

京都大学	博士（工学）	氏名	辺 智芸
論文題目	Chiral transition metal dichalcogenides for spintronics and spin-dependent electrochemical applications (キラル遷移金属ダイカルコゲナイドによるスピントロニクスとスピン電気化学への応用)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>空間反転対称性の破れた有機分子を透過する電子に対し、そのスピン角運動量に依存した透過断面積の変調により、透過する電子のスピン選択が引き起こされるといふ、Chiral-Induced Spin-Selectivity (CISS) 効果は、電子の持つ自由度を最大限に活用したデバイスや化学反応の設計において、破格に大きな拡張性をもたらすことから近年盛んに研究が進められている。スピン角運動量を情報担体として利用する Spintronics 素子への展開はもとより、その角運動量による化学反応断面積をも十分に利用可能なレベルで引き出しうる CISS 効果は、従来の強磁性体を用いたスピン角運動量選択の概念を変革し得る現象でありながら、その詳細な機構についてさまざまな検討がなされつつも、現在までに現象を包括的に説明し得るモデルの提唱には至っていない。本論文では、キラル分子を含む多層構造の設計において、電子伝導性の制御による電子の並進運動量の担保と、キラル分子トンネル過程の多層構造による多段階化：多重 CISS 効果の協奏によって、電子スピン選択性を最大化することを目的とした検討を行った。層状物質としてキラル遷移金属ダイカルコゲナイドを用い、さまざまなキラル分子を層間に内包した多段階積層構造を中心に、これを透過する電子のスピン偏極率の定量的評価から、CISS 効果の支配因子を指摘しつつ、スピン依存電気化学反応を介した化学物質への固定化に至る一連の研究をまとめている。</p> <p>第 1 章では、キラル分子を含む多層構造伝導体の作製による多重 CISS 効果という仮説の実証に重点を置き、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である MoS_2 のファンデルワールス層間にキラルアミンが挿入された複合化合物、キラル MoS_2 を水熱合成法によって合成し、その構造および電子状態を詳細に評価している。MoS_2 層間にキラルアミンが挿入されていることを粉末 X 線回折法によって確かめるとともに、この分子挿入反応に伴って MoS_2 の構造が熱力学的に安定な半導体性 2H 相から金属性 1T' 相へと構造転移していることを X 線光電子分光測定より明らかとした。また、構造相転移にともなって実際に電気伝導性が大幅に向上していることを DC 電気伝導測定より明らかにしている。同物質のスピン依存伝導特性をスピン偏極コンダクティブ AFM (atomic force microscopy) 法によって詳細に評価した結果、挿入された分子のキラリティに応じて異なるスピン角運動量を有する電子が選択的に輸送されることを明らかにしている。スピン偏極率が伝導距離(測定膜厚)の増加とともに次第に増加し、最大で 75% に達することを明らかにし、多重 CISS 効果によるスピン偏極率の増大という当初の仮説を実証している。また、同物質を電極触媒として用いたスピン依存電気化学反応を展開している。キラル MoS_2 によって生成されたスピン偏極電流を水電解における陽極の酸素発生反応に用いることで、酸素発生反応効率が増大することを見出している。この機構として、スピン偏極電流によるスピン多重度選択性によって酸素発生反応の副反応である過酸化水素の生成が抑制されることを指摘している。</p>			

第2章では、第1章で得たキラル MoS_2 を電極として用いることで、スピン偏極電流を用いたエナンチオ選択的電気化学反応を展開している。スピン偏極電流を用いたラセミ体 3,4-dihydroxyphenylalanin (DOPA) の電気化学的酸化反応をサイクリックボルタンメトリー法および微分パルスボルタンメトリー法を用いて詳細に検討し、スピン偏極電流中のスピン角運動量(アップスピンまたはダウンスピン)によって、L-DOPA または D-DOPA がそれぞれ選択的に酸化されることを指摘している。また、バルク電解反応後の生成物をキラルカラムを用いた高速液体クロマトグラフィー法によって分離分析することで、酸化反応における鏡像異性体過剰率がスピン偏極率の増大と共に増加し、最大で 15% 程度に達することを明らかにしている。更に、同様のエナンチオ選択性が N,N-Dimethyl-1-ferrocenylethylamine ラセミ体の酸化反応に対しても適用可能であることを明らかにし、スピン偏極電流によるエナンチオ選択性の、対象分子によらない汎用性を指摘している。このエナンチオ選択性の機構として、キラル分子内におけるスピン波動関数の分裂によるスピン偏極電流との選択的相互作用の可能性を指摘している。

第3章では、配向結晶の作製によるスピン偏極率の最大化に重点を置き、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である TiS_2 単結晶のファンデルワールス層間にキラルカチオンを電気化学的に挿入する手法を提案し、キラル TiS_2 配向結晶を作製するとともに、その構造および電子状態を詳細に評価している。電気化学反応後に TiS_2 層間にキラルカチオンが挿入され、高配向の超格子結晶が作製されていることを X 線回折法および透過型電子顕微鏡によって明らかにしている。X 線光電子分光法によって電気化学反応後に TiS_2 中の Ti^{4+} が Ti^{3+} へと還元されていることを明らかにし、電気化学的分子挿入の機構として、 TiS_2 層の電気化学的還元およびカウンターカチオンとしてのキラルカチオン挿入という機構を提案している。また、この分子挿入反応後の TiS_2 配向結晶においても極低温まで金属伝導性を保っていることを明らかにしている。同結晶におけるスピン依存伝導特性をスピン偏極コンダクティブ AFM 法によって詳細に評価した結果、金属伝導性に起因するオーミックな電流-電圧特性とともに、90% を超えるスピン偏極率を見出し、キラル分子の配向とスピン選択性の相関について議論している。また、同配向結晶を電極触媒とした酸素発生反応の評価を行い、高いスピン偏極率によって酸素発生反応が更に効率化されることを指摘している。第1章で示したキラル MoS_2 を電極触媒とした系と比較し、約 10 倍の酸化電流を見出し、金属伝導性とキラル分子の高配向性が酸素発生反応に与える影響について議論している。

最後に結論として、本論文で得られた成果について要約している。

氏名

辺 智芸

(論文審査の結果の要旨)

本学位論文は、近年注目されているキラル分子によるスピン選択性 (CISS 効果)を、多段階のキラル分子トンネル過程、すなわち多重 CISS 効果によって最大化することを目的とし、これを実現するためのキラル遷移金属ダイカルコゲナイドの創製と、生成されたスピン偏極電流を利用したスピン依存電気化学反応に関する一連の研究をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である MoS_2 のファンデルワールス層間にキラルアミンが挿入された複合化合物、キラル MoS_2 を合成し、その構造および電子状態を詳細に評価している。同物質のスピン依存伝導特性を詳細に評価した結果、挿入された分子のキラリティに応じて異なるスピン角運動量を有する電子が選択的に輸送され、スピン偏極率が最大で 75%に達することを明らかにしている。また、同物質を電極触媒として用いたスピン依存電気化学反応を展開し、キラル MoS_2 によって生成されたスピン偏極電流を用いることで、副反応である過酸化水素の生成が抑制され、酸素発生反応効率が增大することを指摘している。半導体性を示す TMD とキラル分子の多重積層構造内、ならび電子注入・取り出しにおける界面接合構造の状態と電子角運動量選択性の相関についての検討の重要性が明らかとなった。

2. 1. で得たキラル MoS_2 を電極として用い、スピン偏極電流を用いたエナンチオ選択的電気化学反応を展開している。ラセミ体 3,4-dihydroxyphenylalanin (DOPA)の電気化学的酸化反応の詳細な検証の結果、スピン偏極電流中のスピン角運動量(アップスピンまたはダウンスピン)によって、L-DOPA または D-DOPA がそれぞれ選択的に酸化されることを指摘している。また、生成物の鏡像異性体過剰率はスピン偏極率の増大と共に増加し、最大で 15%程度に達することを明らかにしている。このエナンチオ選択性の機構として、キラル分子内におけるスピン波動関数の分裂によるスピン偏極電流との選択的相互作用の可能性を指摘している。層間に内包されたキラル分子の分光による定量分析の重要性について改めて確認された。

第3章では、配向結晶の作製によるスピン偏極率の最大化に重点を置き、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である TiS_2 単結晶のファンデルワールス層間にキラルカチオンを電気化学的に挿入する手法を提案し、キラル TiS_2 配向結晶の作製に成功している。同結晶におけるスピン依存伝導特性を詳細に評価した結果、90%を超えるスピン偏極率を見出し、キラル分子の配向とスピン選択性の相関について議論している。また、同物質を電極触媒とした酸素発生反応の評価を行い、高いスピン偏極率によって酸素発生反応が更に効率化されることを指摘している。金属型の伝導特性を示す TiS_2 多層構造のスピン選択性における重要性の確認と、その相安定性を中心とした議論の展開に関する指摘がなされ、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

また、令和5年8月7日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。