

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月23日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656009

研究課題名（和文）分子ニューラルネットワークによる確率共鳴デバイスの創成

研究課題名（英文）Creation of stochastic resonance devices by molecular neural network

研究代表者

松本 卓也 (MATSUMOTO TAKUYA)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50229556

研究成果の概要（和文）：

酸化還元活性を有する巨大分子と DNA テンプレートで構成されたナノネットワーク分子デバイスを自己組織化プロセスとトップコンタクト電極を用いて形成した。電気的特性はクーロンブロッケードネットワークモデルで良く記述できた。コンダクタンスは、ゼロバイアス付近ではほぼ完全となり、明瞭な閾値電圧で立ち上がった。このデバイスを用いて、ノイズによって誘起される確率増幅現象を観測した。

研究成果の概要（英文）：

Molecular network nanodevices consisting of redox-active huge molecules and DNA template were formed by self-organization process and top-contacted electrodes. The electrical properties of these devices are explained by Coulomb blockade network model. The I-V curves show complete zero conductance at zero-bias and clear threshold at rising edge. Using this devices, Noise-induced stochastic enhancement is observed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,000,000	330,000	3,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：バイオ分子、巨大分子、確率共鳴、脳型動作

## 1. 研究開始当初の背景

単分子素子の概念は Aviram と Ratner によって 1974 年に提唱された。この考え方は、広い意味では有機太陽電池や有機 EL デバイスなどに生きているが、個々の分子が機能するデバイスは、まだ実現していない。一方、近年、走査プローブ顕微鏡やブレイクジャンクションによる単分子伝導計測技術が急速に進歩した。表面（電極）-分子界面の伝導は、分子の結合角やコンホメーションに対して敏感で、多様で興味深い物性が明らかになりつつある。しかし、デバイスへの道筋は

未だ明確ではなく、分子間の配線方法も組み入れて物性と機能を結びつけるアーキテクチャーが待望されている。

## 2. 研究の目的

ゆらぎを積極的に利用し、生物のように柔軟性に富む動作を行う脳型の情報処理デバイスが求められている。現在の高速、高密度、高信頼性を追求する半導体素子とは異なり、自然界では、確率的な要素が集散的に働き、確率共鳴を基礎とする欠陥に寛容で柔軟な情報処理が行われている。たとえば、微小か

つ莫大な数のマイクロ・ナノマシンを用いて、集成的にある目的を達成しようとするれば、これらに直接搭載できる超低消費電力かつ自己組織的に自然に組み上がるニューラルネットワークが必要である。本研究は、分子の自己組織化を用いて、分子物質でニューラルネットワークを構築しようとする試みである。

### 3. 研究の方法

ニューラルネットワーク研究の核心は、脳の数学モデルを実現する人工的方法の探求である。神経細胞の発火に対応する閾値動作を示す最も簡単な物理系はクーロンブロックードである。クーロンブロックードでは、二重トンネル間の微小キャパシタへの電子の出し入れにより、ポテンシャルが階段状に変化する。この微小キャパシタを二準位電子系分子に置き換えて、ネットワーク状に配列すれば、分子ニューロンによる閾値動作が期待できる。ニューロンに対応する化学系として、シトクロム c や  $Mn_{12}$  核錯体など安定な酸化還元特性を示す巨大分子を用いて、二準位電子系によるネットワーク動作を目指した(図1)。ネットワークを構成するテンプレートには DNA を用いた。DNA はリン酸基を有するので、シトクロム c や  $Mn_{12}$  核錯体のカチオン部位と静電的に結合し、DNA を軸とする分子ネットワークが形成される。

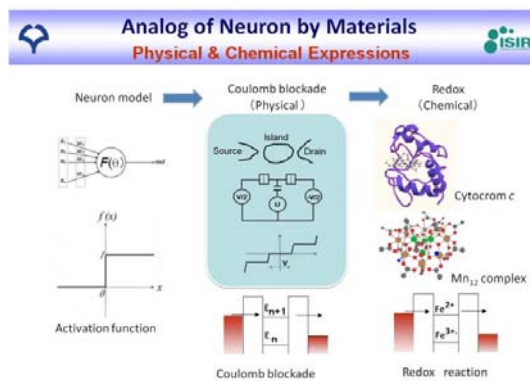


図1. 神経細胞に類似した働きを示す電子系を有する分子物質

分子の電気伝導度測定を行う際には、先にナノスケールのギャップを持つ電極を形成しておき、そこへ測定対象分子を含む溶液をギャップ間に滴下乾燥し、分子-ナノギャップ接合とすることが多い。しかしこの方法では、溶媒が蒸発する過程で濃縮が起こるので、ギャップ間では3次元的な凝集や結晶化が起こる。その結果、電極と分子との接合状態を規定することができず、実験の再現性にも問題が生じる。そこで、我々のグループでは、

先に分子物質を基板の上に展開し、その形状を先に示したようにAFMで観察するなど十分な検討を行った後、その上にトップコンタクトによるナノギャップ電極を形成している。分子の劣化を防ぐためには、電子線、紫外線やレジストプロセスを用いることができない。そこで、傾斜蒸着法を用いて電極を作製した。独自に開発した傾斜蒸着法専用チャンバーでは、蒸着源は試料から50cm以上離れた位置にあり、輻射熱による試料の加熱を防ぎ、平行性のよい金蒸気のパラックスを得ることができる。この装置を用いることで、試料の劣化を防ぎつつ、急峻なエッジを持つ金電極の作製が可能になる。図2にその作製プロセスと電極の電子顕微鏡写真を示した。極めて簡便な方法で、50nm程度のギャップを分子構造体の上に作製することができる。

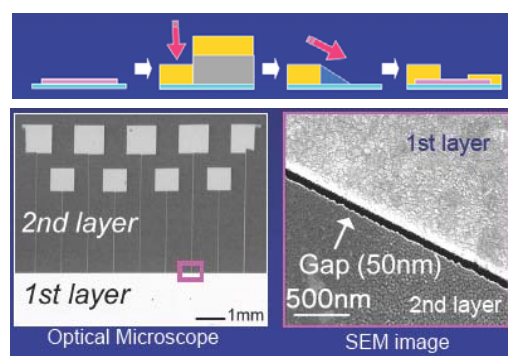


図2. 傾斜蒸着法による電極作製

### 4. 研究成果

シトクロム c/DNA ネットワークが示す電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性とその温度変化を図3に示した。対称なS字型の曲線が観測された。電流の大きさは数十ナノアンペア程度であるが、DNA のみでは検出可能な電流は流れないので、電流は明らかにシトクロム c の存在に起因するものである。

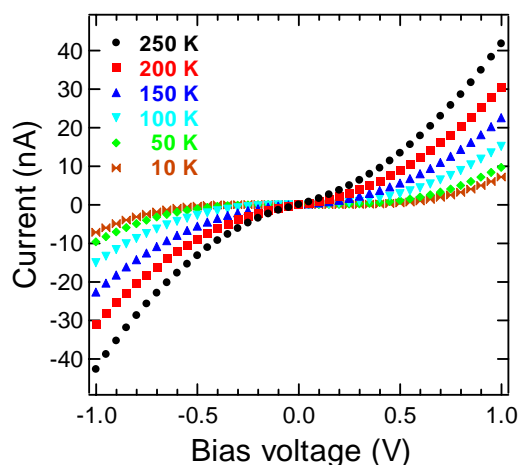


図3. シトクロム c/DNA ネットワークの電流-電圧特性

この電流-電圧特性を  $\ln(I/V) - V^{(1/2)}$  でプロットすると図4のようになる。高温領域では良い直線に乗ることから、フランケル-プールの伝導機構であることが推測される。100K以上では、図5のようにアレニウスプロットも良い直線に乗る。しかし、図4からも明らかなように、100K以下の低温領域では、フランケル-プールのメカニズムからは外れてしまう。ゼロバイアス付近の電流値はほぼゼロとなり、アレニウスプロットも意味を持たなくなる。

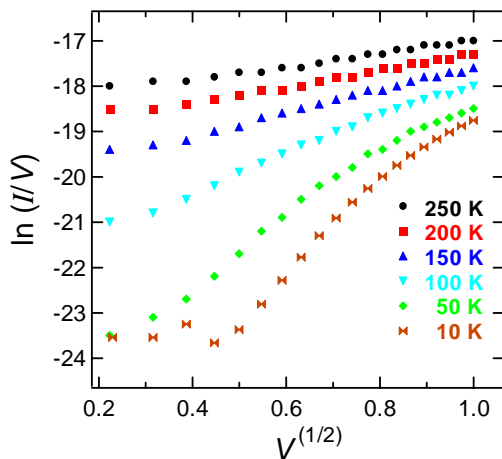


図4. フランケル-プールのメカニズムを仮定したプロット

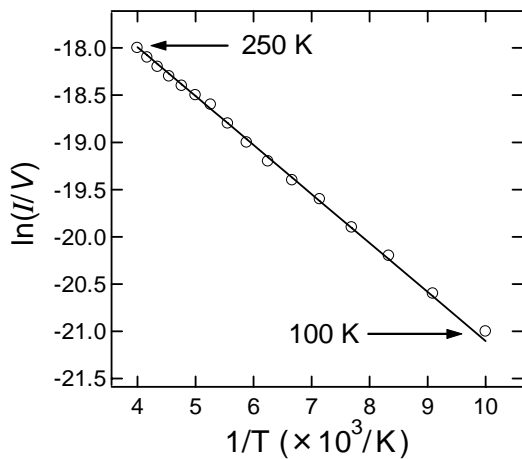


図5. アレニウスプロット

そこで、100K以下の電流-電圧特性について、詳細な検討を行った。図6は電流-電圧特性の実験データを低次元クローンブロッケードモデル(実線)でフィッティングした結果である。 $I-V$ 特性は、このモデルで完全にフィットできる。ゼロバイアス付近では、コンダクタンスはゼロであるが、閾値電圧  $V_{th}$  で明確な立ち上がりを示す。電流経路の次元性を示す  $\zeta$  値は、1次元的な分子アレイを形

成できる Mn12 核錯体アレーのときは約 1.9、シトクロム c の二次元的なネットワークのときは約 2.2、太いバンドルなど 3 次元要素が混じったネットワークでは 2.5-3.7 となった。このように自己組織化巨大分子/DNA 構造体の組織構造と  $\zeta$  値の間に系統的な関係があることは、分子ネットワーク中に電流の分岐と合流があることを意味していて、分子自己組織化構造がまさに分子回路として機能したことを示している。

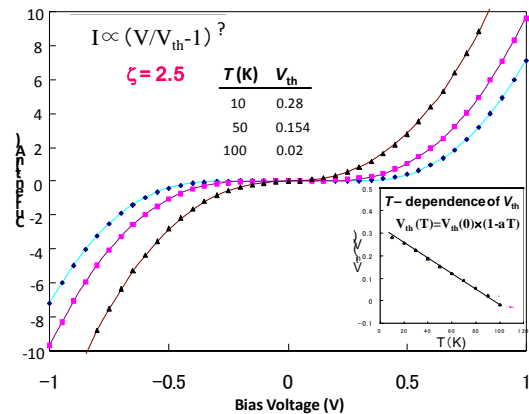


図6. シトクロム c/DNA ネットワークの電流-電圧特性。曲線は低次元クローンブロッケードモデルの計算結果。インセットは閾値電圧  $V_{th}$  の温度依存性

$V_{th}$  は伝導パスが開くバイアス値であるので、温度 ( $T$ ) により大きく変化する。温度が上がれば熱励起により、ネットワーク中の有効なクローンブロッケード数が減少するので、 $V_{th}$  はゼロに近づく。低次元クローンブロッケードモデルによれば、 $V_{th}$  は温度に対して、負の一次の依存性を持っている。実際、図6のインセットに示したように、フィッティングの結果から得られた  $V_{th}$  の温度特性は直線となり、低次元クローンブロッケードモデルを用いた考え方が適切であることを示している。

シトクロム c/DNA ネットワークは明確な閾値特性を示す。このような電気特性では、確率共鳴現象が期待できる。そこで、微弱信号にホワイトノイズを重ね合わせて、シトクロム c/DNA ネットワークに入力することにより、閾値以下の微弱信号の復元を試みた。図7に実験の結果を示した。ニューラルネットワークの基礎的要件である確率増幅動作が実現していると考えられる。さらに、ノイズとして熱励起を用いることにより、熱ノイズをエネルギー源とした神経回路システム構築の可能性を示唆している。

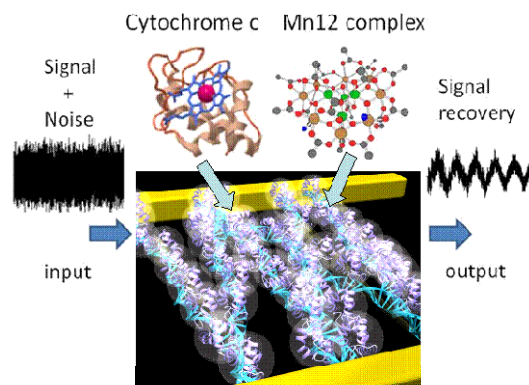


図7. 確率増幅による微弱信号の検出

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件) 全て査読有

①Y. Hirano, Y. Segawa, F. Yamada, T. Kuroda-Sowa, T. Kawai, T. Matsumoto, Mn<sub>12</sub> Molecular Redox Array Exhibiting One-Dimensional Coulomb Blockade Behavior, *J. Phys. Chem. C*, 116[18], 9895–9899, 2012, 査読有

②Y. Maeda, T. Matsumoto, T. Kawai, Imaging of Transverse Electron Transfer through a DNA Molecule by Simultaneous Scanning Tunneling and Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, *ACS Nano*, 5[4], 3141-3145, 2011, 査読有

③Y. Maeda, T. Akita, M. Daté, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Fujitani, M. Kohyama, Nanoparticle Arrangement by DNA-programmed Self-assembly for Catalyst Applications, *J. Appl. Phys.*, 108[9], 094326 (4pp), 2010, 査読有

[学会発表] (計27件) うち招待講演(5)件

①T. Matsumoto, Y. Hirano, Y. Segawa, T. Kawai, Noise-Induced Stochastic Enhancement for a Device Based on Cytochrome C and DNA Nanonetwork, 12th European Conference on Organized Films (ECOF12), (invited) July 20, 2011, Sheffield Hallam University (Sheffield UK)

②松本卓也, 巨大分子ネットワークを用いた確率増幅デバイス, 2011年春季 第58回 応用物理学関係連合講演会(招待講演), 2011年3月25日, 神奈川工科大学(神奈川県・厚木市)

③松本卓也, 確率過程に基づく電子材料・デバイス・システムの新展開, 2011年春季 第

58回 応用物理学関係連合講演会(招待講演), 2011年3月25日, 神奈川工科大学(神奈川県・厚木市)

④松本卓也, 平野義明, 三宅雄介, 瀬川裕司, 川合知二, シトクロムcのスラブ光導波路分光と確率共鳴デバイスの構築, 第7回バイオティクス研究会・理研シンポジウム「蛍光相関分光と情報伝達(7)」合同シンポジウム(招待講演), 2010年12月3日, 東京農工大学大学院生物システム応用科学府本館(東京都小金井市)

⑤T. Matsumoto, Y. Segawa, Y. Miyake, Y. Hirano, T. Kawai, Noise-induced entrainment and stochastic resonance for a device based on cytochrome c and DNA nanonetwork, 5th International Meeting on Molecular Electronics [ElecMol'10], December 10, 2010, Maison MINATEC (Grenoble, France)

⑥Takuya Matsumoto, Stochastic Resonance Emerging on Coulomb Blockade Network Induced by Redox-active Biomolecular Arrays, The 6th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2010) (invite), June 11, 2010, Ciba Univ.(Chiba, Japan)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/matsumoto/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 卓也 (MATSUMOTO TAKUYA)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50229556

(2) 研究協力者

平野 義明 (HIRANO YOSHIAKI)

大阪大学・大学院理学研究科・特任研究員

研究者番号：10434896