

# 「分子アーキテククス：単一分子素子の第3ステージへ」



研究ノート

小川 琢治\*

Single Molecule Electronic Devices: Significance and progress of the research

Key Words : single molecule electronic device

## 1. 序論：

日本は、この数十年間有機分子エレクトロニクスの先頭を走り続けてきた。世界で最初に、有機物が電気を流すことを示したのは、1954年赤松秀雄、井口洋夫、松永義夫によるペリレン・臭素錯体の研究である。<sup>1</sup>その後、白川英樹らが導電性ポリアセチレンを発見し、2000年にノーベル化学賞を受賞した。これらの電導現象においては、同じ種類の分子が多数集まるか、同種のユニットが多数つながってできるバンド構造が重要な働きをしている。そのため、導電性のペリレン・臭素錯体の結晶の中から、ペリレン・臭素錯体を一分子取りだしてもそれは電導性を示さないはずである。(図1)

単一分子電子素子とは、一つの分子がある特定の電子機能を持つ電子素子のことである。<sup>2</sup>ブレイクジャンクション法が標準的な単一分子電子伝導の計測法となつてから、計測例は飛躍的に増え、ルーチンの計測技術となりつつあるが、まだ様々な技術的な困難は残っている。<sup>3,4</sup>単一分子電子素子の研究意義は、単に電子素子を微小化することだけではない。タンパク分子を例に挙げると、高度の情報処理が可能な脳は主にタンパク分子からできている。同じく主にタンパク分子からできている豆腐は、脳のような高次機能を持たない。その違いは、脳におい

てタンパク分子は単一分子で機能を持ちながら、それぞれのタンパク分子が他の分子と相互作用をすることで、全体として高次機能を実現している。機能性分子の研究においては、多数の同一種分子が集まってできる結晶、膜、多層構造がこれまでの研究対象であった。次第に複雑なナノ構造体を作ることによって高機能が現れることが明らかになりつつあるが、その究極の姿としては、単一分子が特定の機能を持ちながら、他の分子と相互作用をして全体として非常に高次機能を持つ、あたかも上記の例でいう脳のような分子システムになるであろう。こうした単一分子電子素子においては、単一種の分子が多数集まることで初めて現れるような物性を用いることはできない。例えば、普通の有機エレクトロニクスにおいて重要な移動度やドーピングという概念は意味を持たなくなる。強誘電効果やフェロ磁性などの分子の協同効果によって現れる現象も使えない。

小さな分子を通つての電導機構は、分子軌道が関与するトンネル伝導と理解できる。この場合には、電流は電子が分子を透過する確率に比例するので、単純な近似では分子の状態密度 (DOS) を電圧に

## Energy states of crystal

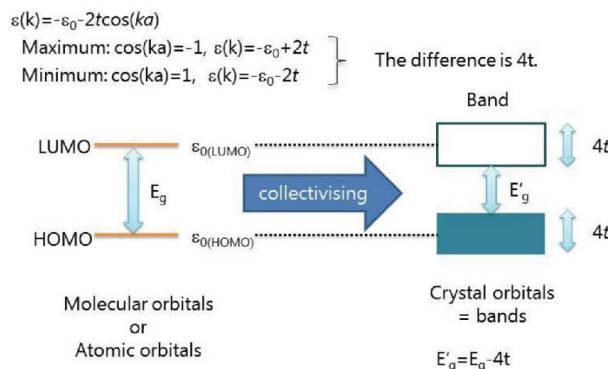


図1. 分子からなる結晶の電子構造



\* Takuji OGAWA

1955年11月生  
 京都大学大学院理学研究科 (1984年)  
 現在、大阪大学 大学院理学研究科  
 化学専攻 教授 理学博士 有機化学  
 TEL : 06-6850-5392  
 FAX : 06-6850-5395  
 E-mail : ogawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

対して積分した値に比例するはずである。実際には、分子と電極との相互作用や、電極にかけられた電圧による電界が分子に与える影響が大きいいため、こうした単純な機構では説明がつかない現象が現れる。

基本的には、トンネル機構では、電子は分子上に留まらず、DOSの積分形の単調変化の電流 - 電圧特性 ( $I$ - $V$ ) が見られる (図2)。分子と電極の間のトンネル抵抗が大きい場合には、クーロンブロッケードが起こることもある。この場合には、分子上に留まる不対電子による KONDO 効果も見られている。トンネル伝導が不可能な大きさになると、ホッピング伝導が現れ、熱励起型の電導機構が見られる。この場合には、電子が分子上に留まるため、分子構造が変わり分子の特性が変わる可能性が出てくる。

## 分子が関わるトンネル電流

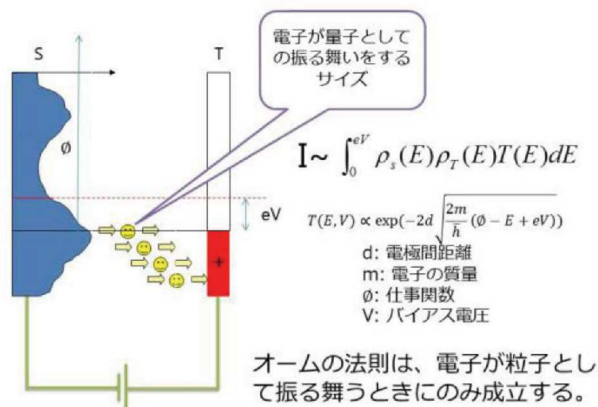


図2. 分子を介したトンネル電流

## 2. 単一分子電子素子の限界とメリット

将来においてこうした研究に「実用性」があるのかを考察してみたい。広義の分子は、その定義から機能の単位であるので、単一分子電子素子が最も高密度の電子素子になり得ることは、明らかなメリットである。また、グラフェンがシリコンよりも桁違いに大きな電荷移動度を持つことから、トンネル領域よりも長距離の電子輸送を効率的に行える可能性も高い。限界・デメリットも多数思いつく。不安定で壊れやすい、多数の分子を均一につなげたり並べたりすることが困難である、小さいのでノイズに弱い、分子構造や超構造の揺らぎにより機能が揺らぐなどなど。しかし、同じ大きさの構造体を比べてみると、これらの限界・短所が必ずしも分子に由来す

るもので無いことがわかる。分子の典型的な大きさである、 $(1\text{nm})^3$  程度の大きさのシリコンや金属の構造体は、有機分子よりもさらに構造的に不安定であり、ノイズ、揺らぎに弱い。ナノメートル程度の大きさを考えると、ノイズ、揺らぎ、その他の問題点を解決することは、材料が有機か無機かによらず普遍的な課題であることがわかる。

## 3. ノイズ、揺らぎと非線形・非対称電気特性の重要性

ノイズ、揺らぎは現行のシリコン CMOS 回路においてもすでに大きな問題になっており、様々な解決策が模索されている。多くは、いかにしてノイズや揺らぎを押さえつけるかという方向の対策である。しかし、ノイズや揺らぎを逆に有効利用しようとの提案も多数ある。回路設計によって、回路素子の定数が揺らいだり、ノイズがあった方が全体としてのパフォーマンスが上がる例もある。ノイズを有効利用できるようになると、劇的な省エネ電子回路が実現でき、既にそのような回路提案がある。現行の電子回路は、3~5Vの電源を必要としているが、これは信号/ノイズ比を大きくとらないと誤動作するためである。もしノイズを気にしなくて良いなら、電圧を1/10にして0.3~0.5Vで動作でき、消費電力を1/100にできる。こうしたノイズを有効利用した省電力電子回路の問題点は、通常のCMOSシリコンを用いると回路が複雑になることである。もし、現在複数の能動部品を必要とするような特定の機能単位を、単一のクロスバー (後述) で実現できると、回路を複雑にすることなく、ノイズや揺らぎを有効利用する省エネ電子回路ができるようになる。こうした回路素子において必要とされる機能は、当然非対称・非線形特性となり、物質系で簡単にこうした機能を実現できるものを探索することが重要になる。

## 4. 単一分子の電気特性

### 集積化による高機能に適した機能単位

もし、単一分子がオームの法則に従い電流 - 電圧特性が線形であれば、それをいくら組み合わせても、複雑な機能を出すことができない。集積化する事で高次機能が発現する機能としては、(1) 閾値、(2) 整流、(3) 増幅素子、(4) 負の微分抵抗、(5) 積分型閾値、(6) メモリなどが考えられる。通常のシリ

コン素子でも容易に実現できる機能もあれば、複雑な回路を必要とする機能もある。誤解されやすいのは、こうした機能を集積化して現有のシリコン集積回路と同様のものを作ろうとしているのではないという点である。自己組織的にできる粗粒結合素子でも後述する何らかの高次機能を発揮できそうな機能単位をここに挙げている。

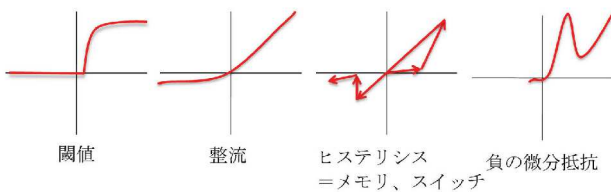


図3. 集積化することで高次機能を出す可能性がある、機能単位の例

### 非線形・非対称電気特性は可能か

先に述べたように分子を通ってのトンネル電導では、 $I$ - $V$ は分子の状態密度関数に関連した単調な形になるはずである。しかし、ホッピング電導のように分子上に電子やホールが一定時間留まり分子の構造が変わるなら図3で示したような $I$ - $V$ を単一分子で実現できる可能性がある。(図4)例えば、チャージを蓄える部分の両端にトンネル抵抗を付けて電極につなげるとクーロンブロッケードという現象が現れる。これは、一電子が系に留まることで静電反発により二電子目が入りにくくなり、結果として階段状の $I$ - $V$ になる現象である。この階段状の $I$ - $V$ は閾値と等価の振る舞いになる。

### 単一分子でこのような非線形応答素子を作れる

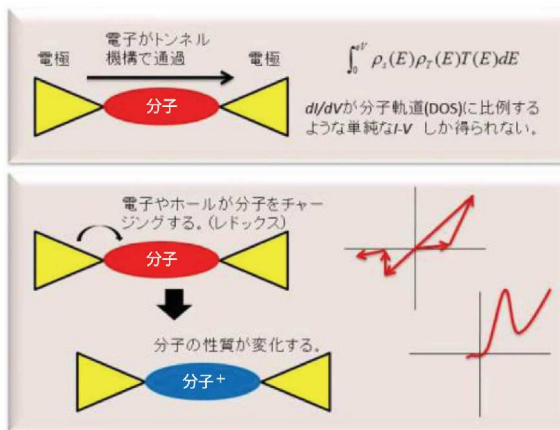


図4. 分子チャージングによる電子機能

### 整流素子

単一分子整流素子は、Aviram らによる単一分子エレクトロニクスの最初の提案の時から、<sup>2</sup> ずっとその可能性についての議論があったが、Tao らによる機械的ブレイクジャンクション法を用いた慎重な計測により、<sup>5</sup> 今では可能であると考えられている。我々の研究室でも、図5に示したようなポルフィリン-イミド直結分子を合成して、<sup>6</sup> この整流性についての研究を行ってきた。この分子は、ドナーとしてのポルフィリンとアクセプターとしてのイミドが直交しているため2つの官能基間の共鳴が無く電子的に独立している。Tao らが用いた分子は、非対称ではあるもののドナー部分とアクセプター部分が共役している。Aviram らの提案はドナーとアクセプターが $\sigma$ 結合で別れていて、それぞれの分子軌道が重なり合っていない時に整流性が現れるとの予想であるので、Aviram が予想した機構とは異なる機構で整流性が起こっており、整流の方向も予想とは逆であった。図5の分子は、Aviram の提案通りの電子状態を持っているため、どのような整流性があるかが興味深い。

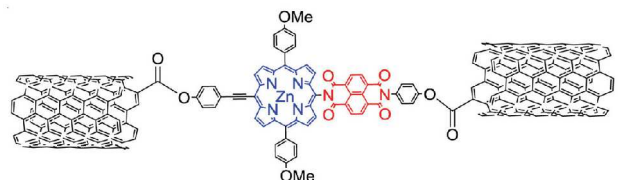


図5. SWNTに結合したポルフィリン-イミド単分子ダイオード

### 単分子磁石

磁石は、現在のコンピューターにおいては重要な記憶素子として用いられている。しかし、最初に述べたように通常の磁石は協働効果により磁性が現れるため、単一分子レベルでは機能しない。その例外が、単分子磁石で有り、これらの化合物は1つの分子で磁石としての機能を持つ。テルビウム・フタロシアニンダブルデッカー錯体は、単一イオンで磁性性を示す興味深い化合物である。<sup>7</sup> この分子を用いたスピンバルブも既に報告されている。<sup>8</sup> 我々は、より有機合成的に官能基化が容易なポルフィリンを用いて単分子磁石性の研究を行ってきた。その結果、図6に示すようにアニオン体、中性ラジカル体、カチオン体においては単分子磁石性を示すが、プロト

ン体においては単分子磁石性を示さないことが明らかとなった。<sup>9,10</sup> これらの化合物を用いると単一分子での情報記録が将来可能になると考えられている。

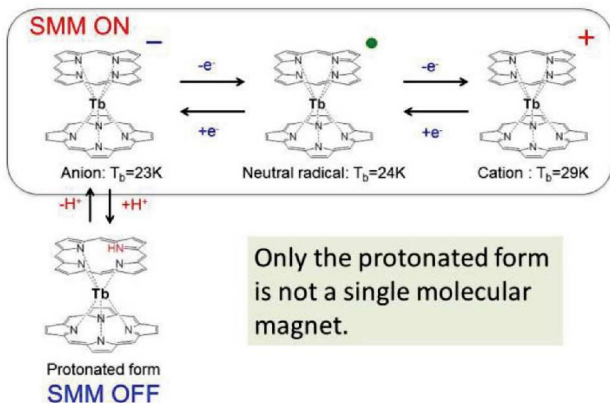


図6. テルビウム・ポルフィリン・ダブルデッカー錯体の単分子磁石性

### 5. 集積化による高機能化の例

分子を集積化する方法としては、自己組織化による方法と、段階的有機合成による方法が考えられる。複雑な分子であっても、最近の合成手法を用いれば比較的簡単に合成が可能になっている。<sup>11</sup> 集積化によりどのような高機能化が可能であるかについて、これまでに行われた研究例を紹介する。

#### 確率共鳴を利用した閾値素子による微小信号検知

閾値とは、一定の入力レベル  $\theta$  以下では出力が0、以上では出力が1になるような素子である。これに  $\theta$  以下のレベルの信号を入れても出力は出ないが、この状態でノイズを入ると出力が現れて、入力と出力の相関が大きくなっていく。しかし、一定以上のノイズが入るとかえって相関が下がっていくので、どこかに最適のノイズレベルが存在する。Collinsらは、閾値素子の並列度を上げることで、最適ノイズを探さなくても、一定以上のノイズレベルでは、入力出力の相関が高いことを見出した。(図7) この現象は、多くの生物において見られる現象で有り、ノイズが多い自然環境下でどの様にして低消費エネルギーで信号を検知するかの機構であると言われていた。<sup>12</sup>

松本教授らは、チトクロームcをDNAに付けた系を電極間に橋渡しして自己組織的に作成した素子が、クーロンブロッケード素子として機能していることを明らかにし、各クーロンブロッケードを閾値

素子として用いた確率共鳴による微小信号検知に成功している。<sup>13</sup> チトクロームc一分子が、電荷を保持するクーロン島として働き、それぞれが電極間に並列につながることによってCollinsらが提案していた「非チューニング型確率共鳴」が起こったと理解できる。

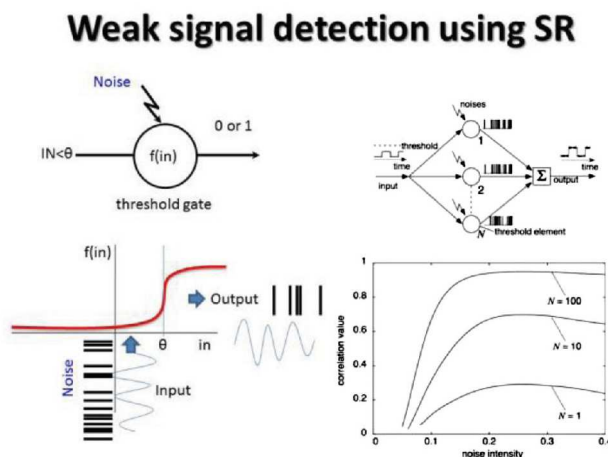


図7. 確率共鳴による微小信号検知

#### 負の微分抵抗による神経様パルス発振の例

負の微分抵抗 (NDR) は、数学的には神経応答と等価である事が知られている。そのため、NDRネットワークは、神経ネットワークと同等の機能を示す可能性がある。ポリオキシメタラート (POM) はNDRを示すが、<sup>14</sup> POM/単層カーボンナノチューブを2電極の間に橋渡しして、一定以上の電圧を掛けると周期的なパルスが発生することがわかった。これは、NDR回路が直列につながった回路において期待される振る舞いで有り、ちょうど神経網において信号が伝達していく様子に類似している。

### 6. まとめ

高キャリア移動度や、超伝導現象のように、単一種(あるいは少数種)の分子が多数個集合して出来るバンド構造由来の有機分子の電子機能の研究は長い歴史が有り、ほぼ確立したと言って良い。単一〜少数個の分子がそれぞれの機能を持ちながら、相互作用することで現れる新規現象は、まだまだ黎明期の段階であるが、物性科学のフロンティアになると思われる。

### 7. 文献

(1) Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y.

- Nature* **1954**, 173, 168.
- (2) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- (3) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abrunga, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, 417, 722
- (4) Liang, W. J.; Shores, M. P.; Bockrath, M.; Long, J. R.; Park, H. *Nature* **2002**, 417, 725.
- (5) Díez-Pérez, I.; Hihath, J.; Lee, Y.; Yu, L.; Adamska, L.; Kozhushner, M. A.; Oleynik, I. I.; Tao, N. *Nat. Chem.* **2009**, 1, 635.
- (6) Handayani, M.; Gohda, S.; Tanaka, D.; Ogawa, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7655.
- (7) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694.
- (8) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 502.
- (9) Tanaka, D.; Inose, T.; Tanaka, H.; Ishikawa, N.; Ogawa, T. *Chem. Commun.* **2012**, 7796.
- (10) Inose, T.; Tanaka, D.; Tanaka, H.; Ivasenko, O.; Nagata, T.; Ohta, Y.; De Feyter, S.; Ishikawa, N.; Ogawa, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11362.
- (11) Tamaki, T.; Nosaka, T.; Ogawa, T. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 11029.
- (12) Collins, J. J.; Chow, C. C.; Imhoff, T. T. *Nature* **1995**, 376, 236.
- (13) Hirano, Y.; Segawa, Y.; Kawai, T.; Matsumoto, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 140.
- (14) Hong, L.; Tanaka, H.; Ogawa, T. *J. Mat. Chem., C* **2013**, 1, 1137.

