

機能性液晶材料の分子設計と構造制御

—相互作用の活用を中心として—

Use of Intermolecular Interactions for the Design of Functional Liquid Crystalline Materials

加藤隆史*

Takashi KATO

機能性材料としての液晶材料の分子設計と分子集合構造の制御について、相互作用の活用という新しい視点から述べる。分子間に水素結合・イオン相互作用・イオン-双極子相互作用・配位相互作用・フッ素-フッ素相互作用などを積極的に働かせるという新しい手法により液晶分子集合状態をさまざまに制御することが可能になってきた。さらに液晶系と外界との界面における相互作用による分子配向制御の試みも行われている。これらを精密に複合化することにより、液晶のインテリジェント材料化への新しい展開を計ることができると考えられる。

1. はじめに

液晶は分子が自発的に配向する性質と、分子運動性・流動性などのダイナミックな性質を兼ね備え、これにより機能性材料あるいは高性能材料として注目を浴びている材料である^{1)~3)}。液晶は、ディスプレイ材料としてはすでに大活躍しているが、そのユニークな特徴を考えると、多様な機能を有する分子システムとして、さまざまな分野での発展が期待される。

「液晶」という言葉を聞いたとき、われわれはハイテク材料としての人工系液晶材料をまず頭に浮かべる。しかし、生体系とも液晶は深いかわりを持っている。すなわち私たちの身体の中においても、分子が液晶状態をとっている場合が多い。液晶状態は分子の秩序性と運動性を保っている状態であり、まさに分子が生きている状態であるといえる。液晶状態が発見されたのが、約110年前に植物由来のコレステロール誘導体においてであったことも偶然ではあるまい。人工系液晶も、材料設計の精密化を行っていけば、ハイテク材料としての高性能化に加えて、生体系のような高効率・高選択的な触媒機能、情報機能、光・電子機能などを発揮する精緻な分子機能システムとなりうると筆者は考えている。このためには液晶分子の集合構造・複合構造制御は重要な要素である。それを決定するのは主として分子構造と相互作用という2つの要因であると考えられる。そして、相互作用は表1のように3つに大別される。

表1 液晶の集合構造・機能を決定する要因

- (1) 分子構造
- (2) 相互作用
 - ・液晶系内における相互作用
 - ・液晶系と外界との相互作用
 - ・液晶系と電場・光など場との相互作用

液晶系を取り巻く相互作用を、イメージ的に表したのが図1である。ただし、これらはそれぞれが別々に独立しているのではなく、互いに密接にからみあっているのはもちろんである。本稿では、近年重要性の認識が高まってきた機能性液晶の分子設計・構造制御における相互作用活用についてのさまざまな新しい手法を紹介する。そして、超機能性分子集合システム構築のための個別要素として、それらの特徴を考えていくことにする。

さて、それでは物質間のどのような相互作用が分子集合プロセスに用いることができるだろうか。図2には、自然界における相互作用が、生体分子における分子認識をイ

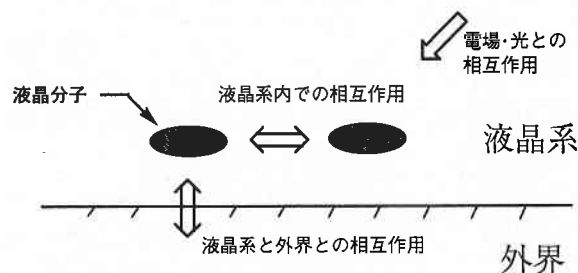


図1 液晶系における相互作用

*東京大学生産技術研究所 第4部

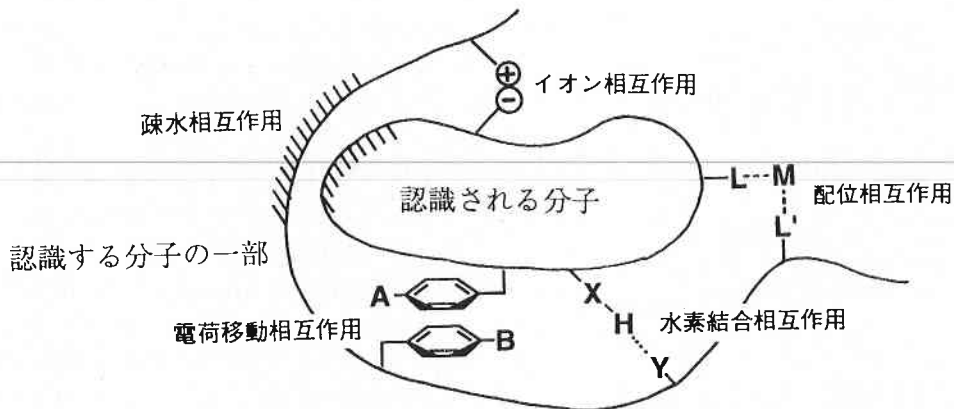


図2 自然界における代表的な相互作用 (文献5, p.42の図より改変)

メージとして示されている。それぞれの相互作用は強さ・方向性などにさまざまな特徴がある。生体系においては、これら相互作用が目的によって選ばれ組み合わせられて、高度な化学・生命プロセスが成り立っている^{4,5)}。人工系材料においても相互作用の活用は、その超機能化にとって本質的な意味を持ってくると考えられる。

2. 液晶系内における相互作用による構造制御と機能化

分子が配向・集合した液晶において分子間相互作用の活用の重要性は言うまでもないが、分子間相互作用の活用を中心に据えた分子設計というのは、まだまだ未開拓の分野である。相互作用を協同的にかつ有効に働かせることができれば、より高度な機能分子システムの構築が可能となるはずである。ここでは、液晶材料設計における新しい領域となりつつある、水素結合・イオン相互作用などの比較的強い相互作用による分子集合構造制御の試みを中心に述べる。これらは結合エネルギー的には、ファンデアワールス結合や双極子-双極子相互作用（これらは数 kJ/mol 以下）より十倍から数十倍程度強い相互作用であり、多彩な特徴を有している。

2.1 水素結合相互作用

水素結合は水素原子を介して電気陰性度の大きな酸素や窒素などの原子が相互作用するもので、 $-X-H \cdots Y-$ と形式的に表される、基本的でしかも重要な相互作用の一つである⁶⁾。それは、自然界においては、水素や電気陰性度の大きい窒素や酸素がさまざまな形で炭素と結びついて有機分子を形成しており、水素結合可能な官能基を有する化合物が無数に存在するためである。私たちの体のなかでも、遺伝情報伝達は、異なる塩基分子ユニット同士の水素結合複合対形成によってなされている。また身近な例として、エタノールと H_2O 分子が水素結合により相溶した液体は酒である。酔うという生体反応も水素結合が大きな役割を果たしているはずである。

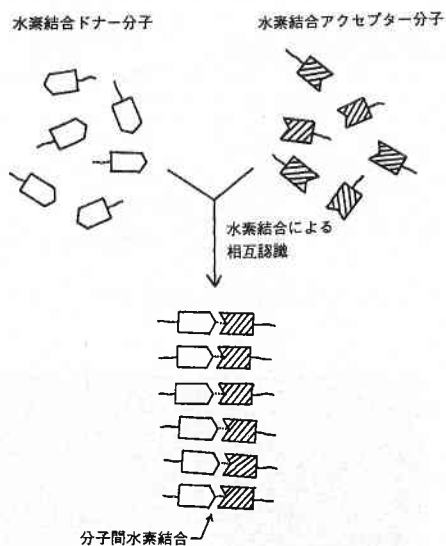


図3 選択的な水素結合相互作用による超分子集合構造の形成

筆者らは特にこの相互作用の他にないユニークな特徴を活用することに着目し、新しい水素結合型液晶材料の構築や機能化などについて研究を進めている^{7)~11)}。ここでの大きな特徴は、図3に示すように、異なる分子がDNAの塩基対形成のように互いに水素結合相互作用で結びついて超分子複合構造を形成し、より高度な液晶性分子集合構造を形成する点である。この構造にさまざまな仕掛けを入れる、すなわち分子複合構造を精密に設計することにより、多彩でユニークな性質・機能を発現する分子材料となる。

この水素結合型液晶の最近得られた代表的な構造のいくつかを図4に示す。これらの液晶性分子複合体が示す液晶相・液晶温度範囲はバラエティーに富んでいる。1は高分子と低分子の相互作用による分子複合効果により、それぞれ単独の場合より分子配列が安定で200°Cまでも分子が層状に配列するスメクチックA液晶相が観察された^{12,13)}。これに対し、単環同士の水素結合により形成される液晶分子構造が最もシンプルで短い2は、室温付近で安定な液晶

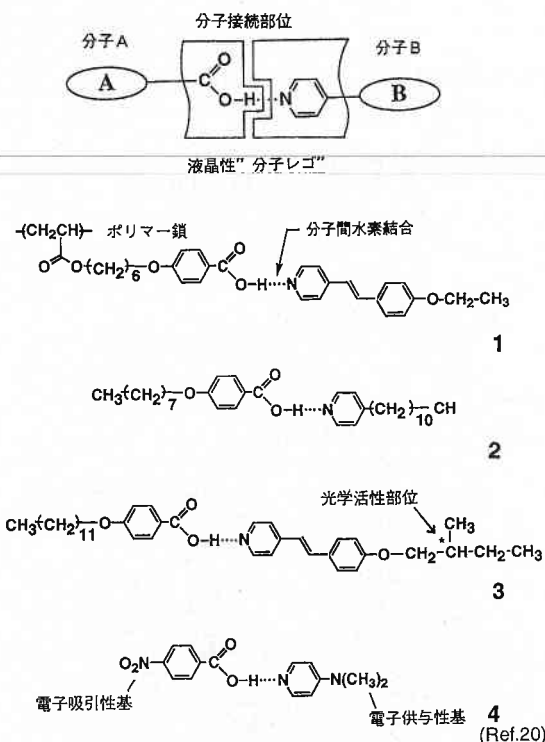


図 4 水素結合による分子接続の概念図と水素結合型液晶の構造の例

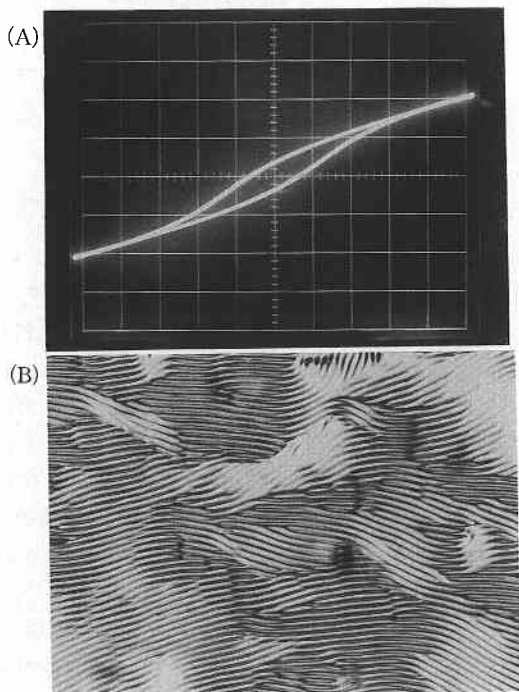


図 5 (A) 水素結合型強誘電性液晶のヒステリシスカーブ, (B) 未処理基板上において観察された水素結合型液晶が示すキラルスメクチック C 相の偏光顕微鏡写真

性を示すことが見いだされた。同種のコンプレックスの混合により広い温度範囲で安定なネマチック液晶相を示し、

現在の液晶ディスプレイの中心である TN 型セルにおいて安定な電場応答・光透過制御挙動を示した^{14,15)}。従来の液晶分子より骨格部分がソフトであるため、電場応答時の分子運動性などに、水素結合により分子接続した(図 3)構造の特徴が出るのではないかと考えている。

また、高速表示デバイスあるいはメモリー材料として期待される強誘電性液晶相であるキラルスメクチック C 相を示す水素結合コンプレックス 3 が、単独ではまったく強誘電性を示さない光学活性分子同士から組み立てられた¹⁶⁾。3 のキラルスメクチック C 相における強誘電応答とその偏光顕微鏡写真を図 5 に示す。安定な分子配向のスイッチングが起きているのがヒステリシスカーブからわかる。また写真には、らせん構造に由来する縞模様が現れている。ここで得られた自発分極の値は同じ光学活性置換基を有する従来タイプのものに比べ大きい。これは、水素結合により分子構造が成り立っているため、分子回転がより容易で分子の分極の向きがより揃いやすいことを反映している可能性がある。このように水素結合相互作用により、もとの分子になかった新しい性質を発現させることが可能である。1 プラス 1 が 3 にも 4 にもなるわけである。

この水素結合を、機能性分子と高分子液晶マトリクス間に導入し、新しいホストゲスト液晶系を構築する試みも行った(図 6)¹⁷⁾。ホストゲスト系は、色素分子などを分子配向場に導入することにより、記録・表示材料、非線形光学材料としての機能を発揮させようとする系である^{18,19)}。この場合、色素分子を単純に混合する場合の低い相溶性、共有結合で導入する場合の合成の困難さなどの問題を解決することができる。ゲスト分子として光により構造の変化するアゾベンゼン分子を導入することにより、光記録可能な水素結合型ホストゲスト液晶系を組み立てることができた。

さらに最近、本系の水素結合複合体形成による 2 次の非線形光学効果の発現が阿部らにより報告されている²⁰⁾。すなわち、4-ジメチルアミノピリジンおよび 4-ニトロ安息香酸からのコンプレックス 4 は 2 次の非線形光学効果を示した。ここで面白いのは、それぞれの分子単独ではこの

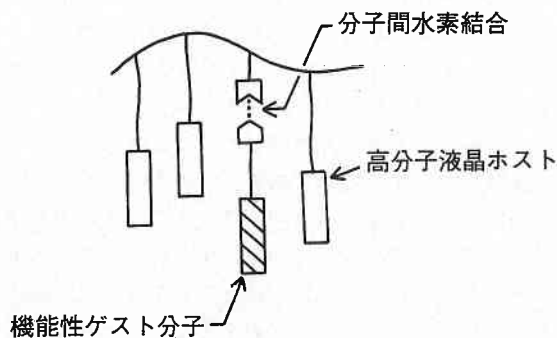


図 6 水素結合型ホストゲスト液晶の概念図

ような効果は示さないが、コンプレックス化することで新たに非線形光学効果が発現した点である。ここにおける分子設計は、2の水素結合構造の両末端基をそれぞれ電子供与性のジメチルアミノ基と電子吸引性のニトロ基に変えたことであり、コンプレックス構造が大きく分極した形になっている。水素結合を介した電荷移動の存在が示唆されている。

このように水素結合型液晶も多彩な分子設計を行い²¹⁾さまざまな機能を発現させることが可能になってきており水素結合相互作用の特徴^{21)~23)}を生かした今後の発展が期待される。

2.2 イオン相互作用

イオン相互作用は、非共有結合系の相互作用としては最も結合エネルギーの大きい相互作用である。この相互作用により種々の分子集合構造制御の可能性があり、サーモトロピック液晶にイオン性基を導入することにより、クーロン力による特定部位の凝集を起し高い秩序構造を形成させることが可能である。

一つの方法としてアンモニウム基・ピリジリル基などにより窒素原子を導入し、4級化する手法があげられる。たとえば、氏家、飯村により報告された5の例では4級化によりイオン部分が凝集し、層状の安定なスメクチック液晶構造が発現する(図7)^{24,25)}。また、前項で紹介した水素結合型液晶にイオン性基を導入した、水素結合/イオン相互作用複合型液晶分子6もつくられた²⁶⁾。この場合もスメクチック相が観察され、二種の相互作用の複合効果による安定な層構造の形成が示唆された。

さらに最近、金属原子を分子中に導入したイオン性液晶7が報告されている^{27,28)}。この分子は、サーモトロピック液晶性だけでなく、溶媒の存在で液晶となるリオトロピック液晶性も示すことが報告されている。分子設計によっては触媒機能などを有する生体系類似の機能材料システムなどへの展開も可能であろう。

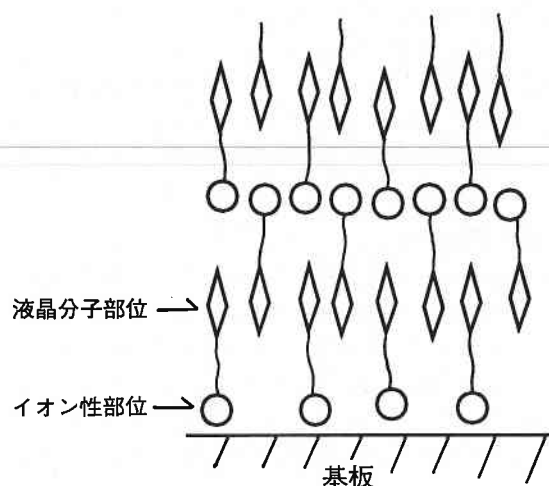
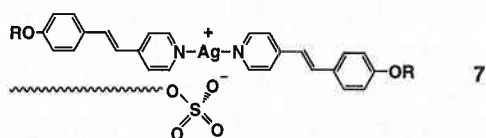
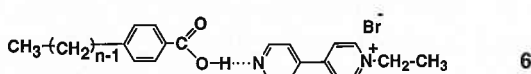
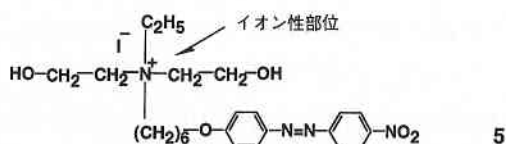
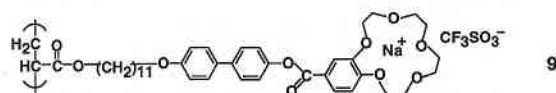
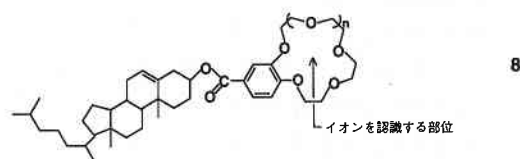


図7 イオン性液晶の分子集合構造



2.3 イオン-双極子相互作用

イオンが関係した相互作用でもう一つ面白いのが、イオンと双極子の相互作用である。身近な例では、 H_2O 分子の双極子と金属カチオンの相互作用によるイオンの水への溶解があげられる。また人工系での代表例に、バダーセンにより発見された金属カチオンをイオン-双極子相互作用により認識するクラウンエーテルがある。この相互作用を液晶などの分子組織体・集合体に組み込むことによって、金属イオンとの動的な複合化が可能になると考えられる。金属イオンと有機材料の組合せは、高性能イオン導電性材料や、生体膜が有している選択的イオンチャンネルなどのアクティブな機能性材料への展開を期待させてくれる。

クラウンエーテル化液晶性コレステロール分子8はアルカリ金属イオンを導入すると、相互作用によりコレステリック液晶のピッチが変化し、メタルセンサーとなることが示された²⁹⁾。さらに、側鎖メソゲン中にクラウンエーテル構造を導入し、ナトリウム塩と複合化した高分子コンプレックス9が報告されている³⁰⁾。このとき、複合化前のメタルフリーのポリマーは液晶相を $160^{\circ}C$ までしか示さないのに対し、金属カチオンとのコンプレックスは $230^{\circ}C$

まで液晶相が安定に存在した。このことは、イオン-双極子相互作用が分子間に協同的に働いて液晶相の安定化に寄与していることを示している。また、分子配向性イオン導電性材料をめざして、オリゴオキシエチレン鎖を側鎖型スペーサー部位に導入した高分子液晶も報告されている³¹⁾。

2.4 配位相互作用

相互作用により特定部位で分子をつないで構造を組み立てていく手法は、前に述べた水素結合による分子接続以外にはあまりないが、金属の配位相互作用を用いた新しいタイプの液晶が構築された³²⁾。これはバナジウム金属原子(V)を持つ分子が、図8のようにV=O...V=Oという酸素原子を介した相互作用により、直線状に重なって配列していくものである。これは分子を向きをそろえてソフトに一次的に並べる手法として注目される。

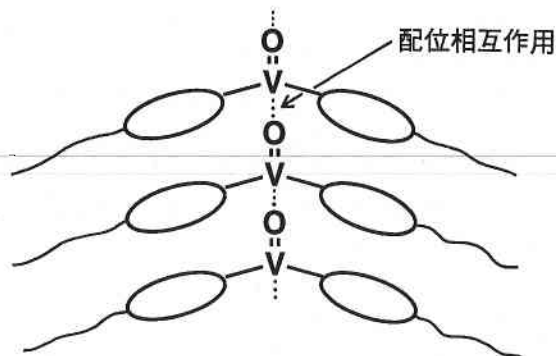


図8 配位相互作用による液晶性分子集合構造の発現

2.5 電荷移動相互作用

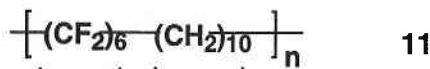
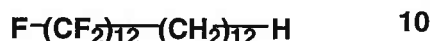
電荷移動相互作用は分子間の電子のやりとりによって安定化する相互作用である。円盤状の分子が、レコードを重ねたように配列するディスコチック液晶において、電荷移動相互作用により液晶相がより安定化する系が見いだされた^{33,34)}。ディスコチック液晶は、一次元導電体などとして期待されており、このような試みが発展していけば新しい電子素子などへの展開も期待できる。

2.6 フッ素-フッ素相互作用

フッ素原子は電気陰性度がもっとも大きく、そのため炭素と結合を作ると大きく分極しさまざまな性質を発揮する。一つは、炭化水素の水素原子をフッ素原子で置き換えた分子は構造の似ている通常の炭化水素と混ざり合わないことである。これは分極性の違いなどによると考えられる。したがってこの二つの基をブロック的に分子に導入するとそれぞれが別々に凝集しようとし、秩序構造が形成される。

この性質を利用して、面白い液晶材料が最近つくられている。たとえば、10や11のような分子においては、通常の液晶に見られる芳香族などによる剛直部分がなくとも液晶性が発現する^{35)~37)}。10の液晶状態においては、分子は図9に示すような集合構造を形成している。すなわち、フッ素化アルキル部位の方がより剛直な部位として凝集・配列し、アルキル部位がより柔軟で高い運動性を保っている。

さらに、液晶分子の末端基にこのフッ化アルキル基をブロック的に導入した分子がキララな構造を有していなくとも、強誘電性液晶相を示すことが報告されている^{38)~40)}。フッ素-フッ素相互作用などの相互作用の複合化により対称中心を持たない液晶分子配向構造を形成しているためであると考えられている。従来と異なるまったく新しいタイプの強誘電性液晶としてユニークな物性が期待される。こ



フッ素化アルキル部位 アルキル部位

ブロック構造

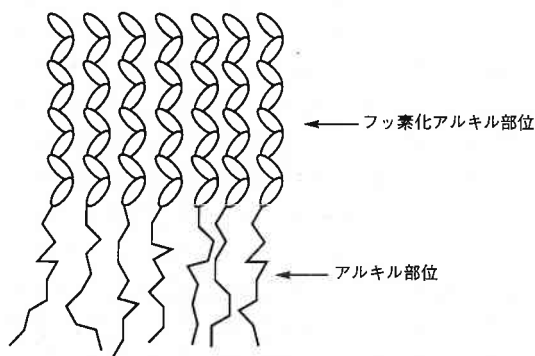


図9 ブロック的にフッ素化された直鎖状炭化水素分子の液晶性分子集合構造

のように自然界には見られない人工的な相互作用によって従来ないタイプの液晶材料が得られそうである。

3. 液晶系と外界との相互作用による構造制御と機能化

液晶系と外界との相互作用の重要性は、すでに液晶セル中におけるラビング膜による配向制御により認識されている³⁾。しかし、この液晶分子とポリイミドラビング膜との相互作用の本質がまだ十分に明らかになっていないように液晶系と外界との相互作用の中身を明らかにしていくのは容易ではない。しかし、液晶系と外界との間の相互作用を、より積極的に明確な形で導入していこうという試みが始ま

りつつある。これは液晶材料を新しい複合的な機能システムとしていくために重要と考えられる。

一つの手法として、液晶バルクと接する界面上に機能性分子を一層植え込み機能性界面とし、液晶分子と相互作用させる手法があげられる。この代表的な例が市村らのコマンドサーフェスである (図10)^{41,42)}。これはアゾベンゼン分子により基板の表面を修飾し、その光による異性化によりネマチック液晶全体の分子配向を垂直配向と水平配向に自由に制御するものである。この分子配向変化は光による読出しが可能であり光記録あるいは光変調材料などとして期待されている。

また、基板上に大きな双極子モーメントを有する高分子を導入して、液晶分子の配向を積極的に制御していこうという試みが行われている^{43,44)}。佐野、町田、浦野らは導電性基板上に剛直で旋構造を有する高分子であるポリ(γ -ベンジルグルタメート) (PBLG) を共有結合により導入し高分子が表面で配向している薄膜を形成させた。この高分子修飾薄膜を、液晶セル中においてネマチック液晶の配向膜として用いたところ、ら旋状の特異な液晶組織構造が偏光顕微鏡で観察された。PBLG は分子長軸方向に大きな双極子モーメントを持っている。さらに、ここで用いられた液晶分子はシアノビフェニル系であり、分極度の大きいシアノ基を分子長軸方向に有している。したがって、液晶分子と不斉構造をとっている PBLG 分子の間の強い双極子相互作用により、液晶分子の不斉高次構造が誘起されたと考えられる。さらにこのシステムにおいて基板垂直方向に電場の ON-OFF を行ったところ、通常のポリイミド膜よりも速い分子応答が観察された (図11)⁴⁴⁾。それは PBLG 分子自身も電場に反応して運動し、分子長軸の向きが変化して、液晶配向規制力がシアノビフェニル液晶分子の電場反応に対して、より有利に働くためであると説明されている。液晶ディスプレイにおいては高性能化のために分子反応の高速化は重要であり、新しい分子運動の制御手法として注目される。

この他、さまざまな置換基を有する剛直ポリアミド⁴⁵⁾や導電性高分子⁴⁶⁾の基板上への導入により液晶分子配向

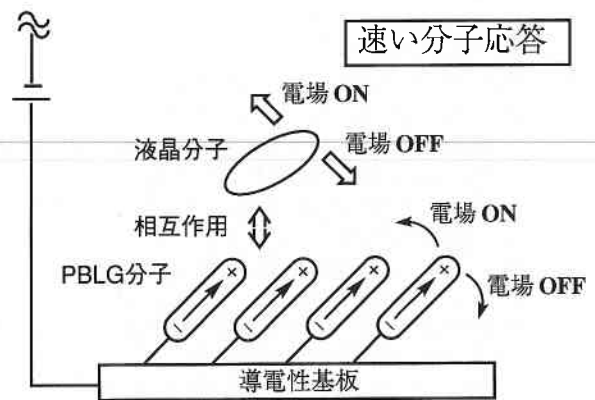


図11 PBLG 分子修飾薄膜を用いた液晶セルにおける分子の電場反応の高速化

を制御しようという試みも行われている。それから、もう一度図7を見ていただきたい。イオン性液晶分子5のイオン性部位は、凝集して層状構造を形成するだけでなく基板表面とも相互作用し垂直配向する^{24,25)}。この場合、この分子のイオン性部位は、液晶系内だけでなく系外とも相互作用して自発的に配向するという特徴を有していることになる。

液晶分子が外界物質と、界面においてさまざまなコミュニケーションを相互作用を介して行えるようにすることは今後の重要な課題である。

4. おわりに

相互作用の活用という新しい視点から液晶材料の設計について述べてきた。インテリジェント液晶材料システムを構築するためには、双極子—双極子相互作用や疎水相互作用、ファンデアワールス力などの従来から重要性が認識されてきた相互作用に加えて、ここで紹介した相互作用を必要に応じて選択し、積極的に材料設計・システム設計に用いることが一つの鍵になると考えている。

なお、本稿で紹介した筆者の研究の一部は本所選定研究費によるものである。 (1994年3月15日受理)

参 考 文 献

- 1) G. W. Gray Ed., "Thermotropic Liquid Crystals" Wiley (1987).
- 2) G. W. Gray and J. W. Goodby, "Smectic Liquid Crystals", Leonard Hill (1984).
- 3) 岡野光治, 小林駿介共編「液晶・基礎編」・「液晶・応用編」, 培風館 (1984).
- 4) J. N. Israelachivili 「分子間力と表面力」マクロウヒル (1991)
- 5) 田伏岩夫「化学で生命を創る」共立出版 (1986).
- 6) M. D. Joesten and L. J. Schaad, "Hydrogen Bonding", Dekker (1974).
- 7) 加藤隆史, 化学と工業, **45**, 269 (1992).

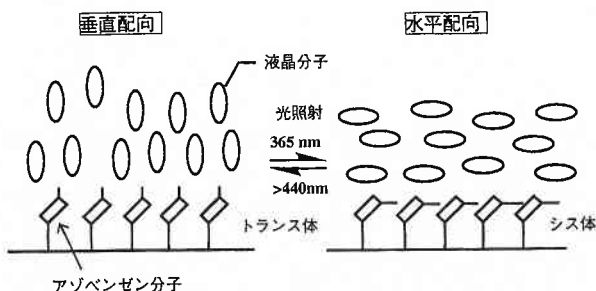


図10 光異性化により分子配向を制御するコマンドサーフェス

- 8) 加藤隆史, 高分子, **42**, 672 (1993).
- 9) 加藤隆史, 表面, **31**, 221 (1993).
- 10) 加藤隆史, 日本写真学会誌, **55**, 73 (1992).
- 11) 加藤隆史, 染料と薬品, **38**, 324 (1993).
- 12) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **25**, 6836 (1992).
- 13) U. Kumar, T. Kato, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6630 (1992).
- 14) M. Fukumasa, T. Kato, T. Uryu, and J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.*, **1993**, 65.
- 15) 福政充睦, 加藤隆史, 瓜生敏之, J. M. J. Fréchet, 第19回液晶討論会予稿集, 3C14 (1993).
- 16) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, S. Ujiie, K. Iimura, K. Kumar, and J. M. J. Fréchet, *Ferroelectrics*, in press.
- 17) N. Hirota, T. Kato, A. Fujishima, and J. M. J. Fréchet, *Sen-i Gakkai Symp. Prepr.*, 2A19 (1991); *J. Polym. Sci.*, to be submitted.
- 18) T. Ikeda, T. Sasaki, and K. Ichimura, *Nature*, **361**, 428 (1993).
- 19) G. R. Meredith, J. G. VanDusen, and D. J. Williams, *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982).
- 20) 阿部二郎, 高雅和, 白井靖男, 根本修克, 秋山映一, 長瀬裕, 第19回液晶討論会講演予稿集, 3C16 (1993).
- 21) たとえば: T. Kato et al., *Chem. Mater.*, **5**, 1094 (1993); *Chem. Lett.*, **1992**, 265; *Liq. Cryst.*, **14**, 1311 (1993); *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8533 (1989).
- 22) T. Kato, C. Jin, F. Kaneuchi, and T. Uryu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3581 (1993).
- 23) T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, A. Fujishima, T. Uryu, and J. M. J. Fréchet, *Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., Am. Chem. Soc.*, **34**(2), 722 (1993).
- 24) S. Ujiie and K. Iimura, *Polym. J.*, **25**, 347 (1993).
- 25) S. Ujiie and K. Iimura, *Macromolecules*, **25**, 3174 (1992).
- 26) 加藤隆史, 斎藤剛, 氏家誠司, 飯村一賀, 瓜生敏之, J. M. J. Fréchet, 第18回液晶討論会講演予稿集, 1B507 (1993).
- 27) D. W. Bruce, D. A. Dunmur, E. Lalinde, P. Maitlis, and P. Styring, *Nature*, **323**, 791 (1987).
- 28) D. W. Bruce, D. A. Dunmur, S. A. Judson, E. Lalinde, P. Maitlis, M. P. McDonald, R. Orr, and P. Styring, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **206**, 79 (1991).
- 29) S. Shinkai, T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, K. Shimamoto, and O. Manabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 303.
- 30) V. Percec, G. Johansson, and R. Rodenhouse, *Macromolecules*, **25**, 2563 (1992).
- 31) V. Percec and D. Tomazos, *J. Mater. Chem.*, **3**, 643 (1993).
- 32) A. Serrette, P. J. Carroll, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1887 (1992).
- 33) K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, and J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **10**, 147 (1991).
- 34) H. Bengs, R. Renkel, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, and J. H. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 439 (1991).
- 35) J. F. Rabolt, T. P. Russell, and R. J. Twieg, *Macromolecules*, **17**, 2786 (1984).
- 36) J. Hopken and M. Moller, *Macromolecules*, **25**, 2482 (1992).
- 37) L. M. Wilson and A. C. Griffin, *Macromolecules*, **26**, 6312 (1993).
- 38) F. G. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, and S. V. Yablonsky, *Nature*, **359**, 621 (1992).
- 39) F. G. Tournilhac, L. Bosio, J. Simon, L. M. Blinov, and S. V. Yablonsky, *Liq. Cryst.*, **14**, 405 (1993).
- 40) 加藤隆史, 化学, **48**, 424 (1993).
- 41) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
- 42) 市村國宏「光機能化学」産業図書 (1993).
- 43) S. Machida, K. Sano, K. Sunohara, Y. Kawada, and Y. Mori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1626.
- 44) T. I. Urano, S. Machida, and K. Sano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 231.
- 45) S.-H. Noh, K. Araki, and M. Seno, *J. Mater. Chem.*, **3**, 755 (1993).
- 46) D.-S. Seo, S. Kobayashi, and A. Mochizuki, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1025 (1992).