

低分子ゲル化剤を用いた Langmuir-Blodgett 法による

1 次元構造形成に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、低環境負荷材料開発などの観点から、分子間に働く自発的な相互作用を利用したボトムアップ的手法による材料作製が注目を集めている。従来のトップダウン的な手法を用いてナノメートルスケールの材料を作製するには、高エネルギー消費、高コストが伴う上、超微細化技術の限界も示唆されている。ナノスケール材料の中でも、一次元的な分子集合体は低次元性に由来する特異な物性を示し、他の形状、構造体のビルディングブロックとしても重要である。特に、ナノワイヤ、ナノチューブ、ナノリボンなどの導電性の一次元物質群は、デバイスにおける機能単位間の接続に不可欠であるだけでなく、量子的な電子輸送特性の視点からも興味を持たれている。

本研究は、機能性の一次元分子集合体を自己組織化的に作製することを目標とした。まず、機能性一次元分子集合体を構築する手法として、低分子ゲル化剤と Langmuir-Blodgett (LB) 法に着目した。一次元分子集合体の形成能を持つ低分子ゲル化剤に、超薄膜作製技術である LB 法を適用する事で、単分子スケールに構造が制御された 1 次元分子集合体を、自己組織化的に基板上に作製できると考えた。また、機能性部位として、金ナノ粒子及びフラーレンに着目した。いずれもナノメートルサイズに起因した興味深い物性を示すが、等方的な形状を持つため、自己組織化を利用して一次元的に配列させることが一般的に困難である。低分子ゲル化剤にこれら機能性部位を導入することで、機能性一次元集合体を構築することができると考えた。具体的には、I) 両親媒性低分子ゲル化剤 (ADT) に LB 法を適用し、自己組織的にナノメートルサイズの一次元集合体を作製する、II) 金ナノ粒子との相互作用部位を分子の親水基末端に有する低分子ゲル化剤 (AmDT) を設計及び合成し、(I) で得られた一次元集合体を鑄型とした金ナノ粒子の一次元配列を得る、III) ADT 骨格にフラーレンを誘導した C60TT を設計及び合成し、低分子ゲル化剤骨格を利用してフラーレンの一次元配列を得る、ことを目的に研究を進めた。本論文は全 6 章からなり、その内容は以下の通りである。

1 章では、本研究の背景、目的、及び関連する事象について述べた。

2 章では、両親媒性低分子ゲル化剤である ADT に LB 法を適用し、マイカ基板上にナノメートルサイズの一次元分子集合体を作製した結果について述べた。水面上単分

子膜の π - A 曲線の解析、基板上に移行した単分子膜の AFM による表面構造の評価、横振動摩擦顕微鏡 (LM-FFM) による表面摩擦力の測定から、基板上に結晶性の高い繊維状のナノ分子集合体と楕円状の分子集合体が存在する事を明らかにし、それぞれの表面には分子の親水基及び疎水基末端が配向していることを示した。

3 章では、低分子ゲル化剤が形成する基板上の一次元分子集合体を鋳型として金ナノ粒子の 1 次元配列を構築した結果について述べた。AmDT は親水基末端に金ナノ粒子の吸着サイトである $-\text{NH}_3^+$ 基を有しており有機溶媒中においては ADT と類似のゲル化能を示した。しかし、LB 膜状態では ADT に見られたような繊維状の分子集合体を形成せず、均質な 2 次元薄膜を形成した。そこで、AmDT と ADT を混合する事で、基板上に繊維状の分子集合体を得た。混合単分子膜の π - A 曲線及び LB 膜の LM-FFM 測定から、繊維状の分子集合体の表面は親水性であり金ナノ粒子の吸着サイトである $-\text{NH}_3^+$ 基が配向している事を明らかにした。金コロイド溶液をキャストする事により、繊維状の分子集合体を鋳型として金ナノ粒子の一次元配列を構築した。金コロイド溶液をキャストする前後で、同一箇所を AFM 測定した結果、LB 膜の表面構造を保ったまま金ナノ粒子の吸着が起こることが判明した。

4 章では、フラーレンを ADT 骨格に修飾することで、フラーレンの一次元配列を自己組織化的に構築した結果について述べた。水面上単分子膜を 5 mN/m で移行して作製した C60TT の LB 膜は、高さが 1.0 nm の繊維状の分子集合体から形成していることを明らかにした。吸収スペクトルの測定から、LB 膜中でのアミド基を介した分子間水素結合及びフラーレン部位の π - π 相互作用を確認した。さらに、AFM 等の測定結果から、高さが単分子、幅が 2 分子、長さは数 μm からなるフラーレンナノワイヤの分子モデルを示した。

5 章では、本研究で行った実験の詳細について述べ、6 章では本論文を総括した。

以上、本学位論文において低分子ゲル化剤に LB 法を適用することにより、自己組織化的に一次元ナノ構造体を作製し、その機能化に成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 貴 義
副 査 教 授 嶋 津 克 明
副 査 教 授 稲 辺 保 (大学院理学研究院)
副 査 助 教 授 芥 川 智 行

学位論文題名

低分子ゲル化剤を用いた Langmuir-Blodgett 法による

1次元構造形成に関する研究

近年、低環境負荷材料開発などの観点から、分子間に働く自発的な相互作用を利用したボトムアップ的手法による材料作製が注目を集めている。従来のトップダウン的な手法を用いてナノメートルスケールの材料を作製するには、高エネルギー消費、高コストが伴う上、超微細化技術の限界も示唆されている。ナノスケール材料の中でも、一次元的な分子集合体は低次元性に由来する特異な物性を示し、他の形状、構造体のビルディングブロックとしても重要である。特に、ナノワイヤ、ナノチューブ、ナノリボンなどの導電性の一次元物質群は、デバイスにおける機能単位間の接続に不可欠であるだけでなく、量子的な電子輸送特性の観点からも興味を持たれている。

申請者は、機能性の一次元分子集合体を自己組織化的に作製することを目標とした。まず、機能性一次元分子集合体を構築する手法として、低分子ゲル化剤と Langmuir-Blodgett (LB) 法に着目した。一次元分子集合体の形成能を持つ低分子ゲル化剤に、超薄膜作製技術である LB 法を適用する事で、単分子スケールに構造が制御された 1次元分子集合体を、自己組織化的に基板上に作製できると考えた。また、機能性部位として、金ナノ粒子及びフラーレンに着目した。いずれもナノメートルサイズに起因した興味深い物性を示すが、等方的な形状を持つため、自己組織化を利用して一次元的に配列させることが一般的に困難である。低分子ゲル化剤にこれら機能性部位を導入することで、機能性一次元集合体を構築できると考えた。具体的には、I) 両親媒性低分子ゲル化剤 (ADT) に LB 法を適用し、自己組織的にナノメートルサイズの一次元集合体を作製する、II) 金ナノ粒子との相互作用部位を分子の親水基末端に有する低分子ゲル化剤 (AmDT) を設計及び合成し、(I)で得られた一次元集合体を鋳型とした金ナノ粒子の一次元配列を得る、III) ADT 骨格にフラーレンを誘導した C60TT を設計及び合成し、低分子ゲル化剤骨格を利用してフラーレンの一次元配列を得る、ことを目的に研究を進めた。本論文は全 6 章からなり、そ

の内容は以下の通りである。

1章では、本研究の背景、目的、及び関連する事象について述べた。

2章では、両親媒性低分子ゲル化剤である ADT に LB 法を適用し、マイカ基板上にナノメートルサイズの一次元分子集合体を作製した結果について述べた。水面上単分子膜の π - A 曲線の解析、基板上に移行した単分子膜の AFM による表面構造の評価、横振動摩擦顕微鏡 (LM-FFM) による表面摩擦力の測定から、基板上に結晶性の高い繊維状のナノ分子集合体と楕円状の分子集合体が存在する事を明らかにし、それぞれの表面には分子の親水基及び疎水基末端が配向していることを示した。

3章では、低分子ゲル化剤が形成する基板上の一次元分子集合体を鋳型として金ナノ粒子の1次元配列を構築した結果について述べた。AmDT は親水基末端に金ナノ粒子の吸着サイトである $-\text{NH}_3^+$ 基を有しており有機溶媒中においては ADT と類似のゲル化能を示した。しかし、LB 膜状態では ADT に見られたような繊維状の分子集合体を形成せず、均質な2次元薄膜を形成した。そこで、AmDT と ADT を混合する事で、基板上に繊維状の分子集合体を得た。混合単分子膜の π - A 曲線及び LB 膜の LM-FFM 測定から、繊維状の分子集合体の表面は親水性であり金ナノ粒子の吸着サイトである $-\text{NH}_3^+$ 基が配向している事を明らかにした。金コロイド溶液をキャストする事により、繊維状の分子集合体を鋳型として金ナノ粒子の一次元配列を構築した。金コロイド溶液をキャストする前後で、同一箇所を AFM 測定した結果、LB 膜の表面構造を保ったまま金ナノ粒子の吸着が起こることを明らかにした。

4章では、フラーレンを ADT 骨格に修飾することで、フラーレンの一次元配列を自己組織的に構築した結果について述べた。水面上単分子膜を 5 mN/m に一定時間保持した後、基板上に移行した C60TT の LB 膜について、表面構造及び水面上での分子占有面積が保持時間により変化し、0.2 時間以下で移行した場合には、繊維状の分子集合体が、0.2 時間以上では2層構造体が形成することを明らかにするとともに、分子占有面積の経時変化から形成過程についてのモデルを示した。

5章では、本研究で行った実験の詳細について述べ、6章では研究の総括を示した。

以上、申請者は本学位論文において低分子ゲル化剤への LB 法の適用が、一次元ナノ集合体を作製するのに有効であり、またその結果得られた系は、分子の自己組織化を利用した材料及びデバイス作製に向けて有力な材料及び手法であることを示した。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり大学院課程における研鑽や単位取得などもあわせ、申請者が博士 (地球環境科学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。