

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	一色 裕次	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	西野 智昭	准教授	審査員	沖本 洋一	准教授
	審査員	腰原 伸也	教授			
		大島 康裕	教授			
		石内 俊一	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“Mechanical Tuning of Electronic Structure in Single-Molecule Junctions (単分子接合における電子構造の機械的制御)”と題し、以下の7章から成る。

Chapter 1 “Introduction”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が示されている。単分子接合の電子輸送において重要な役割を果たす界面構造と電子構造の制御に関する従来研究が紹介されている。単分子接合中の金属-分子間の界面構造を同定し、同時にその軌道エネルギー準位を含む電子構造を知ることが実験的に困難であるため、単分子接合の界面構造と電子構造の関係は依然として明らかにされていないと指摘している。そこで、本研究の目的として、単分子スケールにおける金属-分子間の界面構造を同定しその電子構造を解明することとしている。

Chapter 2 “Theoretical background”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ている。

Chapter 3 “Measurement system and methods”、および Chapter 4 “Mechanical tuning of structural asymmetry and current rectification behavior in gold atomic contacts”では、本研究で用いる高速計測システムの開発と金原子接点の電気伝導特性の評価について述べている。まず、単分子接合の電子構造の決定に必要な電流電圧特性の計測法を確立するために、field programmable gate array 技術を用いて、電流計測のための論理回路を設計し、原子・分子スケールの接合構造の制御とその電流電圧特性の計測を可能とするフィードバック制御を備えた高速計測システムの開発を行った。そして、開発した計測システムを用いて、応力印加時の金原子接合の電流電圧特性を計測し、原子接合の構造の応力応答と整流特性の相関を明らかにした。その結果、原子接合の構造揺らぎに起因する接合構造の対称性が応力応答を示し、接合構造の非対称性と整流性が応力により増加することを見出した。

Chapter 5 “Mechanical tuning of electrical conductance and interface structures in single-molecule junctions”では、単分子接合の電気伝導度の減衰率と結合力の関係性について述べている。1,4-benzenediamine, 1,4-benzenedithiol, 1,4-dicyanobenzene, 1,4-diisocyanobenzene, 4,4'-bipyridine, 1,6-hexanediamine, 4-phenylpyridine, fullerene (C₆₀)の8種の分子を用い、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を金電極間に作製し、単分子接合の伸長距離に対する電気伝導度の減衰率を測定し、結合力との関係性を検討した。分子に対して1つの金属原子が結合する場合は、結合力が大きいほど界面相互作用の減少が抑制され、電気伝導度の減衰率が減少した。一方、結合に複数の金原子が関与する場合は、結合力が高いほど、電荷移動によって HOMO-LUMO ギャップが増加することで、トンネル障壁が高くなり、電気伝導度の減衰率が増加した。

Chapter 6 “Electronic structures in single-molecule junctions during bond stretching at metal-molecule interfaces”では、電気伝導度の応力応答の起源について述べている。単分子接合を伸長しながら電流電圧特性を計測することで、その電子構造を決定した。単分子接合を伸長する過程の電流電圧特性を高速計測することで初めて、電子構造の応力応答性の観察に成功している。そして、単分子接合中の金属-分子間の電荷移動に起因する鏡像電荷効果と真空準位のシフトが応力応答を示し、軌道エネルギー準位が上下に振動することを明らかにした。

Chapter 7 “Summary and Outlook”では本研究のまとめと展望を述べている。

以上要約すると、本論文は単分子接合の電流電圧計測の時間分解能を向上させることで、これまで未解明であった単分子接合の界面構造の変化に伴う電気伝導度、整流特性、分子準位、界面相互作用の変化の詳細を明らかにした。本手法により単分子計測の時間分解能および伸長距離分解能を向上させることで、単分子レベルでの界面・電子構造のダイナミクスの理解につながる事が期待される。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。