

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, 学位の種類: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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	中住友香	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	木口 学	教授	北島昌史	准教授
	審査員	河内宣之	教授		
		沖本洋一	准教授		
河合明雄		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“単分子接合の光化学反応の探索”と題し、装置開発、安定な金属電極の作製、そしてジクロロエチレンおよび水分子の光化学反応の研究について報告している。本論文は以下の9章から構成されている。

Chapter 1. 序論では、単分子接合研究について、歴史からひもとく、作製方法、電気伝導性をはじめとする基礎的な物性、最近の単分子素子を目指した研究について俯瞰的に述べている。そして、表面の光化学反応について、その反応機構を中心に概説し、単分子接合の光化学反応に注目する事の意義及び目的を述べている。

Chapter 2. Au ナノ接合の自発破断機構の解明では、単分子接合の光化学反応でキーとなる金属ナノ電極化の安定化について述べている。単分子接合は Break junction 法によって作製されるが、安定性を決めるのは中空ブリッジの長さである。微細加工技術を用いることで極限まで中空ブリッジの長さを小さくすることで、金属単原子接合の安定性を 100 倍以上向上させることに成功した。さらに、作製した安定な電極を用いて、Au ナノ接合の自発破断過程についても検討し、規則的に Au ナノ構造が破断していく様子を明らかにした。そして、その破断機構を原子構造および熱力学的な考察に基づき説明している。

Chapter 3. 単分子接合の光化学反応システムの構築では、単分子接合の光化学反応の研究に必要な装置開発について述べている。

Chapter 4. 振動励起に誘起される H₂, D₂ 単分子接合の構造相転移では、Chapter 3 で構築した装置を水素単分子接合の研究に適用した結果について述べている。Au 電極を用いた水素単分子接合について、電流—電圧特性を計測した所、振動励起により誘起された H₂ 単分子接合の構造相転移を観測した。一方、D₂ では構造相転移は観測されず、H₂ との差を水素分子の 0 点振動によって説明している。

Chapter 5. 水素雰囲気における Au, Ag, Cu 原子接合の電気伝導特性では、水素単分子接合に関する研究を様々な電極金属に展開した結果について述べている。水素雰囲気中で Au, Cu 接合を破断することで水素単分子接合が形成されることを、電気伝導度計測、および単分子接合の振動分光を用いて明らかにしている。一方、Ag を電極に用いた場合には、水素単分子接合が形成されなかった。以上の結果を金属—分子相互作用の強さによって説明している。

Chapter 6. 水素吸着による Co 単原子ワイヤの形成では、従来作製の困難であった 3d 遷移金属である Co の単原子ワイヤを、水素を利用することで形成させた結果について述べている。Co 単原子ワイヤの構造は、接合破断過程における電気伝導度変化および単分子接合の振動分光により決定し、安定化の機構を水素と Co との間の電荷移動によって説明している。

Chapter 7. 規定されたエチレン、アセチレン単分子接合の電子物性の解明では、Pt 電極に架橋させたエチレン、アセチレン単分子の架橋構造および電子伝導特性について述べている。単分子接合の振動分光を適用することで、分子が電極に対し σ 結合を介して結合をしていること、また、その電気伝導度が金属単原子接合同程度の単分子接合としては、異常に高い伝導度を示すことを報告している。

Chapter 8. 金属ナノギャップ中に吸着した分子の光化学反応では、ジクロロエチレンおよび水分子の光化学反応について述べている。反応物、生成物の候補となる分子について、電気伝導特性および振動スペクトルを計測することで、反応生成物について同定している。その結果、ジクロロエチレン分子の光分解反応を単分子計測を用いて示すことに成功し、さらに、水分子については均一系では進行しない光化学反応が金属ナノギャップでは進行することを明らかにしている。このナノギャップで特異的に進行した光反応について、界面の相互作用および光増強場の点から考察している。

Chapter 9. 総括では、本論文の総括と本成果の貢献が期待される当該分野の将来展望を述べている。

以上要約すると、本論文は、単分子接合の光化学反応という未開拓分野を切り開くべく、装置開発、電極の安定化、反応物、生成物の基礎的な物性の解明という要素技術を確認し、実際にナノギャップ間における光化学反応を捕らえる事に成功し、単分子接合の物理化学および光化学反応分野に大きく貢献している。従って、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値があると認められる。