

論文内容の要旨

博士論文題目：Si 表面超構造における L-チロシンの吸着に関する研究
氏 名：吉村 真史

固体表面における分子の吸着状態やそのメカニズムを解明することは、将来のボトムアップ型プロセスによる機能性材料の発現に大きな役割を果たすことが期待できる。吉村氏は、分子の吸着を制御する手段として固体表面に形成される表面超構造の利用を提案した。半導体材料である Si 表面では微量の金属原子を吸着させることにより、その表面状態を様々に変化させることが可能であり、吸着種に応じた表面構造の使い分けが可能である。本論文では、吸着分子として L-チロシンを選定し、Si (111)7×7 及び Si (111)5×2-Au、Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au の各表面構造上への吸着を行い、その吸着構造を研究した。L-チロシンは側鎖にフェノールを持つアミノ酸であり、アミノ基、カルボキシル基、フェノール基という複数の官能基が表面との吸着反応に寄与することが期待できる。

Si (111)7×7 表面超構造への吸着においては、まず光電子分光と理論計算を組み合わせた解析から、分子の吸着にカルボキシル基が関与していることが見出された。また、電子回折、走査トンネル顕微鏡 STM の結果から、分子が表面の Si アドアトムと吸着し、初期吸着においては表面に横たわって吸着することが見出された。これら、光電子分光、電子回折、STM 走査トンネル顕微鏡の総合的な実験結果より、Si (111)7×7 上への L-チロシンの吸着モデルとして、分子のカルボキシル基をアンカーサイトとした解離吸着モデルが提案された。

Si (111)7×7 に Au を吸着させる事で得られる Si (111)5×2-Au 超構造は、1 次元状の構造を持ち、Si のダングリングボンドなど活性なサイトを持っている。一方で、より Au 原子の吸着量が多い Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 構造は、安定な表面状態を持っている。2 種類の表面それぞれに L-チロシンを吸着させた場合、分子の吸着量は暴露量に対して指数関数で減衰することが実験的に見出され、吸着量は非吸着面積に比例するというモデルによるシミュレーションで再現することができた。

さらに、これら 2 種類の表面が共存する表面において L-チロシンの吸着を行い、2 種類の表面が持つ違いを明確にした。走査トンネル顕微鏡 STM 観察においては、Si (111)5×2-Au 上では 5×2 構造とは異なる分子由来の原子像の取得に成功し、分子の吸着量の増加に伴い、分子が 5×2 の 1 次元状構造に従って吸着することを明らかにした。Si (111)5×2-Au 表面では、表面の Si の 1 次元鎖構造上に Si (111)7×7 の Si アドアトムと同様の親電子的な状態が存在することから、7×7 構造の場合と同様に分子の官能基が表面の Si ダングリングボンドと解離吸着によって吸着し、Si の 1 次元鎖構造に沿って吸着するモデルが提案された。Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au 上では L-チロシンが $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造のドメインウォール上に吸着する原子像を得ることができた。この吸着は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造上の比較的活性なドメインウォールと L-チロシンの間の弱い相互作用によるものであることが提案された。

これらの成果から、適切な表面超構造を選択することで分子を任意に配列しうる可能性を示し、表面超構造を利用して有機分子の吸着構造を原子レベルで制御する手法に道を拓いた。

(論文審査結果の要旨)

本論文は無機材料表面への有機分子の吸着について無機材料表面の表面構造を利用した吸着制御の提案と可能性について議論を行ったものである。基板となる表面超構造としては、Si (111) 7×7 、Si (111) 5×2 -Au、Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au の 3 種類を対象とした。Si は代表的な半導体材料であり、半導体デバイスとの融合領域に研究を位置づけようとしている。吸着分子としては、L-チロシンを選択した。この分子は側鎖にフェノールを持ち、フェノール由来の微弱発光など、L-チロシン自身で機能性を持つ分子である。

(1) Si (111) 7×7 表面超構造への吸着

Si (111) 7×7 表面超構造上への L-チロシンの吸着では、光電子分光、電子回折、STM、理論計算の手法を組み合わせ吸着構造の提案を行った。分子の蒸着量が異なる表面の光電子スペクトルを測定し、異なる膜厚のスペクトルの差から分子の化学吸着層、物理吸着層を分離できることを見出した。DV- $X\alpha$ 法を用いた計算で光電子分光法の結果を説明し、表面との吸着に利用されている官能基を推定した。電子回折の実験からは、分子の蒸着に伴い、表面構造が変化し、特異な表面構造が現れることを発見した。現れた構造から分子が 7×7 構造の Si アドアトムと相互作用していると結論づけた。STM の測定から、初期吸着表面の分子像が明らかになり、先述の理論計算と合わせて分子の吸着構造について議論が行なわれた。これらの実験結果及び、Si (111) 7×7 表面上へのアミノ酸分子の吸着に関する先行研究を踏まえて、分子の吸着モデルが検討され、分子のカルボキシル基が解離し、 7×7 構造上の Si アドアトムと吸着するモデルが提案された。

(2) Si (111) 5×2 -Au と Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面超構造への吸着

これらの構造上での L-チロシンの吸着構造の解明は、電子回折と STM を用いて行った。それぞれの表面における L-チロシンの反応性については、電子回折を用いて蒸着中の表面構造の面積比をリアルタイムに観測した。この結果から、L-チロシンが Si (111) 5×2 -Au、Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 共に指数関数的に吸着することを確認した。両表面の吸着の違いを明らかにするために、 5×2 と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の共存する表面を作製し、同様の電子回折実験を行った。ここで、2 つの表面で吸着の様子に違いが現れることが発見された。共存表面上への分子の吸着過程のモデルを作製し、吸着シミュレーションからそれぞれの表面上での吸着形式が異なることが示唆された。

L-チロシンの初期吸着での吸着構造については、STM を用いて測定を行った。Si (111) 5×2 表面上への吸着では分子単体が吸着している様子を得ることができた。また、分子の被覆量を増加させることで、L-チロシンが 5×2 の 1 次元状構造の方向に沿って配列する事が明らかにされた。Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面上への吸着では、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のドメインウォール上に分子が吸着するという結果が得られた。これらの結果から、L-チロシンが、 5×2 構造上では Si (111) 7×7 上での吸着と同様に表面の Si ダングリングボンドと解離を伴った化学吸着で吸着し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造上では表面の金原子の比較的活性な電子状態と物理吸着程度の弱い相互作用で吸着していると結論された。以上をもとに、Si (111) 5×2 表面上での一つの吸着モデルとして、Si 一次元構造上に分子がカルボキシル基の解離吸着で吸着するというモデルが提案された。

これらの成果から、適切な表面超構造を選択することで分子を任意に配列しうる可能性を示し、表面超構造を利用して有機分子の吸着構造を原子レベルで制御する手法に道を拓いた。

以上のように本論文では、表面超構造を用いた分子の原子レベルでの吸着制御について、その可能性を示しており、学術的価値ならびに工学的価値は高い。よって審査委員一同は、本論文は博士（理学）論文として価値あるものと認めた。