



Title	QUANTUM THEORETICAL STUDY ON CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS IN MOLECULAR TRANSPORT PHENOMENA
Author(s)	Suwannawong, Sawanya
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/59627">https://doi.org/10.18910/59627</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name	SAWANYA SUWANNAWONG (サワニャー スワンナウオン)
Title	QUANTUM THEORETICAL STUDY ON CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS IN MOLECULAR TRANSPORT PHENOMENA (分子輸送現象における電流電圧特性の量子論的研究)
<p><b>Abstract of Thesis</b></p> <p>Nowadays, scientific issues have been focused on nanotechnology and properties of particular particle transport phenomena, and thus, atomistic-scale computations have been utilized in various research fields of physics, chemistry, biology, materials sciences, and engineering applications. In this thesis, we have developed a theoretical model to distinguish electrical conductance of molecular species in terms of current-voltage (I-V) characteristics. A novel method to evaluate non-equilibrium electronic processes is proposed, which may overcome a computational barrier limited in ground states. Some numerical results from ab initio computations are also demonstrated, focusing on the orientation of molecules to the electrode surfaces in non-equilibrium transport processes, such as single-molecule junctions and oxygen reduction reactions (ORR). Our theoretical model is developed based on the Heisenberg uncertainty principle and numerical procedures in density functional theory. Further computations have been carried out to investigate a relationship between the orientation of dipole moment and energy levels in molecules under the external electric field.</p> <p>Firstly, the present method is applied to a single-molecule junction in deoxyribonucleic acid (DNA) sequencing technique by using nano-gapped sensing electrodes, where four types of DNA bases can be identified by tunneling current measurement associated with the unique conduction property of each base. Sequential identification of DNA bases by measuring their electrical conductance is one of the most interesting topics, because it is expected to reduce the time and cost for sequence analyses for gene therapy, safety of foods, and criminal investigations. In the present study, electric current responses are evaluated as a function of rotation angles defined along a chemical bond between the sugar and base. It is found that orientations of molecular orbitals to the electric fields result in differences in the dipole moments and in the energy changes. As a result, the computed electrical conductance is in reasonable agreement with the previous results from both experimental and theoretical approaches by other groups.</p> <p>In another topic, we apply our developed method to ORR observed in proton exchange membrane fuel cells that have attracted significant attention as an alternative energy source, owing to their low operating temperature and applicability in both stationary and portable uses. Such clean energy sources are expected to be a promising solution to overcome several problems in the worldwide energy crisis and environment pollution. For the wide area use, however, the most critical problem is the high production cost and the high overpotential which is principally caused by ORR. The ORR is a complicated interfacial reaction which includes various possible intermediate pathways depending on the adsorption and dissociation of molecules. There have been numerous studies about ORR using various computational methods; however, previous works seem to propose contradictory conclusions due to the different computational procedures and limitations in different frameworks. Although most of the results may usefully provide the detail of ORR mechanism and discuss the possibility of each pathway regarding to the activation energies, non-equilibrium electronic process has not been explained enough. In this study, focusing on the interaction between dissociatively adsorbed molecules and catalyst surface, the I-V characteristics are evaluated for each possible adsorption pathway. Our model can sense the difference in the geometrical configurations from the viewpoint of non-equilibrium electronic process. Furthermore, the ab initio molecular dynamics simulations are performed to simulate the dynamical behavior of an adsorbed molecule to the modeled surface, and electrical profiles are also proposed as a novel approach to describe the charge transport in ORR.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( SAWANYA SUWANNAWONG )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	川野 聡恭
	副 査	教 授	尾方 成信
	副 査	教 授	杉山 和靖
	副 査	准教授	土井 謙太郎

論文審査の結果の要旨

SAWANYA SUWANNAWONGさんは、論文のなかで、ナノスケールの非平衡輸送現象に注目し、特に分子運動とそれに伴う電荷輸送現象を対象として量子力学に基づいた新しい理論的アプローチを展開している。具体的には、量子効果であるトンネル電流によるDNAの一塩基分子の解読や固体高分子形燃料電池に見られる酸素分子の還元反応等、今後の科学技術の発展に大きく貢献することが期待される課題について、微視的視点から現象の本質を解明することに挑戦している。電子を量子と見たときの非平衡現象について、ハイゼンベルグの不確定性原理を応用して分子スケールで見た電流電圧特性に関する理論モデルを展開し、外部電場存在下の分子構造における電子の応答つまりは電流を解析している。この手法により、これまで定常的な基底状態の解析に限られていた第一原理解析を用いて、非平衡現象を扱うことが可能となった。ナノギャップ電極に挟まれたDNAの塩基分子を想定し、電極によって外部電場が印加されたときの電子状態変化からハイゼンベルグの不確定性原理に基づいて電流値を解析し、電流電圧特性を導出して電気伝導率を見積もっている。その結果、DNAを構成する4塩基分子、アデニン、グアニン、チミン、シトシンが識別され、その序列について、他者の実験値と理論モデルの結果と定性的に一致することが示されている。電子状態の電場応答から、分子の持つ双極子の変化がエネルギー状態の変化をもたらし、そのことが電流電圧特性に反映されることが明らかにされた。これは、量子力学に基づいて電子状態を解析したことによる結果であり、従来法に対してさらに微視的スケールの現象と観測結果を明示的に結び付けるものである。また、固体高分子形燃料電池の正極で見られる酸素分子の還元反応に伴う電荷移動について、電流電圧特性を評価し、反応経路と電気伝導性を関連付ける新しい観点から考察を行っている。そのなかで、触媒であるプラチナ表面近傍に存在する酸素分子の配向に対する電子の電場応答が解析され、従来は平衡かつ定常的な議論に限られていた方法論を非平衡現象へ発展させるものであることが示されている。

なお、本研究で展開された手法は、ここで挙げた課題に限定されることなく、機械工学に関連する諸問題への適用が期待される。本研究のさらなる発展として、分子のダイナミクスと電子の輸送現象をカップリングすることにより、マルチスケールの非平衡現象をも本理論モデルの対象とされることが示唆される。

以上より、SAWANYA SUWANNAWONGさんの論文は、研究課題とそれを解決するための手法に独創性があり、学術的にも機械工学の新分野を開拓するものと評価されることから、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。