

# 審査の結果の要旨

氏名 木村 謙介

本博士論文は6章からなり、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系において、単一分子の荷電状態を操作することによる電子伝導および励起子形成過程の制御を実験的に達成し、多体状態遷移に基づく理論的解析により励起子形成機構を記述したものである。

第1章では、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系に関する走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた先行研究が包括的にまとめられている。このような分子と周辺環境の相互作用が弱い系においては分子内の電子間相互作用が伝導や光学現象に強く働くことから、多体量子ダイナミクスを調べる舞台として注目を集めている。本章の前半ではこのような視点に基づき、STM による電子伝導測定と単一分子発光測定の先行研究を整理している。また、このような現象は単一分子系に限らず有機分子デバイスにおいても重要である。STM による発光測定では、STM 探針と金属基板という 2 つの電極間に分子が存在し、その分子に電荷注入することで発光させるエレクトロルミネッセンスを行う。したがって、有機発光ダイオード (OLED) の最もシンプルなモデル実験系と捉えることが可能であり、このような独自の視点から分子内の電子間相互作用を利用した OLED に変革をもたらし得る新規な励起子形成機構の探索という挑戦的な目標を掲げ、この課題にアプローチする手法を述べている。

第2章では、STM の基本的な原理を述べた後、近年注目されている STM と光学測定を組み合わせた手法を網羅的に解説している。加えて、本研究で用いた実験装置・実験手法の概略が簡潔にまとめられている。

第3章では、単一分子への荷電状態操作による電子伝導特性の制御についてまとめられている。提出者は、分子準位と吸着基板のフェルミ準位のエネルギーレベルアライメントに注目することで分子への荷電状態操作を行い、帯電した分子では新規な電子伝導が生じることを明らかにした。特に、本研究では中性分子と帯電分子を比較可能な形で実験することによって、単一分子を介した電子伝導を多体的な描像に基づき包括的に解釈できることを示しており、非常に重要な成果と言える。

第4章では、荷電操作を行った分子に対して STM を用いた単一分子発光測定を行い、一重項励起子 (S1) からの発光である「蛍光」および三重項励起子 (T1) からの発光である「りん光」由来の信号を観測した。更に、STM で印加する電圧を変えながら発光測定をした結果、低印加電圧領域でりん光のみが生じる新規な現象を観測した。これは、T1 が選択的に形成されたことを示唆している。電子伝導測定の結果と合わせることで、負に帯電した分子の最高被占軌道から“反対向き”スピンの電子が抜けることによって、T1 が選択的に形成されたと結論付けた。この新規な励起子形成機構は、OLED の新たな動作原理になり得るものであり、本博士論文の最も主要な成果である。

第5章では、多体状態遷移に基づく理論的解析により、STM 実験で見られた分子を介した電子伝導 (第3章) および励起子形成機構 (第4章) を説明した。まず初めに、分子の多体状態遷移が起こる条件をフェルミの黄金律をもとに導出し、状態間の遷移エネルギーが重要であ

ることを示した。この遷移エネルギーを **DFT** および **TD-DFT** 計算により評価することで、**STM** 発光の電圧依存性および微分コンダクタンススペクトルの定量的な再現に成功し、理論的な側面からも選択的な **T1** 形成機構を証明した。

第6章では、研究の総括と今後の展望が述べられている。本研究では分子の荷電状態操作を通して、電子伝導および励起子形成において電子間の相互作用の重要性が示された。これは、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系における電子物性を理解する上で重要な基盤となる研究といえる。近年、このような系における **STM** を用いた単一分子発光測定は競争が激化しているが、発光現象の根本にある励起子形成を理解する上で重要な研究と位置付けられる。

本論文は、提出者が理化学研究所開拓研究本部の金有洙主任研究員が主催する研究室において提出者本人が主体となって行った結果である。これらの成果は、三輪邦之、今田裕、今井みやび、河原祥太、金有洙（理研）、竹谷純一（東大）、川合眞紀（分子研）、**Michael Galperin**（カリフォルニア大）各氏との共同研究であるが、実験、解析、解釈の全てを提出者本人が主体となり行っており、十分な寄与があったと言える。

よって本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上1882字