〔総合報告〕

イオン性高分子溶液における構造形成

京都大学・工学部 伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策

Norio ISE, Hideki MATSUOKA, and Kensaku ITO: Ordering Phenomena in Ionic Solutions.

The scattering profiles of ionic polymer solutions were discussed in terms of highly distorted ordered arrangement. By using a three-dimensional paracrystal theory, the observed single broad peak was demonstrated to be due to paracrystalline distortion, limited size of the structure, and thermal motion of the lattice. The direct microscopic observation on latex particles substantiated the important contribution of the three factors. The Fourier transform of the micrographs of latex distribution gave scattering profiles, which provided a further support to the above interpretation. The localized non-space-filling ordering was concluded for simple ions, macroions, and latex particles by EXAFS, X-ray scattering and microscopy, respectively, proving the existence of an attraction between like-charged ionic species through the intermediary of counterions.

1. はじめに

まず最初に第1図の“散乱”像を見ていただきたい。非常に弱いハローが1つあるいは2つ認められるにすぎない。固体結晶に詳しい研究者の多くは、この像から当該の系に規則的な構造が形成されているとは結論しないだろう。確かに教科書

第1図 ラテックス分散系からの“散乱像”
ラテックス: DIB 34 (粒径: $0.24 \mu\text{m}$,
電荷密度: $1.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 濃度: 1%
(文献1)より引用)

風の完全な、しかも無限に大きい結晶は存在していない。しかし筆者らの解釈では、非常に乱れた不完全な結晶、しかも有限の大きな結晶が存在している。この様子を判然と示すのが第2図である。

第2図 分散系中でのラテックス粒子の二状態構造。条件は第1図と同一である。この写真は電子顕微鏡写真ではないことに注意されたい。なお誤解をさけるため付言すると、光学顕微鏡写真を画像処理して、ラテックス球が二値化像として示されている。この二値化像をフーリエ変換したものが第1図である。(文献1)より引用)。

第3図 10^{-3}M 食塩水中でのラテックスの不規則分布を示す顕微鏡写真(a)とそのフーリエ変換像(b) (文献1)より引用).

第4図 分散系で見出されたラテックス粒子の規則構造(a)とそのフーリエ変換像(b) (文献1)より引用).

これは直径 $0.24\ \mu\text{m}$ の単分散性イオン性高分子ラテックス[†]の分散液(1%)の内部を限外顕微鏡で観察し、それを写真撮影したもので、ところどころに六方晶形に配列した粒子の規則構造が散在している。この写真では不明であるが、この構造以外の粒子はほぼブラウン運動を示す。換言すれば、自由粒子の海の中に規則構造の島が浮んでいる。つまり海・島構造(筆者らはこれを二状態構造と

呼ぶ)が維持されている。

さて散乱理論によれば、密度関数 ρ と散乱波の振幅 A とはフーリエ変換によって結ばれている。これは理論というより原理と呼ぶべき関係であるが、この原理を用い、第2図の顕微鏡写真を密度関数と見なしてコンピューターにより2次元フーリエ変換したものが第1図であった¹⁾。参考までに、ラテックス粒子が自由に動いている状態の顕微鏡写真と、それに対応するフーリエ像を第3図に示す。また全体にわたって規則構造が形成されている場合を第4図に示す。

以上のフーリエ変換は、ある時刻における粒子

[†] “ラテックス”になじみのない読者は、単純にプラスチックの小球と理解されたい。化学的にその表面に正、あるいは負の電荷が導入されている。

第5図 光散乱法により決定されたラテックス分散系の干渉関数 $S(q)$ と理論的構造因子 $Z(q)$ との比較 (文献3) より引用)
 黒丸: Versmold らの光散乱 (文献2))
 曲線: 松岡らの三次元パラクリスタル理論により計算された $Z(q)$.
 立方格子の一辺の長さ ($|\alpha|$): $0.98 \mu\text{m}$, 乱れの因子 g : 0.11 を仮定した面心立方格子に対する値.
 X: RMSA 法による計算値.

の二次元分布を基礎にしている。粒子数が少ないので、その熱運動が十分に考慮に入っているとは言えない。現実の系ではブラウン運動や格子点の振動が必ず存在し、これを無視できないから実験的に求めた散乱曲線は、第1図や第4図(b)よりも遙にはっきりしない像である可能性が高い。つまり高次のピークは見当らず、第1ピークもブロードな低いものになる。事実ラテックス分散系の中性子あるいは光散乱曲線はこのような傾向を示す。その一例を第5図に示す。光散乱に使われた濃度が低いこと (1.34×10^{18} 粒子/ m^3) もあって、せいぜい2次までのピークしか認められない。

さて本総説では、種々のイオン性溶質の溶液内の分布、特に構造形成についての最近の研究についてまとめてみたい。比較的古い仕事については総説⁴⁾を参考にされたい。

2. X線, 中性子散乱法によるイオン性高分子溶液の研究

多くのイオン性高分子 (タンパク質やポリヌクレオチドを含む) の溶液では、1%程度以上でX線や中性子散乱曲線に単一でブロードなピークが

出現する。その一例を第6図に示すが、pHが3.44と10.9でアルブミン (BSA) はそれぞれ正あるいは負に帯電しており、この条件ではピークが認められる。他方 pH が5.06では、BSAは等電点に近く、ほぼ中性であって、このときピークは存在しない。ピーク出現には静電的相互作用が主役を演じている。

さてこの散乱ピークの物理的意味については詳細に議論した⁴⁾。特に散乱ピーク位置が、合成高分子の場合に重合度に依存する事実、さらに2種の異った重合度の合成高分子を混合すると、混合前とは違った位置に新しいピークが出現することから、ピークは分子内規則性ではなく分子間規則性に由来すると結論される⁶⁾。これを受け入れるとピーク位置から高分子イオンの中心間距離 ($2D_{\text{exp}}$) が近似的にブラッグの式により推定できる。結果の一部をポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) について第1表に示す⁷⁾。注目に値するのは、 $2D_{\text{exp}}$ が濃度上昇に伴って減少することで、これは固体結晶では考えられない事態である。高分子イオンの規則構造が液体中 (誘電率 $\epsilon > 1$) に形成されていることにも関連して、イ

第6図 牛の血清アルブミン (BSA) 溶液の X線小角散乱曲線。溶液 pH は上から 5.06, 3.44 および 10.9
BSA 濃度: 0.075 g/ml
(文献 5) より引用。

第1表 ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液の SAXS および SANS データ

濃度 (g/ml)	$2D_{exp}(\text{\AA})$		$2D_0(\text{\AA})$
	SAXS	SANS	
0.01	157	140	231
0.02	122	108	183
0.04	87	—	145
0.08	65	52	115
0.16	47	—	92

SAXS データーは分子量 74000 (文献 7), SANS は 72000 の試料 (文献 8) について得られている。

30. 4-4

オン周辺の電位勾配が固体イオン結晶の場合より著しく小さいこと、さらにポテンシャルの谷が浅くかつ広いためかも知れない。いずれにしても冒頭にも述べたように、固体結晶とは大きくかけはなれた状態であることに留意すべきであろう。次に指摘すべきは、 $2D_{exp}$ が $0.001\mu\text{m} \sim 0.01\mu\text{m}$ のオーダーの大きな値を持つことである。第三の点は $2D_{exp}$ が $2D_0$ よりも小さいことである。 $2D_0$ は高分子イオンの濃度から均一分布を仮定して求めた平均距離である。この不等関係は重合度の高い高分子イオンにおいて特に顕著である。また一般に溶質粒子上の電荷数が高い場合に明瞭になる。逆に言えば電荷数の低い溶質、たとえばイオン性ミセルやシリカ粒子では $2D_{exp} \approx 2D_0$ となる。ともあれ $2D_{exp} < 2D_0$ は NaPSS のほかに、ポリ-L-リシン塩、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリアリルアミン塩について特に明瞭に認められた⁴⁾。この結果、高分子イオンの規則構造は溶液全体に広がっているのではなく、その一部に局在化していると結論せざるを得ない。これが冒頭に述べた二状態構造である (第2図参照)。

次に第1表に関連して注意すべきは、X線小角散乱 (SAXS) と中性小角散乱 (SANS) の比較である^{7, 8)}。幸いほぼ同一の NaPSS 試料についての独立の実験結果が報告されている。波長の相違のためピーク位置は異なるが、ブラッグ式で求めた $2D_{exp}$ はほぼ同じである。二つの方法の間には基本的な違いがあるとの指摘もあり⁹⁾、SANS の実験的前提に問題があるとの見解も出されているが、ほぼ同一のブラッグ距離が得られることは興味深い。

二状態構造が観察され、しかも $2D_{exp} < 2D_0$ が成り立つ限り、同符号の電荷を保有しているにもかかわらず、高分子イオン間にかなり強力な引力が存在しなければならない。引力のみが作用するのならば、高分子イオンは凝集するはずであり、逆に (多くの研究者が想定しているように) 斥力のみが働いているのならば、高分子イオンは規則構造内部に留まってはられない。つまり局所的規則構造は“爆発”して消失し、しかも高分子イオン間距離は $2D_0$ に等しくなるべきであろう。

事実はこれに反する。上述の実験結果は、斥力と引力が均衡を保ってポテンシャルミニマムを形成

し, ここに高分子イオンが落ち込んでいると解釈される。次にこの引力の本性であるが, $2D_{\text{exp}}$ の塩濃度依存性から, 静電的な性質をもつと結論される。筆者らは, 中間に存在する逆イオンの媒介で高分子イオン同志が引き合うと考えている。この発想は, コロイド科学において規範的理論と考えられている DLVO 理論と相入れないものではあるが⁴⁾, 周辺を見廻せば類似のケースは非常に多い。例えば NaCl の結晶の安定性は本質的には Cl^- の媒介によって Na^+ と Na^+ が引き合うためである。また水素結合は, 例えば F^- と F^- が H^+ を媒介にして引力を及ぼし合っている結果である。さらにスケールの小さい系としては, 分子系がある。Feynman¹⁰⁾ の指摘するように, 「原子間の相互作用は要するに電気的なもの」であって, 二つの正の原子核が負の電子の存在で引力を及ぼし合っていて, 安定化されているわけである。

なおこの静電的引力の存在は最近曾我見により理論的に考案されているが, 紙面の都合で割愛する¹¹⁾。

高分子イオン間の相互作用に関連して興味深い事実の一つは, 高分子イオン上の電荷数が大きくなるに伴い, $2D_{\text{exp}}$ が小さくなることである。この傾向は合成高分子, 生体高分子, さらに高分子ラテックスについても認められるが, 第2表にアルブミン (BSA) の実測例を挙げよう。BSA の電荷数の絶対値が大きくなると, $2D_{\text{exp}}$ は小さくなる。常識的には (例えば前述の DLVO 理論によれば), 電荷数が大きくなれば斥力が強くなるので $2D_{\text{exp}}$ は一定もしくは増加すべきであるが, 実験事実は減少傾向を示している。前述の逆イオンを媒介とする引力という考え方では, 高分子イオンの電荷数が増えると逆イオンと高分子イオン間の引力も強くなり, これと同時に逆イオン数も増加するので, 高分子イオンと逆イオン間の結びつきはますます強力になり, この結果高分子イオ

ン間の引力も強くなる。このため $2D_{\text{exp}}$ が小さくなるわけである。(言うまでもなく高分子イオン間の斥力も強くなるが, 高分子イオン間距離は高分子イオン-逆イオン間に比して大きいため, 高分子イオン間斥力は引力よりも相対的に弱い。)

3. パラクリスタル理論による解析

第5図, 第6図に見られるように, 散乱法においては当面の対象系から高次のピークは認められないのが普通である。この事実から次の2つの解釈が可能である。つまり(1)溶液内には溶質の規則分布は存在しない。(2)規則分布は存在するが, 非常に大きく乱れ, また規則構造は小さい。筆者らの考えは後者である。これを支持する証拠の一つは第1図, 第2図のフーリエ解析である。実空間に現実に存在する有限の大きさの規則構造(第2図)に対応するフーリエ像(第1図)には, せいぜい1~2ケのハローが認められるにすぎない。この結果から高次のピークが存在しないという理由で規則構造の存在を否定できないことは明らかである。次の課題は要するに規則構造がどの程度の大きさかということである。また二次元フーリエ解析では不明であるが, 構造の乱れも重要であり, さらに格子点の熱運動も散乱挙動, 特に高次ピークに影響を与えることが予期される。

具体的にどの程度定量的な影響があるかについて松岡らは立方格子系について計算を行った³⁾。詳細は原報に譲るがパラクリスタルの乱れが大きくなり, 規則構造領域が小さくなると, また熱運動が盛んになると, 散乱強度, 特に高次ピークのそれは大きく低下する。しかしピーク位置そのものは変化しない。この計算結果によると, 任意の方向に配向したパラクリスタルに対する構造因子 $Z(q)$ ($q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$: 散乱ベクトル) は次式で与えられる。

第2表 牛血清アルブミンのイオン間距離の電荷数依存性

pH	12.2	10.9	8.08	等電点	4.07	3.44	2.65
電 荷 数	-80	-40	-20	0	+20	+40	+80
$2D_{\text{exp}} (\text{\AA})$	105	127	133	—*	157	129	128

* 散乱ピークは出現しない(第6図参照)

$$Z(q) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Z_1(q, \theta, \Psi) Z_2(q, \theta, \Psi) Z_3(q, \theta, \Psi) \sin \theta d\theta d\Psi \quad (1)$$

fcc に対しては

$$Z_1(q, \theta, \Psi) = [1 - \exp(-q^2 \Delta a^2)] / \{1 - 2 \exp[-(1/2) q^2 \Delta a^2] \cos[(1/2) q a (-\sin \theta \sin \Psi + \cos \theta)] + \exp(-q^2 \Delta a^2)\} \quad (2)$$

$$Z_2(q, \theta, \Psi) = [1 - \exp(-q^2 \Delta a^2)] / \{1 - 2 \exp[-(1/2) q^2 \Delta a^2] \cos[(1/2) q a (-\sin \theta \cos \Psi + \cos \theta)] + \exp(-q^2 \Delta a^2)\} \quad (3)$$

$$Z_3(q, \theta, \Psi) = [1 - \exp(-q^2 \Delta a^2)] / \{1 - 2 \exp[-(1/2) q^2 \Delta a^2] \cos[(1/2) q a (-\sin \theta \cos \Psi + \sin \theta \sin \Psi)] + \exp(-q^2 \Delta a^2)\} \quad (4)$$

ここに θ, Ψ : オイラー角, Δa : 理想結晶からの歪である。数値計算の結果を第7図に示す。パラメーターの g は $g \equiv \Delta a / |\mathbf{a}|$ ($\mathbf{a}$: 基本ベクトル) により定義され、パラクリスタルの乱れを表示する。明らかに g が小さいとき、多数のピークが認められるが、 g が大きいと一次のピークのみになる。また g が変化してもピークの高さは変化するが位置そのものは変らない。

以上の計算では構造の大きさは無限大と仮定さ

第7図 面心立方格子に対するパラクリスタル格子の構造因子の計算値 (文献3)より引用)。

れた。 g を一定にして結晶の大きさを変化させた場合の $Z(q)$ を第8図に示す。

また格子点の熱運動は Debye-Waller 効果として取り扱われる³⁾。特に注意すべきは、理想性からのずれ、すなわちパラクリスタルの乱れ、結晶のサイズ、格子点の熱運動のいずれもが散乱ピークの強度に影響を与えるが、ピーク位置そのものには影響しない点である。このことは、一次ピーク位置から求めたブラッグ距離が、非常に近似的ではあるが規則構造内部での高分子イオン間の距離を与えていることを意味している。

第5図にはこのパラクリスタル理論で求めた $Z(q)$ を比較のため示した。光散乱データとの一致は概ね良好であって、当該条件下では高分子ラテックス球がかなり乱れながらも ($g=0.11$) fcc 構造を形成して分散していることを示している。ラテックス系の中性子散乱データについても同様の結論が得られた³⁾。

今一つ全く別のイオン粒子系としてシリカ粒子溶液がある。ギニエプロットから半径 $61\text{\AA}$ のほぼ球形の粒子と結論され、若干量の電荷を持つ¹²⁾。球形粒子の場合、次式により実測の散乱強度 $[I(q)]$ が粒子内散乱 $[P(q)]$ と粒子間散乱 $[S(q)]$ に

第8図 パラクリスタル格子の構造因子に対する結晶の大きさの影響。 N_c はパラクリスタル内の一方方向での粒子の数。面心立方系で $g: 0.10$ と $|\mathbf{a}|$ を $0.01\text{ }\mu\text{m}$ と仮定した場合の計算値である (文献3)より引用)。

第9図 シリカ粒子溶液の干渉関数 $S(q)$ とパラクリスタル理論により計算された構造因子 $Z(q)$ との比較 (文献12)より引用).

- 1: X線による実測の $S(q)$, 濃度: 10.98 vol %.
- 2: 単純立方系の $Z(q)$ $|a|=180$ Å, $g=0.16$
- 3: 面心立方系の $Z(q)$ $|a|=310$ Å, $g=0.16$
- 4: 体心立方系の $Z(q)$ $|a|=260$ Å, $g=0.16$

第10図 高分子ラテックス分散液での構造形成を示す光学顕微鏡写真像。これは画像処理を施していない“生”の写真である。ラテックス直径: $0.4 \mu\text{m}$, 濃度: 2%, 粒子間距離 ($2D_{\text{exp}}$): 約 $1 \mu\text{m}$. 独立の研究からこの画面は面心立方の [111] 面である。随所にショットキー欠陥や edge dislocation が見出される。なお実際に顕微鏡下で観察されるのは、このような静的なものでなく、激しい格子振動を含むような動的な構造である。

分離可能で、議論は一層精密になる。その $S(q)$

$$I(q) = n P(q) \cdot S(q)$$

(n : 濃度に比例する定数) (5)

を第9図に示す。同時にパラクリスタル理論による計算値を与えておく。図は省略するが、一次ピークは粒子濃度を増大すると広角側に移動し、またピークは高くなり粒子間距離が短くなりながら配列の規則性が向上していることを示す。第9図では sc , bcc , fcc の格子系の $Z(q)$ が示されているが、明らかに sc 系は実測結果から大きく偏倚している。 fcc , bcc はいずれもピーク位置と高さをかなりよく説明できるが、これだけの結果ではいずれの格子系が適当であるかの結論は下せない。恐らく、乱れが大きいためであろう。

4. ラテックス系の光学顕微鏡観察

散乱法は比較的信頼のおける方法であり、上に述べたことは大筋において正しいものと考えている。しかしこれらの結論が独立の方法で検討できれば、それに越したことはない。このような方針で筆者らは高分子ラテックス球の分散系についての光学顕微鏡観察を行ってきた。直径 $0.2 \mu\text{m}$ 以上のとき、限外顕微鏡によって粒子が目視できるので議論は明瞭になる。第10図に撮影された顕微鏡写真の一例を示す。これを見て溶液中での構造形成を疑うことは非常に困難である。

第10図のような写真から粒子間距離 ($2D_{\text{exp}}$) が実測される。画像処理装置を用いて 200~2000 ケの粒子を対象に $2D_{\text{exp}}$ を求めると統計的に信頼できる情報が得られる。第3表に結果の一部を示す¹³⁾。当該濃度において $2D_0$ (平均距離) は $1.65 \mu\text{m}$ であるに対し、2種のラテックスのいずれの $2D_{\text{exp}}$ もこれより小さい。第1表の結果と首尾一貫した結果である。また電荷数の大きいラテックス (SS-45) の方が小さい $2D_{\text{exp}}$ を示す。これもまた第2表のX線散乱データと共通の傾向である。もとより高分子イオン系の $2D_{\text{exp}}$ は、ラテックス系のそれよりも遥に小さいことに注意しよう。以上の比較検討の結果、散乱法で結論された $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ が、例えばブラッグ式の適用にまつわる瞬時さに由来するものでなく、イオン溶液に共通した特性であるように思われるのである。

第3表 粒子間距離 ($2D_{\text{exp}}$) に対する溶媒密度および粒子の電荷数の影響

溶媒の比重	$2D_{\text{exp}}$ (μm)	
	DIA 92	SS-45
1.00	1.30 ± 0.14	1.06 ± 0.09
1.01	1.25 ± 0.17	1.08 ± 0.09
1.02	1.37 ± 0.15	1.06 ± 0.09
1.03	1.42 ± 0.11	1.09 ± 0.10
1.04	1.37 ± 0.16	—

ラテックス濃度 2% ($2D_0 = 1.65 \mu\text{m}$) 20℃, 溶媒比重は $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 混合系により変化させた. 多用されているラテックスの比重は 1.03 程度であり, 重力による沈降の影響を除去するため比重のマッチングを行ったものである. DIA92 ラテックス: 直径 $0.5 \mu\text{m}$, 電荷数: 1.3×10^5 /粒子, SS-45: 直径 $0.5 \mu\text{m}$, 電荷数: 6.5×10^5 /粒子

第3表の結果 ($2D_{\text{exp}} < 2D_0$) から次の結論が導かれる. すなわち溶液中に比較的数量密度の高い規則構造と, 比較的数量密度の小さい部分とが共存している. 密度が低いと規則構造は形成され難いので, この部分は不規則構造であろう. つまり冒頭に述べた二状態構造であって, この状態がラテックス系において現実に写真撮影されている. その一例が (コンピューター処理によって二値化像として見易くされている) 第2図であった. 理由は別にして巨視的には均質に見える溶液系にこのような微視的不均質性が存在することは重要である.

さて次の課題は二状態構造中の規則構造のディメンジョンである. ラテックス系でこの大きさの時間変化を追跡した研究としては Luck の古い仕事を挙げる必要があろう¹⁴⁾. phase contrast 写真で規則構造の二次元的広がりを決定しているが, それによると, ある程度の大きさの構造は単調に成長し, 小さなものは消失する. その理由として界面を小さくして系の自由エネルギーを低下させている因子が指摘されている. この傾向は酸化水銀の粒子について1900年に見出された傾向と同じであって, Ostwald の熟成則と呼ばれる¹⁵⁾. Luck 自身は非常に長い時間経過を追ってはいないが, 最近愿山, 曾我見は6ヶ月静置後のラテックス分散系について Lang の方法¹⁶⁾を用いてグローバルな状況の写真撮影に成功した¹⁷⁾. これによると 30.4-8

直径 1 mm にも達する大きな構造が確認されている.

大きさの如何にかかわらず, 表面張力によって区切られるような界面が存在する限り, 粒子間にはかなり強力な引力を考える必要がある. 界面の粒子に何んらかの内向きの力が存在してこそ, 表面張力が存在するからである. このような引力の存在は, $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ の関係をも説明するし, さらにイオン性高分子溶液中の高分子イオン成分の活量が, ラウール則に従わず濃度上昇に伴って急激に低下する観測事実¹⁸⁾ともつじつまが合っている. 繰り返しになるが, 筆者らは同符号粒子間に逆イオンを媒介にして発生する静電的引力が, これに対応するものと考えている.

5. ま と め

限られたイオン系についてではあるが, 溶液中の構造形成発現について簡単にまとめた. ラテックス系を利用した視覚的検討と散乱法によって, 事態はかなり明瞭になって来ている. 最も意外なのは, 均質な溶液系に二状態構造のような不均質性が見出されたことで, 今後溶液物性を考える上で大きな意義をもつものと思われる. 詳細は省略するが, 二状態構造がイオン性高分子のみでなく, 低分子イオン系においても成立していることは, EXAFS による研究からも明らかで¹⁹⁾, 例えば ZnBr_2 溶液の場合, 0.089 M 水溶液で, Zn^{2+} と Br^- 間の距離は $2.37 \text{ \AA}$ と実測され, ほとんど固体結晶中の値 ($2.40 \text{ \AA}$) と差異がない. 結晶と非常によく似た近距離秩序が水溶液中で実現しているのである. 勿論その広がりや時間スケールは今後の課題である. ちなみにこの濃度においてイオン間の平均距離は $18 \text{ \AA}$ であって, イオン性高分子やラテックス系の場合よりも $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ の関係はより鮮明である. 電荷数が小さいにもかかわらず, イオン半径が非常に小さいため, イオン近傍の電位勾配がラテックス系よりも遥に高いためだと推定される.

謝 辞

研究実施に協力を惜しまれなかった多数の共同研究者に心から謝意を表する. また本研究は文部省科学研究費補助金 (特別推進研究) によって可能となったことを付記させていただく.

文 献

- 1) K. Ito and N. Ise : J. Chem. Phys. **86**, 6502 (1987).
- 2) W. Hartl, H. Versmold and U. Wittig : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 1063 (1984).
- 3) H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto and N. Ise : Phys. Rev. B. **36**, 1754 (1987).
- 4) N. Ise : Angew. Chem. **25**, 323 (1986).
- 5) H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomiyama and Y. Yoshikawa : J. Chem. Phys. **83**, 378 (1985).
- 6) N. Ise, et al. : J. Amer. Chem. Soc. **102**, 7901 (1980); J. Chem. Phys. **78**, 541 (1983); J. Chem. Phys. **81**, 3294 (1984).
- 7) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto and Y. Ishii : J. Chem. Phys. **81**, 3294 (1984).
- 8) M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boue, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo and P.G. de Gennes : J. Phys. (Paris) **40**, 701 (1979).
- 9) J. Plestil, J. Mikes and K. Dusek : Polymer Bull. **4**, 225 (1981).
- 10) R.P. Feynman, R.B. Leighton and M. Sands : *The Feynman Lecture on Physics*, Vol. 1, Chapt.2, Addison-Wesley, Reading, MA (1963).
- 11) I. Sogami : Phys. Lett. **A 96**, 199 (1984); I. Sogami and N. Ise : J. Chem. Phys. **81**, 6320 (1984); I. Sogami : Phys. Lett. 投稿中.
- 12) H. Matsuoka, H. Murai and N. Ise : Phys. Rev. B. **37**, 1368 (1988).
- 13) K. Ito, H. Nakamura and N. Ise : J. Chem. Phys. **85**, 6136 (1986).
- 14) W.A.P. Luck : Phys. Bl. **23**, 304 (1967).
- 15) Wil. Ostwald : Z. Phys. Chem. **34**, 495 (1900).
- 16) A.R. Lang : J. App. Phys. **30**, 1748 (1959).
- 17) T. Yoshiyama and I.S. Sogami : Langmuir **3**, 851 (1987).
- 18) N. Ise and T. Okubo : J. Phys. Chem. **70**, 2407 (1966); M. Sugimura, T. Okubo, and N. Ise : J. Amer. Chem. Soc. **106**, 5069 (1984).
- 19) P. Lagarde, A. Fontaine, D. Raoux, A. Sadoc, and P. Migliardo : J. Chem. Phys. **72**, 3061 (1980); J. Amer. Chem. Soc. **103**, 6287 (1981).