

氏 名	にし 西	なお 直	や 哉
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	工 博 第 2276 号		
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当		
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻		
学位論文題目	Orientation Analysis of Molecules Adsorbed at Electrified Interfaces using Broad-Bandwidth Sum Frequency Generation (帯電界面に吸着した分子のブロードバンド和周波発生分光法による配向解析)		
論文調査委員	(主 査) 教 授 垣 内 隆	教 授 小 久 見 善 八	教 授 河 合 潤

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、界面を横切る物質輸送や界面における表面反応の機構解明のキーファクターと考えられる界面の分子構造、分子配向を明らかにすることを目的とし、界面からの情報を選択的に得ることができるブロードバンド和周波発生分光法と交流変調全反射蛍光法という2種類の手法を用いて、界面に吸着した分子の配向解析、分子の界面への吸着過程の電位依存性を明らかにした結果をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章では、金上に吸着したアルカンチオール分子の配向、吸着分子に働く相互作用依存性をブロードバンド和周波発生分光法を用いて調べている。振動スペクトルからアルカンチオールの鎖長に依存して分子配向が変化することを見いだしている。さらに配向解析を行うことにより、配向が吸着分子間に働く van der Waals ポテンシャルと表面での共有結合角ポテンシャルのバランスによって変化することを明らかにしている。

第2章では、剛直な分子構造を持つ芳香族系チオールに置換基を導入した場合に置換部位によって金上での分子配向がどのように変わるかを調べるために、メチル基を置換基に持つ芳香族系チオール分子の配向をブロードバンド和周波発生分光法により調べている。その結果、吸着分子量は同程度であるにもかかわらず置換部位に依存して分子配向が変化することを見いだしている。

第3章では、第2章と同じく、メチル基を置換基に持つ芳香族系チオール分子の配向が置換部位にどのように依存するかを赤外表面反射分光法により調べている。置換部位による分子配向の変化が同様に認められ、第2章の結果を支持するものである。また、和周波振動スペクトルと赤外振動スペクトルに現れる振動モードとその振動子強度の相関関係について考察を行っている。

第4章では、ブロードバンド和周波発生分光法が *in situ* 測定に拡張され得ることを確認するために、金薄膜上のチオール分子からの和周波シグナルを全内部反射条件により測定している。その結果、和周波シグナルの検出および分子配向解析に成功し、金薄膜上のチオール分子の配向が単結晶表面上の自己組織膜と比べて、より乱れていることを明らかにしている。

第5章では、界面活性イオンの液液界面透過過程における吸着過程の影響を調べるために、界面活性を持つ蛍光性色素イオンであるローズベンガルジアニオンの1,2-ジクロロエタン | 水界面透過過程を交流変調全内部反射蛍光法により調べている。その結果から、ローズベンガルの溶媒間移動標準ギブズエネルギーを基準として吸着過程が系全体の律速過程となることを見いだしている。また、界面透過過程の界面電位差依存性のモデルを構築し、実験結果と比較検討することにより、ローズベンガルイオンの界面透過の律速段階を明らかにし、その速度定数を求めている。

第6章では、疎水性の異なる他の蛍光性イオンの液液界面透過過程を調べている。その結果、他の蛍光性イオンについても、ローズベンガルイオンと同様に、溶媒間移動標準ギブズエネルギーで決まる界面電位差を基準として吸着過程が律速過程となる電位領域が存在するという新しい事実を明らかにしている。また、得られた速度定数や吸着定数のイオン種による違いがイオンの界面活性のの違いと一致することを見いだしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、界面を横切る物質輸送や界面における表面反応に支配的な影響を与えられ、界面に吸着した分子の吸着配向状態を、ブロードバンド和周波発生分光法と交流変調全反射蛍光法を用いて解析し、得られた成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のように要約される。

1. 金上に吸着したアルカンチオール分子単分子膜の振動スペクトルを、フェムト秒レーザー光が有する広帯域幅を利用したブロードバンド和周波発生分光法により、高い信頼度で測定した。アルカンチオールの鎖長を系統的に変えて配向解析を行い、鎖長の長いチオールでは分子間相互作用が、また、鎖長の短いチオールでは金表面における金-硫黄-炭素結合の角度ポテンシャルが、分子の配向を支配していることを明らかにした。
2. メチル基を置換基に持つ芳香族系チオール単分子膜において、置換基が分子配向に与える影響を調べるために、ブロードバンド和周波発生分光法を用いて振動スペクトルを測定し、膜密度に変化は見られないにもかかわらず、分子配向が置換部位に依存することを見いだした。同時に偏光変調赤外反射吸収法を用いて配向解析を行い、これを相補的に確認する結果を得た。
3. 金薄膜上のチオール分子の振動スペクトルを、全内部反射条件でブロードバンド和周波発生分光法を用いて調べることに成功した。スペクトルの解析により、薄膜上のチオール分子配向が金単結晶面上の自己組織膜と比べて乱れていることを定量的に明らかにした。
4. 交流変調全内部反射蛍光法を用いて界面活性能を持つ色素イオンの液液界面透過過程を調べ、構築した吸着過程のモデルとの比較から、界面への吸着過程が律速段階であることを明らかにした。

以上、要するに、本論文は、ブロードバンド和周波発生分光法と交流変調全反射蛍光法という手法を用いて、帯電性界面に吸着した分子の吸着配向状態を解析し、分子に働く相互作用が吸着構造に与える影響について詳しい知見を得たものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。