

審査の結果の要旨

氏名 俵 有央

近年、ナノ構造デバイスとして単一分子接合を応用する可能性を探索する一環として、2電極間に架橋された単一分子の電子輸送特性が実験と理論両面から盛んに研究されている。しかしながら、ベンチマーク系として広く研究されている金電極間ベンゼンジチオール (BDT) 分子についてさえ、研究グループ間の結果の一致は十分とはいえず、したがってその電子輸送特性の理解も不十分である。特に、実験では多数の観測データからコンダクタンス値のヒストグラムを作成して解析することが多く、測定が多くが室温溶液中で行われているのに対し、従来の理論計算の多くは絶対零度かつ真空中を想定しており、この両者のギャップを埋める研究は少ない。本論文は、有限温度における架橋分子構造の揺らぎと溶媒分子の存在を同時に考慮した第一原理計算により室温溶液中単一分子架橋系における構造と電流特性の動的相関を解明し、単一分子デバイス構築に向けての設計指針を得ようとしたものである。本論文は4章からなる。

第1章は緒言であり、ナノテクノロジー研究の流れの中での単一分子架橋系の研究の意義を簡潔に述べた後、その電子輸送特性に関するこれまでの実験および理論研究を概観している。特に、室温におけるBDT架橋分子の構造揺らぎや、極性架橋分子に対する水分子による影響等、実験測定環境を考慮した理論解析が最近報告されてはいるものの、非極性かつ疎水性の単純分子であるBDT分子架橋系に対してすら、有限温度における溶媒効果が未だ理解されていないことを指摘して、本研究の目的を明確にした。

第2章では、本研究の計算手法であるカー・パリネロ第一原理分子動力学法および非平衡グリーン関数法を述べている。まず両者の基盤となる密度汎関数法の概略を述べた後、密度汎関数法に基づく実際の計算において重要な事項のうち本研究で用いた一般化密度勾配近似および擬ポテンシャルについて説明している。その後、カー・パリネロ第一原理分子動力学法と非平衡グリーン関数法の概略を説明している。

第3章では、計算結果とそれに対する考察を述べている。本研究において溶媒水分子の振舞いが重要であることに鑑み、単分子架橋系の計算に先立ち、まず水のみについて第一原理計算した結果を述べている。交換相関ポテンシャルとして一般化密度勾配近似を用いることで、水分子におけるO-H結合長、HOH結合角、水素結合エネルギー、および室温純水溶液の動径分布関数について実験とよい一致が得られることを示し、本計算の手法の妥当性を確認している。

次に、金電極間BDT分子架橋系について計算した結果を述べている。まずBDT分子を固定した計算の結果において、電極間の水分子が層間距離約2.5Åの3層構造を形成していること、コンダクタンスが揺らぎながら時間推移していることを述べた後、水溶液中にお

ける BDT 分子のコンダクタンスヒストグラムのピーク値が $0.188 G_0$ (G_0 は量子化コンダクタンス) と真空中におけるコンダクタンス値 $0.201 G_0$ に比べて小さいことを指摘した。そして、この差が水分子による BDT 分子位置での静電ポテンシャル変化に起因することを明らかにした。

次に、BDT 架橋分子の構造の時間変化も考慮した計算の結果について、溶液中の場合のコンダクタンスヒストグラムが 2 個のガウス関数でよく近似できるのに対し、真空中の場合には少なくとも 3 個のガウス関数を要するという、明らかな形状の差異があることを述べている。また、溶液中ではコンダクタンスの揺らぎ幅が小さくなることを指摘している。さらに、溶液中と真空中のいずれにおいても、Au - S 結合長と C - C 間距離はコンダクタンスとほとんど相関を持たないのに対し、C - S 結合長とコンダクタンスの間には明瞭な負の相関があることを見出している。そしてこの相関が、フェルミ準位の少し下にある C - S 結合に関し反結合的な性格の準位の振舞いから理解できることを示した。

最後に、金電極間フェノールジチオール (PDT) 分子架橋系について計算した結果を述べている。コンダクタンス揺らぎが BDT 分子架橋系より大きいことをはじめとして、コンダクタンスヒストグラムの形状に BDT 分子架橋系と大きな違いがあることを見出した。一方、コンダクタンスと C - S 結合長との相関については BDT 分子架橋系と同様にみられることを指摘している。今後さらなる解析や考察が必要ではあるが、架橋分子種が分子架橋系の電子輸送特性および構造揺らぎに及ぼす影響に関し、新たな知見が得られたといえる。

第 4 章は総括である。

以上のように、本論文は、単一分子架橋系の電子輸送特性を第一原理計算により解析した。室温溶液中単一分子架橋系における構造と電流特性の動的相関とその分子種による変化を解析し、単分子架橋系に関する測定結果を解析する上で、また単一分子を利用したデバイスを将来設計する上で有用な知見を得た。よって本論文のナノスケール電子物性学、計算マテリアル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。