

論文審査の結果の要旨

氏名 金 柱亨

本論文は、走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM)、走査トンネル分光 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) と密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) 計算を効果的に用いることで明らかになった、 π 電子系分子と不活性金属の界面における相互作用を体系的に論じた研究成果について、報告している。論文は英文で 7 章からなり、第 1 章は研究背景及び本研究の理解に必要な概念の導入、第 2 章は STM/STS 及び DFT の解説、第 3 章以降は結果及び考察である。第 3 章は化学的に最も不活性な金属表面と知られている Au(111)表面と無極性の π 電子系分子 (Dehydrobenzo[12]annulene, DBA) の間の弱い相互作用に関する実験及び理論的研究、第 4 章は異なる金属表面による効果とそれによる DBA 分子の超薄膜形成過程を Ag(111) 表面の上で実験的に観察した研究、第 5 章は DBA 分子の化学構造を調節して、分子間の相互作用制御を利用した単分子薄膜構造の形成に対する実験及び理論的研究、第 6 章は分子間に強い相互作用がある分子 (Bis([1,2,5]thiadiazolo-tetracyanoquinodimethane, BTDA-TCNQ)を利用した不活性な Au(111)表面の広域に形成する分子薄膜の均一な幾何学的構造及び電子構造の研究、そして第 7 章は結語である。以下、章ごとにその内容を詳しく述べる。

第 1 章では、まず本論文の目的を要約し記述している。本論文の主要な研究内容は不活性金属と π 電子系分子の吸着に關与する相互作用の研究で、金属と分子間の相互作用と吸着した分子の間の相互作用を理解し制御することである。また不活性金属表面と吸着分子の相互作用に関する先行研究等を紹介し、界面に存在する相互作用の理論的モデルを簡単に紹介している。中でも本論文で主に扱っている π 電子系分子の吸着については特に詳しく記述されている。次に、不活性金属と π 電子系分子界面の相互作用は幾何学的構造及び電子構造を左右する因子であること、さらに分子間の相互作用にも影響を与える因子であることを指摘している。またそれらに関する先行研究が紹介されている。第 1 章の終わりに本論文の主要な結果の要約を記述している。

第 2 章では、本研究で使用した STM と STS、STS マッピングの手法に関する基本原理と実際の研究に使用した実験装置について詳しく記述している。次に、実験結果を理論的に説明するために用いた DFT 計算の原理と計算方法について詳しく記述している。

第 3 章では、不活性な金属表面と π 電子系分子の間に存在する基本的相互作用に関する研究として、最も不活性な Au(111)表面と DBA 単分子の間の弱い吸着に関連する相互作用を STM/STS 及び DFT を用い解析した研究の結果を記述している。これまで明らかではなかった弱い吸着系での電子軌道間の相互作用及び部分的な電子移動が行われることを明らかにし、このような相互作用が分子の吸着構造を決定づける重要な役割を果たす

ことを論じている。一般的に、不活性な Au(111) 表面の上に弱く吸着する分子の吸着構造を明らかにする事は難しいが、分子の三回対称構造の特徴を生かし、低温 STM の実験技術を駆使し単分子レベルの吸着構造を明らかにした。STM から得られた単分子の吸着構造を STS 及び DFT 計算によって詳細に考察し、不活性な金属と π 電子系分子の弱い相互作用が構造決定に重要な鍵となることを解き明かした。次に、このような単分子レベルの吸着構造が薄膜構造形成にも影響を与え、分子の非対称的な配列を誘導することができるということも STM 実験結果で明確に示した。

第 4 章では、第 3 章で使用した π 電子系分子である DBA を異なる仕事関数を持った不活性金属である Ag(111) 表面に吸着させて、比較考察した結果について記述している。STM/STS 実験から Au(111) 表面に比べて強い相互作用を有するということを明らかにした。さらに、Au(111) 表面とは異なり Ag(111) 表面は表面再構成をしないため、分子間の相互作用と分子薄膜の形成及び分子の配列過程がより明確に現れた。

第 5 章では、DBA 分子の誘導体を用いて Au(111) 表面上で分子間の相互作用及び分子配列を STM 及び DFT により研究した結果を記述している。DBA 分子に異なる長さのアルコキシ基を付加した実験では、分子間の相互作用を水素結合からファンデルワールス力に切り替えることができることを実験と計算結果で示し、それにより分子集合体の構造が Au(111) 表面の上で変化することを見出した。このような分子間の相互作用の制御は、分子薄膜を構成する分子の配列や均一性を効果的に変え得る可能性を示唆しており、分子薄膜に分子の非対称的な配列を誘導することが可能であることも STM 実験から示している。

第 6 章では、Au(111) 表面の広い領域で均一な幾何学的構造及び電子構造を持つ分子薄膜形成を STM/STS 及び STS マッピングを用いて観察した結果を記述している。構成材料には、分子間に大きな電荷移動が知られている BTDA-TCNQ を用いた。これら分子は Au(111) との相互作用は相対的に弱いので、BTDA-TCNQ 分子間の強い相互作用が十分に作用し広い面積で均一な分子薄膜を形成することを見いだした。また STS マッピングの手法を効果的に利用して Au(111) 表面と BTDA-TCNQ 分子薄膜の界面における電子状態も詳細に記述した。電子状態も幾何学的構造と同じく非常に均一な構造をもつことが分かり、分子の電子状態に反映される界面の電子状態の選択性を論じている。さらに、応用分野への展開を視野に、Au(788) および非結晶金表面の上で分子の薄膜形成に関する研究結果についても記述している。

第 7 章は結語であり、本博士論文で解明された成果を簡潔にまとめている。

なお論文提出者は、本論文の全章の研究に関して実験及び計算部分に寄与した。また第 5 章は共同研究であるが、論文提出者が主体的に実験及び理論的解析を行った。従って、論文提出者の寄与が十分であると判断し、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上 2608 字