

学 位 論 文 題 名

ポリジアセチレン単分子膜の分子配列制御

学位論文内容の要旨

近年、有機分子を電子素子材料や新しい機能素子材料として利用しようとする考えが生まれてきた。このことの背景には、導電性や半導体的な性質を有する高分子が数多く合成されるようになったことがあげられる。これらの有機高分子は、共役結合部位に存在する π 電子により、導電性のみならず光学的にもさまざまな特徴ある機能を示している。そのため、これまでの無機材料では困難な、新しい機能素子を実現できる可能性を持っている。

有機化合物は、内部の原子間の結合機構を反映して、その分子機能は方向性を持つことが多い。この異方性が有機分子に特有の機能を生み出している。有機分子の異方性を有効に利用する最も効果的な形態は薄膜であり、その極限の状態である単分子膜は理想的な構造を有している。有機単分子膜を形成する技術のなかで、現時点で最も卓越した手法はLB法と呼ばれるものである。これは、親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性分子の単分子膜を水面上に形成し、それを基板に累積していくもので、極めて配向性の良い単分子膜の層状構造を形成することができる。LB法は膜の垂直方向に関しては分子の自己組織能により、高度に配向した状態が実現する。しかし、膜の水平方向に際しては制御が行われなため、得られる単分子膜は多結晶状態である。

本研究は、重合後に共役鎖を形成するジアセチレン誘導体分子を材料としてとりあげ、水面上単分子膜の横方向分子配列を制御して、大面積の有機単分子膜単結晶を得ようと試みたものである。

第1章は序章である。これまでの有機材料の利用形態や、共役系を有する有機化合物に期待される一般的な特性について簡単に述べた。また、導電性有機電子材料としてのポリジアセチレンの特性とこれまでの研究経過などを概説した。最後に、単分子膜の研究や応用にあたっての、単分子膜の横方向構造制御の必要性を強調した。

第2章では有機分子結晶を構成する結合力について論じ、次に、水面上単分子膜の熱力学的安定性について述べている。また、LB法の概略と、水面上単分子膜の分子配列制御の原理的な諸問題について記述した。

第3章では、はじめにLB膜とL膜（水面上単分子膜）の観察法について述べている。基板に累積した単分子膜を観察する手法はいくつかあり、ここでは位相差検鏡法などで実際に観察した結果例を示している。一方、L膜を直接観察する手法はこれまで蛍光顕微鏡

に限られていた。しかし、本研究では微分干渉、偏光などを利用した新しい観察の手法を開発し、蛍光プローブを使用しなくとも水面上単分子膜のドメイン構造を鮮明に観察することができた。また、蛍光の偏光方向を解析することにより、単位胞の配列の方向を決定することができた。これらの新しい観察、解析方法を述べ、これらが、単分子膜の分子配列制御の結果を確認するために不可欠のものであることを説明している。さらに、分子配列制御とその結果を確認するために自作した2つの実験装置について、機能や特徴を述べた。

第4章では、実験の結果を述べている。表面圧測定、表面モーフロジー、重合中のドメインの形態変化などについて記し、展開溶液濃度や展開水面の面積などがドメインの大きさや形態に与える影響などについて記述した。これらのことより、膜形成分子の水面上拡散速度と拡散の方向を制御することが大面積の単結晶ドメインを得る条件であることを明らかにしている。また、放射状らせん構造が帯状単結晶ドメインに変化する際の分子配向の変化、そして2種類の単結晶領域の生成理由などを解明している。そして、水槽上のバリアを移動させることで単分子膜の分子配列を制御した結果、これまでの数百倍も大きな単結晶状態の単分子膜を得たことを述べている。

第5章は、ジアセチレン単分子膜の結晶成長について考察している。特に結晶成長の核形成速度が著しく大きく、また均一核形成であることを明らかにしている。次に、得られた実験結果を分子力学計算による結果と比較検討した結果を述べている。分子力学計算を単分子膜構造解析に適用することはあまり行われていなかったが、本研究では、X線回折結果と分子シミュレーションの結果が比較的良好な一致を示し、分子力学計算の有効性を確認することもできた。

第7章では、本研究によって確立された水面上単分子膜の分子配列制御法および観察法について総括し、結論を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 山 恒 義

副 査 教 授 堤 耀 広

副 査 教 授 武 笠 幸 一

学 位 論 文 題 名

ポリジアセチレン単分子膜の分子配列制御

近年、有機分子を電子素子材料や新しい機能素子材料として利用しようとする研究が活発に行われている。有機化合物は、内部の原子間の結合機構を反映して、その分子機能は方向性を持つことが多い。この異方性が有機分子に特有の機能を生み出している。有機分子の異方性を有効に利用する最も効果的な形態は薄膜であり、なかでも単分子膜は理想的な構造を有している。有機単分子膜形成に関して現時点で最も広く採用されている手法はLB法と呼ばれるもので、親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性分子の単分子膜を水面上に形成し、それを基板に累積していくもので、極めて配向性の良い単分子膜の層状構造を形成することが知られている。LB法は膜の垂直方向に関しては、高度に配向した状態が実現する。しかし、膜の水平方向に際しては制御が行われないため、得られる単分子膜の多くは多結晶状態であった。

本論文は、重合後に共役鎖を形成するジアセチレン誘導体分子を材料としてとりあげ、水面上単分子膜の横方向分子配列を制御して、大面積の有機単分子膜単結晶を得る方法の確立を試みたものである。

第1章は序章で、これまでの有機材料の利用形態や、共役系を有する有機化合物に期待される一般的な特性について簡単に述べている。また、導電性有機電子材料としてのポリジアセチレンの特性とこれまでの研究経過などを概説している。

第2章では有機分子結晶を構成する結合力について論じ、次に、水面上単分子膜の熱力学的安定性について述べている。また、LB法の概略と、水面上単分子膜の分子配列制御の原理的な諸問題について記述している。

第3章では、はじめにLB膜とL膜（水面上単分子膜）の観察法について述べている。LB膜を直接観察する手法はこれまで蛍光顕微鏡に限られていた。しかし、本研究では微分干渉、偏光などを利用した新しい観察の手法を開発し、蛍光プローブを使用しなくとも水面上単分子膜のドメイン構造を鮮明に観察することができることを示している。また、蛍光の偏光方向を解析することにより、単位胞の配列の方向を決定することができることも示している。これらの新しい観察、解析方法が述べられ、これらが、単分子膜の分子配

列制御の結果を確認するために不可欠のものであることを説明している。さらに、分子配列制御とその結果を確認するために自作した2つの実験装置について、機能や特徴を述べている。

第4章では、表面圧測定、表面モーフロジー、重合中のドメインの形態変化などについて記し、展開溶液濃度や展開水面の面積などがドメインの大きさや形態に与える影響などについて記述している。これらのことより、膜形成分子の水面上拡散速度と拡散の方向を制御することが大面積の単結晶ドメインを得る条件であることを明らかにしている。また、放射状らせん構造が帯状単結晶ドメインに変化する際の分子配向の変化、そして2種類の単結晶領域の生成理由などを解明している。そして、水槽上のバリアを移動させることで単分子膜の分子配列を制御した結果、これまでの数百倍も大きな単結晶状態の単分子膜を得ている。

第5章は、ジアセチレン単分子膜の結晶成長について考察している。特に結晶成長の核形成速度が著しく大きく、また均一核形成であることを明らかにしている。次に、得られた実験結果を分子動力学計算による結果と比較検討した結果を述べている。分子動力学計算を単分子膜構造解析に適用することはあまり行われていなかったが、本研究では、X線回折結果と分子シミュレーションの結果が比較的良好一致を示し、分子動力学計算の有効性を確認している。

第7章では、本研究によって確立された水面上単分子膜の分子配列制御法および観察法について総括し、結論を述べている。

これを要するに、著者はポリジアセチレン単分子膜の分子配列制御に関して実験的に新しい知見を得たものであり、応用物理学の発展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。