T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

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システムの開発に関する研究
Title(English)	Development of Molecular Memory Systems Based on Dipolar Rotors 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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11710号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 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), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11710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)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

学位論文要約

題目：双極性回転子の配向及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

氏名　宮崎 拓也

本研究では、室温にて駆動する電場応答性分子メモリの設計コンセプトとして、双極性回転子と回転抑制基を交互に配列させた環状アレイに基づく新たな分子システムを提案した。それを具現化する分子として、双極性回転子として 2,3-ジフルオロフェニル基、回転抑制基として 4-メトキシシカルボニルフェニル基を有する新規ヘキサアリールベンゼン誘導体を創出した。本論文は、この新規ヘキサアリールベンゼンを用いた双極性回転ユニットの配向及びダイナミクス制御の検討と、本設計コンセプトに基づく分子メモリ開発の可能性について記述したものである。

第 1 章「序論」では、既存の分子スイッチの例を基に、電場によって分子のコンホメーションを制御することで、高空間分解能で可逆な状態変化が可能な分子メモリの開発に繋がることを述べた。また、有機強誘電体の設計を踏まえて、双極性回転子のダイナミクス制御に基づく、新たな電場応答性分子の設計を示した。

第 2 章「双極性ヘキサアリー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、序論で述べた分子設計の妥当性を検証することを目的とした。双極性回転子と回転抑制部位が中心ベンゼン環に交互に配列した双極性ヘキサアリールベンゼン (**1-CO_2Me**) を合成し、双極性回転子の配列と運動性、電場応答性を評価した。核磁気共鳴分光法及び単結晶 X 線構造解析により、双極性ヘキサアリールベンゼンには、双極性回転子の配向に基づく二つの回転異性体 (**$1_{3,0}$-CO_2Me**, **$1_{2,1}$-CO_2Me**) が存在し、これらの回転異性体が室温で安定に単離可能であることを見出した。また、これらの回転異性体は加熱による相互変換が可能であり、室温における双極性回転子の自由回転の抑制と、外部刺激による反転の誘起を達成した。スピンコート法により作製した **1-CO_2Me** のアモルファス薄膜は、原子環力顕微鏡の探針からの電場印加により、可逆的に表面電位が変化しメモリされるという電場応答性を示した。一方、双極性回転子を持たないヘキサアリールベンゼン誘導体を用いて作製したアモルファス薄膜は、電場に対する応答を示さなかった。以上から、双極性回転子の配向制御に基づく分子設計の妥当性が支持された。

第 3 章「双極性ヘキサアリー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、吸着性官能基を有する双極性ヘキサアリールベンゼン誘導体を合成と、室温における単分子伝導特性の評価を目的とした。チオール基を有する新規誘導体（**1-SH**）は、**1-CO_2Me** の二つの回転異性体から熱異性化を伴わずに変換した。化合物 **1-SH** の二つの回転

異性体 (**$1_{3,0}$-SH**, **$1_{2,1}$-SH**) のエタノール溶液に対して、Au(111)基板を浸漬させて分子膜を形成した。化合物 **1-SH** の基板表面への吸着は、X 線光電子分光測定 (XPS) 及び走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって確認した。走査型トンネル顕微鏡-ブレークジャンクション (STM-BJ) 法により、Au 探針-分子-Au(111) 間で単分子接合を形成し、*I-V* 曲線を繰り返し取得し、室温、大気下における単分子伝導特性を調べた。5000 個の *I-V* 曲線から算出した単分子伝導度のヒストグラムは、回転異性体ごとに異なった特徴を示した。化合物 **$1_{3,0}$-SH** の場合、異なる単分子伝導度を示す二つの状態が混在しており、**$1_{2,1}$-SH** の場合、**$1_{3,0}$-SH** の二つの伝導度の間の値を示した。基板に吸着した **1-SH** の各回転異性体には、基板に対して上下方向に双極子の反転した二つの吸着構造が存在すると考えられる。また、**$1_{3,0}$-SH** は双極性回転子が同一方向に配列し、**$1_{2,1}$-SH** は分子内で双極子を部分的に打ち消し合うため、**$1_{3,0}$-SH** の二種類の伝導度と **$1_{2,1}$-SH** の一種類の伝導度が生じた理由は、各分子膜における基板垂直方向の双極子の大きさによって説明可能である。以上の結果は、室温において単分子伝導特性の異なる複数の状態が共存し得ることを示唆しており、双極性回転子の配向に基づく分子メモリの実現に向けて、有用な知見が得られた。

第 4 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、双極性回転子の働きを分子レベルで調査することを目的とした。STM を用いた単分子計測により、金属表面における双極性回転子の配向と電子状態を評価した。化合物 **1-CO_2Me** を Au(111)上に真空蒸着し、STM を用いて構造評価を行った。基板表面上では、**1-CO_2Me** の二つの回転異性体に表裏が生じるため、双極性回転子の配列が異なる四種類の分子構造が観測された。それぞれの回転異性体の構造は、双極性回転子上の高さプロファイルに基づいて帰属した。分子膜内では、6 個の分子が正六角形または平行六辺形の部分構造を形成し、二次元的に密なパッキングを形成していた。分子構造と電子状態の相関を調べるため、トンネル電流における分子軌道の寄与が大きくなる高電圧下で STM 像を取得した。正の強電圧印加時は 4-メトキシカルボニルフェニル基、負の強電圧印加時は一部の 2,3-ジフルオロフェニル基において、トンネル電流が流れやすくなることを見出した。正の電圧印加では分子の空軌道、負の電圧印加時は分子の占有軌道が寄与したと考えられる。分子構造の精密な解析により、2,3-ジフルオロフェニルの配向が、上記の高電圧印加時のトンネル電流に寄与していることが示唆された。そこで、走査型トンネル分光測定によって双極性回転子上の局所電子状態を調べると、双極性回転子の配向によって異なる d*I*/d*V* 曲線が得られた。具体的には、双極性回転子のフッ素原子が基板方向を向いている場合、双極性回転子のフッ素原子が表面を向いている場合には見られない新たな状態密度（DOS）が生じた。結果として、双極性回転子の配向を電子状態に基づいて識別することが可能であることを示した。また、双極性回転子ごとに異なる状態密度を取り得るため、一つの双極性回転子を記録素子の最小単位として利用可能であることが示唆された。

第 5 章「双極性ヘキサアリー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、第 4 章にて構造的・電子的に識別した **1-CO_2Me** の回転異性体を用いて、電場ま

たはトンネル電子を励起源として、構造変化の系中観察を試みた。薄膜中の分子に対する電場印加、孤立分子に対するトンネル電子による反応を検討したが、いずれも双極性回転子の反転は観察されず、分子の拡散や面内回転、分子膜の集合構造の破壊、分子の分解などが起こった。双極性回転子の反転が見られなかった原因として、基板や近接分子との立体的な相互作用によって反転障壁が大きくなったことなどが考えられる。これらの問題を解決するため、分子を基板に固定しつつ、基板や近接分子との間に自由体積を設けて双極性回転子の運動性を確保するなど、双極性回転子の反転を可能とするための分子設計について知見が得られた。

第 6 章「総括」では、本研究成果を総括した。