

令和元年6月17日現在

機関番号：54501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04876

研究課題名(和文) 分子性架橋デバイスのデザインに関する理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical design study on molecular bridge devices

研究代表者

中西 寛 (Nakanishi, Hiroshi)

明石工業高等専門学校・専攻科・教授

研究者番号：40237326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子架橋に印加する電場の効果を、第一原理計算を援用して調査し、分子架橋デバイスのデザインの研究を行った。架橋分子として中心金属M(M=Co, Ni, Cu, Zn)をもつポルフィリンテープを取り上げ、電子状態を計算した。テープ幅方向に電場を印加した場合に、バンドギャップに顕著な増加がみられた。特にd-バンドが満たされたM=Cu, Znの場合は、 $\pi$ バンドがフェルミレベル近傍に位置し分子面内電気双極子が容易に誘起され、バンドギャップへの影響が大きい。ソース-ドレイン間バイアスについて、M=Coの場合に多数スピン電子において半導体的I-V特性を示し、少数スピン電子では、負性(微分)抵抗を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体電子デバイスはこれまで微細化により、集積度、省エネ化などの性能を上げてきたが、昨今、その原理的限界に達しようとしている。次世代のデバイス材料として、合成された分子を用いるものがある。本研究では、赤血球中で分子機械と称されるヘモグロビンにヒントを得て、そのガス交換を担う活性中心のポルフィリン構造を対象とした。ポルフィリンのユニットを繋げたテープ状ポリポルフィリンによる分子架橋において、分子周辺の電極で電圧を印加することにより、デバイスとしての機能を引き出せるかを研究した。その結果、現行のFETやトンネルダイオードに似た機能を分子一つで実現できる可能性があることが示された。

研究成果の概要(英文)：We investigated the effects of electric field on molecular bridge to gain insights into its design for applications in electronics and spintronics. We identified the changes in its band structures for the poly-porphyrin tapes with their different central metal atoms M (M = Co, Ni, Cu, Zn) and in the presence of electric field. For M = Cu and Zn, an applied field parallel to the width of the tapes easily induces electric dipole on the molecule and increases the band gap. For these cases, the d-bands are fully occupied and the  $\pi$  bands are near the Fermi level. Moreover, the induced electric dipole is greater for M = Cu and Zn than for M = Ni and Co. Calculation of the source-drain bias voltage found that for M = Co case, the minority and majority spin electrons have negative resistance and normal semiconductor properties, respectively. These results indicate that the electric conductivity of molecular bridge can be controlled by the application of electric fields.

研究分野：物性理論

キーワード：分子架橋 分子エレクトロニクス 接合界面 機能性分子 第一原理計算 センサー 電子デバイス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

これまでの原子架橋・分子性架橋に関する一連の研究：基盤 C：2001-2003 から始まり、基盤 C：2004-2006、基盤 C：2007-2009、基盤 C：2010-2012 において、分子の機能性のデザイン、接合界面のデザインに関するナノ物性の知見を集約してきた①-⑩。本研究では、電極により機能する分子性架橋デバイスのデザインを行った。ヘモグロビンは、よく知られているように赤血球に含まれ、ガス交換 ( $O_2$ 、 $CO_2$ ) 機能を担っている主体である。反応中心は鉄原子を抱えるヘム (Fe ポルフィリン) であるが、ヘム単独ではこのような機能は生じない。周りのポリペプチド分子の構造が、ガス交換の機能を生み出すヘムの環境を作り出していると考えられている。このような環境を作り上げ機能発現させるポリペプチドの高次構造は、ポリペプチドの一次構造上のコーディング(アミノ酸の配列)に従って特定の形状に畳み込まれことにより形成される。このポルフィリン周りの効果については、我々も注視して調べてきた⑪-⑬。それぞれ個別の基がポルフィリンへ接近することによる効果は、一つ一つ解明していくことができる。しかし、生物が膨大な時間をかけて進化という遺伝的アルゴリズムで獲得してきた全機能を得ることは、将来は可能かも知れないが、現段階で望む特性をもつタンパク質の高次構造を作り込むアミノ酸配列をコーディングすることは計画当初あまりにも尚早であった。本研究では当時の技術水準の延長上にある、より現実的な手法を選んだ。分子性架橋の場合は、ポルフィリンを支えるポリペプチドの代わりに、ポルフィリンを支える2つ以上の電極表面を考えることができる。すなわち人工的な複数の電極で支え、囲まれた分子架橋系を考え、その電極の配置、電極間のバイアス電圧、周辺電位 (ゲート電圧) 等を変えることにより分子の電子的環境を修飾することを想定した。

### 2. 研究の目的

生体分子機械と称されるヘモグロビンの機能と構造からヒントを得た機能デバイスとしての分子性架橋の構造として、“人工的な複数の電極で支え、囲まれた分子”の分子性架橋系を考え、その電極の配置、電極間のバイアス電圧、周辺電位 (ゲート電圧) 等を変えることにより分子の電子的環境を修飾し、機能性を発現させる分子性架橋デバイスに関する計算機マテリアルデザインの研究を行う。

### 3. 研究の方法

架橋させる分子として、一つの分子面を持ちポルフィリン構造が繰り返されるポリテープポルフィリンを取り上げ、密度汎関数理論を基にした第一原理計算で電気的特性、ガス分子吸着特性における周辺電極による電圧印加効果について調査する。ポルフィリン中心には、水素の他、様々な金属原子  $M$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) を配置して、ポルフィリンの電子状態を修飾した。なお、ポルフィリン分子にオーミック接続する電極 (以下、ソース・ドレイン電極と記載) とポルフィリン分子周辺に空間を隔てて配置する電極 (以下ゲート電極と記載) を取り扱った。

### 4. 研究成果

#### (1) ゲート電極の効果

##### ①電気的特性

架橋分子面に垂直に電場を印加した場合 (a) と、分子面に平行にテープ幅方向に印加した場合のバンドギャップの変化を図1に示す。架橋分子面に垂直な場合は、ほと

んど変化が見られず、ゲート電極による機能発現には、ポルフィリン分子面に平行に電場を印加するゲート電極配置が、垂直に印加の場合より有効であることが分かった。図2に価電子帯と伝導体の变化を示す。特に中心金属の d 電子数が多い (銅、亜鉛等の元素) では、

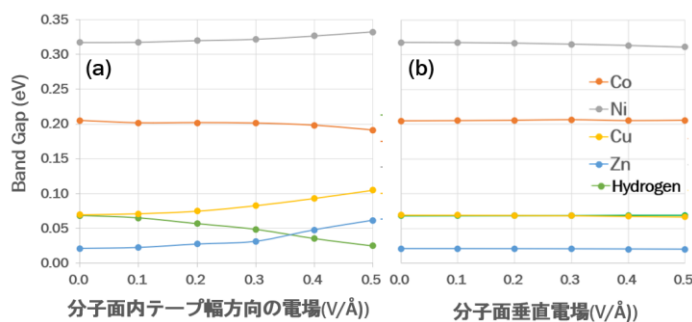


図1. バンドギャップのゲート電極による電場依存性。

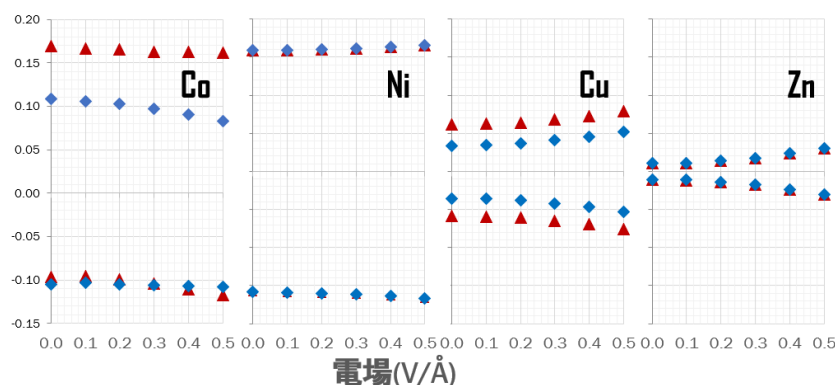


図2. 価電子及び伝導電子バンドのテープ幅方向電場依存性。

ポルフィリン分子の $\pi$ 電子状態がフェルミレベル近傍にあるためポルフィリン分子面内方向への電子双極子誘起が容易で、電場によるバンドギャップ制御を効果的に行えることがわかった。<sup>⑭</sup>

### ②ガス分子吸着

ポルフィリン中心金属へのガス分子吸着とゲート電圧印加においては、中心金属をコバルト、吸着ガス分子を一酸化窒素、分子面に平行電場を印加するゲート電極配置で、バンドギャップの印加電場依存性が、ガス分子吸着の有無により増減傾向が逆になることを見出した。図3に、一酸化窒素吸着時のバンドギャップの電場依存性を示す。図1（オレンジ実線）では、電場の増大とともに減少しているのに対し、図3では、増加しているのが分かる。<sup>⑭</sup> この特性は、ガスセンサーデバイスとしての応用が期待できる。

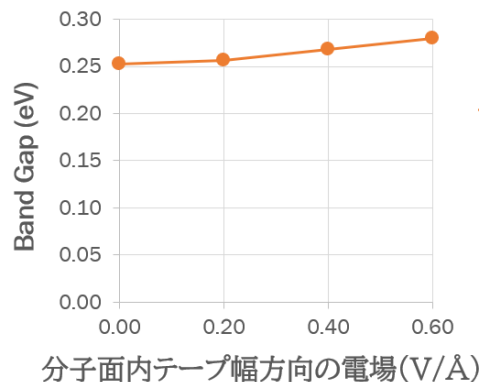


図3. 一酸化窒素が吸着した場合のバンドギャップの電場依存性。

### (2) ソース・ドレイン電極の効果

ポルフィリンテープの両端にソース電極、ドレイン電極を設置し電流を流した場合の電極間バイアス電圧依存性を調べた。図4にCoポルフィリンの場合の結果を示す。多数スピン電子に対しては典型的な半導体のI-Vカーブ特性を示すのに対し、少数スピン電子に対しては負性微分抵抗を示した。多数スピン電子バンドギャップ内のバイアス電圧では、非線形電子部品としての応用が考えられ、多数スピンに対しては、トンネルダイオードと同じく発振に利用することができる。スピン依存性を積極的に利用した磁気センサーデバイス、スピントロニクスデバイスへの応用も考えられる。<sup>⑮</sup>

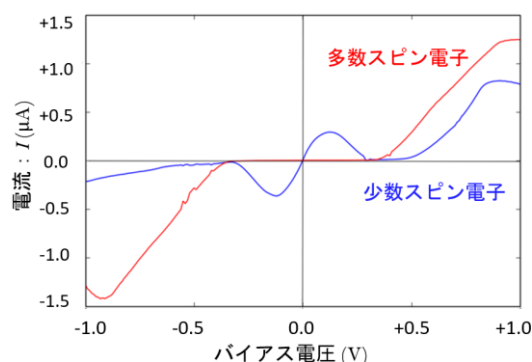


図4.Co-ポルフィリンテープのI-V特性。

### (3) 電極材料と分子の安定性

電極を構成する元素においては、ソース・ドレイン電極としてオーミック接続しかつポルフィリン分子を強固に支え、また、分子を分解せず、酸化しにくい金属電極が必要である。前者には、Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Hf, Ta, W, Reが、後者にはAuが有効であることが分かった。<sup>⑯</sup>

### <引用文献>

- ① Y. Morigaki, et al., "Quantized conductance in an atom-size bridge made from magnetic materials", J. Appl. Phys. 88(2000) 2682.
- ② H. Nakanishi, "Atom bridge made from magnetic materials -Atomic Configuration and Magnetic Properties-", Surf. Sci. 493(2001) 757.
- ③ H. Nakanishi, et al., "Effects of the intra-site Coulomb interaction on electron transport in an atom bridge" Appl. Surf. Sci. 169-170(2001) 73.
- ④ H. Kasai, et al., "Magnetic properties of Fe-Ni alloy atom bridges", Surf. Sci. 514(2002) 156.
- ⑤ H. Nakanishi, et al., "STM-tip induced magnetic state change of Fe-atom bridge", Surf. Sci. 514(2002) 161.
- ⑥ H. Nakanishi, et al., "Transport and Magnetic Properties of Magnetic Alloy Atom Bridge", Physica E, 18(2003) 251.
- ⑦ H. Nakanishi, et al., "Transport properties of magnetic atom bridges controlled by a scanning tunneling microscope", Appl. Surf. Sci. 212-213(2003) 829.
- ⑧ H. Nakanishi, et al., "CO adsorption effects on the electronic properties of Fe tape-porphyrin", J. Phys.: Cond. Matt. 19(2007)365234.
- ⑨ T. Q. Nguyen, et al., "Adsorption of diatomic molecules on iron tape-porphyrin: A comparative study", Phys. Rev. B, 77(2008) 195307.
- ⑩ T. Q. Nguyen, et al., "The adsorption of NO on various metal tape-porphyrins: A first principles study", J. Phys. Soc. Jpn., 78(2009)14706.
- ⑪ M. Tsuda, et al., "Side-on O2 interaction with heme-based nanomaterials. ", Eur. Phys. J. D 38, (2006)139.

- ⑫ E. S. Dy et al, "A theoretical analysis on the interaction between tin (II) porphyrin and platinum and the electronic characteristics of their reaction product", Chem. Phys. Lett. 422 (2006)539.
- ⑬ M. Tsuda, et al., " Hemoglobin Components as Cathode Electrode Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cells", e-J. Surf. Sci. & Nanotech 2 (2004) 226.
- ⑭ 中西 寛、他, "Effects of Molecular Adsorbate and Electric Field on Porphyrin Tapes", 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018.
- ⑮ E. F. Arguelles, et al., "Spin-selective quantum resonant tunneling in Co-tape porphyrin", 4th International Workshop on Quantum Materials Design for Nanotechnology Applications, 2019
- ⑯ R. L. Arevalo, et al., "Tuning methane decomposition on stepped Ni surface: The role of subsurface atoms in catalyst design", Sci. Rep. 7 (2017) 13963.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, DFT-guided design of catalysts for methane activation, AIP Conference Proceedings, 査読有、Vol. 2040, No. 1, 2018, 02004 (4 pages)  
DOI: 10.1063/1.5079046
- ② Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Susumu Yamaguchi, Koichiro Asazawa, Adsorption of carbohydrazide on Au(111) and Au<sub>3</sub>Ni(111) surfaces, Catalysis Letters, 査読有、Vol. 148, No. 4, 2018, 1073-1079  
DOI: 10.1007/s10562-018-2327-2
- ③ Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Mary Clare Sison Escano, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Tuning methane decomposition on stepped Ni surface: The role of subsurface atoms in catalyst design, Scientific Reports, 査読有、Vol. 7, 2017, 13963 (7 pages)  
DOI: 10.1038/s41598-017-14050-3
- ④ Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Mary Clare Sison Escano, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Ru-catalyzed steam methane reforming: Mechanistic study from first principles calculations, ACS Omega, 査読有、Vol. 2, No. 4, 2017, 1295-1301  
DOI: 10.1021/acsomega.6b00462
- ⑤ Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Shohei Ogura, Katsuyuki Fukutani, CO adsorption on (110)-(1×2) missing-row reconstructed surfaces of Pd, Au, and Pd<sub>3</sub>Au: Electronic structures and vibrational frequencies, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有、Vol. 86, 2017, 044712 (9 pages)  
DOI: 10.7566/JPSJ.86.044712
- ⑥ Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Mary Clare Sison Escano, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, First principles study of methane decomposition on B5 step-edge type site of Ru surface, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有、Vol. 29, No. 18, 2017, 184001 (7 pages)  
DOI: 10.1088/1361-648X/aa66c7
- ⑦ Ryo Kishida, Hideaki Kasai, Susan Menez Aspera, Ryan Lacdao Arevalo, Hiroshi Nakanishi, Branching Reaction in Melanogenesis: The Effect of Intramolecular Cyclization on Thiol Binding, Journal of Electronic Materials, 査読有、Vol. 46, No. 6, 2017, 3784-3788  
DOI: 10.1007/s11664-017-5299-x
- ⑧ Allan Abraham B. Padama, R. A. Villaos RA, Jason R. Albia, Wilson Ageric Tan Dino, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, CO-induced Pd segregation and the effect of subsurface Pd on CO adsorption on CuPd surfaces, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有、Vol. 29, No. 2, 2017, 25005 (8 pages)  
DOI: 10.1088/0953-8984/29/2/025005

[学会発表] (計 4 1 件)

- ① Elvis Flaviano Arguelles, Spin-selective quantum resonant tunneling in Co-tape porphyrin, 4th International Workshop on Quantum Materials Design for Nanotechnology Applications, 2019
- ② 中西 寛、メタン酸化触媒 PdO(101)における硫酸化(硫黄被毒)機構、日本物理学会 第 74 回年次大会、2019
- ③ 中西 寛、Effects of Molecular Adsorbate and Electric Field on Porphyrin Tapes、日本物理学会 第 73 回年次大会、2018
- ④ Bhume Chantaramolee, HCHO dissociation on Pt(111) and Rh(111)、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017
- ⑤ Carlo Angelo Pelotenia, Ethylene Decomposition on Different Transition Metal Catalysts、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017
- ⑥ Ryan Lacdao Arevalo, How do Ru and Ni surfaces catalyze methane decomposition?, American Chemical Society 254th National Meeting and Convention, 2017
- ⑦ Hiroshi Nakanishi, COMPUTATIONAL MATERIALS DESIGN OF VIRTUAL NOBLE METALS, Joint UK-Japan Symposium on Nanomaterials, Catalysis and Hydrogen Research, 2017

- ⑧ Hiroshi Nakanishi, Inter-element Fusion Design for creating high performance material function,  
3rd Computational Chemistry (CC) Symposium -The main symposium of ICCMSE 2017、2017

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：笠井秀明

ローマ字氏名：KASAI, Hideaki

研究協力者氏名：Ryan Lacdao Arevalo

ローマ字氏名：Ryan Lacdao Arevalo

研究協力者氏名：Susan Menez Aspera

ローマ字氏名：Susan Menez Aspera

研究協力者氏名：Pelotenia Carlo Angelo

ローマ字氏名：Pelotenia Carlo Angelo

研究協力者氏名：Elvis Flaviano Arguelles

ローマ字氏名：Elvis Flaviano Arguelles