

有機超構造の光物性

安藤 栄 司

松下電器産業株式会社中央研究所 〒570 大阪府守口市八雲中町 3-15

(1986年10月14日 受理)

Optical Properties of Molecular Superorganizes

Eiji ANDO

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. Central Research Laboratories
3-15, Yagumo-nakamachi, Moriguchi, Osaka, 570

(Received October 14, 1986)

Molecular superorganizes imply that the structures are designed and arranged in different organic molecules individually, with the result that they reveal a unique phenomenon, an excellent property and something new. LB technique would be useful for constructing molecular superorganizes. A review of the optical properties of organic thin films, such as non-linear optics, photoelectric effects, and photochromism, is presented with this in view. Furthermore, the possibility to control and modify polar structures, molecular interactions, molecular heterojunctions, and photochemical reactions by organizing molecules is discussed.

1. はじめに

“bulk” から “thin film” へとと言っても、有機薄膜はいささかあいまいな言葉でとらえどころがない。最近、関心の高い有機超薄膜には少なくとも次の2面性があるように思われる。その1つは有機分子の大きさが無視できない分子オーダーの膜厚の現象を扱うことである。従って、その性質には分子の形状や機能があまところなく発揮されるはずである。その2は有機分子の合目的な高次構造の構築である。自然界には多くの層状構造を持った物質——グラファイトや生体細胞——の存在が知られ、みごとな機能を発揮していることは多いにお手本となるにちがいない。このことは、最近の話題である分子あるいはバイオエレクトロニクスに対する期待が大きいことから見逃せない。

有機化合物の光にともなう様々な現象——ルミネッセンス、二色性、光電変換、非線形光学効果など——には、色素や芳香族炭化水素のような π 電子共役系をもつ有機分子が大いにかかわってくる。それは π 電子共役系有機分子の光化学過程はその電子状態、化学構造、集合状態を反映して、興味ある現象を数多く示すからに他ならない。加えて、これらの高次構造の構築は、それに伴う新しい特異な性質や機能、あるいは界面や表面の

性質を強く反映した効果が期待される。

このような視点でみれば、MBE 法* や CVD 法**等の多くの有機薄膜形成の手法があるけれども、現在のところ、ラングミュア-ブロッジェット (LB) 膜が最も大胆でかつエレガントな手法ではないだろうか。LB 膜では、1分子内に疎水能と親水能を持つ分子が用いられる。電気的あるいは光学的機能を発現させるためには、同時に π 電子共役を分子内に持つように分子設計を行う。LB 膜は、気水界面に形成した単分子膜に一定の表面圧をかけて、凝縮膜の状態をつくり、これをガラス板のような基板の上にそのまま移しとったものである。移しとられた膜は基板との相互作用によって、基本的に X, Y, Z 膜を形成する (Fig. 1 a, b, c)。異なる有機分子を混合して得た膜をヘテロ膜 (Fig. 1 d, e) といい、それに対し、一種類の分子から成る膜をホモ膜と呼ぶ。最近では異なった分子を交互に積み上げていく交互ヘテロ膜 (Fig. 1 e) に有機超格子という観点から関心が高い。実際の LB 膜における有機分子は必ずしも Fig. 1 に示すように、基板に垂直になっていない。多くの場合、基板と分子軸はある角度を持って配向配列している。

このように、LB 膜は分子オーダーでの膜厚と分子の

* MBE (Molecular Beam Epitaxy)

** CVD (Chemical Vapor Deposition)

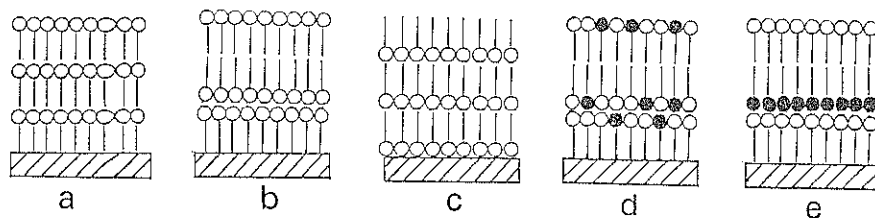


Fig. 1 Schematic illustration of LB film structures. a: X-type, b: Y-type, c: Z-type, d: hetero-type, e: alternating hetero-type

Table 1 Possibility to control the LB film structures and functions.

Monomolecular layers	extra thin film large interface large surface homogeneous film periodical layers
Orientated layers	anisotropy interaction between layers aggregation chemical reaction
Hetero-type monomolecular layers	distance between molecules interaction between molecules molecular heterojunction polar structure

配向配列が制御できることが特徴である。その結果、光学的、電気的物性に、これまで実現できなかった新しい機能が期待される。Fig. 1 からわかるように、特に LB 膜は基板に対して垂直方向と水平方向で顕著な異方性を現す。分子の遷移能率のベクトルがそろっているために偏光現象が生じるのは最も簡単な例である。他にも、Table 1 に示す様々な効果が期待できるであろう。なかでも、ヘテロ膜の組織体は興味深い有機超薄膜構造である。

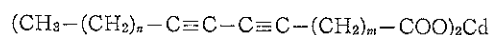
本稿では、LB 膜の特徴を如何なく生かした有機超構造の光物性の研究を中心に、いくつかの話題にふれてみることにする。

2. 非線形光学効果

有機化合物の非線形光学効果は、ミラー指数や分極光学係数にみられるように、 LiNbO_3 や KH_2PO_4 (KDP) 等の無機化合物より 1~2 桁大きい。ところが電子受容基や供与基を有し大きな分極をもつ π 電子共役系有機分子がバルク結晶で反転対称中心を示すとその効果は相殺される。そのため極性構造の制御によって対称中心のない LB 膜の構築によるアプローチが試みられている。

Fig. 1 に示したように、ホモ Y 膜では双極子モーメントが打ち消されてしまい極性構造を形成できないのに対し、X, Z 膜では極性構造を示す。ところが交互ヘテロ膜では Y 膜でもそれが可能になる。X または Z 膜と比べてより安定な Y 膜で極性構造ができるところに意味がある。これにより、メロシアニン色素やニトロアゾベンゼンのようなバルク結晶で反転対称中心を有する有機化合物でさえ、極性構造により 2 次の非線形性 (SHG) が発現できる。Girlinging ら^{1,2)}は、Fig. 2 に示されるメロシアニン色素 (I) やヘミシアニン色素 (II) と ω -トリコセン酸を用いて、Fig. 3 のような、2 次の分子分極率 β の大きな π 電子共役をもつ低分子と β の小さな分子との交互ヘテロ膜で極性構造を形成した。Fig. 3 の (b), (c) の点 1, 2, 3 で、 $1.064 \mu\text{m}$ の光で第 2 高調波発生の評価を行った。SHG 信号は層数と共に増加し、メロシアニン色素では $\beta = (1500 \pm 500) \times 10^{-50} \text{C}^3 \text{m}^3 \text{J}^{-2}$ 、ヘミシアニン色素では $\beta = (95 \pm 37) \times 10^{-50} \text{C}^3 \text{m}^3 \text{J}^{-2}$ であった。メロシアニン色素がヘミシアニン色素より高い β を示すのは、メロシアニン色素のプロトン付加 (Fig. 2) を抑制するためにアンモニア蒸気中で測定をしたためであり、もし、適当な条件下で測定をすれば、ヘミシアニン色素はメロシアニン色素より 1 桁ぐらい大きな β を示すだろうと考察している。これより先に、ニトロアゾベンゼン (Fig. 2 III)²⁾ のホモ Y 膜で、SHG が測定されていた。2 層累積膜では極性モーメント χ が打ち消されて $\chi^{(2)} = 0$ 、1 層累積膜では $\chi^{(2)} = 2.8 \sim 4.2 \times 10^{-8} \text{esu}$ と見積られ、これは LiNbO_3 にほぼ匹敵する値であった。Fig. 3 に示すヘミシアニン色素の 1 層累積膜 (a) および 2 層累積膜 (d) でも同様の結果を得たが、必ずしも、(d) で $\chi^{(2)} = 0$ にはならず、その評価は累積膜の均一性や配向の違いによるためと考察している。

一方、ホモ Y 膜で反転対称がなくとも、奇数次の非線形性は発生する。その代表としてポリジアセチレン (PDA) がある。PDA の LB 膜はジアセチレンモノマーの Cd 塩



を累積して、UV 照射して得る (Fig. 4)⁴⁾。 $n=15$, $m=8$

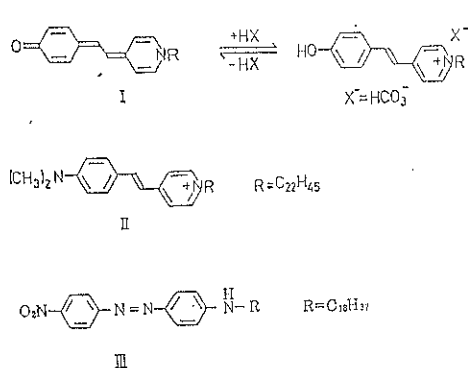


Fig. 2 Chemical structures: merocyanine dye I, which shows protonation-deprotonation steps, hemicyanine dye II and nitroazobenzene dye III.

の PDA では, Kajzar ら^{5,6)} の第 3 高調波発生 (THG) の測定によって評価されている。PDA では青色膜と赤色膜が存在するが, それに基づく $\chi^{(3)}$ の比は 1.2 程度であった。この値はまた, 他の PDA の単結晶^{*,7)} に比べて 2 桁ほど低かった。最近の報告によれば, $\chi^{(3)}$ が

* PTS ポリマー (2,4-ヘキサジニン-1,6-ジオール-ビス-p-トルエンスルフォナート)

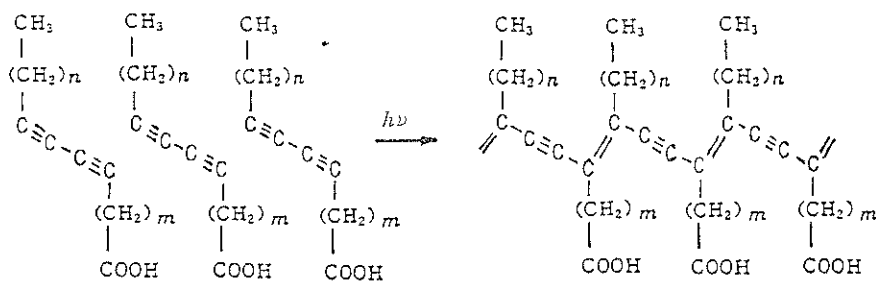
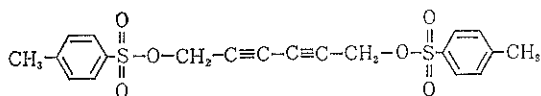


Fig. 4 Schematic illustration of diacetylene polymerization.

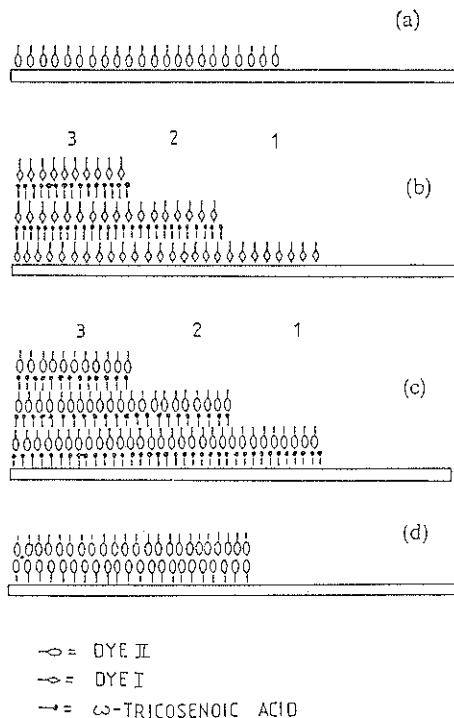


Fig. 3 Schematic illustration of LB film structures.

- (a): monolayer of hemicyanine dye II
- (b): alternating step structure of merocyanine dye I and ω -tricosenoic acid
- (c): alternating step structure of dye II and ω -tricosenoic acid
- (d): hydrophobically dipped bilayer of dye II

1.35 μm で $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ esu, 1.907 μm で $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ esu と報告している。この値は有機化合物の中では、これまで報告されていたなかで最も高い値である。また、Chollet ら⁸⁾は $n=11$, $m=8$ の PDA に電場を加えることにより、その対称性が消えて SHG が観測されたことを報告している。いずれにしても、PDA は n, m が十分に長くないと分子凝集力が不足して重合しにくくなるけれども、重合制御により均一な膜、機械的強度の強い材料として期待されている。また、PDA は非線形性ばかりでなく、導電性高分子の単結晶⁹⁾、固相重合反応¹⁰⁾、結合交替転移¹¹⁾、その他の観点からも興味深い材料である。

3. 光電変換

光電変換を利用した有機太陽電池は、シリコンと比べてその効率は 1~2 桁小さいこともあって、実用化には至っていない。しかしながら、Fig. 1 に示した交互ヘテロ膜の構築は、光電変換を行うに多くの利点があげられ

る。n 型分子と p 型分子とが接合でき、しかもそれらの分子間距離や分子の配向と相互作用を分子オーダーで制御できることなどである。これらは電子供与体と電子受容体の距離と配置を巧みに変えて、光励起のエネルギー移動と電子移動を調べた Kuhn ら¹²⁾の研究の功績が大きい。また、光電導に関しては、光電導度の水平成分と垂直成分の比 ($10^3 \sim 10^5$) や、配向、会合状態の影響についての杉ら¹³⁻¹⁵⁾の詳細な研究がある。

佐藤ら¹⁶⁾は Fig. 5 に示すアクリジン色素 (BDA) とシアニン色素 (DTC) を用いて、ネサガラス電極の上に種々のヘテロ膜を構成した。DTC は常にネサガラス電極の上にある。BDA のけい光と DTC の吸収バンドがほぼ重なるように設計されており、BDA が照射された光を吸収して励起され、BDA から DTC へエネルギー移動が起こり、DTC が電極に電子を注入する。このときの固有電流量子収率 η をヘテロ膜の構成 (分子間距離の変化) によって求めたのが Fig. 6 である。基本的に、Kuhn らに示唆されているように、BDA と DTC の距

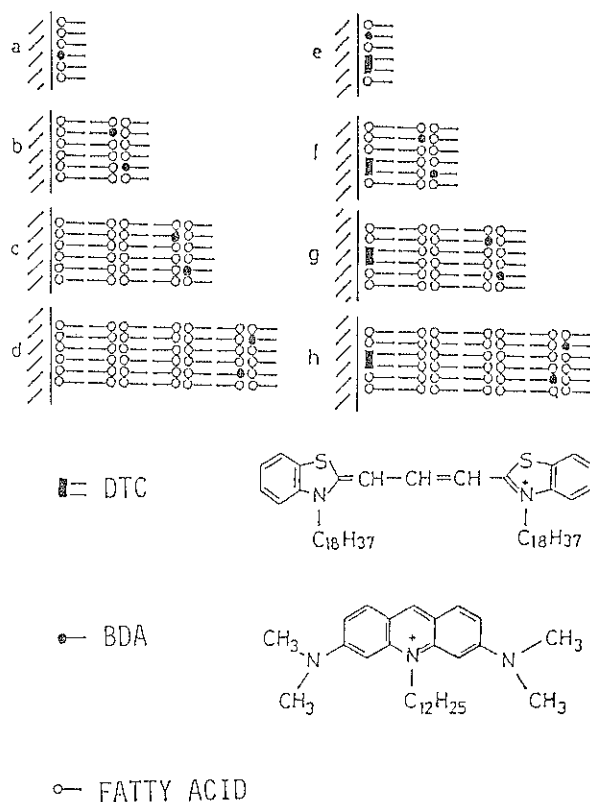


Fig. 5 The structure of multilayers. BDA was deposited at the distance d from the substrate: multilayers a-d containing only one dye (BDA) and e-h containing two dye (BDA and DTC). DTC was deposited on the substrate directly.

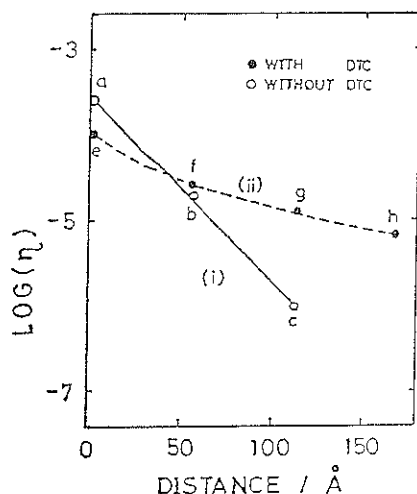


Fig. 6 Logarithm of the intrinsic current quantum efficiency (η) versus distance between BDA and DTC: solid line, BDA only; broken line, BDA plus DTC. The points a-h are corresponded to the film a-h in Fig. 5.

離が離れるにつれて η は小さくなる。しかし、同一平面内に両色素があるとき (Fig. 5 e) は、むしろ DTC がクエンチャーとして働いていた。これは葉緑体における BDA はアンテナ色素、DTC は反応中心色素に対応し、DTC より効率の大きい色素で η の向上が期待される。これより先に、Fig. 7 に示す n 型分子としてトリフェニルメタン色素 (IV)¹⁷⁾ あるいはピリジル色素 (V)¹⁸⁾、p 型分子としてメロシアン色素 (VI) で pn 接合は認められていた。例えば、Al/色素IV/色素VI/Ag のダイオードでは、 2 mW cm^{-2} の照射下で開放起電力 0.7 V、短絡光電流 $1.6 \times 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$ が得られた。開放起電力は蒸着膜と比べて同等程度であったが、短絡光電流はかなり小さいものであった。もともと、LB 膜では長鎖アルキル基を有する分子を用いることから、基板に対して垂直成分の電導度はトンネル効果によるホッピング電導であるため効率が低い^{19,20)}。これを解決するために、例えば、フタロシアニンではアルキル鎖を短くしてトープテルにすることや (VII)²¹⁾、1 分子内にドナー、アクセプターを組み込んだ試み²²⁾ がなされており (Fig. 8)、注目される。

光励起後の緩和過程はピコ秒けい光分光法による解析が有力である。光励起を受け電子励起状態が生成した後、エネルギー移動、電子移動、エキシマー形成、光異性化などの緩和過程は、有機超構造の構築に当たり有用な知見である。Leithner ら²³⁾ は、ドナー、アクセプターとしてシアン色素を用いて、各々が同一平面に存在する場合と異なる平面に存在する場合とについて、そのけい

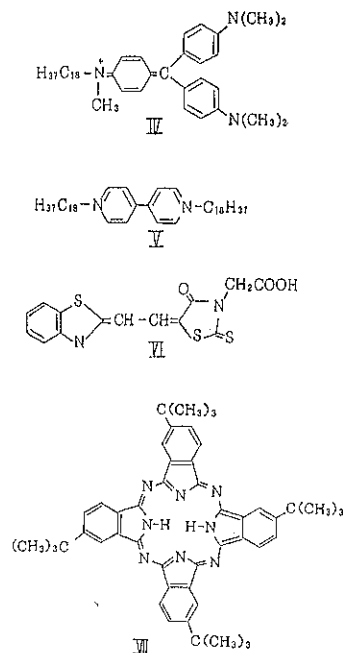


Fig. 7 Chemical structures of triphenylmethane dye IV, bipyridyl dye V, cyanine dye VI and phthalocyanine VII.

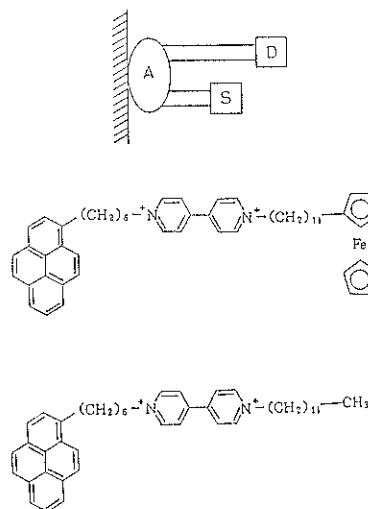


Fig. 8 Schematic representation of an A-S-D triad molecular photodiode, and structural formula of the functional surfactants.

光減衰曲線からエネルギー移動を Förster 式で評価している。Fig. 9 に示すように、いずれも非指数関数減衰を示すが、ドナー、アクセプターが同一平面の場合は Förster 式に従わなかったとしている。

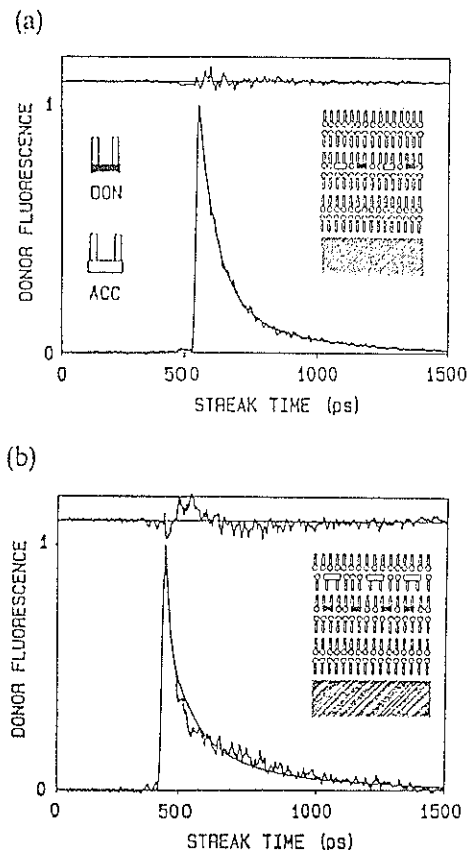


Fig. 9 Picosecond time-resolved fluorescence decay curves of chromophore-containing cadmium arachidate LB monolayer obtained with a streak camera. Noisy curve, experimental decay data; smooth curve fitted theoretical function; on top, residuals. Chromophore densities: (a) $D_{\text{don}}=0.4 \text{ nm}^{-2}$, $D_{\text{acc}}=0.4 \text{ nm}^{-2}$; (b) donors and acceptors in separate layers $D_{\text{don}}=0.4 \text{ nm}^{-2}$, $D_{\text{acc}}=0.4 \text{ nm}^{-2}$, $\lambda_{\text{exc}}=532 \text{ nm}$. Fluorescence was detected spectrally integrated from 570 nm to 650 nm.

4. フォトクロミズム

有機フォトクロミック化合物は、無機のそれと比べて実用化されている例は見あたらない。けれども、従来から、記録、記憶の分野ではかなりの研究がなされてきた。最近、特に書換え可能な光メモリー材料として注目されている。有機フォトクロミック化合物の課題は、温度、湿度や繰り返し回数に対する安定性にかかわる問題の他に、光可逆反応の制御が最大の課題である。すなわち、準安定化状態の制御である。これを解決するために、Fig. 1 に示した LB 膜の構造中におけるフォトクロミズムの制御が期待される。それは分子を組織的に配列させた場の光反応であるために、分子間相互作用や会合状態の制御や光反応の選択性や速度が制御できる可能性をもっている。従来、LB 膜中におけるフォトクロミック化合物の研究には、アゾベンゼン、スチルベン、チオインジゴ、スピロピラン、アントシアニン²⁴⁾、フルギド²⁵⁾等がある。

Whitten の報告²⁶⁾によれば、チオインジゴはトリバルミチン (1:2) とのヘテロ膜中で、シス→トランス異性化のみが許容され、逆にトランス→シス異性化は抑制される (Fig. 10 a)。それは π -A 曲線から、トランス型がシス型より 3% の体積減少を伴うからだと考えた。シス→トランス異性化反応であるアゾベンゼン²⁷⁾、スチルベン²⁷⁾でも同じ様な挙動を示す。一方、Polymeropulos ら²⁸⁾は、スピロピランとトリバルミチン (1:6) とのヘテロ膜に UV 照射するとメロシアンに変わり、逆に 545 nm の可視光でスピロピランに戻り、可逆であることを示した (Fig. 10 b)。暗中の暗減衰は溶液中とそれほど変わらず、1 次反応速度定数は 2.7×10^{-4} (5.9×10^{-4} , 溶液) s^{-1} であった。スピロピランは、Table 2 に示すように、アルキル基の種類、位置、数を変えて、Morin²⁹⁾、McArdle³⁰⁾、Holden³¹⁾などの報告が知られている。

筆者ら^{32,33)}は、Fig. 11 に示すスピロピラン (SP 1822) をオクタデカン (HC 18) と組み合わせてヘテロ膜とし

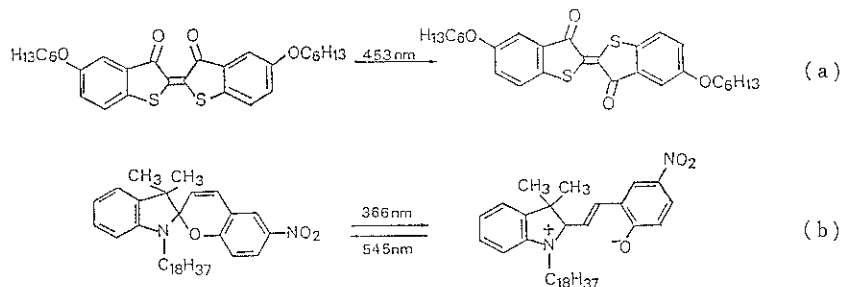


Fig. 10 Photochromic reactions of thioindigo and spiropyran derivatives in LB films.

Table 2 Chemical structures of various long-chain spiropyrans.

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	文献
C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₃	NO ₂	H	28), 32)
"	"	"	"	C ₂₁ H ₄₃ COOCH ₂	32), 33)
"	"	"	"	OCH ₃	36)
C ₁₆ H ₃₃	"	CH ₃	NO ₂	H	29), 30), 31), 32)
"	"	"	H	OCH ₃	29)
CH ₃	"	C ₁₆ H ₃₃	NO ₂	H	"
"	"	"	H	OCH ₃	"
"	C ₂₁ H ₄₃ CONHCH ₂	CH ₃	NO ₂	H	30)
C ₆ H ₁₁	H	"	"	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₂	31)

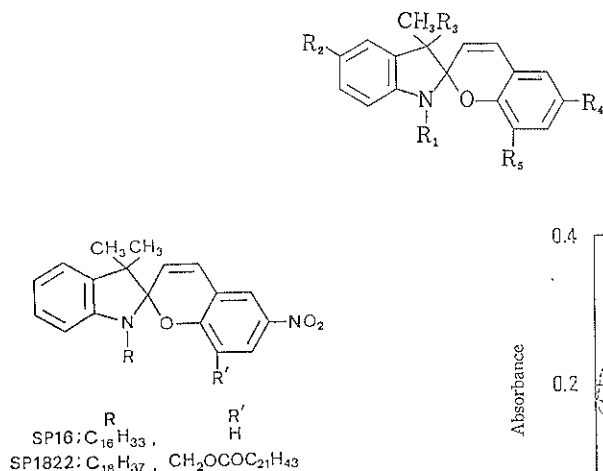


Fig. 11 Chemical structures of long-chain spiropyrans, SP 16 and SP 1822.

た。前記したトリパルミチンはスピロピランの単分子形成を助けるために用いたものであり、一方、HC 18 は、後に触れるように、単にスペーサーとして用いたものである。これを、35°C 以上で UV 照射すると、メロシアニン ($\lambda_{\text{max}}=583 \text{ nm}$) に変化した後、長波長側に新たに鋭敏な吸収体 ($\lambda_{\text{max}}=618 \text{ nm}$, $\lambda_{1/2}=25 \text{ nm}$) を形成し、Fig. 12 のようなスペクトルを示した。これはけい光スペクトルの測定からも J 会合の形成であることを示している。従って、SP 1822 は Fig. 13 に示すようなフォトクロミズムを示すことになる。メロシアニンの暗減衰は通常のスピロピランと比べても LB 膜中では 1 桁向上するが、J 会合を形成すると 10^4 倍と著しく安定である。これまで、多くのシアニン色素で J 会合は認められてきたが、フォトクロミック化合物ではこの例が初めてである。SP 1822 と HC 18 は、 π -A 曲線の測定、気水界面における単分子膜の吸収スペクトルの測定、分子モデルから計算された SP 1822 の色素骨格および HC 18 の分子断面積等から、色素骨格上の空隙に HC 18 がイ

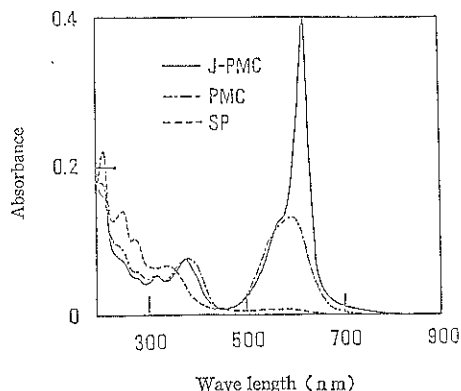


Fig. 12 Absorption spectra for LB films of 1:2 SP 1822: HC 18.

ンターロッキングされて最密構造をとっていることを裏付けていた。2次元 Extended dipole model による解析では、Fig. 14 に示すように、会合分子数が 6~8、遷移モーメントとその中心と成す角度 α は約 40 度で会合していると示唆される³⁴⁾。このような J 会合の狭いバンド幅吸収と安定化の性質を利用して、フォトクロミックスピロピラン LB 膜による波長多重光記録を提案している。これは 1 ビット中に異なる吸収をもつフォトクロミック化合物に波長を変えて記録させ、書き換え可能な高密度、大容量化をはかる有機光記録媒体を提供するものである。なお、SP 16 では J 会合が認められなかったが、ステアリン酸およびそのアルコール、メチルエステル、アミン、アミドなどの種々のヘテロ膜を構築して、膜間の相互作用の効果³⁵⁾をみた。

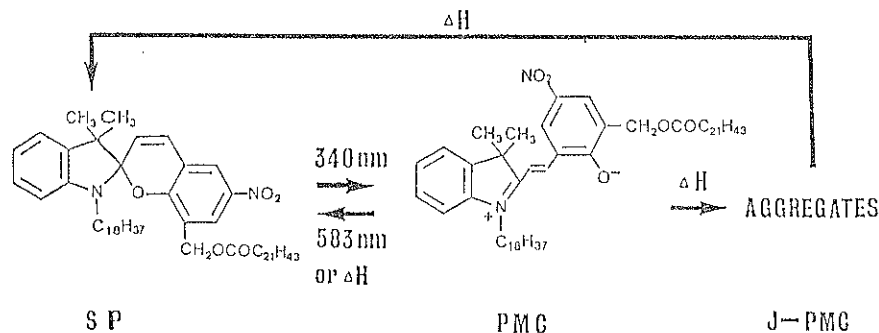


Fig. 13 Photochromic reaction of SP 1822.

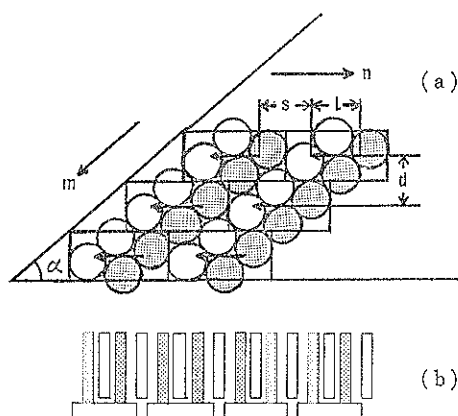


Fig. 14 Schematic illustration of molecular arrangements for 1:2 SP 1822: HC 18, (a) J aggregates of a monolayer on a substrate in bird-eye view and (b) a monolayer on water in broadside view: □, chromophore ring of SP 1822; ●, two long-chains of SP 1822; ○, HC 18. Interaction integral J_{mn} among mn monomer molecules were calculated using transition moment $M=5.42$ debye, dielectric constant $D=2.5$, distance between two dipoles $d=6$ Å dipole length $l=5$ or 6 Å and distance between two charges $s=8.4$ or 7.4 Å.

5. おわりに

与えられたテーマ「有機薄膜の光物性」について十分な時間をいただいていたにもかかわらず、テーマの余りの広さにどこに焦点を絞るかに随分悩んだ。同じようなテーマの優れた論文が、先輩諸氏によって既に多く書かれているからなおさらである。できれば従来にはない形で、最近の研究動向がご紹介できればと考えていたが、筆者の浅学のため十分に果たせなかった。特に、有機超構造 (molecular superorganizes) という言葉を用いるのが適切かどうかは別として、少なくとも最近の研究の一つのトレンドであることは間違いないであろう。有機

超構造は、分子組織体よりももっと意図的な有機薄膜であり、有機超格子よりもっと範囲の広い (アモルファスも含む) 有機薄膜として用いたつもりである。

文 献

- 1) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, J. D. Earls, G. H. Cross and I. R. Peterson: *Thin Solid Films* **132**, 101 (1985).
- 2) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky and C. M. Montgomery: *Electron. Lett.* **21**, 169 (1985).
- 3) O. A. Aktsipetrov, N. N. Akhmediev, E. D. Mishina and V. R. Novak: *JETP Lett.* **37**, 207 (1983).
- 4) 木地実夫: *高分子加工* **35**, 180 (1986).
- 5) F. Kajzar and J. Messier: *Thin Solid Films* **132**, 11 (1985).
- 6) F. Kajzar and J. Messier, J. Zyss and I. Ledoux: *Opt. Commun.* **45**, 133 (1983).
- 7) C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, R. H. Banghman and R. R. Chance: *Phys. Rev. Lett.* **36**, 956 (1976).
- 8) P. A. Chollet, F. Kajzar and J. Messier: *Thin Solid Films* **132**, 1 (1985).
- 9) G. Wegner: *Pure Appl. Chem.* **49**, 443 (1977).
- 10) B. Tieke, G. Lieser and G. Wegner: *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17**, 1631 (1979).
- 11) 西川智志, 十倉好紀, 金武達郎, 国府田隆夫: 第1回コロイドおよび界面化学特別討論会講演要旨集 (1986) p. 89.
- 12) H. Kuhn, D. Möbius and H. Bucher: "Physical Methods of Chemistry" A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds. (Wiley-Interscience, NY, 1972) Vol. 1, p. 577.
- 13) M. Sugi and S. Iizima: *Thin Solid Films* **68**, 199 (1980).
- 14) M. Sugi, M. Sato, T. Fukui and S. Iizima: *Thin Solid Films* **99**, 17 (1983).
- 15) M. Sugi, T. Fukui and S. Iizima: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **62**, 165 (1980).
- 16) 佐藤博保, 川崎昌博, 笠谷和男, 樋口裕治, 岩崎

- 弘久：第1回コロイドおよび界面化学特別討論会講演要旨集 (1986) p. 57.
- 17) M. Saito, M. Sugi, T. Fukui and S. Iizima : Thin Solid Films **100**, 117 (1983).
 - 18) K. Sakai, M. Saito, M. Sugi and S. Iizima : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 865 (1985).
 - 19) 杉道夫：表面 **22**, 265 (1984).
 - 20) M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima and K. Iriyama : Bul. ETL **43**, 625 (1979).
 - 21) S. Baker, M. C. Petty, G. G. Roberts and M. V. Twigg : Thin Solid Films **99**, 53 (1983).
 - 22) M. Fujihira, K. Nishiyama and H. Yamada : Thin Solid Films **132**, 77 (1985).
 - 23) A. Leitner, M. E. Lippitsch, S. Draxler, M. Riegler and F. R. Aussenegg : Thin Solid Films **132**, 55 (1985).
 - 24) D. Möbius, H. Bucher and J. Sondermann : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 845 (1969).
 - 25) 安藤栄司, 日比野純一, 森本和久：日本化学会第 53 秋季年会予稿集, 3 W 25 (1986).
 - 26) D. G. Witten : J. Am. Chem. Soc. **96**, 594 (1974).
 - 27) 鈴木敏之, 中原引雄, 福田清成：日本化学会第 47 秋季年会予稿集, 2 U 07 (1983).
 - 28) E. E. Polymeropoulos and D. Möbius : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 1215 (1979).
 - 29) M. Morin, R. M. Leblanc and I. Gruda : Can. J. Chem. **58**, 2038 (1980).
 - 30) C. B. McArdle, H. Blair, A. Barraud and A. Ruau-del-Teixier : Thin Solid Films **99**, 181 (1983).
 - 31) D. A. Holden, H. Ringsdorf, V. Deblauwe and G. Smets : J. Phys. Chem. **88**, 716 (1984).
 - 32) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara and K. Fukuda : Thin Solid Films **133**, 21 (1986).
 - 33) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara and K. Fukuda : Proc. Int. Symp. Future Electron Devices (1985) p. 47.
 - 34) 安藤栄司, 日比野純一, 宮崎仁誠, 森本和久, 中原引雄, 福田清成：第1回コロイドおよび界面化学特別討論会講演要旨集 (1986) p. 69.
 - 35) 宮崎仁誠, 安藤栄司：日本化学会第 51 春季年会予稿集, 4 A 03 (1985).
 - 36) 石本 光, 中村悦子, 瀬戸順悦：日本化学会第 50 春季年会予稿集, 3 F 08 (1985).

Book Stand

表面の科学

岡田正和, 金持 徹 著 大月書店 (科学全書 19)

A 5 判 198 頁 1,200 円

最近の表面科学の著しい進展振りに対して、一般向きの解説・啓蒙書がこれまで翻訳を除いて刊行されなかったのが不思議なほどである。本書はその点大変意義深いと思われる。内容は、第一話の“物の表面の状態を知ることは中身について知るよりもやさしいか”に始まり、第九話“有機薄膜と分子素子”に到るまで、なべ底から出る泡と触媒作用、ハスの葉の霧とエピタキシー成長、メザシの黒焼と電顕像など、日常身近な現象を例にした、わかりやすい説明となっており、この中に著者達の工夫と努力が感じられる。第四話のシリコン劈開面がバルクとどのように異なっているかをX線や低速電子線回折、さらに最新の Binnig らにより開発された走査型トンネル顕微鏡などによって明らかにされていく過程、また、第八話および第九話での、電子顕微鏡が Lucas らの勇気によってどのように開発され、今日の有機薄膜・分子素子設計にまで利用されるに到るかの過程が生き生きと書かれている。

評者が本書を読ませて頂いている最中に、はからずも、Lucas, Binnig らに 61 年度のノーベル物理学賞が与えられるニュースが伝えられた。この点でも本書は表面科学の一般書としてまことにタイミングのよいものとなっている。表面科学の分野は基礎・応用共に大変広いので、他の応用分野への同様の解説書が続刊されることを最後にのぞみたい。

(宮崎栄三)