

# 用語解説(11)

## 『有機薄膜』

### H and J Aggregates (HおよびJ会合体)

染料が溶液や結晶中において、二量体、三量体等の会合体形成により電子遷移モーメントが card-pack 状に配列し、それらの相互作用により、吸収スペクトルにおいて単量体バンドに比べて短波長側に比較的幅広い吸収帯を示すことがある。この遷移モーメントの配列状態がHの文字に似ていることからこれを総称してH会合体と呼ぶが、狭義には短波長シフトの大きい会合体を言う。これに対し、遷移モーメントが head-to-tail 状に連なり、単量体に比べて著しく長波長側にシフトした鋭い吸収帯を示すことがある。染料溶液の流動配向により初めてこの種の会合体を見出した Jelley らの名をとり、J会合体と呼ばれている。主にシアニン染料について化学構造とJ会合体形成能の関係が調べられ、写真増感や光電変換などに特異な電子的機能をもつことから、その励起子の挙動が注目されている。近年、水面上の単分子膜を固体板上に移す Langmuir-Blodgett 法を用いて分子の配列・充てん状態が制御され、膜中におけるJ会合体形成と構造解析がなされている。その結果、J会合体中では遷移モーメントは水平に、かつ相互に平行に配向して密に詰まったレンガ状の配列状態が考えられ、流動などにより著しい異方性を示す。またJ会合体はストークスシフトの小さい鋭い光帯を有し、その寿命は10ピコ秒以下と極めて短い。現在、J会合体の自由励起子の挙動の解明と光メモリーなどへの応用が検討されている。(中原)

- 1) E. E. Jelley: Nature **138**, 1009(1936); **139**, 631(1937).
- 2) G. Scheibe: Angew. Chem. **49**, 563 (1936); **52**, 631 (1939).

### LB (Langmuir-Blodgett) Film, Hetero-structure (LB膜, ヘテロ構造)

両親媒性(表面活性)分子であるステアリン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$ )などを揮発性溶媒に溶かして水面上に滴下すると単分子膜を形成する。これを固体基板上一層ずつ移すことによって得られる膜をLB膜と呼ぶ。これは1935年にLangmuirとBlodgett女史が開発した方法である。膜の作製においては、環境のクリーンさ、水の純度とpH、水温、表面圧、基板表面およびその処理方法などのノウハウが厳しい。基板への付着方法によって垂直法と水平法の2種類がある。直線分子が基板表面に垂直に並んだ単分子膜は、親水基による極性を有している。これらが積層していく時、その極性の方向によってX、YおよびZ膜に分けられる。成膜のための有機分子種を分子層ごとに変化させたものをヘテロ膜という。また各分子層中に異種分子を含ませたものもヘテロ膜という。最近では、色素や重合性分子を成膜して電子・光・磁気的な機能性を高める試みが行なわれている。また、タンパク質や酵素などの生物化学的物質

を吸着させたLB膜によって、新しい機能の発現が期待されている。このようにLB法を応用することによって個々の分子のレベルで配列制御が可能となり、思いのままに分子を並べた分子集合体の構築が研究されている。(八瀬)

- 1) 福田清成, 石井淑夫: 新実験化学講座 18 (丸善, 1977) p. 439-516.
- 2) 杉 道夫: 表面科学 **6**, 102 (1985).

### RO (Reverse Osmosis 逆浸透)

水のみを通し溶質を通さない半透膜を介して塩などを溶かした水溶液と水を接すると、水側から塩水(水溶液)側へ水が透過する。この現象を浸透(Osmosis)と呼び、水の透過する力を浸透圧という。塩水側に浸透圧と釣り合うだけの圧力をかけると、水の透過はおこらなくなる。そして、さらに浸透圧以上の圧力(通常2倍程度)をかけると逆に塩水側から水側へ水が透過するようになる。これがROである。塩水に圧力をかけ水のみをこし分けることからろ過の一種としてHPF(Hyper Filtration, 超ろ過)とも呼ばれる。ROに用いる半透膜は水と塩との高分離性(水の選択透過性)高透水性が要求され、そして、これらの機能は膜の塩水側表層の親水性と疎水性のバランス、緻密性、厚みなどに関係する。膜材質としては、CA(酢酸セルロース)系, APA(芳香族ポリアミド)系が主に用いられている。CA膜は1 $\mu\text{m}$ 程度の孔がたくさんあるスポンジ状膜の片側(塩水側)表面に0.1~1 $\mu\text{m}$ 厚の緻密な薄層が存在し、この薄層中の親水性部分の作用によって水のみを透過する。工業的には、膜は目的により一定単位を装置化したモジュールとして取扱われる。これには平板型、のり巻き状のスパイラル型、管型、これを極細にした中空糸型などとコンパクトに装置化するため工夫されており、海水や塩水の脱塩(淡水化)、超純水の製造などに用いられている。(金谷)

- 1) 松浦 剛: “合成膜の基礎”(喜多見書房, 1981).
- 2) 妹尾 学, 木村尚史: 新機能材料“膜”(工業調査会, 1983).

### Chemical Doping (化学ドーピング)<sup>1)</sup>

有機半導体の一種であるポリアセチレンを電子受容性試薬(アクセプター)または電子供与性試薬(ドナー)で処理すると、その電導度が大幅に増加する現象、すなわちドーピング効果が見出された<sup>2)</sup>。その後、 $\pi$ 共役鎖状高分子一般について同様の効果が見出されている。この場合のドーピングは電荷移動を伴い、無機半導体の場合とは機構が異なるため、化学(または化学的)ドーピングと呼ばれる。

アクセプターとしては、AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>, ハロゲン等が代表的なものであり、これらをドーピングするとp型半導体が得られ、条件によっては金属電導を示すようになる。ドナーとしては専らアルカリ金属が用いられる。

ドーピングは電気化学的に行うこともできる。この場合、ドーピングは外部電源により可逆的に行うことができるため、蓄電池、エレクトロクロミックディスプレイなど興味ある応用が考えられている。(大野)

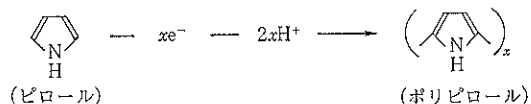
- 1) 一般の解説として、白川英樹, 山辺時雄編: “合成金属”(化学同人, 京都, 1980).
- 2) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 578.

TECHNICAL TERMS (11)

**Electrochemical Polymerization (電解重合法)**

アニオンおよびカチオン重合の開始反応を電極表面で行う事が電解重合法の当初の意味であったが、最近では電極表面に薄膜として各種の高分子を合成する方法に使用されている。用語の意味の拡大は、一つには導電性高分子（ポリアセチレン、(SN)<sub>x</sub>、ポリピロール等）の研究の発展、あるいは電気化学における修飾電極に関する研究の発展による所が大きい。

典型的な例は、ポリピロールの電解重合法である。モノマーであるピロールを含む水溶液、あるいはアセトニトリル溶液の中で電極（白金、SnO<sub>2</sub>、透明電極等）上でピロールを電解酸化すると、電極表面にポリピロールの薄膜が合成される。



このように合成されたポリピロールは電極表面に固定されているため、その酸化還元挙動、あるいは電子物性が比較的容易に検討出来る事になる。さらに、このようにして得られた電極（ポリピロールが表面に存在する事から、一般的に修飾電極という）は電池、各種センサー、防蝕等に应用される可能性を有している。（板谷）

**Liposome (リポソーム)**

リン脂質の二分子膜が水中で球状に閉じて小胞となったもので、界面活性剤のミセルと異なり内部にも水相を有するのが特徴である。二分子膜が一枚だけでテニスボール状に閉じたものを一枚膜リポソームと呼び、何枚も同心球状に重なり玉ねぎの様な構造になったものを多重層リポソームと呼んでいる。多重層リポソームは、リン脂質が水を吸収して出来たラメラ型液晶が水中に分散したもので、この分散物に通常超音波を照射することによって直径数 10 nm の一枚膜リポソームが出来る。

リポソームが注目される様になったのは、二分子膜を通した内外両水相間の物質移動が生体膜に類似していることが発見されてからである。以来、生体膜のモデルとして数多くの研究が活発に行われている。また応用面では、当初から薬物の運搬体としての研究が熱心に行われてきた。水溶性の薬物は内水相に、油溶性の薬物は二分子膜内に取り込ませて、体内における代謝を防ぎながら疾患部まで運ぼうとする試みである。最近ではリポソーム表面にもモノクロナール抗体を付け、癌の部分にのみ抗癌剤を集める工夫が研究されている。（辻井）

- 1) D. A. Tyrrell, T. D. Heath, C. M. Colley and B. E. Ryman: *Biochim. Biophys. Acta* 457, 259 (1976).
- 2) 砂本順三: 化学増刊, 98 号 (1983) p. 141.

**Nonlinear Optical Effect (非線形光学効果)**

強度の強いレーザー光が物質に入射する時、電界に比例するタイプの通常の光応答に加え、電界の 2 乗あるいは 3 乗に比例する高次の電界応答性が観察される。この種の応答を総称して非線形光学効果と呼ぶ。強誘電性結晶をはじめとする無機系材料だけでなく、近年有機物<sup>1)</sup>の中にも大きな非線形応答を示す材料が見出され注目されている。代表的現象としては以下の 3 つがある。

ω なる周波数の入射光に対して、2 次の高調波 2ω の発振 (SHG) あるいは 3 次 3ω の発振 (THG) が生ずることを高調波発生という。有機物の中では、SHG として 2-メチル-4-ニトロ-アニリン (MNA)、THG としてポリジアセチレンの PTS 結晶等が挙げられる。2 つの周波数 ω<sub>1</sub>, ω<sub>2</sub> の入射光に対して ω<sub>1</sub> ± ω<sub>2</sub> なる光が発生する現象が光混合効果である。逆に、ω<sub>p</sub> なる入射光に対し、複数の ω<sub>i</sub> なる光が ω<sub>p</sub> = ∑ ω<sub>i</sub> を満たす形で発生することをパラメトリック効果と呼ぶ。

いずれの場合においても、非線形光が効率良く発生するためには入射光との位相整合条件が満たされていなければならない。（山本）

- 1) 加藤正雄, 中西八郎編: “有機非線形光学材料” (CMC 1985).

**Photochromism (ホトクロミズム)**

物質 A に外部から光や熱などの物理的刺激を与えることによって、吸収波長の異なった物質 B を生成し(すなわち変色し)、その刺激を取り去るか、あるいは別のエネルギーを加えることによって A に戻る現象は総称してクロモトロピズムと呼ばれている。また、このような現象を示す材料はクロモトロピック材料とかクロミック材料と呼ばれている。クロモトロピズムには、光によるホトクロミズム、熱によるサーモクロミズム、電流によるエレクトロクロミズム、圧力によるピエゾクロミズムなどがある。

ホトクロミズムの研究は非常に歴史が古く、応用も明るい場所では色がつくサングラスなどがあるが、最近では、特に有機物についての研究が盛んで、新しいホトクロミック化合物の発見、着色種の構造、色変化のメカニズムの研究から、さらに応用に重点を置いて、ホトクロミズムの可逆的な光反応を消去可能な高密度光記憶材料として用いる研究も盛んに行われている。一方分子レベルでの光による種々の機能の発見・制御に、ホトクロミック化合物を光感応基として利用する研究も活発になっている。（大木）

- 前田侯子: 有機合成化学 44, 431 (1986).