



Title	Study on Self-Assembly and Chiral Recognition of Thiaheterohelicene Derivatives on the Ag(111) surface
Author(s)	Ye, Changqing
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105435
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (YE CHANGQING)

Title

Study on Self-Assembly and Chiral Recognition of Thiaheterohelicene Derivatives on the Ag(111) Surface
(Ag(111)表面におけるチアヘテロヘリセン誘導体の自己組織化およびキラル認識に関する研究)

Abstract of Thesis

Chiral recognition at nanoscale is a fundamental issue in surface science, attracting both significant scientific interest in the hierarchy of chiral progression and broad practical applications such as molecular sensing and asymmetric catalysis, and so on. Despite extensive experimental and theoretical studies, the mechanism of chiral recognition at the nanoscale is still open to debate. Helicenes, with their rigid helical structure, serves as an ideal model system for studying chiral behavior in two-dimensional environments. In this thesis, the adsorption, self-assembly, and chiral recognition behaviors of thiaheterohelicenes on Ag(111) has been investigated by density functional theory (DFT) calculations, molecular dynamics (MD) simulations, and scanning tunneling microscopy (STM).

First, the adsorption and self-assembly of racemic [7]thiaheterohelicene ([7]TH) was investigated using DFT calculations and MD simulations to explore the early stage of the structural formation on the surface, which is difficult to elucidated by experimental observation. DFT calculations revealed an adsorption geometry where one terminal of the molecule lies nearly flat on the surface. MD simulations demonstrated that [7]TH preferentially forms heterochiral dimers, which act as fundamental building blocks and further assemble into zigzag chain structures stabilized by π - π interactions between neighboring helical backbones. The resulting alternating enantiomer arrangement reproduces the characteristic features observed in STM images, indicating that intermolecular interactions dominate the self-assembly process of [7]TH.

Next, the role of functional groups at the terminal was clarified by using 2,13-dihydroxymethyl-[7]TH ([7]TH-diol). STM measurements showed that both racemic and enantiopure [7]TH-diol form similar zigzag chain structures on Ag(111). MD simulations revealed distinct molecular recognition mechanisms for structure formation: van der Waals interactions between helical skeletons dominated in heterochiral chains of the racemic system, while hydrogen bonding between hydroxymethyl groups stabilizes homochiral chains in the enantiopure system. The zigzag chain motifs observed in STM images were reproduced in MD simulations, indicating that intermolecular interactions play a dominant role over molecule-substrate interactions in the ordered structure. These results demonstrate that terminal functional groups can substantially modify intermolecular recognition mechanisms without necessarily altering the resulting self-assembly motifs.

Finally, the self-assembly behavior of racemic [5]thiaheterohelicene ([5]TH) was investigated to clarify the role of molecular length in chiral recognition. DFT calculations revealed pronounced site- and orientation-dependent adsorption of [5]TH on Ag(111), while its intrinsic intermolecular interactions were found to be weak and energetically similar among different homochiral and heterochiral dimers. Deviations from preferred adsorption sites and orientations on Ag(111) result in an energy cost nearly an order of magnitude larger than that associated with deviations from optimal intermolecular distances dictated by intermolecular interactions alone. This energetic hierarchy indicates that self-assembly is governed primarily by substrate registry, with intermolecular interactions acting as secondary constraints. Consequently, the ordered structures observed experimentally can be rationalized as a balance in which molecules anchor at their preferred adsorption sites and orientations on the substrate, while locally adopting dimer motifs favored by intermolecular interactions. These findings provide insight into how helical length controls the balance between intermolecular and molecule-substrate interactions in chiral self-assembly on Ag(111).

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (YE CHANGQING)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	桑原 裕司
	副 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	有馬 健太
	副 査	准教授	濱本 雄治 (岡山県立大学・情報工学部・情報通信工学科)

論文審査の結果の要旨

本論文は、Ag (111) 表面上におけるチアヘテロヘリセン誘導体の吸着、自己組織化、およびキラル認識挙動について、密度汎関数理論 (DFT) 計算および分子動力学 (MD) シミュレーションと走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察を用いて体系的に検討した研究である。論文は序論および結論を含めて全 7 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の動機、目的、および学位論文全体の構成を示している。キラリティ、すなわち三次元構造の対掌性を、分子・ナノスケールから科学することにより、有機材料における分子レベルでのキラル認識が、不斉触媒やキラルセンシングなどの応用に直結する重要な研究課題であることを示している。本学位論文では、螺旋構造に由来する固有のキラリティを有するチアヘテロヘリセンを対象として、解析手法として、STM、DFT 計算および分子動力学シミュレーションを組み合わせることで、Ag (111) 表面上におけるキラル認識機構の解明を目的とすることを述べている。

第 2 章では、本研究の背景や関連する研究を紹介している。分子キラリティの定義および分類について概説し、その中でも螺旋構造に由来するキラル分子であるヘリセンについて、特に、カルボヘリセンおよびチアヘテロヘリセンを含むヘリセン系分子の二次元周期配列構造およびその分子認識に関する最近の研究動向について述べている。

第 3 章では、本学位論文の研究で用いた計算および実験手法を概説している。DFT 計算および MD シミュレーションによる分子間相互作用・集合挙動の評価と、STM による表面構造観察を組み合わせた研究手法が、キラル認識メカニズムの解明に重要な知見を与えうることを示している。

第 4 章では、ラセミ体 [7]チアヘテロヘリセン ([7]TH) の二次元周期配列構造の形成過程に着目し、実験的観測が困難な初期構造形成を、理論計算により詳細に解析している。DFT 計算により、単一分子吸着種の安定構造を明らかにするとともに、MD シミュレーションによって複数からなるエナンチオマー複合体 (ラセミ体) の安定な二量体構造及び分子鎖形成における分子相互作用を考察し、分子間の π - π 相互作用を介して得られる特徴的なジグザグ分子鎖構造を再現している。これらの結果をもとに、STM 観察で得られた二次元周期配列構造の最も適切な分子配向モデルを提案し、[7]チアヘテロヘリセンにおけるキラル自己組織化メカニズムを明らかにしている。

第 5 章では、[7]チアヘテロヘリセン誘導体の特有の官能基の役割を明らかにしている。分子は、2,13-ジヒドロキシメチル [7]TH を選択し、STM 観察によりラセミ体および M 体のみの分子試料のいずれにおいても、類似したジグザグ鎖構造が形成されることを示す一方、MD シミュレーションでは、ラセミ体と M 体で分子間の相互作用に特徴的な差異があることを明らかにしている。すなわち、分子骨格間のファンデルワールス相互作用と、水素結合の寄与を分離し、エナンチオマー間の組み合わせにより最終的な構造安定化にどちらが有効に作用するかを定量的に示している。以上の結果は、末端官能基が分子間相互作用の多様性を生み出し、キラル認識構造を制御し得る可能性を明確に示している。

第 6 章では、ヘリセンの螺旋の長さがキラル認識機構に及ぼす影響を明らかにするため、[5]チアヘテロヘリセンのラセミ体を対象とした理論的検討を行っている。DFT 計算および MD シミュレーションでは、2 分子のモチーフがいくつかの特徴的な配向をとることを示す一方、Ag (111) 表面での単分子の吸着サイトおよび分子配向が顕著な基板依存性を示すことを明らかにしている。これらの知見を用いて、STM 観察で得られた二次元周期構造の最適な吸着モデルを導出している。また [7]TH のキラル認識プロセスと比較して、螺旋鎖の短い [5]チアヘテロヘリセンは、分子間相互作用よりも分子-基板間相互作用がキラル認識機構に寄与していることを明確に示し、ヘリセン骨格の長さ自体もキラル認識に重要な要素を提示している。

第 7 章では、本研究の総括として得られた研究結果をまとめるとともに、その将来展望について述べている。

以上のように、本論文では、チアヘテロヘリセンを用いて、その分子骨格、官能基、およびヘリカル長という三つの要素を段階的に制御することで、金属表面上におけるキラル認識機構を体系的に解明したものである。研究手法は適切であり、実験結果と理論的考察との整合性も十分に確保されている。本学位論文で得られた知見は、表面科学におけるキラル認識プロセスを体系化するための重要な方向性を明示し、さらには分子センシング、薬剤の不斉触媒などの応用分野においても、今後の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。