



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | カルボニル化合物とSi(001)表面の化学反応及び表面吸着DNAの高分解能走査型トンネル顕微鏡観察   |
| Author(s)    | 浜井, 知歩  |
| Citation     | 大阪大学, 2003, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/44082">https://hdl.handle.net/11094/44082</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|               |   |
|---------------|---|
| 氏 名           | はま い ち ほ<br>浜 井 知 歩   |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (理 学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 7 5 3 1 号   |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 15 年 3 月 25 日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br><br>理学研究科化学専攻                             |
| 学 位 論 文 名     | カルボニル化合物と Si (001) 表面の化学反応及び表面吸着 DNA の高分解<br>能走査型トンネル顕微鏡観察    |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 川 合 知 二<br><br>(副査)<br>教 授 海 崎 純 男    教 授 笠 井 俊 夫 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、分光学的方法、走査型プローブ法、および計算を用いて、半導体及び金属表面上の有機分子の吸着構造、電子構造、反応メカニズムを明らかにした。

第一に、Si(001)表面に対するカルボニル結合の反応性を明らかにするために、X線光電子分光法 (XPS)、FT-IR、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、密度汎関数法 (DFT) 計算を用いて、カルボニル化合物の Si(001)表面への吸着について研究した。XPS、FT-IR、STM を用いてアセトンの吸着構造を同定した結果、4員環と解離反応種の2種類の吸着構造が生成することが明らかになった。さらに STM 観察により、2種の表面種の生成比の反応温度依存性が確認された。低温では4員環が優先的に生成し高温では解離反応種が優先的に生成することが明らかになった。DET 計算によって求められた吸着種の安定性に基づくと、生成比の温度依存性を説明する2つのメカニズムが考えられる。一つ目は熱力学的・速度論的制御、2つ目は、エンタルピー・エントロピー制御である。どちらであるかを調べるために、既に分子と反応させた表面を加熱し、XPS 測定を行った。その結果、反応は研究された温度領域において速度論的に進行し、表面種の生成比は、活性化自由エネルギーに対するエンタルピー及びエントロピー項の寄与によって決定されることが明らかとなった。この研究において、吸着のエンタルピー・エントロピー制御が Si(001)上で初めて見出された。さらに、反応経路をより詳細に研究することを目的として、DFT 計算を用いて反応経路の計算を試みた。実験値と計算値が一致せず、反応経路は理論的方法で説明することができなかったが、カルボニル酸素が表面に配位した構造を持つ中間体が反応経路中に存在しているのではないかという計算結果が得られた。

アセトン/Si(001)の計算において求められる酸素配位中間体は実験では検出されなかった。しかしながら、カルボニル炭素の隣に窒素をもつアミド化合物は、酸素配位表面種がより安定であると期待され、酸素配位を実験的に検出することができるかもしれない。これは、アミドπ結合の共鳴構造が、酸素配位種の酸素原子上に生じる部分電荷を非局在化すると予測されるからである。この考えは DFT 計算によって支持された。そこで、N,N ジメチルアセトアミド及び N-メチルアセトアミドの吸着構造の同定を試みた。その結果、吸着構造は被覆率に依存することが明らかとなった。低被覆率においてのみ配位結合が生成することが示唆され、検出された配位結合は、安定性及び両方のアミド化合物で生成する点を考えることによって、窒素配位よりも酸素配位である可能性が高いと思われる。

第二に、Cu(111)表面に吸着したオリゴデオキシリボオリゴヌクレオチドの低温 STM 観察を行った。一つのデオキ

シリボヌクレオチドが一つの点として観察されることが示されたので、そのイメージング機構について議論するために、Cu(111)表面に吸着したアデニンのバリアハイト測定を行った。その結果、アデニン上でトンネルバリアが増加していることが示された。

### 論文審査の結果の要旨

浜井さんの論文は、半導体及び金属表面に吸着した有機分子の、吸着構造、電子構造、及び吸着機構の解明に関するものである。第一に、エンタルピー・エントロピー制御反応を、Si(001)表面と有機分子の反応において初めて見出した。具体的には、分光学的手法及び走査型プローブ法によって、Si(001)表面上でのアセトンの吸着構造を決定した。さらに、2種類の吸着分子の熱的挙動を研究することにより、反応温度に依存した生成比の制御機構について明らかにした。また、カルボニル基を含む N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミドの Si(001)表面上における吸着構造の同定を行い、吸着構造の被覆率依存性を見出した。第二に、走査型トンネル顕微鏡を用いて金属表面に吸着したオリゴデオキシリボヌクレオチド及びアデニンの観察を行うことにより、走査型トンネル顕微鏡を用いた DNA 一分子観察の可能性を明らかにした。

以上のように本論文は、有機分子と Si(001)表面に関する反応メカニズムの解明及び DNA 一分子測定の発展に大きく貢献した。よって博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。