

新しい非平衡機能性材料としての LB 膜および有機分子線エピタキシー超薄膜に関する研究

Ultra thin organic films prepared by LB and epitaxial growth

代表研究者	東京工業大学教授 Prof., Tokyo Inst. of Technology Masamichi FUJHIRA	藤 平 正 道
協同研究所	東京大学教授 Prof., Univ. of Tokyo Yoshiya HARADA	原 田 義 也
	東京工業大学助教授 Assoc. Prof., Tokyo Inst. of Technology Masa-aki KAKIMOTO	柿 本 雅 明
	東京工業大学助手 Assist., Tokyo Inst. of Technology Kosaku SUGA	菅 耕 作
	東京工業大学助手 Assist., Tokyo Inst. of Technology Uichi AKIBA	秋 葉 宇 一
	東京工業大学技官 Res. Assoc., Tokyo Inst. of Technology Katsuhiko NISHIYAMA	西 山 勝 彦

Fabrication techniques of heterogeneous Langmuir-Blodgett (LB) films and functions displayed by the heterogeneous LB films have been studied. The interesting characteristics investigated are the following: i) the photoinitiated charge separation in A/S/D or AAAA/SSSS/DDDD multilayered LB films where A, S, and D represent amphiphilic molecules or polymers with electron acceptor (A), sensitizer (S), and electron donor (D) moieties, respectively; ii) photoelectric conversion by the unidirectionlly oriented monolayer assembly consisting of linear type A-S-D or folded type S-A-D amphiphilic triad molecules; iii) simulation of the primary process in photosynthesis by the mixed monolayer consisting of light harvesting antenna molecules and A-S-D linear type triad molecules as the reaction center; iv) CO₂ fixation with amphiphilic redox catalysts containing nickel cyclam and their application to an artificial photosynthetic multilayer assembly. Other biological functions such as the senses of vision, taste, and smell, were also simulated by LB films molecular assemblies. Amplification was attained by an electrochemical device with a photoactive LB film gate or by an optical device in which a photochromic reaction is linked with a luminescence quenching reaction. Fabrication of heterogeneous multilayered organic thin films was also attempted by vapor deposition in ultra high vacuum and applied to organic photocells. In addition, various spectroscopic methods such as Penning ionization electron spectroscopy, ESR, and FT-IR, were applied to observation of molecular ends exposed outside LB films, determination of the regularity of LB film structures, and orientation evaluation of amphiphilic ions in polyion complexed LB films.

研究目的

これからの先端技術の飛躍的發展のために、画期的な機能をもつ材料の出現が強く望まれている。特に今後の新材料創出にあたっては、原子、分子レベルでの機能設計が極めて大きな役割を果たすであろうと期待されている。とりわけ環境、医療など人間の生活に深く関わる先端技術分野においては、①ますます発展する分子生物学的知見を材料設計にフィードバックさせて斬新な新機能を発掘すること、および、②従来の電子、機械関連産業で追求されてきた極めて高性能の金属、無機材料に加えて、生体システムとのインターフェースにおいては、その多様性、高次機能性、生体適合性などの観点から、優れた有機材料の果たす役割が極めて大きいこと、を著者らは以前から指摘してきた。

したがって本研究では、生体機能のうち特に生体膜の機能に着目し、①その主要な原理、すなわち生体膜の構造と機能との関連を支配している基本法則、を抽出し、より単純な分子集合系でこの主要素をシミュレートすること、および、②そのような機能を発現するための新有機材料を作製するための新しい方法を開発すること、を主たる目的とする。

具体的には、選択的分離、情報伝達、エネルギー変換など多種多様な生体膜機能のいずれにも基本的に重要な構造要素として、膜面に垂直な方向での機能分子の規則的な空間配置とその非対称性を挙げるができるが、この基本的構造と機能を、LB膜と有機分子線エピタキシー法により作製した超薄膜で、達成しようとするものである。しかも、このような構造は生物特有の低エントロピー状態にあるので、①これらの構造維持の方法、および、②期待どおりの膜構造形成の成否を確認するための新しい超薄膜の構造解析手法の開発、についても検討する。

研究経過

分子レベルでの機能設計による有機超薄膜としてLB膜が注目されるようになった背景の一つとして、次のことが挙げられる。すなわち、1974年、AviramとRatnerによる分子ダイオードの

理論が提案され [*Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974)], ついで1981年、米国海軍研究所のCarter博士の提唱により第1回国際分子素子研究集会が開催され、にわかに分子エレクトロニクス、バイオ素子が将来の先端技術としての期待をこめて盛んに研究されるようになったことである。こうした分野の研究動向は、その後も開催されている上記国際分子素子研究集会、およびLB膜国際会議などの要旨または論文集に詳しく見ることが出来る。しかし、これまではどちらかといえばエレクトロニクス分野、とりわけシリコンテクノロジーの将来予測との対比において、分子素子の設計、可能性が検討されてきているようである。しかしながら著者らは、有機分子集合系、あるいはその超薄膜系がその特色を十二分に発揮できるのは、決して電子デバイスとの競争において勝るような分子デバイスではなく、むしろ、①より生物的な、すなわちバイオミメティックな原理に基づく多様な新しい高機能性材料であるとか、あるいは、②将来の環境、医療、バイオなどの分野のように対象がヒトであるとか生物となる時代に不可欠な湿式系とのインターフェース材料(生体適合材料、バイオセンサー、など)であると考え、これら後者の観点から研究を進めてきた。

研究成果

1. ヘテロLB膜の製造とヘテロLB膜による新機能の発現

1.1 三種以上の単分子膜から成るヘテロLB膜の製造法

これまでも二種の単分子膜から成るヘテロLB膜の製造法については、幾つかの方法が考察されてきたが、本研究では主として三種以上の異種単分子膜から成るヘテロLB膜の製造を可能にするトラフの設計を種々検討した。しかしながら、1台のトラフで三種以上の単分子膜から成るヘテロLB膜を一度に自動的に製造することは、トラフの構造、基板の移動のための機構等が複雑になりすぎたため断念した。従って、以下に述べる三種以上の単分子膜から成るヘテロLB膜は全て二種の単分子膜から成るヘテロLB膜を製造できるトラフと一種類の単分子膜のみを累積できる

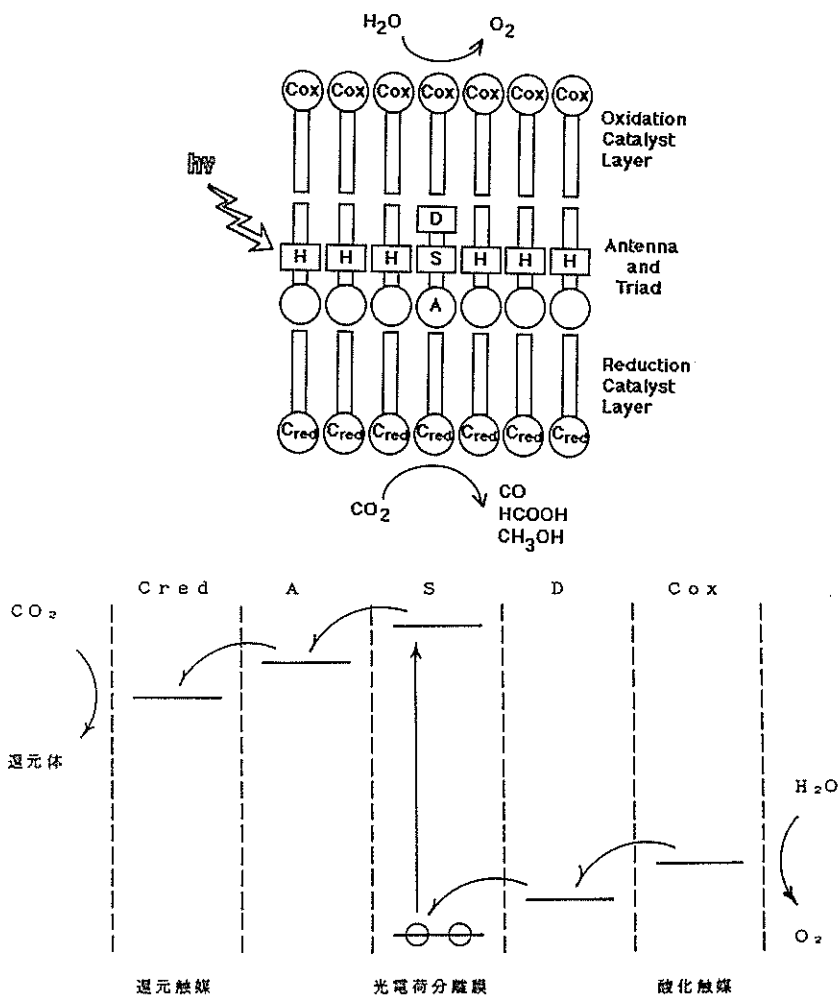


図 1. 多電子移動触媒膜と電荷分離膜の直列接続による人工光合成.

通常のトラフを併用して製造された。またこのような方法を採用することにより、全ての単分子膜に対して同一の下層水を用いるの必要がなくなり、製膜条件の幅が広がった。

1.2 ヘテロ LB 膜による光合成のシュミレーション

ここでの目的は、図 1 に示すように、①膜を一方方向に横切る A/S/D の空間配置による光合成初期過程を模した分子レベルでの効率の良い光電荷分離機能を有する累積 LB 膜と、②多電子酸化あるいは還元反応の酵素反応をシュミレートした錯体触媒集合系による暗反応を駆動する単分子

膜、とを直列に配して人工光合成を達成することである。ここに A, S, D はそれぞれ電子受容体、増感色素、電子供与体を表し、Cox, Cred は、多電子反応の酸化、還元錯体触媒を表す。

1.2.1 ヘテロポリイミド LB 膜による光電荷分離

図 1 に示した光電荷分離能を有する膜の製法としては、①A, S, D の機能部位を一つずつ有する三種の両親媒性化合物を A/S/D または AAAA/SSSS/DDDD のように LB 法で累積する、②A, S, D すべての部位を一分子内に有する両親媒性化合物を合成し、この化合物の単分子膜

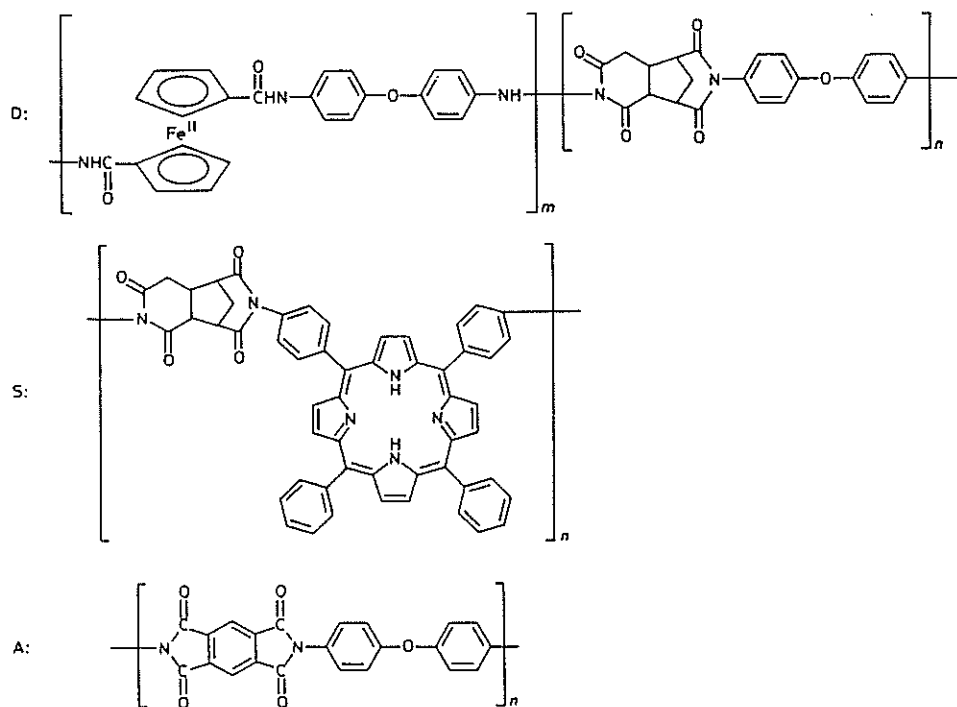


図2. D, S, A ポリイミド単分子膜の構造式.

を形成して、膜を横切って A, S, D 部位を配置させ、この単分子膜を移し取る、③A, S, D 機能を有する真空蒸着可能な各化合物を有機分子線エピタキシーにより分子レベルで厚さの制御がなされた超薄膜として積層する、という三つの方法を検討してきた¹⁾。このうち、1の方法については既に本研究を開始する以前にある程度の成果を得ていた [*Thin Solid Films*, 132, 77 (1985)]。しかしながら、この方法で製造した膜では必然的に A, S, D の機能部位間に不必要なアルキル鎖が介在し²⁾、高速の電子移動を妨げていた^{3, 4)}。次に、このアルキル鎖を取除くために行ったポリイミド LB 膜の結果を示す。

ポリイミド LB 膜は協同研究者の今井、柿本らの開発した湿式法により、前駆体のアルキル鎖を持つ LB 膜をイミド化して得たもので⁵⁻⁸⁾、最終的には図 2 に示したように LB 膜内にはアルキル鎖は含まれない。したがって、個々の単分子膜の厚さも約 0.5 nm 程度であり、分子レベルでの超格子構造を容易に作り出すことができる。アルキ

ル鎖の除去は膜に垂直な方向への電子の移動を容易にし、AAAA/SSSS/DDDD タイプのフォトダイオードの光電変換効率を著しく向上させた⁹⁾。

1.2.2 A-S-D 三つ組分子の単分子膜による光電変換

ここでは、上で述べた第二の方法により製造した光電荷分離機能を有する単分子膜についての結果を示す。図 3 には、本研究の目的のために合成した、一分子内に A, S, D 部位を有する直線型 A-S-D と折れ曲り型 S-A-D 両親媒性化合物の構造式を、参照化合物である A-S, S-D および S 部位のみを含む化合物のそれと共に示した。

折れ曲り型 S-A-D 分子の合成は比較的容易であったが、この化合物の水面単分子膜内での A, S, D 部位の位置を、水側から空気側にこの順序で空間規則的に配置するためには高い表面圧が必要であることが、移し取った単分子膜の光電変換特性から明らかとなった¹⁰⁾。

そこで、より容易にこれらの機能部位が意図どおりに配置するようにするために直線型 A-S-D

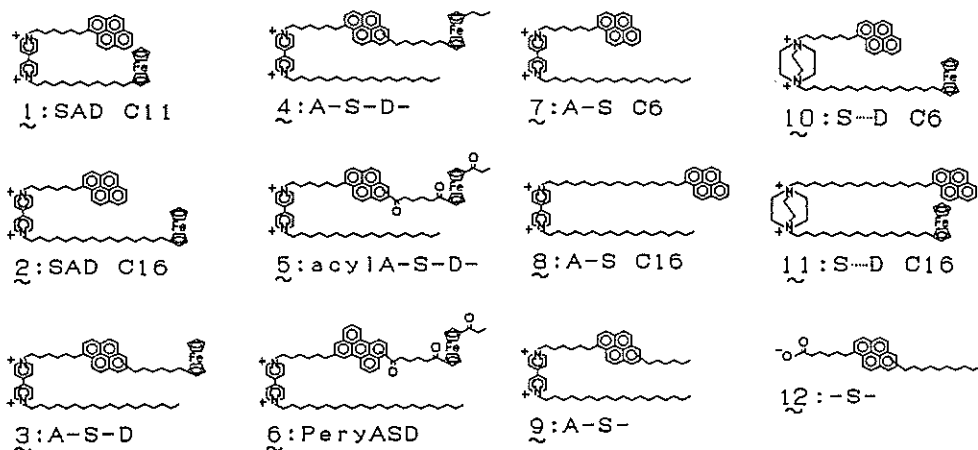


図3. 折れ曲がり型 S-A-D と直線型 A-S-D 三つ組分子とその参照化合物。

分子を合成し、これらの単分子膜の光電特性を測定した。予想どおり、直線型 A-S-D 化合物の単分子膜の方が、製膜時の表面圧にあまり依存せず良好な光電特性が得られることが分かった¹¹⁾。

A-S-D 三つ組分子の単分子膜を光電荷分離膜に用いる利点の一つは、従来のヘテロ LB 膜に比べ、ポリイミド LB 膜同様 A, S, D 部位間の距離を短縮できることである。この短縮により光誘起電子移動がいかに加速されるかを明らかにするために、A-S または S-D 化合物の部位間の距離を変化させる目的で種々のアルキル鎖を持つ A-S, S-D 化合物を合成し、これらの LB 膜の蛍光寿命の測定を p 秒レーザーを用いて行った。この結果、これらの分子内電子移動は、累積ヘテロ LB 膜系でのそれに比べ著しく速いことが分かった。また、A-S 系では、A と S 部位とをつないでいるアルキル鎖長によって単分子膜内での A, S 部位間の距離を意図どおりに制御でき、一方折れ曲り型 S-A-D 分子に相当する S, D 間の距離は S-A, A-D 間のアルキル鎖長の差を変化させてもあまり変化しないことが分かった¹²⁾。

1.2.3 A-S-D 三つ組分子とアンテナ分子の混合単分子膜による光電変換

植物の光合成反応中心では、光の大部分はアンテナにより捕捉され、この励起エネルギーが反応中心にわたされ、そこで電荷分離が起こる。従っ

て、このようなプロセスを人工的な分子集合系でシミュレートするために、A-S-D 三つ組分子とアンテナ分子の混合単分子膜による光電荷分離を試みた。アンテナ分子の励起エネルギーが効率よく A-S-D 三つ組分子の光増感部位 S に移動するよう、アンテナ分子の発光スペクトルと S 部位の吸収スペクトルとが重なるように分子設計した。モデル化合物により効率のよいエネルギー移動が起こることを確認した後、混合単分子膜による光電変換を測定したところ、三つ組分子には吸収されない波長領域でアンテナ分子の光吸収に基づく光電流が観測された。この光電流スペクトルはアンテナ分子のみから成る単分子膜では観測されなかったことから、混合単分子膜内で目的のプロセスが意図したとおりに進行したことが分かった¹³⁻¹⁵⁾。

1.2.4 炭酸ガス還元触媒機能を有する単分子膜

図 1 に示した多電子移動触媒機能を有する単分子膜として、まず第一にニッケルサイクロムを活性部位とする両親媒性化合物単分子膜の電気化学的炭酸ガス還元触媒機能を調べた¹⁶⁾。またこれらの両親媒性化合物のモデル化合物である短いアルキル鎖をもつサイクロム誘導体のニッケル錯体の触媒活性や反応の選択性と分子構造との関係も調べた^{17, 18)}。反応生成物を電気化学測定と同時に

検出する目的で、新たに電気化学反応器と四重極質量分析器とを接続した装置を試作し、ニッケルサイクロム誘導体による炭酸ガスの還元生成物は一酸化炭素であることも見いだした¹⁹⁾。またこの触媒還元反応が図1に示すような光誘起電子移動によっても進行することを確認するために、Sとしてピレンを、Aとしてニッケルサイクロムを用いてA-S化合物を合成し、これをシリカ表面に吸着させたものを電子供与体を含む水溶液に分散させ、光照射したところ一酸化炭素が生成した²⁰⁾。このようにして図1の人工光合成系の構築については、今後、水の酸化触媒機能を持つ単分子膜の形成と、その他の膜との直列接続ができれば原理的には一応完成する²¹⁾。

1.3 ポリイオンコンプレックス形成による単分子膜およびLB膜の安定化

ヘテロLB膜において膜の厚さ方向に膜物質が拡散し、初期に形成されたヘテロ構造がしだいに失われてくることを、先にピレンのエキシマー生成と局所濃度との関係を利用して明らかにしてきた[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 823]。したがって、上記の人工光合成膜のように膜を横切る組成プロフィールが決定的に物性を支配する材料においては、膜形成時のヘテロ構造を凍結する必要がある。

この目的達成には、LB膜の重合による高分子化が実用上最も有効であると考えられる。高分子LB膜の製法には、①高分子の単分子膜形成とその累積、②低分子化合物の単分子膜形成後の重合とその累積、③低分子化合物から成るLB膜の高分子化、などがある。この内、①は単分子膜化が可能で、しかも目的とした機能を持つ高分子をあらかじめ合成せねばならないという点が不利で、一方③は、重合により密度が変化し膜にひび割れが起こることが欠点であるとされている。しかし、1.2.1で述べたポリイミドLB膜は、③の方法に属するが、構造的にも極めて良好なLB膜が得られた。

厳密には②の方法ではないが、ポリイオンコンプレックス型LB膜は、イオン性の低分子機能化合物の単分子膜を、それと反対の電荷を持つポリ

イオン水溶液上に形成し、累積するもので、③でいわれる欠点はなく、合成上簡便で、製膜上も比較的容易に均一で安定な膜が得られることが分かった²²⁾。ヘテロLB膜ではないが、この方法を応用してアゾ化合物²³⁾やスピロピラン化合物²⁴⁾の均一なフォトクロミックLB膜の製造に成功した。

2. LB膜によるその他の生体膜機能のシミュレーション

2.1 視覚のシミュレーション

視覚におけるシストランス光異性化反応をトリガーとする信号増幅伝達機能を模して、LB膜での光化学反応によるゲート機能と電気化学反応とを組合せて光化学反応の化学増幅を試み、原理的にこの系が作動することを示すことができた^{25, 26)}。すなわち、電極上のLB膜に可逆的光化学反応を起こさせ、ゲートとしてのon, off状態を作り、これに接する溶液の電気化学反応電流でこの光信号を増幅する。しかしながら、LB膜の欠陥を徹底的に除くことはこれまでのところ成功しておらず、off状態のゲートのバックグラウンド電流を低下させることが今後の課題として残っている。

このように電流による増幅は膜の緻密さに大いに依存するばかりでなく、画素化する場合にも電極の取り付けなど他の問題点も今後予想される。そこで、次に光-光信号増幅の可能性についても検討した。採用した方法は、原理的には1.2.3と類似しており、発光性の膜内にフォトクロミック化合物を均一に混合し、可逆的に着・消色させると、着色時に発光体の消光剤として働き、ごく少量の着色にもかかわらず発光体の発光をほとんどなくしてしまう。このようにしてフォトクロミック化合物を吸光度変化として読取る場合に比べ、発光を読むことにより二桁以上の増幅があることが分かった²⁷⁾。

2.2 味覚、嗅覚のシミュレーション

LB膜が浸す溶液によって色が変化するような場合、ソルバトクロミックを示すという。このようにLB膜が化学的な環境の変化に応じて、膜のある物性が著しく変化するような場合、この性質

を人工的な味覚、嗅覚に代わるセンサーとして利用することができる。この観点から、水面上の単分子膜を種々のガス雰囲気下にさらし、表面圧等の変化を調べているが、まだ十分な成果は得られていない。

3. 有機分子線エピタキシー法による高機能性有機超薄膜の製造と新機能の発現

LB法は比較的容易に分子レベルでの積層超薄膜の製造を可能にする点で、50年以上の歴史を持つにもかかわらず最近になって、分子デバイス、新しい機能性材料との関連で着目されている。しかし、その製造プロセスが湿式法であるという制約からくる製膜プロセスでの不純物の混入、あるいは膜を移し取る操作の膜構造への影響など、幾つかの問題点が指摘されている。そこで本研究では、上記ヘテロLB膜の研究と並行して、超高真空下で単結晶表面に分子を一層ずつ積み上げていく分子線エピタキシー法により、有機分子の基板面に垂直な方向にヘテロ構造を構築することを検討した。

3.1 分子線エピタキシー装置

予算の制約から当初計画した有機化合物用分子線エピタキシー装置の試作は断念した。代わりに、電熱方式による二つの蒸着源を研究室所有の超高真空装置に取り付けた。

3.2 ヘテロ積層構造を持つ有機薄膜による光電変換

有機蒸着膜を用いた太陽電池の研究はこれまでも非常に多くの研究がなされているが、従来の無機半導体のp-n接合を利用した系に比べ効率ははるかに低い。そこで、本研究では1.2.1で述べた生物の光合成の発電機構と同様なA/S/D接合を作り、増感色素層Sで生じた励起電子をアクセプター(n型)側、正孔をドナー(p型)側に移して効率良く電荷分離することを試みた。しかし、これまでの結果は、いずれも1.2.1で述べたポリイミド積層型太陽電池よりも効率が低い。

現在、有機分子のエピタキシャル成長の研究は、我々の他、国内では理化学研究所、東京大学、分子科学研究所等でも精力的に進められているが、フタロシアニン以外の化合物については、多

くの問題点がある。LB法におけると同様、良質な膜を得るには気相からの成長に適した分子構造の設計から始める必要性を痛感している。

4. LB膜の構造に関する分光学的研究

ヘテロLB膜が分子設計どりの空間規則性をもって形成されたかどうか、あるいは、その構造が長時間保持されているかどうかを、分子の最上表面の電子構造を探ることのできるPinningイオン化電子分光法と、単分子膜でも十分に観測可能な高感度蛍光顕微鏡により調べた²⁸⁾。またLB膜内での分子の配向をESR^{29~31)}およびFT-IRにより研究した³²⁾。

発表論文

- 1) 藤平正道: 光電変換機能を有する有機超薄膜の開発。化学と工業, 41, 338-340 (1988)。
- 2) 藤平正道, 西山勝彦, 米山博之: 電子受容体/増感色素/電子供与体積層型LB膜による光電変換。日本化学会誌, 2119-2123 (1987)。
- 3) M. Fujihira, K. Nishiyama and K. Aoki: Electron transfer quenching of excited pyrene or Ru(II)(bpy)₃²⁺ derivative in Langmuir-Blodgett films by donor or acceptor molecules with different redox potentials. *Thin Solid Films*, 160, 317-325 (1988)。
- 4) T. Kondo, H. Yamada, K. Nishiyama, K. Suga and M. Fujihira: Electron transfer quenching of an excited amphiphilic Ru(bpy)₃²⁺ derivative in Langmuir-Blodgett films containing various ferrocene derivatives as electron donors. *Thin Solid Films*, 179, 463-469 (1989)。
- 5) Y. Nishikata, M. Kakimoto, A. Morikawa, I. Kobayashi, Y. Imai, Y. Hirata, K. Nishiyama and M. Fujihira: Evaluation of defects of polyimide Langmuir-Blodgett films by electrochemical method. *Chem. Lett.*, 861-864 (1989)。
- 6) Y. Nishikata, I. Kobayashi, M. Kakimoto, Y. Imai, Y. Hirata, K. Nishiyama and M. Fujihira: Electrochemical behavior of polyimide Langmuir-Blodgett films. *Chem. Lett.*, 865-868 (1989)。
- 7) Y. Nishikata, M. Kakimoto, A. Morikawa, I. Kobayashi, Y. Imai, Y. Hirata, K. Nishiyama and M. Fujihira: Electrochemical Applications of Polyimide Langmuir-Blodgett Films; Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization, 757-768 (1989)。
- 8) Y. Nishikata, A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, K. Nishiyama and Fujihira: Preparation

- and photocurrent properties of tin dioxide electrode modified by polyimide Langmuir-Blodgett films possessing tetraphenylporphyrin unit. *Polym. J.*, **22**, 593-600 (1990).
- 9) Y. Nishikata, A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, Y. Hirata K. Nishiyama and M. Fujihira: Molecular photodiodes consisting of polyimide Langmuir-Blodgett films possessing electron acceptor, photo-sensitizer, and electron donor units. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1772-1773 (1989).
 - 10) M. Fujihira, H. Yamada: Molecular photodiodes consisting of unidirectionally oriented amphiphilic acceptor-sensitizer-donor triads. *Thin Solid Films*, **160**, 125-132 (1988).
 - 11) M. Fujihira and M. Sakomura: Photoinduced intramolecular electron transfer across monolayers consisting of linear A-S-D triad amphiphilic molecules. *Thin Solid Films*, **179**, 471-476 (1989).
 - 12) H. Yamada, H. Ohtani and M. Fujihira: Molecular device for photodiode, II. Photoinduced intramolecular electron transfer in LB films, to be submitted.
 - 13) M. Fujihira, M. Sakomura and T. Kamei: Simulation of the primary process in photosynthetic reaction center by monolayer with charge separation triad and antenna molecules. *Thin Solid Films*, **180**, 43-50 (1989).
 - 14) M. Fujihira: Photoelectric conversion by monolayer assemblies. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183**, 59-69 (1990).
 - 15) 藤平正道: 光合成の働きをする単分子膜. *化学と教育*, **38**, 163-167 (1990).
 - 16) Y. Hirata, K. Suga and M. Fujihira: Electrocatalytic reduction of CO₂ on modified electrodes with alkylcyclam-metal complex Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, **179**, 95-101 (1989).
 - 17) M. Fujihira, Y. Hirata and K. Suga: Electrocatalytic reduction of CO₂ by nickel(II) cyclam: Study of the reduction mechanism on mercury by cyclic voltammetry, polarography and electrocapillarity. *J. Electroanal. Chem.*, **292**, 199-215(1990).
 - 18) Y. Hirata, Y. Nakamura, U. Akiba, K. Suga and M. Fujihira: Electrocatalytic reduction of CO₂ by nickel(II) complexes of alkylated cyclams: Study of the effects on the activity, the stability, and the selectivity of the catalysts by the position and the number of the introduced alkyl groups to cyclam, submitted for publication.
 - 19) Y. Hirata, K. Suga and M. Fujihira: *In situ* analysis of products in electrocatalytic reduction of CO₂ with Ni-cyclam by differential electrochemical mass spectroscopy during cyclic voltammetry on an amalgamated-gold mesh electrode. *Chem. Lett.*, 1155-1158 (1990).
 - 20) M. Sakomura and M. Fujihira: Photochemical CO₂ fixation by molecular assemblies, to be submitted.
 - 21) 藤平正道: LB 膜による光電変換. *油化学*, **39**, 148-155 (1990).
 - 22) 藤平正道, 西山勝彦: イオン性ポリマーを対イオンとして含む新しい LB 膜. *ペトロテック*, **12**, 971-976 (1989).
 - 23) K. Nishiyama and M. Fujihira: *cis-trans* Reversible photoisomerization of an amphiphilic azobenzene derivative in its pure LB film prepared as polyion complexes with polyallylamine. *Chem. Lett.*, 1257-1260 (1988).
 - 24) M. Fujihira, S. Kurihara, T. Ikeda and S. Tazuke: Formation of stable pure monolayers of a spiroopyran derivative by introduction of ionic moieties capable of complexing with polyions, submitted to *Langmuir*.
 - 25) K. Nishiyama and M. Fujihira: Photochemical switching of electrochemical process by spiroopyran LB films. *Chem. Lett.*, 1443-1446 (1987).
 - 26) 藤平正道: LB 膜における電子移動. *繊維と工業*, **46**, 366-371 (1990).
 - 27) M. Fujihira, T. Kamei, M. Sakomura, Y. Tatsu and Y. Kato: Novel molecular optical memory of luminescent Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, **179**, 485-492 (1989).
 - 28) H. Ozaki, Y. Harada, K. Nishiyama and M. Fujihira: Selective observation of molecular ends exposed outside Langmuir-Blodgett monolayer films by Penning ionization electron spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 950-951 (1987).
 - 29) S. Fujita, K. Suga, M. Fujihira, T. Nakamura and Y. Kawabata: ESR study on the regularity of the LB films of amphiphilic TCNQ salts. *Chem. Lett.*, 1715-1718 (1987).
 - 30) K. Suga, S. Fujita and M. Fujihira: Electron spin resonance study of the Langmuir-Blodgett films of amphiphilic tetracyanoquinodimethane salts. *J. Phys. Chem.*, **93**, 392-397 (1989).
 - 31) K. Suga, H. Yoneyama, S. Fujita and M. Fujihira: Electric and spectroscopic properties of Langmuir-Blodgett films containing tetracyanoquinodimethane with various mixed valent states. *Thin Solid Films*, **179**, 251-257 (1989).

32) J. Umemura, Y. Hishiro, T. Kawai, T. Takenaka, Y. Gotoh and M. Fujihira: Orientation evaluation of polyion complex Langmuir-

Blodgett films by Fourier transform IR transmission and reflection-absorption spectroscopy. *Thin Solid Films*, 178, 281-287 (1989).