

氏名(本籍地)	田中 大介(福岡県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6806号
学位授与年月日	平成26年 3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Structures and Properties of Porphyrin-Coordinated Gold Clusters (ポルフィリンが配位した金クラスターの構造と物性)

主査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
副査	筑波大学教授	工学博士	中谷清治
副査	京都大学教授	博士(工学)	寺西利治

論 文 の 要 旨

本論文は、 π 共役系分子が配位した金クラスターの合成、ならびにその光学特性、電子特性、および電子輸送特性に関する成果をまとめたものである。粒径 2 nm 以下の金クラスターは、離散的な電子構造や、特異的な幾何学構造に由来して、バルク金や金ナノ粒子とは異なる物性を示すことから、触媒、電子デバイス、化学センサー等への応用が期待されている。また、 π 共役系分子と金属の相互作用を、 π 共役系分子と金クラスターから構成される系に導入することは、金クラスターをナノエレクトロニクスデバイスや光エネルギー変換素子に応用する上で興味深い。本論文では、規定数のポルフィリン誘導体金クラスターから構成される異方性ナノ構造体の合成に成功し、その特異光学特性・電子輸送特性を明らかにした。さらに、剛直な π 共役系二座配位子を用いた金ナノ粒子を含む種々の金ナノ粒子を単電子島とする単電子トランジスタの作製とデバイス特性の解明に成功した。

本論文ではまず、6 個のテトラフェニルポルフィリンが構築する立方体に球状の金クラスターが内接した立方体型ナノ構造体を液相中で合成することを試みた。金クラスター表面へのポルフィリンの平面配位を可能にするため、金と高い親和性があるアセチルチオ基を四つ有する3種類のポルフィリン誘導体 SC_nP (ポルフィリン環-硫黄原子距離: ~ 2.6 Å (SC_0P)、 ~ 3.4 Å (SC_1P)、 4.85 Å (SC_2P)) を合成した。 SC_nP に保護された金クラスターは、Au(III)イオンを SC_nP 存在下、 -98 °C で還元したのち、サイズ排除クロマトグラフィで精製することで得られた。得られた金クラスターの粒径は約 1 nm であり、吸収スペクトルから SC_nP が金クラスターに平面配位していることが示された。質量分析、元素分析、走査トンネル顕微鏡観察から、 SC_1P および SC_2P で保護された金クラスターは約 66 個の金原子と 6 個の SC_nP からなる組成式をもち、 SC_0P 保護金クラスターは 309 個程度の金原子と 14 個の SC_0P からなる組成式をもつことを実証した。さらに、 SC_0P 保護金クラスターは、ポルフィリンが最近接平面配位した金クラスターであり、分光学的手法によって、 π 軌道と金軌道の強いカップリングが示唆され、 π 共役系分子と金属からなる系で初めて励起状態

で exciplex が形成していることを確認した。

単電子トランジスタは、高い電荷検出感度と省エネ性をもつため、究極のトランジスタとして注目されている。しかしながら単電子トランジスタの実用化のためには、歩留まりの高いデバイス構築法の確立が不可欠である。トップダウン法と比較して化学的手法を用いたボトムアップ法によるデバイス構築は、精密かつ簡易に大量のデバイスを構築できると期待されている。そこで、無電解めっきによって作製したナノギャップ電極の間に、液相中で合成した単分散な金ナノ粒子を固定して作製した単電子トランジスタのデバイス性能評価を行った。電子線描画で作製した金電極を電極表面で金(III)イオンを還元することで成長させる無電解めっき法によって、ソースドレイン電極間の距離が 3 nm のナノギャップを高い歩留まりで作製し、オクタンチオールとデカンジチオール混合の自己集積膜を電極表面に形成した。次に、6.2 nm デカンチオール保護金ナノ粒子を液相合成し、自己集積膜表面に存在するチオールでナノギャップ間に固定した。作製したトランジスタの特性評価において、理想的なクーロンダイヤモンドが観察された。電極間の金ナノ粒子は、明確な励起エネルギー準位を示し、それらの間隔は 0.73 meV と見積もられた。次に、室温稼働単電子トランジスタの創製に向けて、亜鉛ポルフィリンが平面配位した安定な金クラスターの合成とその電子輸送特性について検討した。SC₂P を基本骨格とした 6 個の亜鉛ポルフィリン誘導体が金クラスターに平面配位した立方体型のナノ構造体を合成し、メルカプトピリジン自己集積膜を介して Au(111)に化学吸着させ電子輸送特性を検討した結果、室温でクーロンブロッケードが観察された。さらに、金クラスターと Au(111)間のトンネル抵抗が、物理吸着した金クラスターのトンネル抵抗 (820 MΩ) と比較し、一桁小さい (87 MΩ) ことを実証した。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文では、高い平面性を有するポルフィリンを金クラスターに平面配位させることで、結合異方性を有する立方体型ナノ構造体の作製に成功し、また、ポルフィリンを金クラスターに最近接させることで、 π 軌道と金軌道の強いカップリングを有する系の構築にも成功した。さらに、液相合成した微細アルカンチオール保護金ナノ粒子を用いた単電子トランジスタの作製・低温稼働を実現し、亜鉛ポルフィリン保護金クラスターにおいて、室温クーロンブロッケードの発現とトンネル抵抗の低減をじゅめしたことは、単電子トランジスタの実用化を大きく前進させたと考えられる。これらの研究成果は大きな学術的貢献であり、物理化学分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

〔最終試験結果〕

平成 26 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。