T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Control of Electron Transport Properties of Single-molecule Junctions Using Chemical Reactions Based on Structural Characterization by Surface-enhanced Raman Spectroscopy
Title(English)	Control of Electron Transport Properties of Single-molecule Junctions Using Chemical Reactions Based on Structural Characterization by Surface-enhanced Raman Spectroscopy
著者(和文)	小林柊司
Author(English)	Shuji Kobayashi
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12317号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西野 智昭,腰原 伸也,大島 康裕,石内 俊一,谷口 耕治
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12317号, Conferred date:2023/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 系 化学 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	小林 柊司	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 ）

単分子接合は、単一分子を金属電極間に接続した構造を持ち、分子エレクトロニクスへの応用が期待されている。特に、分子の化学反応は単分子接合の電子状態の変化をもたらすため、単一分子を用いたスイッチ等の素子への応用が期待される。これまで、化学反応を利用した単分子接合の電気伝導度の制御は広く研究されてきたが、金属–分子間の接続構造の多様性に由来した電気伝導度の揺らぎにより、化学反応の電気伝導度の変動への寄与が明らかでないという課題があった。そこで本研究では、化学反応によって引き起こされる電気伝導特性の変化を検出し、表面増強ラマン散乱(SERS)計測により接合構造を規定したうえで、電気伝導度変化の起源を明らかにし、さらにその電気伝導度の制御を目指した。

まず、末端にチオールアンカーを持つスピロピラン分子について、光異性化に伴った開環・閉環の反応による電気伝導度の制御に関する研究を行った。単分子接合を保持しながら、連続的に SERS および電流-電圧(*I-V*)特性の計測を行ったところ、電気伝導度の減少と連動して、開環体であるメロシアニンに特有なピークから、閉環体であるスピロピランに特有のピークへの変化を検出することができた。また、光照射中において観測された複数の SERS スペクトルに対して主成分分析を行うことにより、分子の開環体・閉環体の違いに由来した SERS スペクトル変化を抽出し、電気伝導度の変化が金属–分子の接続構造の変化ではなく、異性化を起源に持つことを明らかにした。量子化学計算を用いた構造解析により、開環体は閉環体に比べ広い π 共役系を持つことが分かった。よって、開環体は閉環体より高い電気伝導度を示す傾向にあることが明らかとなった。以上、スピロピラン分子の異性化に伴う電気伝導特性の変化について明らかにした。

続いて本研究では、電気化学的な酸化還元反応を引き起こしながら単分子接合の SERS と電気伝導特性を同時に計測するために、計測系を新たに開発し、酸化還元活性を持つ α-テルチオフェン(3T)分子に着目して電気伝導度の制御を試みた。アンカー基を持たない 3T は、金属と接続する分子の π 共役系の位置が異なる多様な接続構造の存在が想定されるため、電気伝導度のみを用いた構造の決定が困難であった。そこでまず、電気化学計測に先立ち、3T を架橋した単分子接合について *I-V* と SERS の同時計測により、電気伝導度に対応した接続構造を決定した。3T 分子を接続した単分子接合に関する SERS と *I-V* の計測を大気中で行い、様々な電気伝導度の領域において単分子接合の SERS と *I-V* を計測したところ、1500 – 1520 cm^{-1} の領域に観測される C-C 伸縮振動が、電気伝導度の減少とともに高波数側へシフトした。量子化学計算を併用することで、この変化は 2 つの金電極が同一のチオフェン環に接合した状態から、両端のチオフェン環に接合する状態へと変化することに相当することが分かった。以上、3T 分子を架橋した単分子接合において、電気伝導度に対応した分子の接続構造を明らかにした。

次に、電気化学電位を制御した状態で、電気伝導度と SERS を計測することにより 3T 分子の電気化学的な酸化還元反応を単分子接合上で観測した。水溶液中で電気化学電位を変化させながら 3T 分子の電気伝導度および SERS を計測したところ、低電位の状態では 3T 分子に由来した C-C 伸縮振動のピークが観測された。一方、高電位の状態では異なる C-C 伸縮振動のピークが出現したうえ、その他のピークの強度は大きくなった。新規に出現した振動ピークは、ラマンスペクトルの量子化学計算の結果および、酸化剤を用いて 3T 分子を化学的に酸化させた際に得られたラマンスペクトルの変化から、カチオンに特有な振動モードであることが示唆された。同時に、高電位の状態では電気伝導度も増加した。電気伝導度の増加は、酸化反応に伴い分子のエネルギーギャップが小さくなったことに由来すると考えられる。さらに、電気化学電位を繰り返し掃引したところ、電位の変化に応答した電気伝導度および SERS スペクトルの変化を繰り返し観測することができた。よって、電気化学電位の操作による単分子接合の酸化状態の制御を達成できた。以上、本研究では、 SERS と電気伝導度の同時計測を用い、3T 分子の単分子接合上における酸化還元反応を観測するとともに、その制御に成功した。

以上のように本研究では、SERS と *I-V* の同時計測により接合の構造を規定した電気伝導度測定を行うことで、単分子接合において化学反応によって引き起こされる電気伝導特性の変化の起源を明らかにし、さらに電気伝導特性を制御することに成功した。本研究で開発した単分子接合の計測法は、単分子接合の SERS 計測の適用対象を拡張するものであり、今後の単分子接合の構造の解析に関わる研究へ応用できることが期待される。

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： Department of, Graduate major in	化学 系 化学 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	小林 柊司	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	西野 智昭
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Single-molecule junctions (SMJs), which has metal–molecule–metal structures, have attracted wide attention due to their potential application in molecular electronics. Because chemical reactions in SMJs can alter the electron transport property in SMJs, the control of the chemical reaction in SMJs is a significant issue. However, the conductance change of SMJs is also induced by the change in metal–molecule interface structure. Therefore, the detection of conductance change induced by the chemical reaction was still difficult, which covers the intrinsic origin of the modulation of the conductance. In this study, I aimed to detect and control the electron transport property of SMJs using chemical reactions with structural determination using surface-enhanced Raman scattering (SERS).

First, I aimed to reveal the origin of the modulation of the electron transport property of spiropyran molecular junction. The time-dependent measurement of the SERS spectra and conductance under the laser irradiation detected the change of the SERS spectra concomitant with the conductance decrease, indicating the ring-closing reaction was induced during the observation. The principal component analysis of thousands of the SERS spectra in the molecular junction allows the distinguishment of the ring-closed and ring-opened forms in SMJs. It is suggested that the π-conjugation system enhances the conductance compared with the ring-closed form.

Next, I focused on the electrochemical redox reaction of the α-terthiophene (3T) molecule. SERS and conductance of 3T SMJs were measured under the control of electrochemical potential. By monitoring the conductance and SERS spectra, I observed a significant increase in the conductance and change in SERS spectra at the oxidation side of the potential sweep. In comparison with the Raman spectra of chemically oxidated 3T molecule and theoretically calculated spectra, the vibrational peak in the oxidated region was attributed to the oxidated form of the 3T molecule. It was suggested that the enhanced SERS signal and conductance originate from the reduced energy gap by the oxidation and it can be controlled by external manipulation of electrochemical potential.

In conclusion, I controlled the electron transport property in SMJs induced by chemical reactions while revealing the origin of the conductance modulation by detecting the molecular structural change in SMJs.

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).