

氏 名	た ね かつ とし
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 乙 第 71 号
学位授与の日付	平成 10 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	Epitaxial Growth of Amino Acids and Organic Dyes on Solid Surfaces
審 査 委 員	(主査) 教 授 塩 尻 詢 教 授 熊 尾 章 宏 教 授 伊 藤 孝

論 文 内 容 の 要 旨

固体表面上のアミノ酸および有機色素の方位配向成長を電子顕微鏡および電子回折で明らかにした研究である。論文は全三章から構成されている。

第一章においては、光学活性アミノ酸で修飾したラネーニッケルが不斉触媒となる機構との関連において、ニッケル薄膜 (001) 面に希薄水溶液から吸着させた L-フェニルアラニン、L-アラニン、L-グルタミン酸の微結晶を電子顕微鏡観察し、アミノ酸微結晶の軸方位を出現頻度から決定し、基板結晶と分子との間の相互作用について考察している。

第二章は、有機色素分子と繊維との吸着を明らかにするために、ポリエチレン (PE) 表面に色素を真空蒸着し、その吸着配向を解析したものである。まず基板とする PE の作製法について検討し、雲母劈開面上に溶液から析出させて作った PE は分子鎖が雲母表面に垂直に配向するのに対し、アルカリハライド上の PE 薄膜は (110) 面がアルカリハライド表面に平行になるように成長し、分子鎖分岐の少ない高密度 PE の方が分岐の多い低密度のものよりも配向性が高いことを見出している。この (110) 配向高密度 PE 薄膜に色素を真空蒸着し、成長した色素薄膜を解析して色素分子の配向を考察した。テトラアミノアントラキノン (TAA) はリボン状に成長することを明らかにし、TAA の結晶構造 ($a = 1.584 \text{ nm}$, $b = 0.416 \text{ nm}$, $c = 1.149 \text{ nm}$, $\beta = 98.03^\circ$, $P2_1 a$) 及び PE 基板との格子関係

$$(011) [100]_{\text{TAA}} \quad (110) [001]_{\text{PE}}$$

を決定した。さらに配向成長したインジゴ (ING) は

$$(201) [010]_{\text{ING}} \quad (110) [110]_{\text{PE}} \quad \text{あるいは} \quad (\bar{2}01) [010]_{\text{ING}} \quad (110) [001]_{\text{PE}},$$

ジプロモインジゴ (DING) は

$$(010) [100]_{\text{DING}} \quad (110) [001]_{\text{PE}} \quad \text{あるいは} \quad (0\bar{1}0) [100]_{\text{DING}} \quad (110) [001]_{\text{PE}}$$

の格子関係を有することを示し、これら色素分子は強い吸着相互作用をもって、その長辺を PE 表面に接して成長していることを明らかにした。

第三章は、写真感光材料である臭化銀微結晶に吸着したシアニン系分光増感色素の J-会合体の成長について論じている。先ずカソードルミネッセンス (CL) 走査電子顕微鏡を用いることによって、増感色素の吸着量は写真乳剤中の臭化銀粒子毎に大差があり、また個々の粒子においても J-会合体が密な領域と極めて少ない領域とに区分されることを明らかにし、従来広く信じられていた全てのハロゲン化銀粒子における色素の均等吸着という仮説の誤りを正した。次に原子間力顕微鏡と超低速高分解走査電子顕微鏡によって、J-会合体が島状多層吸着をすることを示し、単分子層吸着という通説の誤りを指摘した。さらに、真空蒸着法で作成した臭化銀 (100) および (111) 面上にメロシアニン (BTET) を気相吸着させた試料

を透過電子顕微鏡で観察することによって、J-会合体内における増感色素分子の臭化銀上での吸着姿勢を知ることによって初めて成功した。すなわち、島状に成長したBTETは三斜晶系に属する α 型でJ-会合体を形成し、

臭化銀の(100)面では、 $(155) [0\bar{1}1]_{BTET} \quad (100) \langle 011 \rangle_{AgBr}$

臭化銀の(111)面では、 $(011) [0\bar{1}1]_{BTET} \quad (111) \langle 101 \rangle_{AgBr}$

なる方位関係で、メロシアニン分子の長辺が臭化銀表面に接して吸着成長していることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は触媒、染色、および感光色素会合体に見られる固体表面での有機色素分子の吸着を、配向吸着という観点で結晶学的に解明したもので、その結果はこの分野の研究にインパクトを与えた。本論文の内容は以下に示す10編の論文として掲載（印刷中を含む）され、その内5編（*印）は国際的な学術誌である。

1. **K. Tanabe** and N. Uyeda, Oriented Adsorption of Amino Acids on (001) Nickel Surface, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **52**, (1974) 616-631.
2. **K. Tanabe**, Epitaxial Crystallization of Ziegler and High Pressure Polyethylene on Single Crystals of Alkali Halides and Muscovite, Bull. Osaka Prefec. Tech. College **5**, (1972) 1-6.
3. **K. Tanabe**, The Molecular Structure of Polyethylene of Epitaxy on Muscovite, Osaka Prefec. Tech. College **6**, (1973) 25-32.
4. ***K. Tanabe** and M. Shiojiri, Epitaxial Growth of Indigoid Dyes on Oriented Polyethylene Films, J. Crystal Growth **166**, (1996) 935-941.
5. ***K. Tanabe** and M. Shiojiri, Epitaxial Growth of Polycyclic Aromatic Dyes on Oriented Polyethylene Films, Dyes and Pigments **34**, (1997) 121-132.
6. **K. Tanabe**, H. Saijo and M. Shiojiri, Island and Oriented Growth of Merocyanine Dye on AgBr Single Crystal Films, Proceedings of the 50th Annual Conference of Imaging Science and Technology, Boston, 1997, pp.139-144.
7. *H. Saijo, **K. Tanabe** and M. Shiojiri, Uneven Distribution of Cyanine Dye J-Aggregate on AgBr Microcrystals Grown in Gelatin, J. Imag. Sci. Technol. **42**, (1998) 197-201.
8. *H. Saijo, **K. Tanabe** and M. Shiojiri, Terrace Formation of Cyanine Dye J-Aggregates on AgBr Microcrystals Grown in Gelatin, J. Imag. Sci. Technol. **49**, (1998) in print.
9. ***K. Tanabe**, H. Saijo and M. Shiojiri, Epitaxial Growth of Merocyanine Dye Molecular Aggregates on AgBr Surfaces, J. Imag. Sci. Technol. **49**, (1998) in print.
10. M. Shiojiri, **K. Tanabe** and H. Saijo, Epitaxial Growth of Merocyanine Dye Molecules on Vacuum-deposited AgBr Surfaces, Proceedings of International Congress on Imaging Science (ICPS '98), Antwerp, 1998, Vol.1, pp.198-201.