

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 4 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15505

研究課題名(和文) 単一分子接合中における化学反応の統計的シミュレーション

研究課題名(英文) Statistic simulation of chemical reactions in single molecular junctions

研究代表者

大戸 達彦 (Ohto, Tatsuhiko)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：90717761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：単一分子接合の構造とトンネル伝導の機構を原子レベルで明らかにすることが研究期間全体を通じた本研究課題の一つの目標であるが、三脚型分子の架橋構造の推定と伝導特性 (Small 17, 2006709 (2021).) の解明が代表的な成果となった。通常の単一分子接合ではチオールアンカーなどを用いて電極と接合させるが、より安定な接合を維持するため、アンカー部位と分子骨格の間で共役が維持された新たな三脚型分子の架橋構造と伝導特性を明らかにした。特に架橋構造の解析には、測定で得られた電流-電圧曲線に対して教師なしクラスタリングを導入し、データ科学の観点からも新たな解析方法を提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人間が作ることのできる最小単位の部品である分子1つを電極間に架橋した単一分子接合は、電子デバイスの小型化や有機物ならではの電気応答の利用に向けて研究が進められている。単一分子の架橋構造を直接視認することはできず、電気伝導度の計測を通じて分子架橋を確認することになるため、単一分子デバイスの電気伝導特性の計測と評価の手法を確立することは重要な課題である。我々は、ブレイクジャンクション法と教師なしクラスタリング、第一原理計算を組み合わせることで、架橋構造の特徴に従って電気伝導度を分類する手法を開発し、3脚型アンカー部位を用いた分子の架橋構造解析に応用した。

研究成果の概要(英文)：Single-molecule devices attract attentions because of possible bottom-up construction, potential for device miniaturization, and utilization of unique electrical responses of organic materials. Since it is not possible to directly observe the bridging structure of the molecule between electrodes, the presence of the molecule should be confirmed through the current-voltage characteristics. We have developed a method to unveil the junction structures by combining the break junction technique, unsupervised clustering, and first-principles calculations and applied it for a tripod anchoring molecule.

研究分野：物理化学

キーワード：第一原理計算 伝導計算 単一分子接合 密度汎関数法 非平衡グリーン関数法

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

単一分子接合は、金属の細線を引き延ばし、破断した隙間に分子が架橋することで形成される。分子は最小の素子とみなせることから、このような系を用いて単一分子の電気伝導度や電流電圧特性が測定されてきた。近年では、電極間距離を変化させて機械的刺激を加えることで化学結合の開裂や化学反応を起こし、効率的な伝導度スイッチや、電界を利用した新奇な化学反応経路の開拓へつなげようという研究が盛んに行われている。しかし実験的に分子構造の変化を追跡している指標は電気伝導度であって、原子構造が見えているわけではないため、望みの変化が本当に起こったかを確かめるのは難しい。第一原理計算を用いると分子構造に対応する電気伝導度を計算することが可能であるが、その計算コストの大きさから安定構造周辺の構造のみを探索することが一般的であった。一方で、古典力場を用いて分子接合破断のシミュレーションを行い、そのスナップショットに対して第一原理計算を行って電気伝導度を算出するという試みが報告されている。しかし、実験と対応させて分子構造の議論を行うためには電流 - 電圧特性の計算が必須であるが、そこまで踏み込んだ研究例は報告されていない。破断過程の電流 - 電圧特性がシミュレーションできれば、より精密に分子接合の構造を規定できるだけでなく、機械的刺激や電界による化学反応を微視的な観点から設計することにつながる。

2. 研究の目的

本研究では、原子・分子レベルで構造を知ることが可能なシミュレーションと第一原理計算、機械学習を組み合わせた統計的な理論計算を実行し、分子架橋構造と電気伝導特性の解明を目指す。

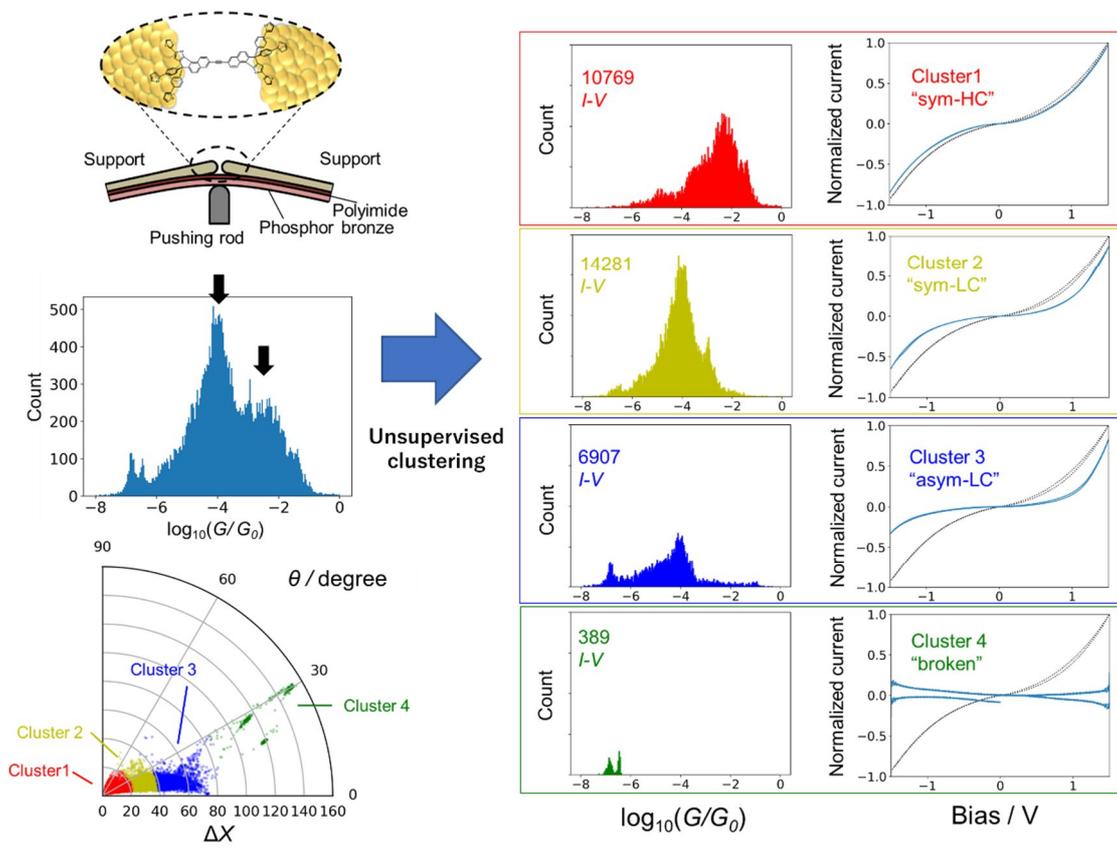
3. 研究の方法

分子の架橋構造についての豊富な情報を含む電流 - 電圧特性を、分子構造に対応させて分類する手続きを確立し、架橋構造の特定を可能とする。

破断過程で化学反応が起こることが期待される分子に対してシミュレーションを行い、反応確率と反応が起こる条件を原子・分子論的観点から明らかにする。

4. 研究成果

単一分子接合の電気伝導度を測定するために広く用いられているブレイクジャンクション法とは、電気伝導度を測定しながら金の細線をゆっくり引き延ばして破断させるという方法である。ある確率で分子が電極間に架橋すれば、電気伝導度のヒストグラムに分子の電気伝導度がピークとして現れることから、架橋した分子の電気伝導度を知ることができる。この測定は金の細線の破断を数万回繰り返して積算し、その結果は一般的に幅広い電気伝導度ヒストグラムとなる。このような幅広い分布は、複数の異なる分子架橋構造が異なる電気伝導度を示すことから生まれると考えられているが、架橋構造に対応してピークを分類することは容易ではない。一方で、ブレイクジャンクション法の測定データは比較的短時間に数万ものデータが得られ、またそのデータは数種類に分類可能であると考えられることから、データサイエンスの手法の応用に適していると考えられる。本研究では、効果的に電極間の電子輸送を可能とする3脚型アンカー部位を持つ分子の解析を行った。電気伝導度の測定から得られた幅広い伝導度ヒストグラムに隠れた分子架橋構造を分類するため、平均の電流電圧曲線と個々の電流電圧曲線の間の類似度を指標とした教師なしクラスタリングを適用した。クラスタリングの結果、全データを3つの電気伝導度ピークに分類することができた。第一原理計算による架橋構造探索の結果によっても3種類の架橋構造の存在が示唆されたことから、3種類の異なる架橋構造に由来する3種類の電気伝導度が測定されたと結論づけることができた。この手法は、複数の架橋構造を持つ単一分子接合の解析に有用であると考えられる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 9件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Seki Takakazu, Yu Chun-Chieh, Yu Xiaoqing, Ohto Tatsuhiko, Sun Shumei, Meister Konrad, Backus Ellen H. G., Bonn Mischa, Nagata Yuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Decoding the molecular water structure at complex interfaces through surface-specific spectroscopy of the water bending mode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 10934 ~ 10940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP01269F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Zhong Kai, Yu Chun-Chieh, Dodia Mayank, Bonn Mischa, Nagata Yuki, Ohto Tatsuhiko	4. 巻 22
2. 論文標題 Vibrational mode frequency correction of liquid water in density functional theory molecular dynamics simulations with van der Waals correction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 12785 ~ 12793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP06335H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yu Chun-Chieh, Chiang Kuo-Yang, Okuno Masanari, Seki Takakazu, Ohto Tatsuhiko, Yu Xiaoqing, Korepanov Vitaly, Hamaguchi Hiro-o, Bonn Mischa, Hunger Johannes, Nagata Yuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Vibrational couplings and energy transfer pathways of water 's bending mode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-19759-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Chatterjee Shreyam, Ohto Tatsuhiko, Tada Hirokazu, Jinnai Seihou, Ie Yutaka	4. 巻 8
2. 論文標題 Correlation between the Dipole Moment of Nonfullerene Acceptors and the Active Layer Morphology of Green-Solvent-Processed P3HT-Based Organic Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 19013 ~ 19022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c07114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hu Kailong, Ohto Tatsuhiko, Nagata Yuki, Wakisaka Mitsuru, Aoki Yoshitaka, Fujita Jun-ichi, Ito Yoshikazu	4. 巻 12
2. 論文標題 Catalytic activity of graphene-covered non-noble metals governed by proton penetration in electrochemical hydrogen evolution reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-20503-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ie Yutaka, Okamoto Yuji, Inoue Takuya, Seo Takuji, Ohto Tatsuhiko, Yamada Ryo, Tada Hirokazu, Aso Yoshio	4. 巻 143
2. 論文標題 Improving Intramolecular Hopping Charge Transport via Periodical Segmentation of π -Conjugation in a Molecule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 599 ~ 603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10560	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohto Tatsuhiko, Tashiro Aya, Seo Takuji, Kawaguchi Nana, Numai Yuichi, Tokumoto Junpei, Yamaguchi Soichiro, Yamada Ryo, Tada Hirokazu, Aso Yoshio, Ie Yutaka	4. 巻 17
2. 論文標題 Single Molecule Conductance of a π -Hybridized Tripodal Anchor while Maintaining Electronic Communication	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2006709 ~ 2006709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202006709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsujiuchi Takuya, Kawabe Yusuke, Jeong Samuel, Ohto Tatsuhiko, Kukunuri Suresh, Kuramochi Hirokazu, Takahashi Yasufumi, Nishiuchi Tomohiko, Masuda Hideki, Wakisaka Mitsuru, Hu Kailong, Elumalai Ganesan, Fujita Jun-ichi, Ito Yoshikazu	4. 巻 11
2. 論文標題 Acceleration of Electrochemical CO ₂ Reduction to Formate at the Sn/Reduced Graphene Oxide Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3310 ~ 3318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c04887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okuno Masanari, Yamada Shuhei, Ohto Tatsuhiko, Tada Hirokazu, Nakanishi Waka, Ariga Katsuhiko, Ishibashi Taka-aki	4. 巻 11
2. 論文標題 Hydrogen Bonds and Molecular Orientations of Supramolecular Structure between Barbituric Acid and Melamine Derivative at the Air/Water Interface Revealed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2422 ~ 2429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamaki Takashi, Minode Keigo, Numai Yuichi, Ohto Tatsuhiko, Yamada Ryo, Masai Hiroshi, Tada Hirokazu, Terao Jun	4. 巻 -
2. 論文標題 Mechanical switching of current-voltage characteristics in spiropyran single-molecule junctions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR00277A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tang Fujie, Ohto Tatsuhiko, Sun Shumei, Rouxel Jeremy R., Imoto Sho, Backus Ellen H. G., Mukamel Shaul, Bonn Mischa, Nagata Yuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Molecular Structure and Modeling of Water/Air and Ice/Air Interfaces Monitored by Sum-Frequency Generation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.9b00512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Jeong Samuel, Hu Kailong, Ohto Tatsuhiko, Nagata Yuki, Masuda Hideki, Fujita Jun-ichi, Ito Yoshikazu	4. 巻 10
2. 論文標題 Effect of Graphene Encapsulation of NiMo Alloys on Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 792 ~ 799
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b04134	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Handayani Murni, Tanaka Hirofumi, Katayose Shinichi, Ohto Tatsuhiko, Chen Zhijin, Yamada Ryo, Tada Hirokazu, Ogawa Takuji	4. 巻 11
2. 論文標題 Three site molecular orbital controlled single-molecule rectifiers based on perpendicularly linked porphyrin-imide dyads	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 22724 ~ 22729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NR07105A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohto Tatsuhiko, Inoue Takuya, Stewart Helen, Numai Yuichi, Aso Yoshio, Ie Yutaka, Yamada Ryo, Tada Hirokazu	4. 巻 10
2. 論文標題 Effects of cis-trans Conformation between Thiophene Rings on Conductance of Oligothiophenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5292 ~ 5296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b02059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohto Tatsuhiko, Dodia Mayank, Xu Jianhang, Imoto Sho, Tang Fujie, Zysk Frederik, Kuehne Thomas D., Shigeta Yasuteru, Bonn Mischa, Wu Xifan, Nagata Yuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Assessing the Accuracy of Density Functional Theory through Structure and Dynamics of the Water/Air Interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4914 ~ 4919
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b01983	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kaliannan Naveen Kumar, Henao Aristizabal Andres, Wiebeler Hendrik, Zysk Frederik, Ohto Tatsuhiko, Nagata Yuki, Kuehne Thomas D.	4. 巻 118
2. 論文標題 Impact of intermolecular vibrational coupling effects on the sum-frequency generation spectra of the water/air interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Physics	6. 最初と最後の頁 1620358 ~ 1620358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00268976.2019.1620358	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ie Yutaka, Okamoto Yuji, Inoue Takuya, Tone Saori, Seo Takuji, Honda Yasushi, Tanaka Shoji, Lee See Kei, Ohto Tatsuhiko, Yamada Ryo, Tada Hirokazu, Aso Yoshio	4. 巻 10
2. 論文標題 Highly Planar and Completely Insulated Oligothiophenes: Effects of π -Conjugation on Hopping Charge Transport	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3197 ~ 3204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b00747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dodia Mayank, Ohto Tatsuhiko, Imoto Sho, Nagata Yuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Structure and Dynamics of Water at the Water/Air Interface Using First-Principles Molecular Dynamics Simulations. II. NonLocal vs Empirical van der Waals Corrections	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 3836 ~ 3843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.9b00253	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kumatani Akichika, Miura Chiho, Kuramochi Hiroataka, Ohto Tatsuhiko, Wakisaka Mitsuru, Nagata Yuki, Ida Hiroki, Takahashi Yasufumi, Hu Kailong, Jeong Samuel, Fujita Jun ichi, Matsue Tomokazu, Ito Yoshikazu	4. 巻 6
2. 論文標題 Chemical Dopants on Edge of Holey Graphene Accelerate Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 1900119 ~ 1900119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.201900119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 飛永諒介、大戸達彦、夢田博一
2. 発表標題 金 - ベンゼンジチオール - 金架橋構造の破断過程における幾何学的解析
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuhiko Ohto, Mayank Dodia, and Yuki Nagata
2. 発表標題 Assessing the Accuracy of Density Functional Theory through Structure and Dynamics of the Water-Air Interface
3. 学会等名 Molecular and materials simulation at the turn of the decade: Celebrating 50 years of CECAM (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Tatsuhiko Ohto
2. 発表標題 Exploring performance of DFT-MD simulation for interfacial water
3. 学会等名 11th symposium on Discovery, Fusion, Creation of New Knowledge by Multidisciplinary Computational Sciences (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大戸達彦 http://molelectronics.jp/members/51/

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------