

審査の結果の要旨

氏名 大戸 達彦

本論文は『Theoretical Study of Electron Transport and Dynamics of Molecules on Metal Surfaces Based on First-Principles Calculations (第一原理計算に基づく金属上の分子の電気伝導とダイナミクスの理論的研究)』と題し、全8章からなる。STM からの電流は、金属表面上の単分子の構造変化を引き起こすことがある。その反応確率を分子軌道の観点から理解することは、表面反応を制御していく上で非常に重要であるが、印加する電圧などの影響のため、その定量的な予測は困難である。申請者は、密度汎関数法(DFT)と非平衡グリーン関数法(NEGF)を組み合わせ、さらに電流存在下での反応活性障壁を求める非平衡 Nudged Elastic Band(NeqNEB)法を開発した。これによって、伝導電子が分子振動を励起することで引き起こされる化学反応について、すべてのパラメータを第一原理計算から得てシミュレーションすることが可能となった。

第1章は序論であり、金属表面上に吸着した分子の分子軌道について、実験測定上での困難さと第一原理計算による予測の可能性について概説している。この分子の振動と分子軌道との相関によって引き起こされる現象について述べ、これらが有機半導体デバイスや表面化学反応の制御にとって重要であることを説明している。

第2章では、本論文で用いている第一原理的手法に共通するDFT法と、局在基底関数を用いたSIESTAパッケージへの実装について背景を記述している。

第3章では、第2章で説明したDFTを用いて、Cu(001)表面上に形成された金属単原子膜の電荷密度波転移の機構について論じている。Cu(001)表面のIn単原子膜は、温度によって可逆な電荷密度波転移によって対称性の低い低温相と対称性の高い高温相を行き来する。特定の振動モード方向に沿って原子構造を変化させ、バンド図をプロットすることにより、実空間の視点から電子・格子相互作用を解析している。電荷密度波相関長が短いとされるW(001)では、特定のモードに沿ってバンドの縮退が解け、パイエルズ転移が誘起されると示唆している。一方電荷密度波相関長が長いとされるIn/Cu(001)では、静的な構造変化によっては縮退が解けなかったことから、In/Cu(001)の電荷密度波転移は動的ヤーン・テラー効果によって誘起

されると結論している。

第4章では、金属電極に挟まれた分子あるいは分子膜の伝導度を計算するための NEGF の基礎理論を記述している。DFT から得られた電子状態を元に、電流—電圧曲線、伝導度、さらに非弾性トンネル電子分光 (IETS) の強度までを計算することが可能であると結論している。

第5章では、NEGF-DFT を用いて、さらに射影分子軌道を援用し、Ag(111)あるいは Al(111)電極に挟まれた PTCDA 分子膜の伝導特性について論じている。電極が Ag の場合は、Ag(111)の表面状態と分子軌道との混成による界面準位が形成されるため、理想的な Schottky 型の界面準位接続となる。一方電極が Al の場合、強い軌道の混成により Al と接する PTCDA 分子の軌道が界面に閉じ込められ、膜厚を増やすと Schottky 型に漸近することを明らかにしている。以上の結果から、分子軌道法による伝導機構の理解が重要であると結論している。

第6章では、伝導電子が引き起こす原子核のマイグレーションと分子振動励起についての基礎理論を記述している。NEGF-DFT によって電流が原子核に及ぼす力を計算することが可能であり、また振動励起についても分子軌道や分子振動の情報を元にモデルを構築できると結論している。

第7章では、NEGF-DFT を用いて Cu(001)上のメラミン分子のスイッチ機構について論じている。電流存在下での反応活性障壁を求める NeqNEB 法を導入、実装し、NeqNEB 法と IETS 計算から、反応座標と励起される振動モードを確定している。一つの伝導電子が多数の分子振動を励起する過程を取り込んだ共鳴モデルを構築することにより、第一原理計算から得たパラメータによってスイッチ確率の再現に成功している。マイクロな情報をもとにした共鳴モデルによってスイッチ確率を再現できると結論している。

第8章は総括であり、本論文の結果をまとめている。

以上のように本論文は、従来の NEGF-DFT 法を大きく発展拡張し、予測可能な理論計算の現実系への応用を可能にした。本論文で得られた理論的知見は、有機デバイスや触媒反応の理論化学、化学システム工学に大きく貢献する。

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。