総 説

LB膜中での光反応

松本 睦良

工業技術院 物質工学工業技術研究所

(〒305-8565 茨城県つくば市東1-1)

Photoreactions in Langmuir-Blodgett Films

Mutsuyoshi MATSUMOTO

National Institute of Materials and Chemical Research

(1-1 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305-8565)

Abstract : Photoreactions in Langmuir-Blodgett (LB) films were studied with special attention directed to structural changes of LB films accompanied by the photoreactions. First, a counter concept of free volume is presented. Three-dimensional cone-shaped structures were developed with *trans-to-cis* photoisomerization in polyion complex LB film of a water-soluble amphiphilic azobenzene. The structures alternately appeared and disappeared by illumination with UV and then visible light. The concept of free volume was found not to hold in the present case. Photoinduced J-aggregate formation of non-photochromic and photochromic dyes is discussed. Reversible photoisomerization of azobenzene in mixed LB films of azobenzene and dyes triggered irreversible J-aggregate dye formation. J-aggregate formation was accompanied by irreversible large morphological changes of the films. The photoisomerization of azobenzene served to induce self-organization of dye molecules. The photopolymerization of amphiphilic diacetylenes was investigated in LB films. This process was found to consist of blue-red, red, and yellow phases based on the spectral change. This change was found to depend on molecular orientation in the LB films. During the blue-to-red transition, the LB films showed considerable morphological change.

Key words : photoisomerization, LB films, azobenzene, photopolymerization, diacetylene

1 はじめに

両親媒性化合物は、水面上において親水性の部分を水側、疎水性の部分を空気側に向けた配列を持つ単分子膜を形成する。この単分子膜が水に不溶性の場合、固体基板（ガラス板等）上に転写して得られる膜がLB膜である¹⁾。LB膜は、水面上に単分子膜を形成してその単分子膜を一層ずつ累積する過程を経由するため、膜厚を分子レベルで一定に制御できること、機能性の部分の配向を制御できること、分子間の比較的弱い相互作用に基づく自己組織化能を生かした構造の構築が可能になること等の特徴を有している。

有機材料という観点からすると、LB膜は単結晶とキャスト膜の中間に位置しているといえる。単結晶は分子の配置がすべて決定されている。それに対して、LB膜では膜の法線方向の配列はある程度そろっているが、

膜全体が単結晶のように分子配置が同一というわけではない。しかし、キャスト膜に比べると、分子配列が制御されている。また、多成分から成る単結晶の作製は必ずしも容易ではないが、キャスト膜の場合は自由度が大きい。LB膜はその中間であり、膜の構造が柔軟なために他の成分との複合化が比較的容易である。また成形性から見ても、単結晶とキャスト膜との中間に位置する。LB膜の最大の特徴は、その二次元性である。分子配列が制御されていることも併せて考えると、膜の構造変化が顕在化しやすいことになる。

本稿では、このような特徴を持つLB膜中での光反応について述べるとともに、光反応に伴う膜構造変化についても検討する。また、本稿での説明に使用した化合物の構造式をFig. 1に示す。

Fig. 1 Chemical Structures of the Molecules Used in This Study.

2 LB 膜中での光異性化反応

光異性化反応を示す典型的な分子はアゾベンゼンである。アゾベンゼンにはトランス体とシス体の2種類の異性体が存在し、熱力学的にはトランス体の方が安定である。紫外光照射によりトランス体からシス体への光異性化反応が進行し、逆に可視光照射によりシス体からトランス体への光異性化反応が進行する。光異性化反応に伴い種々の物性が変化することが知られている。まずフォトクロミズムとして知られる光吸収スペクトルの変化及びコンフォメーションの変化、つまり分子の変形が起こる。さらに、トランス体からシス体への光異性化反応により分子断面積と双極子モーメントが増加する。LB膜のように分子が密に充填されている系では、分子変形及び分子断面積の増加は膜構造に大きな影響を与える。

LB膜中での光反応に関する研究は1970年代から行われているが、そのほとんどが光反応を利用する光記録材料を構築する試みであった。最初に研究されたのはオレフィンの光異性化反応であった²⁾。両親媒性チオインジゴ、スチルパズールはLB膜中でシス体からトランス体への光異性化反応は進行したが、トランス体からシス体の反応は進行しなかった。このことからトランス体からシス体への異性化には「自由体積」が必要であると仮

定された。

LB膜中での分子の占有面積を考えると、トランス体では占有面積は比較的小さいのに対し、シス体では占有面積が大きいと考えられる。分子が密に充填されているLB膜中では占有面積が増大する方向の反応は進行しないと仮定すると、トランス体からシス体への反応が進行しない理由が説明できることになる。言い換えると、膜中に自由体積が存在すると、光異性化に伴う分子占有(分子断)面積の増加が吸収されることになる。この「自由体積」の概念を用いてLB膜中での光異性化反応が説明されてきたが、この概念には次のような暗黙の仮定が入っている。すなわち、光異性化が進行しても、LB膜は二次元性を保持するということである。なお自由体積の概念は単結晶中での光反応について発展したものであり、LB膜のような二次元系では自由面積といった方がよいのかもしれない。

この概念に基づき、アゾベンゼンが両親媒性シクロデキストリンに包接されたLB膜を作製することにより、はじめてアゾベンゼンの可逆的な光異性化反応を確認することができた³⁾。またアゾベンゼン部分に比べて、他の部分の方がかさ高い場合も光異性化反応は進行することが報告されている。この「自由体積」の概念に基づくと、分子あたりの占有面積を制御することができれば光

異性化反応を制御することが可能になることになる。実質的な分子占有面積の制御にはポリイオンコンプレックス法を用いるのが有効である。ポリイオンコンプレックス法は、両親媒性分子単独では良好な単分子膜を形成しなかったり、あるいはLB膜としての累積がうまく行かないときに用いられる方法として知られている⁴⁾。両親媒性の分子が電荷をもっている場合、その反対荷電を持つ水溶性のポリイオンを下相水に溶解しておく、水面上の単分子膜にポリマーが吸着し、安定な単分子膜を形成するようになるとともにLB膜としての累積も可能になる。これはイオン交換反応とも考えられる。両親媒性分子がプラスの電荷を持つ場合は水溶性のポリアニオンを、またマイナスの電荷を持つ場合は水溶性のポリカチオンを用いることになる。

光異性化反応は生体中で重要な役割を担っている。視覚に関連するロドプシンは、その情報処理にレチナールの光異性化反応を用いていることが知られており、その原理は次のように考えられている。レチナールが光吸収を行い遷移状態に昇った後、レチナールの光異性化反応が数十ps以内で起こる。その後にレチナールを取り巻くタンパク質が熱的にゆっくりと構造変化を行い、最終的には生理活性に結びついている。つまり、レチナールの光異性化に伴うコンフォメーション変化が、タンパク質の構造変化のトリガーとなっている。この原理を利用することにより、LB膜の構造・機能制御が可能になると思われる。

2.1 LB膜中での光異性化反応の制御

アゾベンゼンの分子占有面積制御による光異性化反応の制御に関して述べる。アゾベンゼンを二個有するアニオン性分子 $AZ^{2-}Na^{+}$ は純水上で単分子膜を形成するが、この単分子膜を固体基板上に累積することはできなかった。そこで水溶性のポリカチオン（4種類）を溶解した下相水上にこの分子を展開したところ、それぞれに異なる表面圧-面積曲線が得られ、 $PAA^{+}Cl^{-}$ 、 $PI(3-3)^{+}Br^{-}$ 、 $PDAA^{+}Cl^{-}$ 、 $PI(6-6)^{+}Br^{-}$ の順に、分子占有面積が増大することが分かった。言い換えると同一のアゾベンゼン分子を用いているが、それぞれ異なる分子占有面積を持つLB膜を作製することができたことになる。分子占有面積が大きいことは、アゾベンゼンの自由体積が大きいことに対応する。また、これらのLB膜中ではアゾベンゼンの可逆的な光異性化反応が進行した。紫外光照射における光定常状態においてシス体のアゾベンゼンの分率を求め、LB膜作製時の表面圧における分子占有面積に対してプロットしたところ、アゾベンゼンの自由体積が大きいほど、光定常状態におけるシス体の分率が高いことがわかった。この系においては自由体積の概念が妥当であることを意味しているように思われる⁵⁾。このように、分子の組み合わせによって生成するポリイオ

ンコンプレックスという超分子中のアゾベンゼン同士の相対的な配置を制御することにより、アゾベンゼン由来の膜機能を制御することができた。

2.2 光異性化反応によるLB膜の可逆的なモフォロジー変化

水溶性のアゾベンゼン分子 $AZ1^{-}Na^{+}$ を用いて同様の検討を行った。この分子は水溶性のため水面上で単分子膜を形成しないが、やはりポリイオンコンプレックス法を用いるとLB膜として累積することが可能であった。つまり、この手法は水溶性の両親媒性分子に対しても有効であることがわかった。このLB膜中でもアゾベンゼンの光異性化反応は可逆的に進行したが、興味深いことにLB膜のモフォロジーも可逆的に変化した。Fig. 2に示すように、 $AZ1^{-}/PDAA^{+}$ 系において光照射前は膜表面は滑らかであるが、紫外光照射により膜表面から高さ約5nm、底面の径が約100nmの円錐もしくは円柱形の三次元構造体が形成された。この三次元構造体は可視光照射によりほぼ消失した。この可逆的なモフォロジー変化の機構は次のように考えられる。紫外光照射によりトランス体からシス体への光異性化反応が進行すると分子断面積が増加する。通常の系では、平均の分子断面積が分子占有面積に一致するまで異性化が進行し、そこで反応が止まると考えられる。ところが、この系では、平均の分子断面積が分子の占有面積を超えてもさらに光異性化反応が進行したと考えられる。そして、断面積の超過分を膜中に収容するために、膜構造が変化したものと考えられる。この構造変化として一番考えやすいのが、二次元の膜が部分的に湾曲することである。可視光照射により分子占有面積が減少すると元の状態が復元する。このような機構を仮定することにより現象を説明することができる。重要なことは、光異性化反応に伴い二次元的な膜構造が大きな変化を示すことである。つまり自由体積の概念はこの系に適用できないことがわかる⁶⁾。なお同様な現象が、アゾベンゼンをペンダントしたポリマーLB膜についても報告されている⁷⁾。

2.3 光異性化反応を利用した色素会合体制御

LB膜の構造・機能を光を用いて制御する試みとして、アゾベンゼンの光異性化反応を利用した導電率のスイッチングに関して研究を行ってきた。用いた分子はAPTである。この分子はアゾベンゼンと有機導電体で知られるTCNQ錯体を併せ持っており、アゾベンゼンの光異性化とともにLB膜の横方向の導電率がスイッチングする^{8),9)}。興味深いことに、導電率のみならず、TCNQの配向も可逆的に変化する事がわかった。つまり、原理的にはロドプシンの場合と同じことになる。このLB膜は単一成分系であり、アゾベンゼンの光異性化に伴い、一種のシグナルが形成され、そのシグナルが分子内のTCNQ部分へ伝達されたと考えられる。多成

Fig. 2 AFM images ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) of a Single-layer LB Film of $\text{AZI}^-/\text{PDAA}^+$ before and after Illumination. (a) before illumination, (b) after illumination with UV light, (c) after illumination with visible light.

分系のLB膜中では、この種の信号は分子間で伝達されると期待される。

2・3・1 非フォトクロミック分子との混合LB膜

APT分子と両親媒性シアニン色素分子の混合LB膜中での、アゾベンゼンの光異性化反応を利用したシアニン会合体の制御に関して研究を行った。アゾベンゼンとしてTCNQを含むAPTを用いたのは、TCNQ部分がないとLB膜中で光異性化反応が進行しなかったからである。ここに示した2種類のシアニン分子CY及びCY-Seはいずれも単一成分のLB膜を作製するとJ会合体を形成しやすい分子である。ここで、クロモフォアが二次元的に煉瓦積みになったような分子配列（一次元的な分子配列という説もある）の会合体をJ会合体と呼ぶ。J会合体を形成すると、吸収スペクトルは長波長シフトし、かつ線幅が狭くなる。逆に吸収スペクトルが長波長シフトするとJ会合体の形成を仮定するが多い。照射前は、340 nm付近のアゾベンゼンによる吸収、500 nm付近のCYダイマーによる吸収、530 nm付近のCYモノマーによる吸収、580 nm付近のCYのJ会合体による吸収がみられる。紫外光・可視光交互照射を行うとアゾベンゼンが可逆的に光異性化を行い、それとともに

J吸収帯の増加と、ダイマー吸収帯の減少がみられた。この結果は、アゾベンゼンの光異性化反応をトリガーとして、同一LB膜中に共存するCY分子の会合体形成が促進されたことを示している。さらに、この過程をAFMを用いて検討してみた。**Fig. 3**に照射前後のAFM像を示す。照射前は、多少の欠陥はあるものの膜は二次元的であったが、照射によりJ吸収帯が成長した後は、LB膜の膜表面から底面の直径が100 nm、高さが10 nmの円錐形の隆起物の成長が見られた。この構造体はJ吸収帯とともに成長し、最終的に底面の直径が200 nm、高さが30 nmの円錐形の隆起物がみられた。このことは、この三次元の構造体がCY分子で形成されているを示唆する。全体の描像としては、アゾベンゼンの光異性化反応がトリガーとなり、CY分子の自己組織化過程を促進したものと思われる¹⁰⁾。このことはCY分子がJ会合体を形成しやすいことから明らかである。その際に、CY分子の一部が、二次元構造よりも熱力学的に安定な三次元構造をとるため、LB膜表面からの円錐形の隆起物を形成したものと思われる。なおこのようなJ会合体形成及び膜のモーフロジー変化は不可逆であった。

Fig. 3 AFM Images ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) of a Single-layer Mixed LB Film of CY and APT before and after Illumination Cycles.
(a) before illumination, (b) after illumination cycles.

上記のJ会合体形成が、CY/APT系に特有な現象であるのか、あるいは、もっと一般性を持った現象であるのかを検討するために、CY-Se分子を用いて同様の検討を行ってみた¹¹⁾。CY-Se分子も単一成分のLB膜を作製するとJ会合体を形成する。APTとの混合LB膜を作製すると光照射前はJ吸収帯がみられなかった。この混合LB膜に紫外光・可視光交互照射を行うと、アゾベンゼンはやはり可逆的に光異性化反応を示したが、CY-Se分子に基づく吸収に変化はみられなかった。ところが、光照射後暗所下に保持すると、J会合体に基づく吸収が徐々に成長した。このJ会合体形成前後のLB膜のAFM像を観察すると、やはりJ会合体形成後は三次元の構造体の成長がみられた。この系では円錐の数はCY系に比べてかなり少ないが、そのかわりサイズは大きく、大きい円錐では底面の直径が2000~3000 nm、高さが200~300 nmであった。いずれの系においても三次元構造体がシアニン分子のみから生成していると仮定すると、CY系に比べて、CY-Se系では構造体一個あたりに存在する分子数は3桁大きいことになる。

三次元構造体の形成を結晶化過程とのアナロジーで考えると、CY系とCY-Se系の違いを理解しやすい。勿

論LB膜中で観察されたこのような三次元構造体が単結晶のような分子配列を持っていると主張しているわけではない。三次元構造体の数が核生成に対応するとするとCY系の方が核生成サイトの数が多いことになる。核生成サイトの数の多い系ほど結晶の数は多く、その代わりに結晶のサイズは小さくなる。この考え方と観測結果は定性的に矛盾しない。

2・3・2 フォトクロミック分子との混合LB膜

より複雑な系として、PMCとAPTの混合LB膜におけるJ会合体形成についても検討してみた¹²⁾。熱力学的にはPMCよりもその異性体であるSPの方が安定であるため、LB膜作製にはSPを用いることになる。これまでに、SPと長鎖アルカンの混合LB膜を室温で紫外光照射するとSPがPMCに異性化したが、35℃以上の高温での光照射ではSPがPMCに光異性化するだけでなく、生成したPMCがJ会合体を形成することが報告されている¹³⁾。つまり、PMCは条件さえ整えばJ会合体を形成しやすい化合物であると思われる。

SPとAPTの混合LB膜をまず作製し、その後334 nmの光照射を行ったところ、SPからPMCへの異性化が観測された。この時に共存するAPTもトランス体か

らシス体へ異性化した。この後可視光、紫外光を交互照射すると、やはり PMC の J 会合体が成長した。この J 会合体形成においては、非フォトクロミック分子の場合と異なり、光照射によりアゾベンゼンだけでなく色素分子も異性化するため、その機構の詳細に関して不明な部分も多い。アルカンとの混合 LB 膜では高温でのみ J 会合体が形成したのに対して、アゾベンゼンとの混合 LB 膜ではこの過程が室温で進行したことから、アゾベンゼンの光異性化がトリガーとなり PMC の J 会合体形成を誘起したと考えている。

この J 会合体形成に伴う膜のモルフォロジー (形態) 変化を検討するために AFM を用いてその場観察を行った。光照射前は、単分子膜の中に二分子膜の厚みを持つ円形ドメインが埋め込まれた構造をしている。SP のモル分率を増やすと、円形ドメインの面積分率が増加したことから、円形ドメインは SP がリッチな相であると思われる。最初の 334 nm の光照射ではこの構造はほとんど変化しなかったが、その後の可視光、紫外光の交互照射により、まずドメインの内部に盛り上がったような欠陥が現れ、その後その部分を核として、徐々にデンドライト状の構造に変化していった。このような PMC の光誘起 J 会合体形成及びモルフォロジー変化は、アルカンとの混合 LB 膜を室温で光照射しても観測することはできなかった。また、APT 単独系及び SP 単独系の LB 膜の光反応においてもこのような大きなモルフォロジー変化は起こらなかった。このことから、このモルフォロジー変化は PMC の J 会合体形成に密接に関連していると思われる。つまり、デンドライト状の構造に変化した部分は、J 会合体の形成した部分であると思われる。

3 ジアセチレン LB 膜の光重合

ジアセチレンは、固相状態において紫外光あるいは γ 線の照射により、トポケミカルに重合することが知られている。単結晶においてはジアセチレン部分の分子配向がある特定の範囲にある場合のみ重合が進行する。つまり、ジアセチレン部分が平行に配置していると考え、分子間距離が約 0.5 nm、隣接する分子の中心を結ぶ直線と分子とのなす角が約 45° の場合に重合が進行するとされている^{14), 15)}。また、ポリジアセチレンは、温度上昇により青相から赤相への相転移を起こすことが知られている。DA (12-8) のカドミウム塩の LB 膜においては、光照射により青相を形成した後、加熱により青相から赤相への転移が起こるだけでなく、青相をさらに光照射しても青相から赤相への転移が起こるが、その機構の詳細は知られていない^{16), 17)}。

まず、分子長が等しく、ジアセチレン部分の位置の異なる一連の両親媒性ジアセチレン分子 DA (m-n) を合成 ($m+n=20$, $2 \leq n \leq 10$) し、そのカドミウム塩の LB

膜の重合特性を検討した¹⁸⁾。これらの分子の表面圧—面積曲線はほぼ等しく、表面圧が 60 mN/m まで安定であった。また累積表面圧における分子占有面積から分子間距離を計算すると 0.51~0.52 nm となり、重合可能な結晶の場合とほぼ一致する。低圧水銀灯を用いてそれぞれの LB 膜に紫外光を照射すると、3 種類の重合挙動が観察された。(i) 青→赤相と略称する場合について Fig. 4 に示す。この図は照射時間の変化に伴う DA (12-8) のカドミウム塩の LB 膜の吸収スペクトル変化である。まず 640 nm と 590 nm に極大を持つ吸収帯が成長し、その後、540 nm と 500 nm に極大を持つ吸収帯が成長するとともに、前者の吸収帯が消失する。 $n=6, 8, 10$ が該当する。(ii) 最初から 540 nm の吸収帯が成長し、そのまま飽和する。 $n=4$ の場合に見られ、赤相と略称する。(iii) 600 nm 以下の吸収が全体に増加するが、極大を示さない。 $n=2$ の場合が該当し、黄相と略称する。

このような重合の違いは、ジアセチレン部分の相対的な配置の違いに起因すると思われる。そこで、LB 膜中での分子配向について検討するために、重合前の LB 膜について、IR スペクトルの測定を行った。ジアセチレン部分の吸収は強度が小さいために、 CH_2 の対称及び逆対称の伸縮振動について定量的な取り扱いを行った。これらの吸収について、透過スペクトルと反射吸収スペクトルでの強度を比較することでアルキル基の基板法線からの平均傾き角を求めたところ、青→赤相については $19 \sim 22^\circ$ 、赤相については $24 \sim 27^\circ$ 、黄相については $18 \sim 20^\circ$ であった。さらに X 線回折法により一層あたりの膜厚を求め、アルキル基、ジアセチレン部分のそれぞれの長さを分子模型から見積もることにより、ジアセチレン部分の LB 膜中での傾き角を求めると、青→赤相につ

Fig. 4 Change in Absorption Spectrum of a Single-layer LB Film of Cadmium Salt of DA(12-8) on illumination with UV Light.

Fig. 5 AFM Images ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) of a Single-layer LB Film of Cadmium Salt of DA(12-8) on Illumination with UV Light. (a) before illumination, (b) after illumination for 15 min, (c) after illumination for 90 min.

いては約 45° であり、重合可能な結晶と同様の値が得られた。また赤相では青—赤相に比べてジアセチレン部分の傾き角が大きく、黄相では傾き角が小さいことが分かった。黄相では 1,4-付加ではなく、1,2-付加によって重合が進行している可能性もある。

さらに青—赤相の転移の機構について検討するため、Fig. 4 に示したスペクトルに対応する照射時間において、AFM を用いて膜表面のその場観察を行った¹⁹⁾。代表的な像を Fig. 5 に示す。光照射前は、平滑な面の上に三次元構造が点在する構造を持っている。光重合により青相が形成される照射時間においては、モルフォロジーにほとんど変化は見られなかった。しかし、青相が赤相に転移し始めると、膜表面から、細かい三次元の構造が出現してきた。照射時間が 50 分以降は、モルフォロジーに顕著な変化は見られなかった。また IR スペクトルから、青相から赤相への転移において、ゴーシュ構造を持つアルキル基の割合が増加することが分かった。

これらのことから次のようなスキームが考えられる。
(i) 重合の初期段階で青相で存在する間は、トポケミカルな反応と考えられる。これは、AFM 像、IR スペクトルにほとんど変化が見られないことから示唆される。
(ii) 青相から赤相への転移においては、次のような構造変化が起こっていると思われる。重合の進行に伴い、ポリマー主鎖が長くなり、そのことが LB 膜構造にストレスを与えらると思われる。これは重合前の分子配列と重合後の分子配列が完全には一致しないことに起因する。このストレスがあるスレッショールドを越えると、ストレスを緩和するために、膜構造が変化する。この際に、ポリマー主鎖の有効共役長が減少するために吸収帯が短波長側にシフトしたものと思われる。また、この膜構造の変化がモルフォロジーの変化をもたらし、さらに、アルキル基の充填状態が乱れ、ゴーシュ構造を持つアルキル基の割合が増加したものと思われる。(iii) 赤相に転移してからは、膜に既にかかなりの乱れが導入されてい

るため、モルフォロジーにもアルキル基の充填状態にも顕著な変化は観測されなかった。

このように、光重合の際に LB 膜の構造が大きく変化する可能性があるので、LB 膜中で反応が起こる系を取り扱う場合には注意が必要であることが分かる。

4 結 語

LB 膜という場での光反応について述べてきた。トポケミカルと考えられている光反応も、場合によっては LB 膜の構造を大きく変化させることが分かった。LB 膜が柔軟であるため構造変化が起こったものであり、なおかつ LB 膜が二次元系であることから、その構造変化を追跡することが容易になったと考えられる。このように柔軟に構造変化を起こすという意味では生体に近いとも言える。観点を変えると、LB 膜中での反応を検討する場合には、二次元から三次元への変化も念頭に置く必要があることを示している。LB 膜が柔軟であるということは膜構造が柔軟であることのみならず、分子設計も柔軟に行えることを意味している。この柔軟性のために他の材料との複合化も可能であり、無機化合物との複合化についても検討を行っているが^{20)~22)}、紙数の関係で省略する。このような特徴を有する LB 膜を利用した柔軟な情報変換素子の構築が期待される。

(受付：2000 年 5 月 11 日，受理：2000 年 6 月 16 日)

文 献

- 1) 福田清成，加藤貞二，中原弘雄，柴崎芳夫，“超薄分子組織膜の科学 単分子膜から LB 膜へ” 講談社サイエンティフィック (1993).
- 2) D. G. Whitten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 440 (1979).
- 3) A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Matsumoto, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, **160**, 33

- (1988).
- 4) M. Shimomura, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **132**, 243 (1985).
 - 5) H. Tachibana, R. Azumi, M. Tanaka, M. Matsumoto, S. Sako, H. Sakai, M. Abe, Y. Kondo, N. Yoshino, *Thin Solid Films*, **284-285**, 73 (1996).
 - 6) M. Matsumoto, D. Miyazaki, M. Tanaka, R. Azumi, E. Manda, Y. Kondo, N. Yoshino, H. Tachibana, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1479 (1998).
 - 7) T. Seki, K. Tanaka, K. Ichimura, *Macromolecules*, **30**, 6401 (1997).
 - 8) H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Komizu, E. Manda, H. Niino, A. Yabe, Y. Kawabata, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3080 (1989).
 - 9) H. Tachibana, M. Matsumoto, *Adv. Mater.*, **5**, 796 (1993).
 - 10) M. Matsumoto, H. Tachibana, F. Sato, S. Terrettaz, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 702 (1997).
 - 11) H. Tachibana, F. Sato, S. Terrettaz, R. Azumi, T. Nakamura, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, *Thin Solid Films*, **327-329**, 813 (1998).
 - 12) S. Terrettaz, H. Tachibana, M. Matsumoto, *Langmuir*, **14**, 7511 (1998).
 - 13) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, **133**, 21 (1985).
 - 14) R. H. Baughmann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1511 (1974).
 - 15) V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.*, **63**, 91 (1984).
 - 16) K. Kuriyama, H. Kikuchi, T. Kajiyama, *Langmuir*, **14**, 1130 (1998).
 - 17) A. Saito, Y. Urai, K. Itoh, *Langmuir*, **12**, 3938 (1996).
 - 18) H. Tachibana, Y. Yamanaka, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**, 8306 (1999).
 - 19) H. Tachibana, Y. Yamanaka, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, *Langmuir*, **16**, 2975 (2000).
 - 20) Y. Taguchi, R. Kimura, R. Azumi, H. Tachibana, N. Koshizaki, M. Shimomura, N. Momozawa, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, *Langmuir*, **14**, 6550 (1998).
 - 21) H. Tachibana, Y. Yamanaka, R. Kumai, A. Asamitsu, M. Matsumoto, Y. Tokura, *Synth. Met.*, **102**, 1485 (1999).
 - 22) H. Tachibana, Y. Yamanaka, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, *Chem. Mater.*, **12**, 854 (2000).
-

[総説]

LB 膜中での光反応

松本 睦 良

工業技術院 物質工学工業技術研究所
(〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1)

LB 膜中での光反応について、それに伴う構造変化の観点から検討した。まず、自由体積の概念に対する反例を提示した。水溶性両親媒性アゾベンゼンのポリイオン錯体 LB 膜において、トランスーシスの光異性化に伴い三次元の円錐形の構造が膜表面から形成した。この構造体は、紫外光及び可視光での交互照射により可逆的に形成した。この結果から、現在の系はそれまで受け入れられていた自由体積の概念が当てはまらないことが分かった。次に、非フォトリミット及びフォトリミット色素の光誘起 J 会合体形成について述べた。アゾベンゼンと色素の混合 LB 膜中での可逆的な光異性化が、色素の不可逆的な J 会合体形成をもたらした。この J 会合体形成に伴い、膜のモルフォロジーも不可逆的に大きく変化した。アゾベンゼンの光異性化は、色素分子の自己組織化を誘起したと思われる。最後に、両親媒性ジアセチレン LB 膜の光重合について検討した。LB 膜中での光重合は、スペクトル変化に基づいて、青-赤相、赤相、黄相に分類された。このような異なるスペクトル変化は、LB 膜中での分子配向の違いに起因すると思われる。青-赤相の転移の間に、大きなモルフォロジー変化が観測された。

(連絡者：松本睦良) Vol.49, No.10, 1099 (2000)

[総説]

高機能ベシクルの高次構造

—非イオン性両親媒性化合物によるニオソーム形成性と
その分散溶液の物理化学的性質を中心として—堀内 照 夫^{*1} ・ 田 嶋 和 夫^{*2}^{*1} ライオン(株) 物質科学センター (〒132-0035 東京都江戸川区平井 7-13-12)^{*2} 神奈川大学 工学部 化学教室 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 27-1)

界面活性剤水溶液の分子集合状態、モデル膜の性質、ベシクルの調製法、ベシクル形成界面活性剤について述べた。ベシクル形成界面活性剤の中でも、非イオン界面活性剤は synthetic tailor-made lipid として注目されている。これはイオン性ベシクル形成剤に比較して生理的安全性が高く、かつ機能性付与のための分子設計が比較的容易に行えるためである。筆者らは非イオン性両親媒性化合物の中でベシクル形成剤について探索した結果、ポリ(オキシエチレン)硬化ひまし油にベシクル形成性を見出した。

本報告ではポリ(オキシエチレン)硬化ひまし油非イオン界面活性剤のベシクル系形成性とその分散液の物理化学的性質について報告する。

(連絡者：堀内照夫) Vol.49, No.10, 1107 (2000)