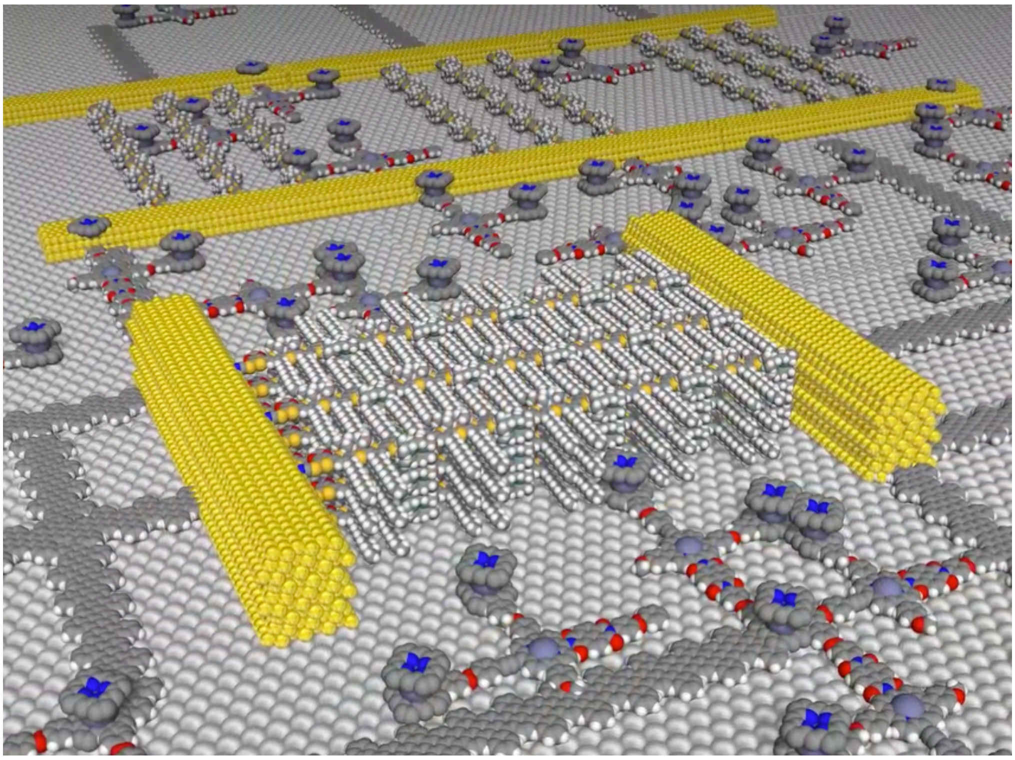
分子アーキテクトニクス
平成２７年度研究成果報告書



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：夛田博一

目次

H27 年度活動内容

2015 年 4 月 23-24 日　第五回領域全体会議（千葉大学）

2015 年 6 月 1-2 日　　第三回若手の会（北海道大学）

シリコン MOSFET 作製プロセス実習。

2015 年 8 月 3-6 日　　International Workshop on Molecular Architectonics(知床)

基調講演 3 件 招待講演　7 件　口頭発表　27 件　ポスター発表 40 件

詳細：http://workshop.molarch.jp/

本ワークショップの内容の一部を Springer 社の Advances in atom and single molecule machines シリーズの一冊として出版予定。

2015 年 11 月 24-25 日 第四回若手の会（厚木・東京）

NTT 物性科学基礎研究所にて研究交流討論会

技術研修（電子回路設計と実装）

2015 年 12 月 15-20 日 Pacifichem2015（ホノルル）

Single-Molecule Function and Measurements (#408)

口頭発表　35 件　ポスター発表 30 件

News Letter 6～8 号を発行（http://molarch.jp/publication_all）

その他資料

文部科学省 中間評価内容

A 判定をいただきました。詳細は下、文部科学省サイトをご覧ください

http://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/hojyo/chukan-jigohyouka/1366677.htm

各グループの科研費実績報告書など

科研費データーベース内、領域リンクを御覧ください。

https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-AREA-2509/

A01 計画班

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

研究代表者　大阪大学大学院理学研究科・教授・小川琢治

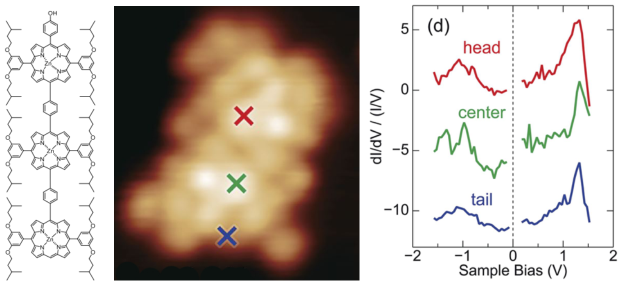
分担者　田中啓文（九工大）、山下健一（阪大）、谷　洋介（阪大）

1. 目的

高次に集積化する事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）を単一分子で実現するための分子設計と合成を行う。それらの単一分子での電気特性を計測し、集積化する事での高次機能発現をカーボンナノチューブ電極を用いた多探針計測で実証する。共同研究により、それらを統合しての情報処理の方法を探る。

2. 平成 27 年度の成果

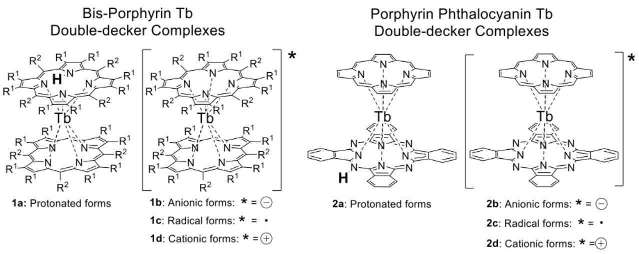
自由に中心金属を並べることが出来るポルフィリン多量体の電子状態の実空間観察



昨年度、中心金属の並び方を自由に設計できるポルフィリンアレイの新規合成法を開発した。これにより様々な電子状態のポルフィリンを並べることが可能になったが、その電子状態を走査トンネル顕微鏡(STM)により直接観察することに成功した。

[A02 班奥山先生との共同研究]

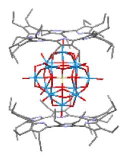
水素原子脱着による単一分子磁性(SMM)および単一分子電導性のスイッチング

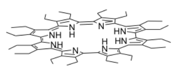


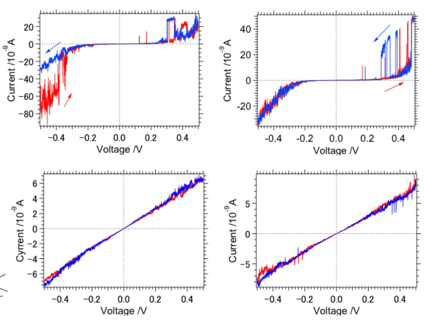
Tb ダブルデッカー錯体の構造式

Tb ポルフィリンダブルデッカー錯体は、**1a** のように水素が存在すると SMM が無いが、**1b, 1c** などのように水素が存在しないと SMM が出る。水素の脱離が化学的手法だけで無く、STM を用いた単分子レベルでの電子衝撃でも起こることがわかった。[A02 班米田先生との共同研究]また、片方の配位子がフタロシアニンだとこのような SMM のスイッチングは無いが単分子コンダクタンスが大きく変わる事がわかった。[A03 班多田先生との共同研究]

オクタフィリン－POM 錯体(POM de Ring)単分子伝導 *I-V*







左図に示す POM の錯体の単分子伝導 *I-V* を測定すると、再現性良く比較的低電圧で見かけの負の微分抵抗が観察できる。おそらく、一定電圧以上で二つの電導性状態の間を行き来するために起こる現象であると考えている。この現象は、POM が挟まれていない配位子だけでは見られず、POM 特有の現象である事も確認できた。

[A01 班宇野先生との共同研究]

3. 平成 28 年度計画

・直交型ポルフィリンーイミドが Abram-Ratner が提唱したような分子軌道支配の機構により高効率の整流性を示すことを見出したが、その機構を確認するために（１）整流の方向を明らかにする、（２）電極と分子の接合の強さと整流性の関連を実験的に明らかにする。
・POM の負の微分抵抗が、ふたつの異なる電導性状態の間の確率論的な遷移による可能性があるので、その機構を明らかにする。また、この集合体を２次元素子に展開して、電荷状態を画像化する。(愛媛大・宇野先生、北大・葛西先生との共同研究)
・一分子に３つの２層カーボンナノチューブ(DWCN)を結合し、多探針 STM で計測する。(東大、長谷川先生との共同研究)
・０ギャップ単一分子有機磁石の合成と実証。昨年度の研究において、赤外領域に吸収を持つ単一分子磁石を得ることに成功した。この分子軌道ギャップを更に縮めた有機分子の合成を行う。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Non-Symmetric Single-Molecule Electric Properties towards Stochastic Molecular Computation, Takuji Ogawa, *International Journal of Parallel, Emergent and Distributed Systems*, in press. Published on line: 31 March 2016. DOI: 10.1080/17445760.2016.1167208.
[2] Co-Adsorption of Tb^{III}-Porphyrin Double-Decker Single-Molecule Magnets in a Porous Molecular Network: Toward Controlled Alignment of Single-Molecule Magnets on a Carbon Surface, Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Oleksandr Ivasenko, Kazukuni Tahara, Steven De Feyter, Yoshito Tobe, Hirofumi Tanaka, and Takuji Ogawa, *Chemistry Letters*, **45**, 286-288 (2016). DOI: 10.1246/cl.151040.
[3] 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 [A02 班奥山先生との共同研究]
[4] Effect of Protonation on the Single-Molecule-Magnet Behavior of a Mixed (Phthalocyaninato)(porphyrinato) Terbium Double-Decker Complex, Daisuke Tanaka, Nobuto Sumitani, Tomoko Inose, Hirofumi Tanaka, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa, *Chemistry Letters,* **44** (5), 668-670 (2015). DOI: 10.1246/cl.150034.
[5] 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.*, **5**, 12341 (2015). doi:10.1038/srep12341 [A03 班山田先生、A04 班葛西先生との共同研究]

招待講演

[1] Non-symmetric single molecule electrical properties, Takuji Ogawa, 2015 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications, 2015 年 12 月 4 日, Hong Kong, China. [A04 班葛西先生との共同研究].
[2] Functionality emergence of single molecule electronics, Takuji Ogawa, IEEE CPMT Symposium Japan 2015, 2015 年 11 月 10 日, Kyoto Research Park, Koto, Japan.
[3] Non-symmetric single molecule electrical properties, Takuji Ogawa, International Symposium on Construction and Application of Functional Molecules / Systems, 2015 年 10 月 20 日, Yilan, Taiwan, China.
[4] Single Molecular Electronic Devices and Their Integration, 10th Joint Conference on Chemistry, An International Conference, 2015 年 9 月 8 日, Lorin Hotel, Solo, Indonesia.

学会発表：発表件数：56 件、内共同研究 24 件。

アウトリーチ活動：該当無し

報道発表・受賞などの特記事項：該当無し

A01 計画班

研究課題名　　外部刺激変換型単分子素子材料の合成とその機能化

研究代表者　　愛媛大学理工学研究科・教授・宇野英満

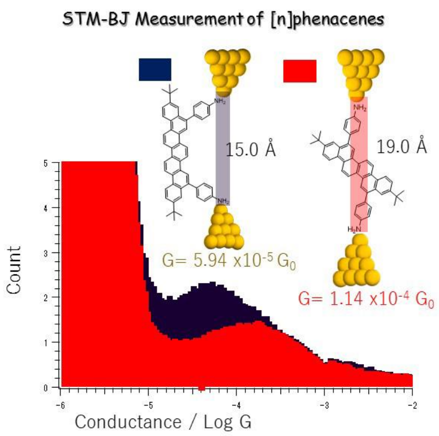
分担者　　　　奥島鉄雄（愛媛大）、中江隆博（京大）、高瀬雅祥（愛媛大）

連携研究者　　森　重樹（愛媛大）

1. 目的

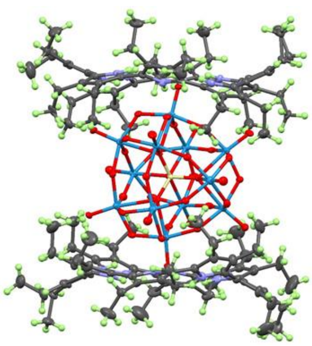
我々は、有機合成的手法を駆使して高共役化合物の高純度合成法を開発してきた。高純度の高共役化合物は、有機電解効果型トランジスタや有機太陽電池作成に必要な有機半導体や近赤外色素として注目を集めている。本研究では、高純度の新規高共役π電子系化合物を合成し、これらの分子の基板上での集積様式の解明や挙動の解析や単分子導電性の計測を行い、単分子素子材料としての可能性を探索する。

2. 平成 27 年度の成果



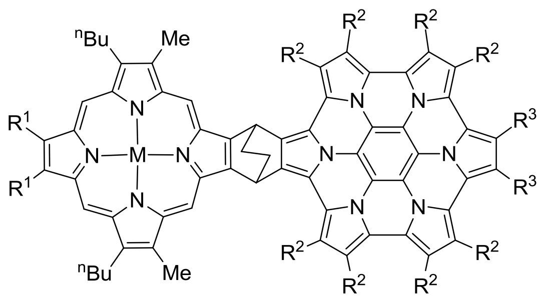
１）フェナセン類の導電性測定

A01 班小川グループとの共同研究で、[*n*]phenacene 類の単分子導電性を STM-BJ 法で計測した。導電性は電極間の距離だけでなく、接合部位間に含まれる縮合ベンゼン環の数にも影響を受けることが分かった。現在、さまざまな距離と縮環数及び電極接合位置を持った縮合多環芳香族化合物を合成しており、縮合多環芳香族化合物の単分子導電性について系統的な理解を目指している。



２）シクロ[n]ピロール・POM 錯体(POM-to-rings)の合成と物性

これまでシクロ[8]ピロールについての合成法は知られていたが、クロコン酸をテンプレートとして用いることでシクロ[10]ピロールの効率の良い合成法を開発した。これらのシクロ[n]ピロールとポリオキソメタレートとの錯形成を行い、小川グループで単分子導電性の計測を行った。



３）ポルフィリン・ヘキサピロロヘキサアザコロネン縮合体(Por-HPHAC)の合成

HOMO,LUMO 準位の大きく異なるポルフィリンとヘキサピロロヘキサアザコロネン縮合体の合成に成功した。現在、R^1,R^3 置換基に電極接合部位の導入を検討している。

3. 平成 28 年度計画

・縮合多環芳香族炭化水素の導電性の系統的解析（A01 班小川グループとの共同研究）

[6]及び[7]フェナセンについてはすでに計測したが、[8]フェナセンやその他の縮合多環芳香族を合成し、電極間の距離と縮合ベンゼン環数及び軌道準位との関係を検討する。さらに光学的に純粋なヘリセン類の磁場中での導電性を検討する。

・湾曲型縮合多環芳香族化合物の弾性解析（一部 A02 班杉本グループとの共同研究）

平面的に広がった π 共役系の中に五員環や七員環が組み込まれると湾曲した縮合多環芳香族化合物となる。アズレンやピロールを組み込んだ湾曲型縮合多環芳香族化合物を合成し基本物性を明らかにするとともに、単分子弾性を含めた単分子特性を検討する。

・ピロール単位を有する高共役π電子系への電極接合部位の導入（一部 A01 班小川グループとの共同研究）

4-ブロモフェニル基を β 位の対称性の良い位置に有するピロールを合成し、ポルフィリン、アザコロネン、シクロ[n]ピロール、BODIPY、およびポルフィリン・ヘキサピロロヘキサアザコロネン縮合体に導入して臭素部位を電極接合官能基に変換する。これらの π 電子系化合物の単分子導電特性について検討する。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] 4,8-Dihydropyrrol[3,4-f]isoindole as a Useful Building Block for Near-Infrared Dyes, H. Uno, M. Nakamura, K. Jodai, S. Mori, T. Okujima. *Heterocycles* **90**, 252-260, 2015. DOI:10.3987/COM-14-S(K)91.

[2] Synthesis of a Porphyrin-Fused π-Electron System, H. Uno, K. Tagawa, H. Watanabe, N. Kawamoto, M. Furukawa, T. Okujima, S. Mori, in "Chemical Science of π-Electron Systems," T. Akasaka, A. Osuka, S. Fukuzumi, H. Kandori, Y. Aso eds, Chap 2, 17–36, Springer (2015). ISBN: 978-4-431-55356-4, DOI 10.1007/978-4-431-55357-1_2

招待講演

[1] Synthesis and Properties of Pyrrole-based NIR Dyes. <u>H. Uno</u>, M. Kitatsuka, H. Matsumoto, T. Okujima, C. Ando, M. Takase, S. Mori, EAS-7 (Invited lecture), 2015 年 9 月 3 日, 堺.

[2] 有機近赤外色素の合成と特性、宇野英満、第 42 回有機典型元素化学討論会（特別講演）、2015 年 12 月 5 日, 名古屋.

学会発表

[1] Molecular Conductivity Difference in Isomeric Polycyclic Hydrocarbons, <u>H. Uno</u>, S. Sato, T. Tanimoto, M. Takase, S. Mori, T. Okujima, T. Nakae, M. Handayani, T. Tamaki, T. Ogawa, PACIFICHEM2015, 2015 年 12 月 16 日, Honolulu (USA)（A01 班小川グループとの共同研究）.

他 49 件.

アウトリーチ活動

[1] 第 46 回基礎有機化学討論会の開催（基礎有機化学会）、2015 年 9 月 24-26 日、松山、研究者、550 名.

A01 計画班

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

研究代表者　　大阪大学産業科学研究所・准教授・家裕隆

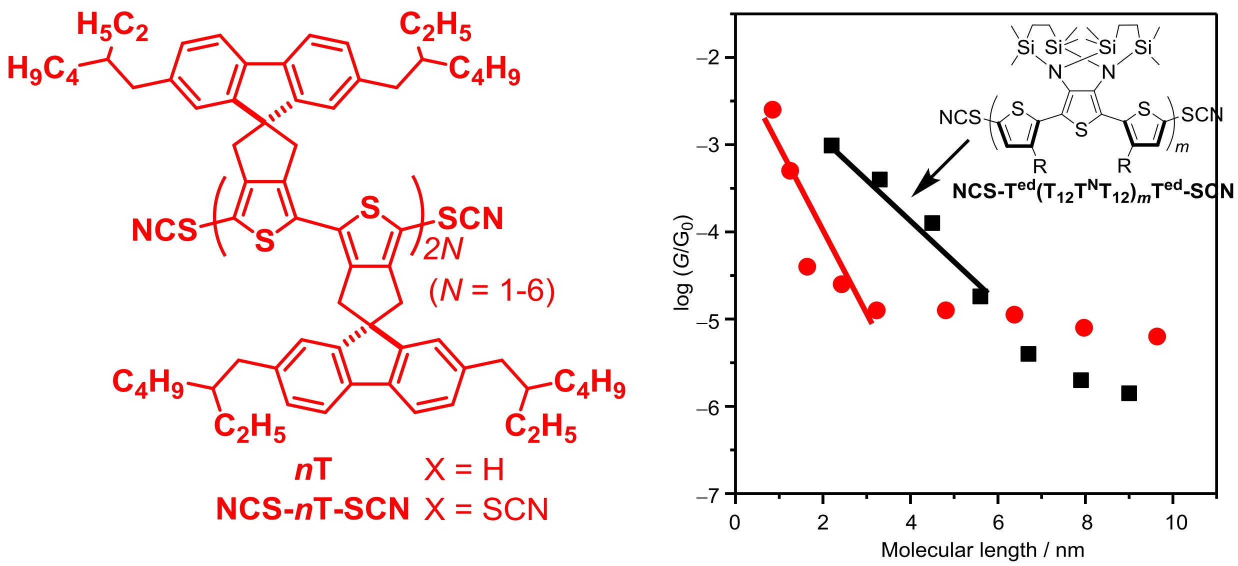
連携研究者　　大阪大学産業科学研究所・教授・安蘇芳雄

1. 目的

本研究課題は有機合成化学・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を目的とする。具体的には、分子アーキテクトニクスの実現に不可欠な“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。

2. 平成 27 年度の成果

長鎖のオリゴチオフェンは分子アーキテクトニクスにおける“分子導線”としての利用が期待されている。しかし、単分子の電気伝導特性を明らかとするためには、長鎖オリゴチオフェン特有の強い分子間π－π相互作用がない分子の開発が必要である。また、被覆の導入によって、共役平面性が阻害されないことも不可欠である。我々はこれらを満たす分子として、10 nm スケールに相当するチオフェン 24 量体（**24T**）までの開発に成功した。平成 27 年度はこれら分子の両端にアンカー官能基を導入した **NCS-*n*T-SCN**（*n* = 2-24）を用いて、STM-BJ 法を用いて単分子電気伝導特性を明らかにすることに注力した。その結果、トンネル機構とホッピング機構のクロスオーバーがチオフェン 8 量体と 12 量体の間（鎖長 ca 4 nm）であり、共役平面性が保たれていないオリゴチオフェン **NCS-T^{ed}(T$_{12}$T^{N}T$_{12}$)$_m$T^{ed}-SCN** よりかなり短くなることが明らかとなった。この成果は A03 班夛田グループとの共同研究によって得られたものである。



3. 平成 28 年度計画

・有効共役長を精密に制御した完全被覆型オリゴチオフェンの合成、基礎物性評価、および、STM-BJ での単分子電気伝導評価を A03 班夛田グループとの共同研究で実施する。
・グラフェン電極との接合を目指した三脚型アンカー開発を A04 班松本（卓）グループとの共同研究で実施する。
・長さ 100nm のポリチオフェン単分子トランジスタに関する研究を A02 班松本（和）グループとの共同研究で実施する。
・新規機能性ユニットの設計および合成に着手する。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Synthesis, Properties, and π-Dimer Formation Behavior of Oligothiophenes Partially Bearing Orthogonally Fused Fluorene Units, Yutaka Ie, Yuji Okamoto, Saori Tone, and Yoshio Aso, *Chem. Eur. J.*, **21**, 16688-16695, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/chem.201502606

[2] Pyradinodithiazole: An Electron-Accepting Monomer Unit for Hole-Transporting and Electron-Transporting Conjugated Copolymers, Yutaka Ie, Shohei Sasada, Makoto Karakawa, and Yoshio Aso, *Org. Lett.*, **17**, 4580-4583, 2015. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02306

[3] Thiophene-Based Tripodal Anchor Units for Hole Transport in Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes, Yutaka Ie, Kazunari Tanaka, Aya Tashiro, See Kei Lee, Henrique Rosa Testai, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, and Yoshio Aso, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3754-3759, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b01662 [A03 共同研究]

[4] Naphtho[1,2-*c*:5,6-*c*']bis[1,2,5]thiadiazole-Containing π-Conjugated Compound: Non-fullerene Electron Acceptor for Organic Photovoltaics, Shreyam Chatterjee, Yutaka Ie, Makoto Karakawa, and Yoshio Aso, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 1161-1168, 2016. DOI: 10.1002/adfm.201504153

[5] Electron-Accepting π-Conjugated Systems for Organic Photovoltaics: Influence of Structural Modification on Molecular Orientation at Donor-Acceptor Interfaces, Seihou Jinnai, Yutaka Ie, Makoto Karakawa, Tom Aernouts, Yukihiro Nakajima, Shogo Mori, and Yoshio Aso, *Chem. Mater.*, **28**, 1705-1713, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04551

招待講演

[1] Development of Electron-Transporting π-Conjugated Systems for n-Type OFETs, Yutaka Ie, Yoshio Aso, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2015/09/02, Osaka Prefecture University

[2] New π-Conjugated Systems for Single-molecule and Organic Thin-film Electronic Devices, Yutaka Ie, Yoshio Aso, International Symposium on Functional Materials, 2016/01/26, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University

学会発表

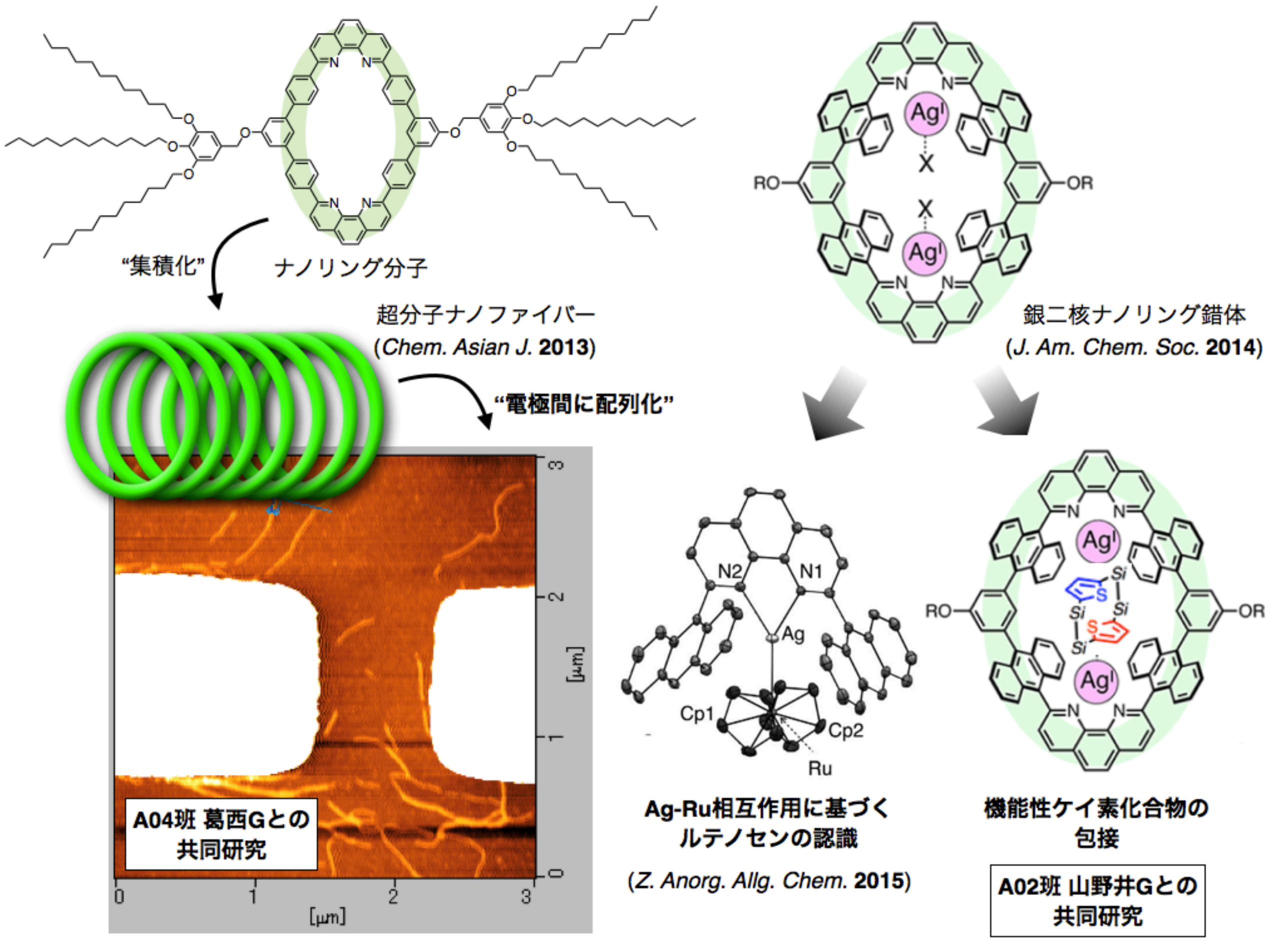
長鎖被覆オリゴチオフェンの構造物性相関および単分子電気伝導度特性、家裕隆、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 27 日、同志社大学　他 11 件

A01 公募班
研究課題名　　柔らかな金属ナノ電線の精密合成と構造・機能制御
(H28-29)構造・物性を多状態制御できる超分子錯体ナノファイバーの創製
研究代表者　　東京大学大学院理学系研究科・准教授・田代省平

1. 目的

我々はこれまでに、二つの同種・異種金属イオンを高選択的に集積化できるナノリング分子を低極性溶媒中で自己積層させることで、柔軟な超分子ナノファイバーが形成することを報告した。本課題では、超分子ナノファイバーの高い金属集積能と優れた構造柔軟性を活用し、ファイバー内に形成される金属鎖の構造・物性を自在にスイッチングできる「柔軟な金属ナノ電線」を構築するとともに、これら精密配線技術の確立を目的とした。

2. 平成 27 年度の成果



平成 27 年度は、「超分子ナノファイバーの電極間配列化（A04 葛西 G との共同研究）」および「銀二核ナノリング錯体の分子認識に基づくリング内精密化学修飾（A02 山野井 G との共同研究）」の二点に注力して研究を行うとともに、28 年度以降の展開に繋がる白金二核ナノリング錯体の合成と構造評価についての研究を進めた。

3. 平成 28 年度計画

- 白金二核ナノリング錯体の効率的合成・分離法の確立
- 白金二核ナノリング錯体の自己集合による白金ナノファイバーの構築と構造評価
- 種々の白金間相互作用を介した多様な白金ナノファイバーの作り分け
- 外部刺激に応答して積層様式を変化させる柔軟な白金ナノファイバーの構築
- 白金ナノファイバーによる電極間配線化とナノファイバーの電気伝導性評価
  - ➢ A04 班 葛西 G との共同研究
- 外部刺激による積層様式の変化に基づく白金ナノファイバーの電気伝導性制御
- デンドリマー型巨大ナノリング錯体の合成

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Multipoint Recognition of Ditopic Aromatic Guest Molecules via Ag–π Interactions within a Dimetal Macrocycle, Kenichiro Omoto, Shohei Tashiro, Masumi Kuritani, and Mitsuhiko Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17946-17949, 2014. DOI: 10.1021/ja5106249.

[2] Host-Guest Interactions by Metal-to-Metal Dative Bonding: Recognition of Ruthenocene by a Metallo-Host, Kenichiro Omoto, Shohei Tashiro, and Mitsuhiko Shionoya, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641**, 2056-2059, 2015. DOI: 10.1002/zaac.201500630.

学会発表

[1] 大環状金属錯体の積層による金属内包型一次元集合体の構築（ポスター）, 鎌塚　達也・田代　省平・栗谷　真澄・塩谷　光彦, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 18-20 日, 中央大学・東京都文京区.

[2] 柔軟な分子電線を指向した環積層型超分子メタロナノチューブの構築（ポスター）, 田代　省平・栗谷　真澄・鎌塚　達也・塩谷　光彦, 第 5 回分子アーキテクトニクス研究会, 2014 年 11 月 25-26 日, 大阪大学・大阪府豊中市.

[3] 大環状白金二核錯体の自己積層による白金内包一次元集合体の構築（口頭）, 鎌塚　達也・田代　省平・栗谷　真澄・塩谷　光彦, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学・千葉県船橋市.

[4] ナノリング分子からなる超分子ナノファイバーの電気伝導性評価に向けて（ポスター）, 田代　省平・殷　翔　・佐々木　健太郎・塩谷　光彦・葛西　誠也, 第 6 回 分子アーキテクトニクス研究会, 2015 年 10 月 23-24 日, 京都大学・京都府京都市.［A01-A04 共同研究］

[5] Dinuclear-Ag(I)-macrocycle: Recognition of ditopic aromatic molecules through multipoint Ag-π interactions (poster), Kenichiro Omoto, Shohei Tashiro, Masumi Kuritani, Mitsuhiko Shionoya, PACIFICHEM 2015, 2015.12.15-20, Honolulu.

アウトリーチ活動

[1] 東京大学理学部オープンキャンパス 2015 プレオープン講演会（東京大学理学部）、2015 年 8 月 5 日、東京大学、高校生・中学生を含む一般、100 人前後.

[2] 東京大学理学部 高校生のための春休み講座 2016（東京大学理学部）、2016 年 4 月 4 日、東京大学、高校生・中学生、150 人前後.

A01 公募班

研究課題名　　金属錯体πナノシートの界面創製と物性

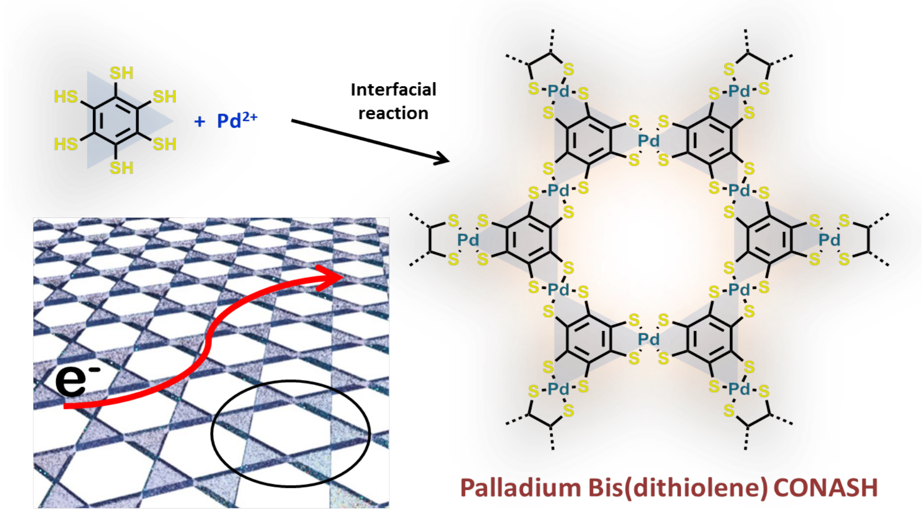
(H28-29)強電子相関系配位ナノシートの創製

研究代表者　　東京大学大学院理学系研究科・教授・西原　寛

1. 目的

化学的・物理的個性の宝庫で多様な結合様式や幾何構造をもつ金属錯体ユニットを連結し、高次構造系を作ることは、新物性・新機能創出の観点で興味深い。申請者は、二相界面合成法を用いて多層および単層のニッケラジチオレンπ共役シートの合成に成功した。これは導電性錯体ナノシートの初例であり、二次元トポロジカル絶縁体の可能性が理論的に示された。本研究では二相界面合成法を用いての多層および単層の多種類の錯体πシートを合成し、形状・構造決定を行い、レドックス特性を解明する。また共同研究によって、電子伝導性などの物性のレドックス状態依存性を明らかにする。

2. 平成 27 年度の成果



ビス（ジチオラト）パラジウム(PdDT)をユニットとするカゴメ格子構造をもつ配位ナノシートの多層膜を、パラジウム塩 K_2PdCl_4 の水溶液とヘキサベンゼンのジクロロメタン溶液との二相界面反応により合成した。水層にフェリシアン化カリウム $K_3Fe(CN)_4$ をレドックスバッファーとして加えることにより、パラジウムナノ粒子の生成を防ぐことに成功した。また気液界面での反応により数層の配位ナノシートを合成した。AFM, TEM によりシート状構造であり、STM により二次元結晶構造をもつことを明らかにした。多層膜は、278K で 2.8×10^{-2} S cm^{-1} の導電性を示した。

3. 平成 28 年度計画

・平面四角形構造をとる Ni(II)、Pd(II)、Pt(II)、Au(I)などの金属イオンとπ共役構造をもつ三角形三方向のジチオラト配位子、ジセレノラト配位子、ジイミン配位子、イミノチオラト配位子からなる

様々なカゴメ格子構造をとる新規な強電子相関系 CONASH を合成する。

・配位ナノシートの合成を二相界面で行う。有機溶液―水溶液の液液界面、またはガス(アルゴンなど)―水溶液の気液界面、および高真空下で金属と配位子を蒸発させ、固体基板表面に凝縮させる気固界面を用いる。

・反応条件を厳密に制御することによって、これまでに報告した強電子相関系 CONASH を含めて、数百マイクロメートル平方の大きさを持つ二次元結晶 CONASH を作製する。

・新規 CONASH については種々の分光化学的測定や元素分析により同定を行い、TEM、SEM による観察、超薄膜とのデータ比較に有用な XPS や AES、粉末 X 線回折の測定を行う。また AFM, STM を用いて、モルフォロジーや原子配列構造を解析する。

・レドックス特性を電気化学的に調べ、その結果に基づいて、適切な酸化還元剤を用いる化学的処理により異なる酸化状態を厳密に制御した CONASH を合成する。異なる酸化状態での CONASH の性質、とくに分光化学データと電気伝導性、磁気特性を解析する。電気伝導性に関しては長谷川修司研究室との共同研究を行う。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Electrochromic Bis(terpyridine)metal Complex Nanosheets, K. Takada, R. Sakamoto, S.-T. Yi, S. Katagiri, T. Kambe, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc*. **2015**, *137*, 4681-4689.

[2] A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheets, R. Sakamoto, K. Hoshiko, Q. Liu, T. Yagi, T. Nagayama, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, W.-Y. Wong, H. Nishihara, *Nature Commun.* **2015**, *6*, 6713.

[3] Interfacial Synthesis of Electrically Conducting Palladium-Bis(dithiolene) Complex Nanosheet, T. Pal, T. Kambe, T. Kusamoto, M. L. Foo, R. Matsuoka, R. Sakamoto, H. Nishihara, *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 1255-1258.

[4] The coordination nanosheet (CONASH), R. Sakamoto, K. Takada, X. Sun, T. Pal, T. Tsukamoto, E. J. H. Phua, A. Rapakousiou, K. Hoshiko, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, in press. DOI:10.1016/j.ccr.2015.12.001

[5] Coordination Programming of Two-dimensional Metal Complex Frameworks, H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Langmuir* **2016**, *32*, 2527-2840.

招待講演

[1] 新しい二次元物質、金属錯体ナノシート CONASH の創製と応用，西原 寛，「時代を刷新する会」新エネルギー委員会，2015 年 7 月 7 日，衆議院第一議員会館、東京．

[2] Coordination Programming of 1D and 2D Molecular Networks, Hiroshi Nishihara, 2015/7/14, ACCC5, Hong Kong.

[3] Coordinagion Programming of 2D Molecular Networks, Hiroshi Nishihara, GJCC, 2015/8/7, Singapore.

[4] 配位プログラミングによる電子・光機能分子システムの創製，西原 寛，錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月 23 日，奈良女子大学、奈良．

[5] 二次元高分子錯体、配位ナノシートの合成と性質，半導体ロードマップ委員会、2016 年 2 月 23 日、JEITA、東京

[5] Creation of Electro- and Photo-functional Molecular Systems Based on Coordination Programming，西原 寛，日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日，同志社大学、東京．京都．

総合件数　国内学会 9 件、国際学会 6 件

報道発表・受賞などの特記事項

化学工業日報「東大　金属錯体ナノシート　光電変換機能確認」，日経産業新聞「太陽電池用色素ナノシート　東大が開発　効率 10 倍以上に」，2015 年 4 月 3 日

西原　寛、錯体化学会賞 2015 年 9 月 22 日

西原　寛、日本化学会賞 2016 年 3 月 26 日

A01 公募

研究課題名　　有機ラジカルのスピンに基づく単一分子スピントロニクス

(H28-29) 有機ラジカルのスピンに基づく単一分子スピントロニクス

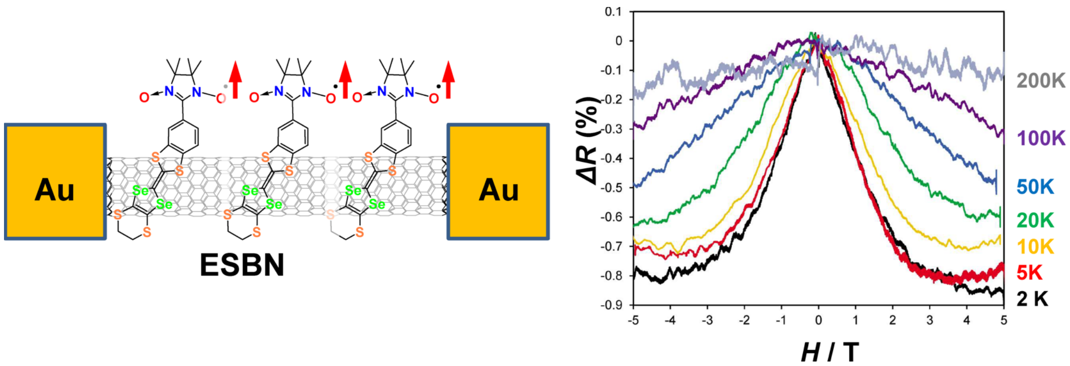
研究代表者　　名古屋大学大学院理学研究科・准教授・松下未知雄

1. 目的

有機ラジカルのスピンに基づく磁性―導電性共存系について、単分子～数分子のナノレベルにおけるスピン依存伝導を検討することで、これまで４０K程度に留まっていた有機磁性―導電性共存系における磁気抵抗発現温度をさらに引き上げるとともに、分子スピントロニクスの基礎を拓く。

2. 平成 27 年度の成果

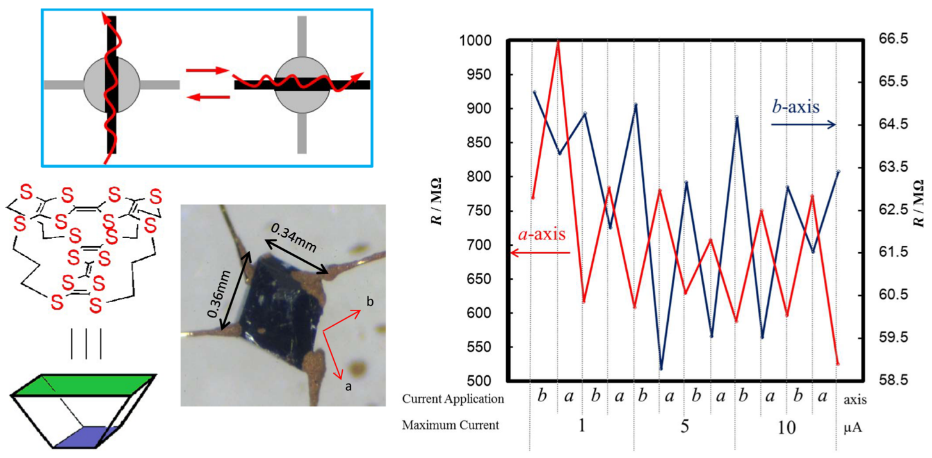
・有機ラジカルのスピンによるカーボンナノチューブへのスピン分極の誘起



・中性結晶では抵抗が高く、低温での輸送特性が計測できない ESBN において負の磁気抵抗を観察

・導電性を持たない様々なスピン分極ドナーに適用可能で、さらなる展開が期待される

・分子の対称性に基づく２方向スイッチ



・有機導電体結晶の等価な２つの軸方向間で抵抗値が相互に変換

・分子の構造変形が分子間相互作用を通じて結晶全体の導電特性に影響

・分子集積回路のモデルと見做すことができる

3. 平成 28 年度計画

・新たな分子設計に基づいたスピン分極ドナーを合成し、室温における磁気抵抗効果の発現を目指す。

・数ｎｍレベルのナノギャップ電極を作成し、様々なスピン分極ドナーの磁気抵抗効果を観察する。単分子～数個レベルのクラスター とすることで、バルク結晶に比べてスピン分極の効果が大きく表れ、より高い温度で負の磁気抵抗が発現するものと期待される。

・２方向スイッチングが観察された系において、結晶溶媒の交換等により、抵抗の変化率及び動作温度の更なる向上を図る。また、バルク中で複数の素子が連携した回路機能の発現を目指す。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Organic optoelectronic interfaces with anomalous transient photocurrent, L. Hu, X. Liu, S. Dalgleish, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5122-5135 (2015). DOI:10.1039/C5TC00414D
[2] Factors Affecting the Stability and Performance of Ionic Liquid-Based Planar Transient Photodetectors, S. Dalgleish, L. Reissig, L. Hu, M. M. Matsushita, Y, Sudo, K. Awaga, *Langmuir,* **31**, 5235-5243 (2015). DOI:10.1021/la504972q
[3] Switching of Transfer Characteristics of an Organic Field-Effect Transistor by Phase Transitions: Sensitive Response to Molecular Dynamics and Charge Fluctuation, S. Yokokura, Y. Takahashi, H. Nonaka, H. Hasegawa, J. Harada, T. Inabe, R. Kumai, H. Okamoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, *Chem. Mater.*, **27**, 4441-4449 (2015). DOI:10.1021/acs.chemmater.5b01383
[4] Discovery of the K4 Structure Formed by a Triangular π Radical Anion
A. Mizuno, Y. Shuku, R. Suizu, M. M. Matsushita, M. Tsuchiizu, D. M. Reta, F. Illas, V. Robert, K. Awaga
J. Am. Chem. Soc., **137**, 7612-7615 (2015). DOI:10.1021/jacs.5b04180

招待講演

[1] 年会特別企画「分子スピンを用いた分子情報処理への展望」有機ラジカルの局在スピンに基づくスピン依存伝導，松下未知雄，日本化学会第 96 春季年会，2015 年 3 月 27 日，同志社大学京田辺キャンパス
[2] From Organic Conductor to "Epigenetic" Molecular Circuit, M. M. Matsushita, 2015 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2015), Dec.1-4, 2015, Kowloon, Hong Kong

学会発表

[1] 交差シクロファンドナーのイオラジカル塩における構造・物性電流の可逆的誘導，松下未知雄・殿内大輝・阿波賀邦夫・菅原正，第 24 回有機結晶シンポジウム， 2015 年 11 月 1-3 日，広島大学東千田キャンパス
[2]有機導電体結晶中の分子構造変形に基づく導電性の可逆的変化・誘導，松下未知雄・殿内大輝・阿波賀邦夫・菅原正，第 6 回分子アーキテクトニクス研究会，2015 年 10 月 23-24 日，京都大学桂キャンパス
[3] Improvement of appealing temperature of negative magnetoresistance in organic coexisting systems of magnetism and conductivity, M. M. Matsusita, Y. Ishii, D. Tonouchi, and K. Awaga, International Workshop on Molecular Architectonics (IWMA2015), Aug. 3-6, 2015, Utoro, Hokkaido, Japan,
[4] Enhanced magnetic field effects on an indoletrimer-based spin-polarized donor due to its 3-fold rotational symmetry, M. M. Matsushita, Y. Ishii, K. Awaga, PACIFICHEM 2015, Dec.15-20, 2015, Hawaii, USA

このほかポスター発表６件

アウトリーチ活動

[1] 化学グランプリ 2015（「夢・化学-21」委員会）、平成 27 年 8 月 21-22 日、名古屋大学東山キャンパス、高校生、70 名、２次選考委員

報道発表・受賞などの特記事項

無し

A01 公募班

研究課題名　合成化学的分子配線法を基軸とする外部刺激応答性分子デバイスの作製

(H28-29)ビルドアップ型分子配線を基軸とする機能性分子素子の作製

研究代表者　京都大学大学院工学研究科・准教授・寺尾　潤

1. 目的

本研究では，①高い電荷移動度を有する超分子型共役配線素子合成，②機能性高分子素子を合成化学的手法によりナノ空間内で繋ぎ合わせるビルドアップ型配線技術の開発，③外部刺激（光・電場・磁場）応答性センサデバイスの作製の3テーマを重点課題として行う。現在，シリコンを基盤とする集積回路の作製には高価な装置かつ高エネルギーを要するが，本研究では，安価かつ簡便な溶液プロセスにより高分子デバイス作製を行うため，省エネ効果は絶大であり，グリーン・イノベーションの推進に大きく貢献することが期待される。

2. 平成 27 年度の成果

π 共役鎖中に外部刺激応答性官能基を導入し，機能性分子ワイヤの合成を目指した。まず，被覆型 π 共役モノマーと種々の機能性 π 共役分子との共重合反応により被覆型機能性分子ワイヤの合成を行った。その結果，酸化還元応答性，光応答性，イオンセンシング能，燐光発光能を有する分子ワイヤの合成に成功した(総説:有機合成化学協会誌，2015，73，1007)。例えば，チアフルバレンユニットを有する分子ワイヤでは酸化還元により，蛍光発光特性が変化し，ジアゾベンゼンおよびジアリールエテンユニットを有する分子ワイヤでは，フォトクロミックにより分子ワイヤの形状が変化することを明らかとした。また，ポルフィリンユニットを有する分子ワイヤではポルフィリンに含まれる金属の種類により光誘起導電性が変化することを見出し，ポルフィリン－ピリジンの配位結合を有する分子ワイヤは一酸化炭素および光照射により，分子ワイヤが自己修復機能を有することを見出した。この配位結合により連結した分子ワイヤの分子内電荷移動度は 0.22 cm2/Vs と算出され，類似の炭素共役系に匹敵する高い移動度を示した。この値は金属を介した一次元ワイヤ上の電荷移動度としてはこれまでで最も高い値であり，また，剛直で直線性の高いルテニウム－ピリジル結合間における効率的なホッピング伝導が鍵であることを明らかとした。さらに我々は，被覆によって固体中でも保護されたこの三重項をキャリア種ではなく燐光発光として取り出すことで，単分子燐光発光が達成できるのではないかと着想した。期待通り，燐光発光ユニットである白金アセチリド部位を有する被覆型高分子は，分子間相互作用の影響を強く受ける固体中に於いてもオレンジ色の強い燐光発光が観測された。また，熱的異性化が容易なデヒドロ[20]アヌレンユニットの重合により共役軸を柔軟な共役鎖で被覆した分子ワイヤの合成に成功した。本分子ワイヤは熱的に伝導性が変化する分子素子としての応用が期待される。

3. 平成 28 年度計画

・有機溶媒に可溶なメチル化シクロデキストリンが中央部で二つ連結したπ共役分子の分子内自己包接と遷移金属によるカップリング反応を組み合わせ，共役鎖の両端に重合点または電極との結合部位を有する被覆型共役分子の合成を行う。
・共役系をメチル化シクロデキストリンで被覆した新奇アンカー分子を設計する。アンカー分子の両端には，電極と接合するチオール系官能基と，重合点となるヨウ素基等をそれぞれ導入する。このアンカー分子を金基板に接合させ，原子間力顕微鏡及びサイクリックボルタンメトリー測定を行うことで，最適な分子構造と接合条件を決定する。
・合成化学的手法による配線技術の開発を目指し，ナノ空間内で被覆共役モノマーの重合・共重合・錯化を行うことにより，電極間距離に依存しない分子配線法の開発を試みる。
・ジアリールエテン，ポルフィリン及び遷移金属錯体共存下，共重合を行い，分子ワイヤ中にこれらの機能性分子を組み込み，外部刺激（光・酸化還元・イオン）応答性素子の作製を試みる。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Cobalt- and Nickel-Catalyzed Carboxylation of Alkenyl and Sterically Hindered Aryl Triflates Utilizing CO_2, Keisuke Nogi, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji, *J. Org. Chem.,* **80**, 11618-11623, 2015. DOI:10.1021/acs.joc.5b02307

[2] N-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing Poly(ethylene glycol) Chains: Effect of the Chain Length on Palladiumcatalyzed Coupling Reactions Employing Aryl Chlorides, Tetsuaki Fujihara, Takahiro Yoshikawa, Motoi Satou, Hidetoshi Ohta, Jun Terao, Yasushi Tsuji, *Chem. Commun*., **51**, 17382-17385, 2015. DOI:10.1039/C5CC07588B

[3] Synthesis of Molecular Wires Strapped by π-Conjugated Side Chains: Integration of Dehydrobenzo[20]annulene Units, Jun Terao, Masami Ohsawa, Hiroshi Masai, Yuki Kurashige, Tetsuya Fujihara, Yasushi Tsuji, *J. Org. Chem.*, **80**, 11618-11623, 2015. DOI:10.1021/acs.joc.5b01414

[4] Effect of Mechanical Strain on Electric Conductance of Molecular Junctions, Junichi Inatomi, Shintaro Fujii, Santiago Marques-Gonzalez, Hiroshi Masai, Yasushi Tsuji, Jun Terao, Manabu Kiguchi, *J. Phys. Chem. C.*, **119**, 19452-19457, 2015. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b04386

[5] Copper-Catalyzed C-C Bond-forming Transformation of CO_2 to the Alcohol Oxidation level: Selective Synthesis of Homoallylic Alcohols from Allenes, CO_2, and Hydrosilanes, Yosuke Tani, Kazunari Kuga, Tetsuya Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji, *Chem. Commun*., **51**, 13020-13023, 2015. DOI:10.1039/C5CC03932K

[6] Copper-Catalyzed Silylative Allylation of Ketones and Aldehydes Employing Allenes and Silylboranes, Yosuke Tani, Tatsuya Yamaguchi, Tetsuya Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji, *Chem. Lett*., **44**, 271-273, 2015. DOI:10.1246/cl.141018

[7] Copper-catalyzed Borylative Transformations of Non-polar Carbon–Carbon Unsaturated Compounds Employing Borylcopper as an Active Catalyst Species, Kazuhiko Semba, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji, *Tetrahedron*, **71**, 2183-2197, 2015. DOI:10.1016/j.tet.2015.02.027

[8] Palladium-catalyzed Formal Hydroacylation of Allenes Employing Carboxylic Anhydrides and Hydrosilanes, Tetsuaki Fujihara, Takurou Hosomi, Cong Cong, Tomoya Hosoki, Jun Terao, Yasushi Tsuji, *Tetrahedron*, **71**, 4570-4574, 2015. DOI:10.1016/j.tet.2015.01.066

[9] Rational Design for Rotaxane Synthesis via Intramolecular Slippage: Control of Activation Energy by Rigid Axle Length, Hiroshi Masai, Jun Terao, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, *Chem. Eur. J*., **22**, in press, 2016. DOI: 10.1002/chem.201600429

[10] 被覆型白金アセチリドポリマーの固体燐光発光，正井　宏，辻　康之，寺尾　潤，*光アライアンス*，**26**, 16-21 (2015).

[11] 被覆型共役メタロワイヤの合成と新機能，正井　宏，寺尾　潤，藤原　哲晶，辻　康之，*化学工業*，**66**, 565-570 (2015).

[12] [1]ロタキサン構造を有する被覆型分子素子の合成と機能，寺尾　潤，*有機合成化学協会誌*，**73**, 1007-1019 (2015).

招待講演

[1]　被覆型機能性分子ワイヤの合成と機能，寺尾潤，日本化学会第 96 春季年会
平成 28 年 3 月 27 日，同志社大学

[2] Synthesis of Functionalized Conductive Wires, Jun Terao, ICCMSE 2016, 18 March 2016, Metropolitan Hotel, Athens, Greece

[3] クロスカップリング反応を基軸とする機能性分子素子の合成，大阪大学大学院理学研究科化学専攻講演，平成 28 年 1 月 8 日，大阪大学

[4] Syntheses and Physical Properties of Functionalized Insulated Molecular Wires, Jun Terao, PACIFICHEM 2015, 16 December, 2015, Hawaii, USA

[5] 機能性分子ワイヤの合成と分子素子への応用，寺尾潤，第 25 回日本 MRS 年次大会，平成 27 年 12 月 9 日，横浜市開港記念会館

[6] Functionalized Insulated Molecular Wires for Molecular Electronics, Jun Terao, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2015), 27-30 September, 2015, Sapporo, Japan

[7] Synthesis of Insulated Molecular Wires with High Charge Mobility directed toward Molecular Electronics, Jun Terao, International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2015), 16-20 August, 2015, Sun Moon Lake, Taiwan

学会発表　総合件数 33 件

アウトリーチ活動

[1] 高大連携授業（京都府立八幡高校自然科学コース）、平成 28 年 1 月 14 日、京都府立八幡高校、普通科２年生、参加者数：20 名

A01 公募班

研究課題名　　自発的に生じる電子密度勾配を利用した勾配型分子導線の創製

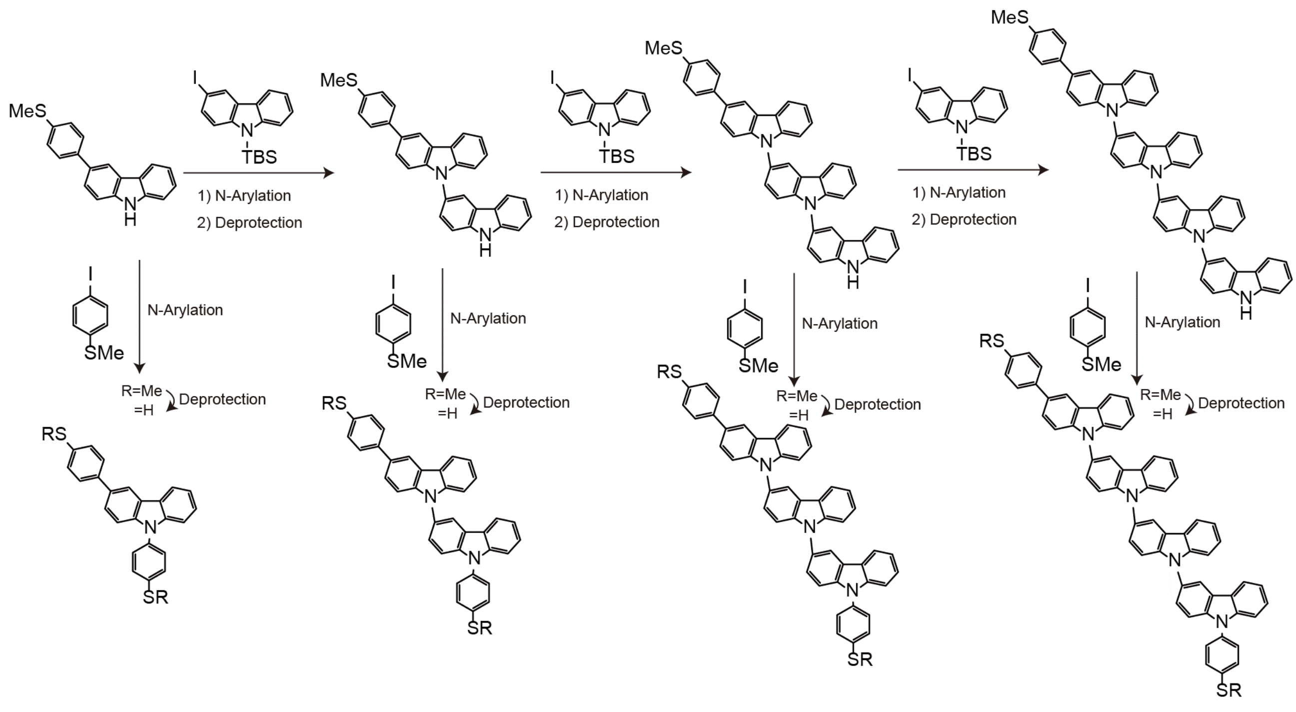
研究代表者　　東京工業大学　化学生命科学研究所・助教・アルブレヒト建

分担者

1. 目的

カルバゾールデンドリマーは同じモノマーの繰り返しからなるにも関わらず DFT 計算の結果によれば HOMO と LUMO が分離したような分子軌道を有している。このようなポテンシャル勾配は従来型の多成分連結系に比べて両端のエネルギー差が小さく、エネルギーロスの極めて小さい整流素子（勾配型導線）になる可能性を秘めている。また、分子内の電荷密度（ポテンシャル）勾配は分子の双極子モーメントの向きとして捉え直すことが出来る。双極子モーメントに沿った電荷の輸送はこれまでにポリペプチドを用いた系がいくつか知られているが同じ分子の連結からなる共役系の分子ではほとんど測定されたことがない。本研究では樹状もくしは直鎖状に配置された非対称系分子を利用した導線・分配器・整流素子を始めとして光などの外部刺激による制御や論理回路の構築などを目指し、自発的に生じるポテンシャル勾配の有用性を実証することを目的とする。

2. 平成 27 年度の成果



目的にあるような非対称な伝導実際にカルバゾールを Head-to-Tail 型に並べた場合に発現するかどうかを確かめるために両端に金電極とのリンカーを有するカルバゾールオリゴマーを合成した。これまでのカルバゾールデンドリマー合成で培ったルートを利用して N-Arylation と Si 基の脱保護を繰り返して両端にチオアニソール基を導入したオリゴマーを得た。これを脱保護することで両端にチオフェノール基を導入した。A03 班の夛田グループにおいて単一分子の電気伝導度を MCBJ 方により測定した。異方的な電気伝導が観測された。計算化学と実測との比較より、正のバイアス印加前には分子の片側に寄っていて１つの電極とのみ強くカップリングしている伝導軌道（HOMO）がバイアス印加時には分子全体に広がることで両側の電極と強くカップリングし、逆バイアス時にはこの現象が起きないことから整流性を示すことが明らかとなった。

カルバゾールデンドロンの外層に HOMO が局在化した特異な電子構造に基づいてアクセプターを結

合したデンドリマーが熱活性化遅延蛍光（TADF）を示すことを報告している。今回、この分子の外層を修飾し、溶解性をコントロールすることでデンドリマーを塗布製膜した上に電子輸送材料も塗布可能な TADF 材料の開発に世界で初めて成功した。この分子の電子状態計算に関しては A03 班の中山グループとの共同研究も行っており、学会発表も複数行った。現在、論文を投稿中である。

3. 業績リスト

論文および図書

[1] Carbazole Dendrimers as Solution-Processable Thermally Activated Delayed-Fluorescence Materials, Ken Albrecht, Kenichi Matsuoka, Katsuhiko Fujita, and Kimihisa Yamamoto, *Angewandte Chemie International Edition*,**54**, 5677-5682, 2015.

招待講演

[1] “Potential Distribution Design of Dendritic Structures and Applications in Materials Chemistry”, Ken Albrecht, 96th CSJ Annual Meeting Asian International Symposium -Advanced Nanotechnology-, 2016 年 3 月 25, 同志社大学 京田辺キャンパス

[2] 剛直樹状高分子のポテンシャルプログラミングと応用展開, アルブレヒト建, 高分子研究発表会(神戸), 2015 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館

学会発表

[1] “Programming the potential gradient of phenylazomethine dendrimer”, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015 年 12 月 17 日, USA

[2] “Thermally Activated Delayed Fluorescence Carbazole Dendrimers”, Ken Albrecht, Kenichi Matsuoka, Akira Nakayama, Katsuhiko Fujita, Kimihisa Yamamoto, Pacific Polymer Conference 14, 2015 年 12 月 11 日, USA. [A01-A03 共同研究]

[3] “Development of a dendritic structure with potential gradient:outer-layer electron-rich phenylazomethine dendrimer”, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, International Workshop on Molecular Architectonics (IWMA2015), 2015 年 8 月 5 日, 知床グランドホテル 北こぶし.

[4] 直鎖カルバゾールオリゴマー単分子接合の電流電圧特性, 美濃出 圭悟, アルブレヒト 建, 波多 健太郎, 下店 隆史, 大戸 達彦, 山田 亮, 山元 公寿, 夛田 博一, 第 63 回応用物理学会春期学術講演会, 2016 年 3 月 21 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス. [A01-A03 共同研究]

[5] 樹状高分子を用いた単一成分塗布型熱活性化遅延蛍光材料, アルブレヒト 建, 松岡 健一, 中山 哲, 藤田 克彦, 山元 公寿, 「有機ＥＬ討論会」第 21 回例会, 2015 年 11 月 13 日, 九州大学伊都キャンパス 椎木講堂. [A01-A03 共同研究]

[6] 樹状高分子を用いた塗布型熱活性化遅延蛍光材料, アルブレヒト建, 松岡健一, 中山哲, 藤田克彦, 山元公寿, 第 6 回 分子アーキテクトニクス研究会, 2015 年 10 月 23 日, 京都大学桂キャンパス ローム記念館. [A01-A03 共同研究]

その他合わせて計 24 件

報道発表・受賞などの特記事項

[1]ヤングサイエンティスト講演賞「剛直樹状高分子のポテンシャルプログラミングと応用展開」
アルブレヒト建　高分子学会関西支部 2015 年 7 月

[2]平成 27 年度 高分子研究奨励賞「ポテンシャルプログラミングによる機能性デンドリマーの創製」
アルブレヒト建　高分子学会 2016 年 3 月

[3]第 64 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞 「デンドリマーと屈曲型架橋分子による新規金属集積超分子の合成」妻鳥 慎（M2）　高分子学会　2015 年 5 月

[4]第 5 回 CSJ 化学フェスタ　優秀ポスター発表賞 「樹状型高分子と屈曲型架橋分子を用いた新規金属集積超分子テンプレートの創成」妻鳥 慎（M2）　日本化学会　2015 年 10 月

A01 公募班(H28-29)

研究課題名　　整流特性を有するメタロ超分子ポリマーの開発と素子化

研究代表者　　物質・材料研究機構・グループリーダー・樋口昌芳

1. 目的

電極界面での自在電子移動制御を目的として、整流特性を有するメタロ超分子ポリマーを開発する。非対称型の有機モジュールと金属イオンの錯形成により、双極子モーメントが主鎖の一方向に揃った head-to-tail 構造のメタロ超分子ポリマーを合成する。得られた高分子を電極上に（双極子モーメントの向きを揃えて）垂直配向させることで、電極界面での電子移動の自在制御（整流特性の自在制御）を実現し、それを用いた整流素子を作製する。

2. 平成 28 年度計画

・双極子モーメントが揃った（head-to-tail 型）メタロ超分子ポリマーの合成

単座配位部位と多座配位部位の両方を有する非対称型有機モジュールを合成し、銅等の遷移金属イオンと錯形成させる。最初、金属イオンを有機モジュールの多座配位部位に配位させ、１：１錯体を合成する。次に、錯体内の金属イオンと単座配位部位を（錯体間で）錯形成させることで、双極子モーメントが揃ったメタロ超分子ポリマーを得る。

A02 計画班
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ダイナミクス化
研究代表者　東北大学多元物質科学研究所・教授・米田忠弘
分担者　　　　道祖尾泰之（東北大）、高岡毅（阪大）

1. 目的

本領域では単一分子単位の電気伝導を用い、特にそのゆらぎを活かした新しい分子デバイスの作成を目指すものである。有機分子の電子材料としての用途は増加しつつあるが、その薄膜化とともに、単一分子レベルの伝導特性を決定することが必要であることが理解されてきた。また、分子の精密な電子状態を反映した伝導特性は、単一分子の両端を電極に橋かけた状態で初めて明瞭に現れ、近年おおくの技術的進歩がその研究を可能とした。本グループは A02 班として、分子の組織化とそれによる機能創製の土台となる表面の設計と計測・物性制御が目標であり、分子スピンと分子電流の相互作用の学理探求と、その制御による応用展開を目指す。特に単一分子で磁石の性質を示す単一分子磁石に注目し、新奇な量子効果の物理化学的な学理探求と、応用につながるスピンを用いた電気伝導制御を目指す。

2. 平成 27 年度の成果

A スピン偏極走査型トンネル顕微鏡を用いた磁気異方性エネルギー測定

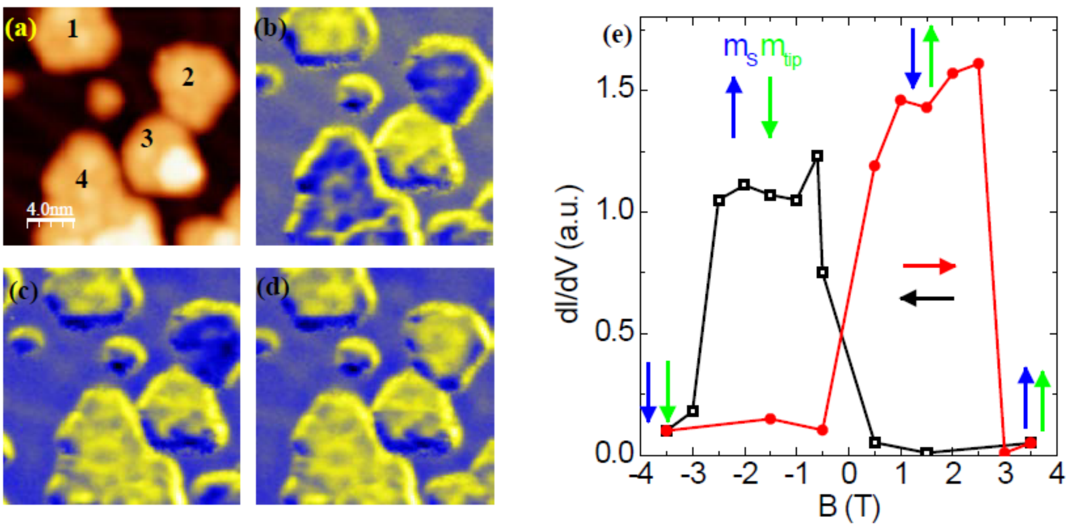


Figure 1. Magnetization reversal of cobalt islands on Au(111). (a) STM image showing cobalt islands on Au(111). Four islands are labeled as 1-4. dI/dV maps at $V =$ -1 V of the same region at magnetic fields (b) -1.5 T, (c) -2.5 T, and (d) -3 T. (e) Hysteresis loop of the differential conductivity signal measured on island 4.

微小化するナノ構造における磁気異方性エネルギーを正確に求めることは、磁気メモリーの微細化においてもまた基礎科学的にも重要なデータである。近年、その測定に原子的な空間分解能が要求されるが、走査型トンネル顕微鏡（STM）およびトンネル電流分光（STS）を用いたスピン偏極 STM（SP-STM）が注目される。ここでは金(111)表面にコバルト 2 層の島を成長させそれを SP-STM をもちいて磁気異方性エネルギーを求めた。Fig.1 において磁場を印加することでコバルト膜のスピンの向きが反転していることが SP-STM で明瞭に観察された。磁気異方性エネルギーを三重大・中村グループの計算と比較を行っている。

B MoS_2 FET を用いた分子センサー

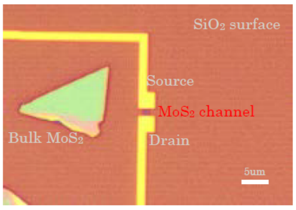


Fig.3 Optical micro scope image of the MoS_2 FET on SiO_2.

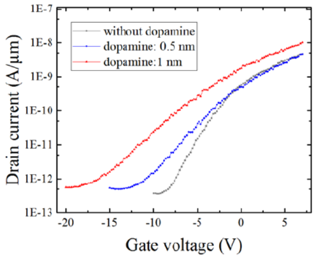


Fig. Id-Vg curves of before and after DA adsorption onto channel.

MoS2FET の作成に成功し電界効果移動度は 50.9 cm2/Vs を得た。分子吸着実験では、脳内情報伝達物質として注目される Dopamine および関連物質である Ascorbic acid について分子吸着を行い、それらに伴う電気特性の変化とその違いを観測した。Dopamine 吸着における電気特性変化として、ID-VG 特性のネガティブシフトが観測され、MoS2FET 電気伝導測定を用いる分子検出の可能性を示した。

3. 平成 28 年度計画

・A01 小川グループから新規な単一分子磁石の供給を受けスピン制御を行う

4. 業績リスト

論文および図書

[1] M. Kajihara, T. Suzuki, S. M. F. Shahed, T. Komeda, E. Minamitani, S. Watanabe, DFT calculations on atom-specific electronic properties of G/SiC(0001), Surf. Sci. 647 (2016) 39-44.

[2] P. Mishra, T. Komeda, Visualizing Optoelectronic Processes at the Nanoscale, Acs Nano 9 (2015) 10540-10544.

[3] F. Wu, J. Liu, P. Mishra, T. Komeda, J. Mack, Y. Chang, N. Kobayashi, Z. Shen, Modulation of the Molecular Spintronic Properties of Adsorbed Copper Corroles, Nat. Comm. 6 (2015) 7547.

[4] K. Katoh, T. Komeda, and M. Yamashita, The Frontier of Molecular Spintronics Based on Multiple-Decker Phthalocyaninato TbIII Single-Molecule Magnets. The Chemical Record 16, 987-1016 (2016).）

招待講演

[1]250th American Chemical Society National Meeting & Exposition（8/16-20）

The Boston Convention & Exhibition Center(BOSTON, MA） INVITED

GROWTH OF EPITAXIAL CEO2(111) FILM ON RU(0001) AND ITS REDUCTION BY HYDROGEN

○Tadahiro Komeda, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, Yasuyuki Sainoo, Tomo Hasegawa

[2] PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015（12/15-20）

Hawaii Convention Center(Honolulu) INVITED

Spin properties of adsorbed magnetic molecule detected by Kondo feature

○Tadahiro Komeda, Tomoko Inose2, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Fan Wu, Zhen Shen

A02 計画班

研究課題名　　吸着ナノ分子系の界面原子構造と電子・スピン物性

研究代表者　　日本大学文理学部・教授・石田浩

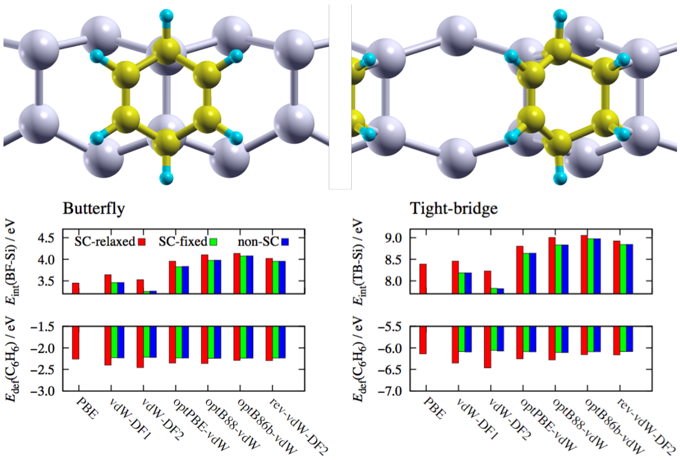
分担者　　　　佐甲徳栄（日大)、濱本雄治（阪大）

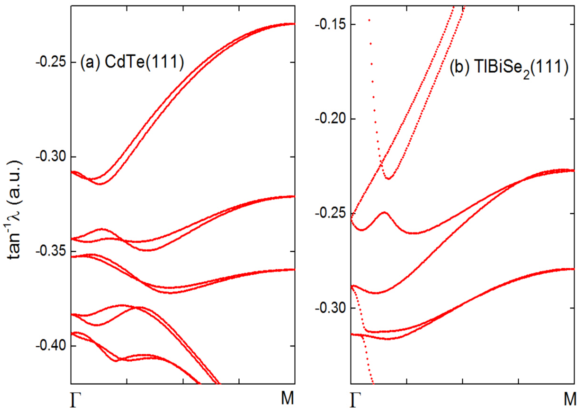
1. 目的

本研究の目的は、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、領域の他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、半無限結晶表面の電子構造、さらに光や電場など外場に対する電子・スピンの応答を理論計算により解明することである。

2. 平成 27 年度の成果

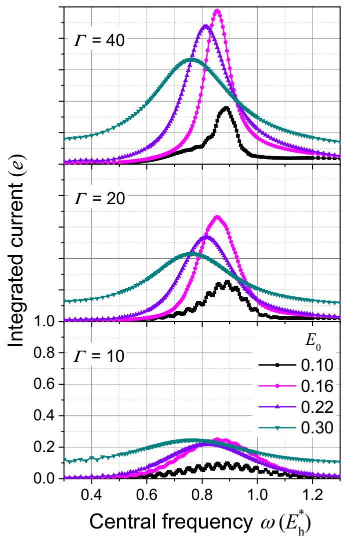
(1) 様々な van der Waals 密度汎関数を用いて、Si(100)面におけるベンゼン吸着構造の安定性が分子-表面間相互作用および分子変形のエネルギーで特徴付けられることを示した。初期の汎関数(vdW-DF1)では交換エネルギーの過大評価により Butterfly 構造が最安定になるが、近年の高精度な汎関数では Tight-bridge 構造が最安定になる。





(2) バンド絶縁体の Z_2 トポロジカル不変量が、エムベッディングポテンシャルの固有値 λ_i (i=1,2,3..)の振舞いから求まることを示した。2 つの時間反転不変運動量を結ぶ $\boldsymbol{k}$ 経路で固有値 λ_i を描くと、トポロジカル絶縁体では両端の Kramers 対の組換えが起こる（左図(a)が自明な絶縁体、(b)がトポロジカル絶縁体）

(3) バイアス電圧が印加された 1 次元ナノ構造において、パルス電場によって誘起される過渡電流スペクトルが、パルス幅の減少に伴い振動構造を示すことを見出した（左図は上から順に、FWHM / t_0^* = 40, 20, 10 の場合を示す）。特にバイアス電圧 E_0 が小さい場合に、この傾向が顕著になることおよび振動構造が出現するメカニズムが示された。



3. 平成 28 年度計画

・Cu(100)に物理吸着したジアズレノフェナントレンの転位反応の計算 **[A03 班との共同研究]**

・HOPG 上ナフタレン・鉛フタロシアニンの吸着構造および非占有状態の計算

・グラフェン/Ir(111)の鏡像ポテンシャル準位の Rashba 分裂の計算 **[A02 班内共同研究]**

・トポロジカル結晶絶縁体とエムベッディングポテンシャル固有値の関係

・複数端子を持つ量子井戸構造における電気伝導の電子スピン依存性

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Self-consistent van der Waals density functional study of benzene adsorption on Si(100), Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa , arXiv:1602.08555.

[2] Relationship between embedding-potential eigenvalues and topological invariants of time-reversal invariant band insulators, H. Ishida and D. Wortmann, *Phys. Rev. B*, **93**, 115415 (1-13), 2016. DOI:10.1103/ PhysRevB.93.115415.

[3] T. Takeuchi, S. Ohnuki, and T. Sako, *The Radio Science Bulletin*, **356**, 2016, to be published.

招待講演

[1] Spin-orbit interactions at solid surfaces studied by the embedded Green's function technique, H. Ishida, ICCMSE 2016, 2016 年 3 月 17 日，ギリシャ

[2] Electron correlation and dynamics in laser induced transient current in quasi-one-dimensional nanostructure, T. Sako, 2015 EMN Phuket Meeting, 2016 年 5 月 5 日，タイ

[3] Theoretical framework for light-matter interaction in finite quantum systems, T. Sako, I CCMSE 2016, 2016 年 3 月 18 日，ギリシャ

学会発表

[1] Self-consistent van der Waals density functionals study of molecular adsorption puzzles on metal and semiconductor surfaces, Y. Hamamoto, F. Muttaqien, I. Hamada, K. Inagaki and Y. Morikawa, International Workshop on Molecular Architectonics, 2015 年 8 月 5 日，北海道

[2] Self-consistent van der Waals density functionals study applied benzene on Si(100), Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki and Y. Morikawa, Ψk conference, 2015 年 9 月 7 日，スペイン

[3] Topological invariants in the embedding-potential, D. Wortmann and H. Ishida, DPG-Frühjahrstagung,　2016 年 3 月 8 日，ドイツ

[2] Structure of genuine and conjugate Fermi holes in two-electron systems and its applications for correlation problems, T. Sako, Fock Meeting 2015, 2015 年 6 月 20 日，ロシア

（その他 5 件）

アウトリーチ活動

[1] Computational Chemistry Symposium in ICCMSE2016 (Taku Ohnishi, <u>Tokuei Sako</u>), 2016 年 3 月 17 日ー20 日，アテネ（ギリシャ），国内外の研究者，100 名

A02 計画班

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

研究代表者　　大阪大学大学産業科学研究所・教授・松本和彦

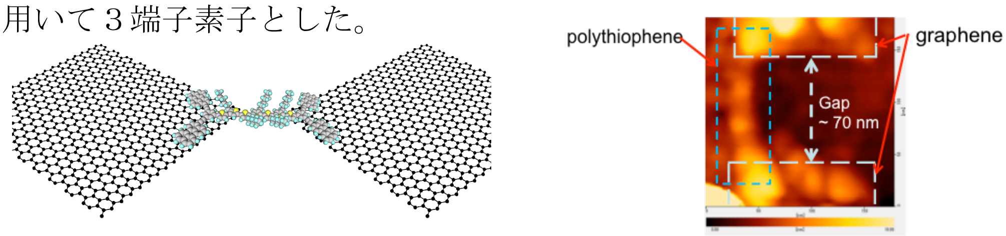
分担者　　小野尭生（阪大）、金井康（阪大）、井上恒一（阪大）、前橋 兼三（東京農工大）

1. 目的

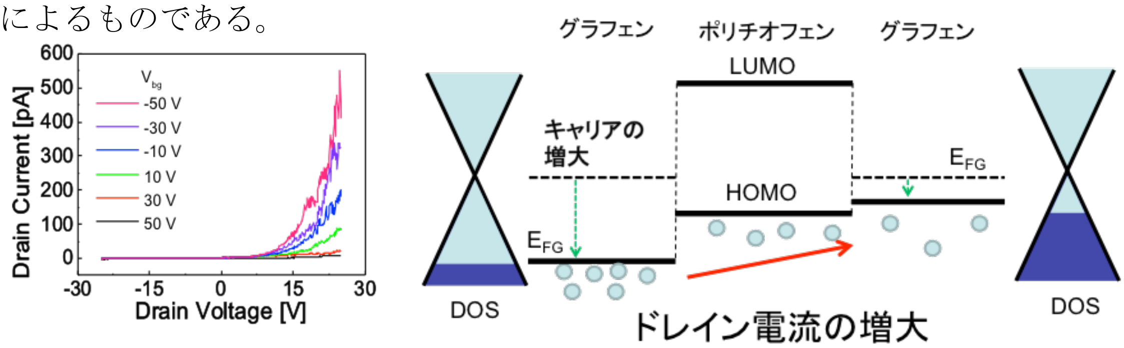
グラフェンを電極とし、グラフェンにπスタックで結合できるペリレン分子を両端に有した一分子を架橋させ、その伝導特性を評価する。

2. 平成 27 年度の成果

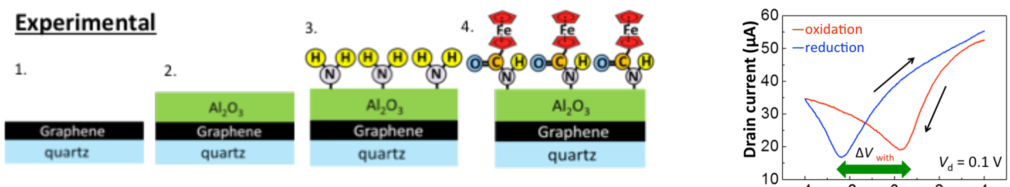
- 50~100nm の一分子のポリチオフェンを合成し、その両末端にペリレン分子を結合させた分子を用い、これをグラフェン電極両端に架橋させて、基板のバックゲート電極を用いて３端子素子とした。



- ３端子素子計測を行い、ゲート電圧印加による、ドレイン電流の変調を確認した。ドレイン電圧印加による電流増加はグラフェンからの正孔注入によるものであり、ゲート電圧印加による電流増加はグラフェンのフェルミレベル変調によるキャリア増加によるものである。



- 三脚分子上にフェロセンを接続した分子を形成し、これをグラフェン上に配置する。ゲート電圧を印加する事により、グラフェンチャネルから電子がフェロセン分子に注入されてトラップされ、メモリとして働く素子を形成した。

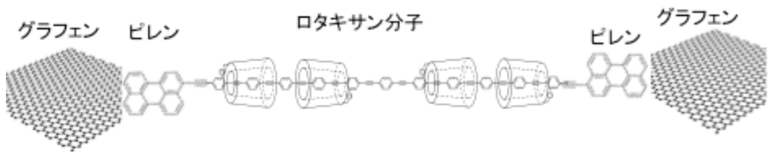


1. CVD成長したグラフェンを水晶基板上に転写
2. 原子層堆積法でアルミナ絶縁膜(2 nm)を形成
3. 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)/トルエン溶液で表面をシランカップリング処理
4. フェロセンカルボン酸 N-スクシンイミジル/クロロホルム溶液に浸漬させフェロセンを修飾

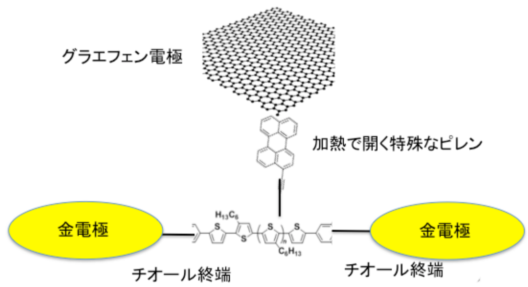
（大阪大学 産研：安藤教授、家准教授，産業技術総合研究所：浅井氏との共同研究）

3. 平成 28 年度計画

・ 両末端にピレン分子を有するロタキサン分子をグラフェン電極間に架橋し、その特性を測定する。ロタキサンは中心分子が被覆されているため外気の影響を受けづらく、かつ直線性がいいため、デバイスの再現性、歩留まり向上が期待できる。
（京都大学 寺尾准教授との共同研究）



・ ソース/ドレイン電極を金電極とし、ゲート電極をグラフェントする電極を準備し、ポリチオフェン両端はチオール終端してソース/ドレイン電極に結合させ、ゲートには高温で結合する特殊なピレンを準備しグラフェンゲート電極に最後に結合させる。これにより分子による３端子素子形成に道を開く。
（大阪大学 産業科学研究所　安蘇教授　家准教授との共同研究）



4. 業績リスト

論文および図書

[1] Frontier of Graphene and Carbon Nanotubes, Edited by Kazuhiko Matsumoto, Springer 2015

学会発表

1. "Electrical Detection of Polymerase Chain Reaction Using Graphene Field-Effect Transistors."　T. Ikuta, S. Tamba, Y. Kanai, T. Ono, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, Y. Ie, Y. Aso, K. Matsumoto, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Toyama, Japan, November 10 - 13, 2015
2. "Control of charging energy in carbon nanotube single electron transistor by electric-double-layer gate with ionic liquid"　K. Kamada, Y. Kanai, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue and K. Matsumoto, Advanced Materials World Congress, Stockholm, Sweeden, August 23 - 26, 2015
3. "Graphene memory utilizing redox molecules"　K. Kamada, N. Kawaguchi, Y. Kanai, T. Ikuta, T. Ono, Y. Ie, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, Y. Aso, and K. Matsumot, The 19th SANKEN International Symposium, Osaka, Japan, December 7 - 9, 2015

A02 計画班

研究課題名　分子アーキテクトニ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

研究代表者　東京大学大学院新領域創成科学研究科・准教授・高木紀明

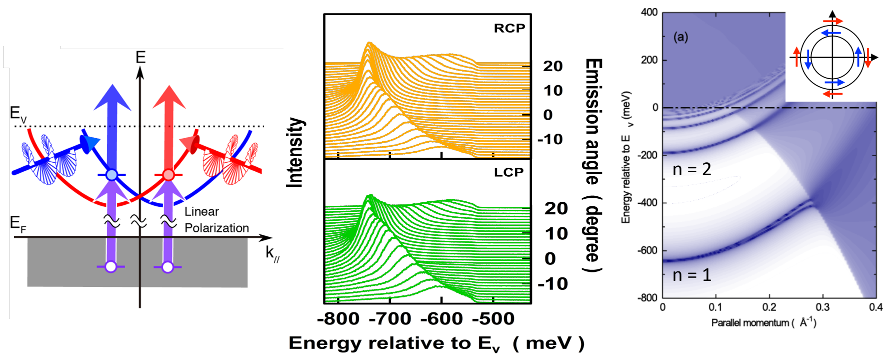
分担者　荒船竜一（物質・材料研究機構）

1. 目的

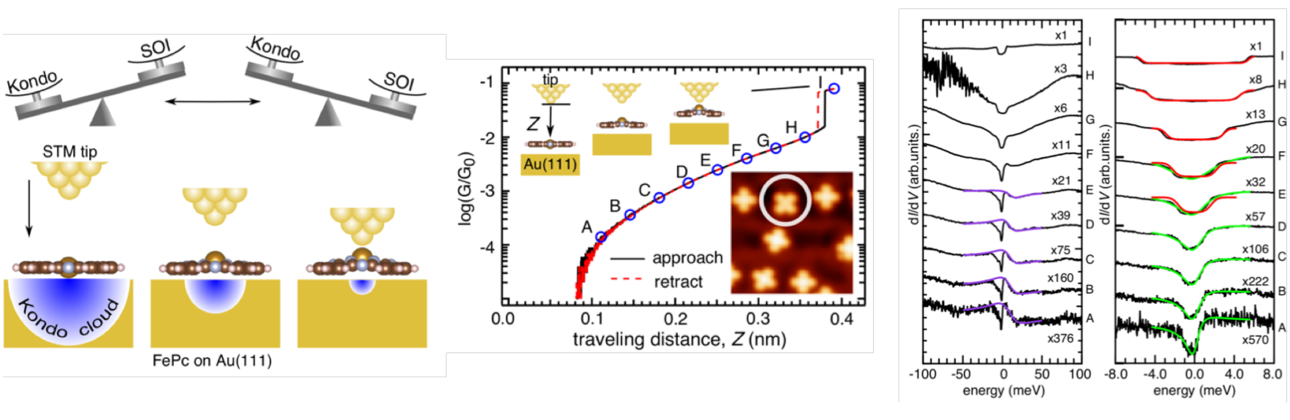
本研究の目的は、電極基板−分子からなるヘテロシステムは、局在電子系である分子が無数の自由度をもつ固体と出会う場である。電極基板−分子間相互作用をチューンすることにより、ヘテロシステムならではのユニークな物性を開拓し、そのメカニズムを解明することである。超低温（400mK）・強磁場（11 テスラ）走査トンネル顕微鏡を用いた非弾性／弾性トンネル分光により、ヘテロシステムのスピン、振動、電子状態を単一分子レベルで明らかにする。また、分子・固体界面に閉じ込められた低次元電子系の振舞にも注目する。レーザー多光子光電子分光によるバンド構造や電子・スピンダイナミクスの測定を相補的に用いる

2. 平成 27 年度の成果

１．２光子光電子分光円二色性を用いた非占有電子状態における Rashba スピン軌道相互作用とスピン構造



２．単分子量子ドットにおける近藤効果とスピン軌道相互作用の競合



3. 平成 28 年度計画

・STM/STS を用いた In 超伝導薄膜におけるマンガンフタロシアニン分子の近藤効果の研究

・２光子光電子分光円二色性を用いたグラフェン/Ir(001)基板の非占有電子状態の研究

・STM/STS を用いたラジカル分子の吸着状態の研究（松下 G との共同研究）

・STM-IETS を用いたグラフェンナノリボンの振動スペクトルの解明

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Surface phonon excitation on clean metal surfaces in scanning tunneling microscopy, E. Minamitani, R. Arafune, N. Tsukahara, Y. Ohda, S. Watanabe, M. Kawai, H. Ueba and N. Takagi, *Phys. Rev.* B93, 085411 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.085411

[2] Impact of reduced symmetry on magnetic anisotropy of a single iron phthalocyanine molecule on a Cu substrate, N. Tsukahara, M. Kawai, N. Takagi, *J. Chem. Phys.* 144, 044701 (2016).　DOI: 10.1063/1.4940138.

[3] One-dimensional edge state of Bi thin film grown on Si(111), N. Kawakami, C.-L. Lin, M. Kawai, R. Arafune and N. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 031602(4pages) (2015). DOI: 10.1063/1.4927206

[4] Pragmatic application of abstract algebra to two-dimensional lattice matching, K. Kawahara, R. Arafune, M. Kawai and N. Takagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **13**, 361-365 (2015). DOI: 10.1380/ejssnt.2015.361

[5] Comparison between Electronic structures of monolayer silicenes on Ag(111), C.-L. Lin, R. Arafune, M. Kawai and N. Takagi, *Chin. Phys. B* **24**, 087307 (2015). DOI: 10.1088/1674-1056/24/8/087307.

[6] Electronic structure of the 4x4 silicene monolayer on semi-infinite Ag(111), H. Ishida, Y. Hamamoto, Y. Morikawa, E. Minamitani, R. Arafune and N. Takagi, *New J. Phys.* **17**, 015013 (2015).　［A02 班内共同研究］

[7] Silicene on Ag(111): structure evolution and electronic structure Ag(111), N. Takagi, C.-L. Lin, R. Arafune, in *Silicene- structure, properties and applications*, Eds. M. J. S. Spencer, T. Morishita, Springer (2016). ISBN 978-3-319-28344-9.

招待講演

[1] Exploring Nano World with Scanning Tunneling Microscopy, N. Takagi, World Congress on Microscopy: Instrumentation, Techniques and Applications in Life Sciences and Materials Sciences (WCM 2015), Kottayam, India, October 9-11 (2015).

[2] Structural evolution of silicene on Ag(111), N. Takagi, Workshop "Silicene, Germanene, Stanene, Phosphorene: Novel Elemental 2D Materials" in 4th International Conference on Mathematical Modeling in Physical Sciences (IC-MSQUARE), Mykonos, Greece, June 5-8 (2015).

[3] Spectroscopic Characterization of Silicene Grown on Ag(111), C.-L. Lin, R. Arafune, M. Kawai, N. Takagi, 5th International Meeting on Silicene, University of Central Florida, Orland, United states, December 15-16 (2015).

[4] 表面分子磁性、高木紀明、第 35 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場、12 月 1 日～3 日(2015)

学会発表

[1] Exploring Nano World with Scanning Tunneling Microscopy, N. Takagi, World Congress on Microscopy: Instrumentation, Techniques and Applications in Life Sciences and Materials Sciences (WCM 2015), Kottayam, India, October 9-11 (2015).

[2] Structural evolution of silicene on Ag(111), N. Takagi, Workshop "Silicene, Germanene, Stanene, Phosphorene: Novel Elemental 2D Materials" in 4th International Conference on Mathematical Modeling in Physical Sciences (IC-MSQUARE), Mykonos, Greece, June 5-8 (2015).

[3] Spectroscopic Characterization of Silicene Grown on Ag(111), C.-L. Lin, R. Arafune, M. Kawai, N. Takagi, 5th International Meeting on Silicene, University of Central Florida, Orland, United states, December 15-16 (2015).

[4] 表面分子磁性、高木紀明、第 35 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場、12 月 1 日～3 日(2015)

A02 公募班

研究課題名　　電極間伸長固定された DNA/導電性高分子高次組織体単一鎖の光電機能

(H28-29) 電極間伸長固定ＤＮＡ／光電機能分子単一鎖ネットワークの光電機

研究代表者　　千葉大学大学院融合科学研究科・教授・小林範久

連携研究者　　中村一希（千葉大）

1. 目的

単一鎖レベルで，光吸収・電荷輸送・電荷再結合・発光などの高次機能を有する DNA/導電性高分子高次組織体を電極間に伸長固定し，単一鎖レベルでの高次構造と電子・光機能の関連を明らかにする。分子レベルでの DNA 物性への理解を深めるとともに，我々が展開している交流電気化学発光を本系に適用し，DNA をベースとした分子素子の実現を目指す。

2. 平成 27 年度の成果

静電伸長配向法を用いて電極間に一軸伸長した DNA ナノワイヤに対し，光・電気機能性材料である $Ru(bpy)_3^{2+}$錯体を液層にて作用させることで，電極間伸張された DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$ナノワイヤの作成およびその光・電気特性の測定を行った。対向した櫛型電極の電極間（電極間隔：25μm）に DNA 水溶液を滴下し，両電極間に高周波・高電界を印加し DNA を伸長固定した。DNA 水溶液濃度や電界印加条件を検討することで，DNA ナノワイヤの高さが 0.7～1.2 nm 程度となり，DNA をほぼ 1 本鎖として電極間に伸張固定した。この DNA ナノワイヤを $Ru(bpy)_3Cl_2$ 水溶液に浸漬することで複合ナノワイヤを作成した。この DNA/ $Ru(bpy)_3^{2+}$ナノワイヤは高さが増加しており，$Ru(bpy)_3^{2+}$が DNA に静電的に作用した複合ナノワイヤを形成することが明らかとなった。生成した DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$ナノワイヤの蛍光顕微鏡観察では，ワイヤ状の燈色発光が認められたことから，複合ナノワイヤ上の $Ru(bpy)_3^{2+}$はその発光性を維持していることが明らかとなった。さらに，アニリン二量体(PPD)をこの DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$ナノワイヤに静電的に付加し，PPD の光重合を行うことで DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$/PAn 複合ナノワイヤを作成した。AFM 測定によって，粒状の PAn が DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$ナノワイヤをテンプレートとして選択的に生成し，複合ナノワイヤを生成することが分かった。

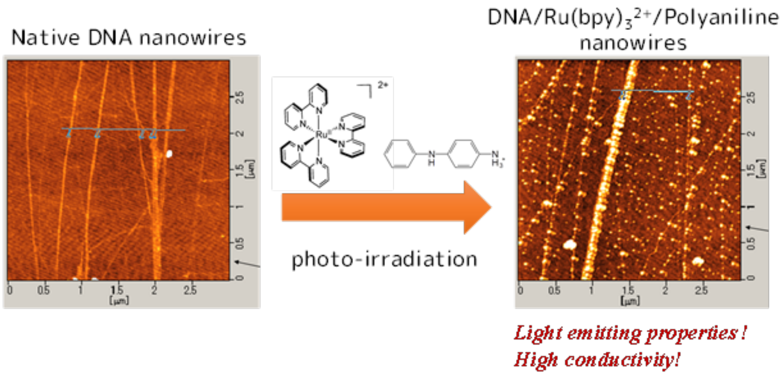


図 1　電極間伸長された DNA ナノワイヤおよび、DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$/polyaniline ナノワイヤの AFM 像

作成した複合ナノワイヤの電流電圧特性を測定したところ，DNA 単体ナノワイヤと比較して非常に高い導電性を示したことから，本複合ナノワイヤの光・電気機能性を活かした分子素子への展開が期待される。

3. 平成 28 年度計画

・創製した DNA/機能性材料ナノワイヤの単一鎖レベルでの光・電気特性測定
・DNA/機能性材料ナノワイヤの電気化学発光分子素子としての検討

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Temperature dependence of transfer characteristics of OTFT memory based on DNA-CTMA gate dielectric, Lijuan Liang, Yasushi Mitsumura, Kazuki Nakamura, Sei Uemura, Toshihide Kamata, and Norihisa Kobayashi, *Organic Electronics*, **28**, 294-298, 2016. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.11.003.

[2] Electrochemical luminescence modulation in a Eu (iii) complex-modified TiO_2 electrode, Kenji Kanazawa, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 7135-7142, 2015, DOI: 10.1039/C4TC02996H.

[3] DNA Electronics and Photonics, Norihisa Kobayashi and Kazuki Nakamura, *Electronic Processes in Organic Electronics*, Springer Japan, 253-281, 2015.

[4] Chromatic control of multicolor electrochromic device with localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles by voltage-step method, Ayako Tsuboi, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **145**, 16-25, 2016, DOI: 10.1016/j.solmat.2015.07.034.

[5] Electroswitchable optical device enabling both luminescence and coloration control consisted of fluoran dye and 1, 4-benzoquinone, Kenji Kanazawa, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **145**, 42-53, 2016, 10.1016/j.solmat.2015.06.061.

招待講演

[1] Quick response AC-operated Electrochemiluminescent Cell with DNA/Ru complex, Norihisa Kobayashi, SPIE Optics+Photonics, 2015/8/11, USA

[2] DNA as a novel material toward electronics and photonics, Norihisa Kobayashi, SPIE Security and Diffence, 2015/9/23, France

[3] Electrochemical Modulation of Emission and Coloration by Novel Functional TiO_2 Electrode Having Covalently Connected Lanthanide(III) Complexes and Viologen Derivatives, Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Yuta Komiya, Norihisa Kobayashi, International Display Workshop2015, 2015/12/9, 大津 Prince Hotel.

[3] 発光性金属錯体を用いた反射・発光型デュアルモードディスプレイ素子, 中村一希, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年 10 月 13 日, タワーホール船堀.

[4] カラー電子ペーパー開発に向けた銀析出型マルチカラーエレクトロクロミック素子ー銀析出挙動と光学特性の相関ー, 小野寺涼, 坪井彩子, 中村一希, 小林範久, 2016 年映像情報メディア学会 情報ディスプレイ研究会, 2016 年 3 月 11 日, 機械振興会館.

学会発表

[1] Interelectrode stretched and immobilized DNA nanowires showing photoelectoronic function, Norihisa Kobayashi, Taiki Kunikyo, Kazuki Nakamura, International Workshop on Molecular Architectonics, 2015 年 8 月 4 日, 知床 Grand Hotel.

[2] DNA/Ru$(bpy)_3^{2+}$ Complex as a Novel AC Driven Electrochemiluminescent Material, MRS fall meeting, Norihisa Kobayashi, Ryota Takahashi, Shota Tsuneyasu, Kazuki Nakamura, 2015/12/2, USA.

[3] Photoelectronic functional DNA nanowires stretched between electrodes toward DNA molecular device, Norihisa Kobayashi, Taiki Kunikyo, Kazuki Nakamura, Pacifichem2015, 2015/12/16, USA

その他、招待講演・学会発表 44 件

アウトリーチ活動

[1] 神奈川県立柏陽高校サイエンスワークショップ(柏陽高校), 2015/6/12, 神奈川, 高校 1 年生, 参加者数(77 名)

[2] 大人が楽しむ科学教室 化学の力②(千葉市科学館), 2015/6/27, 千葉, 中学生以上, 参加者数(30 名)

[3] 富山県立富山南高校模擬講義(千葉大学), 2015/10/15, 千葉, 高校 2 年生, 参加者数(39 名)

報道発表・受賞などの特記事項

・第 64 回 高分子学会年次大会, 優秀ポスター賞（2015/5）
・第 29 回 日本画像科学会論文賞（2015/6）
・The 1st International Conference on Advanced Imaging, Best Paper Award（2015/6）
・The 1st International Conference on Advanced Imaging, Editor-in-Chief Award（2015/6）
・International Symposium on Advanced Engineering 2015, Best Paper Award（2015/10）
・International Display Workshop 2015, Best Paper Award（2015/12）

A02 公募班

研究課題名　　**分子アーキテクトニクスを志向した水素終端化シリコン表面の新規化学修飾法の開発**

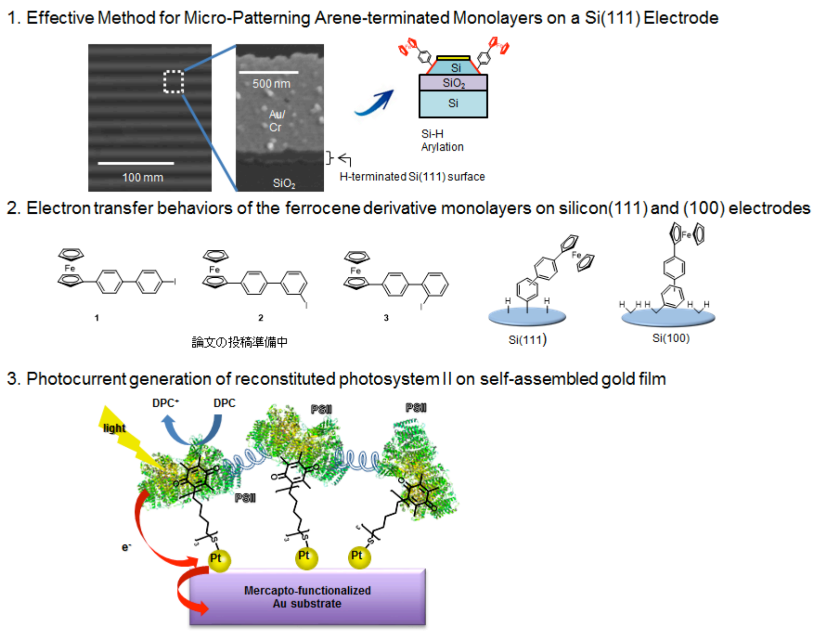
(H28-29)ナノメートルサイズの電極基板の化学修飾を利用した光並びに電子デバイスの開発

研究代表者　　**東京大学大学院理学研究科・准教授・山野井慶徳**

1. 目的

本研究では分子アーキテクトニクスの考え方に立脚し、数 mm～数 μm 程度の大きさで展開していた修飾電極をナノサイズ（分子サイズ）に適応し、分子スケールデバイスに応用する。具体的には金やシリコン電極をナノメートルサイズまで小型化し、自己組織化単分子膜(SAM)を活用した① 生体分子による少数フォトンカウンティングシステムの構築と② シリコンナノシートの化学修飾とその応用である。使用するナノ電極についてサブテーマ①では 40 nmφ の金電極、サブテーマ②では数 nm の厚みのシリコンナノシートを予定している。

2. 平成 27 年度の成果



平成 27 年度の新学術領域に関連する研究成果は以下の通りである。

1. A03 班多田 G と協力し、マイクロサイズのギャップを有する水素終端化シリコン基板の作製と表面の化学修飾に成功した。成果を *Langmuir* に投稿した。（5/6 に Minor Revision の返事を受けた。）

2. 水素終端化シリコン電極上にケイ素－炭素(sp^2)結合で修飾したフェロセン誘導体の電子移動挙動について知見を得ることに成功した。（論文作成中）

3. 生体分子である PSII を分子ワイヤによる再構成を利用して金電極に固定化し、光電流を検出することに成功した。（論文作成中）

3. 平成 28 年度計画

サブテーマ①　内径：数十 nm 程度の円状金ナノ電極上に PSI－分子ワイヤー金ナノ粒子－金ナノ電極のシステムを構築し、光応答性について調査する。修飾ナノ電極を犠牲試薬（アスコルビン酸ナトリウム）、メディエーター（DCIP）、界面活性剤の存在下、680 nm の

赤色光を照射して、サイクリックボルタンメトリーを測定する。1 フォトンがナノ粒子に注入されると電位が 200 mV 変化することが知られている。40 nmφ の電極に PSI を密に固定化すると最大で 16 個の PSI が固定化されるので、200 mV/16 個= 12.5 mV の電位変化が観測されると予想できる。このように室温で少数フォトンが検出できるか調査する。

サブテーマ② 水素終端化シリコンナノシートは豊田中研 中野秀之博士と協力し、研究を進める。5/16（月）に第 1 回目の議論を豊田中研にて行い、方針を決める。予定としては、(i) 様々な芳香環を固定化し発光特性を調査する、(ii) シートの上下で異なる物質を固定化するなどである。

4. 業績リスト

1. 論文

[1] Bright Solid-State Emission of Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor and Acceptor-Donor-Acceptor Chromophores, Shimada, M.; Tsuchiya, M.; Sakamoto, R.; Yamanoi, Y.; Nishibori, E.; Sugimoto, K.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3022-3026. DOI: 10.1002/anie.201509380

[2] Fluorescence and phosphorescence of a series of silicon-containing six-membered-ring molecules, Nakashima, T.; Shimada, M.; Kurihara, Y.; Tsuchiya, M.; Yamanoi, Y.; Nishibori, E.; Sugimoto, K.; Nishihara, H. *J. Orgganomet. Chem.* **2016**, *805*, 27-33. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.12.042

[3] Synthesis, characterization, and physical properties of oligo(1-(N,N-dimethylamino)pyrrole)s and their doped forms, precursors of candidates for molecular flat-band ferromagnets, Yamanoi, Y.; Takahashi, K.; Hamada, T.; Ohshima, N.; Kurashina, M.; Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Sakamoto, R.; Miyachi, M.; Nishihara, H. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4316-4320. DOI: 10.1039/C4TC02941K

2. 特許

[1] キラルケイ素化合物及びその製造方法、西原 寛、山野井 慶徳、栗原 悠、石井 亮馬、特開 2016-30743

3. 学会発表

[1] Synthesis of optically active tertiary silanes with highly circularly polarized luminescent properties, KOGA, Shinya; SHIMADA, Masaki; ISHII, Ryoma; YAMANOI, Yoshinori; NISHIHARA, Hiroshi、日本化学会第 96 春季年会、2016/3/27、京都、口頭発表（英語）

[2] 和田慶祐、前田啓明、宮地麻里子、山野井慶徳、西原 寛,“シリコン電極上に Si-アリール結合で修飾したフェロセン誘導体の電子移動挙動”, 電気化学会、2015/9/11、埼玉、口頭発表

4. アウトリーチ活動

[1] 開催日：2015/7/20（月）世話人：山野井 慶徳、イベント名：化学グランプリ 1 次選考、開催場所：東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻、対象者： 120 人

[2] 開催日：2015/8/29（土）世話人：西原 寛、山野井 慶徳、イベント名：日比谷高校 SSH 高大連携企画、開催場所：東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻 無機化学研究室、対象者： 20 人

[3] 開催日：2015/10/8（木）世話人：岡林 潤、山野井 慶徳、イベント名：松江高校 東京大学訪問、開催場所：東京大学 大学院理学系研究科 スペクトル化学研究センター 並びに 化学専攻 無機化学研究室、対象者：20 人

5. 報道発表・受賞などの特記事項

なし

A02 計画班

研究課題名　　脱着可能な分子ー電極接合法の確立と応用

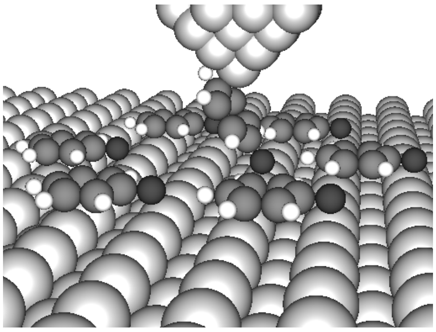
(H28-29) 脱着可能な分子ー電極接合法の確立と応用

研究代表者　　京都大学大学院理学研究科・准教授・奥山　弘

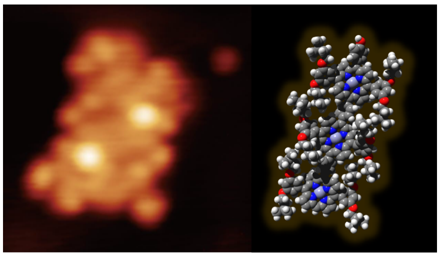
1. 目的

2. 　組織化された個々の分子に対する機能評価を達成することが，分子アーキテクトニクスの実現に向けた第一歩である。本研究では，走査トンネル顕微鏡（STM）の探針電極と分子の接合を非破壊的に制御する技術を独自に提案し，それを用いて電極上で分子配列や環境を制御しながら個々の分子の伝導度を計測する。加えて，不揮発性の大きな機能性分子をエレクトロスプレー法により電極基板上に制御よく蒸着し，合成グループとの共同研究による機能性高分子の伝導特性評価を行う。

3. 平成 27 年度の成果



基板に配列させた有機分子に対する伝導計測法の提案と，分子間相互作用による分子伝導への影響の検出。



金基板に蒸着したポルフィリン 3 量体分子の STM 観察。
（A01 班　小川グループとの共同研究）

4. 平成 28 年度計画

・酸化した電極表面の分子伝導への影響の解明
・分子伝導に現れる振動スペクトルの検出
・ポルフィリンアレーの伝導評価（A01 班小川グループとの共同研究）
・ロタキサン型共役分子の伝導評価（A01 班寺尾グループとの共同研究）

5. 業績リスト

論文および図書

[1] Controlling single-molecule junction conductance by molecular interactions, Y. Kitaguchi, S. Habuka, H.Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, *Sci. Rep*. **5**, 11796, 2015. DOI: 101038/srep11796

[2] Controlled switching of single-molecule junctions by mechanical motion of a phenyl ring, Y. Kitaguchi, S. Habuka, H.Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, *Beilstein J. Nanotechnol*. **6**, 2088-2095, 2015. DOI: 10.3762/bjnano.6.213

[3] Real-space characterization of hydroxyphenyl porphyrin derivatives designed for single-molecule devices, A. Shiotari, Y. Ozaki, S. Naruse, H. Okuyama, S. Hatta, T. Ariga, T. Tamaki, T. Ogawa, *RSC Adv*. **5**, 79152-79156, 2015.　DOI: 10.1039/c5ra12123j [A01 班と共同研究]

招待講演

[1] "Single-molecule surface chemistry with an STM", H. Okuyama, ICQM seminar, 2015, 11, 26, Beijing, China.

[2]「金属表面における水素結合ダイナミクスの観測」，奥山弘，第 35 回表面科学学術講演会, 2015,12,1 つくば

[3]「分子接合の可逆制御と分子伝導の精密計測」，奥山弘，第 69 回超精密加工専門委員会研究会, 2016,1,15，大阪

学会発表

[1] "Environmental control of single-molecule conductance", H. Okuyama, Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, , 15th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS15), 2015, 6, 25, San-Sebastian, Spain.

[2] "Environmental control of single-molecule junction conductance" H. Okuyama, Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, T. Aruga, T. Frederiksen, M. Paulsson, H. Ueba, , The international chemical congress of pacific basin societies (Pacifichem2015), 2015, 12, Honolulu, USA.

報道発表・受賞などの特記事項

平成 27 年 12 月 2 日　日本表面科学会 会誌賞

A02 公募班

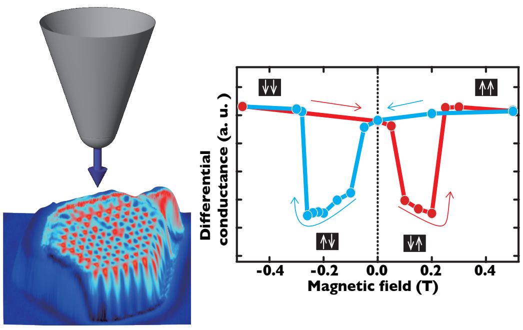
研究課題名　　**分子ナノアーキテクトニクスによる低次元量子スピン系の構築と新奇量子物性の開拓**

研究代表者　　吉田靖雄（東京大学）
連携研究者　　長谷川幸雄（東京大学）
研究協力者　　山本駿玄（東京大学）、今田裕（理研）、金有洙（理研）、南谷英実（東京大学）、渡邊聡（東京大学）、荒船竜一（物材機構）

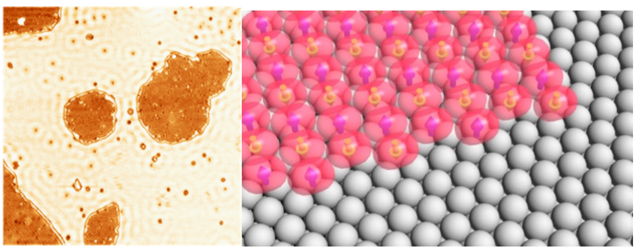
1. 目的

そのスピンを古典的なベクトルして扱うことができない低次元量子スピン系は、これまで化学的手法によって合成したバルク物質とバルク物性測定手法がその主な研究舞台であった。これに対し本研究では、金属表 面に磁性分子を物理吸着させたヘテロシステムと分子マニピュレーションを用いて低次元量子スピン系を構築し、スピン偏極走査トンネル顕微鏡による磁化測定、および非弾性トンネル分光によって得られる励起スペクトルを通して、その興味深い量子物性を解明し、さらに新たな量子磁性体の開拓を目指すことを目標として いる。本研究では磁性分子として、最も小さい磁性分子であり、S=1 の量子スピンとして知られる酸素分子に 注目し、その Ag(111)表面での物理吸着に関して研究を行っている。

2. 平成 27 年度の成果



スピン偏極 STM を用いて、Ag(111)表面における Co 強磁性ナノアイランド（～15 nm）の局所磁化測定に成功。さらに第一原理計算との比較から、モアレ構造と磁気異方性の関係性を明らかにした。**[A02 の南谷氏、荒船氏との共同研究]**



酸素分子を極低温に冷やされた Ag(111)基板に吸着させ、歪んだ三角格子を組んだ酸素分子一層膜の観察に成功。モンテカルロ計算との比較から、歪みを引き起こす原因が酸素分子間の交換相互作用による反強磁性秩序であることを明らかにした。**[理研　今田氏、金氏との共同研究]**

3. 平成 28 年度計画

なし

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Experimental verification of the rotational sense and type of chiral spin spiral structure by spin-polarized scanning tunneling microscopy, M. Haze, Y. Yoshida (corresponding), Y. Hasegawa, arXiv:1604.01123 (submitted to Physical Review Letters)
[2] Direct visualization of surface phase of oxygen molecules physisorbed on Ag(111) surface: A two-dimensional quantum spin system, S. Yamamoto, Y. Yoshida (corresponding), H. Imada, Y. Kim, and Y. Hasegawa, Phys. Rev. B **93**, 081408(R) (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.081408
[3] Spin-sensitive shape asymmetry of adatoms on non-collinear magnetic substrates, D. Serrate, Y. Yoshida, M. Moro-Lagares, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **93**, 125424 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.125424
[4] Electronic and magnetic effects of a stacking fault in cobalt nanoscale islands on the Ag(111) surface, K. Doi, E. Minamitani, S. Yamamoto, Y. Yoshida (corresponding), S. Watanabe, Y. Hasegawa, Phys. Rev. B 92, 064421(2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.064421 *Selected for Kaleido scope in Phys. Rev. B*[A02 **班共同研究**]
[5] Spin Polarized STM/STS on Mn thin films on W(110) using a bulk Cr tip, M. Haze, Y. Yoshida (corresponding), Y. Hasegawa, **表面科学**, 36, 403-407(2015). DOI: 10.1380/jsssj.36.403

招待講演

[1] Real-space observations of superconducting and magnetic properties of the heavy fermion superconductor $CeCoIn_5$, Yasuo Yoshida, 学会名：Spins at surfaces, 2015 年 06 月 06 日, 開催場所：東京大学物性研究所

学会発表

[1] 積層欠陥が Co ナノアイランドの磁気異方性と電子状態に及ぼす影響, 吉田靖雄、南谷英美、土居啓司、山本駿玄、荒船竜一、渡邊聡、長谷川幸雄, 物性研究所短期研究会「反応と輸送」, 2015 年 06 月 24 日, 開催場所：東京大学物性研究所 [A02 **共同研究**]
[2] Direct visualization of solid phase of oxygen molecules physisorbed on the Ag(111) surface, S. Yamamoto, H, Imada, Y. Yoshida, Y. Kim, Y. Hasegawa, 学会名：International workshop on Molecular Architectonics 2015, 2015 年 08 月 04 日, 開催場所：知床グランドホテル北こぶし
[3] Ag(111)表面に物理吸着した酸素分子の構造と電子状態, 山本駿玄、今田裕、吉田靖雄、金有洙、長谷川幸雄, 学会名：日本物理学会２０１５年秋季大会, 2015 年 09 月 17 日, 開催場所：関西大学
[4] スピン偏極 STM を用いた W(110)上の二層 Mn 薄膜のらせん磁気構造のカイラリティの評価, 土師将裕, 吉田靖雄, 長谷川幸雄, 学会名：日本物理学会２０１５年秋季大会, 2015 年 09 月 17 日, 開催場所：関西大学
[5] 重い電子系超伝導体 CeCoIn5 劈開表面における超伝導および磁性の可視化, 吉田靖雄, Howon Kim, Chi-Cheng Lee, Hsin Lin, 芳賀芳範, 立岩尚之, Zachary Fisk, 長谷川幸雄, 学会名：日本物理学会２０１５年秋季大会, 2015 年 09 月 17 日, 開催場所：関西大学
[6] 統計的手法を用いた STS 測定の高速化, 中西（大野）義典, 土師将裕, 吉田靖雄, 福島孝治, 長谷川幸雄, 岡田真人, 学会名：日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 09 月 17 日, 開催場所：関西大学
[7] Direct Visualization of Surface Phase of Oxygen Molecules Physisorbed on Ag(111) surface: A Two-dimensional Quantum Spin System, S. Yamamoto, Y. Yoshida, H. Imada, Y. Kim, Y. Hasegawa 学会名：APS march meeting 2016, 2016 年 03 月 14 日, 開催場所：Baltimore, USA
[8] "Real-space observations of superconducting and magnetic properties of the heavy fermion superconductor CeCoIn5, Y. Yoshida, H. Kim, C.-C. Lee, H. Lin, Y. Haga, N. Tateiwa, Z. Fisk, Y. Hasegawa, 学会名：APS march meeting 2016, 2016 年 03 月 14 日, 開催場所：Baltimore, USA
[9] Chirality evaluation of spin spiral in Mn thin film on W(110), M. Haze, Y. Yoshida, Y. Hasegawa, 学会名：APS march meeting 2016, 2016 年 03 月 14 日, 開催場所：Baltimore, USA

アウトリーチ活動

[1] 先端学問特別講座（岡山県立高梁高等学校）、2015 年 11 月 14 日、岡山県立高梁高等学校、高校一、二年生、参加者 30 名

報道発表・受賞などの特記事項

なし

A02 公募班

研究課題名　　金属ポルフィリン自己組織化単分子層の構造制御積層化による新規機能性界面構造の構築

研究代表者　　お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科・教授・近藤敏啓

1. 目的

三次元分子配列をナノメートルオーダーで制御した分子アーキテクトニクスを実現するためには、下地基板の原子・分子配列が重要であり、本申請ではまず下地基板として平面吸着型金属ポルフィリン自己組織化単分子層（SAM）修飾 Au(111)基板等を用いる。この上に基板垂直方向のみならず、二次元面内の分子配列をも制御した種々の金属ポルフィリンのナノ超構造体を構築することで、電子・光・触媒機能を有した新規機能性界面を構築することを本申請の目的とする。また、電子移動特性／光誘起電子移動特性および光吸収／発光特性を評価し、ナノ超構造体内の分子配列と機能との関係を定量的に解析し、新規機能性界面構造構築法を確立するとともに、機能性ナノ材料創成のための指針を得ることも本研究の目的の１つである。

2. 平成 27 年度の成果

平面型の金属ポルフィリン分子は、光感応性、電気化学活性、触媒活性など、多くの機能を有する機能性分子であるが、その機能はポルフィリン環の面内で起こる。そのため、金属ポルフィリンを利用し、多機能・高効率な分子素子を実現するためには、金属ポルフィリン環を固体基板表面に平行に配列させた分子素子機体構造を有する必要がある。すでに我々はポルフィリン環に基板との結合性官能基を導入した新規分子の平面配列吸着を達成しているが、この方法では分子合成に多大な時間を要することから、本研究では２段階の積層で金属ポルフィリン環を平面吸着させる新たな手法により、種々の機能を有する平面吸着型金属ポルフィリン分子層を構築することを目的とし、今年度は前年度に構築条件を確立した Au(111)基板上の鉄およびコバルトポルフィリン(FeTPP、CoTPP)分子層の酸素還元触媒能を評価するとともに、新たに亜鉛ポルフィリン(ZnTPP)の Si(111)基板上への構築条件を確立し、その可視光誘起電子移動について評価した。

金属ポルフィリンとの結合性官能基としてのチオール基を有する、1,4-Benzene-dithiol（1,4-BDT）の自己組織化単分子層(SAM）を Au(111)単結晶基板上に構築し、その SAM 修飾 Au(111)基板を FeTPP および CoTPP 溶液に浸漬して、FeTPP 分子層修飾 Au(111)基板および CoTPP 分子層修飾 Au(111)基板を作製した。両分子層修飾 Au(111)電極の酸素飽和 0.05 M 硫酸電解質溶液中で測定したリニアスイープボルタモグラムにより、下地の 1,4-BDT SAM 修飾 Au(111)電極ではほとんど観測されなかった酸素還元電流が、両修飾電極では大きく観測された。また、回転リングディスク電極を用い

て、四電子還元はバルクと同様 CoTPP の方が FeTPP より大きいことを明らかとした。

金属ポルフィリンとの結合性官能基としてのカルボキシ基を有する Methyl acrylate（MA）および Ethyl undecylenate（EU）の SAM を Si(111)単結晶基板上に構築し、その SAM 修飾 Si(111)基板を ZnTPP 溶液に浸漬して、ZnTPP 分子層修飾 Si(111)基板を作製した。作製した修飾 Si(111)電極の可視光誘起電子移動による光電流測定によって、その効率を評価するとともに、偏光変調反射赤外分光やＸ線光電子分光によって、高効率な修飾電極構築条件を確立した。

3. 平成 28 年度計画

・平面吸着型亜鉛ポルフィリン単分子層修飾 Si(111)電極による可視光誘起電子移動の高効率化

・亜鉛ポルフィリン分子層の構造制御三次元化

4. 業績リスト

論文および図書

[1] In situ Real-Time Study on Potential Induced Structure Change at Au(111) and Au(100) Single Crystal Electrode/Sulfuric Acid Solution Interfaces by Surface X-ray Scattering, Toshihiro Kondo, Jörg Zegenhagen, Satoru Takakusati, and Kohei Uosaki, *Surf. Sci.* **631**, 96-104, 2015. DOI: 10.1016/j.susc.2014.06.013

[2] Size Dependent Lattice Constant Change of Thiol Self-Assembled Monolayer Modified Au Nanoclusters Studied by Grazing Incidence X-ray Diffraction, Toshihiro Kondo, Takuya Masuda, Motoko Harada, Sakata Osami, Yoshio Katsuya, and Kohei Uosaki, *Electrochem. Commun.* **65**, 35-38 2016. DOI: 10.1016/j.elecom.2016.02.007

[3] Structural Study of Electrochemically Lithiated Si(111) by Using Soft X-ray Emission Spectroscopy Combined with Scanning Electron Microscopy and through X-ray Diffraction Measurements, Nana Aoki, Asami Omachi, Kohei Uosaki, and Toshihiro Kondo, *ChemElectroChem* in press (2016).

[4] Potential-Dependent Structures and Potential-Induced Structure Changes at Pt(111) Single-Crystal Electrode/Sulfuric and Perchloric Acid Interfaces in the Potential Region between Hydrogen Underpotential Deposition and Surface Oxide Formation by *in Situ* Surface X-ray Scattering, Toshihiro Kondo, Takuya Masuda, Nana Aoki, and Kohei Uosaki, *J. Phys. Chem. C* in press (2016).

学会発表

[1] Structure Controlled Construction of Metal-Porphyrin Molecular Layers by Self-Assembly Technique, Yurika Ishikawa, Ayumi Shokai, Mariko Hase, Nana Aoki, and Toshihiro Kondo, Pacifichem 2015, 2015 年 12 月 16 日, Honolulu (U.S.A.).

[2] Photoelectrochemical Characteristics of Two-dimensional Porphyrin Molecular Layers on Si(111), Ayumi Shokai, Yurika Ishikawa, Mariko Hase, and Toshihiro Kondo, 第 96 日本化学会春季年会, 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学.

A02 公募班(H28-H29)

研究課題名　　原子層/分子集積体ヘテロ界面を用いた機能開拓

研究代表者　　名古屋大学大学院理学研究科・准教授・北浦良

1. 目的

本研究では、分子およびそのアーキテクチャーの機能を最大限に引き出すための新たな場として、原子層/分子集積体ヘテロ界面に着目する。具体的には、原子層として単層六方晶窒化ホウ素(hBN)を用いた単層 hBN/分子集積体ヘテロ界面を対象とし、電気二重層トランジスタ構造を通してヘテロ界面に多量のキャリアを注入することで、種々の分子集積体・配列から新規物性を引き出すことを試みる。単層 hBN は不透過性・絶縁性・安定性という特長をもつ一原子厚の超極薄膜であり、この目的に最適である。本研究では、ヘテロ界面の作製に適した hBN の成長、クリーンなヘテロ界面の作製法の確立、キャリア注入と基礎物性評価を行い、提案するコンセプトを実証するとともに、当領域にキャリア密度制御を通した物性・機能の自在コントロールを実現する基盤を提供したい。

2. 平成 28 年度計画

- アンモニアボランを原料に用いた化学気相成長(CVD)法にて高品質な単層 hBN の成長条件を探索
- CVD 成長した単層 hBN あるいは単結晶からの機械的剥離法によって作製した hBN 超薄膜を用い、hBN と種々の分子とのヘテロ界面の形成法を確立
- 形成法：hBN への分子の蒸着によるヘテロ界面形成、および hBN の分子表面へのドライ転写による方法を検討
- 電気二重層トランジスタ構造の試作と基礎的評価を実施

A03 計画班

研究課題名　　単一分子と組織化ネットワークの非線形伝導理論

研究代表者　　産業技術総合研究所 機能材料コンピュテーショナルデザイン研究センター・研究センター長・浅井美博

分担者　　中村恒夫（産総研）、Marius Bürkle（産総研）

1. 目的

分子に限らず極微小な素子材料を用いるエレクトロニクスでは、電気・熱等の輸送機構と同時にそれらの揺らぎ機構を良く理解し、効率の良い揺らぎの抑制法を原理・原則に基づいて確立する必要がある。ニューロ模倣などの新規エレクトロニクスの可能性を追求する為には双安定的な電気特性（メモリ）等を含めた非線形伝導機構の理解も加えて重要になる。これらの素子材料研究を踏まえた上で組織化ネットワークの電気特性を取り扱う理論を構築する。これらの一連の研究を行う事により集積ネットワークにおいて個々の構成分子が満たすべき物理的・化学的な学理が明らかになる。

2. 平成 27 年度の成果

①intrinsic な電流ノイズ（温度ノイズとショットノイズの和）の電圧依存性に表れる電子・フォノン散乱効果の影響を予言する理論を構築した（論文 8）。②（弾道伝導領域にある）短い単分子の熱電力の実験計測結果に対して非常に良い定量的な一致を与える第一原理伝導計算が行えるようになった（論文 4）。[A03 班内共同研究] ③熱伝導度を含めた全ての弾道的な熱輸送係数の第一原理計算手法を確立した（論文 7）。④抵抗変化型メモリの双対的な電気特性（オン／オフ状態）を特徴づける材料的な要因を明らかにした（論文 2,3）。⑤ホッピング伝導領域における熱起電力の定性的な理論予測を可能とし DNA 分子の熱起電力の塩基配列依存性に関する実験結果を説明する理論機構モデルを構築した（論文 1）。⑥種々の単分子の電気伝導度の計測結果を帰属し、その分子構造依存性を明らかにする為に第一原理伝導計算を行った（論文 5,6）。

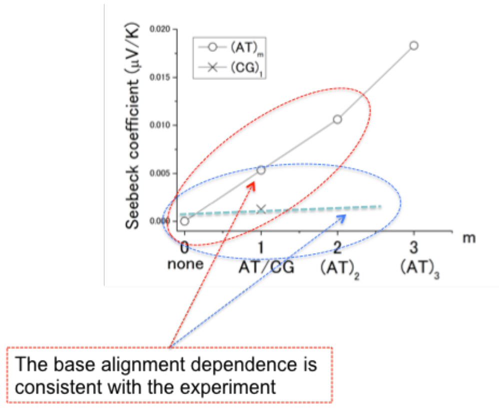


図 DNAの熱起電力の塩基依存性（⑤）

3. 平成 28 年度計画

① ランダム テレグラム ノイズの機構を電荷のトラップ、デトラップ過程に求めてその理論機構を解明する。

② 分子素子から構築される組織化ネットワークの電気特性につきそれを単分子を基本単位として記述する為の理論を構築する。

4. 業績リスト

論文および図書

1) Thermoelectric effect and its dependence on molecular length and sequence in single DNA molecules, Yueqi Li, Limin Xiang, Julio L. Palma, Yoshihiro Asai and Nongjian Tao, *Nature Communications*, **7**, 11294-1-8 (2016). DOI: 10.1038/ncomms11294. [外国人評価委員との共同研究]
2) Competitive effects of oxygen vacancy formation and interfacial oxidation on an ultra-thin HfO2-based resistive switching memory: beyond filament and charge hopping models, Hisao Nakamura and Yoshihiro Asai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 8820-8826 (2016), DOI: 10.1039/c6cp00916f.
3) The effect of a Ta oxygen scavenger layer on HfO2-based resistive switching behavior: thermodynamic stability, electronic structure, and low-bias transport, Xiaoliang Zhong, Ivan Rungger, Peter Zapol, Hisao Nakamura, Yoshihiro Asai and Olle Heinonen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7502-7510 (2016), DOI: 10.1039/c6cp00450d.

--（↑平成２８年度）--

4) Thermoelectricity at the molecular scale: a large Seebeck effect in endohedral metallofullerenes, See Kei Lee, Marius Bürkle, Ryo Yamada, Yoshihiro Asai and Hirokazu Tada, *Nanoscale*, **7**, 20497-20502 (2015). DOI: 10.1039/c5nr05394c. [A03 班内共同研究]
5) Towards multiple conductance pathways with heterocycle-based oligo(phenyleneethynylene) derivatives, Delia Miguel, Luis Álvarez de Cienfuegos, Ana Martín-Lasanta, Sara P. Morcillo, Linda A. Zotti, Edmund Leary, Marius Bürkle, Yoshihiro Asai, Rocío Jurado, Diego J. Cárdenas, Gabino Rubio-Bollinger, Nicolás Agraït, Juan M. Cuerva, and M. Teresa González, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13818-13826 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b05637.
6) Single-molecule conductance of a chemically modified, π-extended tetrathiafulvalene and its charge-transfer complex with F4TCNQ, Raúl García, M. Ángeles Herranz, Edmund Leary, M. Teresa González, Gabino Rubio Bollinger, Marius Bürkle, Linda A. Zotti, Yoshihiro Asai, Fabian Pauly, Juan Carlos Cuevas, Nicolás Agraït and Nazario Martín, *Beilstein J. Org. Chem.* **11**, 1068-1078 (2015). DOI:10.3762/bjoc.11.120.
7) First-principles calculation of the thermoelectric figure of merit for [2,2] paracyclophane-based single-molecule junctions, Marius Bürkle, Thomas J. Hellmuth, Fabian Pauly, and Yoshihiro Asai, *Phys. Rev. B*, **91**, 165419-1-8 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.165419.
8) Vibronic spectroscopy using current noise, Yoshihiro Asai, *Phys. Rev. B,* **91**, 161402-1-4 (R) (2015). Rapid Communication. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.161402.

招待講演

1) 講演タイトル未定, <u>浅井美博</u>, 中村恒夫, *Psi-k workshop (New Horizons for Memory Storage: Advancing Non-volatile Memory with Atomistic Simulations)*, 2016 年 6 月 29 日-7 月 1 日, Dublin, Ireland. (予定)
2) 第一原理的な“デバイス機能”の理論予測とその材料設計への応用 ～非平衡輸送特性を中心に～, 浅井美博, *第 63 回応用物理学会春季学術講演会*, 2015 年 3 月 20 日、東京工業大学.
3) Quantum transport theory for the current induced local heating and the current noise, 浅井美博, *環太平洋国際化学会議 (Pacifichem) 2015*, 2015 年 12 月 15 日, Honolulu, U.S.A.
4) Point Contact Modulation and Electron-phonon Interactions of Ultra-thin HfO2-based Resistive Random Access Memory by First Principles Calculation, <u>中村恒夫</u>, 浅井美博, *International Conference on Charge Transfer and Transport at the Nanoscale*, 2015 年 9 月 14 日, Santiago de Compostela, Spain, 他 1 件.

学会発表

1) Base alignment dependence on Seebeck coefficient of DNA: A diagrammatic non-equilibrium transport theory approach, Yoshihiro Asai, Yueqi Li, Limin Xiang, Julio L. Palma, and Nongjian Tao, *DPG meeting*, 2016 年 3 月 10 日, Regensburg, Germany, 他 7 件.

アウトリーチ活動

1) シンポジウム：“材料データマイニング”技術が生み出す新たな素材開拓スキーム（産業技術総合研究所／日本経済新聞社)、2016 年 3 月 17 日、コクヨホール（東京港区)、企業経営者・技術者、４００名（概算)

報道発表・受賞などの特記事項

1) 日経産業新聞, シンポジウム解説記事（予定)
2) 日経産業新聞, 2016 年 4 月 19 日.
3) 日経ものづくり, 特集「現場にＡＩ」2016 年 2 月号（日経 BP 社)

A03 計画班
研究課題名　　機能性４探針ＳＴＭによる分子の電子・スピン輸送特性の研究
研究代表者　　東京大学大学院理学研究科・教授・長谷川修司
分担者　　　　高山あかり（東大理）、秋山了太（東大理）

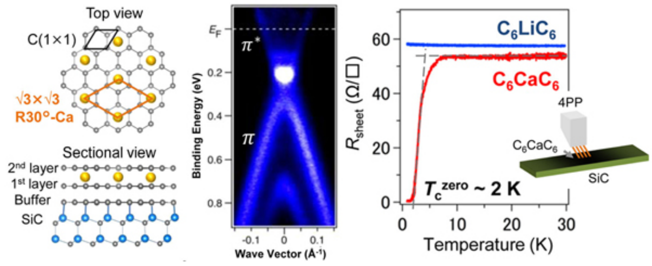
1. 目的

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ン伝導特性を、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分子アーキテクト設計に反映させることにある。

2. 平成 27 年度の成果

(1) ４探針型 STM を用いた有機分子の電気伝導測定:大阪大学家研究室提供の「Au ナノ粒子/チオフェンコンポジット」、化学専攻西原研究室提供の Pt ジチオレン。

(2) ２層グラフェン（BLG）に超高真空中で Li や Ca をインターカレートし、in situ 低温電気伝導測定を行った。(東北大学高橋隆教授・菅原克明博士との共同研究)



（左）Ca をインターカレートした２層グラフェン(Ca-BLG)の構造模式図。（中）BLG の角度分解光電子分光法によるバンド分散図。（右）Ca-、Li-BLG の低温での電気抵抗の変化。Li-BLG が弱局在的な傾向を示して超伝導に転移しなかったのに対して、Ca-BLG は約 2 K で超伝導転移を示した。

(3) SiC 上の２層グラフェン（BLG）における電子局在（東北大学高橋隆教授・菅原克明博士との共同研究）：SiC 結晶表面上に成長させた BLG の電気伝導を測定した結果、図に見られるように弱局在効果が見られた。その磁気伝導特性はグラフェン特有の理論式でフィットできることを示した（図(b)黒線)。また Li からの電子ドープによって電気伝導度が増加を観測した(図 2(a))。また、局在効果(図 2(b))が 30 K 付近から見られ、Li をインターカレートしない場合より高い温度から局在現象が見られる。ことから強局在的な性質も含んでいると考えられる。

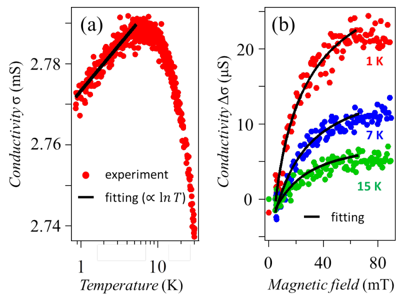


図 1 BLG の電気伝導度

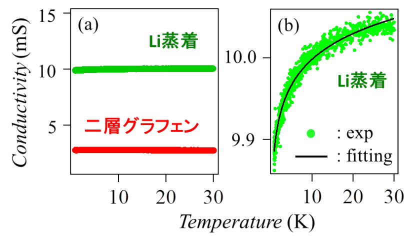


図 2 Li-BLG の電気伝導度

3. 平成 28 年度計画

(1)A01 班から提供を受けている分子のうち、導電性がないものに対して、試料調整条件などを変えた試料で再トライし、導電性を確認する。Pt ジチオレン分子膜では導電性が確認されたので、その特性の詳細を明らかにする。

(2)今年度、２層グラフェンに Ca をインターカレートすると超伝導を示すことを発見したが、単層グラフェンに水素や各種金属を吸着させて、バッファー層との間に金属原子をインターカレートするなどして、単層グラフェンを超伝導化することを試みる。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Superconducting Calcium-Intercalated Bilayer Graphene, See Kei Lee, Marius Buerkle, Satoru Ichinokura, Katsuaki Sugawara, Akari Takayama, Takashi Takahashi, and Shuji Hasegawa, *ACS Nano*, **10**, 2761-2765, 2016. DOI: 10.1021/acsnano.5b07848.

[2] Role of Quantum and Surface-State Effects in the Bulk Fermi Level Position of Ultrathin Bi films, T. Hirahara, T. Shirai, T. Hajiri, M. Matsunami, K. Tanaka, S. Kimura, S. Hasegawa, and K. Kobayashi, Physical Review Letters **115**, 106803-1～-5, 2015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.106803.

[3] Two-dimensional superconductor with giant Rashba effect: One-atomic-layer Tl-Pb compound on Si(111), A.V. Matetskiy, S. Ichinokura, L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin, R. Hobara, A. Takayama, and S. Hasegawa, Physical Review Letters, 115, 147003-1～-5, 2015 DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.147003.

[4] Direct observation of a gap opening in topological interface states of MnSe/Bi2Se3 heterostructure, A.V. Matetskiy, I. A. Kibirev, T. Hirahara, S. Hasegawa, A.V. Zotov, and A.A. Saranin, Applied Physics Letters, **107**, 091604-1～-4, 2015. DOI: 10.1063/1.4930151.

[5] ビスマス表面におけるスピン依存イオン散乱，一ノ倉聖，平原徹，酒井治，長谷川修司，鈴木拓，表面科学，**36**, 408-411, 2015. DOI: 10.1380/jsssj.36.408

招待講演

[1] Atomic-Layer Superconductors, S. Hasegawa, International Symposium on Two-Dimensional Layered Materials and Art, 2016 年 3 月 24 日, France.　他６件

学会発表

[1] Electronic conductance measurement of Au nano particle/Thiophene compound by multi-probe STM, R. Hobara, N. Fukui, T. Nakamura, S. Hasegawa, S. Tamba, Y. Ie, Y. Aso, International Workshop on Molecular Architectonics,（2016 年 8 月 4 日, 知床グランドホテル.[A01 班との共同研究]　他 5 件

アウトリーチ活動

［1］模擬授業および研究室公開　他４件

報道発表・受賞などの特記事項

［1］2016 年 3 月 一ノ倉 聖：平成 27 年度 理学系研究科 研究奨励賞 （東京大学大学院理学系研究科）博士論文「超高真空中でのその場電気伝導測定を用いた半導体表面上の原子層超伝導に関する研究」

A03 計画班

研究課題名　　スピン偏極 STM による単一分子の磁気伝導特性の解明

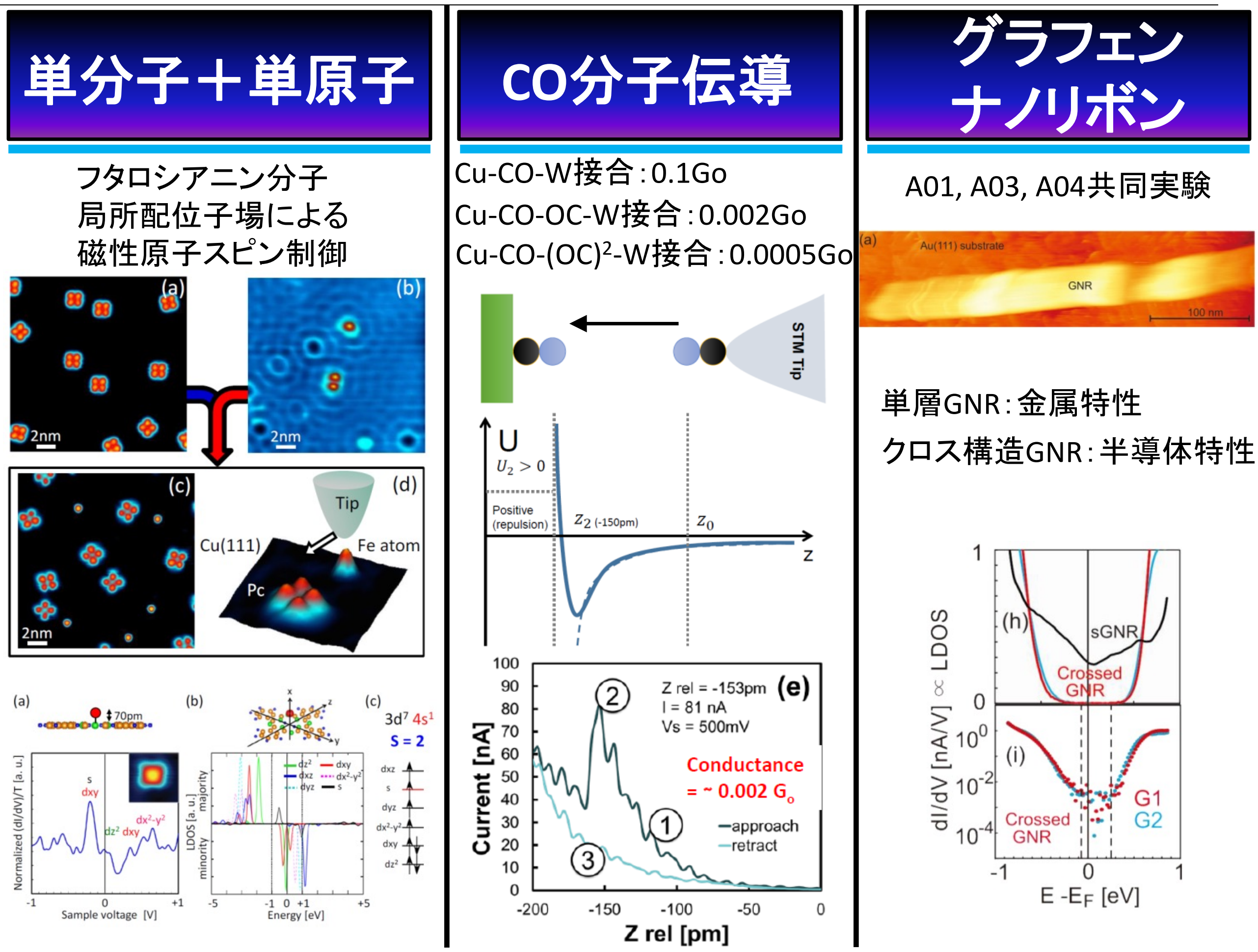
研究代表者　　千葉大学大学院融合科学研究科・准教授・山田豊和

連携研究者　　中村浩次（三重大）、依光英樹（京大）、村井利昭（岐阜大）

1. 目的

本研究では原子分解能を有する走査トンネル顕微鏡(STM)を用いる。STM は、“観る”だけでなく探針を用いて分子を操作できる。動かしたい分子に探針を接近させ、横方向へ針を動かすと 1 個の分子だけを選択的に移動できる。さらに、電気伝導測定を行いながら探針を分子へ接近させ、探針先端を分子に接触させる事で単分子接合を作成し、単一分子を介する伝導が測定できる。我々はスピン偏極 STM を用いて 1 個の有機分子を介する伝導を調べた所、単一分子を挟む 2 つの磁性電極の磁化の結合（平行・反平行）で分子を介する伝導を制御できることを発見した。以後、1 個の分子・原子を介する伝導および電子状態の関係解明による伝導制御を目指してきている。

2. 平成 27 年度の成果



3. 平成 28 年度計画

以下の３研究テーマの測定・解明を目指している。

（１）STM 原子操作による磁性原子と単一分子複合体を介する磁気伝導。

原子レベルで平坦な基板に吸着したπ電子系の単一フタロシアニン分子に、同じ基板上に吸着した単一磁性原子を STM 探針で動かし任意の位置に吸着させる。原子は、分子の吸着位置により異なる配位子場分裂を生じ、異なるスピン角運動量 S および伝導が生じる。原子レベルでの分子伝導制御を行う。

（２）CO 単一分子・磁性原子複合体を介する磁気伝導測定。

２次元 CO 膜は分子グラフェンの特性を示すことが知られる。この CO 分子と単一磁性原子を STM 原子操作で組み合わせることで、人工的に新たな原子複合体ができる。１個の原子・分子が与える伝導への影響を正確に測定する。

（３）グラフェンナノリボン伝導への有機分子・磁性原子ドープ効果。

グラフェンナノリボンはグラフェンと類似の伝導特性を有するが、幅とキラリティを有する。これに単一分子・単一磁性原子・単一ナノ磁石を吸着することで、グラフェン伝導の新たな可能性を探る。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] 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, Toyo Kazu Yamada and Takuji Ogawa, *Scientific Reports*, 5, 12341, 2015. DOI: 10.1038/srep12341 [A01 A03 A04 班共同研究]

[2] Electron-bombarded <110>-oriented tungsten tips for stable tunneling electron emission, Toyo Kazu Yamada, Takumi Abe, Nana Nazriq, and Toshikazu Irisawa, *Review of Scientific Instruments*, 87, 033703, 2016, DOI: 10.1063/1.4943074.

招待講演 （総計 7 件）

[1] Quantitative STM spin-polarization measurements of single molecules on magnetic domains, Toyo Kazu Yamada, Workshop on “Spins at Surfaces”, 2015 年 6 月 9 日, The Institute of Solid State Physics, The University of Tokyo.

[2] Control of single molecular electronic states with STM atom manipulation: toward single molecular device, Toyo Kazu Yamada, 2015 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2015) , 2015 年 8 月 17 日, Sun Moon Lake, Taiwan.

学会発表（総計 35 件）

[1] Conductance through CO single molecules with a CO-terminated STM tip, Nana K. M. Nazriq and T.K. Yamada, Symposium on Surface and Nano Science 2016 (SSNS’16), 2016年1月16日, Furano.

[2] Control of single molecular conductance with STM atom manipulation, T. K. Yamada, N. K. M. Nazriq, S. Nakashima, and N. Ohta, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem 2015), “Single-Molecule Function and Measurements #408”, 2015 年 12 月 16 日, Honolulu, Hawaii, USA.

[3] Imaging single atom d-states onsingle organic molecules, T. K. Yamada1, S. Nakashima1, K. Nakamura, Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), 2015年6月23日, Funabori.

報道発表・受賞などの特記事項

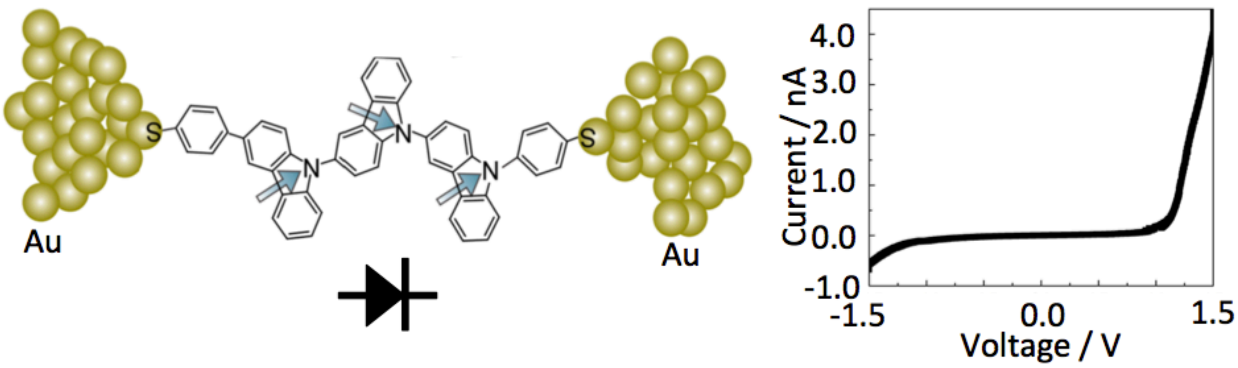
[1] 2015 年 9 月 9 日　日本磁気学会　出版賞

A03 計画班
研究課題名　　単一分子及び分子組織体のスイッチング機能の創出
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　　　　山田亮（阪大）、田中彰治（分子研）

1. 目的

構造および機能を精密に設計された分子を用いた単分子接合の電気伝導度の精密計測と理論計算により、電荷やスピンを利用した接合の機能とその発現機構を明らかにする。スイッチング・双安定性・ゆらぎ活用などの新たな素子機能を探索するとともに、分子膜や集合体を利用した素子を作製し、個別の接合のゆらぎなどを活用した新たな分子素子の活用分野を探索する。

2. 平成 27 年度の成果



【図】カルバゾール直結型の分子が整流作用を示すことを確認した。理論計算により、電圧によって分子軌道の形状が変化することを利用して大きな整流比を達成する事がわかった。この分子は従来のドナー・アクセプター複合型の分子ダイオードとは異なる指針によって設計されており、分子ダイオードの新たな設計指針を示す（学会発表 1,新聞発表, A01 アルブレヒトグループとの共同研究)。

【その他】①平面性が維持されたオリゴチオフェンの電気伝導度測定を行い、ねじれを有するチオフェンよりも大きなホッピング伝導度を観測した。理論計算を併用し、平面性が維持されていることと、被覆官能基によってチオフェン骨格の電子状態が影響を受けていないことが原因であることが示された（学会発表２、A01 家グループとの共同研究)。②三脚型分子の熱起電力測定により、接合の p, n 制御の指針を得た（論文 1、A01 家グループとの共同研究）。③金属内包フラーレンの熱起電力測定とその理論解析を行い、Au/Gd@C82/Au 接合が、これまでで最高のパワーファクターを示すことを明らかにした（論文２、A03 浅井グループとの共同研究)。④A03 寺尾グループと共同で、有機金属分子ワイヤのキャリア移動度の理論解析を行った。

3. 平成 28 年度計画

① 単分子による双安定性（メモリ）やスイッチの実現のため、分子構造の変化や電荷トラップに起因する電気伝導度の変化やノイズ、ホッピング伝導領域における伝導特性を明らかにする。② 強磁性電極を利用した分子のスピン偏極状態および、ラジカル分子を利用した分子内スピンの活用を目指す。③ 分子素子集団の機能発現へ向け、錯体積層型の単分子膜素子を構築し、①②で触れた機能を実現、また、集団的機能に関する知見を得る。歩留まりと集積度を上げるため、電子線リソグラフィーを用いたナノスケールの素子を開発する。実際に電子回路として利用する上で必要な素子機能の周波数特性などの基本特性を明らかにする。④ 「デカナノからヘクトナノメーター級までの非周期的･定序配列型巨大パイ共役分子鎖、及び多端子系」の逐次精密合成法の開拓を進め、巨大分子を構成ユニットとする超分子構造体（Supura-Macromolecuar Architecture）精密構築法の開拓を進める。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Thiophene-based Tripodal Anchor Units for Hole Transport in Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes, Yutaka Ie, Kazunari Tanaka, Aya Tashiro, See Kei Lee, Henrique Rosa Testai, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, and Yoshio Aso, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3754–3759, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b01662 [A01-A03 共同研究]

[2] Thermoelectricity at the Molecular Scale: Large Seebeck Effect in Endohedral Metallofullerenes, See Kei Lee, Marius Buerkle, Ryo Yamada, Yoshihiro Asai, and Hirokazu Tada, *Nanoscale*, **7**, 20496-20502, 2015. DOI: 10.1039/C5NR05394C [A03 班内共同研究]

[3] In-plane thermal conductivity measurement of conjugated polymer films by membrane-based ac calorimetry, Hiroaki Ushirokita and Hirokazu Tada, Chemistry Letters , 2016 in press.

招待講演

[1] Magnetoresistance in organic field-effect transistors and diodes, Hirokazu Tada, Pacifichem 2015, 2015 年 12 月 16 日 16/12/2015, Honolulu, HW, USA.

[2] Low temperature mechanically controllable break junction of oligothiopene molecular wires
Hirokazu Tada, Takashi Shimomise, Franchi Jimmy, Shoji Tanaka, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Pacifichem 2015, 2015 年 12 月 16 日 16/12/2015, Honolulu, HW, USA.

[3] Magnetoresistance in Organic Materials, Hirokazu Tada, Brazilian Physical Society Meeting 2015 XXXVIII ENFMC, 2015 年 5 月 26 日, Brazil.

他 4 件

学会発表

［1］直鎖カルバゾールオリゴマー単分子接合の電流電圧特性，美濃出 圭悟、アルブレヒト 建、波多 健太郎、下店 隆史、大戸 達彦、山田 亮、山元 公寿、夛田 博一，第６３回応用物理学会春季学術講演会，2016 年 3 月 21 日，東京工業大学大岡山キャンパス、東京．[A01-A03 共同研究]

［2］被覆型長鎖オリゴチオフェンの電気伝導度の理論計算，大戸 達彦、岡本 祐治、利根 紗織、家 裕隆、山田 亮、安蘇 芳雄、夛田 博一，第６３回応用物理学会春季学術講演会，2016 年 3 月 21 日，東京工業大学大岡山キャンパス、東京．[A01-A03 共同研究]

その他国際学会　40 件、国内学会 12 件.

アウトリーチ活動

［1］社会人向け講義、大阪大学ナノサイエンス・ナノテクノロジー高度学祭教育研究プログラム）、2015/11/24，大阪大学中之島センター（大阪市）、社会人対象、参加者数 13 名（遠隔講義含む）.

［2］有機 EL の作製実習、大阪大学「いちょう祭」、2015/5/2、大阪大学豊中キャンパス、10 名程度.

報道発表・受賞などの特記事項

(H28 年度) 2016/4/19 日経産業新聞「分子のダイオード開発」 [A01-A03 共同研究].

A03 公募班

研究課題名　単一分子接合の形成過程と構造熱揺らぎに関する第一原理シミュレーション

(H28-29)不揮発性抵抗変化メモリの動作機構解明と集積化への展開

研究代表者　北海道大学触媒科学研究所・准教授・中山哲

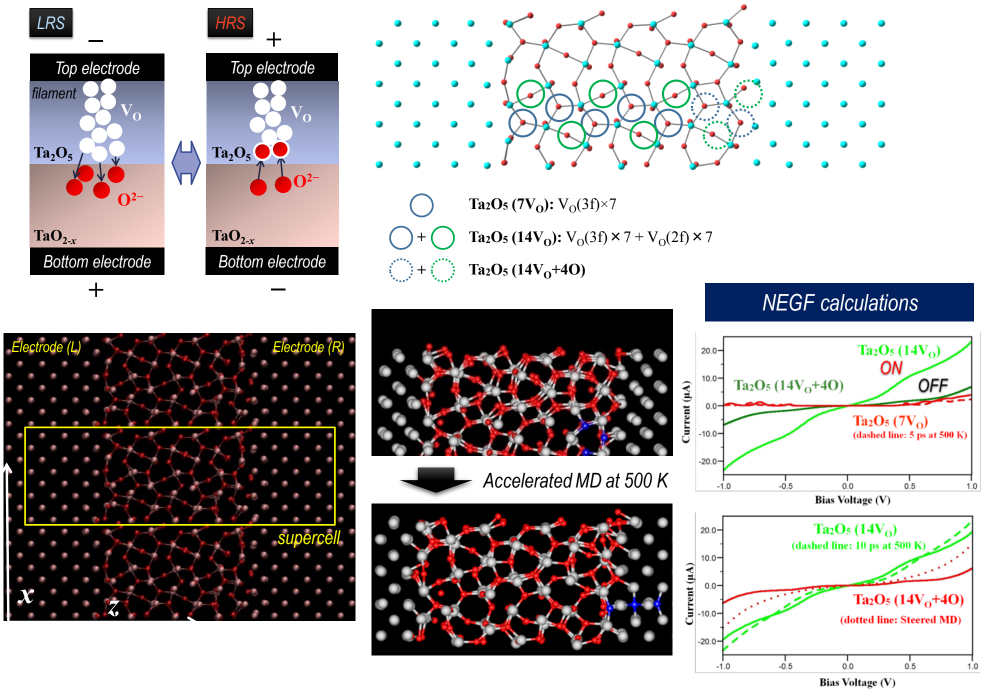
1. 目的

酸化物（Ox）を金属電極（Metal）で挟んだ M−Ox−M 構造を利用した不揮発性抵抗変化型メモリ（ReRAM）の研究開発が活発に行われているが、伝導フィラメントの構造や電子状態、導電メカニズム、さらに抵抗スイッチング効果における物理的メカニズムは未だ議論の対象となっており、微視的な機構解明が強く望まれている。

本研究では、タンタル酸化物（Ta_2O_5）を利用した M−Ta_2O_5−M 構造に対して第一原理計算、特に分子動力学（MD）計算と伝導計算を活用し、構造と導電メカニズム、さらに熱力学的安定性を検討する。

2. 平成 27 年度の成果

(1) λ-Ta_2O_5 中の酸素欠陥濃度と伝導度の相関 (2) SET/RESET の動的メカニズムの解明



- 金属/酸化物界面における酸化還元過程が伝導度を支配
- 熱揺らぎにより伝導度が大きく変化（ばらつき）
- Accelerated MD を用いて酸化物中の酸素イオンを活性電極側に移動させることで SET/RESET 動作を電極界面での酸化還元過程として捉え、抵抗変化比を評価
- 第一原理伝導計算において、A03 班・浅井グループとの共同研究（HiRUNE module）
- 他、A01 班・アルブレヒトグループと塗布型熱活性化遅延蛍光材料（カルバゾールデンドリマー）の構造と光物性の理論計算に関して共同研究を実施

3. 平成 28 年度計画

- M–Ta_2O_5–M モデルに対して、抵抗スイッチング効果のメカニズム解明を行い、制御因子の抽出を行う。酸素イオンの移動現象を調べ、第一原理伝導計算から評価する電流誘起による力と比較することで、ジュール熱による力との競合関係を明らかにする。（A03 班・浅井グループが有する第一原理伝導計算プログラム(HiRUNE)を用いて、電子ーフォノン相互作用を含めた伝導計算を行う）
- 分子 ReRAM への展開（共同研究提案）

4. 業績リスト

【論文および図書】

[1] Total Synthesis of Palau'amine, K. Namba*, K. Takeuchi, Y. Kaihara, M. Oda, A. Nakayama, A. Nakayama, M. Yoshida, and K. Tanino*, *Nature Commun*. **6**, 8731 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9731

[2] Energy dissipative photo-protective mechanism of carotenoid spheroidene from the photoreaction center of purple bacteria Rhodobacter sphaeroides, S. Arulmozhiraja, N. Nakatani, A. Nakayama, and J. Hasegawa*, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **17**, 23468-23480 (2015). DOI: 10.1039/C5CP03089G

[3] Matrix site effects on vibrational frequencies of HXeCCH, HXeBr, and HXeI: a hybrid quantum-classical simulation, K. Niimi, T. Taketsugu, and A. Nakayama*, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **17**, 7872-7880 (2015). DOI: 10.1039/C5CP00568J

[4] Excited-State Relaxation of Hydrated Thymine and Thymidine Measured by Liquid-Jet Photoelectron Spectroscopy: Experiment and Simulation, F. Buchner, A. Nakayama*, S. Yamazaki, H. –H. Ritze, and A. Lübcke*, *J. Am. Chem. Soc*. **137**, 2931-2938 (2015). DOI: 10.1021/ja511108u

[5] HXeI and HXeH in Ar, Kr, and Xe matrices: Experiment and simulation, C. Zhu, K. Niimi, T. Taketsugu, M. Tsuge, A. Nakayama*, and L. Khriachtchev*, *J. Chem. Phys*. **142**, 054305-1-10 (2015). DOI: 10.1063/1.4906875

[6] Synthesis of yellow and red fluorescent 1,3a,6a-triazapentalenes and the theoretical investigation of their optical properties, K. Namba*, A. Osawa, A. Nakayama*, A. Mera, F. Tano, Y. Chuman, E. Sakuda, T. Taketsugu, K. Sakaguchi, N. Kitamura, and K. Tanino*, *Chem. Sci*. **6**, 1083-1093 (2015). DOI: 10.1039/C4SC02780A

【招待講演】

[1] First-principles simulations of oxygen vacancy transport at the metal/metal-oxide interface, A. Nakayama, ICCMSE 2016 (Computational Chemistry), Athens, Greece, Mar. 17-20, 2016. [A03 班内共同研究]

[2] 第一原理シミュレーションによる抵抗変化型メモリの動作機構の検討，中山哲，精密工学会超精密加工専門委員会第 69 回研究会「固体表面・界面における分子デバイス開発の新展開」，2016 年 1 月 15 日，ホテル新大阪コンファレンスセンター，大阪市．[A03 班内共同研究]

[3] Vibrational spectroscopy of noble-gas compounds in matrix environments: a hybrid quantum-classical simulation, A. Nakayama, PACIFICHEM 2015, Symposium (#199), Recent Progress in Matrix Isolation Species, Honolulu, HI, USA, Dec. 15-20, 2015.

[4] Computational Study of Excited-State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Bases, A. Nakayama, The International Conference on Theoretical and High-Performance Computational Chemistry (ICT-HPCC15), Qingdao, China, Sep. 26-29, 2015.

[5] Excite-State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Bases, A. Nakayama, The 15th ICQC Satellite Meeting, "Recent Advances in Quantum Dynamics and Thermodynamics of Complex Systems", Peking University, Beijing, China, Jun. 4-7, 2015.

【学会発表】

[1] First-principles simulations of the switching mechanism in tantalum oxide-based resistive memory devices, A. Nakayama, J. Hasegawa, and H. Nakamura, Psi-k 2015 Conference, San Sebastian, Spain, Sep. 6-8, 2015. [A03 班内共同研究]

[2] タンタル酸化物における酸素欠陥濃度と電気伝導度の相関に関する理論的研究，中山哲，長谷川淳也，中村恒夫，第 116 回触媒討論会，2015 年 9 月 16-18 日，三重大学，三重県津市．[A03 班内共同研究]

[3] 総合件数（7 件）

A03 公募班

研究課題名　　AFM/STM による単分子接合の電気伝導度と結合様式の関係の解明

（H28-29）ＡＦＭ／ＳＴＭによる力刺激に対する分子系の応答の解明

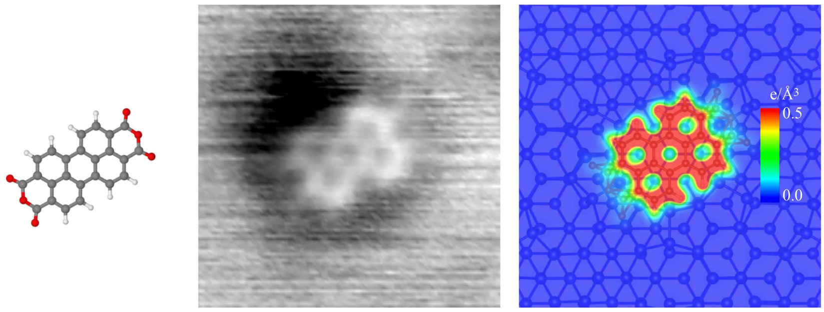
研究代表者　　東京大学大学院新領域創成科学研究科・准教授・杉本宜昭

連携研究者　　塩足亮隼（東大）

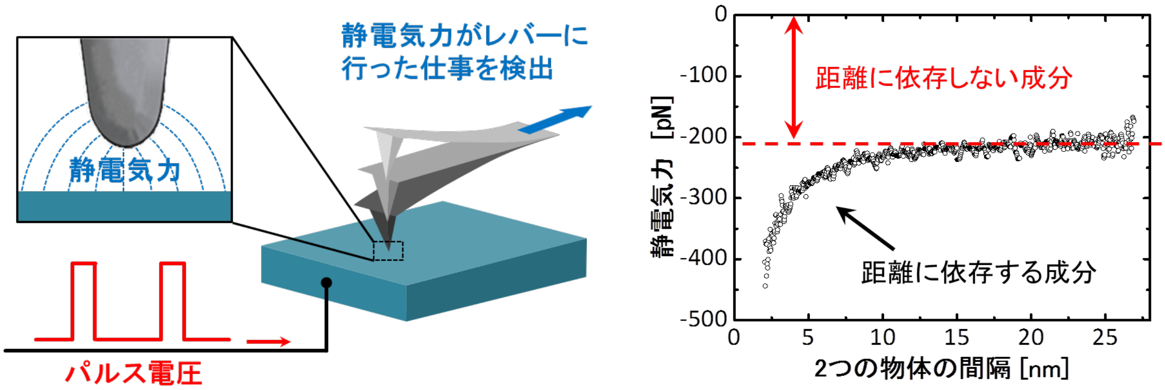
1. 目的

近年、原子間力顕微鏡（AFM）を用いた有機分子の研究が、目覚しく発展している。AFM は、分子内の構造や結合手を可視化することを可能にし、分子軌道を可視化する走査型トンネル顕微鏡（STM）とは、相補的な手法として、重要な位置を占めつつある。本研究では、単分子接合の電気伝導度と結合様式との関係を明らかにすることを目的とする。

2. 平成 27 年度の成果



原子間力顕微鏡を用いて、有機分子内部の結合手（分子骨格）を室温で可視化した。探針先端の活性度に依らず分子を可視化することができることが判明した。



原子間力顕微鏡をベースとした静電気力の精密測定法を開発した。

3. 平成 28 年度計画

- AFM 探針を単分子に近づけたときの、パウリの斥力による電気伝導度の変化を明らかにする。A01 宇野班と A03 坂口班から提供された有機分子を使って研究する。
- 分子組織体の一部を帯電させ、静電気力によって、その帯電状態を操作できることを、局所電位分布の計測によって明らかにする。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Chemical structure imaging of a single molecule by atomic force microscopy at room temperature, K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondracek, P. Jelinek, and Y. Sugimoto,
Nature Communications vol. 6 (2015) pp. 7766 1-7, DOI: 10.1038/ncomms8766

[2] Accurate extraction of electrostatic force by a voltage–pulse force spectroscopy, E. Inami, and Y. Sugimoto,
Physical Review Letters (Featured in Physics, Focus Stories) vol. 114 (2015) pp. 246102 1-5,
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.246102

[3] Interplay between switching driven by the tunneling current and atomic force of a bistable four-atom Si quantum dot, S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, V. Zobac, P. Pou, L. Rodrigo, P. Mutombo, R. Perez, P. Jelinek, and S. Morita
Nano Letters vol. 15 (2015) pp. 4356-4363, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00448

[4] 原子間力顕微鏡で化学結合は見えるのか？, 杉本宜昭
化学 vol. 70 (2015) pp. 32-36

[5] 2 物体間に働く力の精密測定, 杉本宜昭
パリティ vol. 31 (2016) pp. 52-56

招待講演

[1] 原子間力顕微鏡を用いた単原子分子計測と操作, 杉本宜昭, 第 13 回 学融合ビジュアライゼーションシンポジウム, 2015 年 6 月 30 日, 東京大学 柏キャンパス

学会発表 総合件数：30 件

[1] Imaging the Chemical Structure of Single Molecule by Atomic Force Microscopy at Room Temperature, <u>K. Iwata</u>, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondracek, P. Jelinek and Y. Sugimoto,
23th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), 2015 年 12 月 12 日, Hilton Niseko Villege, Niseko, Japan

[2] Single Molecule on Si(111)-(7x7) Imaged by AFM at Room Temperature, <u>K. Iwata</u>, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondráček, P. Jelinek and Y. Sugimoto, 18th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM 2015), 2015 年 9 月 9 日, Cassis, France

報道発表・受賞などの特記事項

2015 年 7 月 24 日 科学新聞「室温で分子の形を可視化」

2015 年 7 月 22 日 日経産業新聞「室温で分子の形観察」

2015 年 6 月 23 日 日経産業新聞「静電気力を精密測定」

2015 年 6 月 15 日 公益財団法人 宇部興産学術振興財団 学術奨励賞 杉本宜昭

2015 年 5 月 23 日 第 34 回表面科学学術講演会 講演奨励賞 スチューデント部門 岩田孝太 (D2)

A03 公募班

研究課題名　　単一分子組織化を目指す新規グラフェン分子細線の合成

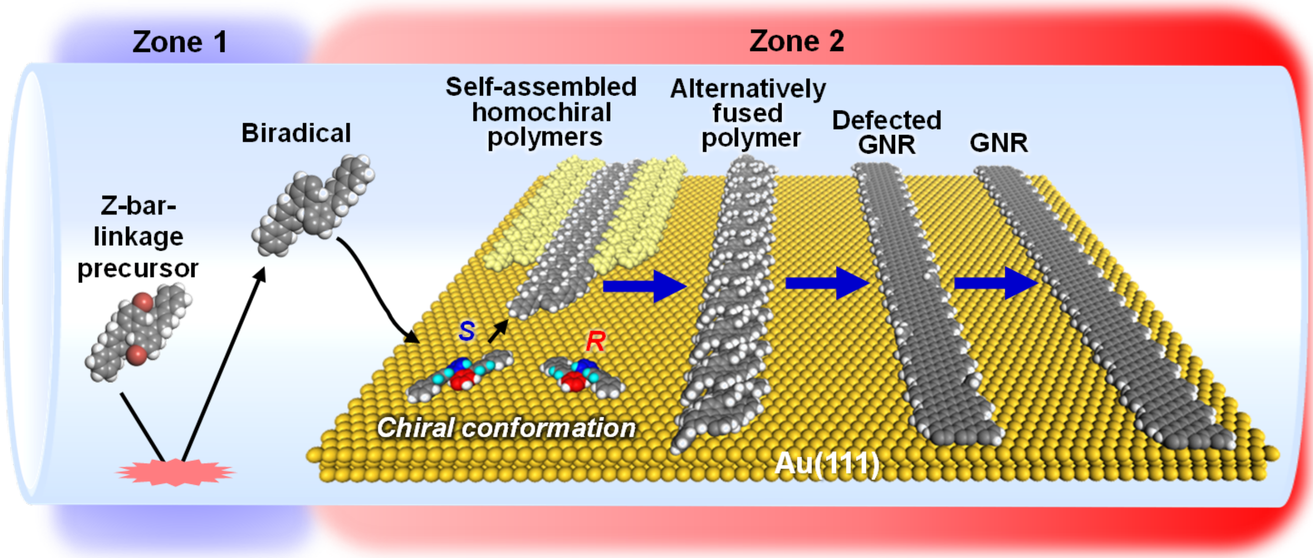
(H28-29) 表面分子アーキテクト技術を用いる新規グラフェン細線の合成

研究代表者　　京都大学エネルギー理工学研究所・教授・坂口浩司

1. 目的

本提案では、我々が開発した２ゾーン型化学気相成長法を用い、分子設計した原料分子を新触媒作用により重合・脱水素縮環することにより、従来困難であったエッジ構造と分子幅を制御した「新ナノ炭素物質」の合成法を開発し、未知の基礎物性の探索・解明を目指す。

2. 平成 27 年度の成果



H. Sakaguchi, S. Song, T. Kojima, T. Nakae,
Homochiral-polymerization-driven selective growth of GNRs
***Submitted*.**

・新しい分子アーキテクト技術「表面分子変形触媒」に基づく新ナノ炭素材料合成法を確立した。

・我々が開発した２ゾーン型化学気相成長法を用い、分子設計した"Z-bar-linkage"型の複雑・柔軟な構造を持つ前駆体分子(ラジカル)が Au(111)上で非対称ｺﾝﾌｫｰﾒｰｼｮﾝ'表面誘起キラル構造'に変形し、自己組織化ホモキラル高分子、交互縮環高分子、部分縮環 GNR、完全縮環 GNR への高効率な経路選択的表面化学反応を実現した。

・本手法で表面合成したアセン型 GNR（ジグザグ型と同じ成長軸を持つ）は成長した金属基板から単離可能であり、優れた半導体的性質を示すことを明らかにした。

3. 平成 28 年度計画

・“表面自己組織化 GNR”の分子間縮環反応を用いる新ナノ炭素物質(G-maze)の創製

・ 新物質の機能探索・解明（熱電効果、磁性）

・ 望みのエッジ構造を形成可能な新規“Z-bar-linkage”型前駆体分子の設計・合成

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Room Temperature Phosphorescence of Crystalline 1,4-Bis(aroyl)-2,5-dibromobenzenes, M. Shimizu, A. Kimura, H. Sakaguchi, *European Journal of Organic Chemistry*, **40**, 467-473, 2015. DOI: 10.1002/ejoc.201501382.

[2] Effect of Gold and Silver Nanoparticle in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrene Sulfonate) layer on Inverted-Type Organic Thin-Film Solar Cells, Y. Yagi, T. Akiyama, T. Matsumoto, H. Sakaguchi, T. Oku, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **40**, 331-334, 2015. DOI: 10.14723/tmrsj.40.331.

[3] Effect of Gold and Silver Nanoparticle in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrene Sulfonate) layer on Inverted-Type Organic Thin-Film Solar Cells, T. Matsumoto, T. Akiyama, S. Banya, D. Izumoto, H. Sakaguchi, T. Oku, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **78**, 692-697, 2015. DOI: 10.1007/s10971-016-3990-7.

招待講演

[1] Graphene Nanoribbons Produced by 2-Zoned Chemical Vapor Deposition, H. Sakaguchi, *The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, 2015.12.20, Honolulu, Hawaii, USA.

学会発表

[1] Bottom-Up Surface Synthesis of sub-1 nm Graphene Nanoribbons by Radical-polymerized-Chemical Vapor Deposition, T. Nakae, H. Sakaguchi, *International Workshop on Molecular Architectonics*, 2015.8.3, 知床.

[2] Surface Synthesis of Acene-type Graphene Nanoribbon, T. Nakae, S. Song, T. Kojima, H. Sakaguchi, 第 50 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2016 年 2 月 20 日, 東京.

他　計１３件

アウトリーチ活動

なし

報道発表・受賞などの特記事項

[1] 中江隆博　日本化学会第 96 春季年会(2016) 優秀講演賞(産業)「表面変型する新規前駆体分子を用いる炭素ナノリボンの合成」

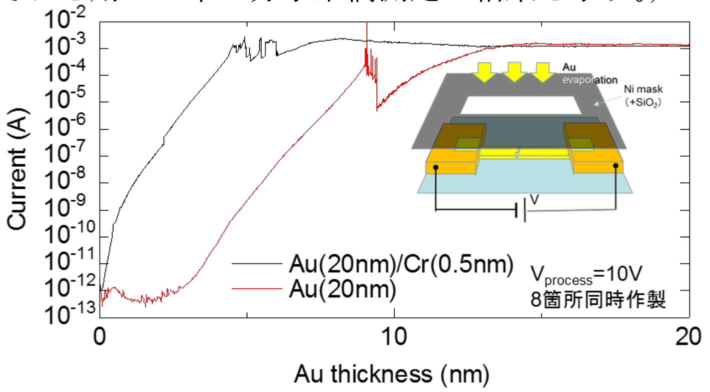
A03 公募班
研究課題名　　ナノギャップ電極を用いた分子 ReRAM の創成
(H28-29)低コストナノギャップ電極作製手法と単一分子ガスセンサの開発
研究代表者　　産業技術総合研究所　主任研究員　内藤泰久
分担者　　石田敬雄（産総研）

1. 目的

本研究課題では申請代表者がこれまで十分に蓄積した「ナノギャップ電極」作製法のノウハウとその精密なコンポジット化技術を通じて、分子・金属コンポジット型素子構造形成に取り組み、新しい分子素子の創成に取り組むことを目的とする。特に分子と金属イオンの相互作用を利用した、分子による不揮発性メモリである‘分子 ReRAM’素子の実証にチャレンジする。その目的のためには、原子サイズに制御されたナノギャップ電極の作製と、それを利用した分子のギャップ間への架橋技術が必要である。今回はナノギャップ電極への分子の架橋技術を中心に探索を行った。

2. 平成 27 年度の成果

ナノギャップ電極の作製はこれまで、光露光や電子ビーム露光など非常に高額なパターンニングプロセスを必要としていた。これは、一回の測定ごとに使い捨てにするナノギャップ電極の高コスト化の原因のひとつであった。そこで、コストの低いメタルマスクによるパターンニングでナノギャップ電極が作製可能か探求した。しかし、メタルマスクはパターニング精度が低く、数 10μm 台の大きなパターンでも作製できなければならない。そこで内藤らが独自に見出した蒸着時エレクトロマイグレーション法を取り入れて、ナノギャップの作製を試みた。結果、パターンが大きくなった影響で、一部ナノギャップができにくい条件も存在したが、光露光や電子ビーム露光などと同様に sub1nm 幅のナノギャップ電極が作製可能であることが分った。また、メタルマスク利用によりウエットプロセスフリーが可能となったため、蒸着金属の選択肢の拡張や接着層なしで金のナノギャップ電極作製など、より電極作製の自由度が向上できることが分った。(下図に電極作製時の結果およびそれを用いた単一分子架橋測定の結果を示す。)



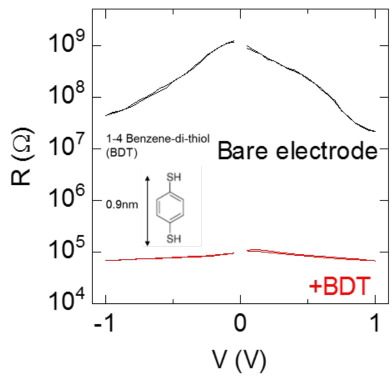


図　蒸着中におけるプロセス電流変化の接着層有無依存性（左）BDT 分子架橋前後の IV ｶｰﾌﾞ（右）

3. 平成 28 年度計画

・低コストナノギャップ電極作製技術の開発
・ナノギャップスイッチ効果を用いたギャップ幅狭窄化による分子架橋手法の検討
・分散型ナノギャップ電極の有効性の検証

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Formation of accurate 1-nm gaps using the electromigration method during metal deposition, Yasuhisa Naitoh, Qingshuo Wei, Masakazu Mukaida, and Takao Ishida, *Appl. Phys Express*, **0**, 035201-1-4, 2016. DOI: 10.7567/APEX.9.035201

学会発表

［1］ Self-Aligned Formation of Sub 1 nm Gaps Utilizing Electromigration during Metal Deposition, 内藤 泰久,石田 敬雄, International Workshop of Molecular Architecton, 2015 年 8 月 5 日, 知床

[1] メタルマスクパターニングを用いた単分子計測用ナノギャップ電極作製, 内藤 泰久, 衛 慶碩, 石田 敬雄, 分子アーキテクトニクス研究会, 2015 年 10 月 23 日, 京都

[2] メタルマスクパターニングを用いた単分子計測用ナノギャップ電極作製, 内藤 泰久, 衛 慶碩, 石田 敬雄, 応用物理学会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋

[3] メタルマスクパターニングを用いた単分子計測用ナノギャップ電極作製, 内藤 泰久, 衛 慶碩, 石田 敬雄, 分子アーキテクトニクス研究会, 2015 年 10 月 23 日, 京都市

[4] Self-Aligned Formation of Sub 1 nm Gaps Utilizing Electromigration during Metal Deposition, 内藤 泰久, 松下　龍二, 木口　学,　 塚越 一仁, 石田 敬雄, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), 2015 年 12 月 16 日,　米国

A03 公募班 (H28-H29)

研究課題名　　単一分子の物性とデバイス特性のギャップを埋める
　　　　　　　時空間オペランドX線分光の開拓

研究代表者　　東北大学電気通信研究所・准教授・吹留博一

分担者　　　　無し

1. 目的

デバイスの高性能化は、皮相的に、活性層以外の寄生領域(例：接触抵抗)の顕著な寄与をもたらす。例えば、申請者らが作製した単一分子：グラフェンのトランジスタ(GFET)の活性層(チャネル)の真性キャリア移動度はSiの100倍以上に達するが、寄生抵抗を含む外因性キャリア移動度はSiの数倍程度に留まってしまう。これは、活性層を取り囲む界面(例:コンタクト金属との界面)によりグラフェンの電子状態が変化することに起因する。活性層が極小化された単分子デバイスにおいては、この寄生領域の寄与がより一層顕著になる。

本公募研究では、このような寄生領域の寄与を解明する為に、実際に動作しているデバイスの電子状態を高分解能(40ps・<100 nm)で調べる時空間オペランドX 線分光を開拓し、以て、単一分子デバイスの物性とデバイス機能の関係を解明する。

2. 平成28年度計画

・界面による電子状態変化に起因する物性とデバイス特性のギャップを埋めることを目的として、本公募研究の第一項目：時空間オペランドX 線分光の開拓を行う。

・具体的には、モデル試料として、GaN/AlGaN界面二次元電子系を利用した高速トランジスタ(GaN-HEMT)を用いて、パルス化されたX線とゲート・ドレイン電圧を同期させて、時間分解・空間分解されたX線吸収スペクトルを取得する。

・この結果から時空間オペランドX線分光の確からしさを検証し、次年度の単一分子：グラフェンを用いた高速トランジスタの時空間オペランドX線分光を開拓する予定である。

A04 計画班

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

研究代表者　　北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター・教授・葛西誠也

1. 目的

単一分子系に相応しいブール論理演算手法、アーキテクチャの開拓と実装のための要素技術の構築、および確率共鳴に基づく単一分子デバイス動作信頼性向上を目的とする。

2. 平成 27 年度の成果

１．ブール論理ユニバーサルゲートとして機能するグラフェン３分岐ナノ接合（TBJ）素子の出力特性改善に向けたグラフェンナノリボン（GNR）適用素子作製プロセスを開発した（**図１**、A01 小川・田中 G、A03 山田 G 共同研究）。

２．双安定系確率共鳴における反直感的応答の起源解明に至った。

３．ゆらぎを利用し最適化問題解探索する電子アメーバシステムにおいてネットワーク化による変数規模拡大と問題（インスタンス）変更を可能にした（**図２**）。本システム内の素子ばらつきによる局在（クセ）解消に 1/*f* ゆらぎが有効であることを見出した。

４．分子表面分散 GaAs ナノワイヤ FET の電流雑音計測に基づく分子電荷情報動的検出に向け単分子均一表面分散のため静電塗布法を導入し分散条件を探索した。

５.分子ネットワークの微小電荷時空間分解検出のためのデバイスコンセプトを考案し、デバイス試作と基礎特性評価を進めた（A01 小川 G 共同研究）。

６.単分子膜ダイオードの非線形電流バーストを見出した（**図３**、A03 多田 G 共同研究）。

図１

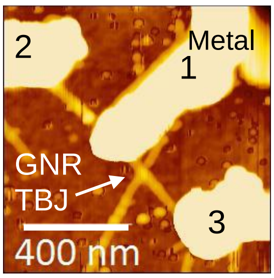


図２

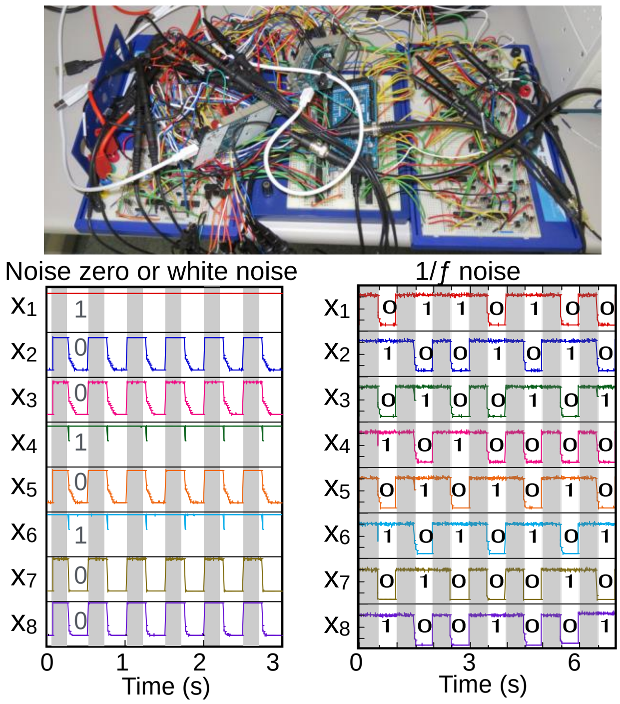
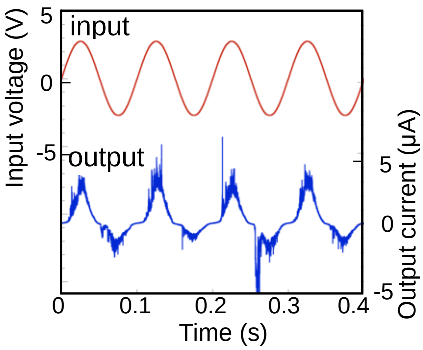


図３



平成 28 年度計画

１．グラフェンナノリボン（GNR）を用いた３分岐ナノ接合素子のオーミック接合を中心としたプロセス改善と素子特性評価（A01 小川・田中 Gr., A03 山田 Gr.共同研究）

２．電子アメーバの最適化問題解探索能力とゆらぎ相関解明、分子ネットワーク化検討

３．単分子ダイオードの非線形電流バーストメカニズム解明と確率共鳴やパルス発生源への応用（A03 多田 Gr.共同研究）

４．独自開発の半導体単一電子トラップ検出技術を単分子電荷信号計測へ展開

3. 業績リスト

論文および図書

[1] Detection of discrete surface charge dynamics in GaAs-based nanowire through metal-tip-induced current fluctuation, S. Inoue, R. Kuroda, X. Ying, M. Sato, and S. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys*., **54**, 04DN07.1-5, 2015. DOI:10.7567/JJAP.54.04DN07

[2] Structural parameter dependence of directed current generation in GaAs nanowire-based electron Brownian ratchet devices, Y. Abe, R. Kuroda, X. Yin, M. Sato, T. Tanaka, and S. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 06FG02.1-4, 2015. DOI: 10.7567/JJAP.54.06FG02

[3] Amoeba-inspired nanoarchitectonic computing implemented using electrical Brownian ratchets, M. Aono, S. Kasai, S.-J. Kim, M. Wakabayashi, H. Miwa, and M. Naruse, *Nanotechnology*, **26**, 234001.1-8, 2015. DOI: 10.1088/0957-4484/26/23/234001

[4] Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles, H. Tanaka, R. Arima, M. Fukumori, D. Tanaka, R. Negishi, Y. Kobayashi, S. Kasai, T. Yamada, and T. Ogawa, *Sci. Rep*. **5**, 12341.1-8, 2015. DOI: 10.1038/srep12341［A01, A03, A04 共同研究］

[5] Analysis on Non-ideal Nonlinear Characteristics of Graphene-based Three-branch Nano-junction Device, X. Yin, M. Sato, and S. Kasai, *IEICE Trans. Electron.*, **E98C**, 434-438, 2015. DOI: 10.1587/transele.E98.C.434

[6] Detection of discrete surface charge dynamics in GaAs-based nanowire through metal-tip-induced current fluctuation, M. Sato, X. Yin, R. Kuroda, and S. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 02BD01.1-5, 2016. DOI: 10.7567/JJAP.55.02BD01

その他英文論文査読付き２編、英文図書１編（章執筆）

招待講演

[1] Stochastic Resonance in Nonlinear Electron Devices and Its Application, S. Kasai, K. Shirata, and Y. Inden , *Energy, Material and Nanotechnology (EMN) Hong Kong Meeting*, Dec. 9-11, 2015, Hong Kong (invited).

[2] Fluctuation-induced Dynamics and Information Transfer in Nonlinear Nanodevices and Molecular Devices, S. Kasai, Y. Abe, S. Inoue, K. Shirata, and M. Sato, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA (invited).

学会発表

[1] Detection of Surface Charge Dynamics in a GaAs-based Nanowire by Local Surface Potential Control, M. Sato, X. Yin, R. Kuroda, S. Inoue, and S. Kasai, 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), Niigata, Japan, June 16-19, 2015.

[2] X. Yin, M. Sato, and S. Kasai, "Implementation of A Complete Set of Logic Gates Using A Graphene-based Three-branch Nano-junction Device", The 42nd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2015), Santa Barbara, California, USA, June 28-July 2, 2015.

その他　国際学会 14 件（うち共同研究８件)、国内学会 18 件（うち共同研究７件)

アウトリーチ活動

[1] 国民との科学・技術対話推進事業（北大)、2015 年 10 月 28 日、立命館慶祥高校、同校２年、20 名

[2] キャリア教育北海道大学キャンパスツアー特別講義(立命館慶祥中学校)、2015 年 11 月 18 日、北大、立命館慶祥中学校 3 年生、17 名

報道発表・受賞などの特記事項

佐々木健太郎（M１）　第１９回応用物理学会北海道支部発表奨励賞　受賞

A04 計画班
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成
研究代表者　　大阪大学大学院理学研究科・教授・松本卓也

1. 目的

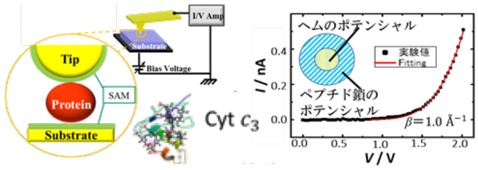
近年、単一分子の電気伝導性計測が著しく発展し、電極－分子接合の豊かな物理が明らかになりつつある。しかし、単一分子物性計測から分子スケールエレクトロニクスへ向かう道筋は、未だ明らかではない。既存の集積回路の中に単一分子を微小な電子素子として組み込むことは、現実的でないばかりか、技術的優位性も必然性も無い。自己組織化や揺らぎ、ノイズを生かした、個々の分子が働きながらもネットワークとして協奏的に働く脳のようなシステムを目指すべきであると考えた。本研究では、確率共鳴を基礎とする欠陥に寛容で柔軟な分子情報処理システムの基本的な原理を示すことを目的としている。

2. 平成 27 年度の成果

1. **ネットワーク型閾値演算回路の構築を目指して、閾値特性素子、配線、記憶素子としての可能性を含む分子についての電気特性計測を行った。**

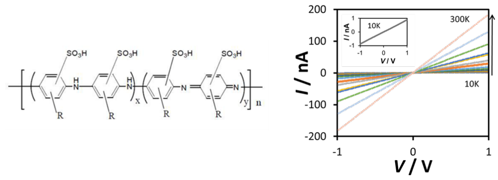
(1) タンパク質の単一分子伝導計測において、低いバイアス電圧で強い非線形性を示すためには、以下の３条件が重要であることを見出した。

・電極との結合が疎であること（トンネル結合）
・フローティング状態のポテンシャル井戸の存在
・電極間距離が 3nm 以上であること。



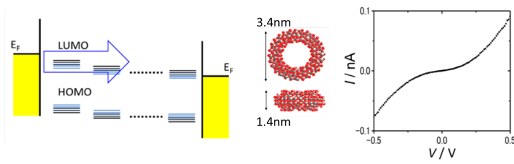
(2) 自己ドーピング機能を有し分子電線として期待されるポリアニリン分子の電気伝導特性を調べ、一般的な高分子導体にはない単一分子的振る舞いを明らかにした。

・溶液状態での単分子内自由電子の存在。
・極低温（10K）におけるオーミック伝導。
・300nm を超えるコヒーレンス長。



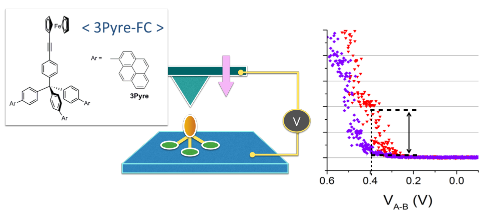
(3) 可逆的な多段階酸化還元が可能なポリオキソメタレート{$Mo_{154/152}$}-ring のネットワークについて電気伝導特性を調べ、以下の特異な電子的振る舞いを見出した。

・極低温（10K）で有限のコンダクタンス。
・極めて低い電荷エネルギー（0.03eV）。
・LUMO は多重縮退した非結合性電子準位。



2. **直立型3脚分子の自立分散状態の AFM 画像および圧力依存電気伝導度測定を行い、以下の結果を得た。[A01 家グループ共同研究]**

・グラファイト基板上でのマイグレーション
・荷重 47ｎN のとき単一分子電気抵抗は 330MΩ



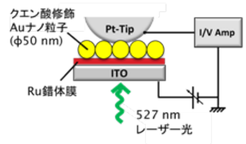
3. 平成 28 年度計画

・分子ネットワーク内部への光照射によるエネルギー供給法を確立する

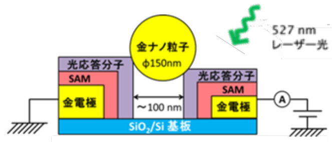
ダイオード型電荷分離機能を持つ色素分子の導入

金微粒子プラズモン共鳴によるホットエレクトロン導入

ネットワークの部分モデル系を用いて、単一分子光電気伝導特性を解明



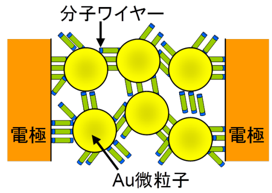
表面ー探針型



ナノギャップ架橋型

分散型ナノギャップ電極による分子架橋ネットワーク形成

金微粒子成長装置の立ち上げ[**A03 内藤グループ共同研究**]



・光励起単分子電子移動の画像化

電荷分離の時間分解イメージング、プラズモン誘起電場分布のイメージング

・自立型3脚分子［A01 家グループ共同研究］

アンカー部位の結合強さ測定、電気伝導度計測

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Nanoscale charge transport in cytochrome c_3/DNA network: Comparative studies between redox-active molecules, Harumasa Yamaguchi1, Dock-Chil Che, Yoshiaki Hirano, Masayuki Suzuki, Yoshiki Higuchi, Takuya Matsumoto*, *J. J. Appl. Phys*. 54[9], 095201-1-4 (2015).

[2] Conductance of single {Mo154/152}-ring probed by conductive AFM, H. Matsuo, S.Sumida, D.C. Che, H. Ohoyama, I. Nakamura, R. Tsunashima, T. Matsumoto, *Hyomen-Kagaku*, 2015, 36, 454-458.

[3] Nonlinear Electric Transport in Macromolecular System for Stochastic Computing, Takuya Matsumoto, Haruka Matsuo, Saki Sumida, Yoshiaki Hirano, Dock-Chil Che, Hiroshi Ohyama, *International Journal of Parallel, Emergent, and Distributed Systems*. DOI:10.1080/17445760.2016.1144186.

[4] Fine structures of organic photovoltaic thin films probed by frequency-shift electrostatic force microscopy, Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Takuya Matsumoto, submitted.

[6] Intra-grain conduction of self-doped polyaniline, Yuki Usami, Kentaro Imamura, Tomoki Akai, Dock-Chil Che, Hiroshi Ohoyama, Hikaru Kobayashi, Takuya Matsumoto, submitted

[7] Analysis of normalized isotherms of cytochrome c/DNA co-assembling at air-water interface, Pabitra Kumar Paul, Dock-Chil Che, Hiroyuki Kishimoto, Kento Araki, Takuya Matsumoto, submitted.

招待講演：国際１件、国内３件

[1]巨大分子系における非線形電子輸送，松本　卓也，第 12 回バイオオプティクス研究会, 2015 年 11 月 27-28 日　（発表日 11 月 27 日）TKP アクトタワーCC　（静岡県浜松市）

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

[3]ネットワーク型分子エレクトロニクスを目指して，松本卓也，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（札幌市）

[4]ナノスケール巨大分子系における非線形トンネル伝導ー分子エレクトロニクスへのアプローチ，松本卓也，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）

学会発表：国際１２件［A01 家グループと共同１件]、国内３３件［A01 家グループと共同７件］

[国際] [1] Nano-scale charge transport of DNA supramolecular networks, Takuya Matsumoto, The 14th European Conference on Organised Films (ECOF14), June 29 - July 2(7/2),2015, University of Genova.(Genova, Italy) [2] Nonlinear Electric Transport in Macromolecular System, Takuya Matsumoto, Haruka Matsuo, Yoshiaki Hirano, The 2015 Int. Symp on Nonlinear Theory Appl. (NOLTA2015), Dec. 1-4(12/4), 2015, 香港城市大学(Hong Kong, China) [3] Electric properties of self-doped polyaniline nanofiber , Yuki Usami, Kentaro Imamura, Tomoki Akai, Dock-Chil Che, Hiroshi Ohoyama, Hikaru Kobayashi, Takuya Matsumoto, The 14th European Conference on Organised Films (ECOF14), June 29 - July 2(6/30),2015, University of Genova.(Genova ,Italy)

[国内] [4]シトクロム c3 単一分子の非線形電気伝導特性，角田 早、蔡 徳七、松本 卓也，ナノ学会第 13 回大会，2015 年 5 月 11-13 日　（発表日 5 月 13 日）　東北大学片平さくらホール（宮城県仙台市）[5]ポリオキソ酸のナノ構造体形成と電気特性，岸本 裕幸、山口 晴正、蔡 徳七、中村 一平、綱島 亮、大山 浩、松本 卓也，第 76 回応用物理学会秋季学術講演会，2015 年 9 月 13-16 日（発表日 9 月 15 日）名古屋国際会議場（名古屋市）［6］]**[A01 共同研究**]導電性探針 AFM によるグラファイト上の三脚分子の電気伝導計測の検討，大塚 洋一、家 裕隆、安蘇 芳雄、松本 卓也，2015 年真空・表面科学合同講演会，2015 年 12 月 1-3 日　（発表日 12 月 1 日）つくば国際会議場（茨城県つくば市）[7]**[A01 共同研究]** 静電気力顕微鏡による有機薄膜太陽電池表面の電荷検出，荒木 健人、家 裕隆、安蘇 芳雄、松本 卓也，2015 年真空・表面科学合同講演会，2015 年 12 月 1-3 日　（発表日 12 月 3 日）つくば国際会議場（茨城県つくば市［8］ナノギャップ電極を用いた DNA-巨大分子ネットワークの電気伝導特性，山口 晴正、大塚 洋一、松本 卓也，2015 年真空・表面科学合同講演会，2015 年 12 月 1-3 日　（発表日 12 月 3 日）つくば国際会議場（茨城県つくば市）[9]自己ドープ型ポリアニリンのナノスケールグレイン内伝導，宇佐美 雄生、今村 健太郎、赤井 智喜、蔡 徳七、大山 浩 1、小林 光、松本 卓也，第 63 回応用物理学会春季学術講演会，2016 年 3 月 19-22 日（発表日 12 月 21 日）東京工業大学(大岡山)（東京都目黒区）

A04 計画班
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
研究代表者　　北海道大学大学院情報科学研究科・教授・浅井哲也
分担者　　　　大矢剛嗣（横国大）

1. 目的

単一分子・単一電子素子など、ゆらぎに鋭敏な粗粒素子において、ゆらぎを抑制する方向ではなく「活用」する方向で演算を行なう新規情報処理アーキテクチャを構築する。

2. 平成 27 年度の成果

A04 班がこれまで掲げてきたパルス生成、パルス伝搬および可塑性の機能を分子構造に落し込む方策の調整を行った。A01 班小川・田中グループのパルス生成デバイスのモデルを A04 赤井班とともに構築(パルス生成デバイスの性質を定性的に良く再現する)し、モデルにおける仮説を実証するために必要な実験の洗い出しを行った。

また、研究分担者（大矢）とともに、単一電子回路技術をベースにして、最終的なターゲットである粗粒素子（単一分子素子）の要素回路設計と検証を進めた。具体的には、単一分子素子への適用を念頭に、シンプルな構造で機能発現可能な脳型アーキテクチャや自然･生体模倣アーキテクチャを設計（一例として下図）し、コンピュータシミュレーションによる動作検証を行い、その実現可能性を見出した。また、並列して確率共鳴性を持つ回路設計も行い、上記アーキテクチャとの組み合わせにより雑音を利用し回路パフォーマンスを向上させる脳型回路等が実現可能であることを見出した。研究グループとしての成果として研究代表者と分担者の密な連携により、10 件程度の共同研究発表につなげることができた。さらには、A04 班内の別グループ(北大　葛西グループ)との共同研究も進み、同様に共同研究発表につなげることができた。

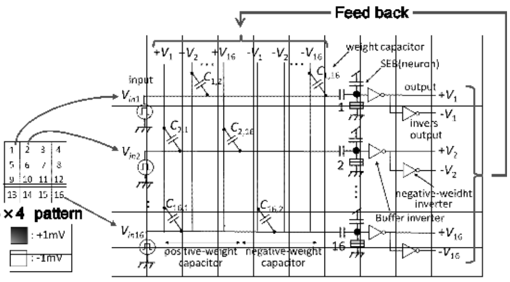


図　設計した脳型単電子回路

3. 平成 28 年度計画

- （共同研究：A01 小川・田中、A04 赤井）平成 27 年度に構築したパルス生成モデルの仮説を実験により実証し、モデルの完成度を上げた上で、そのモデルを分子構造に落とし込む
- 平成 27 年度の成果を踏まえて引き続き粗粒素子を意識した要素回路設計を進める
- 単一電子回路をベースにした中･大規模回路の設計とシミュレーションによる検証も進める
- A04 班内の共同研究の他に、他班の協力を仰ぎ、各班から提案されている実素子から得られる回路･デバイスパラメータを元に単一電子回路シミュレータの技術を利用したシミュレータを用意し、粗粒素子をベースにした回路の設計を試みる

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Ishimura K., Schmid A., Asai T., and Motomura M., "Stochastic resonance induced by internal noise in a unidirectional network of excitable FitzHugh-Nagumo neurons," Nonlinear Theory and Its Applications, vol. 7, no. 2, pp. 164-175 (2016).

[2] Ueyoshi K., Marukame T., Asai T., Motomura M., and Schmid A., "FPGA implementation of a scalable and highly parallel architecture for restricted Boltzmann machines," Circuits and Systems, vol. 7, (2016), in press.

[3] 浅井 哲也, "ニューロモルフィック工学・脳型機械学習ハードウェアの行方," 日本神経回路学会誌, vol. 22, no. 4, pp. 162-169 (2015).

[4] M. Takano, T. Asai, and T. Oya, "Design and evaluation of single-electron associative memory circuit," International Journal of Parallel, Emergent and Distributed Systems, (2016), in press. [A04 班内共同研究]

[5] K. Shirata, Y. Inden, S. Kasai, T. Oya, Y. Hagiwara, S. Kaeriyama, and H. Nakamura, "Robust myoelectric signal detection based on stochastic resonance using multiple-surface-electrode array made of carbon nanotube composite paper," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 55, 04EM07(5 pages), (2016). [A04 班内共同研究]

[6] R. Hirashima and T. Oya, "Design of Thermal-Noise-Harnessing Single-Electron Circuit for Efficient Signal Propagation," Japanese Journal of Applied Physics, (2016), in press.

招待講演

[1] Asai T., "Machine learning systems on FPGA/VLSI and their potential applications," CiNet Friday Lunch Seminar, NICT, Suita, Japan (Nov. 27, 2015).

[2] 浅井 哲也, "FPGA と人工ニューラルネット," 第 25 回 日本神経回路学会 全国大会 企画シンポジウム～高性能計算技術が加速する脳神経回路シミュレーション～, The University of Electro-Communications , Tokyo, Japan (Sep. 2-4, 2015).

[3] 浅井 哲也, "機械学習のデジタル実装と応用," 東北大学電気通信研究所 ブレインウェア工学研究会, Tohoku University, Sendai, Japan (Apr. 28, 2015).

[4] <u>T. Oya</u> and T. Asai, "Emerging computation on single electron circuits and devices," The 3rd Bilateral Italy-Japan Seminar of Silicon Nanoelectronics for Advanced Applications, Kyoto, Japan (Jun. 16, 2015). [A04 班内共同研究]

学会発表

[1] <u>M. Takano</u>, T. Asai, T. Oya, "Design of nano-electronic neural-network associative memory circuit for single-molecule devices," The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii, U.S.A., (Dec. 17, 2015). [A04 班内共同研究]

その他、国際会議発表 13 件（内、6 件 A04 班内共同研究）、国内学会･研究会発表 20 件（内、2 件 A04 班内共同研究）

アウトリーチ活動

[1] （一般企業向けセミナー）浅井 哲也, "ニューロチップ概要 ～歴史と流派、現在の動向と可能性のある未来～," STARC アドバンストセミナー ニューロチップ 1～概要／回路アーキテクチャ～, 川崎市産業振興会館, Tokyo, Japan (Nov. 6, 2015).

報道発表・受賞などの特記事項

該当なし

A04 公募班

研究課題名　分子集合体における特異な電子状態を利用した非線形動作の探索とその制御

研究代表者　名古屋大学大学院工学研究科・教授・岸田英夫

分担者　なし

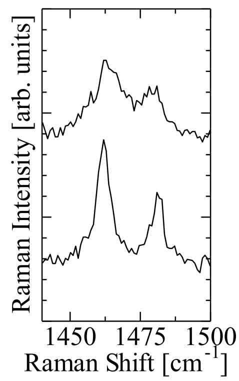
1. 目的

分子集合体は単一分子状態とは異なる様々な特異な電子状態を示すことがある。これらの様々な電子状態の存在は、非線形抵抗や種々の非線形現象の起源となりうる。分子集合体における非線形電子応答の知見を利用し、分子機能のアーキテクトニクスにより、新たな機能性創出を目指す。電流発振･パルス発振の機構の理解や最適物質の探索をベースに、非線形性の多段利用、組み合わせ利用、エネルギー供給を含む動作機構について、実際の分子集合体、分子性結晶を用いて研究を進める。

2. 平成 27 年度の成果

（１）秩序状態を示す物質の探索と光学応答の研究：コロネン錯体と BEDT-TTF 錯体を中心に､分子集合体における電子の秩序状態と光学応答の関係について研究を行った。特に、コロネン錯体における価数と電子状態の関係などの理解に重点を置き、重水素化したコロネンを用いた錯体や種々の結晶構造のコロネン錯体のラマン散乱スペクトルについて系統的な検討を行った。

（２）分子集合体における外場印加状態の研究：非線形伝導を示す分子集合体における外場印加による状態制御を検討した。α´型 BEDT-TTF 錯体を用いて、低温領域における光照射による状態変化を試みた（右図)。



BEDT-TTF 錯体における光照射による状態変化。ラマン散乱法による観測例（光照射直後（上）と光照射 5 分経過後（下))。

3. 平成 28 年度計画

最適物質の探索：より安定したパルス発生のための物質系の探索を行う。具体的には BEDT-TTF 系物質やコロネン等の多環芳香族炭化水素系物質を対象とする。詳細な電子状態の決定を目的に、電気的測定法および種々の分光手法を用いる。

光エネルギーによる振動現象の発生、非線形パルス生成・制御：光パルスあるいは光エネルギーによる振動・パルス発生を目指す。光エネルギーにより状態変化を起こさせ、パルスを発生させる実験を行う。また生成する振動・パルス信号のエネルギー自体を光により供給する方策や、回路の動作を光によって制御することについても検討する。

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Improved Dynamic Properties of Charge-Transfer-Type Supramolecular Rotor Composed of Coronene and F_4TCNQ, Yukihiro Yoshida, Yoshihide Kumagai, Motohiro Mizuno, Kazuhide Isomura, Yuto Nakamura, Hideo Kishida, and Gunzi Saito, *Crystal Growth & Design*, **15**, 5513-5518, 2015. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01138

[2] Conducting π Columns of Highly Symmetric Coronene The Smallest Fragment of Graphene, Yukihiro Yoshida, Kazuhide Isomura, Hideo Kishida, Yoshihide Kumagai, Motohiro Mizuno, Masafumi Sakata, Takashi Koretsune, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, Mitsuhiko Maesato, and Gunzi Saito, *Chemistry -A European Journal*, **22**, 6023-6030, 2016. DOI: 10.1002/chem.201505023

招待講演

[1] 開殻π電子系をみるレーザー分光技術，岸田英夫，新学術領域研究「π 造形科学：電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」第２回公開シンポジウム，2015 年 6 月 8 日，大阪市中央公会堂，特別講演

学会発表

[1] Electronic states of cationic-coronene complexes investigated by optical spectroscopy, Kazuhide Isomura, Hideo Kishida, Yukihiro Yoshida, Gunzi Saito, International Workshop on Molecular Architectonics, 2015 年 8 月 5 日，北海道斜里郡斜里町

[2]有機電荷移動錯体 α´-(BEDT-TTF)$_2$AuBr$_2$における非線形伝導，堀川竜太郎，岸田英夫，吉田幸大，齋藤軍治，第６回分子アーキテクトニクス研究会，2015 年 10 月 23 日，京都大学桂キャンパス（京都市）

[3] Current Oscillation and Pulse Generation Based on Nonlinear Conducting Behaviors in Organic Molecular Systems, Hideo Kishida, International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2015)，2015 年 12 月 4 日，Hong Kong, China

他７件　合計１０件

アウトリーチ活動

[1] 愛知県立明和高等学校　SSH部　見学

日時：2015年8月20日（木）14:00-16:00

場所：名古屋大学東山キャンパス工学部3号館

内容：マイケルソン干渉計の見学及び実験体験、研究紹介

受け入れ：SSH部部員（高校生）および指導教員　17名（生徒16名、引率教員1名）

報道発表・受賞などの特記事項：なし

A04 公募班

研究課題名　　雑音発生装置を組み込んだナノカーボン材料多形路確率共鳴素子の開発

（H28-29）一分子雑音発生機構の解明と確率共鳴素子への応用

研究代表者　　大阪大学大学院工学研究科・助教・赤井恵

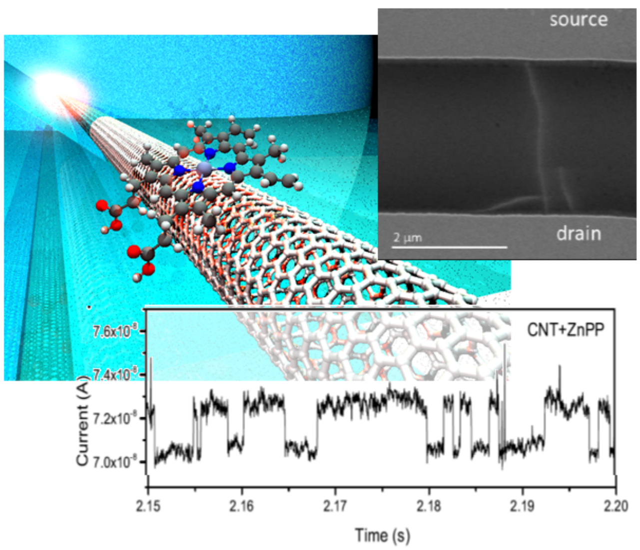
1. 目的

電極間に架橋させたカーボンナノチューブ（CNT）を用いて信号伝達多形路素子を作製し、２端子間における多経路確率共鳴現象の発現を目指す。素子内に雑音発生機構「ノイズジェネレータ」を導入し、共鳴効果の増大を期待する。ノイズ発生機構としてゲート絶縁膜に埋め込んだ量子ドットの素電荷変動及び、ＣＮＴ外壁への分子の脱離吸着といった量子状態、分子レベルの揺らぎを利用する。

2. 平成 27 年度の成果

電極間に架橋された単一 SWNT 素子に Protoporphyrin（PP），Zn-protoporphyrin（ZnPP），Phosphomolybdic acid（PMo12）の 3 種類の分子を修飾させ、SWNT を流れる直流電圧に、2 状態間を遷移する離散的な RTS 雑音が発生することを見出した。遷移頻度が低いPP分子のような場合は明らかな2状態が見られるが､遷移頻度の高いPMo12分子では、SWNT 素子電流と分子修飾素子電流の違いは見分けがつきにくい。しかしながら一定時間の電流ヒストグラムからは分子修飾素子電流は明らかな 2 つのピークを示しており、その違いは明らかであった。

また、電流雑音の周波数特性評価、即ちパワースペクトル密度計測行ったところ、RTS 雑音に対応するローレンツ型の依存性スペクトルが現れた。複数の素子に対し、CNT+PP：67.7±17.3 Hz、CNT+ZnPP：539.4±5.4 Hz、CNT+PMo12 ：755.9±29.4 Hz、のように非常に狭い範囲で現れており、分子固有の酸化還元エネルギーのような物理量を反映していると考えられるが、吸着状態等その他の要因が強く関与している可能性も否定出来ない。計測は室温において行われており、素子に使われた SWNT は半導体で、大部分がｐ型特性を強く示す為、十分なエネルギーを持った電子が比較的安定な分子の負の一価帯電状態を作り出し、放出されることで発生していると考えている。[A03 班松本グループ、A04 版葛西グループとの共同研究結果]



3. 平成 28 年度計画

・分子吸着による自発雑音を利用した SWNT 確率共鳴素子の性能向上[A04 班葛西グループと共同研究]

・SWNT-POM パルス発生素子の作製とその制御[A01 班小川グループと共同研究]

・SWNT-POM パルス発生シミュレーションによるパルス発生機構解明[A04 班浅井グループと共同研究]

4. 業績リスト

論文および図書

[1] M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, T. Mitani and Y. Kuwahara, “Coulomb-blockade transport in two-dimensional conductive polymer monolayer”, Physical Review Letters, Vol. 115, no. 19, pp. 196801-196806 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.196801

学会発表 10 件のうち４件を抜粋

1. M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, T. Mitani and Y Kuwahara, “Coulomb- blockade in low-dimensional organic conductive polymer”, Symposium on Surface Science (3S*16), St. Christoph in St. Anton am Arlberg, Austria (Feb. 21-26, 2016).
2. M. Akai-Kasaya, A. Setiadi, H. Fujii, S. Kasai, Y. Kanai, K. Matsumoto, Y. Kuwahara, “Molecular Characterization using Current Noise Measurement of Carbon Nanotube Device”, The Symposium on Surface and Nano Science 2016 (SSNS’16), Furano, Hokkaido, Japan (Jan. 13-17, 2016).
3. M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, T. Mitani and Y Kuwahara, “Coulomb- blockade in low-dimensional organic conductive polymer”, Pacifichem 2015, Honolulu, Hawaii, USA (Dec. 15-20, 2015).
4. M. Akai-Kasaya, A.Setiadi, H. Fujii, S. Kasai, Y. Kanai, K. Matsumoto, Y. Kuwahara, “Molecular characterization using current noise measurement of carbon nanotube device”, 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME), Strasbourg, France (Sep. 1-5, 2015).

報道発表・受賞などの特記事項

(1) Osaka University, "Coulomb blockade in organic conductors found, a world first"
EurekAlert! (2016 年 1 月 3 日)
大阪大学,”世界初！有機導体に発現するクーロンブロッケイド伝導を発見”, EurekAlert!(日本版) (2016 年 1 月 3 日)

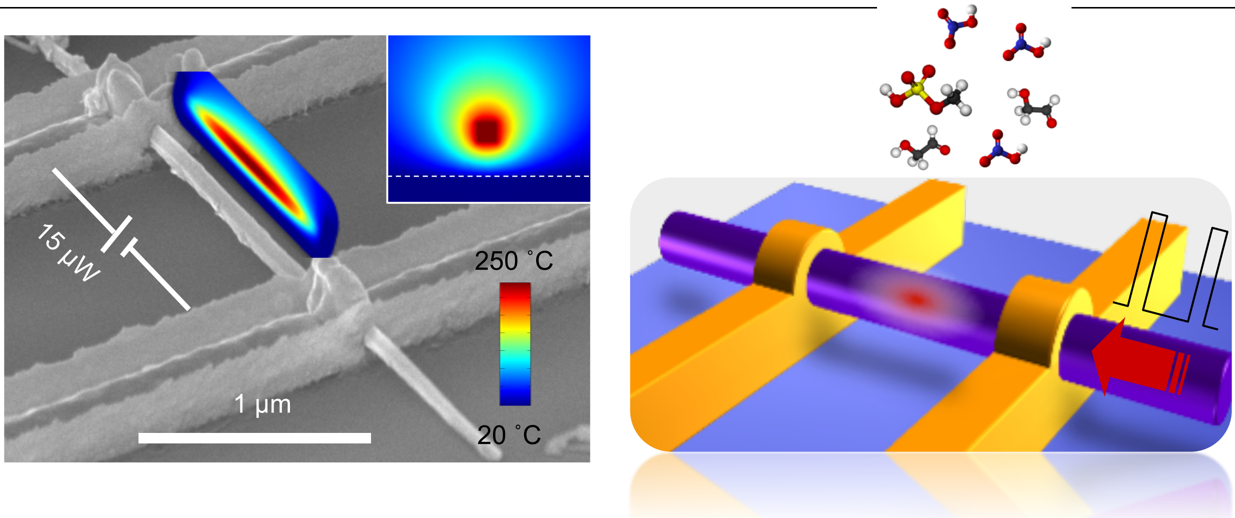
(2) Osaka University, "Coulomb blockade in organic conductors found, a world first"
"Coulomb blockade detected in organic conductors" Alphagalileo, Science Daily, PHYSORG, Materialsgate, New electronics, gardens pages, (2016 年 1 月 4-5 日)

A04 公募班
研究課題名　　ヘテロナノワイヤを用いた分子素子
(H28-29)自己組織化ヘテロナノワイヤを用いた分子素子
研究代表者　　九州大学　先導物質化学研究所・教授・柳田　剛

1. 目的

精密に合成された分子の個性が素子として機能する単一分子デバイスは、有機化学・物性物理・表面科学・電気電子工学の英知が集結した新しい魅力的な研究分野として発展してきた。分子デバイスの実現に向けて、単一分子を電極間に架橋する機械的破断法や微細加工技術に立脚したナノギャップ電極構造を活用した手法がこれまでに提案され、数多くの興味深い基礎科学的な知見が得られてきた。一方、電気電子工学分野の観点から分子デバイスに期待されていることは、現状の微細加工技術では到達しえないサイズと機能を有する素子を実証する事であり、微細加工技術の進展に依存した半導体デバイスとは一線を画した科学技術が強く望まれている。従って、最高性能の微細加工技術を駆使することなく、簡便なプロセスで既存の微細加工限界を遥かに凌駕したサイズと機能を有する分子素子を形成することが本質であるといえる。これは、“単一分子素子のやみくもな集積化を追わない”と提案する本新学術領域の“分子素子の組織化”というキーワードとも一致する。ヘテロナノワイヤ構造は、原子層レベルでのナノギャップ構造をナノワイヤ構造内に電極と共に設計することが可能な唯一のナノ構造である。これらの研究背景のもと、無機ナノワイヤを分子素子に適用することにより、分子デバイス研究の長年の課題である“単一分子素子を簡便に外部電極と良好に接合”する革新的な手法へと発展することが可能になると考えた。

2. 平成 27 年度の成果



図：ナノスケール熱制御された酸化物ナノワイヤを用いた分子センサ

3. 平成 28 年度計画

- ✧ 分子デバイス創製に向けた単結晶酸化物ナノワイヤと機能性超分子間の相互作用に関する基礎的検討。《共同研究：Ａ０１班　京都大学　寺尾先生》
- ✧ 単結晶酸化物ナノワイヤを用いた分子センサデバイスの実証。

酸化物表面上の有機分子のコンフォメーション、化学結合状態や電子状態を評価できる方との共同研究希望

4. 業績リスト

論文および図書

[1] A. Klamchuen, M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, F. W. Zhuge, Y. He, G. Meng, S. Kai, S. Takeda, T. Kawai and T. Yanagida
"Rational Concept for Designing Vapor-Liquid-Solid Growth of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires"
Nano Letters 15, 6406-6412 (2015).

A04 公募班

研究課題名　分子・原子の協働による新しい情報処理システム

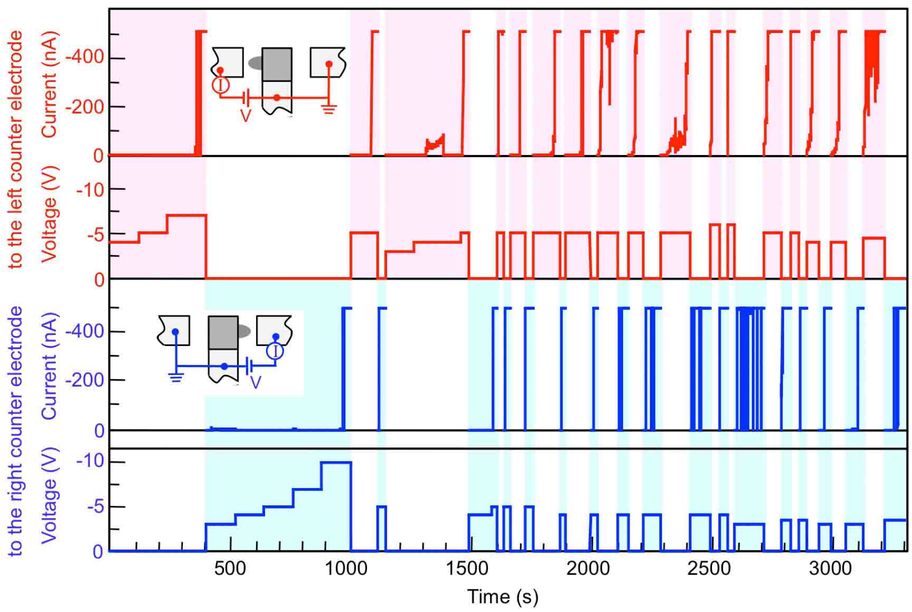
(H28-29)分子被覆硫化銀微粒子による綱引きモデル型情報処理の基本動作実証

研究代表者　早稲田大学先進理工学部応用物理学科・教授・長谷川剛

1. 目的

本研究では、分子機能を利用した単一原子輸送現象の実現と、それを利用した分子と原子の協働による新しい情報処理システムの開発を行うことを目的としている。具体的には、内包する金属イオンの数が数個から数百個程度の固体電解質ナノドットを作製することで、離散的な電気化学ポテンシャル準位を実現し、原子単位での析出制御を目指してきた。さらに、その現象を用いた新しい情報処理システムの構築を最終的な目標としている。

2. 平成 27 年度の成果



原子スイッチを用いた綱引き動作を実証。硫化銀電極の左右に白金電極を配置した３端子素子構造を作製。左側の電極に負の電圧を印加して、硫化銀電極-左側電極間に架橋を形成（上段ピンクの網掛け部分）。続いて、右側の電極に負電圧を印加して、右側の電極との間に架橋を形成。この間、同電位にしていた硫化銀電極と左側電極間の架橋が消滅。一方の架橋が成長することで他方の架橋が収縮する「綱引き動作」を固体素子で初めて実証した結果。なお、電極間には bithiopheneoligoethylene をドープした polyethylene-oxide を利用。 (C. Lutz et al., Nanoscale, to be accepted.)

3. 平成 28 年度計画

・集積可能な固体材料による「綱引きモデル」に基づく情報処理システムの動作実証を目指して、以下の研究を実施。

・３次元のネットワーク構造の作製に適した分子膜で被覆された硫化銀微粒子を、架橋を成長させる固体電解質電極として用いる。

以上の実現のため、

１）銀微粒子の作成とその硫化、分子被覆膜の形成に至る一連の試料作成プロセスを開発（計画班 A01 小川教授のグループと連携）

２）微粒子からの伸張可能な銀ワイヤーの長さの評価。（微粒子を被覆する分子長の決定）

4. 業績リスト

論文および図書

[1] Ag_2S atomic switch-based 'Tug Of War' for decision making, Carolin Lutz, Tsuyoshi Hasegawa and Toyohiro Chikyow, *Nanoscale*, to be accepted.

招待講演

［1］ReRAM 動作における金属イオン拡散とフィラメント形成の特徴，長谷川剛，第 76 回応用物理学会秋季学術講演会，2015 年 9 月 15 日，名古屋国際会議場.

［2］Towards Atomic Switch Network Computing，長谷川剛，International Workshop Advances in ReRAM (Materials & Interfaces)，2015 年 10 月 15 日，イタリア.

［3］Ion control in an electronically insulative thin layer for neuromorphic application，長谷川剛，International Workshop on Dielectric thin films for future electron devices ，2015 年 11 月 4 日，未来科学館.

［4］脳型コンピューター応用を目指した不揮発性メモリ素子の研究開発，長谷川剛，STARC アドバンストセミナー「ニューロチップ-３」，2016 年 2 月 8 日，川崎.

学会発表

［1］Atomic Switch-based Tug-of-War, Carolin Lutz, Toyohiro Chikyo, Song-Ju Kim, <u>Tsuyoshi Hasegawa</u>, International Workshop on Molecular Architectonics，2015 年 8 月 3 日，知床.

A04 公募班(H28-H29)

研究課題名　　プロトンー強相関パイ電子複合系における協働的電荷ダイナミクスのノイズ分光

研究代表者　　東北大学金属材料研究所・教授・佐々木孝彦

1. 目的

本研究では，単一成分分子性有機導体κ-H(D)$_3$(Cat-EDT-TTF)$_2$が有する分子内プロトンダイナミクスと協力・協働的に交差結合するパイ電子系電荷ダイナミクスが誘起する特徴的な電荷ゆらぎを非線形電気伝導および伝導ノイズスペクトロスコピー手法によって検出し解明する．パイ電子系電荷秩序化転移近傍で期待されるプロトン（重水素）運動の臨界的な搖動増強，振動減速を，パイ電子系ダイナミクスを通して非線形電気伝導，ノイズ発生として実証する．このようなプロトンーパイ電子の交差ダイナミクスと同期した電子機能性の創出を目指して，制御された外部ノイズの重畳による確率共鳴現象の発現を実証し，信号増強・伝達機能性の開発を行う．本物質をモデルとしたプロトンーパイ電子系交差ダイナミクスの理解を進めることで，分子アーキテクトニクスの理想形の一つである分子集積体としての生体系物質で実現している高効率な機能性（電子情報伝達，エネルギー移動）の解明と獲得に向けて，本研究ではミクロな電子物性物理の観点からのアプローチを行う．

3. 平成 28 年度計画

- 単一成分分子性有機導体κ-H(D)$_3$(Cat-EDT-TTF)$_2$のプロトン（重水素）運動と協奏した電荷秩序相転移近傍において非線形電気伝導と伝導ノイズ観測を行い，パイ電子応答とプロトン運動・凍結秩序化との相関を検証する．試料は，東京大学物性研究所森初果教授グループより提供を受ける．森グループとは，すでに本物質系の光学，誘電特性の共同研究を実施している．
- 現有設備である非線形電気伝導・伝導ノイズ測定システムに，外部からのバイアス電場変調，外部ノイズ印加ができるように計測システムの改良を行う．（本年度設備備品経費）電荷秩序転移-プロトン運動凍結温度近傍での外部ノイズ，電場パルス信号印加による非線形変調された出力信号の検出を行い，データ解析方法の検討を行う．κ-H(D)$_3$(Cat-EDT-TTF)$_2$での測定と並行して，これまでにエチレン基運動によるノイズ発生の観測で実績のある有機物質試料においても試験測定を実施する．ノイズ計測システムの改良ではドイツ・ゲーテ大学（フランクフルト）の J. Mueller 教授のグループと共同研究・情報交換を行いながら実施する．
- プロトンダイナミクスの実験的観測のために，分子内酸素-水素（重水素）結合の分子振動として捉えることを目的として実験室系光源および放射光光源を用いた赤外分光実験により行う．