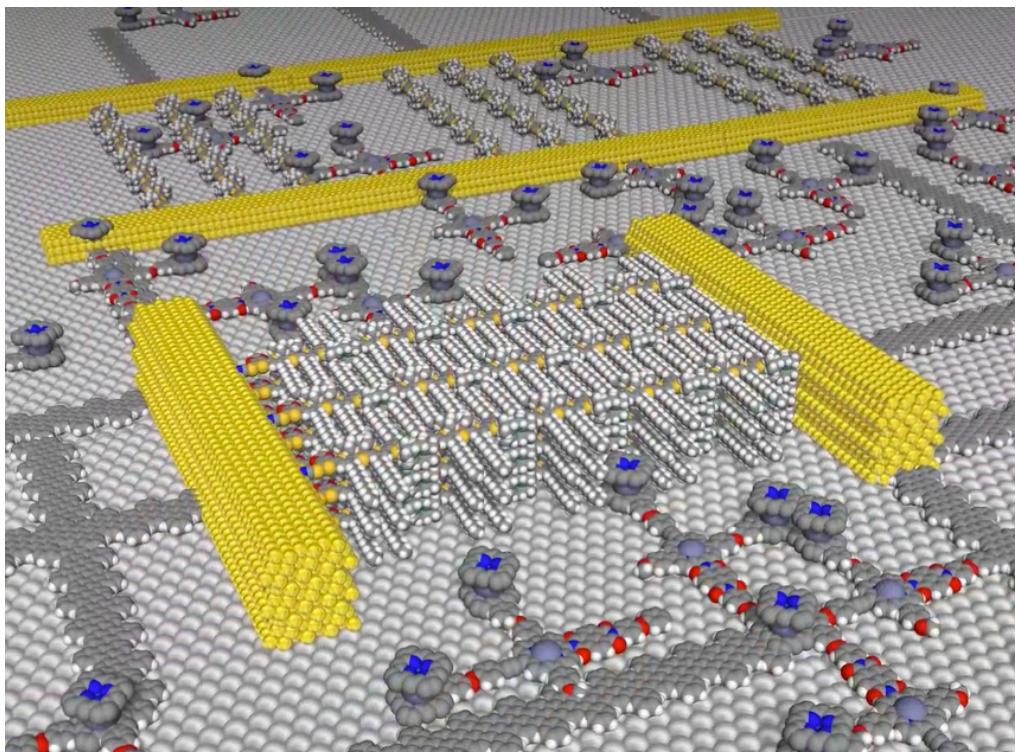




分子アーキテクtonix

平成 25 年度研究成果報告書



文部科学省研究費補助金

新学術領域研究

平成 25 年 8 月～30 年 3 月

領域代表者：宍田博一

目次

総括班	---1
A01 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 大阪大学大学院理学研究科・教授・小川琢治	---2
A01 外部刺激変換型単分子素子材料の合成とその機能化 愛媛大学理工学研究科・教授・宇野 英満	---4
A01 分子アーキテクtonixに向けた機能性分子合成と構造物性相関解明 大阪大学産業科学研究所・准教授・家 裕隆	---6
A02 単一分子磁石・基板の接合界面におけるスピンドライナミクス 東北大学多元研・教授・米田忠弘	---8
A02 吸着ナノ分子系の界面原子構造と電子・スピントリニクス 日本大学文理学部・教授・石田 浩	---10
A02 新規ナノカーボン材料の表面／界面修飾による特性制御とデバイス応用 大阪大学産業科学研究所・教授・松本和彦	---12
A02 分子アーキテクトにクスの土台となるヘテロシステムの構築と 量子物性の探索 東京大学新領域創成科学研究科・准教授・高木紀明	---14
A03 単一分子と組織化分子ネットワークの非線型伝導理論 産業技術総合研究所ナノシステム研究部門・副研究部門長・浅井 美博	---16
A03 機能性4探針STMによる分子の電子・スピントリニクスの研究 東京大学大学院理学系研究科・教授・長谷川 修司	---18

- A03 スピノン偏極S TMによる単一分子の磁気伝導特性の解明
千葉大学大学院融合科学研究科・特任准教授・山田 豊和 ---20
- A03 単一分子および分子組織体のスイッチング機能の創出
大阪大学大学院基礎工学研究科・教授・彥田 博一 ---22
- A04 単一分子集積ネットワークによる情報処理機能実装と信頼性向上
北海道大学・准教授・葛西誠也 ---24
- A04 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
大阪大学理学研究科・教授・松本卓也 ---26
- A04 粗粒デバイスのための新規情報処理アーキテクチャの開拓
北海道大学大学院情報科学研究科・准教授・浅井 哲也 ---28

【平成 25 年度の成果】

総括班

平成 25 年度は、本領域研究を円滑に推進するための運営体制の確立し、共同研究を行うための方策および若手育成を行うための組織体制を整えるとともに、5 年間のスケジュールの計画を作成した。

具体的な実施内容は次の通りである。

- (1) 広報および情報の一元管理と円滑な情報交換を目的に、専用 web サーバー (<http://www.molarch.jp>)、メーリングリスト、および、web 会議システムを導入した。国際的な情報発信のため、各研究課題の内容説明の英語版を用意した。
- (2) News Letter (英文) を 3 報発行した。
- (3) 各班を横断する組織として、共同委員会推進委員会、国際会議企画委員会、若手の会を設置した。
- (4) キックオフミーティング(2014/09/01 大阪)および領域会議(2015/03/10 東京)を開催した。
- (5) 日本化学会春季年会にて特別企画を開催した（「単一分子電子伝導とノイズ、揺らぎ～脳型電子素子への道」平成 26 年 3 月 30 日）。

今後の活動として、以下を決定した。

- (6) 領域全体会議を年 2 回開催することとした。
- (7) 平成 27 年度に国際会議を開催することとした。
- (8) 平成 27 年に開催される PACIFICHEM2015 にシンポジウムを開催することとした。
- (9) 若手の会を組織化し、年 1 回程度、若手中心の研究会を開催することとした。

A01 班 研究代表者 大阪大学大学院理学研究科・教授・小川琢磨

分担者 田中大輔、田中啓文

研究課題名：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

研究目標：

高次に集積化することで新たな機能を発現することが期待できる機能単位（例えば、整流、負の微分抵抗、メモリ効果、積分発火素子など）を单一分子で実現するための分子設計（浅井(美)グループとの共同研究）と合成を行う。それらの単一分子での電気特性を計測し（畠田グループとの共同研究）、集積化することでの高機能発現をカーボンナノチューブ電極などを用いた多探針計測で実証する（松本(和)グループ、長谷川グループとの共同研究）また、他班からの提案に基づく機能を実現するための分子構造を設計、合成する。浅井(哲)グループとの共同研究により、それらを統合して新たな情報処理方法の可能性を探る。

内容：これまでに、ポルフィリン、イミド、ポリオキソメタレート、カーボンナノチューブなどを用いて、整流、負の微分抵抗、単分子磁石などが少数～单一分子で実現できることを示してきた。また、有機合成的手法や自己組織化的手法で、機能単位を組織化する研究も行ってきた。これらの知見を元に、メモリ効果、積分発火素子などの高次機能を持つ单一分子を実現し、これらの統合による多端子高次機能を世界で最初に成功させ、ゆらぎを利用した脳型情報処理につなげることが目的である。

【平成25年度実績】

(1) ポルフィリンアレイは、光応答性や電気伝導性など、様々な機能が期待されている分子群である。ポルフィリンアレイのエネルギー準位配列を設計することで、整流性やメモリ機能など多様な单一分子電気特性を発現するのでは無いかと考えた。これまでにポルフィリンアレイの合成方法は多数提案されているが、今回必要とされるような複雑なポルフィリンアレイを合成することは未だに困難であるため、おり優れた合成法が求められる。本研究では、逐次合成による非常に設計性に優れたポルフィリンアレイの合成法を開発した。この方法を用いて多彩な配列を有するポルフィリンアレイを合成し、それらについて光・電気特性、单一分子電気特性を行った。(図1)

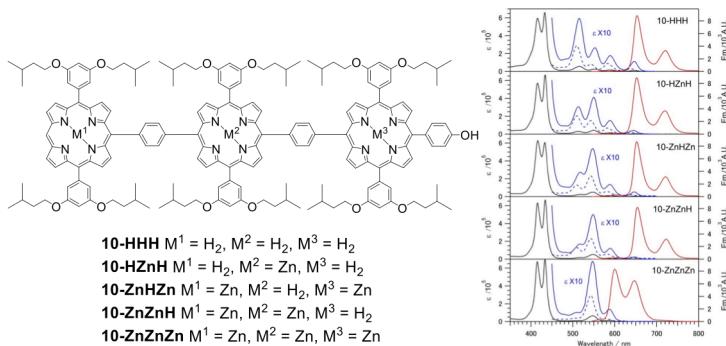


図1. 逐次合成法により合成した様々な順列のポルフィリンアレイと、その吸収・発光スペクトル

(2) MCBJ 法による单一分子電

気特性装置を開発し、メタル・ポルフィリンイミド单一分子の電気特性を測定した。ポルフィリンの中心金属(M)として亜鉛またはロジウムを用い、金電極間に架橋を可能にするため分子末端にヒドロキシル基を廃した。まず MCBJ 法により室温減圧下で分子吸着した電極の破断を複数回行い、その際の電気伝導度の変化を測定することで、統計的に单一分子のコンダクタンスを求めた。次に、单一分子架橋時の電流電圧特性について測定を行ったところ、整流性が確認できた。また、±1.5V 時の電流比を整流比と定義して求めたところ、亜鉛体の整流比は 27 であったが、ロジウム体の整流比は 8 であり、ポルフィリンの中心金属を変えることで分子の整流比が変化することが明らかになった。この整流比は、单層カーボンナノチューブに同じ分子を架橋したときとほぼ同じ値であり、混合物の单層カーボンナノチューブを用いても、单層カーボンナノチューブ同士の接触よりも、間に入る分子が全体の電気特性を支配することが明らかになった。

(3) テルビウム・ポルフィリンダブルデッカー錯体は、单一分子でスピinnの反転が遅くなる单一分子磁石(SMM)としての性質を持っており、この SMM 性はプロトンが付いた形の中性体では存在しないが、アニオン体では現れることを既に報告している。この分子は、单一分子でメモリなどの機能を持つ可能性があり興味深い。今回は、平面性の高いオクタエチルポルフィリンを用いて、こ

のテルビウム錯体を合成し、中性体、アニオン体、ラジカル体を別途に合成して、そのバルクでの磁性と HOPG 表面での自己組織化を研究した。その結果、中性体ではやはり SMM 性が無いが、アニオン体とラジカル体では SMM 性が現れることが分かった。また、表面での自己組織化構造を走査トンネル顕微鏡で観測したところ、それぞれの化学種で格子定数が異なる事も分かった。

【今後の計画】

(1) 単層カーボンナノチューブは、その構造を表す(m,n)指数で性質が変わるが、单一指数の SWNT を単離して、様々な組み合わせで分子を架橋させ、2 探針電導性原子間力顕微鏡でそれらの電気特性を計測して、SWNT の性質と架橋全体の性質がどのように関連するのかを明らかにする。

(2) 整流性がなぜ分子構造に依存するのかを、浅井グループとの共同研究による理論研究で解明する。

(3) SMM 分子を MCBJ 装置で单分子計測する。そのために必要な、極低温(1.8K)、強磁場下での MCBJ 装置を、多田研と共同研究で開発中である。

【成果リスト】

論文および図書

[1] **Advanced Photoassisted Atomic Switch Produced Using ITO Nanowire Electrodes and Molten Photoconductive Organic Semiconductor**, A. Klamchuen; H. Tanaka; D. Tanaka; H. Toyama; G. Meng; S. Rahong; K. Nagashima; M. Kanai; T. Yanagida; T. Kawai; T. Ogawa, *Advanced Materials*, **25**, 41, 5893 - 5897, 2013.

[2] **Surface self-assembly of trans-substituted porphyrin double-decker complexes exhibiting slow magnetic relaxation**, D. Tanaka, T. Inose, S. Shimono, H. Tanaka, T. Tamaki, A. I. A. Abd El-Mageed, A. K. F. Dyab, N. Ishikawa, and T. Ogawa, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **12**, 124-128 2014.

[3] **Fabricating smooth surface of β -Ag₂S on Ag electrode by wet chemical process for low-cost production of atomic switch**, H. Tanaka, T. Akai, D. Tanaka, and T. Ogawa, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, accepted.

[4] **Design and Synthesis of Perpendicularly Connected Metal Porphyrin-imide Dyads for Two-terminal Wired Single Molecular Diodes**, M. Handayani, S. Gohda, D. Tanaka, and T. Ogawa, *Chemistry –A European Journal*, in press. DOI: 10.1002/chem.201402052.

[5] **Switching of single-molecule magnetic properties and observation of carbon-surface supramolecular structures of Tb(III) porphyrin double-decker complexes**, T. Inose, D. Tanaka, H. Tanaka, O. Ivasenko, T. Nagata, Y. Ohta, S. D. Feyter, N. Ishikawa, and T. Ogawa, *Chemistry –A European Journal*, in press.

学会発表

[1] “Syntheses of functional molecules based on porphyrin for single molecular electronics”, The Electrochemical Society Spring meeting, Takuji Ogawa, Hirofumi Tanaka, Daisuke Tanaka, Tomoko Inose, Murni Handayani, Takashi Tamaki, May13, 2013 (Tronto) (招待講演).

[2] 「ナノカーボン・微粒子複合体の電気伝導特性」、田中啓文、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム若手の会、2013年8月4日（豊中市）(招待講演).

[3] 「少数分子/ナノカーボン複合体の電気伝導特性と新機能発現」、田中啓文、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日（徳島市）(招待講演)。

[4] 「单一分子電子素子とその集積化：脳型素子を意識して」、小川琢治、日本学術振興会第 142 委員会、2013 年 11 月 8 日（東京）(招待講演)。

[5] “Single Molecule Electronics and Their Integration”、小川琢治、九州大学講演会、2014 年 1 月 17 日（福岡市）(招待講演)。

[6] 「有機、無機分子の非線形電気特性と機能集積化による生体様機能発現」、小川琢治、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30 日（名古屋市）(招待講演)。

[7] “Synthesis and its Electrical Properties of (M = Zn, Rh) Porphyrin-Imide Dyads Linked to Single-Walled Carbon Nanotubes as Electrodes for Single-Molecule Diodes”, 2013 MRS Fall Meeting, Murni Handayani, Shun Gohda, Hirofumi Tanaka, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Dec. 1, 2013 (Boston).

[8] “Proton-induced switching and controlling of molecular alignment on HOPG of porphyrin-based terbium(III) single molecular magnets”, 2013 MRS Fall Meeting, Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Dec. 1, 2013 (Boston).

他 30 件。

A01班 研究代表者 愛媛大学理工学研究科・教授・宇野 英満
研究分担者 愛媛大学理工学研究科・准教授・奥島 鉄雄
研究分担者 京都大学エネルギー理工学研究所・助教・中江 隆博
連携研究者 愛媛大学総合科学研究支援センター・助教・森 重樹
研究課題名：外部刺激応答型単分子素子材料の合成とその機能化

研究目標：

申請者は、高共役化合物の高純度合成を達成し、その物性とともに塗布変換型有機電解効果型トランジスタや有機太陽電池の作成、近赤外特異的吸収色素の合成も達成した。本研究では、高純度の高共役π電子系化合物の基板上での分子の集積様式を解明し、単分子素子材料としての可能性を探るために、以下の3つの目標を検討する。

- ①集積様式の制御：前駆体から外部刺激を制御しながら基板上で変換反応を行い、集積モルホロジーの異なる集合体あるいは集合方向を区別して電気物性を計測し、集積様式の効果を検討する。

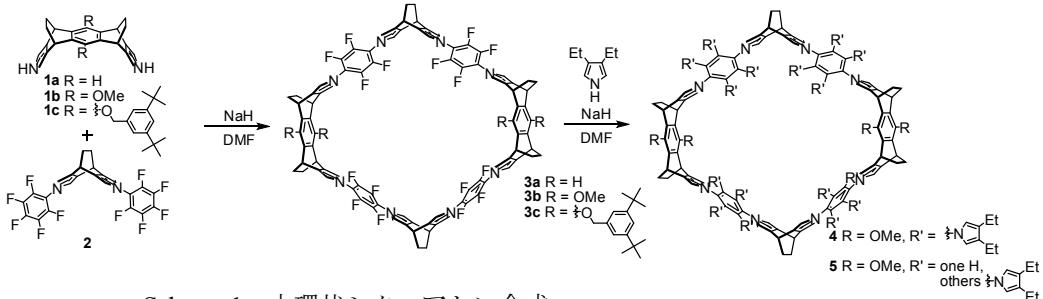
②高共役化合物の単分子素子化：ポルフィリン及びオリゴチオフェンを分子ドット及び分子ワイヤーとして用いた2端子型単分子素子の電気特性の計測にすでに成功しており、これを応用した2端子型及び3端子型分子素子作成を開始する。

③単分子素子での変換反応とその電気特性変化の検討：単分子素子化したのちの変換反応による電気特性の変化を検討する。

【平成25年度実績】

具体的な高共役 π 電子化合物を設定し、ペリ環状反応を用いる前駆体変換法を駆使して合成を行った。高共役 π 電子系化合物前駆体の物性として、結晶構造解析と熱及び光分解を検討した。高共役化合物のTD-DFT解析により電子遷移による吸収と電子状態の関係を明らかにした。また、領域内共同研究として高共役分子のSTM観測及び磁性STM観測を開始した。具体的には以下の3分類の研究を行った。

- ① 共役拡張ポルフィリン類の単分子物性測定に向けて L 型及び I 型ベンゼン連結ポルフィリン三量体、共役拡張オクタビロール、ヘキサビロール、共役拡張ヘキサアザコロネンの合成に成功した。これらの分子は近赤外に強大な吸収を持っており、長軸が 2-4nm の非常に π スタックしやすい分子であった。また、120 度に固定されたジピロールとヘキサフルオロベンゼンの選択的な求核置換反応を利用して菱面型の大環状分子の合成に挑戦した (Scheme 1)。現在、望む分子量の物質が比較的良好い収量で得られることが判明しているが、非常に溶解性に乏しく、化合物 3c について MS と ^{19}F のみでしか同定できていない。



Scheme 1 大環状シクロアセン合成

- ② 近赤外にのみ大きな吸収を有する共役拡張 BODIPY 類の単分子物性を検討するため、bisBODIPY の短軸方向 (R^2) と長軸方向 (R^1) の両方を修飾する方法を開発した（図 2）。化合物 5 のコア色素部位（赤色部位）と電極接続部位 (R^1, R^2) は直交するベンゼン環で隔てられている。
 - ③ 金触媒を用いるアセチル置換ポリフェニレン類の反応により、選択的にイセン型縮合芳香族炭化水素が生成することを見出し、ピセン 7 及びヘリセン 9 の合成を達成した。

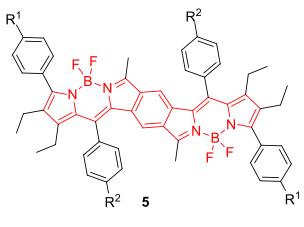
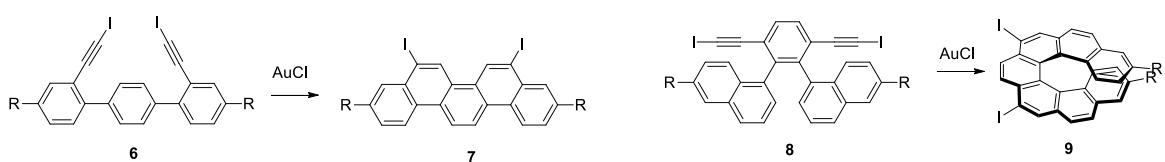


図 2



【今後の計画】

今年度の検討結果①については、今度電極との接続部位導入を検討する。具体的には、ポルフィリン、オクタピロール及びヘキサアザコロネンには外縁部にピリジル基およびC60の接合を検討する。大環状分子については、A02 班米田グループと共同で STM 観測を行い分子の形状を明らかにするとともに、分子の持つ角度を利用した分子の構築を行う。

②および③については、電極接合部位導入を検討し、A01 班小川グループ及びA03 班多田グループと共同で MCBJ 法による計測を行いたい。また、ヘリセン分子については、現在、小川グループ及び多田グループで開発中の磁場中での MCBJ 計測でヘリシティーの違いが計測できるかどうかに挑戦するため、不斉置換基を導入してヘリシティーの分割を行う。

磁性 STM 計測等を行っている他のグループへ、様々な種類の π 電子系化合物を供給する。

【成果リスト】

論文および図書

- [1] Bisarylation of 1,1'3,3'-Tetrahalo-2,2'-biazulene under Suzuki-Miyaura Cross-coupling Conditions, T. Nakae, T. Kikuchi, S. Mori, T. Okujima, T. Murafuji, and H. Uno, *Chem. Lett.* **43**, 504-506, 2014.
- [2] Acenaphthylene-Fused Cyclo[8]pyrroles with Intense Near-IR-Region Absorption Bands, T. Okujima, C. Ando,2 J. Mack, S. Mori, I. Hisaki, T. Nakae, H. Yamada, K. Ohara, N. Kobayashi, and H. Uno, *Chem. Eur. J.* **19**, 13970-13978, 2013.
- [3] MCD spectroscopy and TD-DFT calculations of low-symmetry acenaphthoporphyrins with dual fluorescence, J. Mack, J. Nakamura,2 T. Okujima, H. Yamada, H. Uno, N. Kobayashi, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **17**, 996-1007, 2013.
- [4] Study on Hinsberg thiophene synthesis of 4,8-dihydro-4,8-ethanobenzo[1,2-c;4,5-c']dithiophene, K. Tagawa, S. Mori, T. Nakae, T. Okujima, and H. Uno, *Heterocycles*, **88**, 453-462, 2014.
- [5] Yellow NIR dye: π -fused bisbenzoBODIPYs with electron-withdrawing groups, M. Nakamura,2 M. Kitatsuka,2 K. Takahashi,1 T. Nagata, S. Mori, D. Kuzuhara,2 T. Okujima, H. Yamada, T. Nakae, and H. Uno, *Org. Biomol. Chem.*, **12**, 1309-1317, 2014.
- [6] Methods and Applications of Cycloaddition Reactions in Organic Syntheses, Nagatoshi Nishiwaki ed, "Cycloreversion Approach For Preparation of Large π -Conjugated Compounds" Chap 15, 429-470, John Wiley & Sons Inc, 2014.

他査読付き論文 9 報と日本語図書 1 冊

学会発表

- [1] 熱変換可能な可溶性前駆体を用いたフタロシアニンおよびテトラベンゾポルフィリンの合成. 奥島鉄雄, 古田智哉, 橋本祐介, 金光男, 森重樹, 中江隆博, 小野昇, 宇野英満. 第 24 回基礎有機化学討論会 (2013 年 9 月, 東京)
- [2] 白金テトラベンゾポルフィリンの合成と物性. 古田智哉, 橋本祐介, 森重樹, 中江隆博, 宇野英満, 奥島鉄雄. 第 24 回基礎有機化学討論会 (2013 年 9 月, 東京)
- [3] 共役拡張型 O-キレート BODIPY の合成と物性. 志田陽一, 富盛祐也, 森重樹, 中江隆博, 宇野英満, 奥島鉄雄. 第 24 回基礎有機化学討論会 (2013 年 9 月, 東京)
- [4] Diels-Alder 反応を利用した β 位連結ポルフィリンオリゴマーの合成検討. 芳之内友子, 森重樹, 中江隆博, 奥島鉄雄, 宇野英満. 第 24 回基礎有機化学討論会 (2013 年 9 月, 東京)
- [5] 共役拡張 bisBODIPY 色素の合成とその物性. 北東 政波, 森重樹, 中江隆博, 奥島鉄雄, 宇野英満. 第 24 回基礎有機化学討論会 (2013 年 9 月, 東京)
- [6] 塩化金触媒をもちいる環化反応を利用した[5]ヘリセン類縁体の合成. 中江 隆博, 北畑 吉晴2, 森 重樹, 奥島 鉄雄, 宇野 英満. 日本化学会第 95 春季年会 (2014 年 3 月, 名古屋)

他 41 件

特許申請

- [1] 発明の名称: ビス一ボロンジメテン系色素、出願日: 平成 25 年 8 月 20 日、出願番号: 特願 2013-170675、発明者: 宇野英満、北東政波、増田豪、青木正矩。
- [2] 発明の名称: ボラジアン系色素、出願日: 平成 25 年 8 月 20 日、出願番号: 特願 2013-170676 発明者: 宇野英満、芳野真己、増田豪、青木正矩。

A01 班 研究代表者 大阪大学産業科学研究所・准教授・家 裕隆
分担者

研究課題名：分子アーキテクトニクスに向けた機能性分子合成と構造物性相関解明

研究目標：

研究の全体構想は有機合成化学・構造有機化学に基づく機能性 π 電子系開発を切り口として、有機分子のエレクトロニクス応用に向けて基盤となる学術的成果を得ることである。この中で本研究では、分子アーキテクトニクスの実現に不可欠な“分子コンポーネント”を系統的に設計・開発し、分子構造に基づく物性と機能を明らかとすることを目的とする。具体的には、新規なアンカー分子、および、分子導線を開発する。

【平成25年度実績】

アンカー分子に関しては、三脚型の骨格にはこれまでに確立しているテトラフェニルメタン骨格を用いた。これまでの研究から、アンカー官能基として電子求引的なビリジンを用いた場合、電気伝導に分子の LUMO が関与することを見いだしている。そこでこの知見を基に今年度は、電子豊富なヘテロ芳香族化合物をアンカー官能基として用いることで HOMO が関与するアンカーの開発を行った。具体的には、チオフェン、セレノフェンをアンカー官能基として導入した分子 **1** の合成を達成した(図 1)。また、グラフェン基板に向けたアンカーユニットの開発にも着手した。分子導線に関しては、チオフェン β 位への5員環縮環が高い共役平面性の保持に有効であることをこれまでに明らかにしている。また、スピロ構造で2,7位に置換基を持つフルオレン環を導入すると、フルオレン2,7位の置換基がオリゴチオフェン間の相互作用を遮蔽する置換基として効果的に機能することも見いだしている。この知見を基に、今年度は置換基として2-エチルヘキシル基を導入したユニットの合成を行った。さらに、これらを繰り返しユニットとすることで2-3nm程度まで伸長させたオリゴチオフェン **2** の合成にも成功した(図 1)。また、分子導線への応用が期待できる電子求引性ユニットも複数開発し(化合物 **3-5**)、この電子受容性機能を素子評価で明らかとした(図 1)。

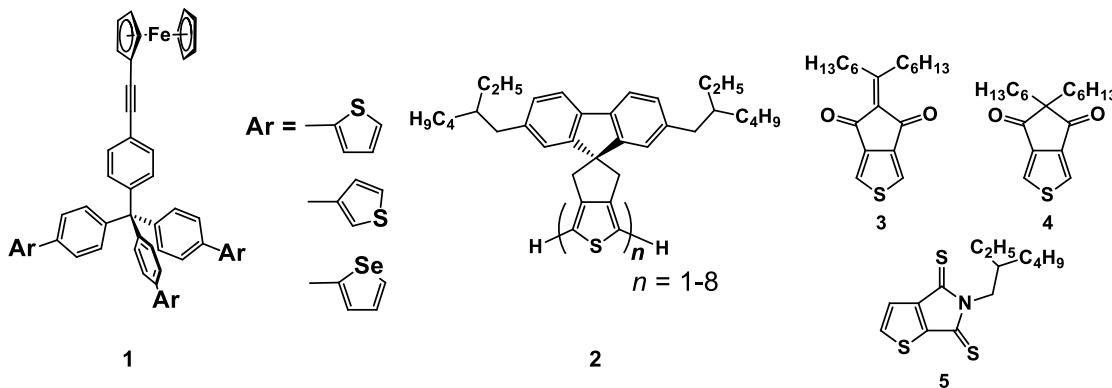


図 1. 今年度開発した化合物および電子求引性ユニット

【今後の計画】

アンカー分子に関しては、引き続き新規化合物の開発と基礎評価を継続する。今年度開発したチオフェン、セレノフェンをアンカー官能基とする三脚分子に関しては、A03 班浅井グループ(理論計算)、A03 班夢田グループ(伝導度測定)と共同研究を実施する予定である。また、グラフェン基板に対する接合能を持つ被覆型分子導線に関しては、A04 班松本グループ(伝導度測定)、および、A02 班(松本グループ)機能化三脚分子の開発)を共同で実施する予定である。分子導線に関しては、さらなる鎖長伸長に向けた合成を継続すると共に、分子構造のバリエーションを増やす方向にも展開する予定である。さらに、今年度見いだした、電子求引性ユニットを組み込んだ電子受容性分子導線の可能性に関しても検討を開始する予定である。

【成果リスト】

論文および図書

- [1] **Advanced Photoassisted Atomic Switch Produced Using ITO Nanowire Electrodes and Molten Photoconductive Organic Semiconductor**, A. Klamchuen; H. Tanaka; D. Tanaka; H. Toyama; G. Meng; S. Rahong; K. Nagashima; M. Kanai; T. Yanagida; T. Kawai; T. Ogawa, *Advanced Materials*, **25**, 41, 5893 - 5897, 2013.
- [2] **Arenedithiocarboxyimide-Containing Extended π -Conjugated Systems with High Electron Affinity**, Y. Ie; S. Jinnai; M. Nitani; Y. Aso, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5373-5380, 2013.
- [3] **Low Band-Gap Donor-Acceptor Copolymers Based on Dioxocyclopenta[c]thiophene Derivatives as Acceptor Units: Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances**, J. Huang; Y. Ie; M. Karakawa; Y. Aso, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15000-15009, 2013.
- [4] **Three-Dimensional Electron-Accepting Compounds Containing Perylene Bis(dicarboximide)s as n-Type Organic Photovoltaic Materials**, Y. Ie; T. Sakurai; S. Jinnai; M. Karakawa; K. Okuda; S. Mori; Y. Aso, *Chem. Commun.*, **49**, 8386-8388, 2013.

学会発表

- [1] 「縮合多環芳香族を接合基とする三脚型アンカー化合物の開発、およびグラフェン電極上での単分子膜評価」田代彩、家裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、日本化学会第94春季年会、3月28日（名古屋）
- [2] 「分子素子への応用を目指した機能性 π 電子系分子の開発」家裕隆、日本化学会第94春季年会、3月30日（名古屋）（招待講演）
- [3] 「分岐アルキル基を有するスピロ置換フルオレンで被覆されたオリゴチオフェンの合成と物性」第24回基礎有機化学討論会、9月7日（東京）
- [4] 「ジオキソシクロアルケン縮環チオフェンを含むコポリマーの合成、物性及び光電変換特性」黄建明、家裕隆、辛川誠、安蘇芳雄、第24回基礎有機化学討論会、9月7日（東京）
- [5] 「含フッ素 π 電子系の開発とエレクトロニクス応用」家裕隆、フルオラス科学研究会、11月1日（岡山）（招待講演）
- [6] 「分岐アルキル基を有するスピロ置換フルオレンで被覆されたオリゴチオフェン分子ワイヤの合成と物性」家裕隆、利根紗織、安蘇芳雄、第4回分子アーキテクトニクス研究会、3月1日（東京）
- [7] 「ピラジンとチアゾールで構成される新規縮合多環化合物、並びにこれを含むポリマーの合成と物性」笛田翔平、家裕隆、安蘇芳雄、日本化学会第94春季年会、3月29日（名古屋）
- [8] “Synthesis, Properties, and n-Type Performances of Electronegative π -Conjugated Systems”, Y. Ie , July 17-19, 2013 (Okinawa) (招待講演).
- [9] “Tripodal Anchoring Groups for Molecular Electronics”, Y. Ie, T. Hirose, K. Tanaka, H. Nakamura, M. Kiguchi, N. Takagi, M. Kawai, Y. Aso, August 19-23, 2013 (Singapore).
- [10] “Synthesis, Properties, and Electron-accepting Characteristics of New π -Conjugated System Bearing Dithiophthalimide Units”, Y. Ie, S. Jinnai, M. Nitani, M. Karakawa, Y. Aso, July 28-August 2, 2013 (Taipei)
- [11] “Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performance of D-A Copolymers based on Dioxocyclopentene-annelated Thiophenes as Acceptor Units”, J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, Y. Aso, Jan. 21-22, 2013 (Osaka)

特許

該当無

アウトリーチ活動（代表者、分担者がおこなったもの）

武庫川女子高校見学会での特別授業（6月25日、大阪）

A02 班 研究代表者 東北大学多元研・教授・米田忠弘

分担者 高岡毅・道祖尾泰之

研究課題名：単一分子磁石・基板の接合界面におけるスピンドイナミクス

研究目標：本研究領域では「分子アーキテクト」による分子の組織化とそれによる機能創製が目標になるが、その「土台」となる表面の設計と計測・物性制御が A02 班の役割である。そのなかで我々研究グループは（1）スピンド注入（2）単一分子磁石をキーワードに進め、スピンドを用いた分子伝導のゆらぎを用いた新しいデバイス動作を開発する。

【平成 25 年度実績】

平成 25 年度においては、単一分子磁石の多層フタロシアニン分子について表面吸着構造と電子状態・スピンド状態の総合的な報告を行い、分子の表面上での薄膜形成と構造とスピンド制御の指針を与えた。（T. Komeda, et al, Prog. Surf. Sci. 89 (2014) 127.）

特にテルビウム 2 層フタロシアニン錯体は高いブロッキング温度を持つ单分子量子磁石として注目を集めている。单分子量子磁石の界面制御はほとんど研究が行われておらず、その制御を世界に先駆けて示したと考える。

さらに本領域 A01 小川計画班からポルフィリン配位子を用いた 2 層ポルフィリン・テルビウム錯体の供給を受け、吸着構造／電子状態およびスピンド状態についての測定と解析／理論研究を行った。水素原子を配位子に吸着させた分子合成が可能であり、その吸着により単一分子磁石としての性質を ON/OFF させ得ることを示した。特に近藤効果の検出を用いた原子レベルのスピンド測定と、水素をトンネル電流で原子レベルで脱離させる原子マニピュレーションの技術を組み合わせることで、世界に例のない精度でその可能性を示した。

図 1 では、水素付加 2 層ポルフィリン・テルビウム錯体を金(111)表面上で单層薄膜成長させた後、特定の単一分子にトンネル電流を注入した場合、右上のように明るい分子が出現することを示した。これは電子注入により水素が脱離し、ラジカル体になったことが原因と考えられる。この操作によって、リガンド部分でスピンドが OFF 状態から On 状態となり図 1 下部に示すように、近藤ピークが出現したと考える。

【今後の計画】

今後、多層フタロシアニン・ポルフィリン分子に関するスピンド挙動の研究を展開し、磁性探針と磁性基板間のトンネルギヤップに分子を挿入し、トンネル電流の磁場依存性を調べる。高い合成技術を持つ A01 メンバーの小川（阪大）から新奇単一分子磁石の提供を受け、また宇野（愛媛大）家（阪大）から外部刺激反応型分子、フォトクロミック・エレクトロクロミック分子の提供を受け表面界面での分子スピンド挙動を詳細に調べる。

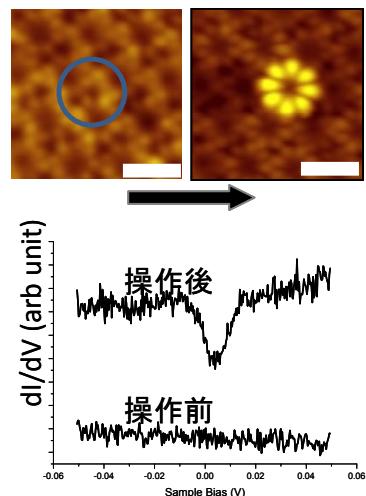


図 1. 原子マニピュレーションによる水素脱離と近藤ピークの変化

【成果リスト】

論文および図書

[1] **Variation of Kondo Temperature Induced by Molecule-substrate Decoupling in Film Formation of Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Molecules on Au(111)**, T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, *ACS Nano*, **8**, 41, 4866 - 4875, 2014.

[2] **Double-decker phthalocyanine complex: Scanning tunneling microscopy study of film formation and spin properties**, T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, *Prog. Surf. Sci.*, **89**, 127-160, 2014.

[3] **Metal Electrode Formation on Organic Film Using Xe-Buffer-Layer-Assisted Deposition for Efficient Measurement of Inelastic Tunneling Spectroscopy**, Abdur Rahim, Jie Liu, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, and Tadahiro Komeda, *Applied Physics Express* **6**, 105201-105204, 2013.

[4] **Epitaxial growth of CeO₂(111) film on Ru(0001): Scanning tunneling microscopy (STM) and x-ray photoemission spectroscopy (XPS) study**, T. Hasegawa, S. M. F. Shahed, Y. Sainoo, A. Beniya, N. Isomura, Y. Watanabe, T. Komeda, *J. Chem. Phys.* **140**, 044711, 2014.

学会発表

[1] “Manipulation of Spin in Double Decker Phthalocyanine Molecule”, Tadahiro Komeda, Workshop on Controlled Atomic Dynamics on Solid Surfaces: Atom and Molecular Manipulation, 15-17 May 2013 San Sebastián (Spain) (招待講演)

[2] "Manipulation of spin of single-molecule-magnet double-decker", Tadahiro Komeda, 12th European Conference on Molecular Electronics (ECME2013), 6-9 Sep 2013 London (UK) (招待講演)

[3] 「Pt(997)表面におけるNOの衝突誘起拡散」高岡毅、米田忠弘、2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月19日 京都府田辺市。

[4] “Kondo resonance of single-molecule-magnet double-decker” Tadahiro Komeda, 19th International Vacuum Congress IVC-19, 2013.9.13, Paris Palais des Congrès, (France).

[5] “Kondo resonance observation of a organic radical molecule,” 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Jie Liu, Tadahiro Komeda, , International and Nanostructures (ACSIN-12) in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM21), 2013.11.5 Tsukuba (Japan).

[6] “Low temperature Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Study of Epitaxial Graphene on SiC”, Tadahiro Komeda, Symposium on Surface and Nano Science 2014 (SSNS’14), 2014.01.17 Furano (Japan)

特許

アウトリーチ活動（代表者、分担者がおこなったもの）

A02 班 研究代表者 日本大学・文理学部・教授・石田 浩
 分担者 日本大学・理工学部・准教授・佐甲 徳栄
 研究課題名：吸着ナノ分子系の界面原子構造と電子・スピニ物性

研究目標：

本研究の目標は、複合界面系の設計指針を物性理論の立場から与えるべく、本領域内の他の実験・理論グループと連携して、基板となる固体表面および吸着ナノ分子系の安定原子構造、熱平衡状態での詳細な電子構造、さらに光や電場など外場に対する電子・スピニの応答を理論計算により解明することである。を目的とする。

【平成 25 年度実績】

石田は、エムベッディッド Green 関数 (EGF) 法を用いた密度汎関数法 (DFT) の範囲の第一原理半無限表面・界面の電子構造計算プログラムを改良して、スピニ軌道相互作用が取り扱えるようにした。このプログラムを用いて、Au、Sb、Bi、Bi/Ag(111)など半無限結晶表面の表面局在バンドのラシュバ効果を調べた（図 1）。また連携研究者の阪大・森川教授、領域内の東大・高木グループとの共同研究により、Ag(111)面上のシリセン吸着層の電子構造を計算した。これまでの薄膜モデルの計算では、吸着シリセン層の 2 次元バンドの詳細を調べることが難しかった。本研究では EGF 法を用いて半無限表面の計算を行うことにより、シリセン 2 次元バンドと Ag(111)下地バンドの混成によって生じる表面共鳴状態の、エネルギー幅やエネルギー分散関係の明らかにできた。

佐甲は、外部電磁場に対する吸着分子の応答を明らかにすることを目的として、マクスウェル方程式とシュレーディンガー方程式に基づく混合数値解析コードの作成を主テーマとして取り組んだ。電磁・磁場および電子波動関数を、それぞれ座標空間グリッド上の関数として表現し、それらを微小時間間隔で積分する計算コードの開発を行った。時間依存波動関数を用いて速度演算子の期待値を計算することによって分極電流密度を求め、それをマクスウェル方程式に返すことにより、電子系の変化による電磁場の再定義を可能にした。これにより、電磁場と電子系の協奏的な物理現象を扱うことが可能となった。

【今後の計画】

石田は、平成 25 年度に引き続き、森川教授のグループと共同して、基板表面および吸着分子の電子構造を第一原理から計算する。平成 25 年度は、シリセン吸着層の電子構造を計算して、EGF 法でも 60 原子以上の大規模計算が可能であることを示した。平成 26 年度は、この経験を生かして、有機分子吸着系の電子構造計算を開始したい。

佐甲は、超短パルスレーザー照射下における吸着分子の過渡的な電気伝導を明らかにするために、まず電子の閉じ込めポテンシャルが解析関数でモデル化できる「人工原子」に着目して、人工原子が結合した「人工分子」における電気伝導を量子波束の時間依存シミュレーションを通して明らかにする。また、石田らの DFT による基板表面の計算結果に基いて、吸着分子の有効閉じ込めポテンシャルの検討を行い、電磁場照射下における吸着分子の電気伝導を計算するための理論整備を行う。

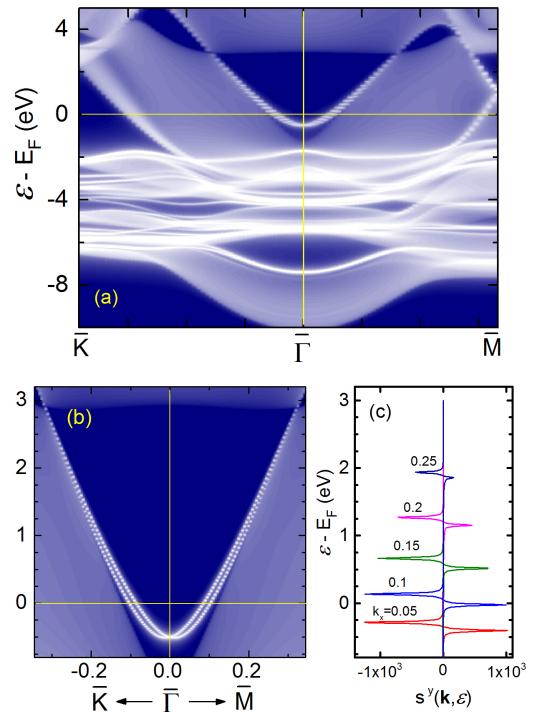


図 1. Au(111)表面の Rashba 効果：
 表面局在バンドの(a),(b)エネルギー分散と(c)スピニ分極。

【成果リスト】

論文および図書

[1] **Comparison Between Maxwell-Schrödinger and Maxwell-Newton Hybrid Simulations for Multiwell Electrostatic Potential**, T. Takeuchi, S. Ohnuki, T. Sako, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **50**, 334-339, 2014.

[2] **Coupled Analysis of Maxwell-Schrödinger Equations by Using the Length Gauge: Harmonic Model of a Nanoplate Subjected to a 2D Electromagnetic Field**, S. Ohnuki, T. Takeuchi, T. Sako, Y. Ashizawa, K. Nakagawa, M. Tanaka, *International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields*, **26**, 533-544, 2013.

[3] **Energy-Level Structure of a Confined Electron-Positron Pair in Nanostructure**, T. Sako, P.-A. Hervieux, *International Journal of Physical, Nuclear Science and Engineering*, **8**, 453-456, 2014.

[4] **Symmetry-breaking in the independent particle model: nature of the singular behavior of Hartree-Fock potentials**, J. Paldus, T. Sako, X. Li, G.H.F. Diercksen, *Journal of Mathematical Chemistry*, **51**, 427-450, 2013.

[5] ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源, 佐甲徳栄, 日本物理学会誌, **68**, 358-365, 2013.

学会発表

[1] “Origin of the First Hund Rule in Artificial Atoms”, Energy Materials and Nanotechnology Meeting 2013, T. Sako, Oct.21-27, 2013 (Chengdu, China) (招待講演).

[2] “Angular correlation in two-electron artificial atoms”, EMN Spring Meeting 2014, T. Sako, Feb.27-Mar.2, 2014, (Las Vegas, USA) (招待講演).

特許

なし

アウトリーチ活動（代表者、分担者がおこなったもの）

なし

A02 班 研究代表者 大阪大学産業科学研究所・教授・松本 和彦
 研究分担者 大阪大学産業科学研究所・准教授・井上 恒一
 研究分担者 大阪大学産業科学研究所・准教授・前橋 兼三
 研究分担者 大阪大学産業科学研究所・特任准教授・大野 恭秀
 研究課題名：新規ナノカーボン材料の表面／界面修飾による特性制御とデバイス応用
 研究目標：

グラフェンやカーボンナノチューブ等のナノカーボン材料は、従来の半導体材料を驚愕する特長を有するため、新機能材料として注目を浴びている。本研究では、グラフェンやナノチューブ等のナノカーボン材料を用いて、その表面を修飾して伝導特性を制御し、新規物性の顕現とその特性評価、および、デバイス応用への展開をはかる。

【平成25年度実績】

本年度は、本研究領域の「分子アーキテクト」の土台となるグラフェンの実用化技術を提供することを目的し、従来不可能であった絶縁基板上に直接グラフェンを成長する技術を開発することを目指した。

Si酸化膜を堆積したSi基板上に、炭素源となるアモルファスカーボン（a-C）と、金属触媒となるNiを蒸着する。この試料を真空中で加熱することにより、a-CはNiの触媒作用を受け界面にグラフェンが形成される（図1(a)）。合成過程後ウェットエッチングにより金属を除去し、グラフェンを露出させ評価を行った。グラフェン特有のGおよびG' ピークが観測されていることから、基板上へのグラフェンの合成に成功したことが分かる。さらに、グラフェンに電極を形成し、電気特性を測定したところ、その移動度は数百cm²/Vsとなり、CVD法を用いた多層グラフェンと同等の値を得ることができた（図1(b)）。一方、Ni/a-C基板を真空中に置きレーザを照射することで、a-CはNiの触媒作用を受けグラフェンが形成されることが分かった。さらに、レーザを走査することでグラフェンが連続的に合成され、チャネルの形成が可能となり、グラフェンの合成と同時にデバイスを作製することができることを明らかにした。

次に、低消費電力で動作するデバイスの作製を目指して、有限雑音強度下でカーボンナノチューブ電界効果トランジスタが生態系に代表される確率共鳴現象を振る舞うか観測して確率共鳴素子を作製し、微弱な信号を検知することを可能にした（図2）。

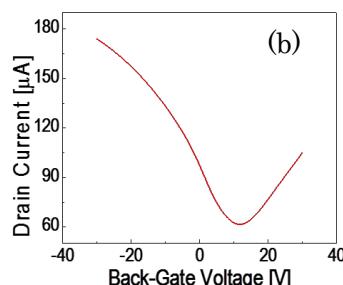
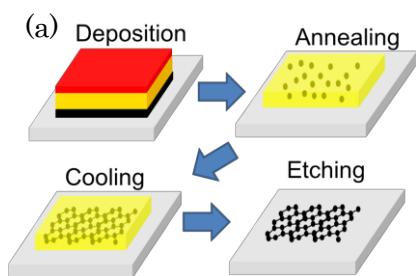


図1. (a)絶縁膜上の直接グラフェン合成法、

(b)得られたグラフェンの電気特性

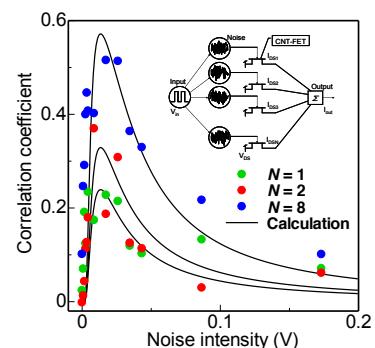


図2. カーボンナノチューブを用いた確率共鳴素子の特性

【今後の計画】

以上からアニール法またはレーザ照射法により、絶縁基板上に直接グラフェンの合成を特徴付ける結果が得られ、FETとして動作させることに成功した。しかしながら、高性能デバイスとして動作させるためにはさらに結晶性を向上する必要がある。各膜の膜厚、レーザの強度等を変化させることにより、高品質グラフェンの作製を目指す。次に、グラフェン上に機能分子を修飾することを行う。これは、A01班との共同研究として行う。

また、カーボンナノチューブに機能分子を吸着させ、有限雑音強度下で確率共鳴現象を振る舞うか観測することを目指す。これは、A04班との共同研究として行う。

【成果リスト】

- [1] **Direct Electrical Detection of DNA Hybridization Based on Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistor**, Y. Ohno; S. Okamoto; K. Maehashi; K. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 110107, 2013.
- [2] **Silicon-Nitride-Passivated Bottom-up Single-Electron Transistors**, G. Hackenberger; Y. Azuma; S. Kano; D. Tanaka; M. Sakamoto; T. Teranishi; Y. Ohno; K. Maehashi; K. Matsumoto; Y. Majima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 110101, 2013
- [3] **Floating-Bridge Structure of Graphene with Ionic-Liquid Gate**, Y. Yamashiro; Y. Ohno; K. Maehashi; K. Inoue; K. Matsumoto, *Physica Status Solidi C* **10**, 1604-1607, 2013
- [4] **Selective Ion Sensors Based on Ionophore-Modified Graphene Field-Effect Transistors**, K. Maehashi; Y. Sofue; S. Okamoto; Y. Ohno; K. Inoue; K. Matsumoto, *Sensors and Actuators, B* **187**, 45-49, 2013
- [5] **Position-Controlled Direct Graphene Synthesis on Silicon Oxide Surfaces Using Laser Irradiation**, K. Koshida; K. Gumi; Y. Ohno; K. Maehashi; K. Inoue; K. Matsumoto, *Appl. Phys. Express*, **6**, 105101, 2013

【学会発表】

- [1] "Graphene Field-Effect Transistor for Biological Sensing Applications", Y. Ohno, Dec. 15-18, 2013 (Las Vegas). (招待講演)
- [2] "Graphene Field-Effect Transistor-Based Influenza-Virus Detection", T. Oe, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, Y. Watanabe, K. Ikuta, T. Kawahara, and Y. Suzuki, 26th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nov. 5 - 8, 2013 (Sapporo).
- [3] "Direct Graphene Synthesis on Insulated Substrates Using Ni/Pd Catalytic Layers", T. Ikuta, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue and K. Matsumoto, 26th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nov. 5 - 8, 2013 (Sapporo).
- [4] "Floating-Bridge Graphene Devices on Ionic Liquid", Y. Yamashiro, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, 26th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nov. 5 - 8, 2013 (Sapporo).
- [5] "Laser-Irradiated Direct Synthesis of Graphene and Device Application", K. Koshida, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, 2013 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sept. 24 – 27, 2013, (Fukuoka).
- [6] "Floating-Gated Memory Based on Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Si Floating Dots", K. Seike, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, 2013 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sept. 24 – 27, 2013, (Fukuoka).
- [7] "Fabrication of graphene devices using resist-free process", M. Nakamura, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, 2013 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, (2013) Sept. 24 – 27, 2013, (Fukuoka).
- [8] "Graphene-Based Devices for Chemical and Biological Sensors", K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue and K. Matsumoto, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia Sep. 16-20, 2013 (Kyoto). (招待講演)
- [9] "Application of Sensor Array using CVD-Synthesized Graphene", M. Z. Nursakinah Binti, Y. Ohno, S. Okamoto, K. Maehashi, K. Kawahara, H. Ago, and K. Matsumoto, 2013 JSAP MRS Joint Symposia, Sept. 16 – 20, 2013 (Kyoto).
- [10] "Efficient suppression of carrier scattering at the interface between reduced graphene oxide flakes", R. Negishi, M. Matsuzaki, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, and Y. Kobayashi, 2013 JSAP MRS Joint Symposia, Sept. 16 – 20, 2013 (Kyoto).
- [11] "Horizontally Aligned Carbon Nanotube Field-Effect Transistor for Biosensing Application", Y. Ohno, S. Okuda, K. Maehashi, and K. Matsumoto, 2013 JSAP MRS Joint Symposia, Sept. 16 – 20, 2013 (Kyoto).
- [12] "Raman Spectra Mapping of Self-aligned Carbon Nanowalls", T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Okamoto, R. Utsunomiya, T. Matsuba, Y. Matsuoka, and M. Yoshimura, 2013 JSAP MRS Joint Symposia, Sept. 16 – 20, 2013 (Kyoto).
- [13] "Detection of Protein by Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor", M. Hasegawa, Y. Hirayama, Y. Ohno, K. Maehashi, and K. Matsumoto, 2013 JSAP MRS Joint Symposia, Sept. 16 – 20, 2013 (Kyoto).
- [14] "Direct Graphene Growth with Multi Metal Layers without Using Chemical Vapor Deposition", T. Ikuta, K. Gumi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, 2013 JSAP MRS Joint Symposia, Sept. 16 – 20, 2013 (Kyoto).

他 23 件

A02 班 研究代表者 東京大学新領域創成科学研究科・准教授・高木 紀明
研究分担者 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・
MANA 独立研究者・荒船 龍一

研究課題名：分子アーキテクトにクスの土台となるヘテロシステムの構築と量子物性の探索

研究目標：

“分子アーキテクト”が築く分子と電極から構成される“建築物”(ヘテロシステム)において、“柱”となる分子と“土台”となる電極材料との接合は、”建築物の基礎”にあたり、ヘテロシステムの安定性および機能を決定する重要な要素である。本研究では、分子-電極の相互作用を適切に設計し、分子の自由度と電極の自由度を制御することで、ヘテロシステムにおいて「分子本来の機能や特徴を際立たせる」「ヘテロ系において初めて顕在化するユニークな物性を発現させる」ことを目指す。

【平成25年度実績】

(1)鉄フタロシアニン分子の秩序構造と磁性

Ag 単結晶(100)、(110)、(111)表面基板上での鉄フタロシアニン分子の吸着構造と磁性を STM および STM-IETS により調べた。第一層目は、基板の対称性によらず、分子はやや歪んだ正方格子を組む。2 層目の分子は、基板の対称性を反映した超構造をつくる。(100)では、分子は 3×3 の 2 次元クラスタを作り、このクラスタがチェックカーボード型の高次構造を作る。(110)では、2 層目分子は、1 次元鎖構造を作り、それらが等間隔にならんだ高次構造を作る。一方、(111)面では、そのような高次構造は観察されない。(110)、(111)面では、一層目の分子は、基板との直接相互作用により磁性を失い一重項状態をとっている。一方、2 層目分子はスピン 3 重項状態を保ち、ゼロ磁場分裂によるスピン励起構造が IETS スペクトルに現れる。特に、(110)面では、強い一軸性の面内磁気異方性を示す。(111)面での磁気異方性については現在検討中である。一方、(100)では、1 層目の分子の IETS スペクトルには特徴的な構造は見られないが、2 層目の分子には特徴的な構造が観察された。スペクトルの詳細は解析中であるが、位一層目の分子スピンが生き残り、2 層目の分子スピンとのカップリングが示唆される。

(2)Ag(111)状に生成したシリセンの電子状態

A02 班石田との共同研究を行った。基板 Ag(111)をスラブではなく半無限系として扱える理論を用い、シリセンの電子状態を調べた。スラブ計算による結果と比較を行い、シリセンが 2 次元ディラック系ではないことが明らかとなった。

(3)ヘテロシステム合成システムの構築

分子アーキテクトニクスの土台となるヘテロシステム合成と探索を行う真空システムの設計と建設を行った。テストとして、Ag(111)の RHEED 観察を行い、動作を確認した。

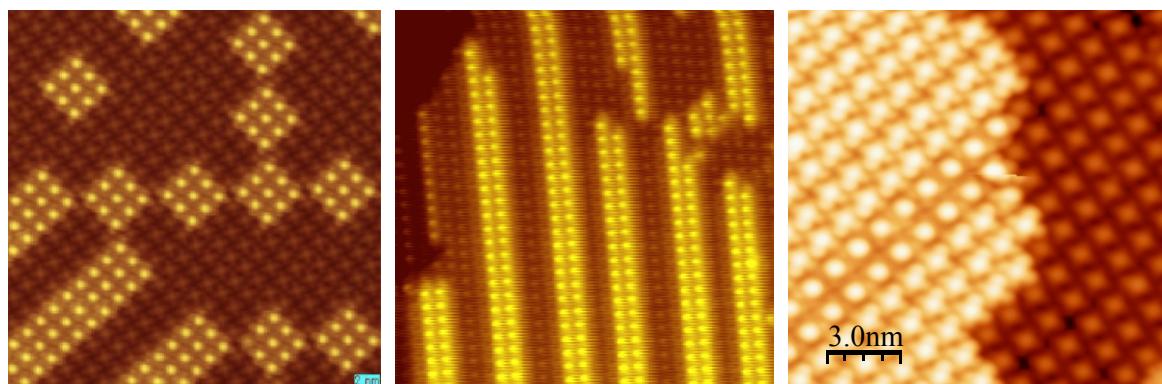


図 1 . Ag 単結晶表面における 2 層鉄フタロシアニンの STM 像。左から、基板が、Ag(100)、Ag(110)、Ag(111)。

【今後の計画】

シリセンの電子状態の理論解析を A02 班石田と継続する。単層のシリセンだけでなく多層シリセンについても行う。

【成果リスト】

論文および図書

[1] **Determination of atomic positions in silicene on Ag(111) by low-energy electron diffraction**, K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C. -L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, and N. Takagi, *Surf. Sci.* **623**, 25-28 (2014).

[2] **Mode-selective electron-phonon coupling in laser photoemission on Cu(110)"**, E. Minamitani, R. Arafune, M. Q. Yamamoto, N. Takagi, M. Kawai, and Y. Kim, *Phys. Rev. B* **88**, 224301(1-7) (2013).

[3] **Enhancement of Inelastic Electron Tunneling Conductance Caused by Electronic Decoupling in Iron Phthalocyanine Bilayer on Ag(111)**, N. Ohta, R. Arafune, N. Tsukahara, M. Kawai and N. Takagi, *J. Phys. Chem. C* **117**, 21832-21837 (2013).

学会発表

[1] "Single molecule magnetism", HAYASHI Conference: Next decades of Surface Science, N. Takagi, Jul. 16-20, 2013 (葉山) (招待講演).

[2] 「銀基板上に作製したシリセンの電子状態」、高木紀明 日本物理学会、9月 27 日 (徳島) (招待講演).

[3] 「表面分子による近藤効果・近藤格子」、高木紀明 東京大学物性研究所短期研究会「強相関電子系における局所対称性の破れと量子物性」、11月 27~29 日 (柏) (招待講演).

[4] 「Structural transition of silicene on Ag(111)」、高木紀明 励起ナノプロセス研究会 第9回研究会、12月 19~20 日 (筑波大学東京キャンパス) (招待講演).

[5] 「Ag 表面上のシリセンの構造」、荒船竜一 日本物理学会、9月 25 日 (徳島) (招待講演).

[6] 「低速電子回折による Ag(111)上シリセンの構造解析」、川原一晃, 白澤徹郎, 荒船竜一, 林俊良, 高橋敏男, 高木紀明, 川合眞紀 日本物理学会、9月 26 日 (徳島).

[7] 「レーザー光電子分光スペクトルに現れるサブサーフェスフォノン」、南谷英美, 荒船竜一, 高木紀明, 川合眞紀, 金有洙 日本物理学会、9月 26 日 (徳島).

[8] 「銀表面に 2 層吸着した鉄フタロシアニン分子の吸着構造とその面方向依存」、太田奈緒香, 進藤一樹, 古島弥来, 塚原規志, 高木紀明, 川合眞紀 日本物理学会、9月 26 日 (徳島).

[9] "The Electronic Structure of Single Layer Silicene on Ag(111)", 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai and N. Takagi, Nov. 4-8, 2013 (つくば).

[10] "Geometric and Electronic Structure Change of Silicene by interacting with Ag(111) : DFT Analysis", 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures,, R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai and N. Takagi, Nov. 4-8, 2013 (つくば).

他 13 件

特許

なし

アウトリーチ活動 (代表者、分担者がおこなったもの)

なし

A03 班 研究代表者 産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・副研究部門長・浅井 美博
研究分担者 産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員・中村 恒夫
研究分担者 産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究グループ長・宮崎 剛英
研究協力者 産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・JSPS 外国人特別研究員・
Marius E. Bürkle

研究課題名：単一分子と組織化分子ネットワークの非線型伝導理論

研究目標：

電流の揺らぎとバラつきはナノ構造体材料に共通の問題である。ナノエレクトロニクス分野においてこの問題は深刻である。単一分子系ではブレークジャンクション法を用いた電流平均値の実験測定研究が進んでおり、理論との協働を通じて多くの事を明らかにしてきた。「揺らぎとバラつき」問題の題材として単一分子系は最適な系であり、この系で理論と実験の協働研究を一層進める。更に野心的な試みとして「単一分子メモリ」間の相互作用を利用したネットワーク記憶などの問題が考えられるが、「揺らぎとバラつき」の研究成果に根差した新たな理論提案を行う予定である。

【平成25年度実績】

電流ノイズにはいろいろな起源があるが、物理的に本質的・根源的で不可避なノイズは温度ノイズとショットノイズの二つのみである。これらの二つのノイズは、如何にデバイスを完璧に作製しても不可避である。前者の起源は文字通り温度揺らぎであり、後者の起源は量子揺らぎである。後者をも少し説明すると、波動的な電子のつくる電流ではあるが量子力学的な二重性の為に粒子性が顕在化する事が知られている。例えば、電流の時間依存性を計測すると電子粒子の通過をカウント出来るようになる。この事に由来するノイズがショットノイズである。極めて量子的なノイズであるが、半導体量子ドットの実験では極めて高温までこのショットノイズが観測され、それを用いた確率共鳴まで実現している。

理論的な興味として、ショットノイズに温度効果を取り入れると、どうなるであろうか?おそらく、温度ノイズとショットノイズを統一的に議論出来るようになると期待できる。そのような理論研究を行った。電子・フォノン散乱効果を加え、更に電流のみならずフォノン流も計算した上で、両者の自己無道着計算を行う。その上で電流揺らぎを計算した。低エネルギー・フォノンの影響もきちんと計算に取り入れているので、温度依存性も精度よく取り入れる事が出来る。今年度は、まず低温でのショットノイズの電圧依存性に電子・フォノン散乱に由来すると思われるリンク構造が現れる事を見出した。

【今後の計画】

ショットノイズに対するフォノン効果の研究に関しては“拡張揺らぎの定理”の問題とも関連しており、その観点からの基礎的な理解を更に深める必要がある。そういった研究を進める一方で、温度依存性や物質依存性を系統的に調べ、それらを基礎としてショットノイズのパワースペクトルの理解を進める予定である。前半部に関しては、単分子系のショットノイズの精密計測実験は大変難しく、実施する事ができる実験グループは相当少数であるため、領域外・海外実験グループとの共同研究を視野にいれた理論研究を進める。後半部に関しては、研究により得られた知見を A04 班葛西グループと共有し、分子系におけるショットノイズを用いた確率共鳴現象の実現に向けて助力したいと考えている。

一方、ネットワーク記憶など、より進んだ情報処理を分子ネットワークで実現する為の基盤理論研究を、上記の研究に加え今後行っていきたいと思っている。具体的には、抵抗変化型メモリのメモリ間の相互作用に関して、その物質依存性を第一原理計算により見積もり、その情報をもとにネットワーク記憶機能と物質材料の間の対応関係を明らかにしたいと考えている。これに関しては A03 班の公募班中山グループ、内藤グループおよび、A04 班の公募班長谷川剛グループ等と協力して研究を進めて行きたいと考えている。

【成果リスト】

論文および図書

- ① L.A. Zotti, M. Bürkle, F. Pauly, W. Lee, K. Kim, W. Jeong, Y. Asai, P. Reddy and J.C. Cuevas, "Heat dissipation and its relation to thermopower in single-molecule junctions", **New J. Phys.** 16, 015004-1-25 (2014). 【IF=4.063@Fy2012】
- ② H. Nakamura, T. Ohto, T. Ishida, and Y. Asai, "Thermoelectric Efficiency of Organometallic Complex Wires via Quantum Resonance Effect and Long-Range Electric Transport Property", **J. Am. Chem. Soc.** 135, 16545-16552 (2013). 【IF=10.677@Fy2012】
- ③ Takehide Miyazaki, Hisao Nakamura, Kengo Nishio, Hisashi Shima, Hiroyuki Akinaga, and Yoshihiro Asai, "First-Principles Transport Modeling for Metal/Insulator/Metal Structures", **JPS Conf. Proc.** 012075-1-6 (2014). (プロシードィングス・ペーパー)

学会発表

- ① Marius E. Bürkle, Thomas Hellmuth, Fabian Pauly and Y. Asai, "Thermoelectric transport through single molecule junction", APS March meeting 2014, 2014/03/05, Denver, U.S.A.
- ② Yoshihiro Asai, "Non-equilibrium Low-Energy Transport Physics of Electron and Phonon at Nanoscale", **16th International Workshop on Computational Electronics**, Nara, Japan, 2013/06/04. (招待講演)

特許

なし。

アウトリーチ活動（代表者、分担者がおこなったもの）

なし。

A03 班 研究代表者 東京大学大学院理学系研究科・教授・長谷川 修司

研究分担者 東京大学大学院理学系研究科・助教・平原 徹

研究課題名：機能性 4 探針 STM による分子の電子・スピニ輸送特性の研究

研究目標：

本計画研究の目的は、本領域の他の研究グループが合成した 2 次元コンポーネント・3 次元コンポーネントとなる分子層や分子組織体の電気伝導およびスピニ伝導特性を、我々が独自に開発してきた機能性多探針走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置を用いて計測し、それら分子組織体の機能特性を明らかにして分子アーキテクト設計に反映させることにある。

【平成 25 年度実績】

- (1) 本研究において、単一分子の電気伝導やスピニ輸送特性を測定するために当研究室に既存の 4 探針走査トンネル顕微鏡 (4 探針 STM) 装置を用いるが、その装置によって試料および探針を観察するためには搭載されている走査電子顕微鏡 (SEM) 鏡筒「2 レンズエレクトロロンカラム (2 EL)」(米国 FEI 社製) で高分解能・低電子線照射損傷で 2 次電子像観察を可能とするための専用コントローラを導入した。その結果、ある程度の高分解能化が実現したが、分子構造体の観察には不十分であった。分解能が十分上がらない原因を探査したところ、実験室に浮遊する交流磁場の影響であることがわかったので、試験的に簡易型のペーマロイフィルムでチャンバーをシールドしたところ、分解能が若干向上した。この結果をもとに、来年度には、試料室チャンバー内にミューメタル板の磁気シールドを設置することによって、浮遊磁場を完全にシールドして SEM の分解能を格段に向上させたい。

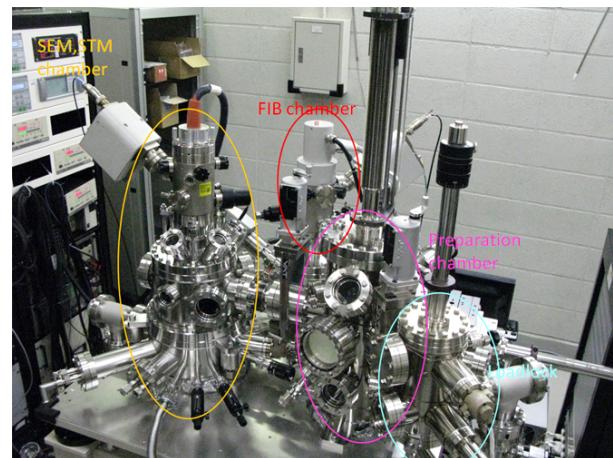


図 1. 4 探針走査トンネル顕微鏡

- (2) シリコンの平面型構造であるシリセンの多層膜を Ag(111)結晶表面上に成長させ、その原子配列構造を低速電子回折の強度解析で調べた。その結果、シリコン層はダイヤモンド構造に極めて近い格子を組んでいるため、多層シリセンとは言えないこと、また、シリコン最上原子層には Ag の 1 原子層が偏析して Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面構造をとっていることがわかった。以上より、多層シリセンは形成されていないことが明らかになった。

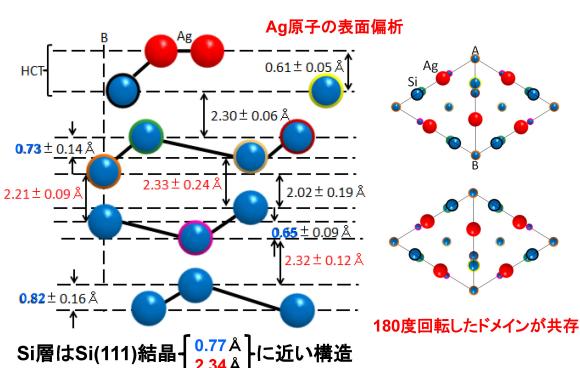
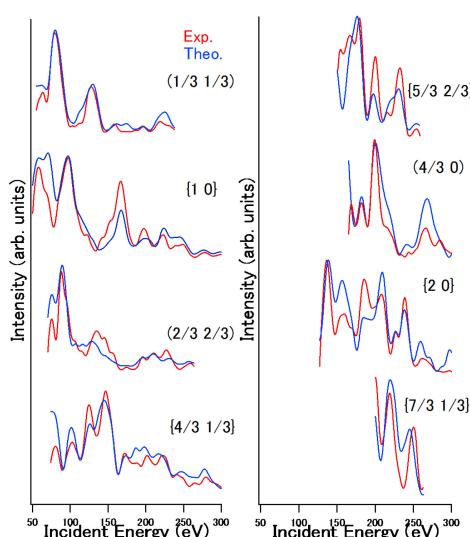


図 2. (上) LEED 解析によって明らかになった多層 Si 層/Ag(111)の原子配列構造。

図 3. (左) LEED スポットの電子線エネルギー依存性。理論曲線は Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面構造を仮定。

【今後の計画】

4 探針走査トンネル顕微鏡の試料室内面にニューメタル板による磁気シールドを設置し、実験室内に浮遊する交流磁場の影響を低減させて、SEM の分解能を向上させる。そのためのニューメタル板の形状設計および仕様の決定を行い、製作依頼を早急に行う。SEM の高分解能化が実現した暁には、本研究の目的である分子構造体の電気伝導およびスピンドル伝導計測を行う。特に、スピンドル伝導計測のために、磁性 STM 探針の製作も並行して行う。再現性の良い磁化特性を持つ磁性探針が必須である。試料としては、畠田グループや小川グループで研究予定の巨大分子オリゴチオフェン・ワイヤや 3 端子分子組織体などのワイヤ状の分子組織体、西原グループが提供してくれる nickel bis(dithiolene) complex π -nanosheet などの分子シートを中心にして研究を進める。

【成果リスト】

論文および図書

- [1] **Structure Determination of Multilayer Silicene Grown on Ag(111) films by Electron Diffraction: Evidence for Ag Segregation at the Surface**, T. Shirai, T. Shirasawa, T. Hirahara, N. Fukui, T. Takahashi, and S. Hasegawa, *Physical Review B* **89**, 241403(R)(5pp), 2014.
- [2] **Anisotropic Electronic Conduction in Metal Nanofilms Grown on a One-Dimensional Surface Superstructure**, N. Nagamura, R. Hobara, T. Uetake, T. Hirahara, M. Ogawa, T. Okuda, K. He, P. Moras, P. M. Sheverdyeva, C. Carbone, K. Kobayashi, I. Matsuda, and S. Hasegawa, *Physical Review B* **89**, 125415(5pp), 2014.
- [3] **Structure and transport properties of Cu doped Bi₂Se₃ films**, T. Shirasawa, M. Sugiki, T. Hirahara, M. Aitani, T. Shirai, S. Hasegawa, and T. Takahashi, *Physical Review B* **89**, 195311(6pp), 2014.

学会発表

- [1] 「4 探針型走査トンネル顕微鏡によるナノスケール計測」, 精密工学会 2014 年度春季大会, 長谷川修司, 2014 年 3 月 20 日 (東京) (招待講演).
- [2] 「走査プローブ顕微鏡の現在、過去、未来ー」, 日本表面科学会 実用顕微評価技術セミナー 2014, 長谷川修司, 2014 年 6 月 6 日 (東京) (招待講演).
- [3] 「走査プローブ顕微鏡 一ピコスケールで物質の表面を観る、計る、加工するー」, 日本顕微鏡学会 第 24 回電子顕微鏡大学, 長谷川修司, 2014 年 6 月 13 日 (東京) (招待講演).
- [4] 「多層シリセンの構造解析」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 白井皓寅, 白澤徹郎, 平原徹, 高橋敏男, 長谷川修司, 2014 年 3 月 28 日 (東海大学).
- [5] 「in situ FIB 加工微細構造を用いた Bi₂Se₃ のスピンドル効果測定」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 中村友謙, 保原麗, 長谷川修司, 平原徹, 2014 年 3 月 28 日 (東海大学).
- [6] 「低温強磁場下で動作する走査トンネルポテンショメトリ装置の開発」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 福居直哉, 平原徹, 長谷川修司, 2014 年 3 月 30 日 (東海大学).
- [7] 「スピンドル偏極イオン散乱分光法を用いた Bi 超薄膜における電流誘起スピンドル偏極の検証」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 一ノ倉聖, 平原徹, 鈴木拓, 長谷川修司, 2014 年 3 月 28 日 (東海大学).
- [8] 「Spin-Resolved Transport at Surface States: Current-Induced Spin Polarization and Spin Hall Effect」, Symposium on Surface and Nano Sciences 2014, T. Tono, N. Fukui, T. Hirahara, R. Hobara, and S. Hasegawa, 2014 年 1 月 16 日 (北海道).

特許 無し。

アウトリーチ活動

- ・長谷川修司:高校生向け実験「実験レポートの書き方とプランク定数の測定実験」
KIT サイエンス シティ プロジェクト公開講演会、2014 年 4 月 26 日, 金沢工業大学 (石川).
- ・長谷川修司:高校生向け実験「実験レポートの書き方と LED によるプランク定数測定実験」
物理オリンピック・プレチャレンジ, 2014 年 3 月 15 日, 栃木県立宇都宮高等学校 (栃木).
- ・長谷川修司:高校生向け実験「実験レポートの書き方と大気圧測定実験」
物理オリンピック・プレチャレンジ, 2014 年 3 月 3 日, 熊本県立第二高等学校 (熊本).
- ・長谷川修司:成人向け講座「ナノサイエンスとナノテクノロジー」, 東京大学エグゼクティブ・マネジメント・プログラム (東大 EMP), 2014 年 1 月 25 日, 東京大学 (東京).

A03 班 研究代表者 千葉大学大学院融合科学研究所・特任准教授・山田 豊和
連携研究者 三重大学大学院工学研究科・准教授・中村 浩次
連携研究者 京都大学理学研究科・准教授・依光 英樹
連携研究者 岐阜大学工学部・教授・村井 利昭

研究課題名：スピノ偏極 STMによる単一分子の磁気伝導特性の解明

研究目標：

本研究 A03-3 「スピノ偏極 STMによる単一分子の磁気伝導特性の解明」を通して、単一分子伝導ゆらぎの本質を探り、外部ノイズによる確率共鳴の発現と制御を目指す。電流ゆらぎ情報伝達による分子アーキテクト複数分子情報磁気素子を開発する。

【平成 25 年度実績】

「スピノ偏極 STMによる単一分子の磁気伝導特性の解明」を目指して、自作した 300 K と 4 K の 2 台の超高真空・スピノ偏極 STM（走査トンネル顕微鏡）を用いて研究を進めてきている。

2013 年度、単一フタロシアニン (Pc) 有機分子を絶縁膜、貴金属、磁性金属という異なる電極に吸着し、その電子状態を正確に測定することに成功した。これまで電極による分子の電子状態への影響は小さいと考えられてきたが、単一有機分子を介する伝導は、分子そのものよりも 2 つの電極／分子界面の効果がより支配的である事が分かった。さらに、この研究を進める過程で面白いことが分かってきた。単一有機分子接合による精密な電子スピノ伝導測定は、これまで極低温でしか成功していなかった。温度上昇に伴い分子が拡散するためである。しかし、理論と実験による研究から、鉄(001)面を電極とすれば室温でも単一 Pc 分子は熱拡散しなくなることを実証した。Pc 分子の LUMO が、エネルギー的に近い位置にある鉄(001)の電子状態と強く結合し、貴金属に比べ分子は Fe(001) 電極に強く吸着し、さらに非常に高い拡散エネルギー障壁が生じることにより室温でも熱拡散しなくなる事が明らかとなった。室温・単一有機分子磁気接合の実現への手掛かりを掴んだ。

また、Pc 分子はスピノ偏極していない。一方、Fe(001) 電子状態は少数スピノが支配的である。そのため、Fe(001) の少数スピノは分子の少数スピノと結合し新たな混成少数スピノ電子状態を形成する（状態位置シフト）。一方、鉄(001)には多数スピノがほとんどないため、分子の多数スピノは影響を受けない。結果として、Fe(001)/分子界面にスピノ偏極電子状態が発現することが分かった。研究当初の目的では、2013 年度に、高純度の鉄ウイスカ単結晶にフタロシアニン分子やポルフィリン分子を吸着し、その電子スピノ伝導測定を行うことを目指した。研究計画通り、Fe(001) ウィスカ表面の清浄化と平坦化を行い、原子レベルで平坦な表面を得た。これに今回はメタルフリーなフタロシアニン単一有機分子を吸着し測定を行った。当初、磁性イオンを含むフタロシアニン分子や、ポルフィリン分子の吸着および電子分光測定も行う予定であった。しかし、分子量や大きさもほぼ同じような分子であっても、分子を単一分子として基板にうまく吸着するように制御することが非常に困難であった。例えば、H₂Pc の代わりに FePc を坩堝に入れ、超高真空中で加熱し昇華させようとした。しかし、H₂Pc で使用した昇華温度や基板への蒸着時間では、うまく FePc を基板に吸着できなかった。分子の僅かな違いが、昇華条件に大きく影響してしまう。これを改善しなければ、様々な分子の伝導測定は困難である。そこで、坩堝からの分子の昇華スピードと温度との

相関を、水晶振動子を用いて明確にする。

【今後の計画】

2014年度、さらに3台目の極低温・高磁場STM装置を作成しつつ研究を進展させる。

Fe(001)フェルミ準位近傍には少数スピノンしかなかったため、スピノン偏極の無い分子少数スピノン状態は強く混成し新たなエネルギー位置にシフトした。分子の多数スピノン状態は影響を受けず、分子の少数スピノンと多数スピノンはスピノン分極した。この成果は、今後の有機分子磁気接合を設計していくうえで非常に重要なことを示す。分子の電子状態とエネルギー的に近い位置に高いスピノン偏極電子状態を有する磁性電極を選択することで、人工的に少数または多数スピノン状態をシフトさせ、高いスピノン偏極を有する单一有機分子磁気接合を開発できる。うまくすれば、ハーフメタルのような100%スピノン偏極分子磁気接合が作成できる可能性がある。

メタルフリーな単一フタロシアニン有機分子を用いて研究を行ってきたが、新たに磁性イオン含有単一フタロシアニン有機分子およびポルフィリン系分子を用いて研究を展開する。そのため、水晶振動子と坩堝温度との相関関係から、單一分子の基板上にうまく吸着させるための最適条件の導出を行う。また、より高いスピノン偏極電子状態を有する基板が望ましい。理想的な基板として、トンネル磁気抵抗素子にも使用されているFe(001)/MgO(001)がある。通常、バルクのMgO単結晶を使用すると表面が荒れ、原子レベルで平坦な基板とはならない。しかし、Ag(001)基板上に2-3原子層分つけたMgO膜は原子レベルで平坦となる。この上に鉄を吸着することで、スピノン偏極度100%に近い理想的な膜ができる。この表面に有機分子を吸着しさらなる高機能・単一有機分子磁気素子の開発を進める。

【成果リスト】

論文および図書

- [1] How contacting electrodes affect single π -conjugated molecular electronic states: LDOS of phthalocyanine nano molecules on MgO(001), Cu(111), Ag(001), Fe(001) and Mn(001), S. Nakashima; Y. Yamagishi; K. Oiso; T. K. Yamada, *Japanese Journal of Applied Physics (Selected Topics in Applied Physics: Nano Electronics and Devices: Characterization and Control of Nano Surfaces and Interfaces)*, **52**, 110115, 2013.
- [2] Recovery of nanomolecular electronic states from tunneling spectroscopy: LDOS of low-dimensional phthalocyanine molecular structures on Cu(111), Y. Yamagishi; S. Nakashima; K. Oiso; T. K. Yamada, *Nanotechnology*, **24**, 395704, 2013.
- [3] スピノン偏極STM, 山田豊和, 日本顕微鏡学会誌 **48**, 20-25, 2013.
- [4] 単一ナノ分子・磁気抵抗素子～スピノン偏極STMによる單一分子電子スピノン伝導測定～, 山田豊和, *Journal of The Surface Science Society of Japan*, **34**, 443-448, 2013.

学会発表(抜粋・国際学会招待) (招待講演6件, 一般講演21件)

- [1] Single molecular spintronics: spin transport through a single molecule by means of spin-polarized STM, ACSIN12&ICSPM21国際会議, Tsukuba, 6.11.2013.
- [2] Single molecular spintronics: giant magnetoresistance through a single molecule ,2013 NSFC-JSPS seminar on magnetic surface and films with noble characterization techniques, Fudan Univ., Shanghai, China, 21-25.10.2013.
- [3] Giant magnetoresistance through a single molecule, T. K. Yamada, The 8th International Symposium on Metallic Multilayers: MML2013, 京都リサーチパーク, 23.5.2013

A03 班	研究代表者	大阪大学大学院基礎工学研究科	教授	多田 博一
	分担者	大阪大学大学院基礎工学研究科	准教授	山田 亮
	分担者	分子科学研究所	助教	田中 彰治

研究課題名：単一分子および分子組織体のスイッチング機能の創出

研究目標：単一分子接合の電気伝導特性の精密計測により、接合の示す機能と電気伝導機構を明らかにする。これらの結果より、分子および分子／電極接合界面の設計指針を得る。また、個別の素子の揺らぎや、分子素子の集合体の特性を活用した分子素子の新たな活用分野を探索する。

【平成25年度実績】

(1) Ni/ベンゼンジチオール/Ni 単分子接合のスピン依存電子状態の解明

Ni/ベンゼンジチオール(BDT)/Ni 単分子接合が示すスピンバルブ挙動の動作原理を明らかにするため、接合のゼーベック係数(S)を測定し、電子状態に関する知見を得た。Au/BDT/Au 接合では、 $S_{\text{Au}/\text{BDT}/\text{Au}} = 7.4 \mu\text{V/K}$ であったのに対し、 $S_{\text{Ni}/\text{BDT}/\text{Ni}} = -12.1 \mu\text{V/K}$ となり、符号が反転した。

電子状態を明らかにするため、第一原理計算により透過係数を求めた結果、Au/BDT/Au 接合では、最高被占有軌道(HOMO)由来の透過関数の極大部の裾野がフェルミレベルにかかっているのに対し、Ni/BDT/Ni 接合では、HOMO が Ni の d 軌道との混成によりスピンに依存した分裂を起こし、フェルミレベル近傍に新たな極大ピークを生み出していることが明らかとなった。フェルミレベル近傍の透過確率の微分より求めた S が実験結果とよく一致したことから、強磁性電極を用いた単分子接合の電子状態がスピン偏極している確証を得た。

(2) 単分子膜を利用した電子素子の試作

室温で安定に動作可能で、単分子の特性を発揮できる素子として、自己集合单分子膜を用いたサンドイッチ型素子を作製した。金電極上にフォトレジスト膜により直径数十 μm の小孔をつくり、露出した金電極上アルカンチオール分子の自己集合单分子膜を作製した。上部電極とのバッファ層として、導電性高分子である PEDOT/PSS をスピンコートし、上から金電極を蒸着してトップコンタクトとした。

この素子の電気抵抗のアルキル鎖長依存性を測定したところ、電気抵抗の変化は指数的であり、トンネル接合が形成されていることが示唆された。しかし、観測された減衰定数 β ($R = R_0 \exp(-\beta l)$: R は、抵抗、 R_0 は定数、 l は分子長) は、単分子接合や他の測定から得られている値 ($\beta \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$) よりも小さく、 0.03 nm^{-1} 程度であったことから、单分子膜中の欠陥などを通じた伝導成分の寄与があると考えられる。しかし、電流-電圧特性を測定したところ、トンネル接合によく見られる非線形な挙動が観察され、单分子の特性を観測することができていると考えられる。

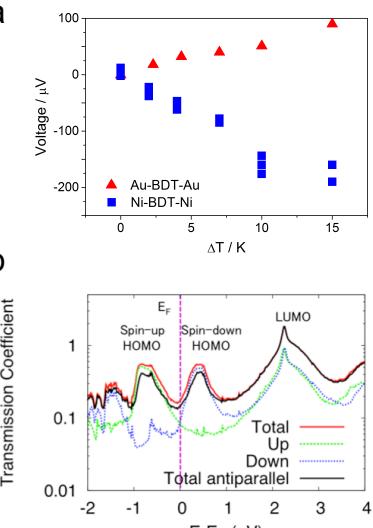


図 1 (a) Au/BDT/Au(▲)とNi/BDT/Ni(■)の熱起電力。(b) Ni/BDT/Ni の透過関数。

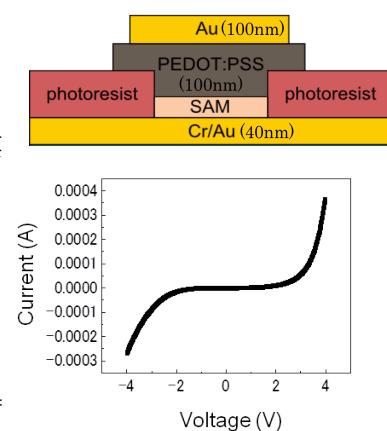


図 2 マイクロ細孔を利用した单分子素子の構造(上)と、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{SH}$ 单分子膜で得られた電流/電圧特性。

【今後の計画】

単分子素子の開発

極低温で单分子接合の測定を行う装置を開発し、dI/dV 測定による電子状態の解明や、非弾性トンネルスペクトル測定を実現することで伝導機構を明らかにする。さらに、ゲート電極組込型の基板を開発することで、電界効果によるスイッチング機能に加え、分子接合の種々の特性の変化を計測し、磁気抵抗効果などの機能の発現機構と設計指針を明らかにする。

分子組織体を用いた素子の開発

单分子膜を利用した素子の歩留まりの向上と機能を発現させるために適した活用例を探索する。また、单分子接合の特性との精密な比較やノイズ特性を明らかにすることで素子の動作原理と、集合体としての特異な機能を探索し、組織体の構造制御と機能発現のための設計指針を明らかにする。

【成果リスト】

論文および図書

[1] Thermoelectric Measurements of Ni Nanojunctions, S. K. Lee, R. Yamada, and H. Tada, *MRS Proceedings*, 1490, 139-144 (2013).

[2] Thermopower of Benzenedithiol Molecular Junctions with Nickel Electrodes, S. K. Lee, T. Ohto, R. Yamada, and H. Tada, *Materials Research Innovations*, in press,

学会発表

1) 山田 亮「強磁性電極を用いた单分子接合の電子物性と機能」，電気化学会第 81 回大会, 2014/3/29(吹田市) (依頼講演) .

2) Ni 電極を用いた分子接合の熱電特性の第一原理計算, 大戸 達彦、Lee See Kei、山田 亮、多田 博一, 日本物理学会第 69 回年次大会, , 2014/3/29 (平塚) .

3) 山田 亮「单分子接合の熱起電力測定と電子状態の解明」日本化学会第 94 春季年会 ナノスケール分子デバイスの最前線 2014/3/30 (名古屋) (招待講演) .

4) L.S. Kei, M. Buerkle, 山田 亮, 浅井 美博, 多田 博一 「Thermoelectricity of C82 and Gd@C82 Molecular Junctions」 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/17 (相模原市) .

5) L. S. Kei, 大戸 達彦、山田 亮、多田 博一 「Ni 電極を用いた单分子接合の熱起電力測定」第 4 回分子アーキテクトニクス研究会, 2014/3/11 (文京区) .

6) Lee See Kei, Buekle Marius, 山田 亮, 浅井 美博, 多田 博一 「C82 および Gd@C82 分子接合の熱起電力測定」 第 4 回分子アーキテクトニクス研究会, 2014/3/11 (文京区) .

7) 大戸 達彦, Lee See Kei, 山田 亮, 多田 博一 「Ni 電極を用いた分子接合の熱電特性の第一原理計算」, 第 4 回分子アーキテクトニクス研究会, 3/11 (文京区) .

8) 下店 隆史, 山田 亮, 田中 彰治, 多田 博一 「金/オリゴチオフェン/金接合の電流電圧特性」, 第 4 回分子アーキテクトニクス研究会, 2014/3/11 (文京区) .

9) 多田 博一 「分子ナノテクノロジーから分子アーキテクトニクスへ」 181 委員会第 18 回研究会, 2014/2/24 (木津川市) .

10) 山田 亮 「单分子素子の電子物性と展望」 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013/10/21 (江戸川区) (招待講演) .

11) S. K. Lee, R. Yamada, T. Ohto, H. Tada 「 Thermoelectricity in Molecular Junctions with Ni Electrodes, 」 秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2013/9/20 (京田辺) .

12) S. K. Lee, T. Ohto, R. Yamada and H. Tada 「Thermoelectricity in Benzenedithiol Molecular Junctions with Ni Electrodes」 Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy, 2014/3/13 (Phoenix, USA).

13) S. K. Lee, T. Ohto, R. Yamada, H. Tada 「Thermoelectric Effect in Molecular Junctions with Ni Electrodes」 MRS Fall Meeting, 2013/12/2 (Boston, USA) .

14) S. K. Lee, Thermopower of Benzenedithiol Molecular Junctions with Nickel Electrodes 1st International Conference on the Science & Engineering of Materials, 2013/11/14(Kuala Lumpur, Malaysia).

15) S. K. Lee, T. Ohto, R. Yamada and H. Tada 「Thermoelectric Voltage Measurements of Molecular Junctions with Ni Electrodes」 2013 Korea-Japan Molecular Electronics Symposium, 2013/7/10 (Seoul, Korea).

特許 なし

アウトリーチ活動 (代表者、分担者がおこなったもの)

・ 山田亮、社会人向け講義「單一分子エレクトロニクスの現状と展望 I・II」(大阪大学) 2013/11/26

・ 多田博一、模擬講義「分子でつくる光るサンドイッチ」、(高津高校) 2013/10/3

・ 多田博一、山田亮、高校生のための土曜物理教室「光るサンドイッチを創ろう」(大阪大学)

2013/11/1

研究課題名：単一分子集積ネットワークによる情報処理機能実装と信頼性向上

研究目標：

単一分子技術の情報処理への展開における課題は、単一分子の機能とサイズを活かしつつ著しいゆらぎを克服する論理表現と演算手法を見出すことである。本研究の目的は、単一分子系に相応しいブール論理演算手法と技術の開拓、および、確率共鳴現象にもとづく単一分子デバイス動作信頼性向上である。

【平成25年度実績】

(1) 基本しきい値論理回路を化合物半導体 GaAs ナノワイヤ電界効果トランジスタ (FET) ネットワーク上に設計・試作し、2 入力 NOR 論理演算動作を実現した。同ネットワーク回路の物理構造を変えずに論理関数の変更を可能にするために、外的信号によるしきい値制御手法を検討し、トランジスタのゲート絶縁体における電子捕獲放出を利用した方法を提案するとともに素子試作評価を通じ、ゲート電圧印加によるしきい値制御を実験実証した。

(2) 化合物半導体 GaAs ナノワイヤ FET を用い、分子材料ポルフィリンの離散電荷充放電プロセスダイナミクスの検出に成功した。具体的にはポリフィリンの電荷状態変化をナノワイヤの電位変化として捉え、ナノワイヤ FET の雑音スペクトル変化より検出する（図1）。相対的に分子よりサイズが大きい素子で限定された数の分子の離散的現象を捉えるメカニズムを検討し、等価回路モデルを用いドレイン側ゲート端に位置する分子が選択的に応答することが解った。

(3) グラフェンの単純なナノサイズ3分岐接合（グラフェン TBJ）によって NOT ゲート動作を実現した。信号反転はグラフェンのキャリア極性のゲート制御にもとづいている。グラフェン TBJ は特有の非線形特性によって AND および OR ゲートとして動作可能であることから、本成果によりグラフェン TBJ のみでブール代数完全系を構成可能、すなわち全ての論理回路を TBJ のみで実現できることになった。

(4) 生物粘菌アメーバに倣った最適化問題解探索アルゴリズムを、容量素子と非線形素子のネットワークによって電子的に実装することに成功した（図2）。また、システムの構成素子にゆらぎを与えることにより、制約充足問題の解探索が可能であることを示した。

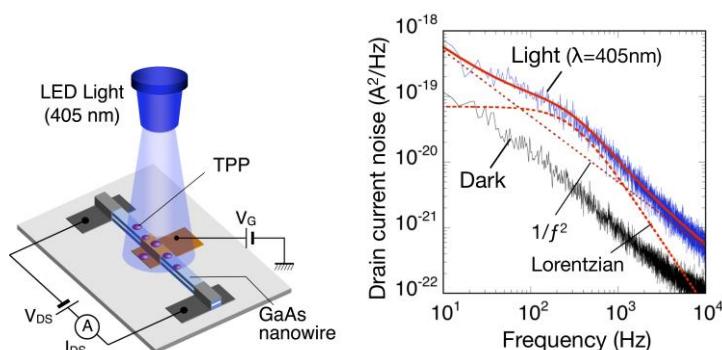


図1. GaAs ナノワイヤ FET による分子電荷ダイナミクス検出

【今後の計画】

- ・A01 班小川研・田中研とグラフェンナノリボン TBJ 素子の開発の継続実施
- ・A02 班松本研と CNT 確率共鳴に関する研究の継続実施
- ・A04 班内ミーティングを実施した。班内の共同研究に向け、分子物性と情報処理要素機能のマッピング・マッチング作業を進めている。領域内への展開も検討。

【成果リスト】

論文および図書

- [1] **Detection of weak biological signal utilizing stochastic resonance in a GaAs-based nanowire FET and its parallel summing network**, Y. Imai; M. Sato; T. Tanaka; S. Kasai; Y. Hagiwara; H. Ishizaki; S. Kuwabara; T. Arakawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**, 6S, 60JE01.1-6, 2014.
- [2] **Design and characterization of nonlinear functions for the transmission of a small signal with non-Gaussian noise**, S. Kasai; Y. Tadokoro; A. Ichiki, *Physical Review E*, **88**, 062127.1-6, 2013.
- [3] **Amoeba-inspired computing architecture implemented using charge dynamics in parallel capacitance network**, S. Kasai; M. Aono; M. Naruse, *Applied Physics Letters*, **103**, 163703.1-4, 2013.
- [4] **Graphene-based three-branch nano-junction (TBJ) logic inverter**, X. Yin; S. Kasai, *Physical Status Solidi C*, **10**, 9, 1485-1488, 2013.
- [5] **Boolean Logic Circuits on Nanowire Networks and Related Technologies**, S. Kasai; H.-Q. Zhao; Y. Shiratori; T. Mohamed; S. N. Yanushkevich, in *Nanophotonic Information Physics*, ed. M. Naruse, Springer, pp.115-143, 2014.

学会発表

- [1] "Amoeba-inspired Nanoarchitectonic Computing", MANA International Symposium 2014, M. Aono, S.-J. Kim, M. Naures, S. Kasai, and H. Miwa, Mar. 5-7, 2014 (Tsukuba) (つくば) (招待講演).
- [2] "ZnO-based transparent nanodiodes and thin-film-transistor applications", SPIE Photonics West, T. Maemoto, Y. Sun, S. Sasaki, K. Koike, M. Yano, S. Kasai, and S. Sasa, Feb. 1-6, 2014 (San Francisco, USA) (サンフランシスコ) (招待講演).
- [3] "Study on Weak Biological Signal Detection Utilizing Stochastic Resonance in a GaAs-based Nanowire FET", 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2013), Y. Imai, M. Sato, T. Tanaka, and S. Kasai, Nov. 5-8, 2013 (Sapporo) (札幌).
- [4] 「確率共鳴現象の電子的発現と応用展開」、葛西誠也、日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日 (名古屋) (招待講演).
- [5] 「ゆらぎと共存する機能とその電子的実装」、葛西誠也、分子系の複合電子機能第 181 委員会第 18 回研究会、2014 年 2 月 24-25 日 (木津川) (招待講演).
- [6] 「ゆらぎと共存する非線形デバイス」、葛西誠也、第 7 回物性科学領域横断研究会、2013 年 12 月 1-2 日 (東京) (招待講演).
- [7] 「GaAs ナノワイヤ FET 雜音解析にもとづく分子電荷ダイナミクス検出」、井上慎也、黒田亮太、葛西誠也、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17 日-20 日 (相模原).
- [8] 「GaAs ナノワイヤ 3 分岐接合デバイス非線形特性動作の表面依存性評価」、佐藤将来、殷翔、葛西誠也、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17 日-20 日 (相模原).
- [9] 「最適化問題解探索電子アーベー」、葛西誠也、青野真士、成瀬誠、巳波弘佳、若宮遼、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17 日-20 日 (相模原).
- [10] 「GaAs エッチングナノワイヤ MISFET のヒステリシス特性評価」、黒田亮太、葛西誠也、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17 日-20 日 (相模原).
- [11] 「雑音中の微弱信号検出のための非線形関数とパラメータ設計理論」、葛西誠也、田所幸浩、一木輝久、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17 日-20 日 (相模原).
- [12] 「GaAs ナノワイヤ FET による分子電荷ダイナミクス検出手法の検討」、井上慎也、黒田亮太、佐藤将来、葛西誠也、第 4 回分子アーキテクトニクス研究会、2014 年 3 月 11 日-12 日 (東京).
- [13] 「粘菌アーベー型解探索アルゴリズムとそのナノデバイスによる実現」、巳波弘佳、青野真士、成瀬誠、葛西誠也、電子情報通信学会コンピュテーション研究会、2014 年 3 月 10 日 (東京).
- [14] 「非対称ゲート制御 GaAs ナノワイヤによる電子ブラウンラチェットデバイスの特性評価」、阿部遊子、田中貴之、葛西誠也、電子情報通信学会電子デバイス・シリコン材料デバイス合同研究会、2014 年 2 月 27-28 日 (札幌).

他 9 件

特許

なし

アウトリーチ活動 (代表者、分担者がおこなったもの)

なし

A04 班 大阪大学理学研究科・教授・松本卓也

連携研究者 大阪大学理学研究科・准教授・大山浩

連携研究者 大阪大学理学研究科・講師・蔡徳七

研究課題名：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

研究目標：

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そのまま單一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協働的に働く脳のようなシステム、すなわちニューラルネットワーク（神経回路網）が適している。本研究では、分子アーキテクtonixにより、分子物質により、脳類似機能を示すニューラルネットワークの構築を試みる。メモリ機能や整流機能を有する分子を組み込み、記憶やパターン認識など、脳に似た情報処理の最も基本的な動作を分子ネットワークで実現する。低エネルギーで働き、生体模倣デバイスへとつながる概念と技術を分子アーキテクtonixにより確立する。分子の内部自由度や電子移動にともなう化学反応を利用して、確率共鳴における状態遷移を実現する。

【平成25年度実績】

メモリ機能を持つ分子として、シトクロムc 3を選択する。シトクロムc 3は一分子内に4つのヘムを有する極めて特異なタンパク質である。このタンパク質は、4つのヘムそれぞれが酸化還元中心として働き、電子のリレーを行うが、酸化状態と還元状態で電荷の流れが変わる、すなわちスイッチ機能を有している。シトクロムc 3の電気化学的な研究はすでに行われているが、固体状態における電極からの電子注入に対する振る舞いは全くわかっていない。そこで、メモリ機能の基礎としてシトクロムc 3 単一分子の電気物性計測を行った。環境制御型電気伝導性原子間力顕微鏡を用いて、単一分子あるいは少数分子のシトクロムc 3に対して電極からのキャリア注入を行い、電流-電圧特性を詳細に調べた。その結果、シトクロムc 3の閾値1.0Vは、既に報告したシトクロムc分子の閾値電圧0.5Vより著しく大きいことが明らかになった。シトクロムc 3とシトクロムcの酸化還元電位を比較すると、シトクロムc 3のほうが約0.25V低いことが電気化学による研究で既に報告されている。電極間トンネリングにおけるエネルギー準位を考えると、シトクロムcよりもさらに0.25V高い位置にシトクロムc 3の酸化還元中心が位置するため、トンネリングが起こるにはより大きなバイアス電圧が必要となるので、I-V特性における閾値が大きくなったと考えられる。

我々のグループでは、これまで、DNAを用いてシトクロムcのネットワークを形成し、その電気特性が閾値特性を示すこと、また、その閾値特性を利用して、確率共鳴現象を観測できることを示してきた。シトクロムcをシトクロムc 3に置き換えれば、閾値の増大やヒステリシス特性の発現が期待できる。そこで、シトクロムc 3/DNAネットワークの電気特性に関する研究を行った。I-V測定の温度特性を調べたところ、10Kでは、ある電圧までは電流が流れない閾値特性を示しているが、温度上昇に伴い閾値電圧(V_{th})は減少し、290Kでは完全に閾値特性を失うことがわかった。低温におけるこのI-V特性は、N次元クーロン閉塞モデルで説明できた。クーロン閉塞モデルでは、電流値Iは、電圧V、閾値電圧 V_{th} 、電気伝導経路数の指數 ζ を用いて、 $I \propto (V/V_{th} - 1)^\zeta$ で与えられる。70K以下の低温では、クーロン閉塞モデルでほぼ完全にフィッティングできた。10Kから70Kまでの各温度における ζ の値は2.2から2.4であった。ここで、 ζ は本来、温度に依存しないサンプル固有のパラメーターであるため、一定の値となる必要がある。そこで各温度で求めた中央値として、 $\zeta=2.3$ を採用した。この値を用いて行ったフィッティングにより求まる V_{th} は温度に比例して減少し、 V_{th} がゼロとなる温度の外挿値は94.3Kであった。これは、温度が上昇すると、ホッピング伝導の経路が増加し始め、より低いバイアス電圧で電流が流れ始めるためであると考える。 V_{th} がゼロとなる温度は、電流経路に存在するすべてのクーロン障壁がトンネリングから熱励起に変化してしまう温度であり、この熱エネルギーが電荷エネルギーに相当する。この電荷エネル

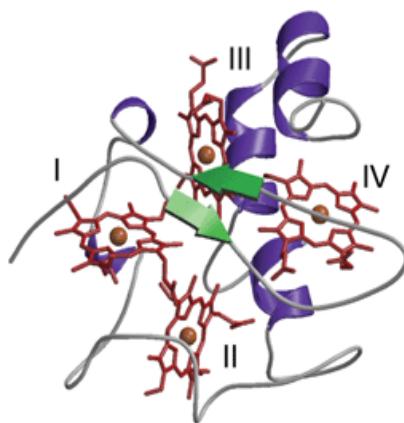


図1 シトクロムc 3の構造

ギーは、以前に報告したシトクロム c と今回のシトクロム c₃で大きな違いが無かった。従って、電流経路において、シトクロム c やシトクロム 3 の酸化還元サイトが直接的にクーロンアイランドとして働いているのではなく、これら分子によって DNA ネットワーク上に誘起された、新たな電子状態が電気伝導に寄与していることが強く推測される。今後、電子分光などの手法を用いて、電気伝導に寄与する電子状態を明らかにし、強い閾値特性を示す電気伝導のメカニズムを明らかにしていく。

【今後の計画】

強い非線形性、負性微分抵抗、ヒステリシス特性など、分子エレクトロニクスに有用な特性を示す分子を対象として、これらの分子の低次元配列、自己組織化構造、ネットワーク形成を行い、その電気特性を明らかにする。これらの結果をもとに確率共鳴による状態遷移など、ノイズや揺らぎが関与するデバイス特性を導き出したい。

班内では、浅井グループ、葛西グループと共同で、分子物性を如何にネットワーク型回路に組み込めば、有意な動作特性が得られるか検討を加えていく。班間では、家グループにより合成された自立型分子や小川グループにより合成された光電子移動分子の単一分子計測を行うとともに、分子構造体への組み込みを目指していく。

【成果リスト】

論文および図書

- [1] Conductance with stochastic resonance in Mn₁₂ redox network without tuning, Y. Hirano; Y. Segawa; T. Kuroda-Sowa; T. Kawai; T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 23, 233104-1 - 233104-4, 2014/06/09

学会発表

- [1] 「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」松本卓也、特別企画「單一分子電子伝導とノイズ、揺らぎ～脳型電子素子への道」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30 日(愛知県) (招待講演)
- [2] “Stochastic Resonance in a Molecular Redox Circuit”, International Conference on Small Science (ICSS 2013), Takuya Matsumoto, Dec. 17, 2013(USA)(招待講演)
- [3] 「分子スケールエレクトロニクスの新展開」松本卓也、日本真空学会関西支部平成 26 年度第一回講演会、2014 年 1 月 20 日 (大阪) (招待講演)
- [4] 「AFM によるシトクロム c₃分子の電気伝導測定」角田 早、蔡 徳七、松本 卓也、日本化学会、2014 年 3 月 28 日 (愛知県)
- [5] 「シトクロム c₃ ネットワークの電気特性」山口 晴正、蔡 徳七、平野 義明、松本 卓也、日本化学会、2014 年 3 月 28 日 (愛知県)
- [6] 「AFM によるシトクロム c₃分子の電気伝導度測定」角田早、山口晴正、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也、第 74 回応用物理学会、2013 年 9 月 16 日 (京都府)
- [7] 「シトクロム c₃ ネットワークの電気特性」山口晴正、角田早、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也、第 74 回応用物理学会、2013 年 9 月 16 日 (京都府)
- [8] 「シトクロム c₃ ネットワークの電気特性」山口晴正、角田早、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 25 日 (京都市)
- [9] 「AFM によるシトクロム c₃分子の電気伝導度測定」角田早、山口晴正、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 27 日 (京都市)

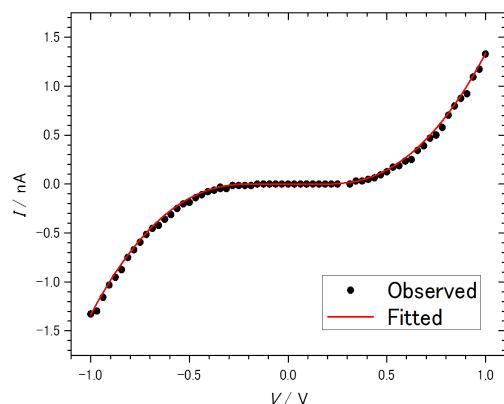


図 2. シトクロム c₃ / DNA ネットワークの電流 - 電圧特性。実線はクーロンプロッケードネットワークモデルによるフィッティングの結果。

A04 班 研究代表者 北海道大学大学院情報科学研究科・准教授・浅井 哲也

研究分担者 横浜国立大学大学院工学研究院・准教授・大矢 剛嗣

研究課題名：粗粒デバイスのための新規情報処理アーキテクチャの開拓

研究目標：

粗粒デバイスを演算要素として持つ新規情報処理アーキテクチャ設計学の開拓を本研究の目的とする。ゆらぎを排除して情報処理プロセッサ・LSIを設計するアプローチは破綻寸前にある(量子限界目前)。一方、脳はゆらぎを排除せず、むしろ積極的に利用して情報処理を行っており、微細LSIを設計する上で脳から学ぶべきことは多い。そこで、脳のような粗粒素子のための新回路・新システム設計学を確立し、粗粒素子を利用した新しいナノ集積情報処理システム応用に展開することを本研究の目的とする。

【平成25年度実績】

粗粒素子の回路応用の基礎となるアーキテクチャ設計学の基礎を整えた。具体的には、研究代表者の発案による「ゆらぎを利用する脳型アーキテクチャ」と「確率共鳴ゲート」を大規模化して回路応用につなげるために、A01-03班の粗粒分子素子の粒度を考慮しながら、系統立てて回路設計ができるような設計基盤を整えた。同時に、確率共鳴ゲート(図1)を用いた非同期式論理回路の設計手法をほぼ確立した。

さらに、分子粗粒素子と同程度の粒度を持つCMOSによる回路動作の実証を行った。分子粗粒素子をいきなり回路に組み込むことは難しいと思われるため、本年度は作成・制御が容易なCMOS回路(分子粗粒素子の等価回路)を試作(外注)して回路動作の実証を行った。CMOS回路の電源電圧を極限まで下げた状態(素子ゆらぎがあわられる状態)での電力評価、安定性評価を行った結果、シミュレーションと同質の低電力動作が得られることがわかった(図2)。

また、単一分子素子(粗粒素子)を用いた確率共鳴ゲートの要素回路設計を行った。具体的には、研究分担者の専門分野である単一電子回路技術をもとに、確率共鳴ゲートの要素回路設計と検証を行った。クーロンブロッケードに基づく単一電子回路の設計・シミュレーション技法は単一分子素子にも適用可能であり、これまでの知見を活かして確率共鳴ゲートの分子モデルを構成した。具体的には、過去に構築した単電子確率共鳴ゲート回路、ドミノ論理回路、粘菌に学んだ情報処理回路等を構成し、単一分子素子回路への応用展開について考察した。

【今後の計画】

班全年度に引き続き、脳に学んだ粗粒素子・分子ナノ素子のためのアーキテクチャの開拓は進めてゆく。その過程で、班間の連携により、各班が有する素子単体やネットワークの性質を理解した上で、積極的にそれらを情報処理アーキテクチャに取り込んでゆく。ただし、アーキテクトからの要求として、受動素子だけで情報処理システムを組むことは不可能であり、電子回路の増幅器に相当する分子ナノ素子を明確化することを各班に訴えてゆく。

化学反応における自己触媒反応は、電子回路の增幅に相当するものであるが、情報処理の状態変数を電荷に限らなければ、自己触媒反応を使った情報処理が可能かもしれない。

図1. 確率共鳴ゲート。

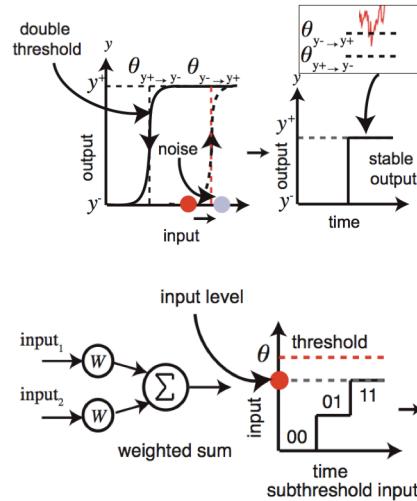
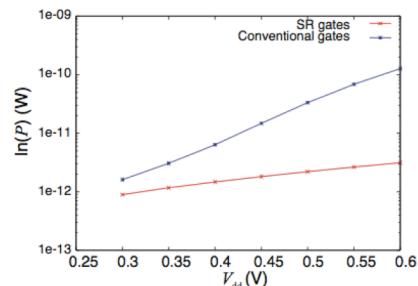


図2. 電力特性。



【成果リスト】

論文および図書

- [1] **FPGA-based design for motion-vector estimation exploiting high-speed imaging and its application to motion classification with neural networks**, Mori M.; Itou T.; Ikebe M.; Asai T.; Kuroda T.; Motomura M, *Journal of Signal Processing*, **18**, 2014, in press.
- [2] **C-based design of window join for dynamically reconfigurable hardware**, Fukuda E.S.; Kawashima H.; Inoue H.; Asai T.; Motomura M *Journal of Computer Science and Engineering*, **20**, 2, 1 - 9, 2013/11
- [3] **Chaotic resonance in forced Chua's oscillators**, Ishimura K.; Asai T.; Motomura M. *Journal of Signal Processing*, **17**, 6, 231 - 238, 2013/11/25
- [4] **FPGA implementation of single-image super resolution based on frame-bufferless box filtering**, Sanada Y.; Ohira T.; Chikuda S.; Igarashi M.; Ikebe M.; Asai T.; Motomura M *Journal of Signal Processing*, **17**, 4, 111 - 114, 2013/7/39
- [5] **Reaction-diffusion media with excitable Oregonators coupled by memristors**, Asai T., *Memristor Networks*, Adamatzky A. and Chua L., Eds., Springer (2014), in press.
- [6] **Memristor-CMOS-hybrid synaptic devices exhibiting spike-timing-dependent plasticity**, Asai T., *VLSI: Circuits for Emerging Applications*, Wojcicki T. and Iniewski I., Eds., CRC Press (2014).
- [7] **Explorations in Morphic Architectures**, Asai T.; Peper F., *Emerging Nanoelectronic Devices*, Chen A., Ed., John Wiley & Sons (2014), in press.

他、論文 4 件、書籍の章 2 件

学会発表

- [1] "Asynchronous digital circuits based on stochastic resonance for coarse-grain/l-low-voltage devices," Gonzalez-Carabarin L. and Asai T., CMOS Emerging Technologies Research 2014 Symposium, MINATEC, Grenoble, France (Jul. 7-8, 2014) (招待講演) .
- [2] "Trends in neuromorphic enginnering towards nanoelectronic brain machines," Asai T., The 10th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation, NIST, Maryland, USA (May 13-16, 2014) (招待講演) .
- [3] 「ERD 動向と ERD のための Emerging アーキテクチャ」, 浅井 哲也, 2013 年度 STRJ ワークショップ, Tokyo, Japan (Mar. 7, 2014) (招待講演) .
- [4] "Noise-driven computing for CMOS and coarse-grained devices," Asai T., Open seminar at Faculty of Information Technology and Bionics, Pazmany Peter Catholic University, Peter Pazmany Catholic University, Budapest, Hungary (Oct. 11, 2013) (招待講演) .
- [5] 「反応拡散系を模する半導体デバイスとその応用」, 浅井 哲也, The 2nd German-Japanese Workshop on Nonlinear Sciences and KANSEI-Informatics (研究集会: 非線形科学の基礎から新しい情報科学・感性科学の構築へむけて), Hotel Centcore Yamaguchi, Yamaguchi (Aug. 29-30, 2013) (招待講演) .
- [6] "Noise-driven computing for coarse-grained devices," Asai T., The 2nd Bilateral Italy-Japan Seminar of Silicon Nanoelectronics for Advanced Applications, Du Lac et Du Parc, Riva del Garda, Italy (Apr. 29-30, 2013) (招待講演) .
- [7] 「国際半導体ロードマップ (ITRS) ~新探求デバイス・アーキテクチャにおける脳型デバイス・コンピュータへの期待」, 浅井 哲也, FIRST 合原プロジェクトテーマワークショップ「神経ネットワークの数理モデルとその応用」, University of Tokyo, Tokyo, Japan (Apr. 26, 2013) (招待講演) .
- [8] "Study of single-electron DOMINO logic circuit," Otake H., Asai T., and Oya T., The 2014 International Conference on Parallel and Distributed Processing Techniques and Applications, Monte Carlo Resort, Las Vegas, USA (Jul. 21-24, 2014).

他、29 件

特許

- [1] 田中 啓文, 小川 琢治, 浅井 哲也, "分子電気素子," 特願 2013-179578 (2013 年 8 月 30 日).
アウトリーチ活動 (代表者、分担者がおこなったもの)