

論文審査の結果の要旨

氏名 西野 智昭

本論文は7章より成る。第1章および第2章は序論であり、本研究の背景、動機と目的が簡潔に述べられている。走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、原子レベルでの表面局所分析が可能となったが、表面化学種の識別は困難であることを述べた後、STMの金属探針を化学的に修飾し、その吸着分子を分子探針として用いることで探針と試料との水素結合または配位結合に基づき、化学種選択性が得られること、またその選択性は、探針と試料分子との相互作用に伴う電子波動関数の重なりを通じ、トンネル電流が促進されるためであることを述べている。本研究では、(1) 探針-試料間の電荷移動相互作用に基づくトンネル電流促進の検証、(2) 末端に carboxy 基を有する carbon nanotubes (CNTs) を探針として用いることによる化学選択的な STM 観察の分解能の向上、および (3) 探針の水素結合能を調節することによる化学種選択性の制御、を目的とすることが述べられている。

第3章は電荷移動相互作用に基づくトンネル電流促進について論じている。高配向焼結グラファイト (HOPG) 基板上に物理吸着した porphyrin の cobalt 錯体 (CoPor) を試料として、また、金探針上に化学吸着した fullerene 誘導体を分子探針として用いている。未修飾金探針を用いて CoPor を観察した際には cobalt イオンが明るく観察されるが、一方、fullerene 探針を用いることによって、fullerene と porphyrin 環との電荷移動相互作用に基づき、CoPor の porphyrin 環のみが選択的に明るく識別できることを初めて見出している。さらに、中心金属を持たない free-base porphyrin (FBPor) とその zinc 錯体 (ZnPor) の混合物理吸着膜も試料として用いている。fullerene 探針を用いることにより、CoPor と同様に、両者の porphyrin 環の選択的な観察が可能であったが、FBPor と比べ、fullerene とより有利な電荷移動相互作用を形成できる ZnPor がより明るく観察され、未修飾金探針では不可能であった FBPor と ZnPor の両者の識別が可能であることを明らかにしている。以上の結果から、分子探針を用いることにより、水素結合・配位結合に加え、探針と試料との電荷移動相互作用に基づいても化学種選択性が得られること、また、相互作用強度の違いに基づく選択識別が可能となることを述べている。さらに、試料 porphyrin を負に印加したときにはその分子像が得られるが、逆に、正に印加した際には分子像が全く得られないことを見出した。本実験において探針分子である fullerene と試料 porphyrin から成る tunnel junction が分子整流素子とみなせることから、この現象をその整流作用に帰結し、分子探針を用いることによる、分子デバイスの新規機能評価法について述べている。

第4章は末端に carboxy 基を有する CNT 探針について論じている。直径がより小さく、従っ

てより高分解能が期待できる single-walled carbon nanotubes (SWNTs) を用い、4-mercaptobenzoic acid (4MBA) で修飾した金探針上へ、4MBA の carboxy 基、および SWNT 末端の carboxy 基とを、両者の zinc イオンの配位結合を利用して架橋して SWNT を固定し、SWNT 探針を作成した。この SWNT 探針を用いて分子内に ether 酸素を有する分子を観察することによって、SWNT 末端の carboxy 基との水素結合に基づき、試料の ether 酸素が選択的に観察できること、および thiol 誘導体の化学吸着により作成した従来の分子探針よりも高分解能での観察が可能であることを述べている。

第5章は化学種選択性の制御について論じている。pyridine 窒素、sulfonyl 基、carboxy 基を有する分子を分子探針として用いて、分子内および末端にそれぞれ ester 結合および hydroxy 基を有する分子を観察し得られる化学種選択性について論じている。即ち、水素結合受容性の pyridine 窒素を有する分子探針を用いた際には試料の、水素結合供与性の hydroxy 基が選択的に観察でき、一方、水素結合供与性の sulfonyl 基を含む分子探針を用いた際には、水素結合受容性である hydroxy 基・ester 結合の両者が観察できること、また sulfonyl 基と同様に水素結合供与性であるが、水素結合能が小さい carboxy 基を有する分子探針を用いることによって、より有利な水素結合を形成できる hydroxy 基のみが選択的に観察できることを見出した。即ち、試料に複数種の官能基が含まれる際には、探針分子の水素結合能を調節することによって、これらの官能基の選択識別が可能となると述べている。第6、7章はそれぞれ総合的結論、参考文献である。

以上のように、本研究では、分子探針のコンセプトとその実際の確立に関する研究を行い、(1) 電荷移動相互作用によるトンネル電流促進に基づき、化学認識および分子デバイス新規評価法が可能となること、(2) SWNT 探針を用いることにより、化学種選択的かつ高分解能での STM 観察が可能であること、および (3) 分子探針の水素結合能を調節することにより化学種選択性を制御できることを明らかにした。これは理学の発展に大きく寄与する成果であり、学位論文として十分な水準にあることが審査員全員によって認められた。なお、本論文は、各章の研究が複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行ったもので論文提出者の寄与は十分であると判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。