

田 中 泰 彦

授与年月日 平成 19 年 9 月 12 日

主論文 高配向グラファイト電極上の吸着層の酸化還元による相転移挙動に関する研究

論文内容の要旨

構造が規制された電極表面において、有機分子の単分子層レベルの吸着層が、電極電位の変化に伴って大きな構造変化を起こすことがある。このような過程のうち、典型的な現象として、核生成-成長過程を含む二次元あるいは三次元の相転移が挙げられる。ヘプチルビオロゲンなど、長鎖アルキル基をもつビオロゲンは、高配向パイロリティックグラファイト（HOPG）電極のベール面において二次元相転移を起こす。この相転移は、ビオロゲンの吸着層が、ガス状の吸着層と二次元凝縮単分子層の 2 相間で、一次 Faraday 相転移を起こすことに起因し、サイクリックボルタモグラム（CV）に鋭いスパイク状の酸化還元ピークとして観測されることがこれまでの研究で明らかになっている。この相転移の機構を解明することは、表面・界面科学において、分子組織の動的制御やナノレベルでの理解を必要とする多くの系に貴重な情報を与えるものと期待される。

ビオロゲンの凝縮相中で、分子の整列を導く強い隣接分子間相互作用には、高次の異方性があるのに加え、長距離相互作用としての静電力も寄与する可能性があるため、現象の記述は複雑である。逆に相互作用がマルチモードであるゆえ、それを定量的に理解し、分子構造の設計を通じて相互作用を制御すれば、相転移の起こる電位や電流の鋭さなどを広範囲で設計できる新しいタイプの界面スイッチング機能への展開の可能性を持つ。

本研究は、ビオロゲンの二次元凝縮相における分子配列と分子間相互作用とを分子構造レベルで定量的に制御する方法論を確立することを目指とした。そのため、HOPG 電極におけるビオロゲンの相転移の基本的制御単位としての定量的な「相互作用リスト」＝ライブラリを実験的に構築することを目的とした。

研究成果をまとめた本論文は全 5 章

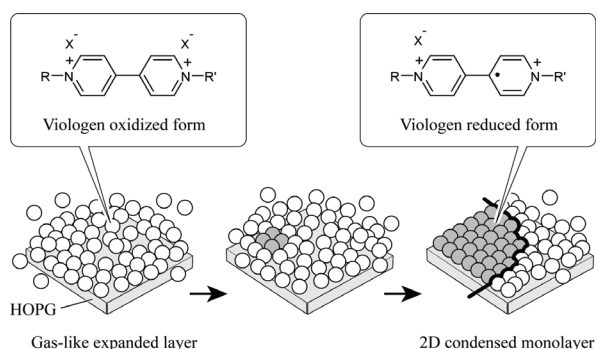


Fig. 1. Schematic depiction of the phase transition accompanied by redox reaction of the viologen at a HOPG electrode surface.

から構成され、各章の概略は以下の通りである。

第 1 章では、研究背景および基本的な有機分子の二次元相転移現象について記述し、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、本研究において対象とした化合物（ビオロゲン）の性質と電極（HOPG）の物性について述べた。

第 3 章では、複数の相互作用点を持つ分子の典型的な組織化過程として、カルボキシル基を有するビオロゲンの HOPG 電極上における二次元相転移挙動のサイクリックボルタモグラムの波形について述べた。分子間相互作用の相転移挙動への効果を明らかにするため、HOPG 電極における三つのビオロゲンすなわち、ヘプチルビオロゲン（HV）と HV の一つあるいは二つカルボキシ基置換体（片末端、あるいは両末端カルボキシルビオロゲン）のボルタンメトリー測定を行った。ボルタモグラムのスパイク状の酸化還元ピーク電位間の幅から、相転移の双安定領域の広さとカルボキシル基の導入数との相関を精査し、分子間水素結合が二次元相転移に与える影響を明らかにした。溶液組成（pH、濃度、温度）および掃引速度の効果を、ボルタモグラム波形の変化から詳細に検討し、二次元凝縮単分子層の形成過程のモデルを提唱した。以上に基づき、二次元分子組織化過程に関わる分子内の分子間相互作用部位が多点であることの有利・不利を論じた。

第 4 章では、HOPG 電極上における二成分ビオロゲン吸着層の相転移挙動に関し、相互溶解する場合と相分離する場合のボルタモグラム応答について述べた。HOPG 電極上における二成分ビオロゲン吸着層の相転移挙動のボルタンメトリー測定を行った。HV と両末端カルボキシルビオロゲンが溶液相で共存するとき、そのラジカルカチオン種の相互溶解した凝縮単分子層が形成された。対照的に、HV とブチルビオロゲン（BV）の二成分系凝縮相中では、HV のモル比が低く、かつ HV 凝縮相中に BV が飽和した領域において相分離を示すことを見出した。相分離状態は、速い電位掃引速度の時のみに観測される過渡的な状態であり、十分な時間があれば熱力学的に安定な状態へと変化してゆくことを明らかにした。更に、アルカンチオール還元脱離（相転移の一例）では、ボルタモグラムからは高度に分子が吸着配列した相が生成する過程を直接に把握することができないのに対して、HOPG 上のビオロゲンでは、凝縮単分子層の状態とその形成と崩壊過程の両方について直接的な知見をもたらすことを指摘した。

第 5 章では、本研究を総括し、本研究全般について考察するとともに、本研究で初めて明らかになった相転移挙動を支配する諸因子が、新しいスイッチング素子などの機能材料開発と応用にどのように重要かつ有用であるかに関して今後の展望について述べた。