

令和元年6月24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：25110014

研究課題名(和文)電子移動反応に基づくネットワーク型分子電子機能の創出

研究課題名(英文)Creation of molecular network devices based on molecular electron transfer

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 68,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子スケールエレクトロニクスを実現するには、現在のシリコンデバイスを単一分子に置き換えるのではなく、個々の分子が働きながらもネットワークとして協奏的に働く脳型情報処理が適している。そのためには、強い非線形電気特性を示す分子システムが必要である。Ru錯体を用いて、分子軌道を経由する疎結合共鳴トンネリングが有力であることを示した。さらに、自己ドーブ型ポリアニリン/金微粒子ネットワークを用いて、複数電極間における相互干渉を有する非線形伝導を実現した。スパイクニューロンとしての動作を示し、分子ネットワークが神経型の情報処理機能を有することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：単一分子を電子デバイスに用いる分子エレクトロニクス研究は、既存の半導体デバイスを分子に置き換える形で多くの検討が行われてきた。しかし、分子の持つ自己組織化構造と神経回路の類似性に着目して研究を行い、分子ネットワークが神経回路として働く可能性を見出した。社会的意義：現在の人工知能の重要性が増しているが、人工知能の持つ論理構造と現在の計算機システムは大きく異なるために、多くの計算機資源が必要である。分子ネットワークによる物質そのものの計算能力を生かすことは、遅くとも柔軟かつ廉価な情報処理として、半導体計算機を補完し、人工知能の深化と普及に貢献できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Molecular system is suitable not for replacing present semiconductor device but network-based neuromorphic computing. For this direction, strong nonlinear electrical properties is necessary in the molecular system. In this project, it is demonstrated that resonant tunneling via weakly coupled molecular orbital is useful to obtain nonlinear electric properties with sharp threshold character. Furthermore, nonlinear conduction among multiple electrodes with the mutual interference was achieved in self-doped polyaniline/Au nanoparticle network exhibiting the function of spiking neuron. This suggests that the molecular network has an ability of neuromorphic information devices.

研究分野：分子エレクトロニクス、走査プローブ顕微鏡

キーワード：分子エレクトロニクス ネットワーク 脳型デバイス 単分子物性 確率共鳴

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Amirav と Ratner が 1974 年に提唱した分子エレクトロニクスの考え方[1]は、21 世紀初頭にナノサイエンス・テクノロジーが著しく進歩したことにより、既の実現したと言える。個々の分子の分子軌道や酸化還元を用いた電界効果トランジスタも実証された。分子エレクトロニクスが提案された当初は、分子は他の技術では実現困難な微小で高密度なデバイスを実現する手段として大きな期待を集めていた。しかし、10nm プロセスによる半導体集積回路の生産が始まろうとしている現在、分子が微小であることに実際的な意味を見出すのはもはや困難である。単一分子素子の間を微細加工技術により配線するのではなく、むしろ、自己組織性やネットワーク構築能力など、半導体には無い分子の機能に注目すべきである。これらの特質は、ニューラルネットワークや自然計算と馴染みが良く、人工知能の進歩とともに次第に明らかになってきたノイマン型計算システムの限界を超えるキーテクノロジーとなる可能性を秘めている。

これまで、単一分子を用いた電界効果トランジスタの研究では、半導体量子デバイスの考え方が延長され、散乱の無い量子コンダクタンスを目指す考え方で多くの研究が進められてきた。実際、多くの場合に単分子電気伝導度の測定結果は、一次元金属原子鎖の量子コンダクタンス G_0 を単位として表現される[2]。しかし、ニューラルネットワークや自然計算につながる神経模倣型の情報処理に必要なのは、高い伝導度や移動度ではなく、急峻な非線形特性やヒステリシス特性のネットワークである。

一方、近年、推論や特徴抽出を効率的に実現する人工知能が大きく発展している。神経回路の学習をアルゴリズムで表現して、通常のフォンノイマン型計算機で実行されている。しかし、現在の方法では、アルゴリズムと物理的な計算システムとの乖離は大きいので、大きな計算資源が必要で、人工知能の高度化とともに計算量の増大に対処できなくなる懸念が指摘されている。一方、自然界では、低エネルギーで融通性が高く、分散的な情報システムが機能している。雨宮は、1994 年に分子、微粒子、ナノ構造体など、物質が持つ非線形応答や自己組織性を生かせば、脳型のアルゴリズムの一部を物質媒体として実現できる可能性があることを指摘した。この概念が人工知能が現実的な課題となるはるか以前に提唱されていたことは注目に値するが、ナノサイエンス・テクノロジーの成熟前であり、早すぎたとも言える。具体的な物質や物性は後の研究にゆだねられていた。

この重要な概念は近年になってようやく具体性を帯びてきた。金微粒子をランダムに集積して、クーロンブロッケードによる記憶とスイッチ動作を遺伝的アルゴリズムにより学習して情報処理を実現した報告がある。脳の学習過程と似ていて極めて興味深い。物質・材料のネットワーク構造では、ネットワーク内部の結合は十分に複雑なものを容易に実現できるが、外部からネットワーク内部へのアクセスは困難である。リザーバ計算は、ネットワーク外縁部の電極接続だけで意味ある機能を実現可能であるので、材料科学の分野で注目を集めている。銀ナノワイヤーのランダムネットワークを用いて、実際にリザーバ計算を実行した研究が報告されている。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、

急峻な非線形特性やヒステリシス特性を示す分子系の条件を明らかにする

非線形特性を持つ分子ネットワークにおいて、脳型情報処理機能の原型を示す

の 2 点を目的として研究を実施した。

3. 研究の方法

分子系で急峻な非線形特性を得るための研究方法

分子の電子状態は離散的であるので、もともと非線形応答に適している。電界効果トランジスタや量子コンダクタンスを目指したこれまでの研究の多くは、金属 - 分子接合界面における電子散乱を避けようとして、電極と分子の結合を出来るだけ密にする方向であった。しかし、強結合では、分子の軌道は金属電極表面の無数の軌道と混成するため、分子軌道はぼやけてしまい、急峻な非線形特性は得られない。分子の持つ離散的な電子状態を生かすためには、金属電極の連続的な状態密度の染み出しを抑える必要がある。

分子と電極との結合が疎であれば、金属電極表面と分子軌道は独立的であるので、分子の持つ離散的な電子準位が保たれる。その結果、電流 - 電圧特性は明確な閾値を持つ強い非線形性を示すと期待される。このような疎結合のシステムは、分子設計の観点からも必然性がある。ネットワーク型のシステムを動作させるためには、分子の HOMO や LUMO が金属電極のフ

フェルミ準位の近くにある必要があるが、それは分子の酸化還元が起こりやすく、不安定であることを意味する。従って、HOMO や LUMO が分子の骨格構造や電極 / 分子結合界面の化学構造に影響を与えることなく、自由に電子の出し入れが可能な疎結合のシステムを構築することを第一の研究方針とした。

分子ネットワークにおける脳型情報処理機能の発現

神経細胞の働きは非常に複雑であり、数学的なモデル化や脳モデルに基づいた半導体デバイスやアルゴリズムの研究は非常に盛んである。しかし、脳機能の複雑さ故に、脳の働きそのものを理解しようとする研究と脳モデルに基づく情報処理を実行しようとする研究の大きな二つの流れがある。本研究は、これらのどちらでもなく、脳や神経の働きのミニマムな特徴を物質で再現して、そのネットワークとしての機能を発現しようとするものである。神経回路には、非線形性、同期強調、方向性結合、ヒステリシス特性、短期記憶と不可逆的長期記憶（学習）、フィードバック、自励発振など、多くの特徴がある。本研究では、これらのうち、もっとも基本的な特性である非線形ネットワークの機能発現を目指して、確率共鳴とスパイクニューロン動作を試みることを第二の研究方針とした。

4. 研究成果

分子系における非線形電流 - 電圧特性の発現

図1は自己組織化単分子膜と金微粒子架橋の組み合わせにより、少数の Ru 錯体分子による良く定義された電極 / 分子接合界面を固体デバイスとして実現した例である。デバイスは極めて安定で、室温から 10 K までの広い温度範囲で電気特性の計測が可能である。電流 - 電圧特性は、1.2 V で正負対称にほぼ電流ゼロから急峻かつ直線的な立ち上がりを示すが、温度上昇による電流値の増大や線形の変化はほとんどない。このような特性は、分子軌道を介した共鳴トンネリングの特徴をよく現わしている。バイアス電位により、電極のフェルミ準位が Ru 錯体の LUMO に達するとトンネル電流が流れ始めると考えると理解でき、理論計算の結果と良い一致を示した。

共鳴トンネリングほど急峻な立ち上がりは得られないが、分子中にポテンシャル井戸を導入すれば、ほぼ電流がゼロから立ち上がる非線形電気特性が可能である。図3は、電子伝達タンパク質であるシトクロム c₃ の単一分子電気特性である。乾燥状態のシトクロム c₃ は、水の不在のために酸化還元準位がフェルミ準位よりもかなり高い位置に押し上げられるので、酸化還元は起こらない。しかし、ヘムは分極性の高い空間となっていて、シトクロム c₃ の電気伝導においてポテンシャル井戸として働く。シトクロム c₃ のサイズは 3nm 程度であるので、分子を介したトンネル電流はほぼ観測限界以下である。ところが、ポテンシャル井戸の底がフェルミ準位より低くなると、実効トンネル障壁が急に薄くなるので、トンネル電流の急激な増大が起こる。

電子注入による分子の酸化還元に伴い、ヒステリシス現象が起きる場合には、脳型情報処理における短期記憶あるいは、リザーバ計算におけるダイナミクスとして利用できる可能性がある。図2は原子間力顕微鏡を用いて測定した Ru 二核錯体単分子膜の電気伝導特性の結果である。バイアス電圧を正から負へ掃引した場合と、負から正へ掃引した場合に、異なる電流 - 電圧特性が得られた。ヒステリシス特性は、掃引速度を速くするほど大きくなることから、電場による分極緩和が起きていると考えられる。この錯体では Ru 核の一方の酸化数だけが変化して、もとの酸化数へ緩和して

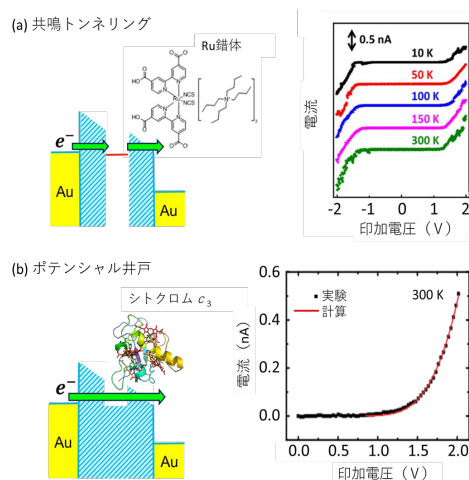


図1. ゼロから急峻に立ち上がる強い非線形電流 - 電圧特性。(a)共鳴トンネリングが起こる Ru 錯体、(b)ポテンシャル井戸がフェルミ準位より低くなり、実効障壁厚さが薄くなる電子伝達タンパク質シトクロム c₃ の測定結果。

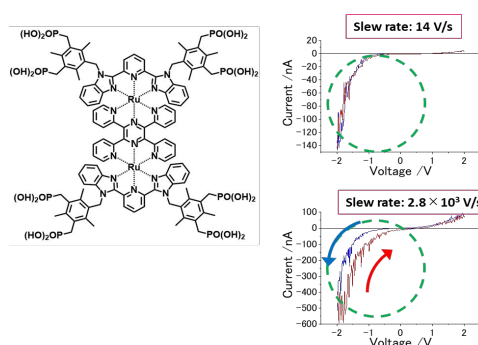


図2. 原子間力顕微鏡で測定した Ru 二核錯体の電流 - 電圧測定。バイアス掃引電圧が高いほど、ヒステリシス特性が大きくなる。

いくプロセスで、二つの Ru 核の間の電子のやり取りが行われていると推測している。

非線形特性を示す分子ネットワークの情報処理機能

脳型の情報処理を考えると、神経ネットワークのような多重結合、ダイナミクスと並んで重要なのはノイズである。微弱な信号が雑音に助けられて応答関数の閾値を超えることにより、確率を振幅に変換する確率共鳴現象が現れる。確率共鳴現象は、生体系では神経細胞の発火現象と結びついて重要な役割を果たしているが、工学的にもセンシングや画像処理への応用が行われている。確率共鳴現象は強い非線形特性があれば実現できるので、クーロンブロッケードを利用した情報処理が試みられてきた。図 3 はタンパク質 / DNA で構成した分子クーロンブロッケードネットワークに微弱信号と雑音を入力して、出力を観測した結果である。入力に同期した出力が得られ、典型的な確率共鳴現象が観測された。これは、分子システムにより確率共鳴現象を示した最初の例であるとともに、分子ネットワーク内で信号の混合と分岐が起こり、分子ネットワークが回路として働いていることを意味している。

金微粒子と自己ドーピング型ポリアニリンのネットワークは非線形応答を示し、情報処理デバイスとして働く可能性がある。自己ドーピング型ポリアニリンは測定限界に近い超薄膜状態や二次ドーピングが不完全で高抵抗状態であっても、極低温の 10 K に至るまで、原点でコンダクタンスを有するオーミックな電気特性を示す。一方、熱蒸着法による金微粒子薄膜は表面に多数の金微粒子が、お互いに接触することなく分散した状態であるので絶縁性を示す。ところが、この二次元金微粒子ネットワークの上にポリアニリン水溶液を滴下して乾燥すると、ポリアニリンと金微粒子それぞれ単体では観測されることのない、非線形な電流 - 電圧特性が得られた。さらに、このときの電流の温度変化を測定すると、ポリアニリン単体に比べて、はるかに短いコヒーレント長が観測された。この結果は、金微粒子 / ポリアニリン界面に形成した局在的準位間の二次元ホッピング伝導が起きていることを示唆している。この金微粒子 / ポリアニリン二次元ネットワークに、互いに独立な 3 つの電極を形成して電気特性を測定した。ネットワーク内部で電流経路の混合が起こるので、入出力の特性は独立ではない非線形特性を示した。これは、この金微粒子 / ポリアニリンネットワークが 3 端子素子のスパikingニューロンとして動作可能であることを示している (図 4)。

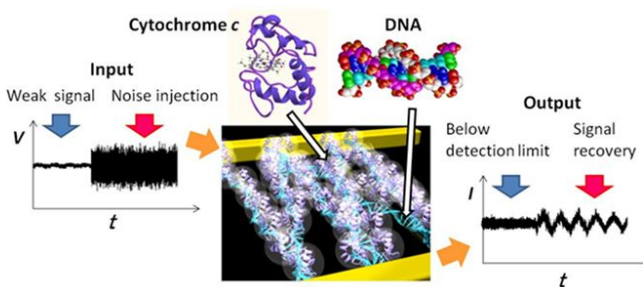


図 3 . 分子ネットワークによる確率共鳴デバイス

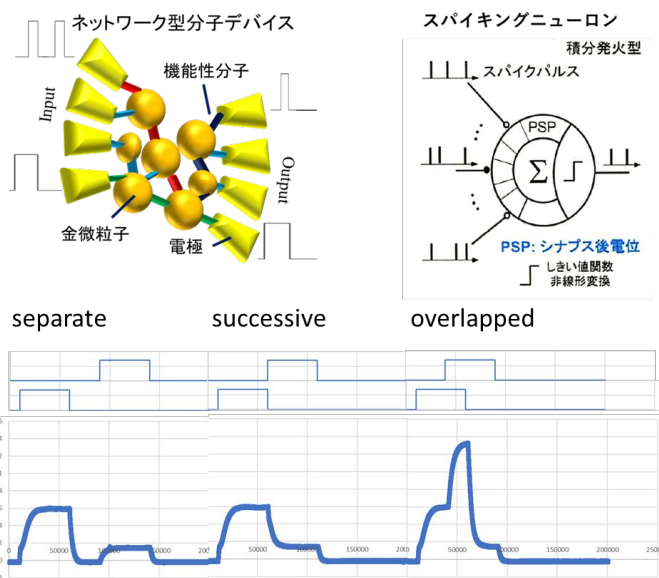


図 4 . 金微粒子/自己ドーピングポリアニリンネットワークを用いた 3 端子素子のスパikingニューロン動作。二つの入力が重なると信号の増幅が起こる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)(全て査読あり)

Time-resolved electrostatic force microscopy using tip-synchronized charge generation with pulsed laser excitation, Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Ohoyama and Takuya Matsumoto, Commun. Phys. 2, 10-1-8 (2019). DOI: 10.1038/s42005-019-0108-x

Resonant tunneling via a Ru-dye complex using a nanoparticle bridge junction, Satoshi Nishijima ,

Yoichi Otsuka, Hiroshi Ohoyama, Kentaro Kajimoto, Kento Araki and Takuya Matsumoto, *Nanotechnology* **29**, 245205 (6pp) (2018). DOI: 10.1088/1361-6528/aab7ba

Nonlinear electric transport in macromolecular system for stochastic computing, Takuya Matsumoto, Haruka Matsuo, Saki Sumida, Yoshiaki Hirano, Dock-Chil Che, Hiroshi Ohoyama, *International Journal of Parallel, Emergent and Distributed Systems* **32** [3], 252-258 (2017). DOI:10.1080/17445760.2016.1144186

Adsorption characteristics of Cytochrome c/DNA complex Langmuir molecular assemblies at the air-water interface: a surface area-normalized isotherm study, Pabitra Kumar Paul, ab Dock-Chil Che, a Kishimoto Hiroyuki, a Kento Araki and Takuya Matsumoto, *RSC Advances* **7** 37755-37764 (2017). DOI: 10.1039/c7ra05118b

Conjugated electrical properties of Au Nanoparticle-polyaniline network, Yuki Usami, Yoichi Otsuka, Yasuhisa Naitoh, and Takuya Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** [12], 128001-1-3 (2017). DOI: 10.7567/JJAP.56.128001

Fine structures of organic photovoltaic thin films probed by frequency-shift electrostatic force microscopy, Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Takuya Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**[7], 070305-1-3 (2016). DOI:10.7567/JJAP.55.070305

AFM によるリゾチーム単一分子の電気伝導測定, 角田 早、大山 浩、松本 卓也, *表面科学*, **37**[7], 294-298 (2016).

Intra-grain conduction of self-doped polyaniline, Yuki Usami, Kentaro Imamura, Tomoki Akai, Dock-Chil Che, Hiroshi Ohoyama, Hikaru Kobayashi, Takuya Matsumoto, *J. Appl. Phys.* **120**[8], 084308-1-7 (2016). DOI: 10.1063/1.4961610

Nanoscale charge transport in cytochrome c3/DNA network: Comparative studies between redox-active molecules, Harumasa Yamaguchi, Dock-Chil Che, Yoshiaki Hirano, Masayuki Suzuki, Yoshiki Higuchi, Takuya Matsumoto, *J. J. Appl. Phys.* **54**[9], 095201-1-4(2015). DOI:10.7567/JJAP.54.095201

AFM による { Mo154/152 } -ring の単一分子電気伝導度計測, 松尾 春佳、角田 早、蔡 徳七、大山 浩、中村 一平、網島 亮、松本 卓也, *表面科学*, **36**[9], 454-458(2015).

Conductance with stochastic resonance in Mn12 redox network without tuning, Yoshiaki Hirano, Yuji Segawa, Takayoshi Kuroda-Sowa, Tomoji Kawai, Takuya Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **104**[23], 233104-1-4 (2014).

Stochastic Resonance in a Molecular Redox Circuit, Yoshiaki Hirano, Yuji Segawa, Tomoji Kawai, Takuya Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, 117[1], 140-145 (2013)

Stochastic Resonance in a Molecular Redox Circuit, Yoshiaki Hirano, Yuji Segawa, Tomoji Kawai, Takuya Matsumoto, *Nanoenergy Letters* (6), 33-34 (2013).

〔学会発表〕(計 120 件)

松本卓也, マテリアルと知能：分子ネットワークによる情報デバイスの構築, 電子情報通信学会ソサエティ大会, 2018 年 9 月 11-14 日 金沢大学角間キャンパス(金沢市)

松本卓也, マテリアル知能概説, マテリアル知能ワークショップ, 2018 年 2 月 19 日 北海道大学 情報機能研究科棟

K. Araki, Y. Ie, Y. Aso, H. Ohyama and T. Matsumoto Time-resolved Electrostatic Force Microscopy of Patterned Organic Photovoltaic thin films, 2017 年応用物理学会関西支部セミナー「機能性材料・デバイス解析の最前線」, 2017 年 12 月 5 日 大阪大学工学研究科

松本卓也, Conjugated Electrical Properties of Au Nanoparticles-Polyaniline Networks, 2017 年ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム, 2017 年 11 月 26 日 - 27 日 熊本県八代市

松本卓也, Au 微粒子アレイとポリアニリンで構成した局在準位ネットワーク, 第 11 回物性科学領域横断研究会 - 凝縮系科学の最前線 -, 2017 年 11 月 17(金) - 18(土) 東京大学物性研究所 大講義室

Takuya Matsumoto, Network-based molecular electronics, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9), Next Era Computing Contributed by M&BE, June 26-28, 2017 Ishikawa Ongakudo, Knazawa Japan

松本卓也, 「分子ネットワークによる脳型情報処理システムの構築」, 日本表面科学会・日本真空学会東海支部合同講演会, 2017年4月22日 名城大学名古屋ドーム前キャンパス(愛知県名古屋市)

Takuya Matsumoto, Nonlinear Electric Transport in Protein/DNA Networks for Stochastic Resonance, Second International Conference on Material Science (ICMS-2017), February 16-18, 2017, Department of Physics, Tripura University (Tripura, India)

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年3月3日 大阪大学大学院工学研究科 (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年3月1日 北海道大学 情報科学研究科(札幌市)

Takuya Matsumoto, Nano-scale Nonlinear Charge Transport of DNA Supramolecular Networks, The EMN Bangkok Meeting 2015, November 10-13 (11/11), 2015, Holiday Inn Resort Bangkok Silom (Bangkok, Thailand).

Takuya Matsumoto, Stochastic Resonance in Molecular Network Systems, The 2014 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA 2014), September 14-18(9/15), 2014 KKL Luzern (Luzern, Switzerland).

松本卓也, 巨大分子の酸化還元ネットワークを用いた確率増幅デバイス, 日本化学会第94春季年会(2014), 特別企画公演 単分子電子伝導とノイズ、揺らぎ～脳型電子素子への道, 2014年3月27-30日(発表日3月30日) 名古屋大学 東山キャンパス

[図書](計2件)

T. Matsumoto, "DNA molecular electronics", p95-109 in Molecular Architectonics -The Third Stage of Single Molecule Electronics, ed. Takuji Ogawa, Advances in Atom and Single Molecule Machines, Ser. Ed. Christian Joachim, Springer 2017.

分子エレクトロニクスの新展開: 分子ネットワークによる非ノイマン型情報処理へ向けて, 松本卓也, CSJ カレントレビュー31 「分子アーキテクニクス - 単分子技術が拓く新たな機能」(日本化学会編、化学同人) 第17章、p166-174 (2019).

[その他]

ホームページ

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

<http://www.nanochem.jp>

電子移動反応に立脚した分子エレクトロニクス, 松本卓也, 生産と技術 65 (4), 57-60 (2013).

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 大山浩、蔡徳七、大塚洋一

ローマ字氏名: (Ohyama Hiroshi, Che Dock-chil, Otsuka Yoichi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。