

審査の結果の要旨

氏名 谷林 慧

半導体デバイスの微細化が物理的限界に近づきつつあることから、それに代わりうる候補として単分子デバイス等の分子エレクトロニクスが注目を集めている。単分子デバイスの可能性を探るために電極間単分子架橋の電気特性の研究が実験的にも理論的にも活発に進められているが、単分子架橋のコンダクタンスについては実験と理論の結果に大きな違いが見られる。本論文は、このような現状に鑑み、金電極間ベンゼンジチオレート分子を例に、単分子架橋のコンダクタンス測定法の中で最も信頼性の高い手法の1つであるSTMブレイクジャンクション法の実験データの理論計算による解析を試み、実験で見られる振舞いの物理的意味を解明しようとしたものである。本論文は6章からなる。

第1章では、本研究の背景を述べている。分子エレクトロニクスが注目を集めている理由と分子エレクトロニクスの潜在的可能性について概観した後、分子エレクトロニクスに向けた電極間単分子架橋の電気特性に対する研究の現状を概観している。特に、STMブレイクジャンクション法による単分子架橋のコンダクタンス測定について、STMプローブ基板間距離を引き伸ばしていく際のコンダクタンスの振舞いを既報の理論計算が解明できていない点を述べ、本研究の目的を明確にした。

第2章では、本研究の計算方法を述べている。本研究においては電極への分子の吸着エネルギーをはじめとしたエネルギー計算と、単分子架橋系に対するコンダクタンス計算を基に解析を行うが、前者には密度汎関数法を、後者はグリーン関数法を用いている。これらの方法の概略を述べている。

第3章では、本研究に用いるモデルの検討を行った結果を述べている。STMプローブと基板にはいずれもAu(111)表面を用いているが、これらを表すモデルとして大きさと層数の異なる10種類のクラスターモデルを検討した。Au(111)表面に吸着したS-C₆H₄-SHの吸着エネルギーを必要十分な精度で与えるか、なおかつ計算コストが現実的であるかという観点から検討した結果、表面最外層のAu原子9個と第2層のAu原子5個を含む2層構造モデルAu₈/Au₅が最もこれらの条件に適っていることを明らかにした。

第4章では、対向する2つのAu(111)表面と両者に吸着したベンゼンジチオレート(BDT)から成る単位BDT架橋のコンダクタンスと形成エネルギーについて、配置による変化を理論計算で検討した結果を述べている。第3章で得られたAu₈/Au₅を用いて設定した架橋構造モデル8種類について検討した結果、BDTが両表面に対して垂直な姿勢を示す表面間距離(単位BDT架橋が切断される直前で実現)においては最安定な吸着サイトの組み合わせが(fcc fcc)であること、および同構造の与えるコンダクタンスが他の構造の与えるコンダクタンスに比べて明らかに小さいことを明らかにした。さらに、この最安定配置と他の準安

定配置との間の熱揺らぎの可能性を考慮してコンダクタンス期待値を計算し、期待値がほとんど(fcc fcc)構造のみによって与えられることを明らかにした。異なる配置の間の熱揺らぎの可能性を考慮して単分子架橋系のコンダクタンス期待値を計算したのは、本計算が初めてである。

第 5 章では、STM ブレークジャンクション測定で得られるトレースカーブ、すなわち STM プローブ-基板間距離を引き伸ばしていく際のコンダクタンス変化曲線について解析した結果を述べている。引き伸ばしによる架橋構造の変化について、分子が常に両電極の中央に位置する配置 (配置 A)、分子が一方の電極との結合を常に保ちつつ電極表面に対し垂直である配置 (配置 B)、分子が一方の電極と強く結合して分子軸が傾いている配置 (配置 C) の 3 種類の配置を考慮し、これらの配置間の遷移の可能性を考慮してコンダクタンス期待値の引き伸ばし距離に対する依存性を求めた。その結果、STM ブレークジャンクション測定で得られるトレースカーブが良好に再現され、トレースカーブについて従来見られた実験データと理論計算との相違を解消することができた。さらに、この結果が配置 A から配置 C への遷移によるものであることを明らかにした。

第 6 章は総括である。

以上のように、本論文は、STM ブレークジャンクション法によるコンダクタンス測定において異なる配置間の遷移が起こる可能性にはじめて注目し、配置間の遷移ないし熱揺らぎを考慮することの重要性を示すとともに、この点を考慮するための理論的アプローチを確立した。これは、今後単分子架橋系を含む種々のナノ構造の電気特性の研究を進める上で大変有用な知見である。よって本論文のナノスケール物性工学への寄与は大きい。

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。