NEXAFS分光法による高分子組織分子膜の構造評価

藤森 厚裕・中原 弘雄

1. はじめに

Si, Geなどの単体および種々の化合物半導体を用いたデバイスが実用化されている中で、さらに多様な分子設計が可能な有機分子を用いた光・電子機能をもつ分子素子の研究・開発が始められて久しい。有機分子の機能を効率よく引き出し、素子として利用するためには分子の配向・充填状態の制御が必要であり、有機超薄膜の構造と機能の関連についてさらに理解を深めることが求められている。機能性分子が自発的に形成する集合系、たとえば吸着膜、自己組織化膜、ベシクル・リポソーム、ミセル系、結晶相などに加えて、あらかじめ計画的に分子の配列状態が制御された分子集合系を構築し、分子間の相互作用に基づく新たな機能を探索することは重要な課題である。そこで半世紀あまり以前にLangmuirらによって開拓され、近年再び大きく進展した組織分子膜の世界が注目されている。初期の研究とは異なり、多くのナノテクノロジーによる組織分子膜の構造評価が可能になりつつあり、X線回折、電子顕微鏡、偏光分光法、光電子分光法、STM・AFMなどの走査型プローブ顕微鏡などによる膜の微細構造が明らかにされて、膜形成過程の精緻な制御と機能との相関が議論されている。

一方、シンクロトロン放射光¹⁾の進展・普及に伴い、真空紫外光から軟X線、通常のX線など、幅広いエネルギーをもつ高輝度光が利用できるようになり、さまざまな固体表面に結合した化学種の内殻電子および価電子の挙動を明らかにして、それらの解析から吸着分子などの凝集系の電子状態と構造・評価が活発になされているが、シグナ

ル強度が弱い有機薄膜への応用例はまだ比較的少ない。近年になって質の高い強い放射光の開発が進み、表面選択性を利用した検出感度の向上と相まって、放射光が偏光した連続光である点に着目して試料膜に対する入射角を変えてNEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) 分光²⁾を行い、有機薄膜中における分子配向が検討されている^{3), 4)}。長鎖炭化水素化合物とフッ化炭素化合物あるいはテフロンなどの真空蒸着膜について、内殻電子C KおよびF K-edgeの励起に基づくNEXAFSスペクトルの帰属と分子配向が調べられている^{5), 6)}。一方、炭化水素化合物よりも全フッ素化炭素化合物の方がX線に対する散乱強度が大きいことから、両親媒性フッ化炭素化合物の水面単分子膜中における表面圧の増加に伴う状態変化と結晶化の過程が、*in situ*で放射光の仰角入射による面内回折強度の解析から二次元分子充填状態の変化が調べられ、従来いわれてきた液体膨張膜・凝縮膜・中間相・固体凝縮膜などの相転移が詳細に検討・分類されている^{7), 8)}。本稿では、筆者らが行ったNEXAFS分光法による機能性高分子の組織分子膜Langmuir-Blodgett (LB) 膜中における分子配向評価を中心に、最近の自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM)、および蒸着膜などの種々の有機超薄膜中に関してNEXAFS分光による研究例を紹介する。

2. 軟X線吸収分光法の概要

有機化合物を構成する中心元素はC, H, O, Nであるが、ほかに多くの微量元素を含んでおり、なかにはP, S, Fなどの軽元素も重要である。これらの原子のX線吸収端は

FUJIMORI, Atsuhiko (写真左) 埼玉大学理学部基礎化学科 (338-8570 さいたま市下大久保 255)・日本学術振興会特別研究員、理学博士。2002年 埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。専門は界面化学、高分子化学 (趣味) ジョギング、奇術
NAKAHARA, Hiroo (写真右) 埼玉大学理学部基礎化学科 (同上)・教授、理学博士 (1985年 東京大学)。1965年 埼玉大学文理学部卒。専門は界面化学 (組織分子膜の科学)、配向分子集合体の構造と物性 (趣味) 音楽鑑賞、読書

Characterization of Organized Molecular Films of Polymers by NEXAFS Spectra

250~3,000 eV (波長 4.5~0.45 nm) 程度であり、内殻電子を励起するためには軟 X 線領域の入射光エネルギーが必要となる。図 1(a) に有機分子の電子構造とその内殻電子励起過程を示す。C, F 原子の 1s 準位 (K 殻) と電子の遷移先である σ^* 準位, π^* 準位を示した。シンクロトロン加速器からの入射 X 線を、炭素 1s およびフッ素 1s 固有の 285 eV ならびに 695 eV 付近に対応する入射光エネルギーで試料にあて、この 1s 電子が σ^* や π^* などの空準位に励起する際の内殻励起スペクトルを観測する。一例として、固体基板上にほぼ垂直に配向したフッ化炭素系有機分子の例を図 1(b) に示す。垂直入射から斜入射までの偏光依存性、すなわち特徴的な遷移 (この場合 C1s あるいは F1s $\rightarrow \sigma^*(\text{C-F})$) に基づくバンドの入射角度依存性を、入射光、照射面積および真空準位より高エネルギー側の連続状態への遷移に対応し、吸収帯前後のベースラインの差として現れる edge-jump などで強度を規格化した上で、分子が膜中で平均的に一軸配向して分布している仮定すると分子配向が評価できる。

一方、光電子の測定方法は (1) 透過法、(2) 電子収量法、(3) 蛍光収量法に大別され、とくに方法 (2) では入射光強度で規格化した光電子放出強度 (収量) を光エネルギーの関数として測定する場合、検出方法により全電子収量法・部分電子収量法・オージェ電子収量法に分けられる。全電子収量法 (TEY, Total Electron Yield mode) では深さ 50 nm 程度の平均的情報が得られるのに対して、部分電子収量法 (PEY, Partial Electron Yield mode) では表面付近 5 nm 程度から放出される電子のみを集めるので、表面に敏感な測定である (図 1(c))^{2), 6)}。これらを考慮して適用すれば単分子膜レベルの分子情報が得られる明瞭なスペクトルが測定できる。

3. NEXAFS 分光法による有機薄膜中における炭化水素鎖の配向評価

NEXAFS 分光法による LB 膜の構造評価に対する先駆的な研究は、IBM の J. Stöhr および J. Swalen らのアラキジン酸カドミウムの分子配向評価がある⁵⁾。そこでは Si (111) 基板上にアラキジン酸カドミウム 1 層膜に対して、C K-edge NEXAFS スペクトルの偏光依存性から、膜中における分子の配向角が見積もられている。一方、SAM の系についても Si/SiO_x 上のアルキルシロキサン膜の形成と分子の秩序性が調べられており⁹⁾、また Au(111) 基板上に形成されたアルカンチオール膜の分子配向が検討されているが¹⁰⁾、Au 上の膜では基板からの寄与が問題になる場合がある。いずれにしても基板上でアルキル鎖がおおよそ寝ているか、立っているかの区別は偏光 NEXAFS スペクトルから判別される。

4. フッ化炭素鎖を含む有機薄膜中における分子配向の評価

シンクロトロン放射光を利用した単分子膜層の構造評価は、フッ化炭素鎖の方が大きいシグナルを与えることからその両親媒性化合物の水面単分子膜について早くから着手されている^{7), 8)}。全フッ素化炭素化合物の蒸着膜については太田らによってパーフルオロテトラコサン [PFT, $n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_{22}\text{CF}_3$] 膜およびポリテトラフルオロエチレン [PTFE, $-(\text{CF}_2)_n-$] 膜の偏光 NEXAFS スペクトルから構造評価が実施されており^{6), 11)}、Ziegler らによる PTFE 膜の C K-edge および F K-edge における偏光 NEXAFS スペクトルに基づく各遷移の帰属は参考になる¹²⁾。Castner らは液晶配向膜として利用される PTFE ラビング膜の NEXAFS スペクトルを計算値と比較し、詳細な議論がなされている¹³⁾。シンクロトロン放射光の偏光特性を利用した表面配向膜の評価は大いに展開できる分野と考えられる。分子量の均一な PFT の蒸着膜中では、C1s $\rightarrow \sigma^*(\text{C-F})$ 遷移に基づくバンドの偏光特性とフッ化炭素鎖のラセン構造を考慮すると、C-C 結合軸は基板に対してほぼ垂直に立っているが、多分散系の PTFE の蒸着膜では異なる偏光特性を示し、高分子鎖が基板表面にほぼ平行に横たわっていることが示された¹⁴⁾。さらにこれらの膜にラビング処理を行うと、分子量の単分散・多分散性によらず、いずれの膜でも分子軸は基板面に平行に近くなり、ラビング方向に配向することが確認されている。すなわち表面層の力学的処理によって分子配向が制御できることが端的にわかり、たいへん興味深い結果を示している。

5. ポリイミド配向膜

高分子膜にラビング処理して分子の配向をそろえてから液晶分子を展開すると液晶配向膜が実現され、“配向膜”と

図 1 NEXAFS 分光法の原理
(a) 有機化合物における内殻まで含めたエネルギー準位、(b) NEXAFS 分光法における偏光測定の模式図、(c) 電子の平均自由行程。

して有機薄膜の重要な応用に寄与している。とくに有機電子材料としてポリイミド配向膜は広範囲に実用化されており、さまざまな分子設計がなされている。たとえば、2つのベンゼン環を有するビフェニル基を挟むイミド基 (bi-phenyl dianhydride [BPDA]) に側鎖として炭素数7または8のアルキル鎖をもつポリイミド蒸着膜では、ラビングによる分子配列の変化と側鎖の偶奇性との関連が調べられている¹⁵⁾。ラビング操作を施したポリイミド配向膜に接した液晶分子は擦られた方向に一軸配向し、さらに対称方向にラビング処理を施した配向膜でサンドイッチ状に液晶分子を挟むと、基板表面に pre-tilt angle と称するわずかな傾き角をもって配向し、この pre-tilt angle はポリイミド膜のわずかな配向変化により起こることが知られている¹⁶⁾。この点をさらに検討するために、ラビング処理したBPDA誘導体膜の C K-edge NEXAFS スペクトルからビフェニル部由来する 285 eV 付近の π^* 準位への遷移に基づくバンド¹⁷⁾ の入射角依存性が調べられ、偶数鎖のBPDA誘導体膜にはラビング領域の始点・終点の区別が意味をもつ非対称構造が観測されるのに対し、奇数鎖の場合これが消失することがわかった。これは液晶配向膜としてポリイミド薄膜の表面構造に基づく pre-tilt angle の制御の観点から興味深い主題である。

6. 側鎖にフッ化炭素鎖を含む櫛型高分子の組織分子膜

筆者らは以前よりさまざまな機能性分子を組織分子膜として、水面単分子膜および固体に移し取られた累積分子膜を形成し、分子の配向・充填状態を制御してそれらの膜中における物性・反応性に対する分子の配列効果を検討してきた^{18)~21)}。有機超薄分子膜における構造評価には種々の偏光分光法、X線回折、電子顕微鏡などに加えて、近年進歩の著しいさまざまなナノテクノロジーも適用されているが、直接的な電子情報を含む NEXAFS スペクトルの研究例はまだ極めて少ない。先に述べたようにテフロンなどのフッ化炭素化合物の蒸着膜に関する研究はあるが、フッ化炭素鎖を含む高分子化合物の単分子膜は、通常の展開溶媒には溶解しないため十分な研究が実施されてこなかった。今回、種々の構造の異なるフッ化炭素鎖をもつアクリル酸およびメタクリル酸エステルに ^{60}Co - γ 線を照射して固相重合により得られた側鎖にフッ化炭素鎖もつ櫛型高分子化合物^{22), 23)} の組織分子膜の形成に成功したので、それらの構造評価に NEXAFS スペクトルを適用して薄膜の機能との関連を検討した^{24), 25)}。鎖長と若干構造の異なるフッ化炭素鎖を側鎖にもつ櫛型高分子の構造と略号を表1に示す。Poly-FF₁₀EA 単分子膜に水平付着法および水面降下法を適用してそれぞれ X 型と Z 型累積膜を形成すると、最外層に高分子主鎖が露出した X 膜と側鎖のフッ化炭素

鎖が空気側に露出した Z 膜が得られる。それらの累積膜について F K-edge における NEXAFS スペクトルを測定すると明確な入射角依存性が観測された。図2に示すように低エネルギー側からガウス関数でスペクトル分割を行い、F1s $\rightarrow \sigma^*(\text{C-F})$ 遷移に基づく吸収 (694 eV) を edge-jump で規格化して入射角に対してプロットすると、X 型 1 層膜に秩序構造の高い側鎖の配向が観測された。他のフッ素化された櫛型高分子の累積分子膜でも NEXAFS スペクトルにおいて入射角によってバンド強度は変化するが、フッ化炭素鎖の末端 ω -位が水素に置換されるた poly-F_nA や poly-F_nMA の累積膜では head-to-tail 型の多層膜形成時

表1 本研究で用いられたフッ化炭素鎖を含む長鎖ビニル化合物と、これらの固相重合により得られた側鎖にフッ化炭素鎖を含む櫛型高分子化合物、およびそれらの略称。

Monomers	Abbrev.	m.p.(°C)
$\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Z})=\text{CH}_2$ 2-(perfluorodecyl)ethyl	Z = H acrylate FF ₁₀ EA Z = CH ₃ methacrylate FF ₁₀ EMA	48.8 40.9
$\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Z})=\text{CH}_2$ 1H, 1H, 11H-icosafuoroundecyl	Z = H acrylate F ₁₀ A Z = CH ₃ methacrylate F ₁₀ MA	44.2 37.6

Comb polymers	Abbrev.	length
$[\text{OC}(\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{C}(\text{Z})-\text{CH}_2]_x$ Poly-2-(perfluoroalkyl)ethyl	Z = H acrylate Poly-FF _n EA Z = CH ₃ methacrylate Poly-FF _n EMA	n=6,8,10
$[\text{OC}(\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O})\text{C}(\text{Z})-\text{CH}_2]_x$ Poly-1H, 1H, (n+1)H-(partialfluoroalkyl)	Z = H acrylate Poly-F _n A Z = CH ₃ methacrylate Poly-F _n MA	n=4,6,8,10

Peaks	Photon energy	Transition level from F1s
a	694.0 eV	$\sigma^*(\text{C-F})$
b	696.6 eV	$\sigma^*(\text{C-F})$
c	698.3 eV	$\sigma^*(\text{C-C})$

図2 Poly-FF₁₀EA X型10層膜に対する F K-edge NEXAFS スペクトルのガウス関数によるカーブフィッティングとその帰属。

に親水基中のカルボニル基と層間で水素結合が形成されとみられ、側鎖配列の規則性が減少した。これらの櫛型高分子の X 型 10 層膜の偏光 NEXAFS スペクトルについて、図 3 に示すような法線に対する側鎖の平均的な一軸配向分布を仮定して、異なる配向角をとる場合の強度の入射角依存性を推定し、各分子膜の測定値をプロットすると、Poly-FF₁₀EA 分子の側鎖は基板にほぼ垂直に近く配向しているのに対し、Poly-F₁₀MA では約 40° の傾きをとり、Poly-F₁₀A では角度依存性が消失し、ランダムな配向が示唆された。この点は C K-edge の偏光 NEXAFS スペクトルにおいても C1s→ π^* (C-F) に基づく吸収バンドの偏光依存性が消失し、C1s→ π^* (C=O) バンドの入射角依存性から、前述の水素結合に基づく配向秩序の変化が示唆された。また側鎖の炭素数が 8~10 の櫛型高分子ではフッ化炭素鎖は垂直に近く立って配列しているが、側鎖長が 4~6 の誘導体ではフッ化炭素鎖はかなり傾いているか、ランダムな配向をとると考えられる。

このように、側鎖に種々のフッ化炭素鎖を有する櫛型高分子の累積分子膜では、側鎖の長さや側鎖の末端の元素によっても分子の配列状態が大きく変わり、NEXAFS スペクトルの入射角依存性から 1 層膜から多層膜に至る分子レベルの配列状態に関する有意義な知見を与える。

7. NEXAFS スペクトルによる長鎖ジイン酸誘導体の組織分子膜中における光重合挙動の追跡: ポリジアセチレン膜の構造と色相変化

両親媒性ジアセチレン誘導体は水面単分子膜および固体基板上的累積分子膜中において、紫外線照射により重合が

図 3 F K-edge NEXAFS スペクトルから算出されたフッ化炭素鎖を含む櫛型高分子化合物の X 型 10 層膜における側鎖配向角。

進行して無色から青色膜になり、さらに光照射や熱などにより赤色の安定な膜に転移することが知られている^{26)~29)}。著者らはモノマーのジアセチレン膜 (pentacos-10,12-diynoic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ の Cd 塩 LB 膜) に穏やかな条件 (50°C で 3 日間) で熱処理すると X 線回折から膜面内の分子配列が発達していることがわかり、これに光照射すると最初に 700 nm 付近に吸収帯を示す緑色の膜が形成されてから、青色および赤色膜に転移することを見いだした³⁰⁾。以前に UVSOR 光を用いてジアセチレンの重合に伴う光電子分光スペクトル (UPS) の変化を測定したところ、イオン化ポテンシャルがモノマーの 6.7 eV からポリマーの色相にかかわらず 5.1 eV と 1.6 eV 低下し、低エネルギー領域にスペクトルの広がりが見られるが、これらは非局在化した π 電子系に基づくと考えられる^{31), 32)}。さらに X 線回折と合わせて C K-edge (280~310 eV) における NEXAFS スペクトルの入射角依存性をモノマーと種々の色相をもつポリジアセチレン膜について測定し、さまざまな色相を示す電子的挙動と膜構造の相関について検討した。モノマーのジアセチレン LB 膜は上記の熱処理により X 線回折強度の増加と高次の回折を示すようになり、膜面内における分子配列状態の発達が見られ、同時に NEXAFS スペクトルにおける C1s→ π^* 遷移に基づくバンド (286 eV) に、累積直後の膜では見られない明確な入射角依存性が確認され (図 4)、よく対応する結果が得られた。すなわち、この熱処理によりモノマー分子のジアセチレン基の高い配向性をもつ LB 膜が得られ、この膜に紫外線を照射すると、共役骨格がよく伸展した緑色のポリジアセチレン膜が形成されたと考えられる。さらに青色に色相が転移した膜においても、図 5 に示すように NEXAFS スペクトルの C1s→ π^* 遷移バンドには入射角依存性が保持されているが、edge-jump によって規格化された強度は徐々に小さくなり、配向秩序の低下が示唆され、また X 線回折においても強度の減少などが観測され、層間隔は若干大きくなり、アルキル側鎖が立ってくるが膜構造の乱れが生じている。さらに青色から赤色に膜が変化すると、C1s→ π^* 遷移に基づくバンドに分裂が見られ、共役骨格の乱れによって π^* 軌道が複数のエネルギー状態を形成したことに由来すると考えられる。この赤色膜では X 線回折においても層構造の秩序性の減少が確認された。また、光照射前に熱処理を実施しなかった膜では、重合に伴って速やかに青色から赤色に色相変化するが、いずれのポリジアセチレン膜においても C1s→ π^* 遷移バンドに偏光依存性が認められず、とくに赤色高分子膜ではこの C1s→ π^* バンドの規格化強度の減少と高エネルギー側へのシフトが観測された。この赤色膜では層構造を示す明瞭な X 線回折図形も消失しており、これらの結果から分子全体の配向秩序が失われていることがわかった。一方、累積膜を作製するときに、Cd²⁺ イオンを含まない蒸留水

図4 アニリング前後の10,12-ペンタコサジン酸カドミウム塩LB膜に対するC K-edge NEXAFS スペクトル。

図5 ポリアセチレン色相変化に伴う偏光C K-edge NEXAFS スペクトル変化
(a) 熱処理したモノマー膜, (b) 緑膜, (c) 青膜, (d) 赤膜。

上で同じ両親媒性ジアセチレンの単分子膜からは、通常の条件ではLB膜形成は困難であり、水平付着法で累積した。この場合、光重合の初期には吸光度が大きい青膜が得られるが、重合の進行とともに520~580 nm領域にさまざまな吸収極大をもつ膜を経て、赤色になる。この場合 $\lambda_{\text{abs}} \approx 500$ nm 赤膜の炭化水素鎖の充填状態は秩序性が向上し、NEXAFS スペクトルにおけるC1s $\rightarrow$ π^* 遷移に基づくバンドの分裂・シフトが観測された。このようにポリアセチレンの色相変化、すなわち電子構造の違いは強く側鎖の充填・配列状態に相関していることがNEXAFS スペクトルから直接調べることができた。

8. おわりに

放射光を利用した軟X線領域の偏光を用いるNEXAFS分光法は、分子配向と電子軌道の空準位構造に関する情報を与え、基板上の超薄膜、触媒の表面・界面における電子的挙動を探索するためには不可欠な研究手法に考えられる。幅広いエネルギー領域をもつ高輝度の放射光照射は、試料から放出される電子にはさまざまな情報が混在することから、必要な知見を得るためには光照射と光電子の検出方法に固有の工夫が要求される。物理・化学・生物および工学的応用など、多くの利用に応じるため、各課題に利用できる時間に制限されるが、新たな機能性有機化合物の単分子層および基板との界面における電子的性質と分子配列

状態を同時に明らかにできる点から、走査プローブ顕微鏡など、他のナノテクノロジーの適用と相まって、基礎から応用の広い領域で今後の展開が期待されている。

文 献

- 1) 市村慎二郎, 旗野嘉彦, 井口洋夫編: 「シンクロトロン放射光」, 学術出版センター (1991)
- 2) J. Stöhr, "NEXAFS Spectroscopy," Springer, Berlin (1992)
- 3) J. Stöhr, R. S. Bauer, J. C. McMenamin, L. I. Johansson, S. Brennan: *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1195 (1979)
- 4) K. Seki, U. O. Karlsson, R. Engelhardt, E. E. Koch: *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 343 (1984)
- 5) D. A. Outka, J. Stöhr, J. P. Rabe, J. Swalen: *J. Chem. Phys.*, **88**, 4076 (1988)
- 6) K. Seki, R. Matsumoto, E. Ito, T. Araki, T. Sakurai, D. Yoshimura, H. Ishii, Y. Ouchi, T. Miyamae, T. Narita, S. Nishimura, Y. Takata, T. Yokoyama, T. Ohta, S. Suganuma, F. Okino, H. Touhara: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **355**, 247 (2001)
- 7) S. G. Wolf, M. Deutsch, E. M. Landau, L. Leiserowitz, K. Kjaer, J. Als-Nielsen: *Science*, **242**, 1286 (1989)
- 8) S. W. Barton, A. Goudot, O. Bouloussa, F. Rondelez, B. Lin, F. Novak, A. Acero, S. A. Rice: *J. Chem. Phys.*, **96**(2), 1343 (1992)
- 9) R. D. Peters, P. F. Nealey, J. N. Crain, F. J. Himpsel: *Langmuir*, **18**, 1250 (2002)
- 10) H. Kondoh, F. Matsui, Y. Ehara, T. Yokoyama, T. Ohta: *Langmuir*, **17**, 8178 (2001)
- 11) T. Ohta, K. Seki, T. Yokoyama, I. Morisada, K. Edamatsu: *Phys. Scripta*, **41**, 150 (1990)
- 12) Ch. Ziegler, Th. S. Niedrig, G. Beamson, D. T. Clark, W. R. Salaneck, H. Sotobayashi, A. M. Bradshaw: *Langmuir*, **10**, 4399 (1994)
- 13) L. G. Gamble, B. Ravel, D. A. Fischer, D. G. Castner, *Langmuir*, **18**, 2183 (2002)
- 14) K. Nagayama, R. Mitsumoto, T. Araki, Y. Ouchi, K. Seki: *Physica B*, **208/209**, 419 (1995)
- 15) Y. Ouchi, I. Mori, M. Seki, E. Ito, T. Araki, H. Ishii, K. Seki, K. Kudo, *Physica B*, **208/209**, 407 (1995)
- 16) H. Yokokura, M. Oh-e, K. Kondo, S. Oh-hara: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **A255**, 253 (1994)
- 17) T. Siedel-Niedrig, M. Keil, H. Sotobayashi, T. Scilling, B. Tesche, A. M. Bradshaw: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1385 (1991)
- 18) A. Fujimori, T. Araki, H. Nakahara: *Chem. Lett.*, 898 (2000)
- 19) A. Fujimori, T. Araki, H. Nakahara, E. Ito, M. Hara, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki: *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 6 (2001)
- 20) A. Fujimori, T. Araki, H. Nakahara: *J. Colloid Interface Sci.*, **247**, 351 (2002)
- 21) A. Fujimori, H. Nakahara: *Chem. Lett.*, 2 (2002)
- 22) Y. Shibasaki, H. Saitoh, K. Chiba: *J. Therm. Anal.*, **49**, 115 (1997)
- 23) A. Fujimori, H. Saitoh, Y. Shibasaki: *J. Therm. Anal.*, **57**, 631 (1999)
- 24) A. Fujimori, T. Araki, H. Nakahara, E. Ito, M. Hara, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki: *Langmuir*, **18**, 1437 (2002)
- 25) A. Fujimori, T. Araki, H. Nakahara, E. Ito, M. Hara, N. Matsuie, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (2003) in press.
- 26) G. Z. Wegner: *Naturforsch.*, **24b**, 824 (1969); G. Wegner: "Molecular Metals," W. E. Hatfeld, ed., Plenum, New York (1979), pp. 209
- 27) B. Tieke, G. Wegner, D. Naegle, H. Ringsdorf: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, 764 (1976)
- 28) D. N. Batchelder, S. D. Evans, T. L. Freeman, L. Häussling, H. Ringsdorf, H. Worf: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1050 (1994)
- 29) T. Kanetake, Y. Tokura, T. Koba: *Solid State Commun.*, **56** (5), 803 (1985); C. Sauert, J. P. Herman, R. Fer, F. Predieere, J. Ducing, R. H. Baughman, R. R. Chance: *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 956 (1976)
- 30) H. Nakahara, A. Fujimori, M. Ishitsuka, E. Ito, M. Hara, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki: *Chem. Phys. Lett.* (2003), to be submitted
- 31) K. Seki, T. Yokoyama, T. Ohta, H. Nakahara, K. Fukuda: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **218**, 609 (1992)
- 32) H. Nakahara, K. Fukuda, K. Seki, S. Asada, H. Inokuchi: *Chem. Phys.*, **118**, 123 (1987)