



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Direct imaging of free-standing clay mineral nanosheets and their molecular complexes via multivalent electrostatic interactions using scanning transmission electron microscopy [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	秋田, 郁美
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14430号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81316
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ikumi_Akita_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 秋田 郁美

学 位 論 文 題 名

Direct imaging of free-standing clay mineral nanosheets and their molecular complexes via multivalent electrostatic interactions using scanning transmission electron microscopy
(Free-standing な粘土鉱物ナノシートと多重静電相互作用による有機分子複合体の走査透過電子顕微鏡観察)

粘土鉱物ナノシートは、粘土鉱物を単層剥離することによって得られる厚さ約 1 nm、粒径数十～数百 nm の二次元ナノシートである。粘土鉱物とは、Si-O 四面体シートと Al-O や Mg-O 等の八面体シートを基本構造とする層状ケイ酸塩であり、大きな比表面積、原子レベルで平滑な表面、そして同型置換に由来する表面電荷など表面に特化したユニークな物理化学的特性を有する。例えば、代表的な粘土鉱物であるモンモリロナイトは、2つのシリカ四面体層にアルミナ八面体層が挟まれた単位層構造のうち、八面体層中の Al^{3+} が Mg^{2+} に置換することで表面が負に帯電する。これらの特性から、アニオン性粘土鉱物ナノシートをホスト、カチオン性有機分子をゲストとした静電相互作用による自己集合構造の構造・機能制御が行われている。従来、有機分子-粘土鉱物ナノシート自己集合構造と、構造内の分子吸着密度や会合・凝集の様子は分光測定によって理解されてきた。しかし、分光測定から得られる情報は、膨大な数の分子の平均である。個々の分子をみると、実際にはどのように存在しているのだろうか。本研究では、集合構造と機能の関係をより深く理解することを目指し、静電相互作用による有機分子-粘土鉱物ナノシート自己集合構造の収差補正機能付き走査透過電子顕微鏡 (STEM; Scanning Transmission Electron Microscopy) による原子分解能観察を行った。

低次元材料を支持体とした有機単分子の原子分解能電子顕微鏡観察は、グラフェンを先駆けとして、より複雑な構造を保つ MoS_2 やチタニアのナノシートなどで報告されている。これらの先行例において、有機分子の微小なコントラストの解釈は、支持体単体の詳細な電子顕微鏡観察に基づいて行われている。一方、粘土鉱物ナノシート単体の平面方向原子分解能電子顕微鏡観察はこれまでに報告がない。本研究では、単層粘土鉱物ナノシート単体の原子分解能環状暗視野 (ADF; Annular Dark Field)-STEM 観察を初めて達成し、一般に電子線により容易に損傷する粘土鉱物が、単層ナノシートの場合には安定に観察可能であることを発見した。単層粘土鉱物ナノシートの安定な電子顕微鏡観察は、単分子観察へ向けた知見としてだけでなく、電荷発生源となる同型置換原子位置の決定、熱処理による構造変化の追跡など、粘土鉱物学の分野における課題の解決に繋がることが期待される。

さらに、電子顕微鏡による有機分子の観察では、目的分子の脱離や凝集、分子間反応を制御するため、分子の支持体への固定が重要である。分子の固定方法は、カーボンナノチューブやフラーレンへの「内包化」、「共有結合による化学修飾」、そして van der Waals 相互作用、 π - π 相互作用を含む「超分子的相互作用による物理修飾」に大別される。このうち、超分子相互作用による分子の固定は、他の固定方法よりも弱く、電子顕微鏡観察中に、目的分子の脱離、凝集、分子間反応が容易に進行する。粘土鉱物ナノシートを用いた集合構造化の駆動力である静電相互作用も、超

分子相互作用に分類される弱い相互作用である。本研究では、複数の電荷間の多重静電相互作用によって分子固定力を強化することで、安定な電子顕微鏡観察が可能であることを実証した。また、有機分子の電子顕微鏡観察では、軽元素から構成される分子の可視化が課題となる。グラフェンや MoS_2 より厚く複雑な構造を有する粘土鉱物ナノシートを用いる本系では、目的分子に配位した重元素原子をマーカーとした ADF-STEM 観察を選択した。特に高角度 ADF-STEM では、原子番号 Z の 1.4-1.7 乗に比例したコントラストが得られるため、原子番号が十分大きなマーカーを選択することで、比較的厚い粘土鉱物ナノシートのコントラストと識別することが可能であることを明らかにした。

以上のように、本研究では、粘土鉱物ナノシート、そして静電相互作用による有機分子—粘土鉱物ナノシート自己集合構造の原子分解能電子顕微鏡観察を初めて達成した。本研究で示した、複数電荷間の静電相互作用による固体平面上への有機分子の固定は、粘土鉱物限らず様々な支持体—分子の組み合わせに適用可能であり、超分子的な相互作用による自己集合構造の電子顕微鏡観察のさらなる発展に貢献するものである。

本論文は 7 章で構成されている。第 1 章では、背景として、超分子相互作用による自己集合構造、粘土鉱物ナノシートを用いた静電相互作用による自己集合構造、収差補正電子顕微鏡による単分子観察をまとめ、本研究の目的と概要を示した。第 2 章では、ADF-STEM を用いて、粘土鉱物ナノシートの層数を決定した。ADF コントラストの差から、カーボングリッド上に堆積した粘土鉱物ナノシートの層数を、単層から 4 層まで決定することに成功した。透過電子顕微鏡や明視野 STEM では、層数のカウントが困難であり、ADF-STEM は粘土鉱物ナノシートのイメージングに最適な手法であった。第 3 章では、ADF-STEM を用いた単層粘土鉱物ナノシートの原子分解能観察の結果を示した。一般に粘土鉱物は電子線照射によって容易に損傷するが、単層粘土鉱物ナノシートは安定に観察可能であった。また、得られた孔径 $4 \text{ \AA}$ 程度の六角形様の周期的なコントラストが、隣接する Si, Al, Mg, O 原子からなる粘土鉱物の構造に対応していることをシミュレーション ADF-STEM 像との比較から明らかにした。第 4 章では、単層粘土鉱物が 2 層または 3 層のナノシートに比べて電子線照射下での安定性に優れていることを制限視野電子線回折の強度減少から示した。第 5 章では、静電相互作用による有機分子—粘土鉱物ナノシート集合構造の ADF-STEM 観察の結果を示した。ポルフィリン分子に配位した白金マーカーの観察から、粘土鉱物ナノシート上での分子相対配置を決定した。白金マーカーは安定して観察可能であり、単分子電子顕微鏡観察において、多重な静電相互作用による分子の固定が有効であることを実験的に確かめた。第 6 章では、白金以外のマーカー原子を検討し、原子番号の異なるマーカーを含む二種の分子を ADF-STEM コントラストから識別が可能であることを初めて示した。第 7 章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。