

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
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)	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	小林 柊司		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	西野 智昭	准教授	審査員	谷口 耕治	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“Control of Electron Transport Properties of Single-molecule Junctions Using Chemical Reactions Based on Structural Characterization by Surface-enhanced Raman Spectroscopy”と題し、化学反応による構造変化に基づく単分子接合の電子輸送特性の制御手法と、表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトルを活用した単分子接合構造の解析方法について述べられている。本論文は以下の7章から成る。

Chapter 1. “General Introduction”では、単分子接合の電子輸送特性を研究する学術的意義と本研究の目的が述べられている。分子素子開発に向けて、電子輸送特性を制御するためには化学反応に着目した構造制御が重要であると指摘している。その上で、従来の方法では分子配向変化等の接続構造変化と分子の内部構造変化の違いを識別することが困難であり、電子輸送特性と構造変化とを対応づけることができないため、分子素子開発の設計指針が十分に得られていないことを研究課題として示し、単分子接合構造の決定に基づく電子輸送特性の制御を目的と設定している。

Chapter 2. “Theoretical Background”では単分子接合における電子輸送特性と単分子接合において SERS により単分子の振動モードが観測される機構について、先行研究に基づき理論的な説明が述べられている。

Chapter 3. “General Experimental Technique”では本研究で用いられている、Mechanically controllable break junction (MCBJ)法に基づく単分子接合の作製方法、および電極電位を制御した単分子接合の電気伝導度と SERS スペクトル計測方法について述べられている。

Chapter 4. “Observation of Photochemical Reaction”では、電気伝導度を制御する方法として光誘起異性化反応に着目し、スピロピラン単分子接合における電気伝導度変化の検出とその要因の解明について述べている。単分子接合形成時において、レーザー光を照射した条件で SERS スペクトルと電気伝導度の同時計測を行うことにより、電気伝導度変化に連動した SERS スペクトル変化を観測している。観測された SERS スペクトルを主成分分析により解析することで、接続構造ではなく異性化に由来したスペクトル変化の抽出に成功している。以上、異性化に起因する SERS スペクトル変化と電気伝導度変化との関連を明らかにすることで、電気伝導度変化がスピロピランの光異性化によりもたらせることを明らかにしている。

Chapter 5. “Observation of the Electron Transport Property and SERS at the Single-molecule Junction with Directly Bound Thiophene Rings”では単分子接合の電気伝導度を制御する手法として、電気化学的に酸化還元反応を誘起させることに着目し、電気化学的に酸化させることができるテルチオフェンの電子輸送特性の接合構造依存性について述べられている。室温大気中でテルチオフェンの単分子接合を作製し、電気伝導度の分布を調べたのち、対応する電気伝導度状態における SERS スペクトルを解析し、量子化学計算により算出されるラマンスペクトルと比較することで、チオフェン環に対応した接続位置の違いにより電気伝導度が異なることを明らかにしている。

Chapter 6. “Electrochemical Redox Reactions in Terthiophene Single-molecule Junctions”ではテルチオフェン単分子接合における電極電位による電気伝導度の制御について述べられている。Chapter 5 で接続構造を規定したテルチオフェン単分子接合に対して、電気伝導度と SERS スペクトルの電極電位依存性を計測した結果、0.7 V で電気伝導度が急激に増加し、同時に SERS スペクトルが変化することを見出している。金表面に吸着したテルチオフェンのラマンスペクトルの電極電位依存性、化学的に酸化させたテルチオフェンのラマンスペクトル、及び量子化学計算によるラマンスペクトルと単分子接合における観測結果とを比較することにより、テルチオフェンの酸化により電気伝導度が増加したことを明らかにし、同時に分子の平面性が高い電子輸送性を担保するために重要であることを見出している。更に電極電位を周期的に変調させ、高電気伝導度状態と低電気伝導度状態を繰り返し変化させることで、単分子接合において酸化還元反応により電子輸送特性が制御可能であることを示している。

Chapter 7. “General Conclusion”では本研究で得られた研究成果の総括が述べられている。以上要約すると、本論文では光誘起異性化反応と酸化還元反応に着目し、構造の制御により単分子接合の電子輸送特性の制御に成功している。本研究で見出された、単分子接合の電子輸送特性の構造依存性は分子素子開発に向けて重要な知見であるのみならず、単分子レベルで分子の構造変化を解明したことから、化学反応機構を解明する上でも意義深い成果であるため、博士(理学)の学位論文に値するものと認める。

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。