

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360011

研究課題名(和文)自己組織化レドックスネットワークによる脳型デバイスの創成

研究課題名(英文)Creation of brain-like information devices by self-assembled redox molecular networks

研究代表者

松本 卓也 (MATSUMOTO, Takuya)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50229556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：脳型情報処理を行う分子ネットワークを目指して、要素機能に必要な分子を探索した。長距離電気伝導を示す分子配線として自己ドーブ型ポリアニリンに着目した。単分子内自由電子の存在、極低温(10K)オーミック伝導、300nmのコヒーレンス長が明らかになった。また、記憶に対応する多段階酸化還元が可能な金属ポリ酸を調べた。極低温(10K)での有限コンダクタンスや低い電荷エネルギー(0.03 meV)が明らかになった。さらに、低電圧動作可能な閾値素子として、金属タンパク質の単一分子伝導について調べ、電極と分子準位が疎結合、フローティング井戸が存在、電極間距離が3nm以上であることなどの必要条件が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The elemental molecular functions for molecular network system exhibiting brain-like information processing have been explored in this project. We focused on self-doped polyaniline that is expected as a molecular conductive wire in nanoscale. We found that the self-doped polyaniline has free electron intra molecule and shows ohmic conductance at low temperature (10 K). We also focused on polyoxometalates that is expected as a memory due to their multiple redox states. We revealed that the polyoxometalates has finite conductance at low temperature (10 K) and extremely low charging energy (0.03 meV). Furthermore, we examined the single molecular electric conductance of metalloproteins. From this study, we demonstrated the requirements for low bias threshold property in current-voltage curves; weak coupling between electrode and molecular orbital, presence of potential well with floating condition under external electric field, and the distance between two electrode longer than 3 nm.

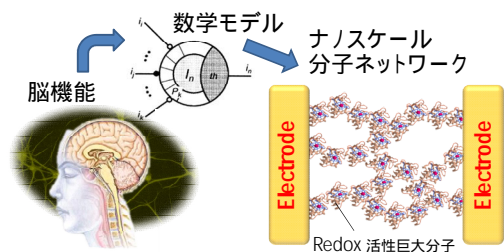
研究分野：化学

 キーワード：酸化還元 ネットワーク 自己組織化 確率共鳴 脳型デバイス 分子ネットワーク ケーパ
 ト 分子ネットワーク

1. 研究開始当初の背景

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、自然界には、ニューラルネットワーク（神経回路網）のように、確率的な要素が集合的に働き、確率共鳴を基礎とする欠陥に寛容で柔軟な情報処理が存在する。分子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を構築すれば、超低消費電力かつ自己組織的に自然に組み上がる情報処理デバイスとして、新しいパラダイムの構築に寄与できる。

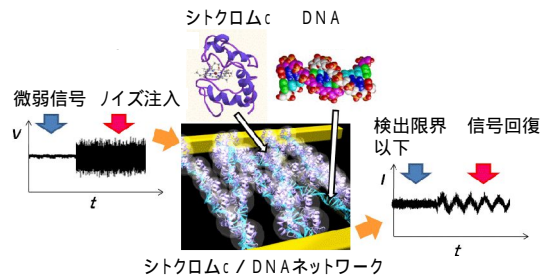
脳型情報処理は、これまでの分子エレクトロニクス研究と異なる新しい方向である。分子エレクトロニクス研究は、1974年に Aviram と Ratner による単分子素子の概念の提唱から始まった。初期は理論研究に限られていたが、走査プローブ顕微鏡やブレークジャンクションなどの単分子伝導計測の発展とともに、分子/電極界面の電子物性は結合角や分子のコンフォメーションに対して極めて敏感であることが明らかになってきた。これらは、物性としては極めて興味深い、制御困難でデバイス動作を阻む厄介な現象でもある。従って、このような意味からも、分子エレクトロニクスの目指すべき方向は、現在の半導体素子をそのまま単分子の働きに対応させるのではなく、個々の分子が働きながらも、ネットワークとして統計的に働く脳のようなシステムが適しているといえる。



自己組織化分子システムによる脳型デバイスの構築

一方、脳型情報処理の研究にとっても、分子エレクトロニクスは新しい方法論を提供するものである。脳型情報処理の重要性は従来から指摘されているが、これまでは計算機のアルゴリズムや電子回路で表現した大規模集積回路(LSI)などの既存の半導体技術に立脚し、資源とエネルギーを多く消費する。分子ネットワークを用いた脳型情報処理は、脳モデルの要素を分子という物質で置き換え、極めて省資源、省エネルギーで働き、かつ自己組織的なデバイス形成プロセスを可能とする可能性がある。

以上のように、分子ネットワークによる脳型情報処理は、分子の特性によく一致し、情報処理技術の立場からも、電子計算機とは全く異なる、物質のネットワークそのものによる情報処理の可能性を秘めている。



確率共鳴を利用したノイズ注入による信号回復

上記の考えに基づき、研究代表者は、分子ネットワークを用いた脳型情報処理の可能性を探る研究を行ってきた。生体の刺激に対する応答や、脳の機能はノイズの存在によって活性化されることが知られている。閾値以下の弱い信号も、ノイズが加わることで、閾値を超えることができる。実際、外部ノイズの注入により、シトクロムc/DNA構造体において、確率共鳴現象の検出に成功した。この成果は、分子ネットワークによる脳型デバイス動作の可能性を示すものである。

2. 研究の目的

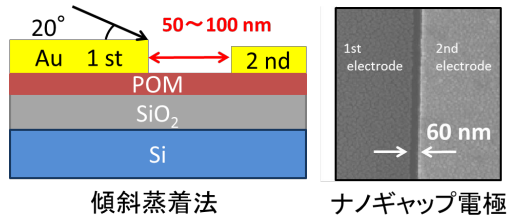
脳型デバイスによる情報処理の特徴は、多数の入力をそのままパターンとして扱い、写像演算を行うことができる点にある。本研究は、分子ネットワークにおいて、このような情報処理を可能とする基本要素を示すことにある。具体的には、これまでに成功した閾値特性を用いた確立共鳴に加え、積和動作、多入力間の演算動作と出力を実現することである。しかし、接続する電極数が増やすと、電極間の距離が離れるために、十分な電気伝導度を得るのが難しくなる。また、電極間に存在する閾値素子の数も大きくなるので、より低電位で働くシステムを構築する必要がある。さらに、記憶に対応する動作を行うために、多段階酸化還元反応が可能な分子素子が必要である。そこで、以下の3点を目的として研究を行った。

- 自己ドーブ型ポリアニリンに着目し、ナノサイズの少数分子バンドル状態の電気伝導について調べた。機能分子間の配線材料としての可能性を検討することが目的である。
- 多段階酸化還元特性を示す金属ポリ酸分子のナノスケール電気伝導特性について調べた。ヒステリシス特性を示す可能性について検討するのが目的である。
- 金属タンパク質単一分子について、酸化還元準位と電気伝導における閾値電圧の関係を調べた。低バイアスで立ち上がる閾値特性を得るための条件を明らかにするのが目的である。

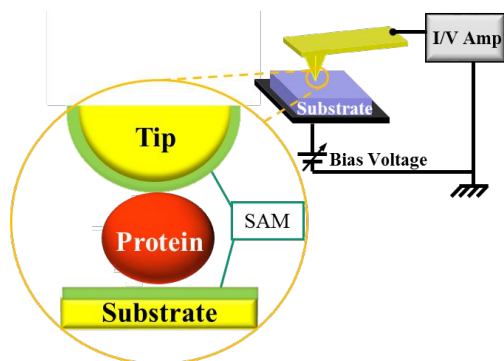
3. 研究の方法

a) 自己ドーブ型ポリアニリンの電気伝導
 水溶性で自己ドーピング機能を有するポリアニリンとして、スルホン酸が全てのアニリン環に結合した aquaPASS(三菱レーヨン)を用いた。スピコートまたは希薄溶液の自然乾燥で、10nm 程度の厚さの薄膜を作成し、AFM により表面モルフォロジーを、分光エリプソメトリで厚さを計測した。可視赤外吸収スペクトルにより、分子内自由電子と局在ポラロンを検出し、電子状態に関する議論を行った。傾斜蒸着法により、Au ナノギャップ電極をトップコンタクトで形成し、高真空中で 10K から 300K までの温度で、電流 - 電圧特性を調べた。

b) 金属ポリ酸の電気特性
 金属ポリ酸として、ドーナツ型の構造を持つ $\{Mo_{154/152}\}$ -ring を用いた。この分子は、酸化シリコン表面上で単分子厚さを持つネットワークを形成する。このネットワーク上に傾斜蒸着法により、Au ナノギャップ電極をトップコンタクトで形成した。高真空中で、10-300K の温度範囲で、電流 - 電圧特性を調べた。インピーダンス計測により、プロトン伝導と電子伝導の区別を行った。



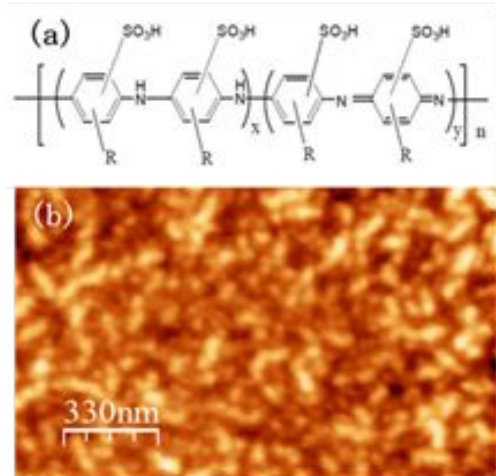
c) タンパク質単一分子電気伝導
 酸化還元能力を持つ金属タンパク質および、酸化還元サイトを持たないタンパク質として、シトクロム c_3 、シトクロム c 、アポシトクロム c 、リゾチームのそれぞれ単一分子電気伝導特性を調べた。タンパク質の変性を防ぐために、金(111)面上に 2-ピリジンチオール自己組織化単分子膜を形成し、電極として用いた。電気伝導性計測には、導電性原子間力顕微鏡を用いた。



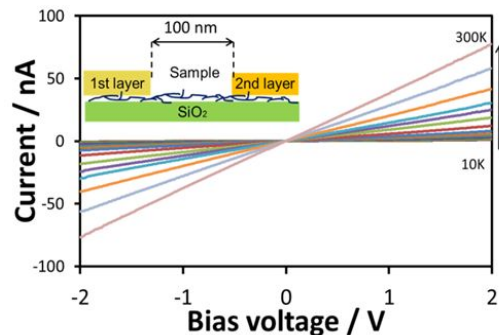
導電性原子間力顕微鏡を用いた単一分子電気伝導計測

4. 研究成果

a) 自己ドーブ型ポリアニリンの電気伝導
 AFM 画像から、aquaPASS は濃度が濃くなるにしたがって、何本もの高分子鎖が凝集して細いナノファイバーを形成することがわかった。温度依存の $I-V$ 測定を自然乾燥膜とスピコート膜で行った。温度の上昇とともに電流値は増加するが、極低温でもオーム的な $I-V$ 特性を得られた。また、アレニウスの式を用い活性化エネルギーを求めたところ $E_a = 70-95$ meV となった。



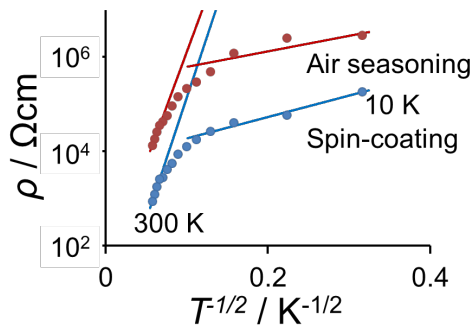
自己ドーブ型ポリアニリン aquaPASS の (a) 構造式と (b) AFM 像



自己ドーブ型ポリアニリン aquaPASS の 温度依存電流 電圧特性

自然乾燥膜とスピコート膜の導電率算出したところ、スピコート膜の導電率が一桁程度自然乾燥膜より高かった。しかし、活性化エネルギーは両者の間で、差が無かった。このことは、以下の解析と議論で理解できた。

一般にポリアニリン系では、抵抗率 ρ と温度 T の関係は $\rho = \rho_0 \exp((T_0/T)^{1/p})$ のホッピングモデルで表される。ここで、 T_0 は局在状態間の有効エネルギー障壁で、局在長と関係した値であり、一般的なポリアニリン系では $T_0 \approx 10^4$ K となる。aquaPASS の $\rho - T^{-1/2}$ プロットをとると、 T_0 は高温域と低温域で異なることがわかった。一方、自然乾燥膜とスピコート膜で同程度の値であった。



自己ドーピング型ポリアニリン aquaPASS の $\rho - T^{-1/2}$ プロット

高温域では $T_0 \cong 10^4$ K となり、一般的なポリアニリンと同程度の値となった。一方、低温域では $T_0 \cong 10^2$ K となり、局在長が 100 倍長く、長距離に渡っての非局在化した結晶性の良い長いグレインの形成が示唆された。このことは UV-Vis-IR スペクトルのフリーキャリア吸収の存在からも支持される。以上の結果により、高温域と低温域では電気伝導機構が異なることが示唆された。高温域では、グレイン間のホッピングが主であるのに対して、低温域では、ホッピングが抑えられた結果、ナノ電極間を直接架橋している一部のグレインによるグレイン内伝導を反映したオーミックな $I-V$ 特性が現れたと考えられる。

結論

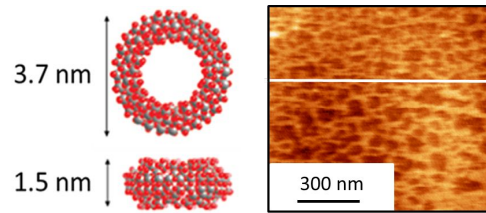
自己ドーピング機能を有し分子電線として期待されるポリアニリン分子の電気伝導特性を調べ、一般的な高分子導体にはない以下の一分子的振る舞いを明らかにした。

- ・ 溶液状態での単分子内自由電子の存在。
- ・ 極低温 (10 K) におけるオーミック伝導。
- ・ 300nm を超えるコヒーレンス長。

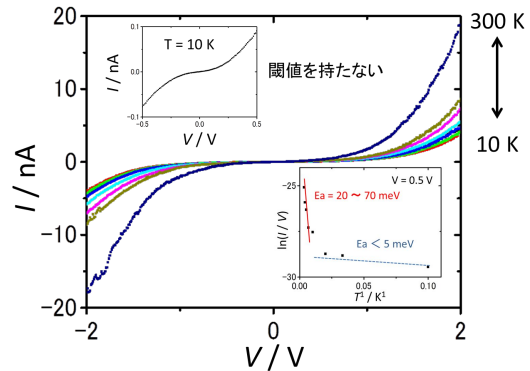
b) 金属ポリ酸の電気伝導

{Mo_{154/152}}-ring 単分子層超薄膜の温度可変電流 電圧特性およびインピーダンス測定を行った。今回測定した試料は {Mo_{154/152}}-ring が横に寝た形で基板に吸着した単層ネットワーク構造である。インピーダンス測定の結果、高真空中で放置することにより、プロトン伝導の成分はほぼ消失し、電子伝導のみが残ることが分かった。

$I-V$ 特性の温度依存性から得られたアレニウスプロットを示した。低温領域と高温領域ではそれぞれ異なる伝導メカニズムであることが示される。活性化エネルギーを求めたところ、200 K 以上では 20 ~ 70 meV の活性化エネルギーが得られた。活性化エネルギーが低いことから POM の電気伝導は電子が担っていると考えられる。200 K 以下になると活性化エネルギーは、ゼロに近い値となり、トンネリングによる電気伝



金属ポリ酸 {Mo_{154/152}}-ring の分子構造と単分子層ネットワークの AFM 像



金属ポリ酸 {Mo_{154/152}}-ring 単分子層ネットワークの電流 - 電圧特性とアレニウスプロット

導が優勢になると考えられる。

電流 - 電圧特性は、10K においても、ゼロバイアスで傾があり、明確な閾値特性を示さなかった。電気伝導特性は、電荷エネルギー制限トンネル伝導でよく説明でき、電荷エネルギーが 0.03 meV 以下と極めて低いことが明らかになった。同程度の大きさを持つ Au 微粒子の電荷エネルギーは 13meV であることを考えると、非常に特徴的な特性である。密度汎関数法による電子状態計算を行うと、{Mo_{154/152}}-ring は電極フェルミ準位付近に非結合性 LUMO である d 軌道を持つ。そのため、分子の安定性を損なうことなく、電子の授受が可能であることを示唆している。

結論

可逆的な多段階酸化還元が可能なポリオキソメタレート {Mo_{154/152}}-ring のネットワークについて電気伝導特性を調べ、以下の特異な電子的振る舞いを見出した。

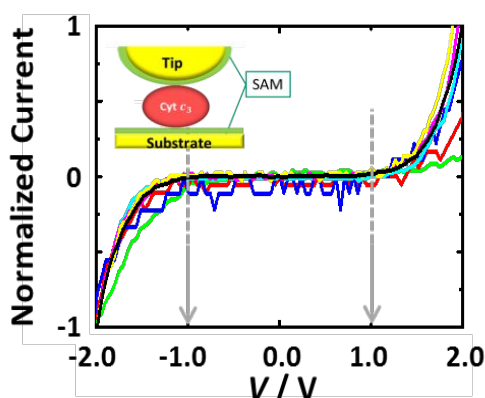
- ・ 極低温 (10K) で有限のコンダクタンス。
- ・ 極めて低い電荷エネルギー (0.03 meV) 。
- ・ LUMO は多重縮退した非結合性電子準位。

c) タンパク質単分子電気伝導

導電性原子間力顕微鏡 (C-AFM) を用いて、乾燥個体状態でのシトクロム *c*₃ (Cyt *c*₃) , シトクロム *c* (Cyt *c*) , apo-Cyt *c* , リゾチウム単分子の電流電圧 ($I-V$) 測定と電気伝導モデルの検討を行った。

様々な負荷力での電流 - 電圧測定を行っ

た結果、20～50 nNの負荷力で測定した場合、有意な I-V特性が観測されることがわかった。20 nNの負荷力で 2-PyS SAM 修飾電極を用いた Cyt c₃ の I-V 特性の繰り返し測定の結果、閾値は 1.0 V 程度で再現性があり、規格化することにより類似の線形を示し、閾値を有する非線形電気特性を得ることができた。SAM 膜のみでの測定を行った場合には閾値は観測されなかったため、観測した閾値は Cyt c₃ に由来すると考えられる。

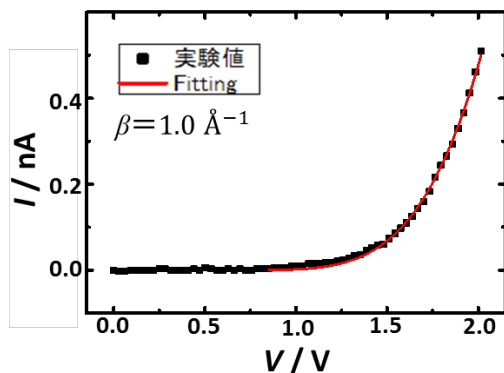


2-PyS SAM 修飾電極を用いたシトクロム c3 単分子の規格化電流 - 電圧特性

実験で得られた電気伝導特性について、非共鳴トンネリングモデル

$$I = \frac{Ae^3}{4\pi h\Phi} \left(\frac{V}{\beta d}\right)^2 \exp\left(-\frac{8\pi\beta d\Phi m^2}{3eh} \frac{1}{V}\right)$$

によりフィッティングを行った。式において、A は探針-試料間の有効接触面積、e は電気素量、h はプランク定数、d はトンネル障壁の厚み、 Φ はトンネルにおける減衰定数、m は自由電子質量、 Φ は電極のフェルミ準位とトンネル障壁の高さの差である。d はペプチド鎖由来のトンネル障壁の厚みであり、AFM によって観測されたシトクロム c₃ 分子の高さである 3.0 nm を用いた。フィッティングの結果は極めてよく一致した。

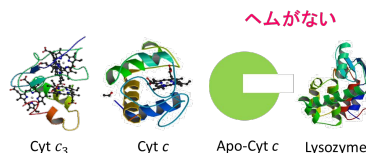


シトクロム c3 単分子の電流 - 電圧特性と非共鳴トンネルモデルによる線形フィッティング結果

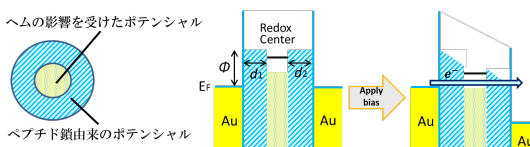
同様に、シトクロム c、アポシトクロム c、リゾチームについて、単一分子電気伝導計測を行い、非共鳴トンネルモデルによる解析を行い、電流 - 電圧曲線における閾値について検討を行った。その結果、タンパク質中において、フローティング状態にあるポテンシャル井戸が存在するとき、低バイアス閾値を持つ電流 - 電圧特性を与え、その閾値は、酸化還元準位と相関を持つことがわかった。

各種タンパク質の単一分子電気伝導特性

タンパク質



| タンパク質 | Cyt c ₃ | Cyt c | Apo-Cyt c | Lysozyme |
|-----------------------|--------------------|--------------|-----------|--------------|
| Number of Metal | 4 | 1 | 0 | 0 |
| Size / Å ³ | 33 × 34 × 39 | 25 × 25 × 37 | - | 30 × 30 × 45 |
| Redox Potential / V | -0.24 | 0.26 | - | - |
| Threshold / V | 1.0 | 0.4 | 1.0 | 2.0 |



非共鳴トンネルモデルの概念図。フローティングポテンシャル井戸がフェルミ準位と一致したところから、電流が増加する。

結論

タンパク質の単一分子伝導計測において、低いバイアス電圧で強い非線形性を示すためには、以下の 3 条件が重要であることを見出した。

- ・電極との結合が疎である。(トンネル的)
- ・フローティングポテンシャル井戸が存在。
- ・電極間距離が 3nm 以上であること。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Takuya Matsumoto, Haruka Matsuo, Saki Sumida, Yoshiaki Hirano, Dock-Chil Che, Hiroshi Ohyama、Nonlinear electric transport in macromolecular system for stochastic computing、International Journal of Parallel, Emergent and Distributed Systems 査読有、2016、7pp DOI:10.1080/17445760.2016.1144186.

Takuya Matsumoto, Haruka Matsuo, Yoshiaki Hirano、Nonlinear Electric Transport in Macromolecular System、Proceedings The 2015 International

Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2015)、2015、785-788.

Harumasa Yamaguchi, Dock-Chil Che, Yoshiaki Hirano, Masayuki Suzuki, Yoshiki Higuchi, Takuya Matsumoto、Nanoscale charge transport in cytochrome c3/DNA network: Comparative studies between redox-active molecules、Jpn. J. Appl. Phys.、査読有、54 巻、2015、095201-1-095201-4 DOI: 10.7567/JJAP.54.095201.

松尾 春佳、角田 早、蔡 徳七、大山 浩、中村 一平、綱島 亮、松本 卓也、AFM による {Mo154/152}-ring の単一分子電気伝導度計測、第 34 回表面科学学術講演会特集号 [III]、査読有、36 巻、2015、454-458 DOI: doi.org/10.1380/jsssj.36.454.

Yoshiaki Hirano, Yuji Segawa, Takayoshi Kuroda-Sowa, Tomoji Kawai, Takuya Matsumoto、Conductance with stochastic resonance in Mn12 redox network without tuning、Appl. Phys. Lett.、査読有、104 巻、2014、233104(4pp) DOI: 10.1063/1.4882160

[学会発表](計 20 件)

宇佐美 雄生、自己ドープ型ポリアニリンのナノスケールグレイン内伝導、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016.3.21. 東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都目黒区)

岸本 裕幸、ポリオキソメタレート of ナノスケール構造体と電気特性、2016.3.21. 東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都目黒区)

松本 卓也、SAM 膜修飾電極を用いた c 型シトクロム単一分子の電気伝導計測 2016.3.20. 東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都目黒区)

松本 卓也、ナノスケール巨大分子系における非線形トンネル伝導 - 分子エレクトロニクスへのアプローチ、応用物理学会関西支部主催「表面・界面の顕微分析セミナー」、2016.3.3. 大阪大学大学院工学研究科(大阪府吹田市)

松本 卓也、ネットワーク型分子エレクトロニクスを目指して、電子情報通信学会北海道支部講演会、2016.3.1. 北海道大学情報科学研究科(北海道札幌市)

Saki Sumida、Two-step tunneling conduction through a single cytochrome

c3 molecule、2015.12.17. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015、the Hawaii Convention Center and Hotels (U.S.A. Hawaii)

Takuya Matsumoto、Nonlinear Electric Transport in Macromolecular System、2015.12.4. The 2015 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2015)、The 2015 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2015) Youichi. Otsuka、Nanoscale I-V characteristics of DNA-templated molecular networks、International Workshop on Molecular Architectonics 2015 (IWMA2015)、2015.8.5. Shiretoko Grand Hotel Kita Kobushi (Sharigun, Hokkaido)

Dock-Chil Che、Two-Step Tunneling Conduction through a Single Cytochrome c3 Molecule、The 14th European Conference on Organised Films (ECOF14)、2015.6.30. University of Genova(Genova, Italy)

Yuki Usami、Electric properties of self-doped polyaniline nanofiber、The 14th European Conference on Organised Films (ECOF14)、2015.6.30. University of Genova(Genova, Italy)

Hiroyuki Kishimoto、Nanostructure and transport properties of {Mo154/152}-ring network、The 14th European Conference on Organised Films (ECOF14)、2015.6.30. University of Genova(Genova, Italy)

Saki. Sumida、Non-linear I-V characteristics of single molecules probed by conductive-AFM、The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、2014.11.5. Shimane Prefectural Convention Center,

[その他]

ホームページ等

<https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/matsumoto/>

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