

氏 名	ファム ホン フォング Pham Hong Phong
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2576 号
学位授与の日付	平 成 17 年 9 月 26 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	Nanometer-scale phase behavior of multi-component self-assembled monolayers composed of oppositely charged alkanethiol derivatives on Au(111) (Au(111) 上に形成された正負に帯電したアルカンチオール誘導体からなる多成分自己組織化単分子膜のナノメータスケール相挙動)
論文調査委員	(主 査) 教 授 垣 内 隆 教 授 小 久 見 善 八 教 授 井 上 正 志

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、Au(111) 上に形成された正および負に帯電したアルカンチオール誘導体からなる多成分自己組織化単分子膜 (SAM) のナノメータスケールでの相挙動についての研究成果をまとめたものであり、序章のほかに研究結果をまとめた5章からなっている。

第1章は、 ω 末端にアミノ基を持つアルカンチオール誘導体と ω 末端にカルボキシル基を持つアルキル鎖の長さが互いにほぼ同じである2種のアルカンチオール誘導体を Au(111) 上に共吸着させると、静電相互作用により安定化された均一混合2成分 SAM が形成され、その表面組成は、吸着時の溶液組成によらず、またアルキル鎖の長さによらず常に1:1となるほぼ理想的な非理想吸着特性を示すことを明らかにしている。

第2章は、表面が、主にアミノ基からなるドメインと主にカルボキシル基からなるドメインとにナノメータスケールで人為的に相分離させた非平衡 SAM を作成する新しい二つの手法について記述している。その第1は、はじめに 11-aminoundecanethiol (AUT) と 2-mercaptoethanol (MEL) からなる相分離膜を形成させたあと、MEL ドメインを電気化学的に選択的に脱離させ、その空隙に 11-mercaptopundecanoic acid (MUA) を埋め込む手法であり、第2は、開発された手法は、Fluoren-9-ylmethyl *N*-(11-mercaptopundecyl) carbamate (Fmoc)-AUT と MEL を相分離させて MEL を MUA で置き換えた後に Fmoc 基を切り離す手法である。両方法とも直径10ナノメータ程度の AUT アイランドからなる相分離膜を作ることができるが、後者の方が AUT と MUA の相互溶解度が小さくできること、これにより人工的にドメインの大きさと相分離の程度を制御することができることについて記述している。

第3章では、正負末端をもつチオール誘導体として 3-mercaptopropanesulfonic acid (MES) と 2-aminethanethiol (AET)、長鎖アルカンチオールとして dodecanethiol (DDeT) の3種のアルカンチオール誘導体を共吸着させて作った3成分 SAM では、正負末端のイオン対形成により静電的に安定化された親水性のドメインとアルカンチオールからなる疎水性ドメインの2種類のドメインに相分離することを明らかにしている。また、この SAM では、MES と AET のペアはより疎水性の DDeT よりも見かけ上より強い界面活性を有するかのようには振る舞うという本研究で見いだされた興味深い結果を詳述している。

第4章では、この3成分 SAM の相分離挙動は、浸漬溶液のチオールの全濃度に極めて強く依存し、浸漬溶液中の全チオール濃度が 0.1mmol/L 以下では、DDeT の方がより強く吸着するのに対して、この濃度が 0.5mmol/L 以上では、AET-MES のペアが作る直径 10nm オーダーのドメインが吸着初期から存在し、本来より界面活性が強い DDeT に依って置換されることなく、1週間のオーダーで安定に存在しうることを見いだしている。さらに、これが、吸着初期に、静電的相互作用によって安定に形成される AET-MES のペアの作る親水性表面がより疎水的な DDeT の置換に対して抵抗性があるこ

とによるというモデルを提案している。

第5章では、AUTとMUAが作る2成分SAMに吸着したシトクロームcと電極との直接電子移動速度が、膜の相分離状態によってどう影響されるかを調べ、直径10nmオーダーのAUTドメインがMUA領域に分散した相分離膜では、AUTとMUAが均一に混合したSAM上に比べて、電子移動速度が有為に促進されることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、Au(111)上に形成された正および負に帯電したアルカンチオール誘導体からなる多成分自己組織化単分子膜(SAM)のナノメータスケールでの相挙動についての研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 末端に正電荷を持つアルカンチオール誘導体と末端に負電荷を持つアルカンチオール誘導体とをAu(111)上に共吸着させると、静電相互作用により安定化された均一混合2成分SAMが形成され、そのほぼ理想的な非理想吸着特性はアルキル鎖長に依らないことを明らかにした。
2. 表面が、主にアミノ基からなるドメインと主にカルボキシル基からなるドメインとにナノメータスケールで人為的に相分離させた非平衡SAMを作成する新しい手法を開発し、人工的にドメインの大きさを制御することを可能とした。
3. 正負末端をもつチオール誘導体と長鎖アルカンチオールの3成分からなるSAMでは、正負末端のイオン対形成により静電的に安定化された親水性のドメインとアルカンチオールからなる疎水性ドメインの2種類のドメインに相分離することを明らかにした。
4. この3成分SAMの相分離挙動は、浸漬溶液のチオールの全濃度に極めて強く依存し、吸着のキネティクスが膜の構造を支配することを明らかにした。
5. 多成分SAMに吸着したシトクロームcと電極との直接電子移動速度が、2成分SAMの相分離状態に依存することを明らかにした。

以上、本論文は、金属表面に形成させた自己組織化単分子膜のナノメータスケールのデザインに関して有用な知見を与えるものであり、学術上、實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17年8月30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。