

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 島崎 智実

本論文は『Theoretical Study on Charge Transfer in Native and Chemically Modified DNA and Electron Transport in Molecular Junctions (DNA およびその類縁体中の電荷移動と分子接合における電子輸送に関する理論的研究)』として、Marcus 理論に基づく DNA 分子中のホール移動、また金属電極に挟まれた単一分子の電気伝導に関して Landauer 公式および Green 関数法に基づく研究についての結果をまとめたものであり、全9章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章は Marcus 理論に基づき DNA 中でのホールの移動を議論している。まず分子動力学計算により得られた古典軌跡から、ホール移動可能な DNA 構造を Franck-Condon 原理およびエネルギー保存則に基づき抽出し、それらの構造について一般化 Mulliken-Hush 法に基づいた量子化学計算と分子力場計算から Franck-Condon 因子を求めている。これらの因子から DNA 中のホール移動に関する速度を計算する手法を開発し、具体的計算へ適用している。計算で得られた電荷移動の速度は、熱的ホッピング機構では A-T 塩基ペア数に対して変化することはないが、超交換機構ではドナーとアクセプター間のブリッジ数に強く依存し、A-T 塩基ペアの増加と共に急激に減少することを見出している。これらの結果は Giese らが行った実験と一致し、本手法が DNA 中でのホール移動現象を調べる上で有用であると結論づけている。

第3章では、前章で開発した手法に基づき様々な化学修飾を施した DNA 類縁体中での電荷移動について議論している。化学修飾された塩基をもつ DNA、そしてリン酸エステル結合に代えてペプチド結合を持つ合成 DNA について理論計算を行っている。計算結果から、これらの化学修飾により塩基部位でのホールの安定性を変化させることができ、その結果、電荷移動速度を制御できると結論している。

第4章では、分子の電気伝導について Green 関数法と Landauer 公式に関する解析的な取り扱いについて議論を行っている。とくに、摂動論に基づいて新たに導出された近似 Green 関数は、非常に取り扱いやすい形式を持つが、分子の電気伝導に関わる全ての重要な性質を再現することを示している。

第5章では、前章で発展させた理論を Hartree-Fock (HF)法と組み合わせることにより、benzenedithiol 分子の電気伝導の性質について議論を行っている。計算結果から、

benzenedithiol 分子の場合には HOMO 軌道がその電気伝導には特に重要であることを明らかにしている。また、Green 関数のスペクトラム表示を用いることにより、HOMO-1 軌道と HOMO-2 軌道のように縮退している軌道間では、軌道間の干渉が分子の電気伝導に強く影響を与えることを見出し、特に benzenedithiol 分子の場合には、HOMO-1 軌道と HOMO-2 軌道の透過係数が著しく減少すると結論している。

第 6 章では、新たに開発された Nonequilibrium Green's function (NEGF)-based Hartree-Fock 法について述べ、NEGF 法の特徴であるバイアス下での分子の電気伝導、そして非平衡電子輸送に関して、その特徴を議論している。具体的に benzenedithiol 分子の電流特性を調べ、NEGF 法を用いた場合には、用いない場合(EGF 法)と比較して、大きな変化が生じることを見出している。このことは、分子から電極への部分的な電子移動が分子を不安定化させるので、分子は出来るだけ電子を引き抜かれないうに軌道エネルギーを変化させて応答することが原因であるとしている。EGF 法ではこのような分子から電極への部分的な電子移動を記述することができず、NEGF 法の特徴を強く表わしている結果であると言える。

第 7 章では、電子相関の影響を取り込むために開発した NEGF-based MP2 法の詳細について議論を行っている。具体的に fluorobenzenedithiol 分子に適用し、NEGF-based MP2 法を用いた場合には、NEGF-based HF 法と比較して計算結果に大きな違いが現れることを見出している。解析の結果、これは HOMO-1 軌道および HOMO-2 軌道の電子相関の影響が大きいとともに、これら軌道間の透過係数における干渉の影響が分子に導入した官能基の影響で低く抑えられた結果であると結論している。

第 8 章では、本論文で開発した理論的手法の応用として、分子トランジスター等を実現する上で重要と考えられる 3 端子分子デバイスについて議論を行っている。ゲート端子の影響を取り扱うために、静電容量モデルを導出し、NEGF-based HF 法と組み合わせて計算を行っている。静電容量モデルは扱いやすい形式を持ち、また NEGF-based HF 法に自然な形で導入することができるため、3 端子分子デバイスの特性を調べる上で優れた手法であることを述べている。

第 9 章は総括であり、本論文の成果をまとめている。

以上要するに、本論文は Marcus 理論および Landauer 公式を用いることにより、分子中の電子（ホール）移動および分子接合における量子電子輸送に関する様々な特質を理論的に明らかにしたものであり、本論文で開発された理論的計算手法は、分子エレクトロニクス開発の基礎的研究として理論化学および化学システム工学に大きな貢献をするものである。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。