

論文審査の結果の要旨

報告番号	博（工）甲第12号	氏名	東 智弘
学位審査委員	主査 副査 副査 副査	相樂 隆正 田邊 秀二 村上 裕人 兵頭 健生	
論文審査の結果の要旨			
<p>東 智弘氏は、2012年3月に長崎大学大学院生産科学研究科博士前期課程 物質工学専攻を修了後、同年4月に長崎大学大学院工学研究科博士後期課程 生産システム工学専攻に進学し、現在に至っている。同氏は、工学研究科博士後期課程に進学以降、当該課程の所定の単位を修得（取得単位数 15）するとともに、構造規制電極上での有機分子のファラデー相転移過程に関する研究を行った。その成果を2014年12月に、英文の主論文“Study of Potential-Driven Phase Transition of Redox-Active Organic Molecules at Electrified Solid/Liquid Interface”（和訳題目：「電位制御した固液界面において酸化還元活性吸着層が示す相転移に関する研究」）として完成させ、参考文献として、学位論文の一部を構成する英文の原著論文を4編（4編いずれも審査付き論文で且つ同氏が筆頭著者のもので、印刷公表済）を付して、博士（工学）の学位を申請した。</p> <p>長崎大学大学院工学研究科教授会は、2014年12月17日の定例教授会において論文内容を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表会を2015年1月21日に実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を、2015年2月18日の工学研究科教授会に報告した。</p> <p>本論文は、水溶液中の電極表面で、酸化還元活性な有機分子が起こす二次元相転移を、ボルタンメリー応答、分光電気化学応答、電気化学走査トンネル顕微鏡（EC-STM）画像等を用い、解析的なアプローチで攻究した研究を記述したものである。Chapter 1（Chap. 1）には、二次元相転移の一般理論と、本研究の背景と目的・意義が述べられている。ピオロゲンの相転移を解明するために、ベンゼン環を側鎖に持つ分子の挙動を追跡することが有用であることを、確かな根拠をもって予見し、研究構想を記述している。Chap. 2には関連分野の国内外の研究に関するレビューが詳細に与えられている。特に、吸着構造の変化とボルタンメトリー応答との関連について、有機分子だけでなく金属イオンの析出までの広い視野から、斬新な切り口で</p>			

の整理がなされている。Chap. 3では、試料合成と測定法の原理が述べられている。Chap. 4では、高配向熱分解性グラファイト (HOPG) 電極上におけるジベンジルビオロゲン (dBV) の二次元相転移現象に与える分子間相互作用が解明された結果が詳述されている。EC-STMで還元体凝縮相の構造を直接観測するという難しい課題を成し遂げ、分光データとの対応付けにも成功している。この内容は、*Langmuir*誌に発表された。Chap. 5では、HOPG電極上における共存アニオンに依存したdBVの二段階相転移現象の発見と解釈が述べられている。中間相が高濃度の Br^- の存在下で出現することを突き止め、そのモデルを、密度汎関数理論 (DFT) 計算と併せて提唱している。この内容は、*Electrochimica Acta*誌に発表された。Chap. 6では、HOPG電極上におけるジフェニルビオロゲン (dPhV) の挙動を詳細に解析し、分子-基板間の強い π - π 相互作用及び分子形状が相転移に及ぼす効果の重要性が具体的に解明された結果が詳述されている。特に、酸化体の強い吸着を、X線光電子分光 (XPS) 等をも併用して解き明し、繊細な相互作用バランスの重要性を明確に主張している。この内容は、*Langmuir*誌に発表された。Chap. 7では、金(1 1 1)単結晶電極でのdPhVの相転移を、特異吸着性イオンの共存下で、高度な電位変調分光法とEC-STMを駆使して明らかにした結果が述べられている。特に、特異吸着アニオンがアシストした酸化体の単分子配列層の形成、ガス状共吸着層の存在及び還元体の凝縮相構造生成を明確に捉え、ビオロゲン分子とアニオンとの協奏的な吸着挙動による相転移機構の典型系であることを突き止めた。この内容は、*Journal of Physical Chemistry C*誌に発表された。Chap. 8では、本研究の結果全体を総括し、学術及び機能性材料開発の観点から、研究成果の重要性が主張されている。すなわち、動的測定法と分子レベル測定法の重要性の指摘と提案が的確に述べられ、分子素子設計の分野における本研究成果の位置づけが明確に述べられている。

以上を要するに、本論文は電極上の有機分子の相転移過程の理解に関して、現象の発見及び解釈の新規性と洞察の深さが著しく認められ、高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、東 智弘氏の研究成果が、界面・コロイド化学分野、物理電気化学分野、分光電気化学分野、分子組織化学分野において極めて有益であるとともに、工学的にも、電気化学制御界面の設計・分析及びウェット系分子技術の発展に大きく寄与するもので、分子レベル動的電気化学と界面分子組織科学の進歩発展に貢献するところが大きく、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。