

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 杜 少卿

マイクロ波と赤外光の間の周波数帯に位置するテラヘルツ電磁波は、様々な分子の振動、回転などの典型的な周波数と整合するため、分子の同定、構造解析などに広く用いられている。テラヘルツ電磁波の波長はおおよそ 100  $\mu\text{m}$  であるため、従来のテラヘルツ分光では、回折限界により数  $\text{mm}^2$  程度の領域にある極めて多数の分子のアンサンブル平均が測定されてきた。しかし、将来の化学、薬学、分子生物学などの発展には、単一分子のダイナミクスに関する情報が不可欠と考えられている。本論文は、” Terahertz spectroscopy of single molecules using sub-nm scale gap electrodes” (サブ nm ギャップ電極を用いた単一分子のテラヘルツ分光に関する研究) と題し、サブ nm のギャップを有する電極を用いた単一分子のテラヘルツ分光について論じたものである。論文は5章より構成されており、英文で記されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べられている。テラヘルツ分光技術は、分子に関するダイナミックな情報を得るのに非常に有効である。従来、テラヘルツ分光はミラーやレンズを用いた光学系を用いて行われてきたが、この方法では非常に多数の分子の平均的な信号しか得ることができない。単一分子のテラヘルツダイナミクスを明らかにするには、1) いかにして波長 100  $\mu\text{m}$  程度のテラヘルツ電磁波を 1 nm 以下のサイズの分子に集光するか、2) 単一分子によるテラヘルツ電磁波の吸収は非常に微弱なため、いかにして微小な吸収を観測するか、という2つの大きな問題を克服する必要があると述べている。

第2章では、いかにして単一分子のテラヘルツ分光を行うかについての説明とともに、実際の試料作製方法や設計指針が示されている。本研究では、サブ nm の大きさのギャップを有する電極(ナノギャップ電極)に単一分子を捕獲した単一分子トランジスタ構造を用いて、単一分子のテラヘルツ分光を行うと述べている。この構造では、ナノギャップ電極をアンテナとして用いて、単一分子にテラヘルツ電磁波を集光できるとともに、分子を介した電流変化も測定できるため、微弱な光吸収も計測可能である。本章では、このような単一分子トランジスタを作製するための手順や設計指針が説明されている。また、単一分子トランジスタの伝導特性(特にクーロン安定化ダイアグラム)について、トンネル機構や分子振動の効果がどのように現れるかについても論じられている。

第3章では、単一  $\text{C}_{60}$  フラーレン分子をナノギャップ電極で捕獲した単一分子トランジスタについて、テラヘルツ分光を行った結果について述べられている。用いたテラヘルツ光源は、フェムト秒レーザパルスで InAs 表面を励起したときに発生するバースト状のテラヘルツ電磁波である。一般に単一分子トランジスタの動作速度は遅いため、時

間分解テラヘルツ測定を行うために、可変の時間間隔を設けた2連のテラヘルツパルスによる自己相関測定を用いている。このテラヘルツパルスを照射したところ、クーロンピーク付近にテラヘルツ誘起光電流が観測された。この光電流に対して自己相関測定を行い、フーリエスペクトル解析を行ったところ、500 GHz と 1 THz 付近にシャープなピークが観測され、それらが電極上での  $C_{60}$  分子の重心運動に起因したものであると結論している。さらに詳しく見ると、観測されたピークは2つに分裂しており、分子に電子が注入される前後で、電極表面上の van der Waals ポテンシャルの形状が変化するために、分子振動数が変化するために起こるものであり、分子への電子注入によりダイナミックな分子振動特性が変化することを示した重要な成果である。

第4章は、フラーレンカゴ分子の中に金属原子を1個内包している金属内包フラーレンに関する測定について述べている。金属内包フラーレンでは、内包された原子がカゴ分子中を高速に運動していることが知られている。本章では、単一 Ce 原子を内包した  $Ce@C_{82}$  分子を活性層に持つ単一分子トランジスタを作製し、フェムト秒パルス励起によるテラヘルツバーストとともに、黒体輻射光源を用いたフーリエ分光も用いて測定を行っている。得られたテラヘルツ誘起光電流のスペクトルは、電極上での分子の重心運動に加えて、 $C_{82}$  カゴ分子中で高速に運動する Ce 原子に起因したモードも観測された。この結果は、テラヘルツ分光により極限的に微小な単一原子の高速な運動も観測できることを示している。また、テラヘルツ光電流のバイアス電圧依存性より、観測された光電流は、単一分子トランジスタ内で起きる分子振動を介した光起電力効果によるものであることも示している。

第5章は結論であり、博士論文全体を通してのまとめが記されている。

以上のように本論文は、サブナノメートルのギャップを有する金属電極を用いてテラヘルツ電磁波を単一分子に集光し、単一分子や単一原子のダイナミックな振動スペクトルの測定を可能にする手法を提案・実証するとともに、単一電子の注入や引き抜きがもたらす分子のミクロな状態への影響を明らかにするなど、ナノ領域におけるテラヘルツサイエンスに新しい可能性を提供するものであり、電子工学に貢献するところが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。