

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 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：25110002

研究課題名(和文)非対称、非線形単分子電気特性を示す有機・無機混成分子系の合成と機能集積化

研究課題名(英文) Synthesis and assembly of organic/inorganic molecular composites bearing non-symmetric and/or non-linear single molecule electronic properties

研究代表者

小川 琢治(Ogawa, Takuji)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：80169185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 82,600,000円

研究成果の概要(和文)：整流性、負の微分抵抗など、種々の非線形・非対称な電流-電圧単分子特性を示す分子系の研究を行った。単分子電導度が構成部分の透過確率の積で表すことが可能である事を明らかにした。また、ポリオキソメタレート分子の中で、一定電圧下でのコンダクタンスの変化が大きなダイナミクス信号を発生する系を見出し、その現象のモデル化を行った。このモデルに基づき、リザーバー計算を行ったところ、入力信号を効率よく学習できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Various molecular systems which show non-linear and non-symmetric current-voltage characteristics such as rectification or negative differential resistance were studied. In the way, we found that the single molecule conductance can be expressed by the multiplicity of partial transmission probabilities of the molecular parts. With a certain kind of polyoxometalates, conductance at constant potential show dynamic signals, which can be expressed with a proposed physical model. Based on the model, we succeeded to perform reservoir computing to regenerate the supervising signal.

研究分野：有機ナノ化学

キーワード：単分子電子素子 脳型情報処理 非対称非線形特性 整流 負の微分抵抗 発振

1. 研究開始当初の背景

**単一分子素子の研究**は、1970年代の最初の提案以降既に40年近い年月がたっているが、分子軌道の違いが単一分子電気特性に影響することが実験から明らかになってきたのは、ここ数年のことである。研究の進展のきっかけは、ブレイクジャンクション法と呼ばれる単一分子電気特性計測法が提案されたことである。これは、金属の細線を分子存在下にピエゾ素子を利用してゆっくりと引きちぎりながら、その電気特性を計測する手法である。同一サンプルで多数回の実験が可能であり、統計処理をすることで単一分子の電導度や電気特性を決定することができるようになった。現在では、単一分子電気特性計測の標準的手法となっている。

われわれは、これまで単一分子~少数分子電子素子を実現するために、電気を良く通す分子サイズの配線としてカーボンナノチューブや金属ナノロッドを用いて、様々な分子の電気特性を計測してきた。特に**カーボンナノチューブを電極として用いる手法は、一つの分子系に3つ以上の配線を分子内の結合部位まで特定してつなげる唯一の方法**と考えられるため、将来の分子集積回路を実証する上で鍵となる技術である。図1に実際に合成した単一分子ダイオード・単層カーボンナノチューブ複合体の構造と、そのAFM像を示した。この系の電気特性をPCI-AFMという手法で計測し、分子構造依存の大きな整流性を示すことを明らかにした。

また、単層カーボンナノチューブ(SWNT)に $H_3PMo_{12}O_{40}$ (POM)を結合した複合体ネットワークが、大きな**負の微分抵抗**を示すことも見いだした(図2)。興味深いことに、この系は印加電圧に依存するノイズを発生し、一定以

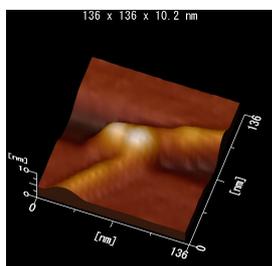


図1. 単一分子ダイオードをカーボンナノチューブに結合した複合体の分子構造と、そのAFM像。分子マーカーとして、直径3nmの金ナノ粒子が結合している。

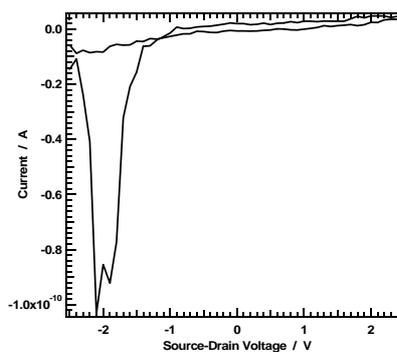
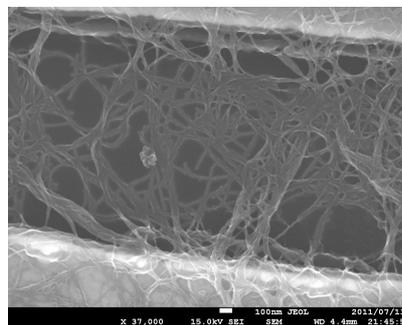


図2. POM/SWNT ネットワークのSEM像(左)と、電流電圧特性(右)。

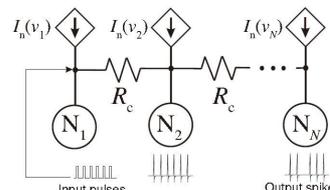
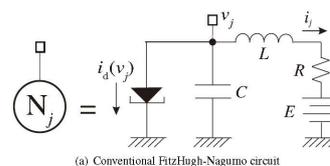
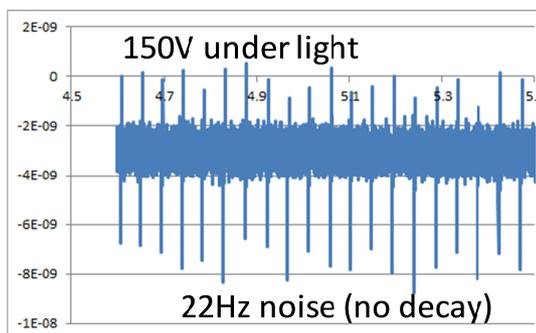


図3. 図2の素子から発生するパルス信号(左)と、FitzHugh-Nagumo ネットワーク回路(右)。

上の電圧になると、**周期的なパルス**を出し始める(図3)。これは、負の微分抵抗ネットワークが図3右のような回路を形成するとき、理論的に予測されていたもので有り、**生物の神経と同様の振る舞い**である。電子回路を作ること無く、**化合物を電極に挟み込むだけでこのような現象が見られたのは初めて**であり、大変興味深い。このように、単一

～少数分子において見られる非線形現象（例えば負の微分抵抗）が、集積化する事で、構成要素からは単純には予測できない現象（例えば、神経様のパルス発生）が現れることは、**階層を超えることで機能が新たに現れる現象で有り、物性科学がこれから取り組むべき課題であると考え、本研究計画を思いつくに至った。**

## 2. 研究の目的

- (1) 整流、負の微分抵抗、メモリ効果、積分発火素子などの、非線形・非対称電子機能を単一分子で実現するための設計指針を明らかにし、これらの現象を分子構造から設計できるようにする。
- (2) 一つの分子に3つの電極を結合し、その入出力の関係を明らかにする。
- (3) (1)で実現した非線形・非対称電子機能を複合化して、(2)の三端子計測を行い、複合化による新機能創発を検討する。
- (4) 更に高次の機能（記憶、学習、判断など）を実現するために必要な素機能を検討し、分子で実現する方法を探索する。

## 3. 研究の方法

- (1) 整流、負の微分抵抗、メモリ効果、積分発火素子などの、非線形・非対称電子機能を単一分子で実現するための設計指針を明らかにする。
- (2) 単一分子に3電極を結合し、信号増幅が可能かを検討する。
- (3) 非線形・非対称電子機能を単一分子で実現するための設計指針を明らかにする。
- (4) (1)で実現した非線形・非対称電子機能を複合化して、(2)の三端子計測を行い、複合化による新機能創発を検討する。電子システムの専門家（浅井(哲)グループ、葛西グループ）と議論をしながら、様々な機能を持つ単一分子電子素子を集積化して SWNT に結合し、三端子計測を行い、新たな現象の探索をする。
- (5) 更に高次の機能（記憶、学習、判断など）を実現するために必要な素機能を検討し、分子で実現する方法を探索する。電子システムの専門家（浅井(哲)グループ、葛西グループ）と議論をして、どのような機能があれば、ゆらぎを利用した脳型情報処理が実現できるかをさぐる。

## 4. 研究成果

「研究目的」の項に記した内容のそれぞれについて多くの成果を得たが、ページ数が限られているため、**「更に高次の機能を実現するために必要な素機能を検討し、分子で実現する方法を探索する」の項を中心に、**記載する。

上に述べたように、研究を始める段階において、POM/SWNT ネットワークがパルス信号を発振することは、わかっていた。その後、研究を進めるに従い、発生する信号は必ずしもパ

ルス信号だけでは無く、複雑なダイナミクスが共存していることが分かった。そこで、本プロジェクト赤井 Gr の赤井博士と共同研究を行い、この現象を再現できるモデルを検討した。

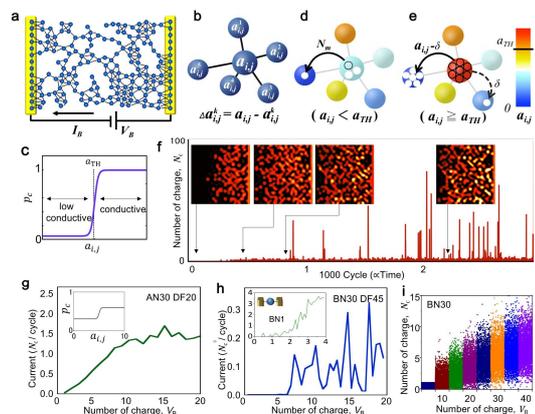


図 4. POM/SWNT の 2 次元セルオートマトンモデル。

図 4a に示すように、青丸で表している POM がいくつかの電子をため込むことができ、ため込んだ電子数に依存する確率で電子を放出するというモデルを作り、その発火信号を見たところ図 4f に示すように、実験値と類似の信号を得た。その他のシミュレーション結果も、実験を良く再現しており、このモデルがある妥当性を持っている事が明らかとなった。

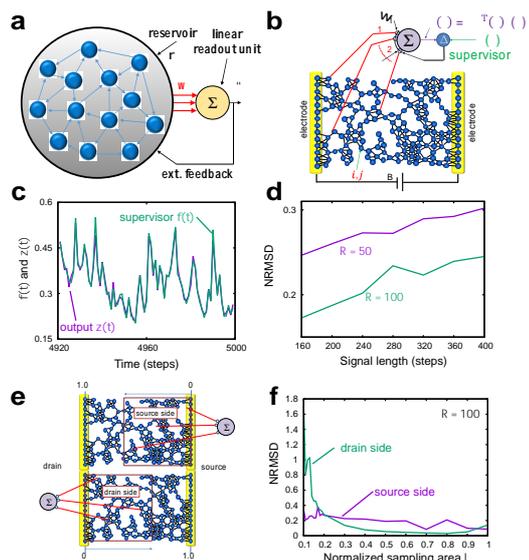


図 5. POM/SWNT ネットワークモデルに基づくリザーバー計算の結果。

このような「ダイナミクスを持つ信号」は、一般にリザーバー計算のリザーバーとして用いる事が可能である(図 5a)。そこで、図

5b に示すように、上記の POM/SWNT モデルをリザーバーとして用いた計算を行ってみた。図 5c の  $f(t)$  は入力に用いる教師信号であるが、学習後の出力信号  $z(t)$  はほぼ  $f(t)$  と等しくなっていることが分かる。

今回のモデルでは、ダイナミクスを持つ信号は複数の POM が存在するネットワークが必要であり、ある程度の大きさが必要となる。しかし、最近の実験では一分子だけでもより信号非の大きなダイナミック信号が出ることを見出している。この事は、非常に微細なリザーバーを分子を利用して実現することが可能である事を示している。

ダイナミック信号は、リザーバー計算以外にも様々な情報処理に用いる提案があり、これまで複雑な電子回路を用いて発生していた信号を単に小さな分子を電極に挟み込むだけで実現出来る意義は大きい。

#### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件) すべて査読有

1. A molecular neuromorphic network device consisting of single-walled carbon nanotubes complexed with polyoxometalate, Hirofumi Tanaka, Megumi Akai-Kasaya, Amin TermehYousefi, Liu Hong, Lingxiang Fu, Hakaru Tamukoh, Daisuke Tanaka, Tetsuya Asai, and Takuji Ogawa, *Nature Chemistry*, accepted on 25<sup>th</sup> May 2018
2. Effects of Radical Initiators, Polymerization Inhibitors, and Other Agents on the Sonochemical Unzipping of Double-Walled Carbon Nanotubes, Minoru Fukumori, Shinnosuke Hara, Takuji Ogawa and Hirofumi Tanaka, *Japanese Journal of Applied Physics*, **57**, 03ED01 (2018).
3. Redox-Driven Symmetry Change for Terbium(III) Bis(porphyrinato) Double-Decker Complexes by the Azimuthal Rotation of the Porphyrin Macrocycles, Ken-ichi Yamashita, Takayo Yamanaka, Naoya Sakata, Takuji Ogawa, *Chemistry - An Asian Journal*, accepted on 20th March 2018 (2018). DOI:[10.1002/asia.201800324](https://doi.org/10.1002/asia.201800324)
4. Non-linear and non-symmetric single-molecule electric properties towards molecular information processing, Takashi Tamaki and Takuji Ogawa, *Topics in Current Chemistry* 375, 79(29) (2017). DOI:[10.1007/s41061-017-0167-y](https://doi.org/10.1007/s41061-017-0167-y).
5. Analysis of single molecule conductance of heterogeneous porphyrin arrays by partial transmission probabilities, Takashi Tamaki, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Takuji Ogawa, *ChemistrySelect*, **2**, 25, 7484-7488 (2017). DOI:[10.1002/slct.201701015](https://doi.org/10.1002/slct.201701015)
6. Design and Syntheses of Molecules for Nonlinear and Nonsymmetric Single-Molecule Electric Properties, Takuji Ogawa, Murni Handayani, *Molecular Architectonics - The Third Stage of Single Molecule Electronics*, 419-437 (2017). DOI:[10.1007/978-3-319-57096-9\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-319-57096-9_17)
7. Diameter dependence of longitudinal unzipping of single-walled carbon nanotube to obtain graphene nanoribbon, Minoru Fukumori, Pandey Reetu Raj, Taizo Fujiwara, Amin TermehYousefi, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 6S1 (2017). DOI:[10.7567/JJAP.56.06GG12](https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06GG12)
8. Room-temperature discrete charge fluctuation dynamics of a single molecule adsorbed on a carbon nanotube, Agung Setiadi, Hayato Fujii, Seiya Kasai, Ken-ichi Yamashita, Takuji Ogawa, Takashi Ikuta, Yasushi Kanai, Kazuhiko Matsumoto, Yuji Kuwahara and Megumi Akai-Kasaya, *Nanoscale*, **9**, 10674-10683 (2017). DOI:[10.1039/C7NR02534C](https://doi.org/10.1039/C7NR02534C)
9. Synthesis of very narrow multilayer graphene nanoribbon with turbostratic stacking, R. Negishi, K. Yamanoto, H. Kitakawa, M. Fukumori, H. Tanaka, T. Ogawa and Y. Kobayashi, *Applied Physics Letters*, **110**, 201901-4 (2017). DOI:[10.1063/1.4983349](https://doi.org/10.1063/1.4983349)
10. Tuning the electrical property of single layer graphene nanoribbon by adsorption of planar molecular nanoparticles, Reetu Raj Pandey, Minoru Fukumori, Amin TermehYousefi, Masanori Eguchi, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Hirofumi Tanaka, *Nanotechnology*, **28**, 175704 (2017). DOI:[10.1088/1361-6528/aa6567](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6567)
11. [Highlight Review] Molecular Design for Single-Molecule Magnetism of Lanthanide Complexes, Sunri Lee, and Takuji Ogawa, *Chemistry Letters*, **46**, 10-18 (2017). DOI:[10.1246/cl.160800](https://doi.org/10.1246/cl.160800)
12. Systematic Structural Elucidation for the Protonated Form of Rare Earth Bis(porphyrinato) Double-Decker Complexes: Direct Structural

- Evidence of the Location of the Attached Proton, Ken-ichi Yamashita, Naoya Sakata, and Takuji Ogawa, *Inorg. Chem.*, **55**, 17, 8935-8942 (2016). DOI:[10.1021/acs.inorgchem.6b01442](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01442)
13. Non-Symmetric Single-Molecule Electric Properties towards Stochastic Molecular Computation, Takuji Ogawa, *International Journal of Parallel Emergent and Distributed Systems*, **32**, 271-277 (2016). DOI:[10.1080/17445760.2016.1167208](https://doi.org/10.1080/17445760.2016.1167208)
  14. Real-space characterization of hydroxyphenyl porphyrin derivatives designed for single-molecule devices Akitoshi Shiotari, Yusuke Ozaki, Shoichi Naruse, Hiroshi Okuyama, Shinichiro Hatta, Tetsuya Aruga, Takashi Tamaki, and Takuji Ogawa *RSC Advances*, **5**, 79152-79156 (2015). DOI:[10.1039/C5RA12123J](https://doi.org/10.1039/C5RA12123J)
  15. Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles, Hirofumi Tanaka, Ryo Arima, Minoru Fukumori, Daisuke Tanaka, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi, Seiya Kasai, T. K. Yamada and Takuji Ogawa, *Sci. Rep.*, 12341 (2015). DOI:[10.1038/srep12341](https://doi.org/10.1038/srep12341)
  16. Syntheses of a series of Zinc(II)/freebase porphyrin dimers and trimers with programmable sequences from a common key molecule, Takashi Tamaki, Takenori Nosaka, Takuji Ogawa, *The Journal of Organic Chemistry*, **79**, 11029-11038 (2014). DOI:[10.1021/jo502046d](https://doi.org/10.1021/jo502046d)
  17. Design and Synthesis of Perpendicularly Connected Metal Porphyrin-imide Dyads for Two-terminal Wired Single Molecular Diodes, M. Handayani, S. Gohda, D. Tanaka, T. Ogawa, *Chem. Eur. J.*, **20**, 7655-7664 (2014).
- [学会発表](計 19 件)
1. Takuji Ogawa Structure-property Relationship in Aggregation-induced Emission Enhancement in Novel Molecules Derived from Benzoin: A platform to Utilize Machine Learning Kick-off Meeting (JSPS Symposium) for the ZIAM/GBB and ISIR/IPR collaboration 2017年グローニンゲン大学
  2. S. Lee, K. I. Yamashita, S. Yamashita, K. Ogawa, Y. Hirao, N. Sakata, N. Ishikawa, and T. Ogawa, Fused-Porphyrin Terbium Complexes: Correlations Between Electronic Structure and Single-Molecule Magnetic Property ECS 2017 2017年 New Orleans LA, Louisiana
  3. Takashi Tamaki, Tatsuhiro Ohto, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, and Takuji Ogawa, Singlemolecule Conductance of Porphyrin Arrays ECS 2017 2017年 New Orleans LA, Louisiana
  4. Zhijin CHEN, Murni HANDAYANI, Ryo YAMADA, Hirokazu TADA, Takuji Ogawa Single Molecular Electrical Property of Perpendicularly Connected Porphyrin-imide Molecule Studied by Orientation Controlled Scanning Tunneling Microscope Break Junction Symposium between Osaka University – Strasbourg University 2017年 Strasbourg
  5. Takuji Ogawa, Switching of Single Molecule Magnetism and Conductance in Porphyrin-based Terbium Double-decker Complexes ECS 229th 2016年 Hilton Bayfront and the San Diego Convention Center
  6. T. Ogawa, M. Handayani, Z. Chen, N. Sakata, S. Lee, F. Miyamoto, T. Inose, R. Yamada, H. Tada, H. Tanaka, Synthesis and measurements of molecules bearing nonsymmetric singlemolecule electric properties. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015年 Hawaii Convention Center, Honolulu
  7. T. Tamaki, R. Yamada, H. Tada, T. Ogawa, Synthesis and conductance measurement of single molecular slide switch. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015年 Hawaii Convention Center, Honolulu
  8. N. Sakata, S. Lee, N. Sumitani, T. Inose, R. Yamada, H. Tada, D. Tanaka, T. Ogawa, Synthesis and physical properties of a porphyrin Tb dinuclear complex designed for spintronics, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015年 Hawaii Convention Center, Honolulu
  9. Z. Chen, M. Handayani, R. Yamada, H. Tada, H. Tanaka, T. Ogawa, Single

- molecule electronic properties of perpendicularly connected porphyrinimide dyads.  
2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015年 Hawaii Convention Center, Honolulu
10. Takuji Ogawa, Non-symmetric single molecule electrical properties  
2015 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications 2015年 City University of Hong Kong
  11. Murni Handayani, Syun Gohda, Hirofumi Tanaka, Daisuke Tanaka and Takuji Ogawa, Rectification Behavior Observed in Donor-Acceptor Molecules Connected to SWNTs using PCI-AFM  
The Material Research Society of Indonesia (MRS-Id) 2014年 パリ (インドネシア)
  12. Tomoko Inose, Proton-Induced Magnetic Switching and Observation of Surface Structure of Porphyrin-Based Terbium(III) Double-Decker Single-Molecule Magnets, The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices 2014年 Kazan federal university(ロシア)
  13. Takuji Ogawa, Single Molecular Electronic Devices and Their Integration  
The Materials Research Society of Indonesia Meeting 2014, 2014年 Bali
  14. Murni Handayani, Sinichi Katayose, Syun Gohda, Hirofumi Tanaka, Daisuke Tanaka and Takuji Ogawa, Electrical Properties of Single-Molecule Junction Porphyrin-Imide Connected to SWNTs, 7th international conference on molecular electronic 2014年 ストラスブル(フランス)
  15. Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Hirofumi Tanaka, Oleksandr Ivasenko, Toshi Nagata, Steven De Feyter, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa, Investigation of 2D supramolecular structure of porphyrinbasd terbium(III) single molecular magnets, ICMM 2014年 セントピーターズバーグ(ロシア)
  16. Takuji Ogawa, Hirofumi Tanaka, Daisuke Tanaka, Tomoko Inose, Murni Handayani, Takashi Tamaki, Fuyuko Ojima, Single-molecule electronics based on porphyrin molecules for functionality emergence  
ECS 225th 2014年 オーランド(米国)
  17. Takashi Tamaki, Takenori Nosaka, Takuji Ogawa, Synthesis of Porphyrin Arrays and Investigation of Their Optical and Electrochemical Properties  
ECS 225th 2014年 オーランド(米国)
  18. Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Hirofumi Tanaka, Oleksandr Ivasenko, Toshi Nagata, Steven De Feyter, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa, Controlling molecular alignment on HOPG of porphyrin-Tb(III) double-decker single molecular magnets  
ECS 225th 2014年 オーランド(米国)
  19. Murni Handayani, Syun Gohda, Hirofumi Tanaka, Daisuke Tanaka and Takuji Ogawa Influence of the Center Metals on the Electrical Properties of Single Molecule Junction Porphyrin-Imide Linked to SWNTs  
ECS 225th 2014年 オーランド(米国)
- 〔図書〕(計 1 件)  
Takuji Ogawa et al.  
Springer  
Molecular Architectonics The Third Stage of Single Molecule Electronics  
2017  
539 ページ
- 〔その他〕  
ホームページ等
- 6 . 研究組織  
(1)研究代表者  
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
- (2)研究分担者  
谷 洋介 (TANI, Yosuke)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号 : 00769383
- 山下 健一 (YAMASHITA, Ken-ichi)  
大阪大学・大学院理学研究科・講師  
研究者番号 : 40468145
- 田中 啓文 (TANAKA, Hirofumi)  
九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授  
研究者番号 : 90373191)