

学 位 論 文 題 名

Studies on Two-Dimensionally Ordered Organic Molecular Layers by Scanning Probe Microscopy

(走査プローブ顕微鏡による二次元規則配列をもつ
有機単分子層に関する研究)

学位論文内容の要旨

固体表面は触媒反応・電気化学反応・摩擦現象など様々な自然現象において重要な役割を果たしており、その性質を解明・制御する事は重要である。そのための手法の一つとして有機分子による単分子層レベルでの表面修飾が注目を集めている。有機単分子層の研究は基礎科学的興味のみならず、センサー構築や生体親和性表面の開発など応用面での展開が期待され、盛んに行われている。

単分子膜を作製する手法として近年、自己組織化法が注目されている。この手法では基板と化学結合を起こす結合性官能基を持つ分子が溶液中で基板上に自発的に集合する現象を利用する。結合性官能基とは別に目的の機能を有する官能基を分子に導入することで基板表面に様々な性質を持たせることが可能となる。より高度に配向した自己組織化単分子膜を形成するには自己組織化が起こる舞台である有機溶液/金属界面の構造、分子と基板の相互作用、さらに自己組織化プロセスについての詳細な知見が不可欠といえる。

本研究では走査型トンネル顕微鏡（STM）によりアルカン/金界面の構造を観察し、アルカンそのものが金表面と親和性を持ち規則配列構造（2次元結晶）を構築することを初めて見いだした。さらに、現在最も広く研究されているアルカンチオール/金表面への自己組織化プロセスを溶液中でSTMによりその場観察し、はじめて溶液中での自己組織化の様子を分子レベルで明らかとした。

本論文は4章から構成されている。

第1章では本研究の位置づけを示した後、測定手法でSTMの測定原理にふれ、さらにこれまでに報告された固液界面における2次元分子配列構造の構築例とそのSTMによる構造解析の結果について総括した。

第2章では多くの有機分子の骨格となるアルカンと金表面との相互作用についての知見を得るため、液状アルカン中での金(111)面と(100)面のその場STM測定を行った。その結果、炭素数12～17の直鎖アルカン溶液中で金(111)、(100)上にアルカンの2次元結

晶が構築されていることを発見した。この結果から、反応性の乏しいアルカンそのものが物理吸着により金属表面に吸着し規則配列構造を作る能力があることが明らかとなった。また、金(111)上でのアルカン2次元結晶の構造は炭素数の奇偶によって異なり、奇数の場合は分子列に対して分子軸がおよそ90度となっていたのに対し、偶数の場合には両者のなす角はおよそ60度であった。また、分子列の方向は奇数アルカンでは基板の $\langle 121 \rangle$ 方向であったのに対し、偶数アルカンでは $\langle 110 \rangle$ 方向であった。分子軸はどちらの場合も $\langle 110 \rangle$ 方向を向いていた。この様に構造に奇偶依存性が見られたことから2次元結晶の構造自体は分子間相互作用で決定されていることが明らかとなった。

これに対し、(100)面上での結晶構造は炭素数によらず、分子軸は分子列に対し垂直であった。このことから、基板の対象性が分子配列に影響を与えることが明らかとなった。また、(111),(100)両面上において基板の再構成表面構造によって分子の吸着方向が制限されている様子も観察された。さらに、(111)面上でのアルカン2次元結晶の相転移挙動を観察し、アルカン2次元結晶中でr相が存在する可能性を初めて示した。

第3章では自己組織化単分子膜構築系として最も広く用いられている金(111)面上へのアルカンチオール自己組織化過程をSTMによりその場追跡した。その結果、自己組織化は大きく分けて3つのステップからなることが明らかとなった。吸着のごく初期段階では分子は不規則な構造をとっていた。その後、さらに吸着が起こると比較的広いドメイン構造を持つストライプ状の構造が構築された。ストライプ構造には数種類の異なったタイプが観察されたが、いずれも分子が分子軸を表面に寝かせた状態で配列してできた物と考えられる。この構造は第2章で明らかとしたようにアルキル鎖部と金基板の相互作用がアルキル鎖同士のそれを上回っているために構築されたと考えられる。さらに分子が吸着すると飽和吸着構造である $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造が2次元的に核発生成長を起こす様子が観察された。核発生の初期では明確な分子配列構造は観察されなかった。このように、化学吸着による自己組織化プロセスにおいても初期の分子の表面拡散と表面圧がドメイン形成に重要な役割を果たすことが示唆された。

さらに、修飾溶液の溶媒や温度が自己組織化単分子膜の構造に与える影響を評価し、欠陥密度が溶媒によって異なること、また、温度を高くするとドメインが劇的に大きくなり欠陥密度も少なくなることが明らかとなった。

第4章では本論文で得られた結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 稲 辺 保
副 査 教 授 下 村 政 嗣

学 位 論 文 題 名

Studies on Two-Dimensionally Ordered Organic Molecular Layers by Scanning Probe Microscopy

(走査プローブ顕微鏡による二次元規則配列をもつ
有機単分子層に関する研究)

固体表面は触媒反応・電気化学反応・摩擦など様々な自然現象において重要な役割を果たしており、その性質を解明・制御する事は重要である。表面状態を制御する手法の一つとして自己組織化法による有機単分子層が注目を集めている。この手法は基板と化学結合を起こす官能基を持つ分子が溶液中で基板上に自発的に集合し、配向が整った欠陥の少ない単分子膜を形成するものである。機能性を持つ官能基を分子に導入することで基板表面に様々な性質を持たせることが可能となる。最も広く用いられている自己組織化単分子層は金表面に構築されるアルカンチオール単分子膜である。より高度に配向した自己組織化単分子膜を形成するには自己組織化が起こる舞台である有機溶液/金界面の構造、分子と基板の相互作用、さらに自己組織化プロセスについての詳細な知見が不可欠である。

申請者は、これまでほとんど研究されることがなかった有機溶液/金界面の構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) によりその場解析し、アルカン/金の界面構造、およびアルカンチオールの溶液中での自己組織化プロセスをはじめて分子レベルで明らかにした。

まず、アルカン/金界面構造のSTM観察において、金(111)面と(100)面上にアルカンの二次元結晶が形成されることを見いだした。金(111)上でのアルカン分子の吸着方向は基板の原子列方向に大きく影響されているのに対し、結晶構造は炭素数の奇偶によって異なった。このことから、二次元結晶の構造自体は分子間相互作用で決定されていることが明らかとなった。これに対し、(100)面上での結晶構造は炭素数によらなかった。さらに、(111)面上でのアルカン二次元結晶の相転移挙動を観察し、アルカン二次元結晶中で異なる結晶相が存在する可能性を初めて示した。

金(111)面上へのアルカンチオール(self-organizing monolayers)の自己組織化過程をSTMによるその場追跡においては、自己組織化が大きく分けて3段階からなっていることを明らかにした。低吸着率では無秩序な構造をとった後、比較的広いドメイン構造を持つストライプ状の構造が構築された。この構造は分子が分子軸を表面に寝かせた状態で配列してできた物と考えられる。さらに分子が吸着すると飽和吸着構造である $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造が二次元的に核発生成長を起こす様子が観察された。また、修飾溶液の溶媒、温度により単分子膜の欠陥密度が大きく変化することを見いだした。

本研究は、アルカンと金属表面の相互作用とそれが自己組織化膜形成に与える影響を分子レベルのその場測定により明らかにした点で、大きな価値を有する。関連原著論文は7編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または掲載予定である。

以上、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。