総 説

水面上単分子膜のミクロ構造

下村 政嗣

東京農工大学工学部物質生物工学科
(〒184 小金井市中町 2-24-16)

Microstructure of Monomolecular Films at the Air-Water Interface

Masatsugu SHIMOMURA

Department of Biotechnology, Tokyo University of Agriculture & Technology
(Koganei, Tokyo, 〒184)

Recent studies on the *in-situ* observation of the monomolecular films at the air-water interface by means of the fluorescence microscopy and the reflection spectroscopy are reviewed. Several kinds of Langmuir trough equipped with fluorescence microscope were constructed. Various morphologies and crystallization process of the surface monolayers were observed. Thermal treatment of the surface monolayer was shown to be effective for the crystal growth. Crystallization of the guest cyanine dye at the well organized charged interface of the monolayer was monitored not only by the fluorescence microscopy but also by the reflection spectroscopy.

1 はじめに

分子素子やバイオエレクトロニクスなどの分野において、ラングミュアー・プロジェクト膜 (LB 膜) や二分子膜のような分子組織体への関心が高まっている。これらのシステムは、それ自身を構成する分子が二次元に規則配列しているだけでなく、ゲスト分子の配向・配列を規制する能力をも備えている点において、精密な分子配列の制御と組織化を可能とするマトリックスとして有望である。

LB 膜は気液界面の単分子膜を移し取ることで作製するものである。望むべき構造の LB 膜を設計するためには、構成要素である単分子膜の構造を評価する必要がある。従来、単分子膜や LB 膜の構造評価には電子顕微鏡による形態観察^{1,2)}や電子線回折³⁾、FT-IR などを用いた分光学的手法⁴⁾、X線回折など様々な手法が用いられてきた。しかし、その多くは固体基板に移し取った単分子膜や LB 膜を対象としたものであり、水面上の単分子膜を観察するには適した方法ではない。気液界面の単分子膜を直接評価する方法が確立されれば、膜構造をその場で制御しながら LB 膜を作製することができるにちがいない。

最近、シンクロトロン放射光を用いた単分子膜の X 線回折をはじめ⁵⁾、反射分光法⁶⁾や蛍光顕微鏡による形態観察⁷⁻⁹⁾など、分子レベルから光学顕微鏡レベルにい

たる様々な段階における構造評価が可能になってきた。本稿では、単分子膜ならびに単分子膜-ゲスト分子複合体の構造評価と制御という観点から、最近の研究を紹介する。

2 蛍光顕微鏡による水面上単分子膜の直接観察

2.1 蛍光顕微鏡トラフの作製

単分子膜のダイナミックな挙動を肉眼で直接観察できる点において、蛍光顕微鏡は魅力的な観察手法である。蛍光イメージ観察用のトラフは、落射型蛍光顕微鏡とフィルムバランスからなり、その測定原理はきわめて簡単である。しかし、観察対象が水面上の、厚みわずか数十 Å の薄膜であるために、蛍光イメージを得るためには様々な工夫が必要である。

これまでに試作された蛍光顕微鏡トラフは、小型のトラフを落射蛍光顕微鏡のステージに載せた顕微鏡固定型と、比較的大型のフィルムバランスに顕微鏡鏡体を取り付けたトラフ固定型に大別できる。装置としては顕微鏡固定型のほうが比較的容易に作れる。シャーレとテフロン[®]の仕切だけで作った簡単なトラフを市販の落射蛍光顕微鏡 (正立ならびに倒立) に置くだけでも蛍光イメージの観察は可能である。しかし、定量的な実験のためには少なくとも圧力か面積に関する情報が必要である。

Gaub と McConnell は 25 mm × 80 mm のサイズの

顕微鏡固定型トラフを作製した¹⁰⁾。対流による蛍光像の流れを抑えるためにトラフの深さは4 mm程度である。さらに空気流によるかく乱を除くため対物レンズと単分子膜の間にスライドガラスのふたをし、バリアーとともに動くように工夫してある(図-1)。X-Y ステージによってトラフ全体が移動し、水面上の様々な点で測定ができる。この装置では圧力の検出ができないので、あらかじめ別のフィルムバランスで表面圧-面積(π -A)曲線を求めておく必要がある。

Meller は、蛍光顕微鏡(Zeiss, ACM 型)のステージをX-Y ステージに改良し、マイクロプロセッサで制御された小型トラフを載せた¹¹⁾。このトラフは π -A 曲線の測定はもとより、累積もできる。トラフ全体にふたをし、光重合実験などのために不活性ガスの導入もできるように設計してある。しかし、ふたから水面までの距離が長すぎるので、対物レンズを挿入するための穴を開けねばならない。ふたがスライドするように設計されていないので、トラフを移動しながら蛍光イメージ観察をするときにはふたができない。

空気流や対流の対策として、図-2 のようなテフロン製のガイドを作り対物レンズの真下に置くように工夫されている。このガイドはPeters らによって開発されたもの⁷⁾に類似している。2 mm ほどの通路を通して直径

水面上のふた(COVER SLIP)はバリアーとともに移動する。

図-1 Gaub らが設計した小型の蛍光顕微鏡トラフ¹⁰⁾

丸い切り込み部分が対物レンズの真下になるように水槽に置く。細長い溝をとうして単分子膜を切り込み部分に導入する。

図-2 テフロン製ガイドの構造¹¹⁾

数ミリの穴に導かれた単分子膜を観察する。著者の経験では、穴のサイズが小さいと、水面が盛り上がり焦点距離の調節が困難であった。また、ガイドの中と外のイメージが極端に異なることがしばしばあった。McConnell らは直径22 mmの対物レンズにテフロンシートを円筒状に巻き付け、2 mmのすき間を切って単分子膜を対物レンズの下に導入している⁸⁾。

宮野らは倒立落射蛍光顕微鏡(オリンパス, IMT-2)の構造をうまく利用して、ふたができさらに様々な場所を観察できるトラフを作製した¹²⁾。トラフの底に石英の窓を付け、下から観察する方法である。対物レンズの作動距離に制約があるために、水深は1 mm程度にする必要がある。水深の調節に多少の技術が要求されるが、逆に対流が抑えられる利点もある。宮野も指摘しているように、石英窓の部分の温度調節が難しい。

顕微鏡固定型のトラフの大きな欠点は、ステージ移動に伴う水面のかく乱である。水面上の様々な点で観察を行うためには、X-Y ステージの移動のみならず焦点距離の微調整も頻繁に行う必要がある。高倍率で観察する場合ほど頻度が高くなる。手動で焦点距離の調節を行うような場合には鏡体が揺れて、蛍光イメージがかく乱されることが多い。また、高温で観察する場合におこるレンズやふたへの結露も問題である。単分子膜の構造が温度に大きく支配されるにもかかわらず、この点に関してはあまり工夫がこらされていない。

トラフ固定型の場合、トラフや光学系に工夫をこらした特徴的な装置が試作されている。Möhwald らの装置は蛍光イメージ観察だけでなくフォトンカウンティングによる分光測定もできる¹³⁾。この装置では、40倍の対物レンズをトラフの底に埋め込み水面下から励起光を照射するようになっている。当然のことながら、対物レンズ固定なので、水面上の様々な部分を観察するわけにはいかない。しかし、単分子膜上方のスペースを広く取るので、電場をかける等¹⁴⁾色々な細工や測定が可能である。Reigler は、鏡体全体が傾斜できるような光学系を設計し、累積に伴うモルフォロジー変化を観察している¹⁵⁾。

2.2 水面上単分子膜のモルフォロジー

蛍光顕微鏡を用いて単分子膜のモルフォロジー観察を行うためには、単分子膜が発光性でなければならない。長鎖カルボン酸やリン脂質などフルオロフォアを持った単分子膜の場合には、4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (NBD) などで標識したリン脂質誘導体を蛍光プローブとして用いる。Möhwald らは0.25 mol%のDP-NBD-PE (dipalmitoyl-NBD-phosphatidylethanolamine)(1)を含むDMPA(dimyristoylphosphatidic acid)(2)単分子膜の蛍光イメージが、表面圧に依存して変化することを見いだした¹⁶⁾。

1 R=(CH₂)₁₄CH₃ 2 R=(CH₂)₁₂CH₃

単分子膜が流動的な、いわゆる液体膨張膜と呼ばれる状態にあるときには、顕微鏡の視野は一面に光っている。流動状態から固体状態への相転移とともに、明るい視野のなかに暗いスポットが出現する。圧縮に伴いデンドライト状に成長し、高圧下では識別できないほど密に詰まる。酸化シリコン薄膜上に移し取った単分子膜を位相差電子顕微鏡で観察すると³⁾ 蛍光イメージに相当するデンドライトが観察された。電子線回折パターンが6点スポットとなることから、このデンドライトがDMPAの二次元結晶であることが確かめられた。

図-3に蛍光顕微鏡観察の原理を示す。流動的な状態では蛍光プローブは単分子膜中に均一に分散し、視野全体は明るく輝いている。圧力変化などによって結晶化がおこると、蛍光プローブは不純物としてはじきだされる。膜面中での蛍光プローブの分布に差が生じ、その結果、明暗のコントラストとしてイメージが観察される。

McConnell らは、DPPC (dipalmitoyl phosphatidylcholine)(3) 単分子膜に 2 mol% のコレステロールを添加することで結晶形態が著しく変化することを見いだした¹⁷⁾。DPPC の結晶はほぼ円形であるのに対して、コレステロールとの混合膜では、唐草模様のようなスパイラル状結晶が成長する。興味あることに、結晶の形状は DPPC の立体化学に依存し、R 体の DPPC では反時計回り (図-4) に、S 体では時計回りに成長していく¹⁸⁾。

3 R=(CH₂)₁₄CH₃

アルキル鎖中にジアセチレン構造を有する化合物からなる単分子膜は、光重合により発光性のポリジアセチレンとなる¹⁸⁾。ジアセチレンの光重合は、モノマーの結

ここでは一本鎖のプローブを含む二本鎖型の単分子膜の相変化を模式的に示す。単分子膜の結晶化に伴い、プローブは不純物として結晶相からはじきだされる。

図-3 蛍光イメージ観察の原理

圧縮に伴う結晶成長の模様を時間をおって撮影したもの。写真右下の数字は結晶化率を示す。スケールバー 10 μm。

図-4 2 mol% のコレステロールを含む R 体 DPPC 単分子膜のスパイラル結晶¹⁸⁾

晶構造を保持したまま進行するトポケミカル反応であるから、重合膜の蛍光イメージからモノマー単分子膜についての知見も得られる。Möhwald らは、ジアセチレン構造をそれぞれのアルキル鎖に有するジアルキルアンモニウム塩(4)の単分子膜の構造を調べた¹⁹⁾。ジアセチレ

4

ンモノマーは蛍光を発しないので DP-NBD-PE をプローブとしてモルフォロジー観察を行うと、明るい視野の中に十字架のような形をした暗い結晶がみられた。一方、重合した後でポリマーを直接励起すると、暗い視野の中に明るい十字の結晶が見られた (図-5)。モノマーとポリマーとでは明暗が反転しただけであり、重合しても結晶構造がほとんど変化しないトポケミカル反応の特徴が良くわかる。

2.3 単分子膜モルフォロジーの制御

蛍光顕微鏡による単分子膜のその場観察法は、 π -A 曲線の解釈や結晶化プロセス等のダイナミックな過程の解明に威力を発揮している。さらに最近では、顕微鏡で直接モニターしながら水面上単分子膜の構造を操作し、膜質の良い LB 膜を作製しようとする試みがなされはじめた。

宮野らはジアセチレン誘導体である 10, 12-heptacosadiynoic acid (5) 単分子膜に様々な条件で熱処理を

重合前では蛍光プローブを含む明るい流動相の中に十字の結晶相が見られる。重合後はポリマーの発光を観察できる。

図-5 二鎖型ジアセチレン単分子膜の蛍光イメージ¹⁹⁾

5

施し、光重合で得られたポリマーのモルフォロジー観察を行った²⁰⁾。熱処理はループ状の線ヒーター (27Ω, 直径12 mm) を用い、水面上 5 mm の所で局所的に加熱した。下水相の温度が 15°C のときに 8 W の出力で加熱すると、ヒーター近傍の水面温度は 20 から 28°C となる。熱処理の効果は、圧力、熱処理温度、処理時間等に依存する。ベンゼン溶液を展開して得られたデンドライト状結晶を 15 mN/m に保持し、4 W で 15 min 加熱すると数平方 mm の大きさの均一なドメインが形成される。保持圧力が高い場合、ヒーターのパワーが大きすぎる場合、また処理時間が長い場合には膜の崩壊が観察される (図-6)。

ローダミンの長鎖誘導体(6)を蛍光プローブとして含む dimethyl dioctadecyl ammonium bromide(7)単分子膜の結晶化にも熱処理効果がみられた²¹⁾。ジアルキルアンモニウム塩単分子膜はリン脂質に類似した π -A

6

7

ヒーター出力 (横軸) と処理圧力によってモルフォロジーが決まる。C: 処理により膜が崩壊, U: 処理により均一な膜になる。I: 処理の効果がみられない。t は処理時間。

図-6 ジアセチレンカルボン酸単分子膜の熱処理²⁰⁾

曲線を示し、圧縮に伴い結晶性の黒点が出現する (図-7 a)。35 mN/m まで圧縮した後、10 mN/m までバリエーを戻すと結晶相がじゅず(数珠)状に連なったパターンが見られる (図-7 b)。この結果は、圧縮するだけでは結晶間での融合はおこらないことを示している。ところが、20°C で単分子膜を圧縮した後 40°C まで加熱し、ふたたび冷却すると結晶のサイズは著しく大きくなる (図-7 c)。

梶山らは、電子線回折を用いたステアリン酸単分子膜の詳細な研究の結果、結晶化に及ぼす熱処理の効果を明らかにした。単分子膜の融点に相当する温度以下で展開した場合、結晶性の単分子膜が形成される。しかし、この膜は多結晶性の結晶であり、単結晶のドメインサイズは 6.4 nm である。一方、融点以上で展開したアモルファス状態の膜を圧縮して集め、さらに融点以下に冷却して作製した結晶化単分子膜では、単結晶のサイズは 120 nm と飛躍的に成長する²²⁾。

結晶核の発生を制御できれば、結晶サイズのコントロールが可能となる。ジアルキルアンモニウム塩単分子膜の結晶サイズに及ぼす圧縮速度の効果を検討した。12

a: 15 mN/m まで圧縮, 測定温度 20°C。
b: 35 mN/m まで圧縮した後 10 mN/m になるまでバリエーを戻した。c: 熱処理後 14 mN/m で固体基板に移した単分子膜。

図-7 ジアルキルアンモニウム塩単分子膜の蛍光イメージ²¹⁾

横軸は結晶の面積，縦軸と分布の割合(%)
図-8 結晶サイズ分布に及ぼす圧縮速度の効果

万 μm^2 の蛍光視野をサンプリングし，二値化処理によって結晶相のサイズ分布を求めた(図-8)。面積変化を $1.4 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ で圧縮した場合， $10 \mu\text{m}^2$ 以下の小さな結晶が形成されその数は 506 個である。速度を半分にすると結晶の数は 170 個までに減少し，大きなサイズの結晶の割合がふえてくる。1/10 の速度では，95 個にまで減少し $100 \mu\text{m}^2$ を越える大きな結晶も形成される²³⁾。

化学的な手法によってもモルフォロジーの変化を引き起こすことができる。ジアルキルアンモニウム塩のような電荷を有する単分子膜を反対電荷の高分子水溶液上に展開すると，気液界面においてポリイオンコンプレックスを形成する²⁴⁾。硫酸ポリビニル(8)水溶液上にジアルキルアンモニウム塩を展開した場合の π -A 曲線は，純水上のものに比べて低面積側にシフトしており，結晶化しやすいように思われる。事実，純水上よりも低い圧力から結晶ドメインが出現する²¹⁾。 π -A 曲線の変化

は相手の高分子の化学構造にも大きく依存する。アニオン電荷密度の高い高分子では凝縮膜になりやすい傾向がみられる²⁵⁾。蛍光イメージもポリマーの構造によって異なる。

3 反射分光法による水面上単分子膜のマイクロ構造の観察

3.1 気液界面における反射分光分析

水面上の単分子膜を分光学的に調べる装置は古くから工夫されていた。Ringsdorf らは，光重合に伴うジアセチレン単分子膜の吸収スペクトル変化を追跡するために，水槽の底に石英窓を持つ小型トラフを作り市販の分光光度計に組み込んだ²⁶⁾。入射光はトラフの下から導入されて単分子膜で吸収され，水面上にある鏡で反射された後ふたたび界面を通過して検出器に導かれる。しかし，この装置では下水相に色素のような吸光度の大きなものを添加できない。

光ファイバーを用いて気液界面からの反射光を分光する方法は，Möbius らによって開発された⁶⁾。膜のない清浄な界面との反射率の差を検出する方法なので，下水相に色素溶液などを用いることができる。また，励起光からの散乱を除くための光トラップを反射鏡に代えれば，吸収スペクトルの測定も可能である。現在では微弱な蛍光発光でも測定できる装置が市販されている。

反射分光法は，下水相からのゲスト分子の吸着プロセスなどを調べる場合に，威力を発揮する。Lehmann はこの装置を使って単分子膜への色素の吸着を調べた²⁷⁾。カチオン性の色素(9)と(10)を 200 : 1 のモル比で含む水溶液上にアラキジン酸の単分子膜を展開し，反射スペクトルの経時変化を測定した。展開後 10 mN/m に保持すると，580 nm に色素(9)の J-会合体形成を示す鋭い反射スペクトルがあらわれる。しかし，時間とともに 580 nm の反射強度は減少し，色素(10)の J-会合体に基づく 650 nm の強い反射が出現する。6 h 後には完全に置き変わってしまう。

膜展開直後には，数の多い色素(9)が優先的にアラキジン酸単分子膜のアニオン電荷界面に吸着する。しかし，色素(10)の J-会合体のほうが安定なので，吸着平衡に到着した時点では色素(10)の吸着量が多くなる。アラキジン酸のような特徴のない単分子膜によって形成された単純な荷電表面であるにもかかわらず，吸着するゲスト分子を識別している点で興味深い結果である²⁸⁾。

3.2 ゲスト分子の吸着構造²⁹⁾

色素濃度 10^{-6} M, 測定温度 20°C 。矢印 1 は一回目の圧縮, 破線はバリアーを止めた時の圧力緩和を示す。矢印 2 は一たん圧縮した後バリアーをもどしながら測定した曲線。H₂O は純水上での曲線を示す。

図-9 シアニン色素水溶液上でのジアルキルアンモニウム塩単分子膜の π -A 曲線²⁹⁾

ると, 1.4 nm^2 付近から π -A 曲線の立ち上がりが見られ, 10 mN/m で相転移したあと圧力変化の小さなプラトー部分が観測される(図-9)。展開してからプラトーに達するまでの低圧領域での反射スペクトルは, 560 nm に極大波長を持つブロードな波形である。ここでは蛍光顕微鏡の視野は真っ暗である。

11

プラトーになると花びら状の発光体(図-10 a)が現れる。反射スペクトルの極大波長は 610 nm と 510 nm に分裂する。圧縮を中断して顕微鏡観察を続けていると, 花びら状のドメインの淵から接線方向に針状の発光体が成長しはじめる。一方, 先に形成されていた花びら状ドメインは中心部から退色して崩壊していく(図-10 b)。また, このプロセスの間に著しい圧力低下がみられた。この時の反射スペクトルも 610 nm と 510 nm に極大波長を示すが, 反射強度は著しく増大した。

興味ある現象は, 一度圧縮した単分子膜を再圧縮したときに観察された。二回目の圧縮では π -A 曲線にプラトー域が見られなくなる。しかし, 圧力が低い場合においても J-会合体に特徴的な 610 nm の鋭い反射スペクトルが得られた。二回目の圧縮では大きさのそろった長方形の発光体が観察され(図-10 c), 偏光下での観察から単結晶性のドメインであることが確認された。

3.3 単分子膜中の分子配向とその制御

界面におけるポリイオンコンプレックスの形成は, 単

シアニン色素のように単分子膜の荷電表面に吸着して発光性の J-会合体を形成するような場合には, 蛍光顕微鏡観察を併用することができる。アニオン性色素(11)の水溶液上にジアルキルアンモニウム塩単分子膜を展開する

a : 一回目の圧縮 (10 mN/m)。b : バリアーを止め圧力緩和がおこった後の状態。c : 二回目の圧縮。分子占有面積が約 1.0 nm^2 付近で圧力はほとんど出ていない状態で観察した。
図-10 色素-単分子膜複合体の蛍光イメージ

12

13

14

られる 365 nm の発光にかわる。

エネルギーアクセプターとして $1 \text{ mol}\%$ のアントラセン化合物(15)を混入し 280 nm でナフタレンのみを励起すると, DEX の場合にはナフタレンの発光とともに

15

分子膜のマクロなモルフォロジーのみならず, 分子レベルのマイクロ構造にも影響を及ぼす。君塚と国武は, ナフタレン発光団を有する単分子膜中での光励起エネルギー移動に及ぼす高分子アニオンの効果を調べた³⁰⁾。化合物(12)は純水上や硫酸デキストラン(DEX)(13)の水溶液上では凝縮した単分子膜を形成し, 354 nm 付近に極大波長を持つモノマー発光を示す(図-11 a)。一方, カルボキシメチルセルロース(CMC)(14)の水溶液上では膨張膜になるとともに, セカンドエキシマーと考え

a : 種々のサブフェーズ上でのナフタレン単分子膜からの発光スペクトル。b : 1 mol% のアントラセン化合物を含む混合単分子膜の発光スペクトル。

図-11 ナフタレン単分子膜の蛍光発光³⁰⁾

4 おわりに

水面上単分子膜のマイクロ構造を直接観察する手法は、発色団を持つ膜や蛍光プローブの添加を必要としており、X線回折法やFT-IRなどに比べると汎用性に欠ける。また反射分光法では、二次元面内での分子パッキングや分子分布などを決定することは困難である。水面上の“生きた”状態を分子レベルで直接観察することは不可能なのだろうか。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、分子レベルの分解能を持ちかつ高真空を必要としない点で望ましい観測手法である。固体基板上的 LB 膜の観察例もいくつか報告されはじめている^{32)・33)}。基板の性質や表面形状など解決すべき問題は多くあるものの、観測技術は着実に進歩している。一方、湿った条件下で、“生きた”DNA の観察にも成功していることから³⁴⁾、水面上あるいは水中で単分子膜のダイナミックな挙動を直接観察することも夢ではないであろう。〔平成元年 (1989) 11 月 16 日受理〕

文 献

- 1) H.E. Ries, W.A. Kimball, *Nature*, **181**, 901 (1956)
- 2) R.D. Neuman, S. Fereshtekhou, R. Ovalle, *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 309 (1984)
- 3) A. Fischer, E. Sackmann, *Nature*, **314**, 24 (1985)
- 4) E. Okamura, J. Umemura, T. Takenaka, *Biochim. Biophys. Acta.*, **812**, 139 (1985)
- 5) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber, H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.*, **58**,

2224 (1987)

- 6) H. Grüniger, D. Möbius, H. Meter, *J. Chem. Phys.*, **79**, 3701 (1983)
- 7) R. Peters, K. Beck, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **80**, 7183 (1983)
- 8) H.M. McConnell, L.K. Tamm, R.M. Weis, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **81**, 3249 (1984)
- 9) M. Lösche, E. Sackmann, H. Möhwald, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 848 (1983)
- 10) H.E. Gaub, V.T. Moy, H.M. McConnell, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1721 (1986)
- 11) P. Meller, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 2225 (1988)
- 12) K. Miyano, A. Mori, *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, 252 (1989)
- 13) M. Lösche, H. Möhwald, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 1968 (1984)
- 14) A. Miller, H. Möhwald, *Europhys. Lett.*, **2**, 67 (1986)
- 15) J. E. Riegler, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 2220 (1988)
- 16) M. Lösche, J. Rebe, A. Fischer, B.U. Rucha, W. Knoll, H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **117**, 269 (1984)
- 17) R.M. Weis, H.M. McConnell, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4453 (1985)
- 18) C. Bubeck, B. Tieke, G. Wegner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 495 (1982)
- 19) H.D. Göbel, H. Möhwald, *Thin Solid Film*, **159**, 63 (1988)
- 20) K. Miyano, A. Mori, *Thin Solid Films*, **168**, 141 (1989)
- 21) M. Shimomura, K. Fujii, W. Frey, P. Karg, E. Sackmann, P. Meller, H. Ringsdorf, *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**, L 1761 (1988)
- 22) T. Kajiyama, K. Umemura, M. Uchida, Y. Oishi, *Chem. Lett.*, **1989**, 1515
- 23) 藤井耕一, 下村政嗣, 高分子学会予稿集, **38**, 570 (1989)
- 24) M. Shimomura, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **132**, 243 (1985)
- 25) 下村政嗣, 大森 明, 塚田 隆, 藤井耕一, 高分子学会予稿集, **38**, 2488 (1989)
- 26) D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, *Israel J. Chem.*, **18**, 325 (1979)
- 27) U. Lehmann, *Thin Solid Films*, **160**, 257 (1988)
- 28) 下村政嗣, ケミカル・エンジニアリング, **34**, 52 (1989)
- 29) S. Kirstein, H. Möhwald, M. Shimomura, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 303 (1989)
- 30) N. Kimizuka, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3759 (1989)
- 31) D.P.E. Smith, A. Bryant, C.F. Quate, J.P. Rebe, C. Gerber, J.D. Swalen, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **84**, 969 (1987)
- 32) J.K.H. Horber, C. A. Lang, T.W. Hansch, W.H. Heckl, H. Möhwald, *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 151 (1988)
- 33) S.M. Lindsay, T. Thundat, L. Nagahara, U. Knipping, R.L. Rill, *Science*, **244**, 1063 (1989)