

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(c)一般

研究期間：2008～2010

課題番号：20550006

研究課題名(和文) 固体表面におけるキラル分子識別機能の研究

研究課題名(英文) Chiral recognition on solid surfaces

研究代表者

江川 千佳司(EGAWA CHIKASHI)

宇都宮大学・工学研究科・教授

研究者番号：30151963

研究成果の概要(和文)：Cu(001)表面でアラニン分子は、アミノ基のN原子とカルボキシル基の2つのO原子で3つの表面Cu原子と吸着するとともに、アミノ基のH原子とカルボキシル基のO原子が分子間の水素結合ネットワークを形成する。この吸着構造の安定化に伴う表面Cu原子の変位を、低速電子回折強度の電子エネルギー依存性から吸着構造の最適化を図った。さらに、ラセミ混合物ではD体とL体の領域へ相が分離し、[110]方向にD-L相の境界線が形成される。この境界での水素結合形成に伴う、境界部付近の分子と表面との相互作用の変化として、L-アラニンが高温でシャープに脱離するのに対し、ラセミアラニンでは脱離ピークがブロードで吸着量とともに低温側にシフトすることを見いだした。また、アラニンに対して水素結合形成が可能なヒドロキシメチル基をもつセリン分子の吸着では、表面上に分子が多いほど分子間水素結合が優先して形成するため、多様な表面吸着様式が現れ、アラニンよりも低温で脱離することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Alanine molecule on Cu(001) is bonded to three Cu atoms through the two oxygen atoms of carboxylate group and the nitrogen atom of amino group. The ordered structure accompanying a dislocation of substrate Cu atoms is determined by I-V curves in LEED observation. In the adsorption of racemic mixtures, D- and L-alanine molecules segregate to form their own c(2x4) domains, thus creating the boundary lines along the [110] direction. The intermolecular network between the boundary is characterized by TPD profile due to a difference in hydrogen bonds between the hydrogen atoms of the amino group and the oxygen atom of the carboxylate group. In adsorption of L-serine with hydroxy group instead of a hydrogen atom in methyl group of alanine, a few different ordered overlayer structures are formed by addition of hydrogen bonds between the hydroxy groups.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	4,100,000	1,230,000	5,330,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学・表面界面

キーワード：自己組織化, 固体表面, 振動分光, STM, キラル分子, 昇温脱離

1. 研究開始当初の背景

分子認識は、1対1の分子性錯体からDNAのような生体高分子にまで広く見られる現象である。中でも、DNAやタンパク質を構成する核酸やアミノ酸の高選択的な分子認識は、そのアミド結合やエステル結合の骨格構造周囲の官能基を介した、分子間の3次元水素結合ネットワーク高次構造により成り立っている。この優れた識別機能を2次元の固体表面に展開すると、原材料と効率的に分離できる利点を持つバイオセンサーや不斉合成触媒としての機能が期待される。この問題で優先すべき課題は、キラル識別のテンプレートとして機能する修飾キラル分子の表面吸着構造を明らかにすることであり、われわれは、まず表面原子が4回対称の正方形に配列したCu(001)表面における最も簡単なキラル分子であるアラニンの吸着構造に取り組んだ。その結果、D体とL体とも同じ $c(2 \times 4)$ の表面周期構造を形成すること、さらに、各々のキラリティーに対応して $[130]$ と $[310]$ の方向に伸びる局所的な相として分離し、その境界には $[110]$ 方位の直線が形成されることを高分解能走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像により見出した。これに対して、表面原子が2回対称で長方形に配列したCu(110)表面では、D体とL体は単独ではそれぞれ鏡像関係の (2×3) 表面構造となるものの、ラセミ混合物は相分離しないことが報告されている。ラセミ混合物の相分離におけるこの相違は、キラル分子識別機能の原点となる本質的な問題を提起している。キラルなバイオ分子は、バイオ分子間の水素結合と、表面原子との結合のバランスにより自己組織化した表面周期構造を形成するものと考えられるため、表面原子配列の違いが、このエネルギーバランスに及ぼす影響を調べることができれば、固体表面でのキラル識別機能の原理を明らかにできるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、自己組織化構造の形成に寄与するそれぞれの結合を比較定量化して、吸着量に依存して変化する吸着分子の周期構造や分子配向を明らかにし、キラル認識を発現する吸着構造形成と分子間水素結合の関連を解明することを目的とする。具体的には、一様な分子間水素結合で形成されるD体あるいはL体のみ吸着状態を基準として、キラル識別が発揮されないD体とL体が混合した吸着状態と、キラリティーの違いを認識してD体とL体のキラルな表面に相分離した吸着状態間のエネルギーの違いが現れる要因を、自己組織化構造のクラスターサイズの影響に着目して明らかにする。

3. 研究の方法

アミノ酸のキラルな自己組織化構造の形成が表面原子の周期配列やクラスターサイズとどのように関わるのかを明らかにするために、2つの超高真空装置を用いて本研究を次の手法により進めた。

(1) オージェ電子分光法 (AES) と低速電子回折 (LEED) によってアミノ酸分子の表面吸着量に対する表面周期性を観察して、キラルな構造を有するクラスターサイズを制御するための条件を確立する。

(2) 表面垂直方向に双極子モーメント変化を伴う振動状態を選択的に検出できる高感度反射赤外分光法 (IRAS) によって、吸着アミノ酸分子の配向状態を調べて各官能基の向きを確かめ、分子集合体の形成機構に重要な分子間水素結合を特定する。

(3) アミノ酸の分子間水素結合を、高分解能走査トンネル顕微鏡 (STM) で画像化することにより、キラリティーを識別した表面構造について明らかにする。

(4) 昇温に伴う表面周期構造変化と脱離 (TPD) および分解反応 (TPR) を追跡することにより、異なるキラル吸着状態間のエネルギーを定量化する。

4. 研究成果

(1) アラニン分子の自己組織化構造

Cu(001) 表面に L-アラニンまたはラセミアラニンを露出してできる分子間水素結合による自己組織化した周期構造の安定性を調べるために、昇温した表面を観測すると、低露出量 0.4 L では 420 K から $c(2 \times 4)$ の周期を示すスポットの強度が弱くなり、440 K で表面上のアラニン分子が脱離しスポットが消失するが、露出量が多い表面では、スポット強度の消失とほぼ同時に 440 K で表面上のアラニン分子が脱離を開始する。スポット強度の減少は、分子間水素結合が消失して、表面上の分子が拡散するために、アラニンの 2 次元吸着構造の領域が小さくなることに対応する。また、0.8 L 以上の露出量では、表面上に存在するアラニンの量が多く、分子間水素結合の消失が起こりにくくなるためと考えられる。これらの結果より、Cu 表面上におけるアラニン分子間水素結合は 420 K で消失すると考えられる。

この昇温過程における吸着状態を IRAS スペクトルから検討した。L-アラニンのスペクトルには対称伸縮吸収帯 $\nu_s(\text{OCO}^-)$ の吸収は見られず、カルボキシレートの 2 つの酸素原子が基板表面から等距離に存在して、 $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}^-)$ の振動方向が表面に対して平行方向となり、表面選択則によるスペクトルの消滅が起こっている。また、アミノ基 (NH_2) の変

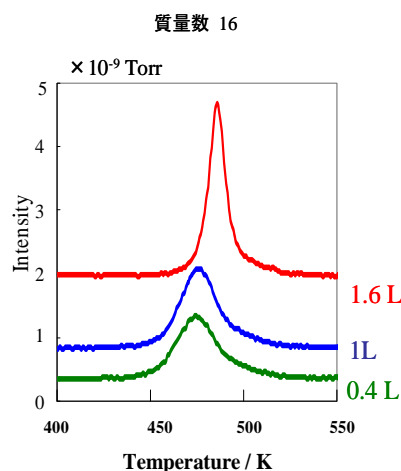
角（はさみ）振動 δ (NH_2) は見られないが、 $1120\text{cm}^{-1} \sim 1160\text{cm}^{-1}$ にアミノ基の縦ゆれ振動 ω (NH_2) による吸収が見られ、非共役の C-N 結合の C-N 伸縮振動 ν (C^*-N) が $1020\text{cm}^{-1} \sim 1250\text{cm}^{-1}$ に現れる。この結果は、Cu(110) 上の L-アラニンの IRAS における ν (C^*-N) による 1050cm^{-1} 付近の吸収と一致している。以上のことから、アミノ基は H-N-H 面が基板に対してほぼ平行に存在すると考えられる。メチル基の対称変角振動 δ_s (CH_3) が 1370cm^{-1} 付近に強い吸収として見られ、対称伸縮振動 ν_s (CH_3) が 2930cm^{-1} 付近、非対称伸縮振動が 2960cm^{-1} 付近に確認され、前者は強く後者は弱い吸収であることから、メチル基は基板表面に対してほぼ垂直に向いていると考えられる。C*-H 基は 1300cm^{-1} 付近に変角振動 δ (C^*-H) の強い吸収が見られ、伸縮振動 ν (C^*-H) も 2870cm^{-1} 付近に現れるため、C*-H 基は基板表面に向かうように斜め下に向いている。室温において L-アラニン分子は吸着量によらず、カルボキシレートの O 原子 2 つとアミノ基の N 原子で表面に吸着している。

室温吸着後と昇温した IRAS スペクトルを比較すると 1270cm^{-1} 付近と 1600cm^{-1} 付近の吸収の増加に加えて、 $1120\text{cm}^{-1} \sim 1160\text{cm}^{-1}$ の吸収が弱くブロード化する様子が観測された。従って、昇温により、カルボキシレートの 2 つの酸素原子が基板表面から不等化となり、アミノ基の H-N-H 面が基板に対して平行でなくなることがわかる。この変化は、分子間水素結合の消失に関連し、キラルな炭素が表面に近づくことに対応している。

上述した構造変化によりアラニンが分解する過程について、Cu(001) 面上に L-アラニンを露出した後の TPD スペクトルにより調べると、440 K 付近から主に質量数 2、15、16、18、28、44 がほぼ同じ温度領域で観測される。カルボキシレートから CO (28)、 CO_2 (44) が、アミノ基から NH_2 (16) が、メチル基から CH_4 (16) が生成すると考えられるが、質量数 16 成分のほとんどはアミノ基由来であると判断できる。

各脱離種の脱離量は露出量に依存せず、露出量 1.6 L で L-アラニン分子は飽和吸着する。また、脱離強度面積比から各露出量におけるアラニンの表面被覆率を求めると、吸着量 1.5 L を相対被覆率 1 とすると、0.4 L と 1.0 L ではそれぞれ 0.70、0.83 となる。露出量別に各成分の脱離ピークを比較すると、0.4、1.0 L では質量数 15、16、18 が 474 K でほぼ同時に、482 K で質量数 2、28、44 がほぼ同時に観測される。これに対して、露出量 1.6 L においてはすべての成分の脱離ピークが 486 K で観測され、不飽和吸着と比べると脱離ピークが非常にシャープになり、急激な脱離が起こっている。また、質量数 16 の脱離を吸着量別に比較すると、吸着量が多くなると高

温側へ 12 K 程度シフトし、飽和吸着においてピーク幅が急激にシャープになることがわかる。Cu(001) 面上でアラニンと同様にカルボキシレートの O 原子 2 つで Cu 原子 1 つに吸着するギ酸イオンは 473 K で分解し、 H_2 、 CO_2 が同時に生成することから、まず低温側でアラニン分子の分解は C*-N 結合の切断により始まり、アミノ基由来の脱離種が主に観測される。飽和吸着時には水素結合の消失後も、表面上をアラニン分子が移動しにくいために、この C*-N 結合の切断がより高温で起こるものと考えられる。L-アラニンの脱離が 1 次脱離であるとして、質量数 16、44 の脱離ピーク温度からその吸着エネルギーを算出すると 1.35 eV になった。

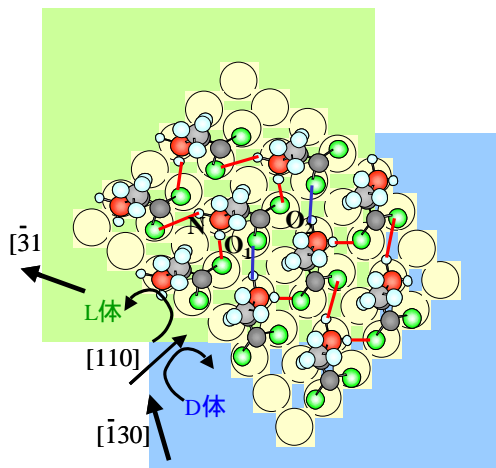


STM 観察により、ラセミアラニンの吸着構造では、L-体と D-体のドメインの境界で水素結合を形成して [110] 方向に優先的に配列し、L-体または D-体による吸着ドメイン構造の幅は 10 数分子程度の有限であることが明らかになっている。Cu(001) 面上にラセミアラニンを露出して TPD スペクトルを比較すると、L-アラニンと同様に、飽和吸着においては急激な脱離が起こる。しかし、質量数 16、44 についての脱離ピークを露出量別に比較すると、L-アラニンの場合とは異なり、露出量が多くなると低温側にシフトしていることが観測される。表面上で分子が移動しにくい飽和吸着においてその差が顕著に観測される。吸着量の多い表面では分子の表面密度が大きいため、表面上で分子が拡散しにくくなるため、それぞれの構造内における分子間ネットワークの違いが顕著に現れたと考えられる。

Cu(001) 面上でのラセミアラニンの吸着構造について、異性体間の境界における水素結合を考察するために、Cu(001) 面上に L-アラ

ニンと D-アラニンの共吸着した場合を、L-アラニンの単吸着、ラセミアラニンの吸着と比較すると、共吸着の脱離ピークの形状及びその温度は L-アラニンとラセミアラニンの中間的なものとなる。このことから、Cu 表面上に異性体間の境界は多数存在するが、その数はラセミアラニンの場合と比べて少ないと考えることができる。このことから、L-体と D-体を共吸着した場合でも異性体間の境界は存在していると考えられる。

ラセミアラニン吸着構造の D-体と L-体の界面部の高分解 STM 像では、境界部において [110] 方向につながって存在する表面 Cu 原子の配置が、異なる方向へのアラニンの分子間ネットワークの影響をうけるために、D-アラニンの領域では [130] 方向に対して右回りに、L-アラニンの領域では [310] 方向に対して左回りに変位する。清浄表面、L-アラニン又はラセミアラニンを露出した表面では、入射電子線のエネルギーとスポット強度変化を観測した (I(v) カーブ) 回折強度が異なることから、異性体間の水素結合及び表面近傍の Cu 原子の配置の変位により、Cu(001) 面にラセミアラニンが吸着した場合には、分子と表面との相互作用が変化するものと考えられる。



(2) セリン分子の自己組織化構造

Cu(001) 面上で L-セリンは様々な吸着構造を形成し、水酸基の導入によるアラニンとの違いを検討する上で興味深い。これらの吸着構造において STM 像と LEED の対応から、吸着モデルや水素結合について、IRAS 測定により官能基の配向を検討した。清浄な表面に L-セリンを吸着すると、1.5 L 以上の露出量で非常にブロードな $c(2 \times 4)$ の周期配列を示す回折パターンが、それ以下では $(2 \times 1, 2 \times 4)$ のパターンとして観測される。STM 観測においても吸着直後では $(2 \times 1, 2 \times 4)$ のパターンが観測されることから、1.0 L 以下では表面上に [310]、[130] 方向に優先的に成長する構造を形成する。様々な露出量における IRAS スペクトルは、露出量の増加にともない 900~

1800 cm^{-1} の範囲で変化している。

露出量 1.0 L 以下における L-セリン分子の吸着様式を IRAS スペクトルから検討した。L-セリンは表面上でカルボキシレートとして存在し、1590 cm^{-1} ~ 1600 cm^{-1} 付近に非対称伸縮吸収帯 $\nu_{as}(\text{OCO}^-)$ と、1400 cm^{-1} 付近の対称伸縮吸収帯 $\nu_s(\text{OCO}^-)$ を示す。露出量の増加にともない、 $\nu_s(\text{OCO}^-)$ に対して $\nu_{as}(\text{OCO}^-)$ の吸収が増えている。これは、露出量 0.4 L ではカルボキシレートの O 原子 2 つが表面に吸着しているのに対し、露出量 1.0 L では O 原子 1 つで表面に吸着していることを示す。また、前者が強い吸収であるのに対し、後者は弱い吸収であることから、吸着量 1.0 L における各 O 原子の表面からの距離の違いはある程度大きいものとなる。アミノ基由来の振動では、アラニンでは 1140 cm^{-1} 付近に縦ゆれ振動 $\omega(\text{NH}_2)$ の吸収が観測されたが、露出量 1.0 L のみでしか観測されない。一方、1580 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} 付近に観測される変角 (はさみ) 振動 $\delta(\text{NH}_2)$ は、いずれの露出量においても見られないことに加えて、非共役の C-N 伸縮振動 $\nu(\text{C}^*-\text{N})$ が 1050 cm^{-1} に見られることから、アミノ基はアラニンの吸着と同様に H-N-H 面が基板に対して水平に存在するものと考えられる。次にヒドロキシメチル基における C-O 結合は、一般的なアルコールの C-O 伸縮振動 $\nu(\text{CO})$ と同様に 1050 ~ 1140 cm^{-1} 付近に強い吸収として観測されるが、特に 0.4 L において 1110 cm^{-1} 付近に観測される。ただし、露出量の増加によって C-O 結合の表面に対する垂直成分が大きく減少している。メチレン基に関する吸収は、飽和炭化水素において、縦ゆれ振動 $\omega(\text{CH}_2)$ が 1200 ~ 1350 cm^{-1} 付近に、変角 (はさみ) 振動 $\delta(\text{CH}_2)$ が 1450 cm^{-1} 付近に見られ、露出量 0.6 L 以下では $\delta(\text{CH}_2)$ と $\omega(\text{CH}_2)$ が同等の強度で観測されており、メチレン基は表面に対して斜めを向いている。しかし、1.0 L では $\delta(\text{CH}_2)$ の吸収が強いことから、2 つの H 原子の位置は表面とほぼ等距離になる。C*-H 基に関しては吸着量 0.6 L 以下では 1300 cm^{-1} 付近に変角振動 $\delta(\text{C}^*-\text{H})$ の吸収が見られるが、吸着量 1.0 L ではほとんど見られない。従って、1.0 L では C*-H は基板表面に対してほぼ直角に、0.6 L 以下ではやや斜めに向いている。OH 基の変角振動 $\delta(\text{OH})$ は 1400 cm^{-1} 付近に、伸縮振動 $\nu(\text{OH})$ が 3500 cm^{-1} 付近に見られる。1400 cm^{-1} 付近の吸収がアラニンと比べてブロードであるのは、 $\delta(\text{OH})$ とカルボキシレートの対称伸縮吸収帯 $\nu_s(\text{OCO}^-)$ が重なっているためであると考えられる。また、 $\nu(\text{OH})$ が観測されないことから、OH 基は表面に対してほぼ平行になっている。さらに、露出量 0.6 L 以下になると、カルボキシレートの O₁ 原子と O₂ 原子およびアミノ基の N 原子に加えて、ヒドロキシメチル基の O₃ 原子が表面に吸着している

が、0.6~1.0 Lにおいては、ヒドロキシメチル基の O_3 原子とカルボキシレートの O_2 原子が表面から離れ、バイデンテート型で吸着する。

露出量 1.5 L では、カルボキシレートの振動として 1590cm^{-1} ~ 1600cm^{-1} 付近に非常に強い非対称伸縮吸収帯 $\nu_{as}(\text{OCO}^-)$ と、 1400cm^{-1} 付近の対称伸縮吸収帯 $\nu_s(\text{OCO}^-)$ の吸収が観測されることから、カルボキシレートは O 原子 1 つで表面に吸着している。アミノ基は、 1140cm^{-1} 付近に縦ゆれ振動 $\omega(\text{NH}_2)$ の吸収が観測され、非共役の $C-N$ 結合の $C-N$ 伸縮振動 $\nu(C^*-N)$ が 1050cm^{-1} に強く見られるため、アラニン吸着と同様に $H-N-H$ 面が基板に対してほとんど平行に、 N 原子は表面に吸着している。ヒドロキシメチル基の $C-O$ 結合の伸縮振動 $\nu(CO)$ が 1110cm^{-1} 付近に観測されないことから、 $C-O$ 結合は表面に対してほぼ水平となる。メチレン基に関する吸収は、 $\omega(\text{CH}_2)$ の弱い吸収が 1350cm^{-1} 付近に見られ、 1450cm^{-1} 付近に $\delta(\text{CH}_2)$ による吸収が強く見られるため、2つの H 原子の位置は表面とほぼ等距離にある。 C^*-H 基は 1300cm^{-1} 付近に変角振動 $\delta(C^*-H)$ の吸収が見られないことから、 C^*-H 結合は基板表面に対してほぼ直角となる。 OH 基の吸収は、 1400cm^{-1} 付近にブロードであるため、変角振動とカルボキシレートの対称伸縮吸収帯 $\nu_s(\text{OCO}^-)$ が重なっていると考えられる。また、 $\nu(OH)$ が観測されないことから、 OH 基は表面に対してほぼ平行である。

このように IRAS 測定からは、吸着量変化によって L -セリンの表面に対する吸着様式は 3 種類となる。[130] 方向に分子が配列する太い線状の構造の高分解 STM 像では、[130]、[310] 方向に L -セリン分子 1 個に相当する輝点が配列していることから、この 2 方向に分子間相互作用が形成され、[130] 方向への配列では隣接する 2 分子間には強い相互作用が働いていることを示す。STM 像より表面上での L -セリンの配置を、 Cu 配列の周期と対応させると、 $(2\ -1, 2\ 4)$ 周期の間に別の $(2\ -1, 2\ 4)$ 周期が存在する。吸着量の少ない場合には、[130] 方向に配列するための相互作用として、カルボキシレートとアミノ基間の水素結合 ($\text{NH}\cdot\text{O}_1$) および、カルボキシレートとヒドロキシル基間の水素結合 ($\text{O}_3\text{H}\cdot\text{O}_2$) が形成している。一方、[310] 方向へはカルボキシレートとアミノ基間の水素結合 ($\text{NH}\cdot\text{O}_1$) が形成する。[130] 方向への分子間には 2 つのカルボキシレートとアミノ基間の水素結合 ($\text{NH}\cdot\text{O}_1$) が形成しており、その他のものよりも強い水素結合が形成している。吸着量が増えると、カルボキシレートの O_2 原子とヒドロキシメチル基の O_3 原子が表面から離れ、カルボキシレートとヒドロキシル基間の水素結合 ($\text{O}_3\text{H}\cdot\text{O}_2$) が消失し、新たにヒドロキシメチル基間の

水素結合 ($\text{O}_3\text{H}\cdot\text{O}_3$) が形成すると考えられる。これ以外の分子間相互作用が維持されることで、吸着量の少ないときと同様の $(2\ -1, 2\ 4)$ 周期配列が持続すると考えられる。この吸着構造の変化は、表面上の L -セリン分子が、周辺に存在する分子数が増加すると、表面との相互作用ではなく分子間の水素結合を優先することに対応している。

露出量 1.5~3.0 L で形成される吸着構造では、アラニンと比べて非常にブロードな $c(2\times 4)$ 周期を示すスポットが観測される。露出量 1.0 L 以下と同様に、互いに向かい合ったアミノ基とカルボキシレート間で水素結合 ($\text{NH}\cdot\text{O}_1$) を形成し、さらに、逆方向の L -セリン分子とヒドロキシル基間に水素結合 ($\text{O}_1\text{H}\cdot\text{O}_1$) を形成することで、みかけの $c(2\times 4)$ の周期配列で吸着構造が形成される。

L -セリンを室温の $Cu(001)$ 面に露出し、昇温した表面を LEED で観測すると、表面上での分子の配列の周期に変化が見られる。 L -セリンを室温で 0.8 L 露出し昇温すると、室温~340 K では L -セリン分子が表面上で $(2\ -1, 2\ 4)$ 周期配列していることを示すパターンが見られるが、340~370 K では $(7\ 4, -4\ 7)$ 周期配列を示すパターンとなる。さらに、370~400 K では再び $(2\ -1, 2\ 4)$ 周期配列を示すパターンが観測され、400 K 以上では表面からの L -セリンの脱離が起り LEED パターンは消失する。蒸着量 0.4 L においても同様の変化が見られるが、LEED パターンの変化する温度が低くなり、380 K 以上では LEED パターンは観測されない。この結果から、 Cu 表面上の L -セリン分子間相互作用は 380 K 付近でなくなり、表面上で分子が拡散すると考えられる。一方で、 L -セリンを 1.5 L 以上露出した場合には、室温~370 K で非常にブロードな $c(2\times 4)$ 周期配列を示すパターンが、370~380 K では $(2\ -1, 2\ 4)$ 周期と $(7\ -4, 4\ 7)$ 周期が混在する LEED パターンとなる。さらに、380~400 K で $(2\ -1, 2\ 4)$ 周期配列パターンが観測され、400 K 以上では L -セリン分子の表面からの脱離が観測され LEED パターンは消失する。観測される温度は異なるが、 L -セリン分子の脱離前に観測される表面上での周期配列は、蒸着量によらず同じである。室温の $Cu(001)$ 面に L -セリンを 0.8 L 露出し、350 K および 380 K に昇温した IRAS スペクトルでは、350 K に昇温することで、 1110cm^{-1} 付近の $C-O$ 伸縮振動 $\nu(C-O)$ の吸収に増加が見られるが、その他の吸収に変化が観測できないことから、昇温前の L -セリン分子の吸着様式とほとんど違いはないと考えられる。また、380 K 昇温と 350 K 昇温とでは IRAS スペクトルに変化は観測されないことから、表面に対する吸着様式は変わらず、表面上での配列の周期性のみが変化したと考えることができる。

露出量 0.8 L で基板を 350 K に昇温することで観測される (7 -4, 4 7) 周期の構造では、昇温による表面エネルギーの増加から、L-セリン分子-Cu 表面間の相互作用が弱くなり、表面に対する吸着様式に大きな変化は見られないものの、アミノ基、カルボキシレート、ヒドロキシメチル基によって、複雑な分子間ネットワークを形成すると考えられる。一方で、390 K まで昇温した表面上では、室温での露出後に観測される (2 -1, 1 4) 周期で配列しており、表面に対する吸着様式も類似している。したがって、互いに形成している吸着構造はほぼ同じであると考えられる。カルボキシレートとアミノ基間の水素結合 ($\text{NH}\cdot\text{O}_1$) ($\text{NH}\cdot\text{O}_2$) および、カルボキシレートとヒドロキシメチル基間の水素結合 ($\text{O}_3\text{H}\cdot\text{O}_2$) を形成することで、表面に対して (2 -1, 2 4) の周期で分子が配列する構造が形成すると考えられる。

Cu(001) 面上に L-セリンを吸着した表面の TPD スペクトルでは、400 K 付近から主に質量数 2、15、16、18、28、44 成分がほぼ同時に観測された。脱離成分の由来として、カルボキシレートから CO(28)、CO₂(44) が、アミノ基から NH₂(16) が、ヒドロキシメチル基から CO(28) が考えられる。アラニンと同様 Cu(001) 面上の L-セリン分子は 400 K 付近から分解・脱離している。露出量 0.4 L では、440 K 付近と 480 K 付近に脱離ピークがはっきりと観測されるが、露出量を増やすにつれ高温側での脱離が減り、1.5 L 以上ではほとんど観測されない。また、低温側の分解では CO(28) の脱離が多く観測されるのに対し、高温側の分解では脱離温度および各成分の強度比がアラニンの脱離成分比とほぼ同じである。露出量 0.4 L のとき LEED 観測より、380 K 以上で分子間水素結合が消失し表面上を分子が拡散していることから、吸着量が少ないとき、L-セリン分子の何割かはヒドロキシ基が分解し、表面との吸着を安定化させていると考えられる。露出量が多い場合には、分子が移動するスペースが表面にないために、高温側での脱離が観測されないと考えることができる。したがって、低温側で観測される脱離が L-セリンの吸着構造を反映していると考えられる。また、CO₂(44) の脱離量から露出量 3.0 L における表面被覆率を 1 とし、各露出量での相対被覆率を算出すると、0.55、0.88 のようになった。また、CO₂(44) の脱離の脱離温度を比較すると、露出量が多くなるにつれてピークが高温にシフトすることから、脱離直前の吸着構造においては、吸着量が少ないときには表面の空サイトで分解を促進させていると考えられる。L-セリンの脱離が 1 次脱離であるとして、質量数 44 の脱離ピーク温度から吸着エネルギーを算出すると 1.20 eV になった。

Cu(001) 面上のアラニンの脱離は 480 K 付近で起きるのに対し、L-セリンの脱離はその 50 K 程低温で観測される。Cu(001) 面上のアラニン分子の表面への吸着様式および吸着構造は温度変化などによって変化しないのに対し、L-セリンの吸着構造は吸着量、時間、温度変化によって多様な変化を見せる。さらに、吸着モデルの検討から、L-セリンの吸着構造形成にはヒドロキシメチル基が大きく関わっており、構造の変化にともない表面に対する吸着様式を変化させる。アラニンと比較して、L-セリンには分子間水素結合形成が可能なヒドロキシメチル基が存在することで、表面との相互作用よりも分子間水素結合が優先し、表面への吸着がアラニンに比べて弱くなり、より低温で脱離するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

H. Iwai, and C. Egawa, Molecular Orientation and Intermolecular Interaction in Alanine on Cu(001), *Langmuir*, 26, 2294-2300 (2010).

[学会発表] (計 2 件)

① 岩井秀和, 江川千佳司, Cu(001) 表面上のアラニンの分子配向と分子間相互作用, 日本物理学会 第 65 回年次大会, 岡山大学, 2010, 3. 21

② H. Iwai, A. Morita, and C. Egawa, Intermolecular interaction in Alanine adlayers on Cu(001), 25th European Conference on Surface Science, Liverpool, UK, 2008, 7. 27 -8. 1

[その他]

ホームページ等

<http://ks001.kj.utsunomiya-u.ac.jp/~surface/indexj.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江川 千佳司 (EGAWA CHIKASHI)
宇都宮大学・工学研究科・教授
研究者番号：30151963

(2) 研究分担者

岩井 秀和 (IWAI HIDEKAZU)
宇都宮大学・工学研究科・助教
研究者番号：10311599