

CSJ Current  
Review

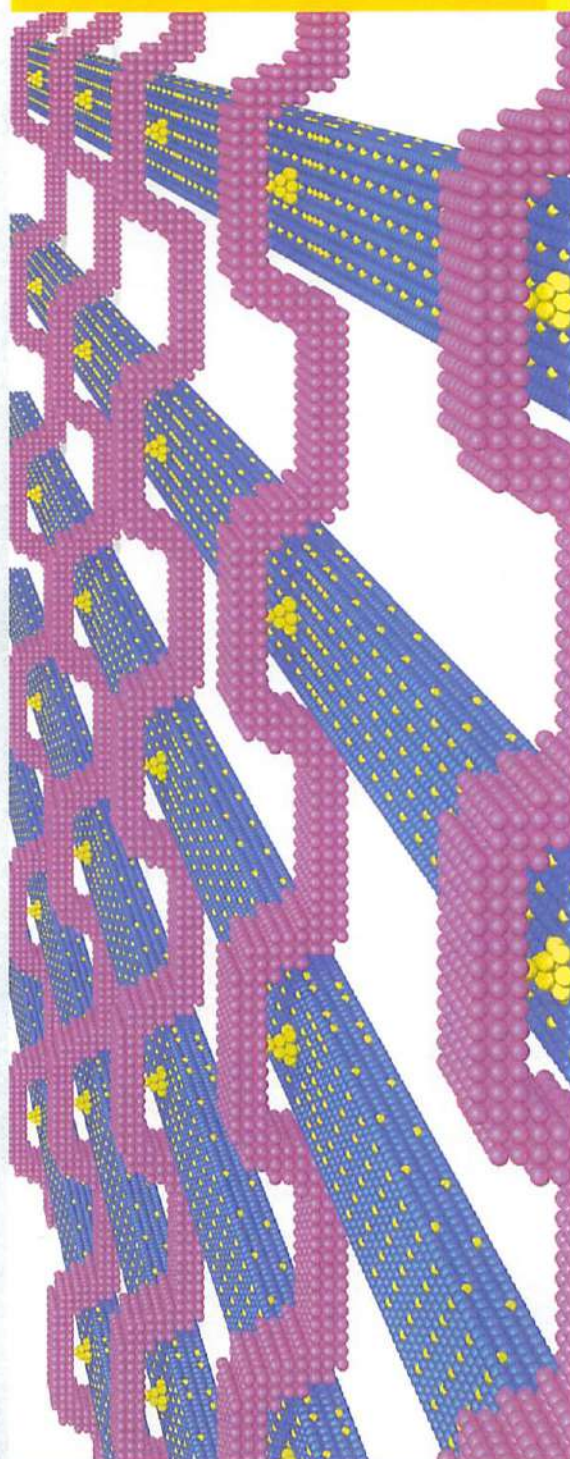
31

Molecular  
Architectonics

# 分子 アーキテクニクス

単分子技術が拓く新たな機能

日本化学会 編



化学同人

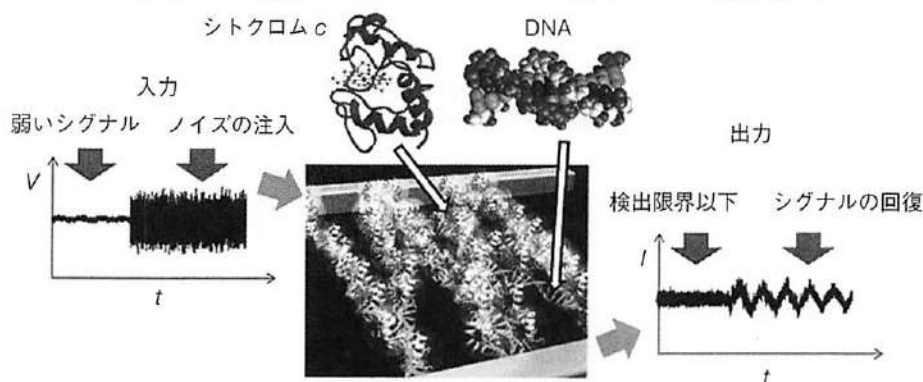
# 分子エレクトロニクスの新展開：分子ネットワークによる非ノイマン型情報処理へ向けて

## Evolution of Molecular Electronics: Towards Non-von Neumann Type Information Processing by Molecular Networks

松本 卓也  
(大阪大学大学院理学研究科)

### Overview

**分**子もつ自己組織性やネットワーク構築能力は、ニューラルネットワークなどの神経模倣型情報処理と親和性が高く、人工知能の進歩とともに次第に明らかになってきたノイマン型計算システムの限界を超えるキーテクノロジーとなる可能性を秘めている。はじめに、神経模倣型計算に必要な、急峻な非線形特性やヒステリシス特性を発現する分子系の条件を整理する。次に微粒子やナノ構造体材料を含めて、ランダムネットワークで目指すべき機能と情報処理システム構築の可能性について述べる。遺伝的アルゴリズムによる学習、リザーバー計算、確率共鳴の実例を挙げ、ネットワークを基礎とした分子エレクトロニクスの方向について紹介する。



▲分子ネットワーク回路による確率共鳴現象の観測  
[カラー口絵参照]

#### KEYWORD □マークは用語解説参照

- 分子ネットワーク (molecular network)
- 非線形電気特性 (nonlinear electrical characteristics)
- 疎結合システム (weak coupling system)
- クーロン・ブロッケード (Coulomb blockade) □
- 非ノイマン型情報処理 (non-von Neumann type information processing)
- ニューラルネットワーク (neural network) □
- リザーバー計算 (reservoir computing) □
- 確率共鳴 (stochastic resonance) □

## はじめに

単一分子計測技術が進歩し、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) やブレイク・ジャンクション (BJ) 法による 1 分子電気物性計測はすでに確立した手法となった<sup>[1]</sup>。単一分子が電極間に架橋した系では、離散的な電子状態をもつ分子と固体表面の電子状態が結合して、特異で興味深い物性が現れる<sup>[2]</sup>。単一分子電気伝導の研究には、大きく分けて二つの方向性がある。ひとつは、分子のコンフォメーション変化や酸化還元など、化学的な興味を単一分子レベルで観測しようとするものである。この方向の研究は、これまで化学者が長年積み上げてきた分子の性質に関するさまざまな概念を、単一分子レベルで検証しようとするものであり、化学そのものに内在する価値観に基づくものである。もうひとつは、単一分子系の物性を基礎として、分子エレクトロニクスの立場で、単一分子素子としての機能を求める方向である。その最も典型的な例は、単一分子電界効果トランジスタの構築である。ここでは、半導体量子デバイスの考え方が延長され、散乱のない量子コンダクタンスを目指す考え方で、多くの研究が進められてきた。実際、多くの場合に単分子電気伝導度の測定結果は、一次元金属原子鎖の量子コンダクタンス  $G_0$  を単位として表現される<sup>[3]</sup>。

Amirav と Ratner が 1974 年に提唱した分子エレクトロニクスの考え方<sup>[4]</sup>は、21 世紀初頭にナノサイエンス・テクノロジーが著しく進歩したことにより、すでに実現したと言える。個々の分子の分子軌道<sup>[5]</sup>や酸化還元<sup>[6]</sup>を用いた電界効果トランジスタも実証された。分子エレクトロニクスが提案された当初は、分子は他の技術では実現困難な、微小で高密度なデバイスを実現する手段として大きな期待を集めていた。しかし、10 nm プロセスによる半導体集積回路の生産が始まろうとしている現在、分子が微小であることに実質的な意味を見いだすのはもはや困難である。単一分子素子の間を微細加工技術により配線するのではなく、むしろ、自己組織性やネットワーク構築能力など、半導体にはない分子の機能に注目すべきである。これらの特質は、ニューラルネットワークや自然計算となじみが良く、人工知能の進歩

とともに次第に明らかになってきたノイマン型計算システムの限界を超えるキーテクノロジーとなる可能性を秘めている。

このような、ニューラルネットワークや自然計算につながる神経模倣型の情報処理に必要なことは、高い伝導度や移動度ではなく、急峻な非線形特性やヒステリシス特性のネットワークである。そこで本章では、まず、単一分子や少数分子系において、これらの神経模倣型の特性が発現するメカニズムについて整理する。後半では、分子ネットワークで目指すべき方向について、分子だけでなく微粒子やナノ界面を含めて、現在の研究の動向を紹介する。

### 1 単一分子レベルの電気伝導における非線形電気特性

分子の電子状態は離散的であるので、もともと非線形応答に適している。電界効果トランジスタや量子コンダクタンスを目指したこれまでの研究の多くは、金属-分子接合界面における電子散乱を避けようとして、電極と分子の結合をできるだけ密にする方向であった。しかし、分子のもつ離散的な電子状態を生かすためには、分子と電極との間の結合を疎にして、金属電極の連続的な状態密度の染み出しを抑える必要がある。図 17-1(a) に強結合と疎結合の場合の電子状態を模式的に示した<sup>[7]</sup>。強結合では、分子の軌道は金属電極表面の無数の軌道と混成するため、分子軌道はぼやけてしまい、急峻な非線形特性は得られない。これに対して、疎結合では金属電極表面と分子軌道はほぼ独立であるので、分子のもつ離散的な電子準位が保たれる。その結果、電流-電圧特性は明確な閾値をもつ強い非線形性を示すことが、ブレイク・ジャンクションを用いた実験で報告された<sup>[8]</sup>。分子軌道の独立性が高ければ、クーロン・ブロッケード (Coulomb blockade) や酸化還元によるメモリ効果も期待できる。

このような疎結合のシステムは、分子設計の観点からも必然性がある。ネットワーク型のシステムではゲート電極を用いることができないので、デバイスを動作させるためには、外部電界をかけない状態で分子の HOMO (最高被占軌道) や LUMO (最低空

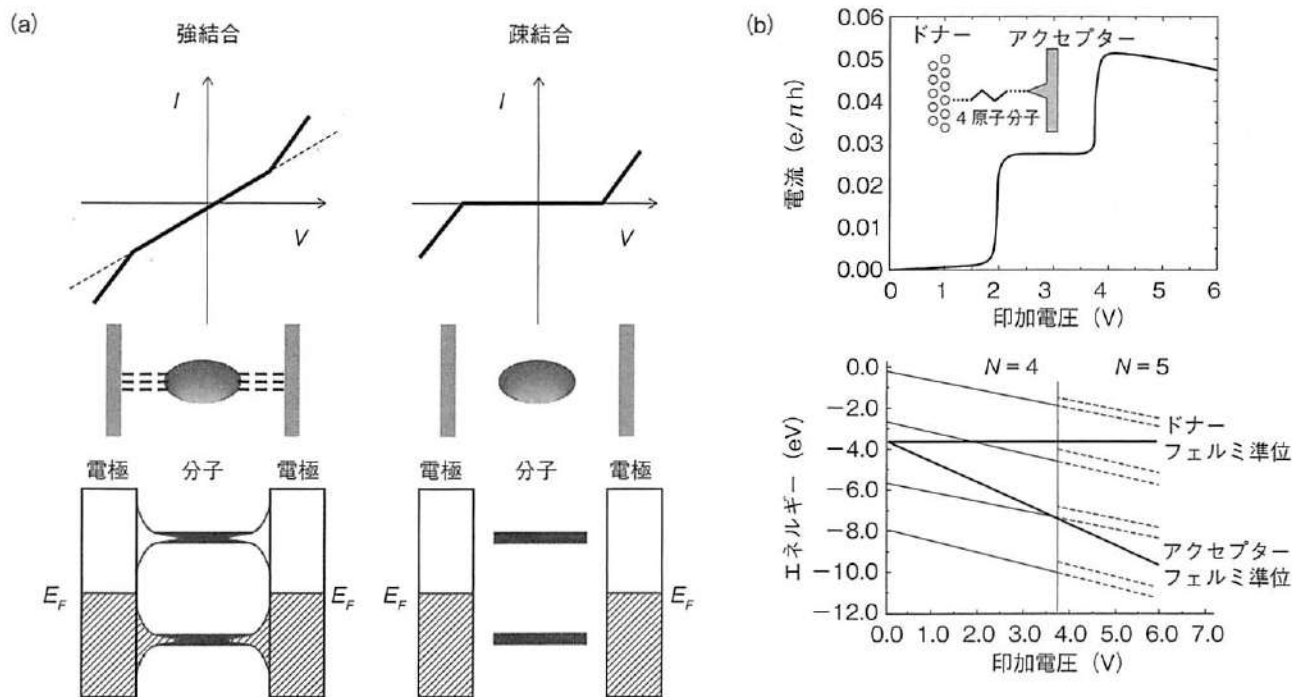


図 17-1 離散的な分子軌道を介した電気伝導が示す非線形電流-電圧特性

(a)単一分子接合における強結合と疎結合の場合の電流-電圧特性と電子状態についての対応関係を示した模式図(文献[7]から改変), (b)上図:電極間に接合した仮想的な4原子分子に電位差をかけたときの電圧-電流特性と, (b)下図:そのときの分子軌道と電極電位の位置関係(文献[9]から改変).

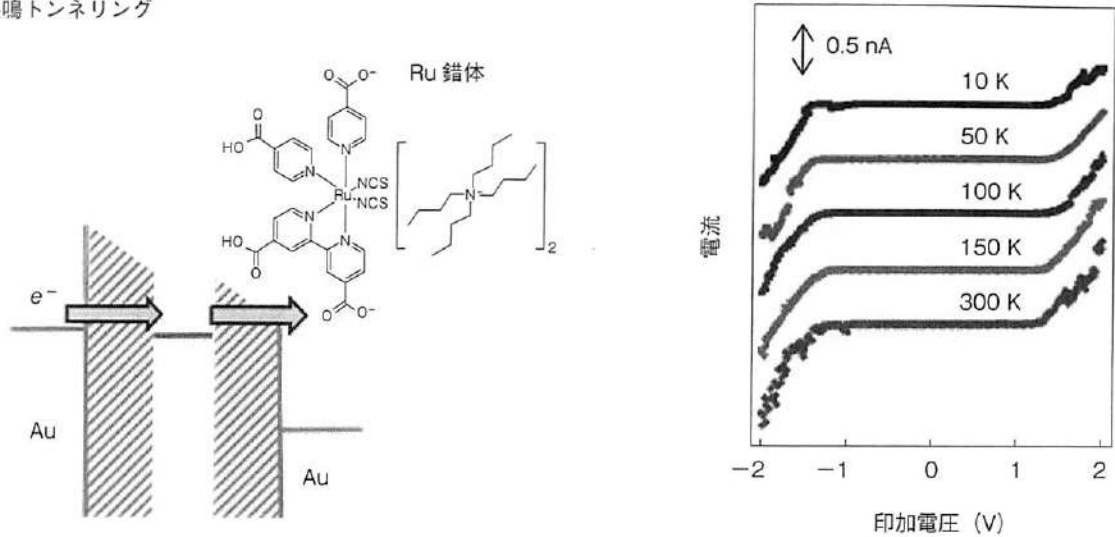
軌道)が、金属電極のフェルミ準位と近いエネルギーをもつ必要がある。しかし、このような条件を満たす分子は、酸化還元が起こりやすいことを意味するので、概して不安定なものである。実際、HOMO-LUMO間のギャップが1 eV以下である大環状π共役分子は、空気中で容易に酸化され分解するものが多い。したがって、ゲートを利用できないネットワーク系では、HOMOやLUMOが分子の骨格構造や電極/分子結合界面の化学構造に寄与することなく、自由に電子の出し入れが可能な疎結合のシステムである必要がある。

図 17-1(b)上は、仮想的な4原子からなる分子を通した疎結合の場合の、電流-電圧特性を計算した結果である<sup>[9]</sup>。現実には、この計算の条件を満たすような分子が構造を保つことはできないうえ、共有結合をつくることなく、4原子すべてが開殻であることは起こりえないが、この計算は分子を通した電気伝導の本質を考えるうえで興味深い。ここでは、四つの原子それぞれに電子が一つずつ、合計四つ

入っている状態(水素原子四つの原子鎖に相当する)から出発して、左右の電極の電位差を増加したときに、系の電子数が一つ増えて五つになるときの電流-電圧特性を議論している。図 17-1(b)下のように、電極と分子の結合は疎であるので、分子の電子軌道のエネルギーは、左右の電極がつくる電場の中でフローティング状態である。分子の軌道が電極の準位を横切ると電流が流れ始め、階段状の電流-電圧特性となる。微粒子のクーロン・ブロッケードで見られる特性と大変よく似ているが、階段状に電流が増える電極電位で、必ずしも電子数が変化しない点が大きく異なる。分子が酸化還元可能であれば、電位差を大きくすれば、クーロン・ブロッケードと同様に分子上の電子数が変化する。この図 17-1(b)下において点線で示された準位の分裂は、電子相関エネルギーであるハバードのUであり、微粒子における電荷エネルギーに対応する。

このように、分子両端の電極が疎結合である場合は、電流ゼロから立ち上がる強い非線形性をもつ電

(a) 共鳴トンネリング



(b) ポテンシャル井戸

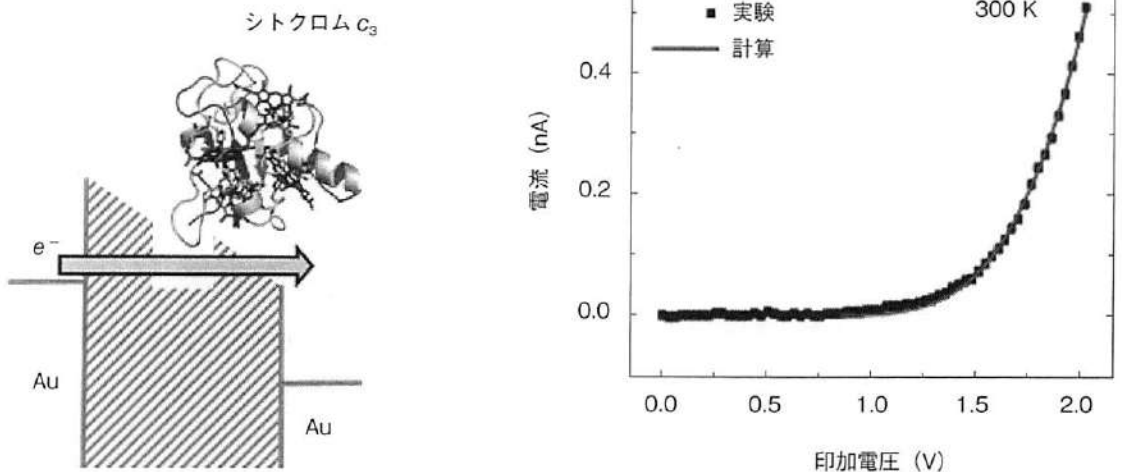


図 17-2 単一分子電気伝導において、電流-電圧特性において電流ゼロから急峻に立ち上がる強い非線形性を示す場合の実験例

(a)分子軌道と電極のフェルミ準位が一致する共鳴トンネリングの場合で、Ru錯体に関する実験例(文献[11]より改変)。(b)ポテンシャル井戸がフェルミ準位より低くなり、実効障壁厚さが急激に薄くなる場合で、電子伝達タンパク質シトクロム  $c_3$  に関する実験例。

流-電圧特性が期待できる。このような電気特性はSTMやブレイク・ジャンクションなどの単一分子計測ではいくつか報告されている。ところが、固体デバイスの電極-分子間接合には、無視できない状態分布や不完全性があり、結果として電気伝導度は温度依存性を示し、トンネリングだけでなく、ホッピングの寄与が避けられないことが多い<sup>[10]</sup>。図17-2(a)は、自己組織化単分子膜と金微粒子架橋の組み合わせにより、少数分子によるよく定義された

電極/分子接合界面を固体デバイスとして実現した例である<sup>[11]</sup>。Ru錯体(N719)分子は、電極エッジと金微粒子との間で安定な接合を形成しているので、室温から10 Kまでの広い温度範囲で電気特性の計測が可能である。電流-電圧特性は、1.2 Vで正負対称にほぼ電流ゼロから急峻かつ直線的な立ち上がりを示すが、温度上昇による電流値の増大や線形の変化はほとんどない。このような特性は、図17-1で予測された分子軌道を介した共鳴トンネリングの

特徴をよく現していて、バイアス電位により、電極のフェルミ準位が Ru 錯体の LUMO に達すると電流が流れ始めると考えると理解できる。

共鳴トンネリングほど急峻な立ち上がりは得られないが、分子中にポテンシャル井戸を導入すれば、ほぼ電流がゼロから立ち上がる非線形電気特性が実現可能である。図 17-2(b)は、電子伝達タンパク質であるシトクロム  $c_3$  の単一分子電気特性である。シトクロム  $c_3$  は、ヘム鉄の酸化還元により、水中で非常に効率的な電子の授受を行うことができる。しかし、乾燥条件下では、水の不在のために酸化還元中心のポテンシャルは電極のフェルミ準位よりも高い位置に押し上げられるので、酸化還元は起こらない。しかし、ヘムには多くの  $\pi$  共役電子が存在し、分極性の高い空間となっていて、シトクロム  $c_3$  の電気伝導においてポテンシャル井戸として働く。このような系では、電極のフェルミ準位がポテンシャル井戸の底よりも深いときには、シトクロム  $c_3$  のサイズが 3 nm 程度あるために、トンネル電流はほぼ観測限界以下である。ところがフェルミ準位がポテンシャル井戸の底の電位よりも高くなると、実効トンネル障壁が急に薄くなるので、トンネル電流の急激な増大が起こる。

一方、分子の酸化還元が起こる場合には、メモリとして利用できるヒステリシス特性を示す場合がある<sup>[12]</sup>。分子伝導におけるヒステリシスは、電極電位の掃引速度に大きく依存し、緩和時間は化学構造や分子周りの環境を反映してさまざまに変化する。このような応答を示す分子をネットワーク中に組み込んでニューロンとして動作できれば、脳型情報処理における短期記憶あるいは、リザーバー計算におけるダイナミクスとして利用できる可能性がある。

## 2 ネットワーク型ナノデバイス

推論や特徴抽出を効率的に実現する人工知能が大きく発展している。機械学習、ディープラーニングのために必要となる神経細胞の学習、重みづけ、樹状結合などの特性は、ニューラルネットワークをアルゴリズムで表現して、通常のフォンノイマン型計算機で実行されている。しかし、現在の方法では、

アルゴリズムと計算システムの物理構造との乖離は大きいので、大きな計算資源が必要で、人工知能の高度化とともに計算量の増大に対処できなくなる懸念が指摘されている。

一方、自然界では、低エネルギーで融通性が高く、分散的な情報システムが機能している。分子、微粒子、ナノ構造体など、物質がもつ非線形応答や自己組織性を生かせば、脳型のアルゴリズムの一部を物質媒体として実現できる可能性がある。つまり、分子やナノ物質のネットワークそのものが情報処理のアーキテクチャとして機能するシステムが模索されている。図 17-3(a)は、この概念の萌芽として 1994 年に雨宮らによって示されたものである<sup>[12]</sup>。人工知能が現実的な課題となるはるか以前に、この概念が提唱されていたことは注目に値する。しかし、雨宮の論文は、概念の提出に過ぎず、どのような物質のどのような物性を考えればよいかということは、のちの研究にゆだねられていた。この概念は、21 世紀初頭からのナノサイエンス・テクノロジーの深化により、近年になってようやく具体性を帯びてきた。以下、最近のナノチューブ、ナノワイヤ、微粒子、分子などのナノ材料を用いて、ネットワーク型の情報デバイスを構築する試みを紹介する。

金微粒子をランダムに集積して、情報処理を実現した例が報告されている<sup>[13]</sup>。図 17-3(b)に示したように、金微粒子を被覆する有機層が絶縁層として、クーロン・ブロッケードによる記憶とスイッチ動作を実現している。遺伝的アルゴリズムにより有効な電流経路の組み合わせを学習し、設計なしに作成したランダムな系で目的とする情報処理を可能にする点は、脳の学習過程と似ていて、きわめて興味深い。ただし、ネットワークの入力と出力の関係はブール代数による演算を実現するものである。ニューラルネットワークのような重みづけによる情報処理を物質系で行っているわけではない。ランダム系で論理演算を引き出す試みは、カーボンナノチューブの集積によるデバイスでも試みられている<sup>[14]</sup>。

物質のネットワーク構造では、ネットワーク内部の結合は十分に複雑なものを容易に得ることができるが、ネットワーク内部から電極を引き出すことは

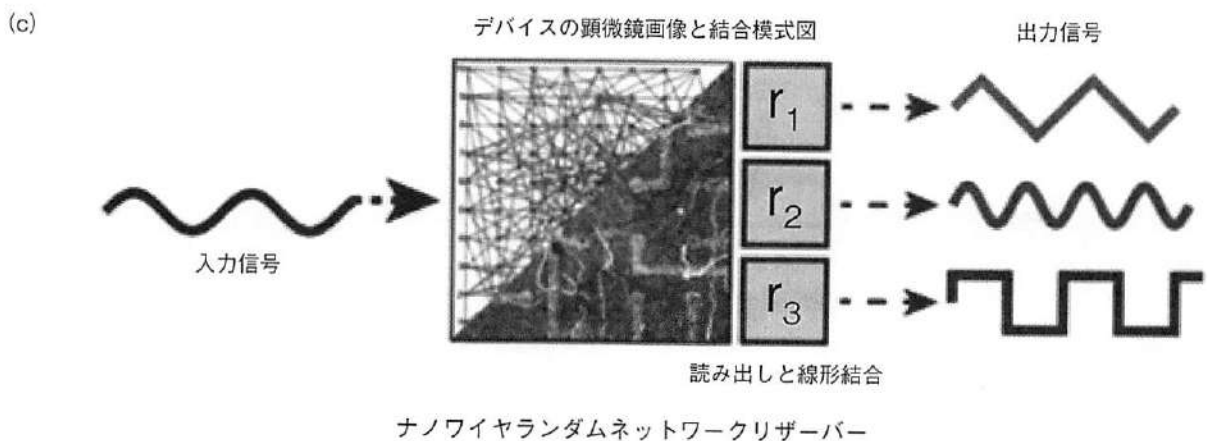
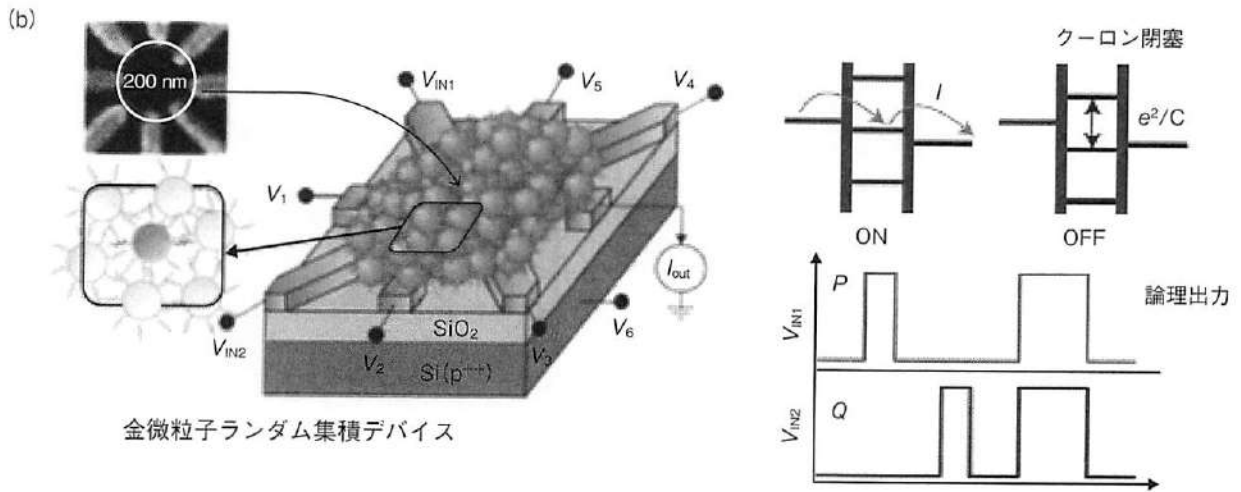
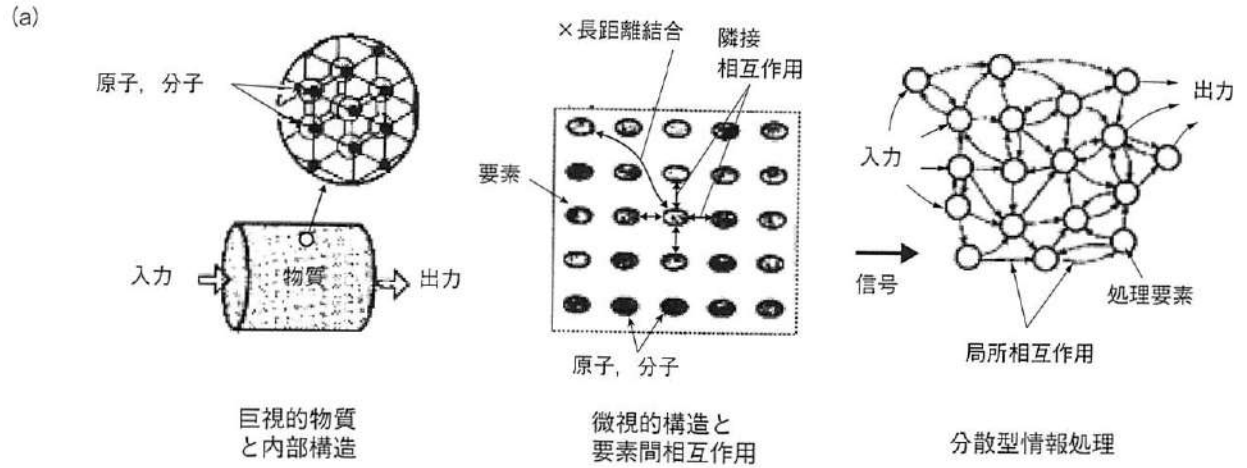


図 17-3 ネットワーク型分子デバイスの例

(a) 物質内部の原子や分子の配列と相互作用が、非ノイマン型計算システムを構成する概念を示した模式図(文献[13]より改変)。(b) 金微粒子ランダム集積デバイスにおけるクーロン閉塞を利用した論理型デバイスの研究例(文献[14]より改変)。(c) ナノワイヤランダムネットワークを用いたリザーバー計算デバイスの研究例(文献[16]より改変)。

困難である場合が多い。リザーバー計算は、ネットワーク外縁部に接続した電極のみで意味ある機能を実現できる可能性が高く、材料科学の分野で注目を集めている。図 17-3(c) は銀ナノワイヤのランダムネットワークを用いて、実際にリザーバー計算を実行した研究である<sup>[16]</sup>。ナノチューブと電気伝導性ポリマーのブレンドでも研究例がある<sup>[17]</sup>。金属錯体には安定な酸化還元が可能で、電気伝導にヒステリシス特性を示すものが多くあり、リザーバー計算に必要なダイナミクスを供給する有力な物質群である。現在は、金属錯体の酸化還元を利用したメモリ

スタとしての研究が主流で、クロスバシステムに組み込む研究がさかに行われているが、リザーバー計算への利用も強く意識され始めている<sup>[12]</sup>。分子物質がもつ高い自己組織化能力に金属錯体の酸化還元ダイナミクスを組み込んだリザーバー計算デバイスが期待できる。

脳型の情報処理を考えると、神経ネットワークのような多重結合、ダイナミクスと並んで重要なのはノイズである。生物のシステムでは、熱や環境による揺らぎを積極的に取り込んだ情報処理が行われている。微弱な信号が雑音に助けられて応答関数の

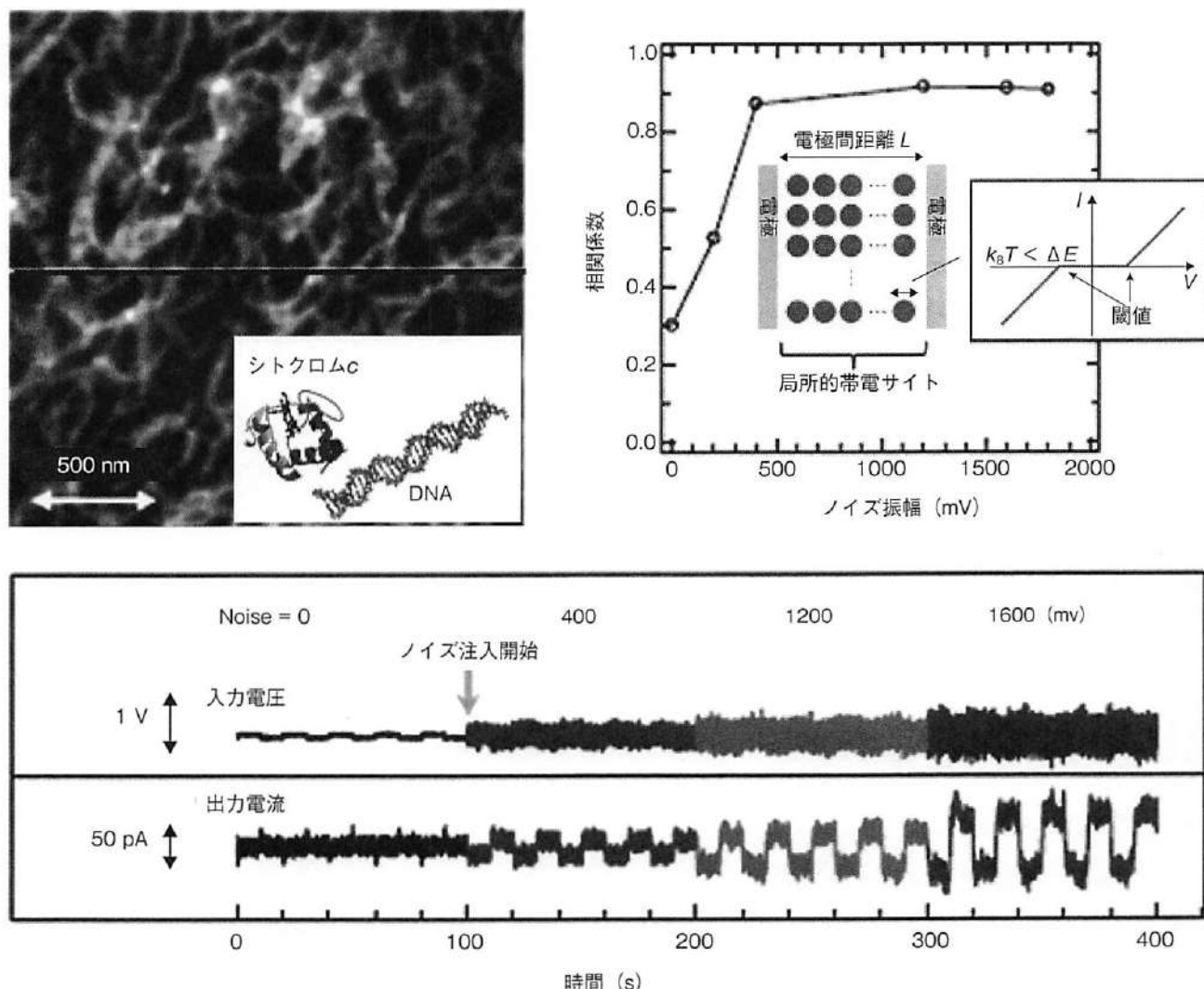


図 17-4 分子ネットワークによる確率共鳴現象の観測例(文献[20]より改変)  
 左上図はシトクロムcとDNAで構成したネットワークの原子間力顕微鏡画像。下図は微弱な周期信号にノイズを注入したときの出力信号。ノイズによって入力と同期した出力が現れる。右上図では、確率共鳴現象の特徴である、ノイズ振幅増大に伴う入出力信号の相関係数増大と飽和が観測されている。挿入図は、クーロン・ブロックードネットワークの概念図。



## + COLUMN +

## ★いま一番気になっている研究者

## Wilfred G. van der Wiel

(オランダ・トウエンテ大学 教授)

van der Wiel 教授は、オランダ・トウエンテ大学の電子工学科とナノテクノロジー研究所に所属する量子エレクトロニクスの専門家である。化学の分野での経験もあることから、微粒子や分子を積極的に取り扱い、無機有機複合体や無秩序構造体を用いて、脳に学んだエレクトロニクスの研究を進めている。無秩序な金微粒子集積体で構築さ

れたデバイスのクーロン閉塞を用いて、遺伝的アルゴリズムによる学習を行い、論理演算が可能であることを実証した研究“Evolution of a designless nanoparticle network into reconfigurable Boolean logic”を Nature Nanotechnology に発表し [Nat. Nanotechnol., 10, 1048 (2015)], 注目を集めている。フォンノイマン型ではない、物質や材料に基づく新規計算機能の探索研究を展開し、脳機能を強く意識したデバイス研究のプロジェクト BRAINS を推進している。

閾値を超えることにより、確率を振幅に変換する確率共鳴現象が現れる。確率共鳴現象は、生体系では神経細胞の発火現象と結びついて重要な役割を果たしているが、工学的にもセンシングや画像処理への応用が行われている<sup>[18]</sup>。確率共鳴現象は強い非線形特性があれば観測することができるので、クーロン・ブロッケードを利用した情報処理が試みられてきた<sup>[19]</sup>。図 17-4 はタンパク質/DNA で構成した分子クーロン・ブロッケードネットワークに微弱信号と雑音を入力して、出力を観測した結果である。雑音振幅の増加に従って、入力と出力の相関係数に著しい増大と飽和が見られ、典型的な確率共鳴現象が観測された<sup>[20, 21]</sup>。これは、分子システムにより確率共鳴現象を示した最初の例であるとともに、分子ネットワーク内で信号の混合と分岐が起こり、分子ネットワークが回路として働いていることを意味している。さらに、個々の分子の広い意味での酸化還元により、分子そのものが発生するノイズ<sup>[22]</sup>を利用した確率共鳴現象も報告されている<sup>[23]</sup>。

## ③ まとめと今後の展望

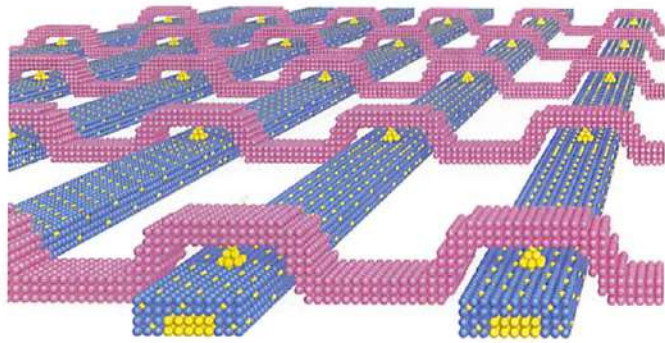
分子ネットワークを用いた情報処理研究は、まだ始まったばかりであるが、単一分子の電気特性計測で明らかになった基礎的な知見を、どのようにランダム系、複雑系に結び付けていくか、その道筋はま

だ明らかではない。分子ネットワークで現れる現象は、単一分子でもバルク固体としての分子集合体でも得られない未知の領域である。分子ネットワークの電子的物性について、基礎から地道に積み上げていく研究と、情報処理システムとして機能を創出していく研究の双方を同時並行的に進めて、新しい地平を切り拓いていくことが望まれる。

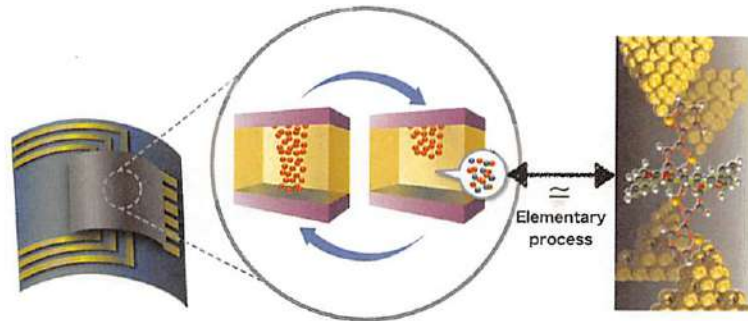
## ◆ 文 献 ◆

- [1] F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, N.J. Tao, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 535 (2007).
- [2] Y. Hu, Y. Adu, H. Gao, H. Guo, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 156803 (2005).
- [3] B. Xu, N. J. Tao, *Science*, **301**, 1221 (2003).
- [4] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 278 (1974).
- [5] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, T. Lee, *Nature*, **462**, 1039 (2009).
- [6] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Brédas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegård, T. Bjørnholm, *Nature*, **425**, 698 (2003).
- [7] T. Matsumoto, H. Matsuo, S. Sumida, Y. Hirano, D. C. Che, H. Ohyama, *Int. J. Parallel, Emerg. Distrib. Syst.*, **32**, 252 (2017).
- [8] A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegård, N. Stuhr-Hansen, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, *Nano Lett.*, **8**, 1 (2008).

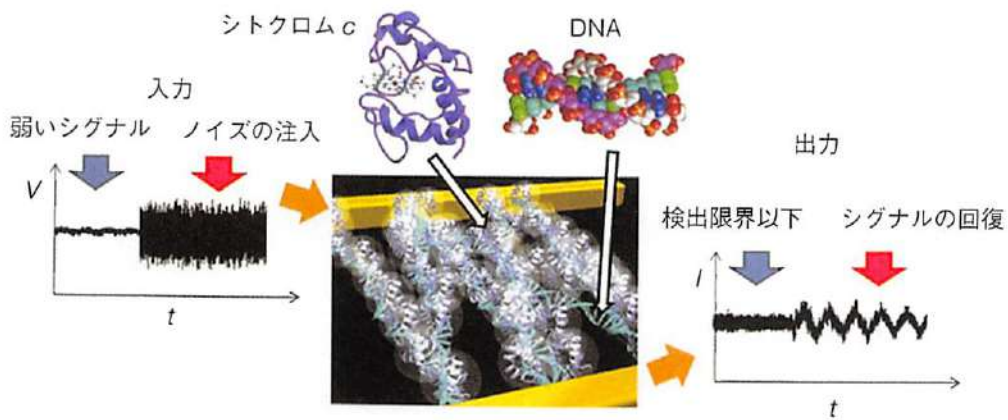
- [9] V. Mujica, M. Kemp, A. Rotiberg, M. Ratner, *J. Chem. Phys.*, **104**, 7296 (1996).
- [10] J. C. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **473**, 189 (2009).
- [11] S. Nishijima, Y. Otsuka, H. Ohyama, K. Kajimoto, K. Araki, T. Matsumoto, *Nanotechnology*, **29**, 245205 (2018).
- [12] K. Pilarczyk, E. Włażlak, D. Przyczyna, A. Blachecki, A. Podborska, V. Anathasiou, Z. Konkoli, K. Szaciłowski, *Coordin. Chem. Rev.*, **365**, 23 (2018).
- [13] Y. Amemiya, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **5**, 418 (1994).
- [14] S. K. Bose, C. P. Lawrence, Z. Liu, K. S. Makarenko, R. M. J. van Damme, H. J. Broersma, W. G. van der Wiel, *Nat. Nanotech.*, **207**, 1048 (2015).
- [15] M. K. Massey, A. Kotsialos, D. Volpati, E. Vissol-Gaudin, C. Pearson, L. Bowen, B. Obara, D. A. Zeze, C. Groves, M. C. Petty, *Sci. Rep.*, **6**, 32197 (2016).
- [16] H. O. Sillin, R. Aguilera, H. -H. Shieh, A. V. Avizienis, M. Aono, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, *Nanotechnology*, **24**, 38404 (2013).
- [17] M. N. Dale, J. F. Miller, S. Stepney, M. A. Trefzer, 'Evolving Carbon Nanotube Reservoir Computers,' in "Unconventional Computing and Natural Computation: 15th International Conference, UCNC 2016, Manchester, UK, July 11-15, 2016, Proceedings, Lecture Notes in Computer Science," ed. by M. Amos, A. Condon, Springer (2016), p. 49. Online URL: <http://eprints.whiterose.ac.uk/113745/>
- [18] J. Cervera, J. A. Manzanares, S. Mafé, *PLoS One*, **8**, e53821 (2013).
- [19] J. Cervera, S. Mafé, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 7537 (2011).
- [20] Y. Hirano, Y. Segawa, T. Kawai, T. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 140 (2013).
- [21] Y. Hirano, Y. Segawa, T. Kuroda-Sowa, T. Kawai, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 233104 (2014).
- [22] A. Setiadi, H. Fujii, S. Kasai, K.-I. Yamashita, T. Ogawa, T. Ikuta, Y. Kanai, K. Matsumoto, Y. Kuwahara, M. Akai-Kasaya, *Nanoscale*, **9**, 10674 (2017).
- [23] H. Fujii, A. Setiadi, Y. Kuwahara, M. Akai-Kasaya, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 133501 (2017).



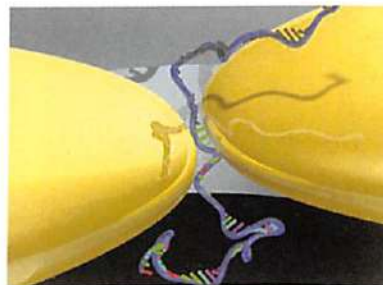
15章 金属原子架橋の生成と消滅を制御して動作する原子スイッチのアレー (p.152 参照)



16章 単分子エレクトロニクス研究と実用メモリデバイス設計の連続性を示した概念図 (p.158 参照)



17章 分子ネットワーク回路による確率共鳴現象の観測 (p.166 参照)



18章 1分子シーケンサーの原理 (p.175 参照)