

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25110001

研究課題名(和文)分子アーキテクニクス：単一分子の組織化と新機能創成

研究課題名(英文)Molecular Architectonics: Orchestration of Single Molecules for Novel Functions

研究代表者

多田 博一 (TADA, Hirokazu)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40216974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 48,140,000円

研究成果の概要(和文)：分子設計・合成、表面物理、分子ナノ技術、半導体工学、情報工学、物性理論を専門とする研究者の共同研究により、(1)分子および分子集合体の精密設計、(2)さまざまな電極表面での分子構造および電子状態解明、(3)非線形・非対称な電流電圧特性を与える分子接合の設計指針と電場や磁場によるスイッチング特性の発現、(4)素子の内在ノイズを利用した確率共鳴素子の作製と電圧印加による自励発振的なパルス発生などに関し、591報の論文を発表した。これらの結果は、単分子エレクトロニクス分野の進展に大きく寄与するとともに、分子ネットワークを用いた新しい記憶・演算素子などの研究分野を拓いた。

研究成果の概要(英文)：We promoted joint studies by researchers in molecular design / synthesis, surface physics, molecular nanotechnology, semiconductor physics, information technology and theoretical physics, and published 591 papers on the following topics: (1) Precise design of molecules and molecular aggregates, (2) Structure and electronic state molecules on various electrodes, (3) Guiding principles for single molecular junctions showing nonlinear / asymmetrical current-voltage characteristics and switching characteristics by electric and magnetic field, and (4) Preparation of stochastic resonance devices utilizing the inherent noise of the element and the self-pulsating induced by voltage application.

These results greatly contribute to progress in the field of single molecular electronics and open up research strategies on novel memory and computing systems based on molecular networks.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：単一分子素子 分子エレクトロニクス 有機エレクトロニクス 分子接合 脳型情報処理 分子ダイオード

1. 研究開始当初の背景

1974年に Aviram と Ratner によって提案された「分子整流器」は、多くの研究者の興味をひき、分子設計技術と電極-分子-電極システムの作製および電気特性計測技術の発展をもたらした。2000年までは技術的な難しさから、有機単分子膜を用いた擬似的な単分子計測が中心であったが(第1ステージ)40年を経てようやく実験的に整流性が確認されるに至り(Tao et. al, Science 2009)、精密な分子設計による高機能のスイッチング素子の作製が期待されていた。分子合成においては、日本のグループが高い技術を有し、整流特性を示す分子をはじめ、長さ100nmを超える分子ワイヤーなども合成され、電気伝導度の長さ依存性や温度依存性も計測可能となっていた。さらには、強磁性電極間に分子を挿入し、スピン注入および輸送特性の計測も可能となっていた。すなわち、電極-分子-電極システムにおける単一分子の電気伝導度計測手法はほぼ確立し(第2ステージ)分子のもつ短所である熱的不安定性やゆらぎを克服し、個々の分子の損傷や誤動作を集団としてカバーする分子の組織化と協働現象による機能の発現に挑戦すべき第3ステージに入ったと考えられた。一方、走査トンネル顕微鏡(STM)を中心とする表面計測技術も10Tの強磁場中、1K以下の極低温下での計測が可能となり、清浄表面に固定した分子の電子構造、振動構造、スピン状態を原子分解能で解析するに至っている。特に、分子のスピン自由度の利用は、スピントロニクス分野および量子情報分野における新しい演算処理につながる重要な課題として注目が集まっている。分子の持つ電子の配置ひとつでスピン状態が変化することも確認されており、より高度な構造設計によりスピン制御による演算も可能になると期待できた。こうした分子機能を工学的に有用な信号処理機能へ導き利用できるようにすることが分子アーキテクニクスの目指すところである。しかしながら、その実現にはさまざまなゆらぎやノイズが障害となる。

一方、生物はゆらぐ環境の中でノイズを巧みに利用しながら極めて高いエネルギー効率で機能している。個々の素子が損傷または誤動作しても、集団として機能を維持している。無機半導体分野では、生物の手法に学ぶ素子の非線形性とダイナミクスを利用しノイズやゆらぎとの共存協調を目指す研究に期待が寄せられている。こうした手法は有機分子材料との親和性が高く、単一分子エレクトロニクス研究の第3ステージを展開する際の有力なアプローチとなる。

2. 研究の目的

本研究領域では、精密に設計された分子を、幾何学的・電子的構造の規定された物質表面

上に、接続方法を制御して配置し、キャリアおよびスピンの輸送に伴い、単一分子の組織体が協働して発現する機能の創成を目標とした。

具体的には、下記の4つの課題を設定した。
課題1：分子へのキャリアやスピンの注入において重要な役割を担う電極表面と分子の接合部分の電子状態を原子レベルで明らかにし、注入効率のよい接合様式に関する設計指針を与える。

課題2：非対称および非線形伝導現象やクーロンブロッケード、量子伝導(波動性)と熱活性伝導(粒子性)のクロスオーバー等、分子組織体を用いて信号処理を行うための要素現象の機構と構造-機能相関を電荷キャリアとスピンの伝導に対して明らかにする。

課題3：単分子接合の特性を光や電場、磁場によりスイッチング制御するための設計指針を導出する。

課題4：単分子接合の特性を上手く活かすための分子の適切な配置・ネットワーク構造をデザインし、協働現象で発現する機能の設計を行い、有機分子のエレクトロニクス利用における短所である熱的不安定性や構造ゆらぎを積極的に信号処理に利用し、個々の分子の損傷や誤動作を協働して克服するための新しい方法論と構造設計指針を導出する。

3. 研究の方法

総括班は、領域全体会議や総括班会議において領域全体としての研究方針を策定するとともに、その共通課題に向けて各計画班や公募班の研究を企画調整した。本領域では、公募班を含む共同研究の推進が最も重要であると考え、総括班の中に、共同研究推進委員会をおき、領域内外の共同研究の調整、他の領域や他の研究プログラムとの合同による国際会議の開催などの調整を行った。

4. 研究成果

591件の論文を発表した。以下に成果の一部を記す。

課題1に対する成果：これまでの分子エレクトロニクス研究では、電極として金を用い、分子と電極を接合するアンカーとしては、金と親和性のよいチオール基を用いた分子接合に関する研究が中心であった。本領域では、多様な分子接合を実現するためアンカー部および電極材料の拡張を図った。まず、アンカー部に関しては、三脚型アンカー(家)や環状電子系アンカー(小川、宇野、家)を設計・合成し、安定な電氣的接続が可能なることを実証した。三脚型アンカーの接合官能基の違いにより注入されるキャリア(電子、正孔)を制御できることを熱起電力測定(多田/家)により明らかにし(図1)電子系アンカーは金属だけでなくグラフェンやカーボンナノチューブの炭素系電極と安定し

た接合が形成できることを示した（家 / 松本和）

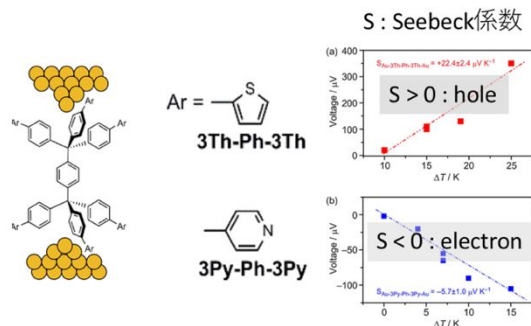


図1. 三脚アンカー分子（左）と、熱起電力測定（右）により明らかになった電荷キャリアの官能基依存性。

一方、電極に関しては、強磁性金属（山田、多田）、グラフェン（松本和）、グラフェンナノリボン（坂口^{公募}）、カーボンナノチューブ（小川、赤井^{公募}）、水素終端シリコン（山野井^{公募}）、シリセン（高木、石田、長谷川^修）と分子の接合について検証した。強磁性電極を用いた分子接合では、磁気抵抗効果特性の発現を確認し、目標3のスイッチング素子の実現につながる知見が得られた。また、グラフェンにナノ加工を施して電極とし、分子ワイヤーを架橋することに成功した（家 / 松本和 / 浅井^美）

課題2に対する成果：領域目標の達成には、非線形および非対称な電気伝導を示す分子接合の実現が不可欠であるとの共通認識のもと、整流特性や負性微分抵抗を発現する分子接合を作製し、その発現機構を明確にすることを重要な課題とした。その結果、ふたつの新しい機構による整流特性を確認した（図2）（小川 / 多田、アルブレヒト / 多田）。

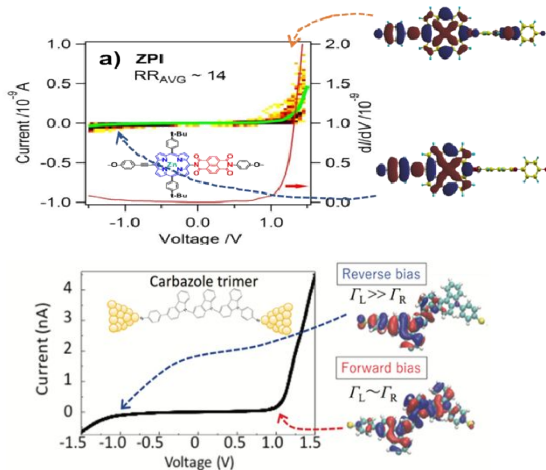


図2. ドナー・アクセプター分子を直交させ分子軌道を断裂させた単分子ダイオード（上）と、局所双極子モーメントをもつ官能基を連結し、電界による分子軌道の変形を利用した単分子ダイオード（下）。

とつは、ドナー分子およびアクセプター分子の分子面を直交させて接合する設計であり、これまでより高い整流比を実現した。もうひとつは、電極間に発生する強電界により分子軌道が変形することを利用したもので、新たな整流素子の設計指針を与えた。

課題3に対する成果：強磁性電極を用いた分子接合では、磁場印加による抵抗変化（磁気抵抗効果）を確認し、電極間の電場によって誘起される接合様式の変化は、抵抗比および符号に影響を与えることを見出した（多田 / アルブレヒト^{公募}）。さらに、金属イオンを内包するポルフィリンアレイの電気伝導度計測を行い、分子のキャリア透過率が、官能基ごとのキャリア透過率の積で表されることを実証した（小川 / 多田）。

課題4に対する成果：協働機能として確率共鳴を対象とし、その実現に向けた素子構造を研究した。半導体ナノワイヤーに分子を吸着させた系では、ナノワイヤーを流れる電流に分子の価数ゆらぎに起因するノイズが発生することを見出した（葛西）。このことをヒントとし、電極間に複数本のカーボンナノチューブを架橋し、酸化還元能をもつ分子を吸着させることで、素子の内在ノイズを利用した確率共鳴をはじめて確認した（赤井^{公募} / 葛西）。また、カーボンナノチューブとポリ酸（H3PMo12O40 : POM）分子のネットワーク構造に電圧を印加すると自励発振的に電圧パルスが生じる現象を見出し（図3）（小川 / 浅井^哲）。脳の情報処理を模したパルスを利用した情報処理のモデルを構築し、シミュレーションによりその原理を実証した（浅井^哲 / 小川 / 赤井^{公募}）。

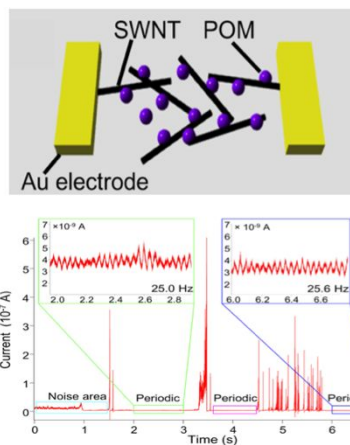


図3. 単層カーボンナノチューブ（SWNT）とポリ酸（POM）分子のネットワーク構造（上）と電圧を印加した時に観察された自励発振的な電圧パルス。

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 591 件)

- (1) Tamaki, T.; *Ogawa, T. Nonlinear and Nonsymmetric Single-Molecule Electronic Properties Towards Molecular Information Processing. *Top Curr Chem (Z)* **2017**, 375 (5), 79.
- (2) Tamaki, T.; Ohto, T.; Yamada, R.; Tada, H.; *Ogawa, T. Analysis of Single Molecule Conductance of Heterogeneous Porphyrin Arrays by Partial Transmission Probabilities. *ChemistrySelect* **2017**, 2 (25), 7484–7488.
- (3) *Okujima, T.; Ando, C.; Agrawal, S.; Matsumoto, H.; Mori, S.; Ohara, K.; Hisaki, I.; Nakae, T.; Takase, M.; Uno, H.; *Kobayashi, N. Template Synthesis of Decaphyrin without Meso-Bridges: Cyclo[10]Pyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (24), 7540–7543.
- (4) *Mishra, P.; Qi, Z. K.; Oka, H.; Nakamura, K.; *Komeda, T. Spatially Resolved Magnetic Anisotropy of Cobalt Nanostructures on the Au(111) Surface. *Nano Lett.* **2017**, 17 (9), 5843–5847.
- (5) Hiraoka, R.; *Minamitani, E.; Arafune, R.; Tsukahara, N.; Watanabe, S.; Kawai, M.; *Takagi, N. Single-Molecule Quantum Dot as a Kondo Simulator. *Nature Communications* **2017**, 8, 16012.
- (6) Yamada, T. K.; Fukuda, H.; Fujiwara, T.; Liu, P.; Nakamura, K.; Kasai, S.; Parga, A. L. V. de; Tanaka, H. Energy Gap Opening by Crossing Drop Cast Single-Layer Graphene Nanoribbons. *Nanotechnology* **2018**.
- (7) Lee, S. K.; Buerkle, M.; Yamada, R.; *Asai, Y.; *Tada, H. Thermoelectricity at the Molecular Scale: A Large Seebeck Effect in Endohedral Metallofullerenes. *Nanoscale* **2015**, 7 (48), 20497–20502.
- (8) Tanibata, A.; Schmid, A.; Takamaeda-Yamazaki, S.; Ikebe, M.;

Motomura, M.; Asai, T. Protocomputing Architecture over a Digital Medium Aiming at Real-Time Video Processing, *Complexity*, **2018**, 2018, 3618621 (11 pages).

- (9) Usami, Y.; Imamura, K.; Akai, T.; Che, D.-C.; Ohoyama, H.; Kobayashi, H.; *Matsumoto, T. Intra-Grain Conduction of Self-Doped Polyaniline. *Journal of Applied Physics* **2016**, 120 (8), 084308.
- (10) Setiadi, A.; Fujii, H.; Kasai, S.; Yamashita, K.; Ogawa, T.; Ikuta, T.; Kanai, Y.; Matsumoto, K.; Kuwahara, Y.; *Akai-Kasaya, M. Room-Temperature Discrete-Charge-Fluctuation Dynamics of a Single Molecule Adsorbed on a Carbon Nanotube. *Nanoscale* **2017**, 9 (30), 10674–10683.

〔学会発表〕(招待講演 計 132 件)

- (1) Ie, Y., Novel pi-Conjugated Systems for Organic Semiconducting Materials, 81st Prague Meeting on Macromolecules, Sep. 12, 2017, (Prague, Czech Republic).
- (2) Ogawa, T., Singlemolecule Conductance of Porphyrin Arrays, Electrochemical Society, ECS 231th May 30, 2017 (New Orleans, USA),
- (3) Uno, H., Synthesis and Properties of Pyrrole-fused Azacoronene and Its Derivatives, 6th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-6), May 23-27, 2017 (Parry Sound, Canada).
- (4) Komeda, T., Spin Observation and Control of Magnetic Molecules with Scanning Tunneling Microscopy, International Conference on Coordination Chemistry, Aug. 3-8, 2016 (Brest, France).
- (5) Kasai, S., Stochastic Resonance in Nonlinear Electron Devices and Its Application, Energy, Material and Nanotechnology (EMN), Dec. 9-12, 2015 (Hong Kong).

〔図書〕(計1件)
“Molecular Architectonics: The Third Stage of Single Molecule Electronics”, ed. Ogawa, T., July 2017 (Springer)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://molarch.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

冨田 博一 (TADA, Hirokazu)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 40216974

(2) 研究分担者

小川 琢治 (OGAWA, Takuji)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 80169185

宇野 英満 (UNO, Hidemitsu)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 20168735

家 裕隆 (IE, Yutaka)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号: 80362622

米田 忠弘 (KOMEDA, Tadahiro)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 30312234

石田 浩 (ISHIDA, Hiroshi)
日本大学・文理学部・教授
研究者番号: 60184537

松本 和彦 (MATSUMOTO, Kazuhiko)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号: 80344232

高木 紀明 (TAKAGI, Noriaki)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授
研究者番号: 50252416

浅井 美博 (ASAI, Yoshihiro)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能材料コンピュータシヨナルデザインリサーチセンター・研究センター長
研究者番号: 20192461

長谷川 修司 (HASEGAWA, Shuji)
東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授
研究者番号: 00228446

山田 豊和 (YAMADA, Toyokazu)
千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号: 10383548

葛西 誠也 (KASAI, Seiya)
北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・教授
研究者番号: 30312383

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

浅井 哲也 (ASAI, Tetsuya)
北海道大学・情報科学研究科・教授
研究者番号: 00312380