

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	単分子接合における電子構造の機械的制御
Title(English)	Mechanical Tuning of Electronic Structure in Single-Molecule Junctions
著者(和文)	一色裕次
Author(English)	Yuji Isshiki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11696号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西野 智昭,大島 康裕,腰原 伸也,石内 俊一,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11696号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（理学）
学生氏名： Student's Name	一色 裕次		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	西野 智昭	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本研究では、単分子が金属電極間を架橋した単分子接合について、機械的な応力を印加した時の電子構造を高時間分解能で評価することで、分子-界面における吸着構造と電子物性の関係性の解明を目指した。その内容は、以下の7つの章から成る。

第1章の緒言では、分子-金属界面の電子輸送に基づいた電子デバイスの課題と本研究の目的を示した。単分子スケールの電子構造評価の重要性について言及し、理論と実験に基づく吸着分子の電子構造評価の研究についてまとめた。本研究では単分子スケールにおける分子-金属界面の構造と電子物性の解明、そして応力による電子物性の制御を目的とした。

第2章では単分子接合の電子輸送と電子構造を考察する上で重要な理論的背景についてまとめた。

第3章では、本研究で新たに構築した、接合構造の熱揺らぎよりも速い5kHzの周波数で単分子接合の電流電圧($I-V$)特性計測を可能とする計測システムの概要とサンプルの調製法、そして密度汎関数法(DFT)を用いた理論計算方法の詳細について述べた。

第4章では、金原子接合の構造と整流特性について考察した。応力印加時の金原子接合の $I-V$ 特性を数百万回計測し、統計的な解析により量子化伝導度の整数倍の伝導度を示す原子接合は、非整数倍の伝導度を示す原子接合よりも整流特性(RR)の標準偏差(w)が小さくなることを見出した。また、RRの時間変化の解析によって原子接合が破断する0.5ms前に w が増加することが分かった。これらの現象は、応力印加時の原子接合中の原子配置の揺らぎに伴う接合構造の非対称性の増加に起因することが分かった。

第5章では、共有結合、配位結合、ファンデルワールス結合で形成された様々な界面構造を有する単分子接合について、界面構造と電気伝導性の応力応答性を解明した。12種の単分子接合の伸長過程における電気伝導度(G)の計測を数千回繰り返し伸長距離に対する G の減衰率($d\log G/dz$)を統計的に決定した。さらに、DFTを用いて接合の結合力(F_{\max})を計算した。その結果、 $d\log G/dz$ と F_{\max} の間に相関関係が見られ、単分子接合の高い電氣的安定性、すなわち、小さな G の減衰率を実現するためには、機械的安定性を大きくするだけでは不十分であり、界面構造の適切な選択が必要であることを実証した。

第6章では、単分子接合を伸長しながら $I-V$ 特性を計測することで、その電子構造を決定し、電気伝導度の応力応答の起源を電子構造の観点から明らかにした。4種の単分子接合の機械的伸長時の $I-V$ 計測により、分子準位とフェルミ準位のエネルギー差(ϵ)および分子-金属間の電氣的相互作用(Γ)の変化を評価した。金属表面と吸着分子の距離が近い場合には電荷移動によって ϵ が増加する傾向や、単原子レベルで0.3nm以上離れている場合には分子軌道が分子-金属界面に局在し Γ が減少する傾向を見出した。更に、単分子接合の分子準位を機械的に約1eV/nmの変化率でゲーティングできることを実証した。6章の後半では、3種の単分子接合の自己破断過程における電子構造の変化について議論した。 G の統計解析により単分子接合の破断直前で G が増加もしくは減少する場所が見出された。 $I-V$ 測定の時空間変化から、いずれの場合も自己破壊過程において、 ϵ と Γ の両方の減少が観測された。また、金属-分子間距離が小さい分子ほど、 ϵ の減少が Γ の減少に比べて早く起こっていた。これら機械的変調のタイミングの違いが、接合の破断直前の G の挙動を決定していることが分かった。

第7章では、本研究で得られた結果を総括した。本研究では、 $I-V$ 計測の時空間分解能を向上させることで、単分子接合における電子物性と金属-分子間の界面構造の関係を明らかにした。これにより、界面構造の機械的・電氣的安定性の起源が明らかになり、単分子レベルで接合の電子構造を制御するための指針を得ることができた。また本研究は、ナノギャップ空間の大きさによって分子準位を制御する機械的なゲーティング法として応用できるため、電荷移動を効率的に行える有機電子デバイスの材料探索や、分子の高効率反応場の探索への応用が期待される。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 化学 系
Department of Graduate major in 化学 コース
学生氏名： 一色裕次
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 西野智昭
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, I report the results of my study on the electronic structure in single-molecule junctions when the metal-molecule interface of the junctions is mechanically stretched. I have developed a current measurement system that controls the junction elongation distance and simultaneously measures the current-voltage (I - V) characteristics at a frequency of 5 kHz. Using this system, I evaluated the conductance (G), current rectification ratio (RR), energy difference between Fermi level and molecular orbital level (ε), and electronic coupling at the metal-molecule interface (Γ) during the junction elongation process at room temperature during the junction elongation process.

In Chapter 2, the theoretical background of the electronic structure and transport properties of metal atomic junctions and single-molecule junctions is described.

In Chapter 3, I described an overview of an electronic structure evaluation system for single-molecule junctions with high time resolution. Next, the sample preparation method is described, and lastly, a procedure computational simulation of junctions using density functional theory (DFT) is described.

In Chapter 4, the time evolution of the structural symmetry in the self-breaking process of Au atomic junctions is discussed based on the measurements of G and RR . the magnitude of RR is related to the structural asymmetry in the junction breaking process.

In Chapter 5, I reported the relationship between the decay rate of G with respect to the junction elongation distance and the bond force (F) at the metal-molecule interface for 12 single-molecule junctions with different interface structures. The results confirmed that there is a positive correlation between the decay rate of G and F for bonding through a single Au atom (*i.e.*, coordinate bonding) and a negative correlation for bonding through multiple gold atoms (*i.e.*, covalent bonding and van der Waals bonding).

In Chapter 6, the relationship between the electronic properties (G , RR , ε , and Γ) and the metal-molecule interface structure in single-molecule junctions was clarified. Upon elongation of the junctions, oscillations of ε value, sudden decrease of Γ value, and large fluctuations of RR value were observed. This study clarifies the mechanical and electrical stability of the metal-molecule interfacial structure and provides a guideline for controlling the electronic structure of the junction at the single molecule level.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).