

## 分子シンクロナイズーションを利用した 情報変換と伝達

大久保 恒夫

粒径が 10 nm から 100  $\mu\text{m}$  程度までの微小粒子は一般にコロイド粒子といわれ、水などの液体中に分散したものがコロイド分散液である。コロイド粒子の水分散液をイオン交換樹脂などで脱塩すると粒子が結晶状に規則正しく配列しコロイド結晶になることはかなり古くから知られていた。筑波大名誉教授の蓮精らは世界で初めて結晶状に配列したコロイド粒子を金属顕微鏡で直接観察することに成功し、以後コロイド結晶に関する体系的な研究が進展した<sup>1,2)</sup>。現在、コロイド結晶の研究対象はソフト系（脱イオン水分散系で粒子が柔らかな電気二重層に囲まれている系）<sup>1-11)</sup>とハード系（有機溶媒中での濃厚分散液で粒子と溶媒の屈折率を近づけて液をかなり透明にさせるのが一般的である）<sup>12-16)</sup>に分けられる。コロイド結晶の弾性率は一般的な金属や氷、蛋白質結晶などと比べて極度に小さいために、一見すると結晶とは受け入れがたい人もいると思う。しかし、相図（融点を含む）、リンデマン則の成立<sup>3)</sup>、多結晶体のモルロジー、核生成、結晶成長機構などどれをとっても例外なく結晶そのものである。

コロイド粒子は水中では一般に負に帯電しているため、粒子の周りには正の低分子イオンが多いイオンの雲（電気二重層）が形成される。電気二重層の重なりによって粒子間には静電的斥力が働いている。しかも粒子は激しく熱運動しているのでそれだけでも粒子間斥力が働いている。粒子間相互作用が、限られた容器内で、斥力がかつ長距離的であるためにコロイド結晶の格子定数や結晶型は重力や電場、遠心力、高圧力、温度、イオン濃度などの外場に鋭敏に応答する。この粒子間斥力はコロイド粒子分散液の安定性を説明する有名な DLVO（Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek）理論<sup>17)</sup>と合致する。また、後述するように粒子

が熱運動して死んだ空間（dead space）を最小にしようとするエントロピー的かつ動的原因でコロイド結晶が発現するためにも粒子間斥力は欠かせない相互作用なのである<sup>10)</sup>。以上のことから理解されるように、コロイド結晶を構成する多数の粒子は容器全体に広がって結晶状に分布するとともに、互いに協同的にゆらいでいる。しかも、このシンクロナスなゆらぎが電場印加の影響を顕著に受け、かつ、分光法により正確に追跡できる。分子シンクロナイズーションの基本特性を調べる上でまさにすぐれた系のひとつであるといえよう。

### 1. コロイド結晶発現機構と分子シンクロナイズーション

図 1 はコロイダルシリカ粒子が発現するコロイド結晶の最近接粒子間距離の実測値  $l_{\text{obs}}$  と粒子濃度からの計算値  $l_0$  とを比較している。粒子濃度が 4.4 vol% から 0.016 vol% の非常に広範な濃度領域で  $l_{\text{obs}}$  と  $l_0$  がよく一致している。格子定数が粒子濃度によって決定されており、コロイド粒子間に斥力が働いていることを示す第 1 の決定的な証拠である。筆者らはコロイド結晶の顕微鏡観察においては  $l_{\text{obs}} < l_0$  なる不等関係をしばしば観察した。これは成長した単結晶が重力により沈降するためである。また、試料分散液を十分精製しなかったり顕微鏡観察に用いたカバーガラスを十分に洗浄しなかったりすると、強い照射光のために海島状の分布を示すなどの意味のないアーティファクトが出現した。金属などの一般的な結晶は本質的には引力系であり、格子定数は一定である。一般の結晶では水素結合など結合角や結合長を規定する引力の方向性があるので規則配列が可能である。これに対してコロイド結晶ではもっとも代表的な球状粒子を考えても容易に理解できるように特定の配列を誘因する方向性をもたない。それゆえ万一、

岐阜大学工学部応用精密化学教室（〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1）  
E-mail: okubotsu@apchem.gifu-u.ac.jp

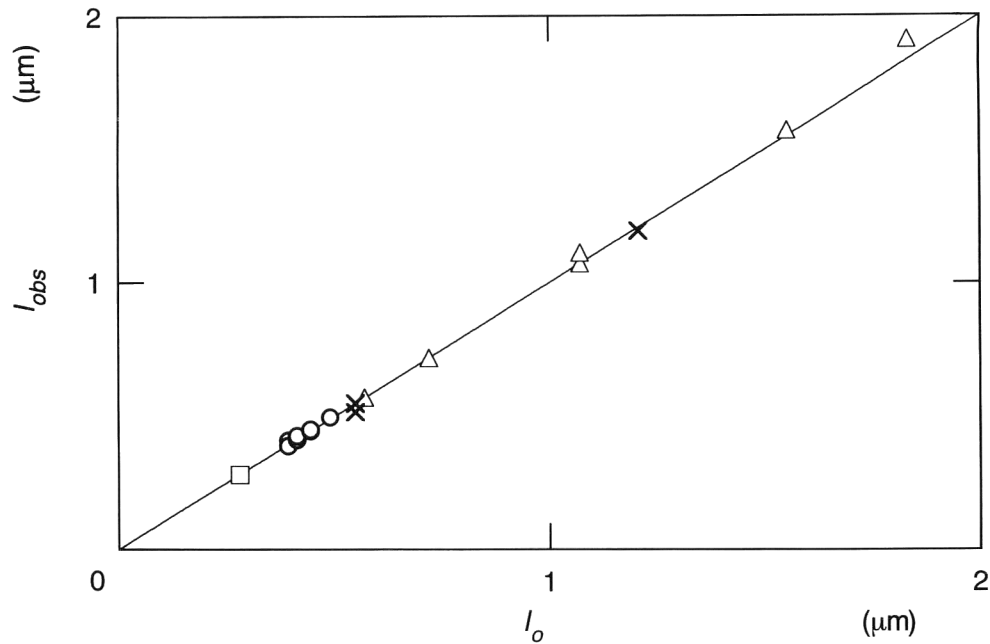


図1 シリカ粒子のコロイド結晶中の最近接粒子間距離の実測値 ( $l_{obs}$ ) と粒子濃度からの計算値 ( $l_0$ ) との比較. ○, □: 反射スペクトル法<sup>43,46)</sup>, ×, △: 光散乱法<sup>42)</sup>.

引力系であると、でたらめな方向に配列し単なる凝集物にしかかなり得ない。球粒子系では斥力がなければ規則構造は生じないのである。互いに斥力が働いた状態の粒子が熱運動して可能な限り死んだ空間をなくするように、容器に限られた空間内で離れようとすれば必然的に結晶状配列をとらざるを得ないわけである。さらに最近、正のベリリウムイオン種だけからなる単一成分プラズマの結晶配列が報告された<sup>18)</sup>。斥力以外の相互作用はないので、斥力で規則構造ができる第2の決定的証拠である。

では、なぜコロイド粒子間には斥力が働くのだろうか。第1には粒子の熱運動であるゆらぎそのものである。ちょうど窒素分子などを真空容器中にいれれば熱運動で圧力を生ずるのと一緒であって、粒子のゆらぎそのものが斥力の発生原因である。電荷のないコロイド粒子の熱運動をコンピュータシミュレーションすれば結晶構造が発現する<sup>19,20)</sup>。分散状態でのコロイド粒子は例外なく電気二重層に囲まれている。その様子はヘルムホルツの固定層とグーイチャップマンの拡散層とから構成されるステルン層として確立されている。静電的斥力はこの電気二重層間の重なりによって、より厳密にはコロイド粒子を囲むすべての低分子イオンの関与する静電的相互作用の総和として発現するわけである。

電気二重層の厚みの評価は特に、脱塩系では難しいが、半定量的にはデバイ長  $D_l (=1/\kappa)$ 、 $\kappa$ : デバイパラメータ) で近似できる。水中で  $D_l$  値は最大  $1 \mu\text{m}$  にも広がる。

コロイド粒子は常に電気二重層に囲まれ、粒子の熱運動と一緒に動く。したがって、粒径  $d$  の粒子はあたかも粒径  $d_{eff} (=d+2D_l)$  の粒子に大きくなったかのように振る舞う。 $l$  が  $d_{eff}$  よりも大きい場合には粒子は自由に動けるので気体状になる。また、 $l$  が  $d_{eff}$  に近いか若干長い場合には粒子はぶつかり合うが、しかしかなり自由に動けるので液体状になる。そして、 $l < d_{eff}$  のとき粒子は平衡位置で振動運動するだけになり結晶状になる。この斥力説の正しさは蓮らの研究以来、ソフト系、ハード系を問わず実証されている<sup>1-20)</sup>。

## 2. コロイド結晶成長過程と分子シンクロナイゼーション

筆者らは最大  $8 \text{ mm}$  に及ぶ巨大なコロイド単結晶の発現に世界で初めて成功した<sup>21-24)</sup>。現在までさらに大きな結晶実現の報告例がない。また、コロイド結晶の核生成、成長過程ともに見かけ状古典的理論にしたがうことが判明した<sup>25-28)</sup>。特に、核生成時間(誘導時間)は粒子濃度の減少とともに  $0.1$  秒以内から  $21$  分にもわたって変動し、粒子濃度が  $3$  倍増加しただけで核生成速度が  $10^6$  倍にも増加することが見いだされた。また、結晶成長速度、 $v$  は一般的には  $10 \sim 50 \mu\text{m/s}$  と速く、粒子濃度の逆数に比例して減少し、古典理論に従うことが判明した。また、有機溶媒中、さらには添加塩の効果なども検討された。ハード系でのコロイド結晶成長機構は van Megen らにより精力的に研究

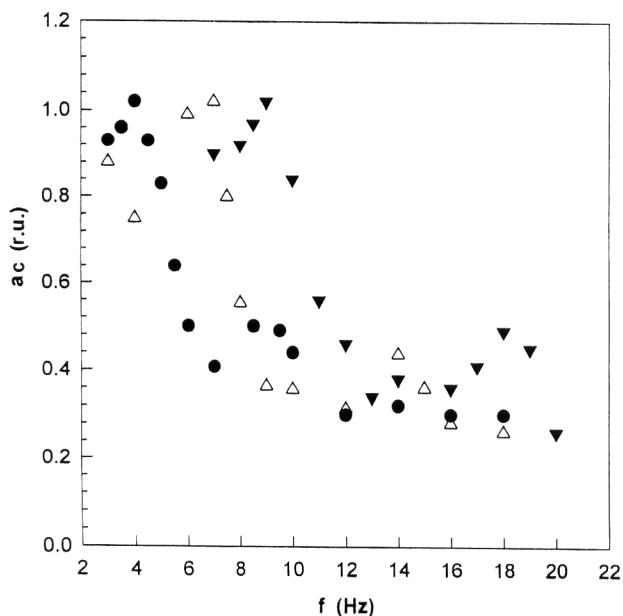


図2 電場下光散乱法による散乱強度の振動数依存性<sup>35)</sup>。印加正弦電場：50 V，●： $\phi=0.007$ ，△：0.01，▼：0.013。

されており，古典的理論に従う<sup>12-17)</sup>。

コロイド結晶の核生成と成長過程を述べたい。はじめ，過冷却液体状態では各粒子は広い電気二重層に囲まれ弱い静電的斥力を受けながら熱運動のゆらぎをしている。たまたまゆらぎの遅い粒子があるとそこを中心に均一核が形成される。核には他に容器壁での不均一核がある。特に大切なことは，核内の斥力は周りの粒子内の斥力よりも弱くなり，核内にはみかけの引力が働いていることである。この核生成期間が誘導時間 $t_i$ である。 $t_i$ 時間後結晶成長が生じる。初期の結晶成長速度， $v$ は粒子濃度の逆数( $1/\phi$ )に比例して減少した。結晶成長がそれぞれ進行すると互いにつつかり合い粒界 (grain boundary) ができるとともに，1次的な結晶成長は終了する。この後より安定な結晶に最配列する過程が生じる。粒子濃度が高いときにはこの2次過程が重要になる。2次の結晶成長速度は粒子濃度とともに小さくなる<sup>29)</sup>。Ostwald ripeningがこの2次過程で考えられるが筆者らはまだ直接観察していない。しかし，蓮らによれば結晶構造と液体構造の共存状態での境界領域で粒子の両相への出入りを観察しているのので，将来，結晶構造同士での粒子の出入りも観察される可能性があるかと筆者は考えていた。ごく最近，実際に Ostwald ripening が確認された<sup>30)</sup>。このように，結晶成長が終結した状態では多くの単結晶が粒界を挟んでコンパクトに集まった状態になる。結晶内の粒子間には斥力が働いており，しかも各粒子は協奏的に並進的なブラウン運動をしている。コロイド結晶は多くの他の結晶系が引力系であるのときわめて対照的である

にもかかわらず，結晶成長機構や結晶のモルホロジーは互いに酷似しているのは興味深い。

コロイド結晶の弾性率は極度に小さいので，媒体よりも比重の大きな粒子は重力により沈降し圧縮される。また，結晶化過程でも粒子の拡散に重力が影響すると考えられる。さらに，無重力下では液の対流がストップするので粒子は真のブラウン運動をするであろう。コロイダルシリカの結晶化速度は無重力下で25~30%も減速された<sup>31)</sup>。主に対流に対する無重力効果であり，過冷却深度が下がったためであると理解される。また，大小2粒子からなる合金結晶の結晶成長速度が無重力下で40~100%も大きくなる効果のごく最近観察された<sup>32)</sup>。大小2粒子の混合系では重力下では小さい粒子が下へ，大きな粒子が上へと分斥 (セグレゲーション) が生じるが無重力下でこの効果が消え均一な合金結晶が発現しやすくなったと考えられる。最近，スペースシャトルを用いたコロイド結晶のモルホロジー研究が報告された<sup>33)</sup>。以上，コロイド結晶の核生成，結晶成長いずれの過程にも構成粒子間のシンクロナスなゆらぎが最も重要な役割を果たしていることが理解されよう。

### 3. コロイド結晶の基本特性と分子シンクロナイゼーション

前述したように，コロイド結晶内の粒子は電気二重層に囲まれ，粒子間に静電的斥力が働いた状態でゆらいでいる。したがって，個々の粒子の運動は他の粒子の影響を絶えず受けており，しかも粒子が規則配列をしているために結晶全体として協奏的な運動性を示す<sup>34-37)</sup>。すなわち，特定振動数をもつ運動モードが出現する。図2は Stoimenova ら<sup>35)</sup>により電場下光散乱法を駆使して得られたコロイド結晶の交流応答成分の振動数依存性を示す。低振動数領域において少なくとも2種類の特性振動数が観測された。詳細な検討によればこれらの運動モードは結晶構成粒子全体が関与する歪み波の伝搬によることが明らかになった。ちょうど，結晶におけるフォノンの伝搬に対応すると考えられる。結晶全般に共通な現象であり，ただ違うのは粒子間距離が非常に長いために時間スケールが極度に長いことである。

筆者らはコンダクタンスストップフロー法を用いてコロイド結晶の構造緩和時間 $\tau$ を求めた<sup>38,39)</sup>。 $\tau$ 値は粒子の並進拡散定数 $D_{tr}$ と式(1)の関係にある。

$$\tau \sim l^2 / 6D_{tr} \quad (1)$$

ただし， $l$ は最近接2粒子間距離である。最速の構造緩和時間 $\tau_r$ はコロイド結晶の粘度( $\eta$ )および結晶弾性率( $G$ )と式(2)の関係にある。

$$\tau_f \sim \eta / G \quad (2)$$

すなわち、粘性と弾性は互いに独立には変動できない。最近、筆者らはコロイド結晶の動的散乱測定を行い結晶内の粒子間斥力に基づく3種類のゆらぎモードを分離した<sup>40-42</sup>。すなわち、(a) 粒子を囲む電気二重層のゆらぎ、(b) 粒子間のシンクロナスなゆらぎ、(c) 結晶の歪み波動ゆらぎである。順にゆらぎは遅くなる。コロイド結晶の結晶弾性率、 $G$ は粒子のゆらぎの程度  $g$  を用いて式(3)で与えられる。

$$G \sim f/l = (k_B T / \langle \delta^2 \rangle) / l \sim N k_B T / g^2 \quad (3)$$

$N$ は結晶体の粒子数密度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) であり、 $g$ は粒子間距離に対する構成粒子の熱的ゆらぎ  $\delta$  を示し、 $\langle \delta^2 \rangle^{1/2} / l$  で与えられる。 $f$ は力定数である。Lindemann 則によれば  $g$  値が小さいほど安定で堅い結晶体となる。式(3)の関係は美宅ら<sup>5)</sup>によりコロイド結晶体に対して初めて考察された。超脱塩系のコロイド結晶の弾性率は種々の方法で決定された。応力-歪み法、沈降平衡法、電場印加法、ストップフロー法などである<sup>43</sup>。式(3)は非常に重要なことをわれわれに教えている。すなわち、結晶を含む物質全般の弾性率は主に構成粒子の数密度で決定されることである。極論すれば、静電的な粒子間相互作用は弾性率を若干微調整しているにすぎないともいえる。

コロイド結晶の粘性特性は筆者により初めて調査された<sup>10,43,44</sup>。粘度は電気二重層の影響できわめて高くなること、融解点で還元粘度にピークを生じること、歪み速度により結晶層間のすべりが生ずることなどの興味ある知見が得られた。以上、結晶構成粒子のダイナミズムが結晶体の基本的物性を支配している。

#### 4. コロイド結晶の分子シンクロナイゼーションを利用した情報変換と伝達

コロイド結晶に電場を印加すると、負に帯電した粒子が互いに弱い静電的斥力相互作用により形成されているために協奏的な運動応答性が現れる。コロイド粒子間隔が可視光領域であるため、コロイド結晶の運動モードは入射光のもつ情報(波長、振幅、位相、波形など)を種々に変調する電気光学効果を誘起すると期待される。すなわち、入射情報を変換・伝達することができる。これまで、コロイド結晶の電気光学効果は、白金電極を介して試料に正弦波や矩形波を印加しつつ、反射光のスペクトルや積分強度(白色光を当ててブラックの選択反射により戻ってくる光で反射角は  $45^\circ$  または  $90^\circ$ ) あるいは光散乱強度(入射レーザー光に対して  $90^\circ$  方向に出てくる光)の時間変化を追跡することにより調査されてきた。電気光学効果の主なものを書

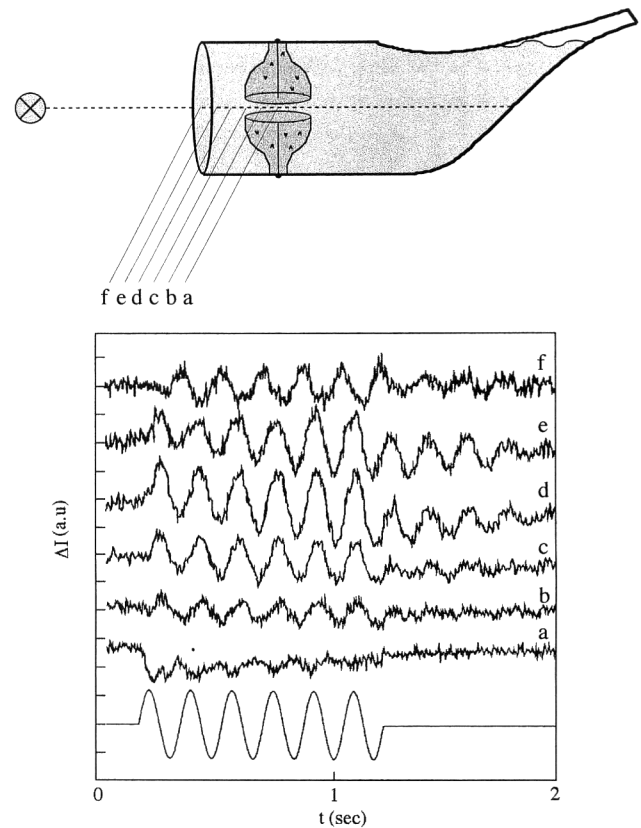


図3 シリカ粒子(粒径 103 nm)のコロイド結晶による正弦電場下の光散乱強度変化特性。印加電場: 40 V, 振動数: 5.5 Hz, 粒子濃度: 0.007 (体積分率)。

挙すると、(1) 位相差発現、(2) 振幅変化、(3) 波形変換、(4) 高調波発生などの光変調機能である<sup>45-48</sup>。また、(5) 波動伝搬効果や、(6) 残響効果なども筆者らのグループにより見いだされた<sup>34-37,45-48</sup>。

コロイド結晶の電気光学効果は結晶を構成するコロイド粒子の並進運動に由来する。典型的なコロイド粒子(粒径 100 nm 程度)のゆらぎは、前出の (b) モード項の構造緩和時間に対応し数ミリ秒程度であり、あまり速い運動ではない。したがって、(1) 位相差発現や (2) 振幅変化は頻繁に発現する。(3) 波形変換もコロイド結晶の長い構造緩和時間に由来すると考えられる。粒径や粒子濃度など適当な条件では矩形電場を印加したとき反射光強度に三角波の波形応答を生じる場合がある<sup>46</sup>。(4) の高調波発生は応答波形のフーリエ変換により明確になるが、2次の高調波が一般的であり、印加電圧の増加とともに3次、4次と順次より高次の高調波が観察される傾向がある。また、(5) 波動伝搬効果は電場がかかる電極内は当然であるが、電極外で電場がかかっていない領域にも光学効果が観察される現象である。これは主にひずみ波動に由来し、コロイド結晶の弾性率から算出されるひずみ伝搬速度よりも観測値ははる

かに遅い。結晶を構成する粒子が協奏的な強い相互作用を受けているためと思われるが詳細は検討中である。図3は筆者らにより電場光散乱測定から初めて見いだされた残響効果の一例を示す。電場による結晶歪みの波動伝搬は結晶体全体に及び、測定個所により異なるが、5.5 Hzの正弦電場を切っても1秒近くの時間光散乱強度が振動している。水の粘性のために減衰が激しいが、結晶体に対する外部からの強制的な振動外場による格子のシンクロナスな振動運動が、電場を切っても残存することが理解される。光学素子としての応用は最近、特に Asher<sup>49-58)</sup> や Jethmalani<sup>59-60)</sup> により活発である。また、コロイド結晶をゲルなどに固定化することは工業的応用にとって特に重要であるが、この面での最近の進展も著しい<sup>59-64)</sup>。

コロイド結晶に限ったことではなく、物質の性質を考えるとき、そのダイナミズムが最も重要であることに留意すべきである。粒子はゆらいでいるのである。単に粒子間に引力があるとか、斥力があるとかいう静的な考えは無意味であるし、誤った結論さえも与える。前述したように、結晶相内のみかけの粒子間引力は粒子系のダイナミズムで容易に発現する。重ねて強調するが、コロイド結晶や層間化合物などに代表されるエントロピー的規則構造の発現にはゆらぎ斥力が必須なのである。静電的斥力はむしろゆらぎ斥力に比べれば小さい。そして静電的引力はむしろ規則構造の形成を妨害するだけである。コロイド結晶の発現機構が正しく理解されてこそコロイド結晶の工業的応用が可能になるわけであり、この点で、筆者は日本のコロイド結晶の応用研究が欧米に比べて後れることのないように願っている。

## 文 献

- 1) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi and S. Hachisu: *J. Coll. Interf. Sci.*, **44** (1973) 330.
- 2) S. Hachisu, A. Kose, Y. Kobayashi and K. Takano: *J. Coll. Interf. Sci.*, **55** (1976) 499.
- 3) W. Vandehoff, H. J. van de Hul, R. J. Tausk and J. Th. G. Overbeek: *Clean Surfaces*, ed. G. Goldfinger (Dekker, N. Y., 1970).
- 4) R. Williams, R. S. Crandall and P. J. Wojtowicz: *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976) 348.
- 5) S. Mitaku, T. Ohtsuki, K. Enari, A. Kishimoto and K. Okano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17** (1978) 305.
- 6) H. M. Lindsay and P. M. Chaikin: *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 3774.
- 7) P. Pieranski: *Contemp. Phys.*, **24** (1983) 25.
- 8) R. H. Ottewill: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89** (1985) 517.
- 9) D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter and B. J. Ackerson: *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 1733.

- 10) T. Okubo: *Acc. Chem. Res.*, **21** (1988) 281.
- 11) H. Lowen and T. Palberg: *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 1557.
- 12) P. N. Pusey and W. van Megen: *Complex and Supramolecular Fluids*, eds. S. A. Safran and N. A. Clark (Wiley-Interscience, N. Y., 1987).
- 13) Y. He, B. J. Ackerson, W. van Megen, S. M. Underwood and K. Schatzel: *Phys. Rev. E*, **54** (1996) 5286.
- 14) J. L. Harland and W. van Megen: *Phys. Rev. E*, **55** (1997) 3054.
- 15) W. B. Russel: *Phase Transitions*, **21** (1990) 127.
- 16) J. K. G. Dhont, C. Smith and H. N. W. Lekkerkerker: *J. Coll. Interf. Sci.*, **152** (1992) 386.
- 17) E. J. W. Verwey and J. Th. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier Pub., Amsterdam, 1948).
- 18) W. M. Itano, J. J. Bolinger, J. N. Tan, B. Jelenkovic, X. P. Huang and D. J. Wineland: *Science*, **279** (1998) 686.
- 19) W. G. Hoover and B. J. Alder: *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 2361.
- 20) 上田 顕: *固体物理*, **10** (1998) 869.
- 21) T. Okubo: *Naturwissenschaften*, **79** (1992) 317.
- 22) T. Okubo: *Coll. Polym. Sci.*, **271** (1993) 190.
- 23) T. Okubo: *Langmuir*, **10** (1994) 1695.
- 24) T. Okubo: *Langmuir*, **10** (1994) 3529.
- 25) T. Okubo, S. Okada and A. Tsuchida: *J. Coll. Interf. Sci.*, **189** (1997) 337.
- 26) T. Okubo and S. Okada: *J. Coll. Interf. Sci.*, **192** (1997) 490.
- 27) T. Okubo and S. Okada: *J. Coll. Interf. Sci.*, **204** (1998) 198.
- 28) T. Okubo, A. Tsuchida and T. Kato: *Coll. Polym. Sci.*, **277** (1999) 191.
- 29) T. Okubo and H. Ishiki: *J. Coll. Interf. Sci.*, **211** (1999) 151.
- 30) E. M. Wong, J. E. Bonevich and P. C. Searson: *J. Phys. Chem.*, **B102** (1998) 7770.
- 31) T. Okubo, A. Tsuchida, T. Okuda, K. Fujitsuna, M. Ishikawa and T. Tada: *Coll. Surf.* (in press).
- 32) T. Okubo, A. Tsuchida, S. Takahashi, K. Taguchi and M. Ishikawa: publication in preparation.
- 33) J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle Crew, W. B. Russel and P. M. Chaikin: *Nature*, **387** (1997) 883.
- 34) M. Stoimenova and T. Okubo: *J. Coll. Interf. Sci.*, **176** (1995) 267.
- 35) M. Stoimenova, V. Dimitrov and T. Okubo: *J. Coll. Interf. Sci.*, **184** (1996) 106.
- 36) M. Stoimenova, A. Alekov and T. Okubo: *Coll. Surf.*, **148** (1999) 83.
- 37) A. Tsuchida, T. Taniguchi, T. Tanahashi and T. Okubo: *Langmuir* (in press).
- 38) T. Okubo: *J. Coll. Interf. Sci.*, **117** (1987) 165.
- 39) T. Okubo: *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 3022.
- 40) T. Okubo, K. Kiriyama, H. Yamaoka and N. Nemoto: *Coll. Surf.*, **103** (1995) 47.
- 41) T. Okubo, K. Kiriyama, H. Hashimoto and N. Nemoto: *Coll. Polym. Sci.*, **274** (1996) 93.
- 42) T. Okubo and K. Kiriyama: *J. Mol. Liq.*, **72** (1997) 347.
- 43) T. Okubo: *Prog. Polym. Sci.*, **18** (1993) 481.
- 44) T. Okubo: *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 6733.
- 45) T. Okubo, A. Tsuchida, S. Okada and K. Kobata: *J. Coll. Interf. Sci.*, **199** (1998) 83.
- 46) T. Okubo, A. Tsuchida, T. Tanahashi and A. Iwata: *J. Coll.*

- Interf. Sci., **207** (1998) 130.
- 47) T. Okubo, A. Tsuchida, A. Iwata and T. Tanahashi: Coll. Surf., **148** (1999) 87.
- 48) T. Okubo, A. Tsuchida, T. Tanahashi, A. Iwata, S. Okada, S. Kobata and K. Kobayashi: Coll. Surf., **149** (1999) 431.
- 49) P. L. Flaugh, S. E. O'Donnell and S. A. Asher: Appl. Spectrosc., **38** (1984) 847.
- 50) S. A. Asher, P. L. Flaugh and G. Washinger: Spectrosc., **1** (1986) 26.
- 51) P. A. Rundquist, S. Jagannathan, R. Kesavamoorthy, C. Brnardic, S. Xu and S. A. Asher: J. Chem. Phys., **94** (1991) 711.
- 52) R. Kesavamoorthy, S. Jagannathan, P. A. Rundquist and S. A. Asher: J. Chem. Phys., **94** (1991) 5172.
- 53) R. Kesavamoorthy, M. S. Super and S. A. Asher: J. Appl. Phys., **71** (1992) 1116.
- 54) J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse and S. A. Asher: Science, **274** (1996) 959.
- 55) G. Pan, R. Kesavamoorthy and S. A. Asher: Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 3860.
- 56) J. H. Holtz and S. A. Asher: Nature, **389** (1997) 829.
- 57) G. Pan, A. S. Tse, R. Kesavamoorthy and S. A. Asher: J. Am. Chem. Soc., **120** (1997) 6518.
- 58) G. Pan, R. Kesavamoorthy and S. A. Asher: J. Am. Chem. Soc., **120** (1998) 6525.
- 59) J. M. Jethmalani and W. T. Ford: Chem. Mater., **8** (1996) 2138.
- 60) J. M. Jethmalani, H. B. Sunkara and W. T. Ford: Langmuir, **13** (1997) 2633.
- 61) J. M. Jethmalani, W. T. Ford and G. Beaucage: Langmuir, **13** (1997) 3338.
- 62) E. A. Kamenetsky, L. G. Magliocco and H. P. Panzer: Science, **263** (1994) 207.
- 63) J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse and S. A. Asher: Science, **274** (1996) 959.
- 64) S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu and Z. Wu: J. Am. Chem. Soc., **116** (1994) 4997.

(1999年1月11日受理)