蛍 光顕微鏡や BAM を用いたドメイン形態観察を基に,摂動 により変形したドメインが元の形態に戻る緩和過程の解析 ¹⁷⁾やドメイン輪郭の時間に対する揺らぎのフーリエ級数 解析から線張力を求める手法¹⁸⁾などが提案されており,今 後,線張力の直接定量からドメインの形成原理や形態を支 配する因子の解明へと研究を展開する予定である。

謝 辞

本研究の XR 測定は SPring-8 BL37XU において課題番号 2014B1199, 2015A1519, 2016A1112 の下でなされたのもの である。また科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究 (15K13727) および基盤研究 B (16H04135) の下で行われた。

文 献

- 1) K. Simons and E. Ikonen, *Nature* **387**, 569-572 (1997).
- 2) S. L. Veatch and S. L. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 268101 (2002).
- T. Hamada, Y. Kishimoto, T. Nagasaki, and M. Takagi, Soft Matter 7, 9061-9068 (2011).
- 4) H. Möhwald, Annu. Rev. Phys. Chem. 41, 441-476 (1990).
- 5) D. Vollhardt, *Adv. Colloid Interface Sci.* **64**, 143-171 (1996).
- H. M. McConnell and T. V. Moy, J. Phys. Chem. 92, 4520-4525 (1988).
- S. A. Akimov, P. I. Kuzmin, J. Zimmerberg, F. S. Cohen, and Y. A. Chizmadzhev, *J. Electroanal. Chem.* 564, 13-18 (2004).
- H. Sakamoto, A. Murao, and Y. Hayami, J. Inst. Image Inf. Television Eng. 56, 1643-1650 (2002).
- T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* 116, 13739-13748 (2012).
- 10) T. Takiue, A. Uemura, N. Ikeda, K. Motomura, M. Aratono, J. Phys. Chem. B 102, 3724-3729 (1998).
- 11) T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, *J. Phys. Chem. B* **102**, 5840-5844 (1998).
- 12) A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B 105, 8065-8068 (2001).
- 13) S. V. Pingali, T. Takiue, G. Luo, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* 109, 1210-1225 (2005).
- 14) M. Aratono, D. Murakami, H. Matsubara, and T. Takiue, *J. Phys. Chem. B* **113**, 6347-6352 (2009).
- J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Chapter 5, Butterworths (1982).
- 16) K. Mitani, Y. Imai, T. Ina, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, H. Matsubara, M. Aratono, and T. Takiue, *J. Phys. Chem. B* 119, 12436-12445 (2015).
- 17) D. J. Benvegnu and H. M. McConnell, J. Phys. Chem. 96, 6820-6824 (1992).
- 18) B. L. Stottrup, A. M. Heussler, T. A. Bibelnieks, J. Phys. Chem. B, 111, 11091-11094 (2007).