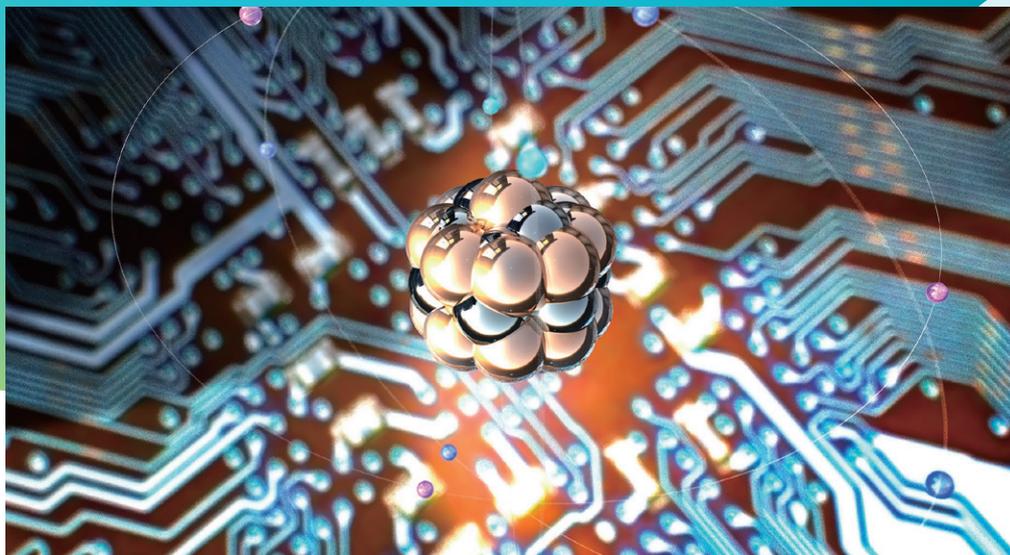


開殻性を持つ分子に着目し 「1分子トランジスタ」に応用可能な 金属錯体の設計指針を構築

SOLUTION
●●●●
Report

大阪大学大学院 基礎工学研究科

1分子を1素子として使用する「分子エレクトロニクス」の研究が世界中で加速している。背景には、半導体開発における微細加工技術の限界が近づく現実がある。「1分子トランジスタ」は、集積回路の微細化の限界を打ち破るだけでなく、様々な分野にイノベーションをもたらすことが期待される次世代デバイスのひとつだ。大阪大学大学院 基礎工学研究科 化学工学領域 反応化学工学講座 量子化学工学グループ 教授の北河康隆氏は、「開殻性」を有する分子化合物群に着目し、化学結合の制御により on/off 切り替えが可能な「分子スイッチ」の理論設計に挑む量子化学工学のエキスパートである。革新的な機能性材料開発の道を拓く、量子化学理論と計算の最先端研究に迫る。

Index

- POINT 01 ▶▶▶ ● 「分子」を用いた電流の「スイッチ」をいかに実現するか
- POINT 02 ▶▶▶ ● 電流の on/off を「電子を渡す⇔受け取る」に置き換えて考える
- POINT 03 ▶▶▶ ● 無機物と有機物を組み合わせた分子スイッチやトランジスタへの挑戦
- POINT 04 ▶▶▶ ● 解析精度を向上させる独自の「スピン射影構造最適化法」を開発
- POINT 05 ▶▶▶ ● 機能性材料の研究を加速させる計算環境



大阪大学大学院 基礎工学研究科 化学工学領域 反応化学工学講座 量子化学工学グループ 教授 北河康隆氏

POINT 01 「分子」を用いた電流の「スイッチ」をいかに実現するか

最新の高性能PCやサーバーに搭載されるCPUは、すでに10nm(ナノメートル)を下回る加工精度で製造されているが、フォトリソグラフィによる微細加工技術はほぼ限界に近づきつつある。その限界を打ち破ると期待されているのが、1分子が1つのトランジスタの役割を果たす「1分子トランジスタ」である。実現には、量子化学理論に基づく「分子による電流のスイッチ機能」の開発が欠かせない。大阪大学大学院基礎工学研究科 化学工学領域 反応化学工学講座 量子化学工学グループ 教授の北河康隆氏は次のように話す。

「電流の制御機能を担う1分子トランジスタは、『電子の伝達』と『on/offの切り替え』という性質を併せ持つ必要があります。しかし、これを実現するための分子設計や制御法は確立されておらず、様々なアイデアによる試行錯誤が続いています。私たちの研究は、こうした状況を打開し、量子化学理論により『1分子トランジスタの設計・制御の指針』を示すことを目指しています」

北河氏は、大阪大学大学院理学研究科化学専攻にて博士号(理学)を取得し、大阪大学大学院理学研究科化学専攻 助手、助教を経て、2014年に大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 化学工学領域 准教授として着任。量子化学分野における基礎理論・基盤技術の研究に立脚し、機能物性化学、機能性材料などの先端研究に精力的に取り組んできた。2023年6月より、教授として量子化学工学グループ・北河研究室を率いている。

「私たちの研究では、分子を構成する原子間の『結合』の性質を明らかにしながら、分子の性質や反応の理解を進めています。この『化学結合』を量子論に基づいて洞察するための指標として重視しているのが『開殻性』です。開殻性が分子の構造・反応・物性とどう関係しているのかを理論的に解明し、開殻性という統一的な見地から、新しい構造を持つ物質、新しい反応系、新しい機能物質の理論設計を提案しています」と北河氏は説明する。

開殻電子状態を持つ金属錯体は、磁場など外部からの刺激で様々な機能を発現するため、いくつかの分野で機能性材料として応用が始まっている。最新の例を挙げるなら、分子メモリへの応用が期待される単分子磁石や、有機ELディスプレイへの応用も期待されるリン光発光材料などがある。

“化学の自然科学としての原理を解明する、という普遍的なテーマとともに、次世代の材料を担う新しい化合物の提案にも積極的に取り組んでいきます。量子化学理論に基づく『分子エレクトロニクスの基本法則』の提案も10年以内には可能でしょう”

— 大阪大学大学院 基礎工学研究科 化学工学領域 反応化学工学講座 量子化学工学グループ 教授 北河康隆氏

「開殻性の応用が、1分子トランジスタの実現のカギを握っていると確信しています。『化学結合の開殻性を利用して電流の on/off ができる分子スイッチを作り、その概念を材料化学へ広く展開したい』というのが、私たちの研究のモチベーションです。その先には、量子化学理論に基づく『分子エレクトロニクスの基本法則』の提案を大きな目標として描いています」(北河氏)

POINT 02 電流の on/off を「電子を渡す⇔受け取る」に置き換えて考える

2019年から始まった科研費基盤研究『開殻電子状態を有する金属錯体を用いた1分子トランジスタの理論設計』において、北河氏は開殻電子状態を持つ金属錯体などを対象に研究を進めた。

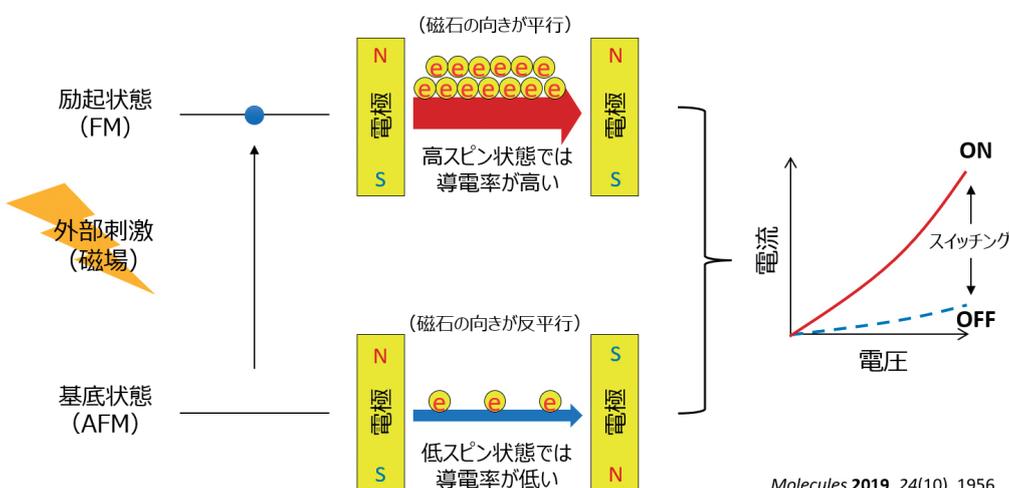
「分子スイッチの設計では、電気伝導性を有する分子において『on/off という2つの状態をいかに作り出すか』『on/off 切り替えをどう実現するか』が最も大きな問題となります。ここで『電気を流す⇔流さない』を、量子論の視点から『電子を渡す⇔受け取る』といった化学反応に置き換えて考えると様々な可能性が出てきます。私たちは量子化学計算を通じて、対象とする分子化合物が、磁場、化学吸着、光による結合解離などによって、分子スイッチやその起動センサーとして利用できる可能性を確認していきました」(北河氏)

電子はマイナスの電荷を有しており、自転(スピン)することで磁場が発生する。これをN-Sの磁石と考えるならば、通常分子(閉殻分子)は、N-Sの磁石がひとつの軌道にペアで存在するため反平行に配列し磁場がキャンセルされた状態だ。これに対して「開殻分子」は、そのペアが分子の中で離れて孤立(スピンが局在)して存在することから相互作用エネルギーが小さくなり、外部磁場により反平行⇔平行の制御が可能となる。

「金属錯体の中には、強い電子間相互作用(電子相関)により『開殻電子状態』になるものがあります。例えば、錯体中で『磁石のペアが反平行』で存在すると安定で、電気が流れにくい状態とします。これに外部刺激(磁場)を加え『ペアの磁石の向きを平行』にした際に、電流が流れやすくなるならば、電気のゲートを開く仕組みが構築できることから、磁場により on/off を制御できる単一分子電気伝導体(分子スイッチ)を実現できるのではないかと着想しました」と北河氏は話す。



大阪大学大学院
基礎工学研究科 化学工学領域
反応化学工学講座 量子化学工学グループ
教授 北河康隆氏

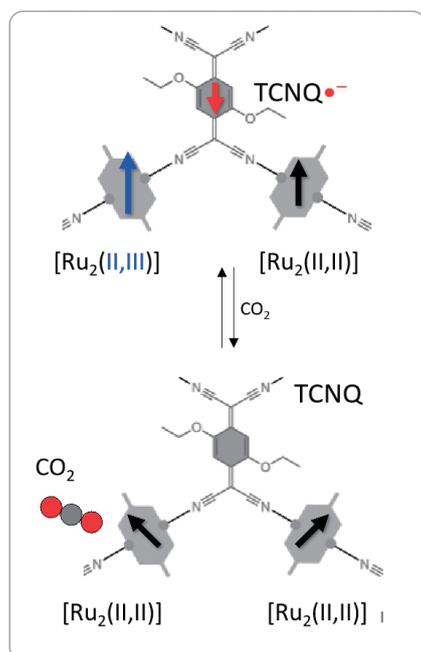


北河氏を中心とするチームは、磁性と伝導性を量子化学計算でシミュレーションするスキームを開発し、研究を進めていった。

「1分子トランジスタとして機能する錯体の設計指針を構築するために、まず、実在する金属錯体において、スピン多重度などの電子状態を変えた時の伝導性の変化を、密度汎関数法と弾性散乱グリーン関数法を用いて明らかにしました。さらに、分子構造・スピン状態・電気伝導性の関係性を分子軌道レベルで解明しています。その結果、低スピン状態では電子相関が強く伝導性が減少する傾向がある一方、高スピン状態では高い電導性を得やすいことが確認されました」(北河氏)

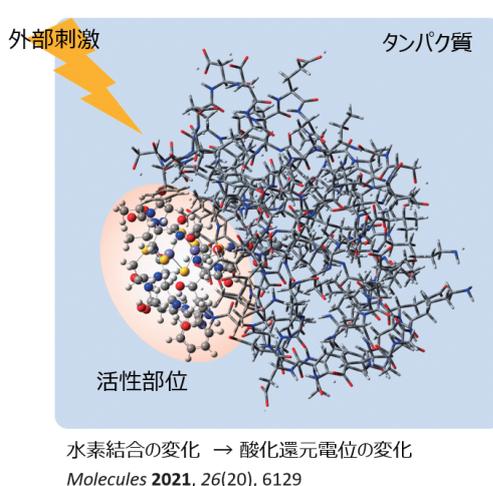
北河氏は、2019年の研究において上記の通りスピン状態と電気伝導性の関係性を明らかにし、1分子トランジスタを構成する分子スイッチの可能性を示した。続く2020年の研究では、分子化合物に特定の化学物質が吸着することで異なるスピン状態が発現する仕組みを解明。2021年には、水素結合の組み換えにより電子の受け渡しのしやすさ(フロンティア軌道エネルギー)が変化することを明らかにした。

化学吸着が電子移動のトリガーに (2020年)



J. Zhang, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, *Nature Chemistry*, **2021**, *13*, 191–199.

水素結合の組み替えが電子移動のトリガーに (2021年)



「このように、分子化合物に対して、磁場、化学吸着、水素結合などの外部刺激が加わることでスピン状態が変化し、電気の流れを on/off するスイッチとして、またはスイッチを動作させるトリガーとして利用できる可能性が示されました。実際に適用可能な錯体を提案するとともに、それぞれの物性値も予想しています。これらは、1分子トランジスタとして機能する錯体の設計に向けた指針となるものです」(北河氏)

(研究成果)

- 2019年:「ニッケル5核錯体」を対象に磁場による電気伝導性の制御が可能なことを示した
- 2020年:「Ru 2核錯体とTCNQ 誘導体を組み合わせた配位高分子」で吸蔵二酸化炭素による電子移動制御の可能性を示した(東北大学 金属材料研究所 宮坂等教授との共同研究)
- 2021年:「複数の分子が組合された系、生体分子の制御機構」において局所的な水素結合の組み換えによる電子移動制御の可能性を示した

POINT 03

無機物と有機物を組み合わせた分子スイッチやトランジスタへの挑戦

2022年から始まった科研費基盤研究『双安定性を有する革新的 d- π 複合電子系機能性材料の in silico デザイン』では、無機物(d:金属イオン)と有機物(π 電子系)を組み合わせた分子スイッチの研究が進められている。

「無機物である鉄・マンガンのような金属は『プラスの電荷やスピンの機能を出しやすい』という特性があり、一方、有機物の生体や材料には『設計の自由度が高い』というメリットがあります。本研究は、双方の長所を活かすことで、より少ない刺激・外場で効果的に on/off 比を高められる複合電子系材料や、次世代の素子として活用できる分子性機能材料の理論を提案するチャレンジです」(北河氏)

本研究では、分子レベルでの理論設計を行うための分子軌道法による量子力学計算、金属有機構造体(MOF)のような大規模な系の電子状態を求めるバンド計算、有望な候補化合物を絞り込むためのマテリアルズインフォマティクス(MI)を統合した新しい計算手法の確立も同時に目指している。

「実験による試行錯誤を効率化し、材料開発研究全体のスピードを上げるためにMIを積極的に活用していきたいと考えています。欲しい機能や性能を示すと、有望な金属イオン種や有機化合物(置換基)の組み合わせが具体的に提案されるような、実験の現場のニーズを捉えた推論モデルを完成させることも目標です」(北河氏)

POINT 04

解析精度を向上させる独自の「スピン射影構造最適化法」を開発

量子化学理論と計算機の発達により、実在する様々な分子の電子状態を第一原理計算によって求められるようになってきた。だが、開殻電子状態を有する錯体を対象にするような計算には、依然として「開殻性」に起因する難しさがあるという。

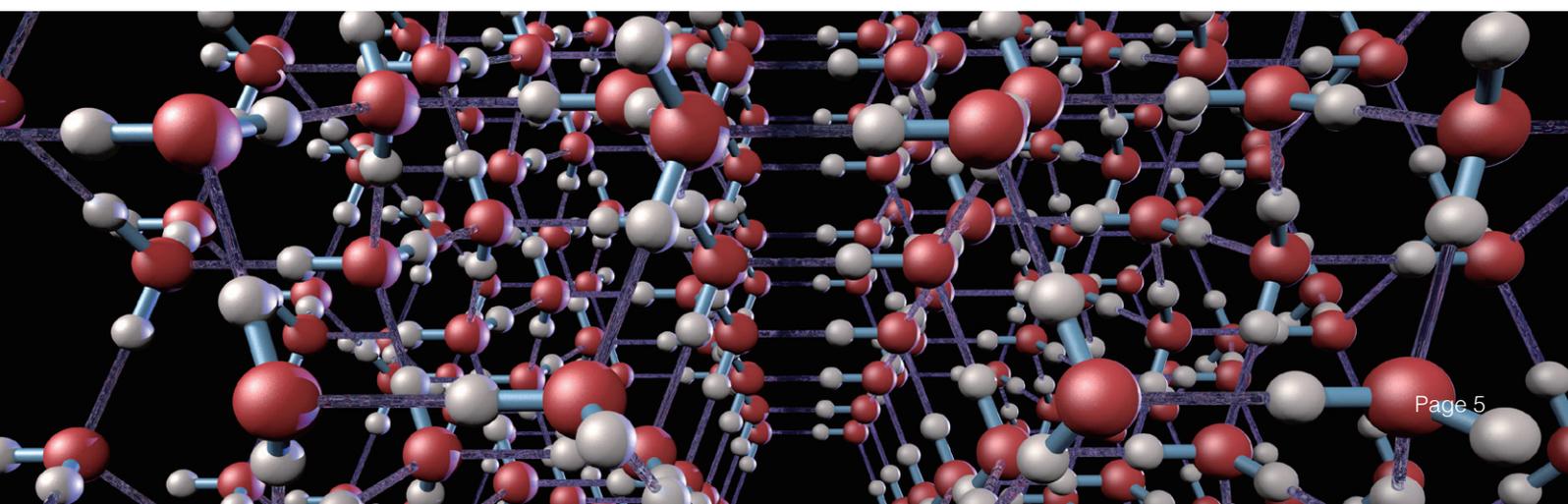
「局在スピンが出現する開殻分子の電子状態計算には、スピン非制限(Broken-Symmetry:BS)法が世界中で広く活用されています。BS法は、計算コストを抑えてより大きな系を扱える優れた計算法ですが、『スピン混入誤差』という致命的な問題を抱えています。大阪大学の研究グループは、この問題を解決するために『近似スピン射影(Approximate spin projection:AP)法』を独自に開発し、様々な研究に適用して実効性を示してきました」と北河氏は話す。

BS法における「スピン混入誤差」を取り除いて、スピン多重度間のエネルギー差を計算できる「近似スピン射影法(AP法・山口式)」は、山口兆氏(大阪大学 名誉教授)により1980年代に開発された。

■AP法 (山口式)

$$E_{AP}^{LS} = \alpha E_{BS}^{LS} - \beta E^{HS}$$

$$\alpha = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}} \quad , \quad \beta = \alpha - 1$$



「2007年には、構造最適化に利用できる『スピン射影構造最適化法 (AP法の微分形・北河式)』を開発し、錯体の分子構造を、より高精度に求めることができるようになりました。AP法(北河式)による構造最適化では、ある分子構造を初期値とし、1階微分によりエネルギーがゼロになる『最も安定な分子構造』を求めます。さらに、2階微分により『振動エネルギー』を求めることが可能です。これにより、赤外吸収スペクトルによる実験のシミュレーションにも高精度なAP法を適用できるようになりました」(北河氏)

■AP法(山口式)の1階微分形(北河式)

$$G_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) = \frac{\partial E_{AP}^{LS}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) G_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) G^{HS}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \left\{ E_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - E^{HS}(\mathbf{R}) \right\}$$

■AP法(北河式)の2階微分形(北河式)

$$F_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E_{AP}^{LS}(\mathbf{R})}{\partial^2 \mathbf{R}} = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) F_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) F^{HS}(\mathbf{R}) \right\} + 2 \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \left\{ G_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - G^{HS}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial^2 \alpha(\mathbf{R})}{\partial^2 \mathbf{R}} \left\{ E_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - E^{HS}(\mathbf{R}) \right\}$$

ここで

$$\frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{LS}}{\left(\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS} \right)^2} \frac{\partial \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}}{\partial \mathbf{R}}$$

$$\frac{\partial^2 \alpha(\mathbf{R})}{\partial^2 \mathbf{R}} = \frac{2 \left(\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{LS} \right) \left(\frac{\partial \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}}{\partial \mathbf{R}} \right)^2}{\left(\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS} \right)^3} + \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{LS}}{\left(\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS} \right)^2} \frac{\partial^2 \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}}{\partial^2 \mathbf{R}}$$

Chem. Phys. Lett., 442, 2007, 445-450; *Int. J. Quant. Chem.*, 107, 2007, 3094-3102.

「AP法・山口式」は世界中の研究者が利用するこの分野のスタンダードである。一方、「AP法・北河式」はBS法で誤差なく構造最適化を可能にした独創的な計算手法だ。世界を見渡しても他に同等の手法は存在しない。北河氏は、その定式化から、アルゴリズム開発、プログラム開発までを一貫して手掛けた。

「分子の性質は、分子の構造によって決まります。一方、実験的に観察されるのは主に分子の性質です。高精度に求められた分子構造があって初めて、構造と性質の関係を実験と計算の両面から裏づけることができます。AP法・北河式の価値はまさにそこにあります」(北河氏)

POINT 05

機能性材料の研究を加速させる計算環境

北河氏の研究室では、量子化学計算を効率よく実行するための計算環境を独自に整備している。収束(計算完了)の見通しが難しい量子化学計算では、使いたいときに必要なだけ占有できる計算環境が必須だ。

「GAUSSIANとAP法とを連携させるプログラムを独自に開発しました。GAUSSIANにより得られたBS法によるエネルギー値やその微分値などを用いて、AP法によるエネルギー微分値を求め、次々と分子の座標を生成しながら安定な分子構造やエネルギーを求めます」(北河氏)

北河研究室でGAUSSIANでの様々な計算やAP法を扱う主力計算機は、インテル® Xeon® Gold 6244 プロセッサ(2CPU/計16コア)、384GBメモリを搭載するHPE ProLiant DL360 Gen10サーバーである。

「GAUSSIANでは、16コアによる並列計算のコストパフォーマンスが高いことが経験的にわかっています。クロック周波数の高いCPUを選定することで、計算全体のスループットを高められます」(北河氏)



第一原理計算に基づく開殻分子の電子状態計算と物性発現メカニズムの解明は、機能性材料へのニーズの高まりとともに重要度を増している。北河氏は今後の抱負を話しつつ次のように結んだ。

「化学の自然科学としての原理を解明する、という普遍的なテーマとともに、次世代の材料を担う新しい化合物の提案にも積極的に取り組んでいきます。量子化学理論に基づく『分子エレクトロニクスの基本法則』の提案も10年以内には可能でしょう。スピン射影(AP)法をさらに改良・発展させて機能性材料の開発により具体的に貢献し、実験の研究者と協力しながら社会実装まで進めていく考えです。TD SYNnexには、私たちの研究を加速させるより高性能な計算環境を提供してもらえることを期待しています」



HPE ProLiant DL360 Gen10サーバー ×5
・インテル® Xeon® Gold 6244 (2CPU/計16コア)
・384GBメモリ

3D XPoint, Altera, Arc, Arria, Axxia, Barefoot Networks, Barefoot ロゴ, Foolsie ロゴ, BunnyPeople, Celeron, セレロン, Cyclone, Do something wonderful, 素敵なおことをはじめよう, Docea, DoubleShot, eASIC, easicopy, Enpirion, FlexRAN, Hyperflex, Intel, Intel ロゴ, Intel Adaptix, インテル Adaptix, Intel Agilex, インテル Agilex, Intel Atom, インテルアトム, Intel CoFluent, インテル CoFluent, Intel Core, インテルコア, Intel Evo, インテル Evo, Intel Geti, インテル Geti, Intel Inside, Intel Inside ロゴ, Intel Optane, インテル Optane, Intel RealSense, インテル RealSense, Intel SpeedStep, Intel Unison, インテル Unison, Intel Unite, インテル Unite, Intel vPro, インテルヴィープロ, Iris, Killer, Linutronix, MAX, Movidius, Myriad, Nios, OpenVINO, OpenVINO ロゴ, Pentium, ペンティアム, Quartus, Simics, SmartByte, SoftSilicon, Sound Mark, StarPro, Stratix, Stratix ロゴ, Stay With It, Engineering Stay With It ロゴ, The Journey Inside, Thunderbolt, Thunderbolt ロゴ, Tofino, Transcende, Ultrabook, Xeon, ジーオンは、Intel Corporation またはその子会社の商標です。

●お問合せ・お見積りは下記までお願い致します。

Email : pr@synnex.co.jp



TD SYNnex 株式会社

※掲載されている社名又は製品名は、各社の商標又は登録商標です。
©2023 TD SYNnex K.K.