

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	単分子接合の光化学反応の探索
Title(English)	
著者(和文)	中住友香
Author(English)	tomoka Nakazumi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9386号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:木口 学,河内 宣之,沖本 洋一,河合 明雄,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9386号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of (理学)
学生氏名： Student's Name	中住友香		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 木口学
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

2つの分子金属界面を持つ単分子接合では、孤立分子、バルク系で観測されない特異な光化学反応の進行が期待されている。本論文では、単分子接合という特殊な場を利用し、孤立分子やバルクとは異なる新規な光化学反応を探索し、その機構解明を目指した。そこで、計測システムの構築、金属電極の安定化、反応系の探索といった要素技術を確立し、単分子接合の光化学反応について検討を行った。

まず、単分子接合の光化学反応探索にむけて、*in-situ* で構造の同定が可能な計測システムを構築した。単分子接合の構造の同定には、直接的に単分子接合を観測出来る非弾性トンネル電子分光法(IETS)を用いた。IETS 計測、そして接合の安定形成のため、実験は極低温にて行った。計測システムには、極低温において、金属ナノギャップに分子を導入出来る機構、また *in-situ* で光の照射を可能とする機構を組み込んだ。新たに構築したシステムを用いて、モデル分子について、単分子接合の伝導度・IETS 計測を行った。その結果、エチレン、アセチレン分子を用いることで、金属並に高い伝導性を示す単分子ワイヤの作製に成功した。さらに、エチレン・アセチレン単分子接合において、IETS の選択則、振動励起に伴う伝導度の増減などの IETS の基礎的な特徴を明らかにした。

続いて、微細加工技術を駆使することで、接合の安定性を飛躍的に向上させた。単分子接合作製用の電極は微小化することで、外界からの機械的な振動が伝わりにくくなるため、安定性が向上する。そこで、電子線リソグラフィを用いた微細加工によって、電極サイズを極限まで微小化した。これにより、単原子接合の寿命を 1000 倍程度向上させることに成功した。

以上、構築した技術、知見をもとに、単分子接合の光化学反応の研究に着手した。初めに、機知の金属表面上の反応を単分子接合で観測する事を目指した。そこで、表面上の光化学反応のモデル系として知られているハロゲン化炭化水素である *cis*-1,2-ジクロロエチレン(DCE)に注目した。*cis*-1,2-DCE 単分子接合は $1 G_0$ 付近の幅広い伝導度を持ち、さまざまな構造の形成が示された。接合の構造を決定するために、IETS 計測を行った。IETS では、50 meV 付近に振動モードが観測された。この振動モードのエネルギーは単結晶表面吸着系で観測される *cis*-1,2-DCE と Pt 間の振動モードのエネルギー(55 meV)とよく一致しており、IETS 計測により *cis*-1,2-DCE が確かに Pt 電極間を架橋していることが示された。続いて、接合に可視・紫外光(200 nm～)を 90 分間照射したところ、光照射前とは異なり、 $1 G_0$ の伝導度を持つ構造が選択的に形成されることが明らかになった。IETS 計測を行ったところ、25～75 meV の広い領域に、光照射前とは異なる振動モードが観測された。以上、*cis*-1,2-DCE の分解反応を単分子接合の電気伝導度、IETS 計測を用いて示すことに成功した。

続いて、水分子を用いて、気相、金属表面上など他の系では観測されない単分子接合特有の反応の探索を目指した。Cu ナノ接合上に水を導入すると、接合は破断直前に $0.1 G_0$ の伝導度を示した。続いて、可視・紫外光 (200 nm～) を照射すると、接合は $1 G_0$ 以下の様々な伝導度を示した。この伝導度変化は、水分子の光化学反応の進行を示唆している。水分子は、200 nm 以上の光では分解反応が進行しない。今回、水分子の反応が進行した理由として電子構造の変調、2 光子吸収による光化学反応の進行が考えられる。Cu 電極に吸着した水分子の電子状態の変調により、反応のポテンシャル曲線が変形し、気相では進行しなかった反応が進行した可能性がある。もう一つの可能性は光増強場である。Cu ナノギャップでは、光照射によりプラズモンが励起され、2つのプラズモンが相互作用することで、強い光増強場が形成される。Cu ナノギャップ中でおこる強い電場増強により、2 光子励起過程の進行が期待される。2 光子吸収により、1 光子では超えることの出来なかったポテンシャル障壁を、超えることが出来、気相では進行しなかった光化学反応が進行した可能性も考えられる。

本研究では電極の機械的安定性の飛躍的な向上、単分子接合の光化学反応システムの構築を行い、単分子接合の光化学反応について検討を行った。その中で、接合の変形過程や構造決定、ナノギャップ中での光による分子の反応に関する知見を得た。得られた知見は、単分子接合が光化学反応の新たな場となる可能性を示し、単分子接合に関する研究に新たな局面を切り開いたと考えている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学	専攻
Department of		
学生氏名：	中住友香	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(理学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	木口学	
Academic Advisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctor thesis reports the photochemistry of the single molecular junction. The single molecular junction is a one-dimensional nano structure, where a single molecule is bridged between metal electrodes. Therefore, the appearance of novel properties which are not observed in bulk phase is expected for the single molecular junction. In this thesis, I focus on the photochemical reaction at the single molecular junction. In order to study the photochemistry of the single molecular junction, the stabilization of metal electrodes, development of the measurement system, and basic understanding of the single molecular junction of reactant and product, are critically important. I investigated on these topics, and finally studied the photochemical reaction of dichloroethene and water molecule. In the case of water molecule, the dissociation of water molecules was observed under irradiation of light whose energy was smaller than that required to proceed the photochemical reaction in gas phase. I discussed the origin of this novel reaction based on the metal-molecule interaction and enhanced electric field formed at the nano gap. My doctor thesis shed light on the molecular electronics, and nano scale science.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

