

分子性結晶を対象とした物性科学はこの20年間に急速な展開をみせ、分子性導体や分子磁性といった新しい物理・化学の融合的研究分野が誕生し、それらが大きな発展を遂げたのは周知の事実である。分子性結晶を対象とした精緻な研究により、分子集合体の分子配列に基づく、集合体としての電子構造と物性の相関は極めて明確になったといえる。そこで、これからの物性科学を展望したとき、分子性物質を対象として解明された成果を基に、より階層性の高い物質や、ダイナミクスを内包した物質の物性研究に挑戦していくことが必要となろう。そのような研究動向の中にあつて、論文提出者である谷口氏は、金原子が自己集合化して生成する粒径約4 nmのクラスターの周囲をチオール類が化学吸着した金ナノ粒子を構成単位とし、さらにそれらが、両末端にチオール基を有する π 共役分子ワイヤーにより連結され生成したネットワーク状構造体の導電挙動を解明することで、多くの新しい知見を得た。以下論文の内容を簡単に紹介すると共に、審査会での審査の結果について要約する。

第1章は序論であり、著者が本研究を遂行するに至った経緯と、関連分野の背景について論述している。著者は、ナノスケールの量子エレクトロニクス材料としての金ナノ粒子に注目し、その特徴として1) 金ナノ粒子の電子構造は粒径に依存し、3 nm以下では半導体的であるのに対し、4 nm以上では金属的性質を示す、2) このように微少な粒子は、帯電エネルギーが室温よりも大きくなりうる(例えば粒径4 nmでは、帯電エネルギー60 meV、室温のエネルギー30 meV)、3) 表面金原子は硫黄原子と共有結合を形成することが知られている。従つて、金ナノ粒子の接合の際に、両末端にチオール基を有する分子ワイヤーを用いれば、分子素子の計測で常に問題となる接触抵抗についても解決が得られる、などの点を指摘している。その上で、「量子ドットと見なせる金微粒子を、 π 共役した分子ワイヤーでネットワーク状に連結すれば、帯電エネルギーによりパーコレーション的な導電挙動を示す回路が形成される可能性」を提起している。このようなナノ粒子ネットワークは、単電子トランジスターの素材として注目されている半導体の量子ドットを用いたとしても、現状では製作が困難と予想される。その点で本テーマは、ボトムアップな手法の長所が十分に活かせるテーマ設定であるとの評価を得た。

第2章「分子ワイヤーの設計、合成、並びに評価」においては、金ナノ粒子を連結する分子ワイヤーとして選択されたオリゴチオフェンジチオール誘導体の設計、合成について述べている。いくつかの合成経路を提案し、それらを比較検討することにより、オリゴチオフェンの3量体、9量体、15量体(分子長;それぞれ、1.5 nm, 3.6 nm, 6.1 nm)の合成法を確立し、良好な収率で目的物の合成に成功した。なお、これらの化合物は適切な位置に、溶解度を増すために複数のアルキル基が導入してある他、チオール基の保護基が後続の反応に応じて変換できるようにしてあるなど、研究目的に応じた工夫が認められる。分子ワイヤーとして分子量に分布のあるポリマーを用いず、一定の分子量(分子長さ)を持つオリゴマーを合成したことを含

め、これらのオリゴチオフエンの設計・合成は、極めて妥当のものと認められる。

第3章「金ナノ粒子ネットワークの調製ならびに構造」においては、第2章で述べた分子ワイヤー（オリゴチオフエンの3量体、9量体、15量体）を用いた金ナノ粒子ネットワークの調製とその構造について述べている。まず、本研究に用いた金ナノ粒子の調製について、サイズ選択的な合成法を紹介すると共に、得られたナノ粒子の粒径の評価、およびUVスペクトルによるプラズモン吸収（518 nm）について検討を加えている。次いで、 π 型分子ワイヤーと比較する目的で、1,10-アルカンジチオールを用いた金ナノ粒子のネットワーク化を櫛形電極上で行い、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)の測定により、ネットワーク構造体が形成し、しかも電極とも化学吸着していることを確認している。その上で、オリゴチオフエンの3, 9, 15量体ジチオールを用いた金ナノ粒子ネットワーク化にも成功し、その構造をFE-SEMにより確認しているが、その際、 σ 型ネットワークの場合と異なり、蜂の巣状の空隙が空いたネットワーク構造体の形成を見出している。また、粒径4 nmの金ナノ粒子との比較の意味から、市販の20 nmの金ナノ粒子を用いたネットワーク構造体についても言及している。

試行錯誤の末、当初難しいと考えられていたネットワーク構造体の構築に成功し、その形状をFE-SEMで確認したこと、さらには自己組織化という非平衡系の散逸構造を利用した構造体の構築に成功した点は高い評価を得た。

第4章「金ナノ粒子ネットワークの導電特性」は、主にネットワークのコンダクタンスの温度依存性から金ナノ粒子ネットワークの導電特性を記述しており、本論文の主要部を構成している。前章で述べた方法で得られた π 型分子ワイヤー（オリゴチオフエンジチオール；3量体、9量体、15量体）で連結した金ナノ粒子ネットワーク構造体について、コンダクタンスの測定を行ったところ、これらのネットワークの活性化エネルギーは、いずれも約15–20 meVと σ 型ネットワークより小さいことがわかった。このように小さい活性化エネルギーは、ネットワーク全体の抵抗が中性（未ドーブ）の分子ワイヤーに起因するとしては説明できない。すなわち、伝導は金粒子間のホッピングで起こっていることを強く示唆するものであった。

さらに、コンダクタンスの温度依存性を精査することより、低温部（40 K以下）では活性化エネルギーが数 meVとさらに低下していることが明らかとなった。このような現象は、 π 型ネットワークにおいて初めて見つかったものであり、本研究の重要な成果といえよう。著者はその原因として、低温域ではトンネル伝導の寄与が増加したことを挙げ、その根拠として1) コンダクタンスの分子長依存性から求めたオリゴチオフエンワイヤーのトンネル係数の減衰因子（ β ）0.15 (\AA^{-1})が、オリゴチオフエンワイヤーの光誘起電子移動から求めた減衰因子と同程度であること、2) 9量体と15量体にかけて活性化エネルギーの増加が飽和する傾向にあることを挙げている。すなわち後者の傾向は、金のフェルミレベル付近におけるオリゴチオフエンの分子軌道の状態密度が、 π 共役系の伸張に伴い増加し、それによってトンネル確率が増大したと考えなければ説明できない。

計測上の困難が予想されたネットワークの導電挙動について信頼できるデータを得、それに基づき合理的な考察を行っている点は、谷口氏の多大な努力の跡が認められる。

結論として本論文は、粒径 4 nm の金ナノ粒子を π 型分子ワイヤーにより連結したネットワーク構造体という物質を新しい物性研究の対象として確立させ、その伝導特性について詳細に検討したものであり、その結果、低温域 (40 K 以下) において、トンネル伝導が支配的と考えられる領域が出現することを発見した。その点でまさに、序論で提起した多数の金ナノ粒子の電子構造を量子的連結したネットワークの構築に成功したといえる。ネットワークの伝導の本質を解明するには、さらに突き進んだ計測手段を用いる必要があるが、急速に進展しているナノサイエンスの分野において、階層性のある新規有機無機ナノ複合体の物性研究を遂行したことの意義は大きい。これらの成果は、著者の注意深い実験・観察と研究に対する情熱によりもたらされたということができよう。

よって、本申請論文は博士 (学術) の学位請求論文として合格と認められる。