



Title	Theoretical Study on Relationship between Open-Shell Electronic State and Electron Conductivity of Single Molecules and Their Aggregates toward Applications to Molecular Devices
Author(s)	甘水, 君佳
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101722">https://doi.org/10.18910/101722</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 (甘水君佳)	
論文題名	Theoretical Study on Relationship between Open-Shell Electronic State and Electron Conductivity of Single Molecules and Their Aggregates toward Applications to Molecular Devices (分子デバイスへの応用に向けた単分子および分子集積系の開殻電子状態と電気伝導性の関係に関する理論研究)
論文内容の要旨	

本学位論文では、開殻電子状態を有する単分子や分子性化合物の分子デバイス材料への応用に向けた基礎的知見を得るために、単分子および分子集積系の電子状態と電気伝導特性の関係を、量子化学理論、物性物理理論に基づくシミュレーションにより解明し、それらの電気伝導性を設計・制御する指針を得ることを目指した。本論文では、1つの分子で電子素子としての機能を示す単分子素子から、それらを繋いだ分子集積系として分子回路モデルや分子性結晶のモデルにも議論を拡張し検討を行なった。本論文は4部から構成される。

第1部では、開殻系の電子状態理論や、単分子の電気伝導特性、分子の磁気的相互作用の計算手法について説明した。第2部では開殻系金属錯体の構造とスピニン状態、単分子電気伝導性の関係を検討した。その結果、基底状態である開殻一重項(反強磁性、AFM)状態では、架橋配位子に電子供与性/求引性置換基を導入することで軌道の重なりが変化するため、置換基による電気伝導性の制御が可能であることを見出した。さらに、励起状態である強磁性(FM)状態では、電子分布が非局在化することによってAFM状態よりも電気伝導性が増加することを明らかにし、単分子トランジスタの可能性とその設計指針を提案した。第3部では、環状ポリエンを2つの鎖状ポリエンを繋いだ並列回路とみなすことによって分子並列回路モデルを構築し、分子回路の基礎的知見を得ることに成功した。特に、分子並列回路モデルでは量子干渉によってオームの法則が成立せず、環状ポリエン回路に流れる電流値は2つの鎖状ポリエンの電流値の和を上回ることを示し、さらに電子求引性置換基の導入によりその量子干渉を抑制できることを明らかにした。第4部では分子集積系をさらに拡張し、金属-有機構造体(MOF)を対象系として、スピニン状態と電気伝導性の関係を明らかにした。MOFを構成する金属錯体ユニット間の磁気的相互作用からAFM状態、FM状態を仮定して第一原理バンド計算を行なった結果、AFM状態では金属錯体に局在化していたスピニンが、FM状態では有機リンカーハー広がることを見出した。このようなSOMOの非局在化から、FM状態では高い電気伝導性を示すことが示唆され、分子集積系においても単分子と同様にスピニン状態変化による電気伝導性制御が可能であることを明らかにした。

以上のように、本論文では開殻電子状態がもたらすスピニン状態による電気伝導性の制御について、単分子から分子集積系に至るまで、その関係性を明らかにした。本論文の成果は、分子エレクトロニクス分野において、開殻電子状態を利用した単分子素子の設計指針を提供するとともに、開殻電子状態を利用した分子デバイスの理論設計や材料設計における指針を示す点で貢献が期待される。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 甘水 君佳 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主査 教授	北河 康隆
	副査 教授	松林 伸幸
	副査 教授	水垣 共雄
	副査 教授	奥村 光隆 (理学研究科)

## 論文審査の結果の要旨

近年、シリコンデバイスの微小化に伴い、分子自体を電子素子とする単分子素子やそれらを集積させデバイス化した、分子デバイスが提唱されている。しかしながら、もっとも基本となる分子の構造、電子状態と電気伝導性の関係は十分に明らかになっていない。また、それらの材料に適した分子を明らかにすることも課題となっている。現在、単分子素子の候補として、開殻電子状態を有する分子が注目されている。開殻電子状態を有する分子は、比較的小さな外場によりスピinn状態を変化させられる場合があり、このスピinn状態変化を利用した電気伝導性制御が期待される。しかし、開殻分子の電子／スピinn状態と電気伝導性の関係は明らかになっていない。

そのような背景から、本学位論文は、分子デバイスへの応用に向けた基礎的知見を得るために、量子化学理論、物性物理理論そしてコンピュータシミュレーションに基づき、開殻電子状態を有する分子およびそれらの集積系における構造、電子／スピinn状態と電気伝導性の関係を明らかにすることを目的としている。

本学位論文では、まず開殻電子状態を有する金属二核錯体の構造と電子／スピinn状態、単分子電気伝導性の関係を詳細に調べ、架橋配位子に導入した置換基により、分子構造と電気伝導性が変化することのみならず、スピinn状態変化によっても電気伝導性が大きく変化することを明らかにした。次いで、一つの環状ポリエンを二つの鎖状ポリエンが繋がった並列回路とみなすことにより分子並列回路モデルを構築し、分子回路の基礎的知見を得ることに成功した。特に、量子干渉が分子並列回路の電気伝導特性に影響を与えることを示すとともに、置換基の導入により開殻性を変化させ量子干渉を制御できることを明らかにした。最後に開殻分子が集積した系として、金属二核錯体が集積した金属-有機構造体(MOF)の結晶において、電子／スピinn状態と電気伝導性との関係を明らかにした。その結果、単分子素子に見立てた金属二核錯体が集積した際の素子間の量子干渉の影響を示したとともに、その制御が分子回路の設計指針に重要なことを示した。

以上のように、本学位論文では開殻電子状態を有する分子において、分子構造、電子／スピinn状態、そして電気伝導性の関係性を明らかにするとともに、さらにそれらを集積させた系の電気伝導挙動も明らかにすることに成功した。これらの成果は、分子スケールでの電気伝導性への基礎的な知見を与えるのみならず、分子エレクトロニクス分野において、単分子素子や分子回路の設計指針の一つとなるものと考えられる。以上より本学位論文は、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。