Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Development and Applications of Electron Conductivity Calculation Method for Open-Shell Molecules |
| Author(s) | Nakanishi, Yasuyuki |
| Citation | 大阪大学, 2011, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/27644 |
| rights | |
| Note | |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【42】

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 中　西　康　之（なか　にし　やす　ゆき） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博　士（理　学） |
| 学　位　記　番　号 | 第　２４３３７　号 |
| 学位授与年月日 | 平成 23 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第４条第１項該当<br>理学研究科化学専攻 |
| 学　位　論　文　名 | Development and applications of electron conductivity calculation method for open-shell molecules<br>（開殻系分子の電気伝導計算手法の開発とその展開） |
| 論　文　審　査　委　員 | （主査）<br>教　授　奥村　光隆<br>（副査）<br>教　授　中澤　康浩　　教　授　中村　春木 |

## 論　文　内　容　の　要　旨

本博士論文の主軸は次の２点である．

１点目は，開殻系分子の電気伝導性を計算する手法の開発である．２点目は，計算量の少ない密度汎関数理論（DFT）を元にして，実在系分子を少ない計算機コストで計算できる手法の開発である．本博士論文では，上記の２点を組み合わせた手法を開発し，スピン状態の違いが電気伝導性にどのような影響をもたらすのかを説明している．

１．理論の定式化

開殻系分子の電気伝導性を扱う為にモデルハミルトニアンを考えた．このモデルハミルトニアンは，電極部分と分子部分とに分割したハミルトニアンと分子と電極との相互作用を表すポテンシャル項からなる．開殻系分子の電子状態を表現するために，分割された各ハミルトニアンのあらわな式にはスピンインデックスを用いることによって定式化した．この意味するところは，通常１つの軌道には２つのスピン量子数の異なる電子が存在できるが，それを各電子に対し別々の軌道に属するように軌道を分割する．そうすることで開殻系分子の電子状態を記述でき，これを用いることで開殻系分子の電気伝導性を計算することが可能になる．

透過確率は次の仮定の元に定式化した．１）電極と分子の相互作用は電極に直接結合しているサイトのみを考慮する．２)電極･電極間の相互作用は考慮しない．透過確率の式中には，電極と分子の相互作用に関する因子があり，この因子はLuoらによって提唱されて方法を用いることで計算できる．しかしながら彼らの方法は，LUMOのみに依存した方法で LUMO が縮退している場合は不適切な結果を招く恐れがある．そこで縮退系でも使えるように Boltzmann 分布を用いてそれを拡張した．この透過確率を用いることで開殻系分子の電流値を計算することができる．

２．理論の妥当性

理論の妥当性を調べる為に Extended Metal Atom Chain (EMAC)分子に焦点を当てた．この分子は一次元上に金属が並んだ構造で，実験から末端の金属に存在する電子はお互い反平行になっていることが分かっている．Conductive･AFM 測定からこの分子の電流値は１V 下で８nA であると報告されている．計算により本系の LUMO 付近の軌道を調べると LUMO+1 と縮退していることが明らかになった．このことから，上述のように LUMO+1 も計算に取り込む必要がある．その計算値は 5.11nA で実験値を再現することができ，本手法の妥当性を示すことができた．

３．スピン状態の影響

スピン状態の影響を調べる為に人工 Metal･DNA に着目した．本系は，高スピン（HS）状態と低スピン（LS）状態のエネルギーがほぼ縮退しているため，HS 状態と LS 状態での電流値を比較するのは興味深い．計算結果は，HS 状態のほうが LS 状態よりも伝導性がよいことが分かった．これは，HS 状態での分子軌道が LS 状態の分子軌道の広がりよりも多いことに起因する．また，透過確率を調べることによりこの原因を詳細に解析することができた．

## 論文審査の結果の要旨

申請者は，実在開殻系分子の電気伝導性を、密度汎関数理論により得られた電子状態と弾性散乱グリーン関数法によって，少ない計算機コストで計算できる手法の開発をおこなった．特に擬縮重した電子状態を有する開殻系分子の電気伝導性を算出するために，ハミルトニアンにスピンインデックスを導入すると共に透過確率の算出に(1)電極と分子の相互作用は電極に直接結合しているサイトのみを考慮すること，（2)電極･電極間の相互作用は考慮しないという近似を導入した．また，透過確率の算出式中の電極と分子の相互作用に関する因子の算出に対して， Luo らによって提唱されて方法を縮退系でも使えるように拡張した．この結果、BS 近似に基づく開殻系分子の電流値を計算することが可能となった．

この手法の妥当性は，実在の Extended Metal Atom Chain (EMAC)分子の電気伝導性を理論計算で算出した値と実測値を比較することにより妥当性を検討した．その結果、Conductive･AFM 測定からこの分子の電流値は１V 下で８nA であると報告されているのに対して、理論計算では本系の擬縮重した HOMO･LUMO 近傍のいくつかの軌道を考慮することにより，計算値は 5.11nA で実験値を再現することができ，本手法の妥当性を示すことができた．

さらに申請者は，妥当性を検証された本手法を多核金属原子を内包する人工 Metal･DNA の電気伝導性に対するスピン状態の影響を検討した．この系は，高スピン（HS）状態と低スピン（LS）状態のエネルギーがほぼ縮退している．そのために，HS 状態と LS 状態での電流値を比較するのは実測と理論の興味深いものである．これらの系の計算結果からは，HS 状態のほうが LS 状態よりも伝導性がよいことが分かった．これは，HS 状態での分子軌道が LS 状態の分子軌道の広がりよりも多いことに起因する．また，透過確率を調べることによりこの原因を詳細に解析することができた．さらに，磁気的相互作用を検討し，基底スピン状態が低スピン状態であることを明らかにすると共に，実験で示唆されている基底高スピン状態は、基底状態に近接した高スピン状態に由来するもので真の基底状態は低スピン状態であることも理論的に明らかにした。また，理論計算を実施した時点では，基底スピン状態が明らかになっていなかった他の人工 Metal･DNA に対しても先験的に低スピン状態が基底スピン状態あることを予測し，実験的にも基底スピン状態が低スピンであることが後に明らかになり，我々の計算の妥当性が証明された．

以上の研究から、申請者は開殻系分子の伝導性と磁性を量子化学計算と弾性散乱グリーン関数法により，詳細に解明した．これらの結果は、開殻系分子の電子状態解明に新たな知見を付与するものである．よって，本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものであると認める．