

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                             |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 双極性回転子の配向およびダイナミクス制御に基づく分子メモリス<br>テムの開発に関する研究                                                                                                                                               |
| Title(English)    | Development of Molecular Memory Systems Based on Dipolar Rotors<br>with Controlled Orientation and Dynamics                                                                                 |
| 著者(和文)            | 宮崎拓也                                                                                                                                                                                        |
| Author(English)   | Takuya Miyazaki                                                                                                                                                                             |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第11710号,<br>授与年月日:2022年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:福島 孝典,安藤 慎治,大塚 英幸,一杉 太郎,庄子 良晃,金 有洙                                                                |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第11710号,<br>Conferred date:2022/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>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                                                                                                                                                                                |

(博士課程)

## 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 |       | 宮崎 拓也           |  |
|-------------|-----|-------|-----|---------|-------|-----------------|--|
| 論文審査<br>審査員 |     | 氏 名   | 職 名 |         | 氏 名   | 職 名             |  |
|             | 主査  | 福島 孝典 | 教授  | 審査員     | 庄子 良晃 | 准教授             |  |
|             | 審査員 | 安藤 慎治 | 教授  |         | 金 有洙  | 理化学研究所<br>主任研究員 |  |
|             |     | 大塚 英幸 | 教授  |         |       |                 |  |
|             |     | 一杉 太郎 | 教授  |         |       |                 |  |

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は、「双極性回転子の配向およびダイナミクス制御に基づく分子メモリシステムの開発に関する研究」と題し、日本語で書かれ、全六章から構成されている。本研究では、室温にて駆動する電場応答性分子メモリを実現するための新たな分子設計として、双極性回転子と回転抑制基が交互に配列した環状アレイに基づく分子システムを提案している。この設計戦略を具現化する分子として新規ヘキサアリアルベンゼン誘導体を合成し、これを用いて作製した薄膜および自己組織化単分子膜状態における電場応答性と、双極性回転子の配向およびダイナミクスを検討した結果がまとめられている。

第一章「序論」では、分子スイッチおよびメモリに関する先行研究例、ならびに有機強誘電体において発現する電場応答機構について概説し、本研究の目的と意義について述べている。微小な空間分解能で可逆な状態変化の誘起が可能な分子メモリを実現するためには、双極性回転子の配向および回転ダイナミクスを制御することが有効であることを議論し、具体的な分子設計として、双極性回転子および回転抑制基がそれぞれベンゼン環の1,3,5位および2,4,6位に置換したヘキサアリアルベンゼン誘導体を提案している。

第二章「双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体の構造、ダイナミクス及び電場応答性の評価」では、双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体の合成ならびに薄膜状態での電場応答性について述べている。この誘導体には双極性回転子の配向が異なる2種類の回転異性体が存在し、それぞれが室温で単離可能である一方、溶液中での加熱により回転異性体が相互変換することを示し、外部刺激によって双極性回転子の反転が誘起できる可能性があることを明らかにしている。また、双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体のスピコート薄膜の膜厚方向に電圧を印加すると、電圧の符号に応じた表面電位が誘起され保持されることを明らかにしている。スピコート薄膜の構造解析、ならびに双極性回転子をもたない参照化合物との比較を通じて、電場応答性の発現には双極性回転子の回転ダイナミクスが寄与している可能性を示し、本研究における分子設計の妥当性について議論している。

第三章「双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体の基板表面への固定化及び単分子伝導特性の評価」では、双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体にチオール基を導入した三脚型分子を合成し、その単分子伝導特性を評価した結果について述べている。三脚型分子の回転異性体を金(111)基板表面へ固定化し、走査型トンネル顕微鏡 (STM)-ブレイクジャンクション法を用いて単分子接合状態の伝導特性を評価したところ、回転異性体間で顕著に異なる単分子伝導特性を示すことを見いだしている。さらに、双極性回転子の配向が全て揃った回転異性体の場合には、伝導度のヒストグラムに二つのピークトップが観測されたことから、基板に対する双極性回転子の配向が単分子伝導特性に影響することが強く示唆されている。この観測結果は、双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体が分子メモリのコンポーネントとして有望であることを示している。

第四章「単分子計測技術を用いた双極性回転子の配向及び電子状態の評価」では、双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体を Au(111) 基板上に真空蒸着して単分子膜を作製し、超高真空 STM を用いて詳細な分子構造と電子状態を評価した結果について述べている。STM イメージングにより、双極性回転子の配向が識別可能であることに加えて、双極性回転子の配向と局所状態密度が相関していることを見だし、双極性回転子の一枚一枚がメモリ素子として利用できる可能性があることを議論している。

第五章「双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体における STM 探針による分子操作の検討」では、STM 探針を用いた単分子マニピュレーションにより、Au(111) 上に吸着した双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体の双極性回転子の反転を誘起するための検討結果について述べている。単分子膜中または孤立状態における電場およびトンネル電子に対する応答挙動の結果から、双極性回転子のダイナミクス制御を可能にする分子設計を考察している。

第六章「総括」では、本研究で得られた結果を総括している。

これを要するに、本研究では、電場で駆動し室温で動作する分子メモリを実現するため、双極性回転子の配向とダイナミクスの制御に基づく分子設計を提案し、その設計コンセプトの妥当性を実証するとともに、メモリ特性の起源を単分子レベルで解析した。本研究は、分子メモリを志向した電場応答性分子の設計に新たな指針を示すと同時に、有機分子の設計性とダイナミクスを利用した分子機能の開拓について体系的に述べたものであり、理学的上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。