

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 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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	宮崎 拓也		指導教員 (主)： 福島 孝典 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： 庄子 良晃 Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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、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、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の開発に関するものであり、全六章から構成されている。

第一章「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、有機強誘電体の電場応答機構を踏まえて、双極性回転子のダイナミクス制御に基づく電場応答性分子を具現化するため、双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体の設計について述べた。

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双極性回転子の配向及びダイナミクスの解析結果と、分子骨格の電場応答について述べた。双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体 (**1-CO₂Me**) を合成し、双極性回転子の配向が異なる回転異性体を単離することで、双極性回転子の配向が室温で保持されることを示した。また、**1-CO₂Me** の溶液中における熱異性化挙動の速度論解析を行い、外部刺激による双極性回転子の反転の誘起が可能であることを明らかにした。ITO 基板上に形成した **1-CO₂Me** の非晶質薄膜に対して、原子間力顕微鏡の探針から電圧を印加することで、バイアス方向に応じた可逆的な表面電位の変化を観測した。参照化合物との比較や分子膜の集合構造の解析、電圧応答の可逆性などの評価から、電場応答性の発現には双極性回転子が必要であることを検証し、分子設計の妥当性について議論した。

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、吸着性官能基を有する双極性ヘキサアリアルベンゼン誘導体を用いて、基板表面への固定化と単分子伝導特性の調査により、分子メモリとして用いるための機能化・評価について述べた。チオール基を有する双極性ヘキサアリアルベンゼン (**1-SH**) の回転異性体を個別に合成し、Au(111)上に分子膜を形成した。X線光電子分光法 (XPS) 及び走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、Au(111)上への **1-SH** の吸着状態を確認した。また、STM-ブレイクジャンクション (STM-BJ) 法を用いて、金電極と **1-SH** の単分子接合を形成し、室温における **1-SH** の単分子伝導特性を調べた。化合物 **1-SH** の二つの回転異性体は、異なる単分子特性を示した。また、双極性回転子が同一方向に配列している異性体では、異なる単分子伝導特性を示す二つの状態が混在していた。以上の結果から、**1-SH** は双極性回転子の配向に基づき複数の状態を室温にて保持できることが示唆され、分子メモリとしての利用が期待できる結果が得られた。

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、単分子測定による双極性ヘキサアリアルベンゼンの分子構造と電子状態の相関について述べた。真空蒸着によって **1-CO₂Me** の単分子膜を Au(111)上に形成した。STMによる詳細な分子構造解析から、双極性回転子の配向を帰属し、Au(111)上では双極性回転子の配向が異なる **1-CO₂Me** の4種類の異性体が存在することを見出した。また、双極性回転子の配向により、分子の占有軌道が関与するトンネル電流の大きさが局所的に異なることを明らかにした。走査型トンネル分光測定により、双極性回転子の F 原子が基板に向いている場合、占有軌道のエネルギー領域の新たな状態密度に起因して、大きなトンネル電流が局所的に流れることが示唆された。双極性回転子の配向が局所的に電子状態を変化させるため、単一の双極性回転子を一つの記録素子として利用できる可能性が示唆された。

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、走査型トンネル顕微鏡の探針を用いて、Au(111)上の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について述べた。分子膜中の **1-CO₂Me** に対する電場印加、または、孤立した **1-CO₂Me** に対するトンネル電子の注入により、双極性回転子の配向制御を試みた。電場や電子に対する **1-CO₂Me** の応答から、基板上における双極性回転子のダイナミクスを制御するためには、基板との相互作用や分子間の密なパッキングを抑制する必要があると考えられるため、より適した分子設計について考察した。

第六章「総括」では、本研究で得られた結果を総括した。

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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：	宮崎 拓也	
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)：	福島 孝典	
Academic Supervisor(main)		
指導教員(副)：	庄子 良晃	
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctoral thesis is entitled “Development of Molecular Memory Systems Based on Dipolar Rotors with Controlled Orientation and Dynamics” and consists of six chapters.

In Chapter 1, the author describes general requirements for molecular memory systems that are workable at room temperature as well as a new design concept of an electric field-responsive molecule based on the orientational control of dipolar rotors.

In Chapter 2, the author describes the synthesis of a new hexaarylbenzene derivative (**1-CO₂Me**), in which dipolar 2,3-difluorophenyl groups and 4-methoxycarbonylphenyl groups are alternatively arranged on a central benzene ring designed as a new element for electric-field driven molecular memory. It was found that **1-CO₂Me** have two rotational isomers, which are conformationally stable at room temperature but interconverted at high temperatures. Amorphous films of **1-CO₂Me**, prepared by spin-coating, show a reversible surface potential change by applying electric fields. In contrast, a spin-coated amorphous film of a reference hexaarylbenzene derivative with non-polar phenyl groups in place of 1,2-difluorophenyl groups, did not show a surface potential change. This result suggests that the rotational dynamics of the dipolar rotors are a key to realize the observed electric-field response.

In Chapter 3, the author describes the synthesis of three thiol groups-appended dipolar hexaarylbenzene derivative (**1-SH**). The two rotational isomers of **1-SH** were adsorbed on Au(111), and the resultant molecular films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy (STM). Using a STM-break junction (STM-BJ) technique, single-molecule conductance measurements were performed for the molecular films of the rotational isomers of **1-SH**. Importantly, the two rotational isomers displayed significantly different conductance behaviors to each other. In the case of a rotational isomer with the three dipolar rotors facing the same direction relative to the central benzene ring, two conductance states were observed, suggesting that multiple conductance states can be achieved by controlling the orientation of dipolar rotors at room temperature.

In Chapter 4, the author describes the molecular-level structural analysis of **1-CO₂Me** adsorbed on Au(111) using ultrahigh vacuum low-temperature STM. Four rotational isomers of **1-CO₂Me** on Au(111), resulting from the orientational difference of dipolar rotors, were successfully characterized. Scanning tunneling spectroscopy measurements revealed that the voltage dependence of a tunneling current through occupied molecular orbital of **1-CO₂Me** is largely affected by the orientation of the dipolar rotors. This observation further suggests that **1-CO₂Me** is promising as a memory element.

In chapter 5, the author describes the attempts to manipulate the orientation of the dipolar rotors of **1-CO₂Me** on Au(111) using electronic and mechanical stimuli by an STM tip. Based on the experimental results, the author proposes an appropriate molecular design for the realization of orientational control of molecular rotors.

In chapter 6, the author describes the conclusions of this doctoral thesis, which include the summary and scopes of the present study.

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 1 copy 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).