T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	単分子接合における化学反応
Title(English)	Chemical reaction on single molecular junctions
著者(和文)	李 渝
Author(English)	Yu Li
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10612号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:木口 学,西野 智昭,河内 宣之,沖本 洋一,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10612号, Conferred date:2017/9/20, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（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	Yu Li	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名	氏　名	職　名
	主査	木口学	教授	河内宣之	教授
	審査員	西野智昭	准教授		
		沖本洋一	准教授		
		北島昌史	准教授		

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、" Chemical reaction on single molecular junctions"と題し、金属単原子接合と分子の相互作用、さらに単分子接合を利用した分子の光化学反応について研究を展開した結果を報告している。対象とする分子は水、水素、酸素、電極材料としては光化学反応においてプラズモンを利用することを考慮し Au, Ag, Cu を選択した。Au, Ag, Cu 単原子接合に水および反応生成物として予想される水素および酸素を導入し、それぞれの系について構造・電子状態そして電子物性に関して詳細な検討を行った。

まず水については、Au, Cu の単原子接点と相互作用するものの、Ag 原子接点とは相互作用しないことを明らかにした。そして Cu 原子接点に水を導入した場合には、特異的に $0.1G_0$ ($2e^2/h$)の伝導度を示す状態が安定形成することを明らかにした。

水素については、Au, Ag, Cu いずれの金属単原子接合とも相互作用するものの、Cu 単原子接点では特異的に 0.2 G_0 の状態が安定形成することを明らかにした。さらに非弾性トンネル電子分光から、水素分子の架橋を確認している。単分子接合の電流—電圧特性を計測したところ、Cu 電極を用いた場合に非対称な I-V が、Au, Ag 電極を用いた場合には対称な I-V が得られることを発見した。得られた I-V 特性の対称性について単分子接合の構造に注目し説明している。Au, Ag 電極を用いた場合にはワイヤを形成するため、破断後対称的な構造となる。一方、Cu 電極を用いた場合には接点となるため、破断後非対称な界面構造をとる。構造の対称性を反映し、電流—電圧特性に対称、非対称なものが現れると説明した。以上、単分子接合の構造と電気特性の関連性を明らかにすることに成功した。

酸素分子についても伝導度、単分子ワイヤの長さ解析、非弾性トンネル分光、電流—電圧特性を用いて、Au, Ag, Cu 単原子接点と酸素分子の相互作用について検討を行った。非弾性トンネル分光により酸素分子の架橋が確認され、伝導度および単分子ワイヤの長さ解析から Ag との相互作用は大きいが、Au および Cu との相互作用は小さいことを明らかにした。そして、特定の伝導度を示す状態が安定形成しないことも明らかにした。酸素単分子接合については、電流—電圧特性から単分子接合の電子状態に関する情報を抽出することにも成功した。そして酸素分子と電極金属の波動関数の重なりが大きいことが、酸素単分子接合の高い電子伝導性を説明できることを明らかにした。

以上、Au, Ag, Cu 電極を用いた水素、酸素、水単分子接合について、その構造、電子状態、伝導特性などの基礎的な情報を得ることに成功した。そして伝導特性の評価から、電極金属として Cu を用いることが最適であることを決定した。そこで、Cu 電極を用いて水の可視光分解に関する実験を展開した。水単分子接合に光を照射すると伝導度ヒストグラムにおいて、水の伝導度に対応する 0.1 G_0 に加え、$0.2G_0$ にピークが新たに観測された。伝導度から判定するに水素の発生を示唆している。水素の形成は、最終的には非弾性トンネル分光により決定した。さらに、観測された光化学反応の波長依存性を計測したところ、500nm の光では進行しないものの 600-700nm の光で進行することが明らかとなった。600-700nm の波長は電極 Cu のプラズモン共鳴波長に一致し、プラズモン由来で水の分解反応が進行していることが明らかにした。また、単分子の架橋状態を保持したまま、その場で反応が進行することを捉えることにも成功している。

以上要約すると、本論文は、単分子接合における光化学反応の詳細を初めて明らかにし、ナノスケール物質の物性化学、光化学に大きな貢献をしている。従って、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があると認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。