



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 秋田 郁美

審査担当者 主 査 教 授 米澤 徹
副 査 教 授 三浦 誠司
副 査 教 授 橋本 直幸
副 査 准教授 池田 賢一

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。静電相互作用を含む超分子的な相互作用による非周期的で柔軟な集合構造において、構造と機能の関係をより詳細に理解・制御するためには、直接観察による局所構造の解明が必要である。

本研究では、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。結果として、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ている。また、この単層ナノシートの電子線照射に対する特異な安定性の原因を解明した。さらに、得られた知見をもとに、有機分子-粘土鉱物ナノシート自己集合構造の ADF-STEM 観察を行った。重元素マーカを含む目的分子は安定に観察可能であり、集合構造内における分子間相対配置を初めて決定した。さらに、複数の電荷間の静電相互作用によってナノシート上に分子を固定することで、安定な電子顕微鏡観察が達成されることを明らかにした。論文はこれらの成果をまとめたものである。

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ている。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ている。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 Å 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ている。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ている。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 観察の結果を示している。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ている。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、複数の静電相互作用によってナノシート上へ分子が固定されていることを実験的に確かめている。第 6 章では、白金以外のマーカー原子について、粘土鉱物ナノシート上での ADF マーカーとして有効な原子番号の閾値を検討している。また、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ている。第 7 章では、本論文を総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに、本研究では粘土鉱物ナノシートおよび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について、原子分解能電子顕微鏡観察により局所構造を初めて明らかにした。また、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、粘土鉱物に限らず様々な支持体-分子の組み合わせに適用可能である。本研究から得られた知見は、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進展と、集合構造の機能制御や新規機能の発見に貢献するものである。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格のあるものと認める。