

数理的フレームワークにより微小電線の形成過程を再現 ナノエレクトロニクスへの応用に期待

京都大学(総長:山極壽一)物質-細胞統合システム拠点(iCeMS=アイセムス)のダニエル・パックウッド(Daniel Packwood)講師(国立研究開発法人科学技術振興機構さがけ「社会的課題の解決に向けた数学と諸分野の協働」領域研究者)、東北大学(総長:里見進)原子分子材料科学高等研究機構(AIMR)のパトリック・ハン(Patrick Han)助教、東京工業大学(学長:三島良直)物質理工学院の一杉太郎(ひとすぎ・たろう)教授(AIMR 客員教授)は、入力データから物理的現象を予測する新しい数理的フレームワークを構築することにより、「グラフェンナリボン」という毛髪直径の100,000分の1ほどの微小な電線の形成過程を明らかにしました。この数理的フレームワークは機械学習、数理モデルを組み合わせたもので、グラフェンナリボンの形成過程に生じる分子配列の予測が可能になり、極微小エレクトロニクスへの道を拓くことが期待されます。

グラフェンナリボンは、平面状のグラフェン(※1)を細く切り出した線状のもので、その幅は炭素原子が数個から数十個並ぶ極微小細線です。このグラフェンナリボンは、従来のエレクトロニクスで利用されているシリコンと比べて2000倍以上の電気伝導性があり、微小な電気配線としての応用が期待されています。しかし、その長さや幅、あるいは、配線の端(エッジ)の形状を制御することが難しく、世界中で活発な研究が展開されています。グラフェンナリボンは、金属表面上に吸着した分子が自発的に集合してできる鎖に似た構造(鎖構造)が、さらに化学変化を起こして生まれます。しかしこれまでは、それらの分子が自発的にどのように配列するのか、理論予測が困難でした。

本研究では、理論化学・数理科学を専門とするパックウッド講師が、材料科学を専門とするハン助教と一杉教授と密に共同研究を行い、金属表面上に吸着した分子の配列を予測する新しい数理的フレームワークを構築しました。このフレームワークでは、分子間に起きる相互作用をデータベースから機械学習により学び、人工知能が適切な数理モデルを自動的に組み立てます。これにより、非常に高い確度で分子配列を予測し、グラフェンナリボンの形成過程において、分子が鎖構造を形成するメカニズムを解明することに成功しました。

この鎖構造形成には、エントロピー(※2)の大きさが深く関わっていることが分かりました。一般に、「エントロピー増大の法則」により、分子が金属表面上に散らばっているエントロピーの大きな状態になりやすく、言い換えると、分子が直線状に並んでいる状態ではエントロピーが小さいと思われていました。しかし、現実には、分子は直線状に並んでいても「対称性を下げる」というメカニズムで、エントロピーを増大させていることが分かりました。この「対称性を下げる」原理は、鴨川の川べりでくつろぐ人々の座り方に似ていて、人々は川に沿って一列に並んでいます。その間隔はまちまちです。このような形で、金属上の分子が直線状に並びながらも、配列の乱れを導入して、全体として対称性を下げることでエントロピーが増加します。これまではエントロピーの大きさがどのように鎖状構造の形成に影響するか、明らかではありませんでした。しかし、今回、エントロピーの効果がある程度強くなると、直感に反し、秩序立った鎖構造が形成されやすくなることが分かりました。

今回の成果は、エレクトロニクス素子(電子回路)の高速化や低消費電力化につながり、今後、極微小電子デバイスの実現を通じて、人工知能やロボットへの貢献が期待できます。さらに、フレキシブルな(柔らかい)エレクトロニクスデバイスにもつながり、医療など、さまざまな分野に応用されることが期待されます。

本成果は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業個人型研究(さがけ)およびチーム型研究(CREST)、科研費基盤研究(A)、基盤研究(C)の支援を受けて行われ、英国時間2017年2月14日午前10時(日本時間14日午後7時)に英オンライン科学誌「Nature Communications(ネイチャーコミュニケーションズ)」で公開されました。

1. 背景

エレクトロニクスの小型化・高集積化が着実に進む中、さらなる発展に向けてグラフェンナリボンが注目を集めています(図 1)。グラフェンナリボンは電気抵抗が極めて低いことから、微小配線材料として期待されています。しかし、グラフェンナリボンの長さや幅、あるいは、配線の端の形状を高精度で制御することが難しく、実用化に向けてさらなる研究開発が必要です。

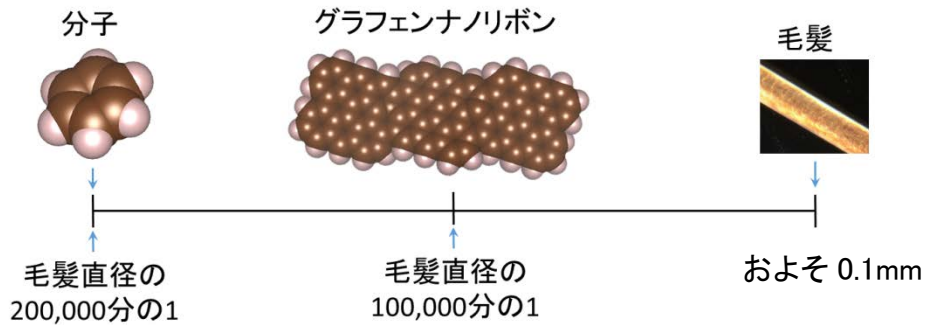


図 1. グラフェンナリボンとそのサイズの比較。茶色の球面:炭素原子、白い球面:水素原子(グラフェンナリボンと分子はコンピューター生成イメージ)

グラフェンナリボンを合成するには、まず、グラフェンナリボンの原料となる分子(プリカーサ分子)を金属銅の表面に吸着します。すると、プリカーサ分子は自己組織的(※3)に直線状に配列し、鎖構造を形成します(図2)。この鎖構造は一部に配列の乱れを含んだものがあります。そして、熱処理を行うと、鎖構造が規則正しいグラフェンナリボンに化学変化します。したがって、事前に鎖構造の長さや形状を予測することができれば、グラフェンナリボン形成過程を制御することができます。しかし、プリカーサ分子が自己組織的に鎖構造を形成する過程が不明で、分子の種類に応じた鎖構造を予想することは困難でした。

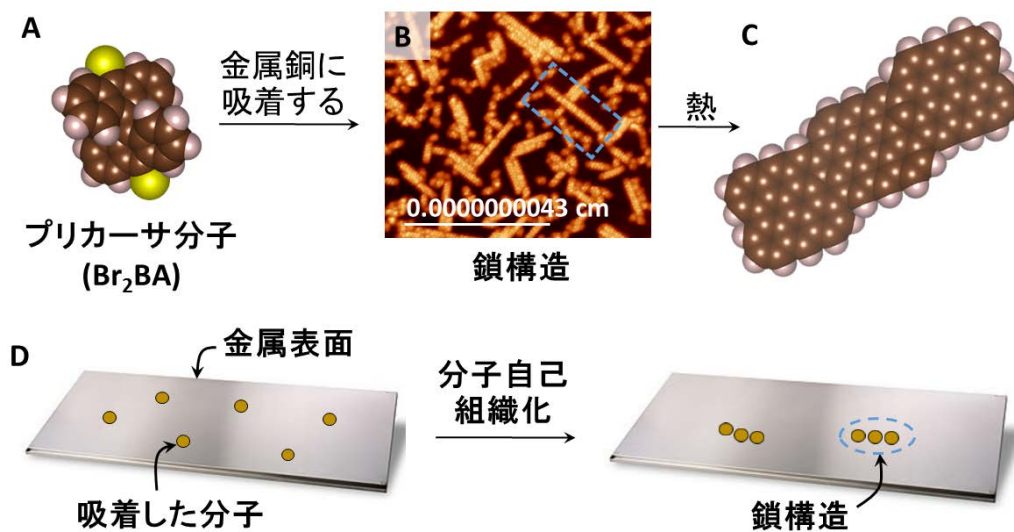


図 2. (A-C)グラフェンナリボンの合成過程。黄色の球面:臭素原子、茶色の球面:炭素原子、白い球面:水素原子、Br₂BA: 10,10'-ジブロモ-9,9'-ビアントラセン。(B)は走査トンネル顕微鏡 (STM) (※4)で得られた画像で、オレンジ部分は鎖構造。(D)分子自己組織化による鎖構造の形成過程。

2. 研究内容と成果

本研究では、金属銅に吸着したプリカーサ分子の振る舞いや鎖構造の形成過程について、数理的フレームワークを用いて研究しました。

数理的フレームワークとは、入力データを受け取り、出力データとして物理的現象を予測するアプローチです(図 3)。本研究で使った数理的フレームワークでは分子間相互作用のデータベース(=入力データ)を機械学習して数理モデルを築きます。その数理モデルは「人工知能」を持ち、金属銅に吸着したプリカーサ分子の振る舞いや鎖構造の形成過程を高い確度で予測しました。この予測は、グラフェンナノリボンの形成過程を実際に可視化する、走査トンネル顕微鏡(STM)(※4)による観察結果を再現しました。

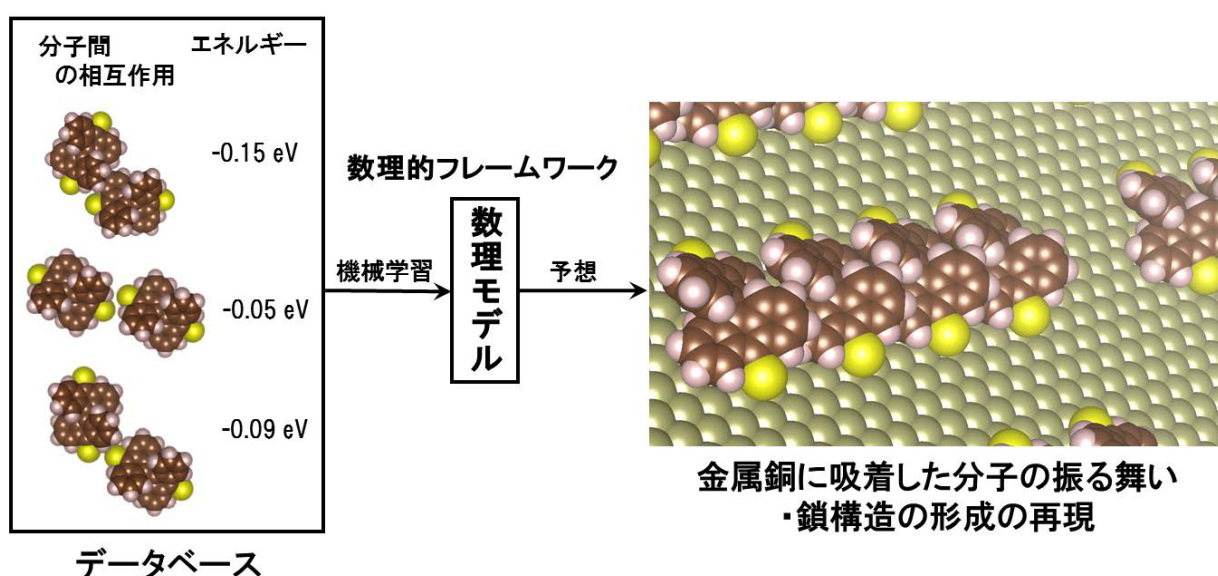


図 3. 数理的フレームワークでは、分子間相互作用のデータベースを機械学習して数理モデルを築く。そして、数理モデルは「人工知能」を持ち、分子の並び方や鎖構造の形成を再現できた。データベースには、分子間の様々な相互作用の仕方とそれらのエネルギーについての情報が含まれている。eV: エレクトロンボルト(エネルギーの単位)。

この数理フレームワークを分析することにより、分子がどのように鎖構造を形成するかを説明することができました。一般に、「エントロピー増大の法則」により、分子は直線状に並ばず、金属表面上に散らばっているエントロピーの大きな状況になりやすいと理解されています。言い換えると、直線状に並んでいるということはエントロピーが小さい、というのが常識でした。しかし、分子が直線状に配列していても、「対称性を下げる」メカニズムによりエントロピーが増大することが分かりました。

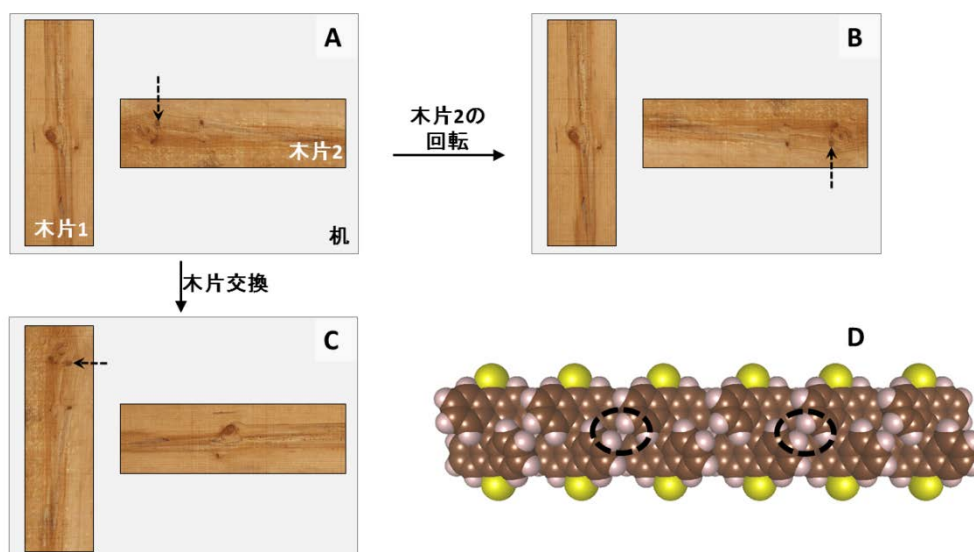


図 4. (A-C) 机の上に置いた木片で回転・交換の対称性を説明する。点線の矢印は対称性を下げる欠点を示す。(D) 数理フレームワークで予想された鎖構造。黒い円(点線)は欠陥を示す。欠陥の導入により対称性が下がり、鎖構造のエントロピーが上がることによって、鎖構造が形成される。

このメカニズムを簡単に説明するために、机の上に置いた2つの木片を考えてみます(図 4 A, B, C)。木片表面にある傷を無視すると、木片 1, 2 を 180 度で回転しても、あるいは、木片 1, 2 を交換しても、机の上に置いた木片の見た目は変わりません。すなわち、この木片は回転・交換の対称性があると言えます。しかし、木片の表面にある傷を考慮すれば、木片の回転・交換の対称性が失われ、木片の回転や交換を行うと、変化がたちどころに分かります。回転・交換の対称性が無い場合は、対称性がある場合よりもエントロピーが高いことが本研究で分かりました。

分子の場合、「対称性を下げる」ために、鎖構造に小さい欠陥が導入されます(図 4D)。すなわち、金属上の分子が一行に並びながらも、間隔が異なるなど配列の乱れが導入され、全体として対称性を下げてエントロピーを増やすということです。この列形成メカニズムにより、プリカーサ分子が鎖構造を形成し、最終的にグラフェンナノリボンが形成されることが分かりました。

3. 今後の展開

本研究によって今まで理解が困難であったグラフェンナノリボンの形成メカニズムを解明することができました。これによって、グラフェンナノリボンの形状のコントロールが容易になり、電子デバイス等への実用化に向けて研究がさらに加速することが期待されます。

また本件は分子の配列に関する成果ですが、この数理的フレームワークは原子の配列にも展開できます。それにより、固体内の不純物原子の配列、あるいは表面における原子の配置が明らかになり、エレクトロニクスデバイスの性能向上につながることを期待できます。さらに、電池開発や触媒などエネルギー分野などへの展開が期待されます。例えば、化学反応において触媒表面の分子配置は非常に重要です。この数理的フレームワークで、反応物となる分子の振る舞いを予想し、有益な化学材料を合成する触媒過程を構築することも期待されます。

4. 用語解説

(※1) **グラフェン**:炭素原子からなるシート状の材料。グラフェンは高い電気伝導性などの優れた特徴を持ち、次世代のエレクトロニクス材料として活発に研究されている。グラフェンを発見した研究者は、2010年のノーベル物理賞を受賞した。

(※2) **エントロピー**:無秩序の度合いを定量するものである。エントロピーが大きいほど秩序が無く、小さいほど秩序立っている。エントロピー増大の法則では、何かにコントロールされていない自発的な変化では、エネルギーや物質は散逸(エントロピーが増大)することを定める。

(※3) **自己組織化**:分子が自発的に集合し、小さい構造を形成すること。

(※4) **走査トンネル顕微鏡**(STM = scanning tunneling microscopy):物質表面の原子や分子を観察する顕微鏡。

5. 論文タイトル・著者

Chemical and Entropic Control on the Molecular Self-Assembly Process

Daniel PACKWOOD, Patrick HAN, Taro HITOSUGI

Nature Communications | DOI: 10.1038/ncomms14463

6. iCeMS について

京都大学 物質－細胞統合システム拠点 (iCeMS＝アイセムス)は、文部科学省「世界トップレベル研究拠点(WPI)プログラム」に平成19年度に採択された拠点です。iCeMSでは、生物学、物理学、化学の分野を超えて新しい学問を作り、その学問を社会に還元することを目標に活動している日本で唯一の研究所です。その新しい学問からは、汚水や空気の浄化といった環境問題の解決、脳の若返りといった医療に役立つ可能性を秘めたとてつもないアイデアが次々と生まれています。

詳しくはウェブサイトをご覧ください。 <http://www.icems.kyoto-u.ac.jp/>

7. 世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)について

WPIは、平成19年度から開始された文部科学省の事業です。WPIでは、世界トップレベルの研究に取り組むことはもちろんのこと、従来の大学のシステムでは成しえない研究組織・研究環境・事務体制の国際化を目指しています。これらは短期間で実現できるものではないため、10年という実施期間が設けられており、各拠点はこれまでさまざまな取り組みを行ってきました。その結果、拠点長のリーダーシップのもと、拠点内の公用語を英語としたり、研究者の外国人比率30%を達成するなど先進的な取り組みを行っているほか、現在までに、採択拠点からノーベル賞受賞者を2名(山中伸弥先生、梶田隆章先生)輩出するなど、高い成果を挙げています。

詳しくはウェブサイトをご覧ください。 <https://www.jsps.go.jp/wpi/>
