

論文内容の要旨

博士論文題目 「固体表面上における L-cysteine 分子の吸着状態とその反応制御」

氏 名 本田 充紀

(論文内容の要旨)

本論文では、異なる 2 種類の超構造表面である Au(111)/Si(111)および Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 表面上での L-cysteine 分子の吸着状態と、固体表面上における L-cysteine 分子の反応制御について詳しく議論している。超構造表面上に存在する最表面の Si 原子の有無に着目して、L-cysteine 分子の吸着構造について XPS を用いて比較検討した。その結果、アミノ基は吸着に関与せず、また一方、表面に存在する Si-原子の有無によって、L-cysteine 分子の官能基であるカルボキシル基の吸着状態が変化するという特徴的な結果を得た。この吸着状態の変化は Si-O 結合を形成することにより起こるものと考えられる。下地となる超構造表面をうまく選択することにより、L-cysteine 分子の吸着状態を官能基レベルで制御することができるため、このような超構造表面の違いを分子反応を制御するテンプレートに用いる可能性を示唆している。

固体表面上での吸着分子について評価するために、超高真空環境と電気化学環境の両環境間を試料が移動し、それぞれの環境中で特徴的な反応や測定を行うことの出来る複合装置の構築を行った。超高真空環境では詳しく表面吸着種の構造を評価し、電気化学環境では電位走査による反応制御が可能なシステムとして超高真空—電気化学複合評価システムを構築した。このシステムを用いて L-cysteine 分子と PTCDA 分子の 2 つの異なる分子を同時に蒸着した試料のアニール前後についての反応変化について検討した。PL 測定、XPS および CV 測定を行うことにより、新たな反応の形成についての評価を行った。まず XPS 測定の結果から、アニール後に PTCDA 分子の両側の二重結合の O 原子に帰属できるピークの幅が変化するという特徴的な結果を得た。これはペプチド結合が形成されている可能性を示唆している。さらに PL 測定においてアニール後にスペクトルの形状が変化せず強度が減少するという結果からも、ペプチド結合形成の可能性が示唆された。しかしこれだけでは反応による新たな結合の形成を結論付けるに至らなかった。そこで CV 測定を行ったところ、アニール前の試料については大きな還元反応は起こらなかったのに対して、アニール後の試料については特徴的な大きな還元反応が得られた。この還元反応は 1st サイクル時に 2 段階の還元ピークが得られたのに対して、2nd サイクル時には 1 つのピークになっていることが分かった。この結果は共吸着およびアニールにより新たな結合が形成された可能性を示している。この新たに形成された結合は、ペプチド結合の形成および電位走査による結合の解離や、またカルボキシル基からアルデヒド基に還元される 2 段階反応である可能性が考えられる。これは、表面第一層で制御された L-cysteine 分子の上に、他の分子を共吸着してアニールすることにより、ペプチド結合などの化学反応を制御して起こせる可能性を示唆している。したがって、本論文は固体表面上における生体アミノ酸である L-cysteine 分子を用いた反応制御を切り開いたものであり、新しい科学分野の開拓と新機能表面の開発に寄与することが期待できる。

(論文審査結果の要旨)

固体表面上における有機分子の吸着状態に関する研究は、国内外において多くの報告がなされているが、超高真空(UHV)中で準備された構造の良く分かっている清浄表面上における、原子レベルでの吸着状態の解明例は未だ少ない。近年の走査プローブ顕微鏡(SPM)の発展に伴い、アミノ酸分子などの吸着状態についての報告もなされているが、SPMでは深さ方向の情報が得られないため、吸着種間や基板との相互作用について理解することは容易ではない。そこで、X線光電子分光(XPS)など他の表面評価法を用いて、SPMでは分からない有機分子やその官能基の吸着状態を明らかにすることは非常に意義深いと言える。

本論文第3章ではまず、Au(111)/Si(111)清浄表面、及びSi(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au清浄表面上におけるアミノ酸L-cysteine分子の吸着構造が、L-cysteine分子のカルボキシル官能基の酸素原子と下地基板表面との結合の違いに起因して、異なることをXPS測定から明らかにした。このことは、下地基板の表面第一層、表面超構造を制御することにより、有機分子の吸着状態を制御できることを意味しており、Si(111)-Au表面系からその指針の一部を示した点を評価する。

また本論文第2章で示されているように、表面の吸着種の評価および反応制御を行うために、申請者は、超高真空-電気化学複合装置(UHV-CV)のCV部の設計・組み立てをも行っており、UHV中で準備された清浄表面上の有機分子のCV測定を可能にした功績は大きい。このUHV-CVを用いた、L-cysteine分子と発光性のPTCDA分子を表面に共吸着させた系のCV測定(ならびに、PL測定、XPS測定)の結果を本論文第4章で論じている。L-cysteine分子とPTCDA分子は蒸気圧が異なるため、UHV中で異なる蒸着源(申請者の手作り)を用いることにより、それらが混合した薄膜の生成が可能になる。

本論文では、この混合系のUHV中アニール後のXPS測定から、PTCDA分子のペリレン周囲の酸素が反応していること、PL測定からスペクトル形状は変わらないが強度が減少していること、を示している。また、CV測定から、アニール前には僅かな酸化還元反応が、アニール後には大きくなり、酸化ピークは1つであるが、還元ピークの方は1stサイクル時は2つ(2段階反応)、2ndサイクル時以降には1つになることを示した。これらの結果は、PTCDA分子とL-cysteine分子がペプチド結合した結果として説明できるが、現段階では他の可能性を排除できるものではない。しかしながら、今までに、本論文に示されているように、UHV中で制御された表面上に準備された分子同士の反応を調べた報告はなく、この

UHV-CV 複合装置を用いて酸化還元反応を測定できたことはフロンティアの研究として非常に意義深い。この本論文は、生体-無機 ハイブリットの解析手法として UHV-CV 複合測定という新しい分野を生み出したとも言える。

以上のように、本論文は固体表面上の表面第一層を制御し、吸着分子同士の反応を共吸着およびアニールという簡便な方法で行い、その評価を UHV-CV により可能にしたものである。本研究内容は固体表面上の吸着分子を用いた反応や、無機-有機ハイブリットの解析手法として非常に興味深く、基礎科学にとって極めて有意義であるのみならず、工学的にも応用分野へのファーストステップとなる道を切り開いた価値の高いものである。よって審査員一同は、本論文が博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認め、審査結果を合格とした。