

論文審査の結果の要旨

氏名 前田 啓明

本論文は5章からなっている。第1章は研究背景と目的、第2章はビステルピリジン鉄錯体とシリコン電極間の電子移動速度定数に対する表面固定用配位子の影響の定量的評価、第3章はビニレン架橋とフェニレン架橋による電子移動速度定数の比較、第4章ではシリコン電極上におけるビステルピリジン鉄錯体の電子輸送挙動評価、第5章は研究成果の総括と展望について述べられている。以下に各章の概要を示す。

第1章では研究背景と目的について述べている。近年の急速な電子素子の小型化、高性能化に対するアプローチとして、素子の構成要素に成り得る分子の設計・特性評価、ボトムアップ法による電極修飾法の開発、分子構造体の高次機能化のための逐次的多層膜作製法の開発が行われてきたことを述べている。次に、逐次構築された多層ビステルピリジン金属錯体に関して現在までに得られてきている電子輸送能および酸化還元挙動などに関して述べている。本研究では、半導体であるシリコン上に錯体ワイヤの形成を行い、電極一分子間の接合が電子移動に与える影響、および電子輸送挙動について評価を行った。

第2章では4種類の表面固定用配位子を用いて、水素終端化シリコン電極表面を修飾し、ビステルピリジン鉄錯体の逐次的構築、また、それらの電子移動速度定数について表面固定用配位子の構造と結合様式が与える影響を定量的に評価している。フェニレンが固定用配位子に含まれる場合、酸化還元反応に関与する分子軌道と電子輸送に関与する分子軌道のエネルギー差が減少することにより、2つの軌道の相互作用が強まることで電子輸送能が高まることを示している。

第3章では、研究室にて独自に開発したパラジウム触媒による水素終端化シリコン表面修飾法を利用し、ビステルピリジン鉄錯体をケイ素—アリアル結合を介して固定した場合の電子移動速度定数を評価している。従来の手法によるケイ素—ビニレン結合を介した場合との比較を行うことで、ケイ素—アリアル結合系がより優れた電子輸送能を持つことを示した。フェニレンの導入により π 共役系が拡張され、電子輸送に寄与する軌道の準位が上昇したことにより HOMO との相互作用が強まった結果、従来の固定化法よりも大きな電子移動速度定数が示されたと述べている。

第4章では多層ビステルピリジン鉄錯体ワイヤ上に導入した末端酸化還元活性種の電気化学的挙動から、半導体電極上における錯体ワイヤの電子輸送挙動の考察を行っている。末端種の酸化還元電位により電気化学的挙動が異なることを観測し、半導体のバンド構造、鉄錯体および末端酸化還元種のエネルギー準位を基に、その挙動が生じる電子輸送機構を説明している。

第5章では以上の結果を総括し、今後の展望を述べている。

以上、本論文では、半導体である水素終端化シリコン電極上に逐次的に構築されたビステルピリジン鉄錯体ワイヤに関して電極一分子間の電子移動と固定分子の構造および結合様式関係、末端酸化還元種への電子輸送挙動について記述している。本博士論文で得られた成果は半導体一分子間の良好な電子的相互作用の実現、および半導体上の分子システム

構築の際の設計基盤となり、既存の半導体電子素子が次世代の電子システムである分子素子へと歩みを進める際に、効率的な電子輸送系を設計・構築するための指針に繋がることが期待される。なお、本論文第2章は坂本良太、西原寛との共同研究であり、一部はすでに学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。