

報 告 書

「数理モデルでグラフェン合成の制御 一次世代の電気材料に向けてー」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年 10月～平成30年3月

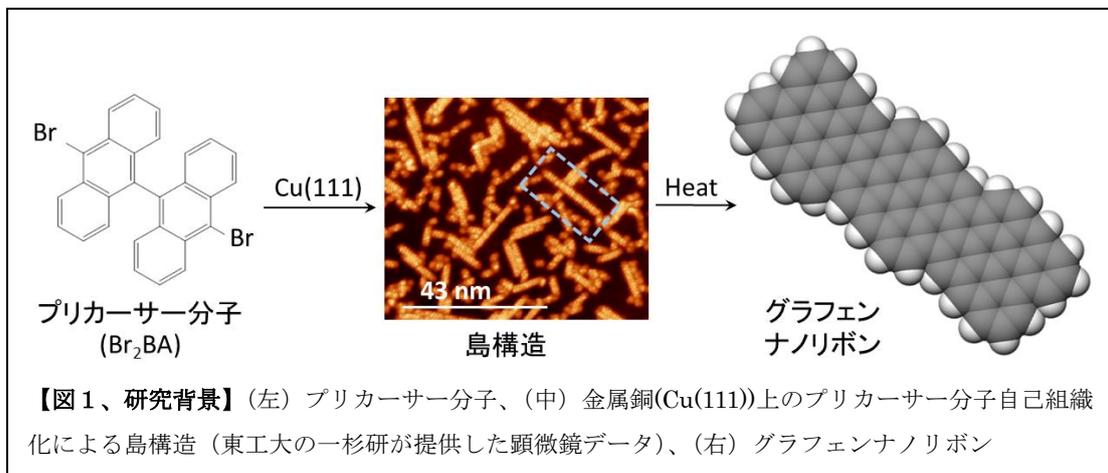
研究者: Packwood Daniel

1. 研究のねらい

デバイス 小型化が要求されるなか、電気材料のナノスケール作成が注目されている。ここでは、髪の毛の直径の 100,000 分の1であるグラフェンナノリボン(以下、GNR)が、従来のエレクトロニクスで利用されているシリコン(Si)と比べて 2000 倍以上の電気伝導性があり、微小な電線としての応用が期待されている。GNR はボトムアップ合成型で合成され、基板に蒸着したプリカーサー分子の自己組織化によって形成される。しかし、基板の温度などをうまく選ばないと望ましい形状である GNR が形成しにくい。この背景のなか、ボトムアップ合成型における新しいニーズとして、基板上的プリカーサー分子はどのように振る舞い、分子自己組織化が進むかを予測することが重要な課題となった。

本研究では、(A)分子自己組織化によって形成した分子集合体(以降、島構造)の形状を制御するためのコンセプトを導くこと、(B)このコンセプトの新たな GNR を合成するためのプリカーサー分子を予測すること、を目標とした。島構造は分子自己組織化で直接形成したものであり、熱吸収の上で GNR になる。このために、望ましい形状である GNR を形成するには、島構造の形状を制御することが必要と思われる。

以上の目標を達成するために数学的アプローチを活用した。具体的には、基板上的プリカーサー分子がどのように振る舞い、GNR 合成において分子自己組織化がどうやって進むかを解明するために、島構造の形状を予測するためのモデリング・モデル解析・逆問題解決に関する数理的理論を展開した。その結果、顕微鏡で見られた島構造をうまく再現できる数理モデルを得て、島構造に対するコンセプト(目標 A)と新たな GNR へ繋がるプリカーサー分子を予測した



(目標 B)が成功した。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では GNR 合成に関して次の3つの課題を解決できた。(1)基板上のプリカーサー分子はどのように振る舞い、分子自己組織化がどのように進むかを予測すること。(2)プリカーサー分子の化学的特徴と島構造の形状の相関を解明すること。(3)新たな GNR へ繋がる島構造を形成するためのプリカーサー分子を求めると((1)に対する逆問題)。(1-3)へ対応するために以下の数理的手法を新たに開発した。

(1への対応 GAMMA モデル(*)) GAMMA モデルは島構造形状を予測するためのモデルであり、二つの部分からなる。一つ目は、第一原理計算で学習したエネルギー地形(=基板上の分子に対するエネルギー写像)である。二つ目は同値類サンプリング法(=equivalence class sampling 以降、ECS 法)と呼ばれ、エネルギー地形を迅速に探索するための方法である。それによって、島構造の形状を予測することに成功した。

(* GAMMA = Generalized block AsseMbly Machine learning equivalence class sAmpling)

(2への対応 島構造相違解析) それぞれの島構造の相違を定量化することにより、島構造相違解析(=Island dissimilarity analysis、以降、IDA)を設けた。IDA は、プリカーサー分子を、島構造の形状によって分類する。そして、プリカーサー分子の分類の仕方を解釈すると、プリカーサー分子の化学的特徴と島構造の形状の相関を明らかにすることに成功した。以上により、本研究の目標(A)を達成した。

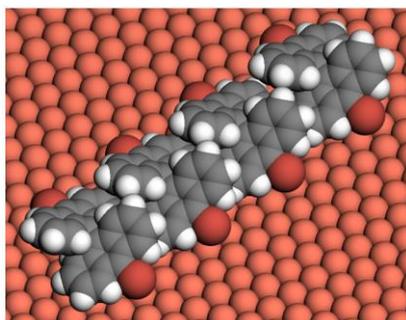
(3への対応 分子デザインシステム) 分子デザインシステムおよび molecule design system(以降、MDS)とは、新たな GNR に繋がる島構造を得るためのプリカーサー分子を求める枠組みである。MDS は、IDA で加速されたベイズ探索を活用し、適当なプリカーサー分子を迅速に求めることができる。以上により、本研究の目標(B)を達成し、横に並んでいる鎖に似ている島構造を形成できるプリカーサー分子を予測した。実験的検証が順調に進んで、新しい GNR を合成することが期待できる。

(2)詳細

(1 GAMMA モデル) GAMMA モデルは、“サーチスペース”(=可能である島構造のすべて)の中で“最適な島構造”(=エネルギーを最小化する島構造)を見つける方法である。GAMMA モデルを構築するには、(1.1)島構造のエネルギーを求めるための手法、または(1.2)効率の良いサーチスペース探索方法が必要となる。

(1.1)島構造のエネルギーを求めるために、基板上のプリカーサー分子に対するエネルギー地形を作成した。そのためにここでは、基板上のプリカーサー分子の配置の様々な例を生成して、その例に対するエネルギーを第一原理から計算した。この例データをカーネル型学

習で解析することにより、エネルギー地形を表す関数を得た。この関数は従来の第一原理計算の日～週スケールより圧倒的に早く、島構造のエネルギーを 0.5～5 秒程度で計算できる。



【図2】 Br₂BA というプリカーサー分子で形成した島構造 (GAMMA モデルで得られた予測)

(1.2)最適な島構造を探索するために、ECS 法を開発した。ECS 法はマルコフ連鎖モンテカルロ法 (= MCMC) の一種で、従来の MCMC と違って島構造の対称性を考慮しながらサーチスペースを探索する。以上により、ECS 法はサーチスペースの小さい範囲で探索を限定し、最適な島構造を従来の MCMC より圧倒的に早く見つけられる。

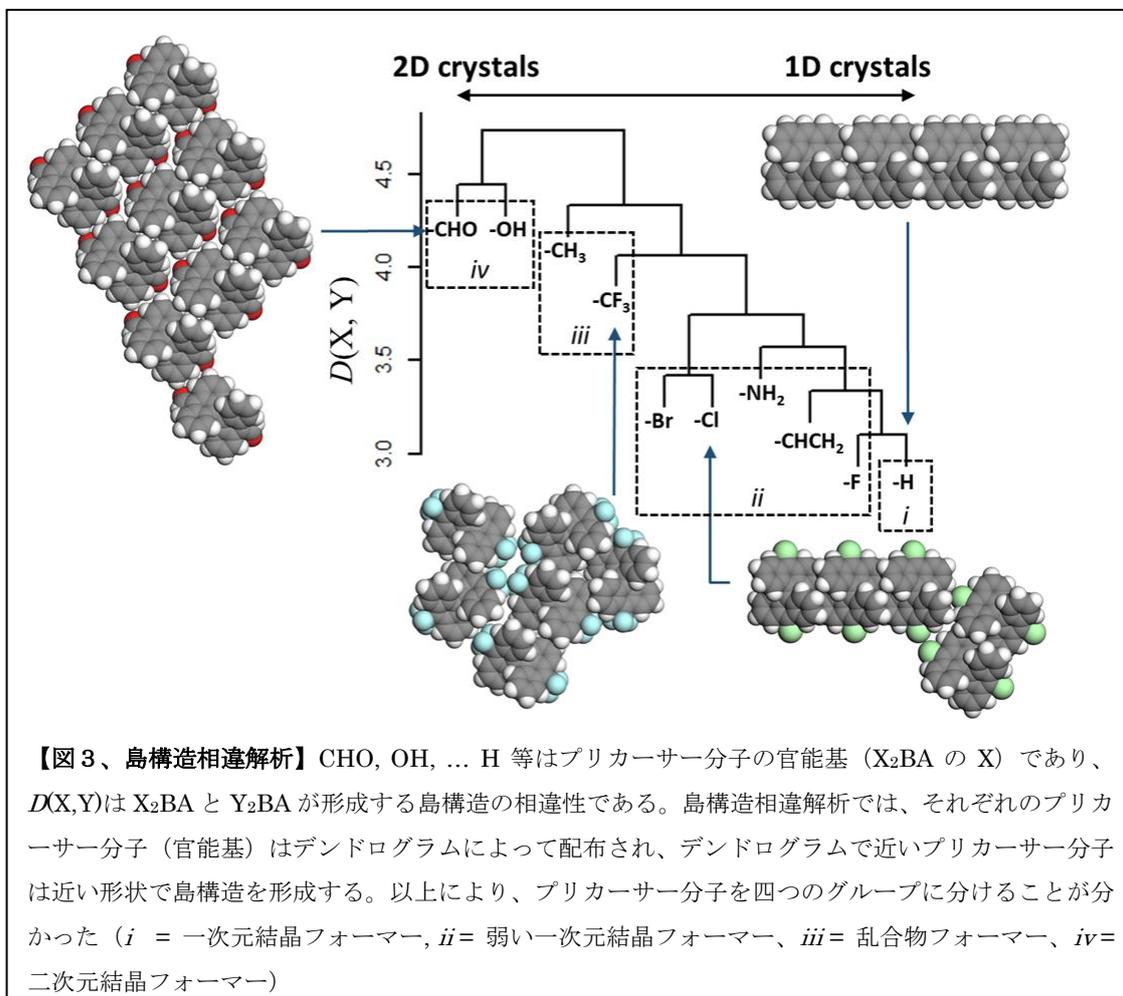
図 2 は、GAMMA モデルで予測された島構造を示す。10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene (= Br₂BA) というプリカーサー分子について、STM 実験で見られた鎖状の島構造が正しく再現できた。島構造の

温度依存の再現にも成功した。

さらに、ECS 法を厳密に分析すると、長年に渡る謎であるエントロピー効果を解明できた。具体的には、エントロピーは「回転対称性を下げる」というメカニズムによる島構造の乱れが増加されることを証明した。このメカニズムにより、対称性の高い島構造は容易に形成されないため、GNR を合成するにはプリカーサー分子がまちまちの間隔で並んでいる島構造を形成するのが良いことがわかる。

(2 島構造相違解析) それぞれの島構造の相違の定量化(具体的には、サーチスペースの距離化)による、島構造相違解析法 (= IDA) を開発した。IDA とは、それぞれのプリカーサー分子を、そのプリカーサー分子が形成する島構造によって分類するための方法である。本研究では、プリカーサー分子の分別をして、望ましい島構造形状を形成するための化学的特徴を絞りこんだ。これにより、島構造の形状を制御するためのコンセプトが得られた。

IDA を行うことでプリカーサー分子が4つのグループで分別されていることが分かった(図3)。1つ目のグループは1次元結晶フォーマー (= 1D crystal former) と呼ばれ、鎖形状の島構造を選択的に形成する。2つ目のグループは弱い1次元結晶フォーマーと呼ばれ、鎖形状と乱れのある形状の乱れを形成する。3つ目のグループは乱合物フォーマーと呼ばれ、乱れの高い島構造しか形成しない。4つ目のグループは2次元結晶フォーマーと呼ばれ、タイルパターンのような形状の島構造を選択的に形成する。ここでは、同じグループに入っているプリカーサー分子の共通特徴を特定すると、以上のコンセプトを得られた。例えば、弱い1次元結晶フォーマーは電気陰性があるので、鎖形状と乱れのある形状を同時に形成するには電気陰性のあるプリカーサー分子を使うべきということが分かった。



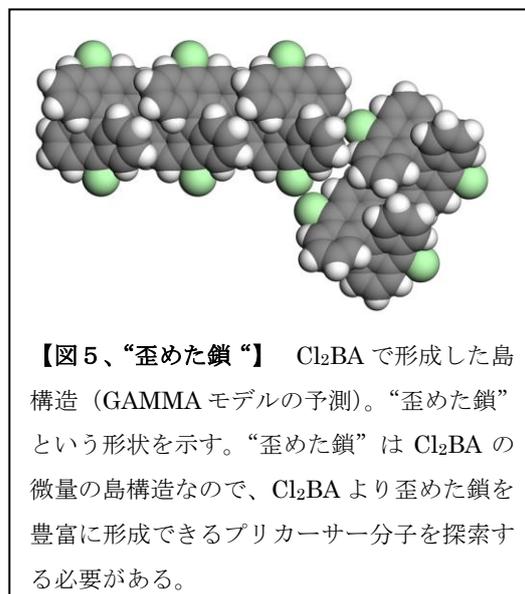
(3 分子デザインシステム) GNR 電子回路を作成するには、直線形 GNR だけでなく、横に並んでいる直線形 GNR を形成することが重要である。そこで、横に並んでいる鎖形状の島構造を形成することを目標として、適当なプリカーサー分子をデザインするためのシステムを構築した。このシステムでは、プリカーサー分子の候補特徴による“特徴空間”をベイズ最

適化という機械学習の方法で探索し、IDA で得られたコンセプトを参考にしながら最適の特徴を迅速に発見できた。それによって、横に並んでいる鎖形状の島構造を形成するためのプリカーサー分子を特定できた。このプリカーサー分子は非公開だが、横に並んでいる鎖形状の島構造を選択的に形成することを GAMMA モデルで確認できた。実験的検証は進行中である。

3. 今後の展開

【プラットフォーム A GNR 電子回路に向けた基礎的研究】

- [A1 2018-2019 年] 横に並んでいる鎖形状の島構造にどのような GNR が形成されるかの実験的研究 (GNR 合成、物性測定、など)。
- [A2 2018-2019 年] 実際の GNR 電子回路を作成するには、鎖や横に並んでいる鎖だけではなく、“歪めた鎖”(図5)という島構造も必要である。ここでは、島構造相違解析や分子デザインシステムをうまく活用し、歪めた鎖という島構造を形成するプリカーサー分子の予測を目指す。
- [A3 2018-2021 年] 以上の GAMMA モデルでは、プリカーサー分子と基板の相互作用が強い場合に限定されている。しかし、GNR 電子回路を作成するには、半導体基板や絶縁体基板が必要である。半導体基板や絶縁体基板は、金属基板と違いプリカーサー分子と強く相互作用しないので、新しい数理モデルが必要と思われる。今後は GAMMA モデルを踏まえて半導体基板や絶縁体基板のための数理モデル (GAMMA モデル 2.0) を目指す。GAMMA モデル 2.0 を上記の島構造相違解析および分子デザインシステムと合併すると、半導体基板や絶縁体基板のためのコンセプトやプリカーサー分子を簡単に発見できるようになると期待される。
- [A4 2020 - 2023 年] 本研究は島構造の形状を制御することを目指したが、GNR 回路を作成するには島構造の空間的配置を制御することも重要である。今後は、島構造の空間的配置に関する数理的理論を開拓し、実験で実際の GNR 回路を作成することに挑戦する。



【プラットフォーム B 有機薄膜の構造予測・制御】

ここでは、以上の数理的理論のさらなる展開を行い、有機薄膜エレクトロニクス (organic light-emitting diode, organic field effect transistor、など) の高性能化・低消費電力化を背景に研究を行う。また、JST SciFOS への参加で絞り込んだ課題に挑戦し、国内企業のニーズを考慮しながら社会的還元を目指す。

- [B1 2018- 2021 年] 有機薄膜の分子構造を予測すること。具体的には、GAMMA モデルを踏まえて多層有機薄膜のためのモデルの開発を目指す。
- [B2 2018- 2023 年] 有機薄膜の構造制御。ここでは、島構造相違解析や分子デザインシステムのさらなる展開による薄膜構造を制御するためのコンセプトや、プリカーサー分子などを絞り込むことを目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究は概ね目標としていたものが成果となった。ゼロから独自の理論を構築して、研究計画に沿って研究目的(研究狙い(A)と(B))を達成した。本研究が評価されて、国内外の招待発表や引用数は徐々に増えている。さらに、さきがけ期間後の研究の方向性が明確になって、さらなる研究の展開が期待できる。

特に満足できる点

- 島構造の予測において技術的問題(エネルギー地形を取り入れること、巨大なサーチスペースを探索すること、など)を乗り越えた GAMMA モデルはかなり評価された。GAMMA モデルは材料科学の研究者に知られていない数学を活用するので、上記の評価は「材料科学と数学の連携」に対する評価といえる。
- 領域メンバーとの議論でベイズ最適化という手法について学べた。今はベイズ最適化を多くのプロジェクトに活用し、これまでできなかった研究も行っている。このように領域内の議論により新しい研究技術を体得し、本さきがけ領域の目指す研究者ネットワーク形成の重要性を経験できた。
- JST SciFOS で今後の研究ターゲットを絞り込み、市場向け高性能・低消費電力の有機薄膜エレクトロニクスに繋がる研究の方向性がつかめた。

まだ不満な点

- 材料科学の連携研究者がプロジェクトを途中で離脱したために、私自身の研究室で新たに真空蒸着装置を設置することにしたが、その結果として島構造の実験的検証が遅れた。
- 上述の理論に関わる数学は、GNR 合成や島構造の予測においては十分だが、数学的普遍性はまだ不十分と思われる。今後の研究展開において、さきがけ期間に出会った数学者とさらに議論して、数学的価値のある理論を構築しながら材料科学の課題の解決を目指す。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

グラフェンナノリボン(GNR)合成のための基礎原理を、GAMMA モデル、島構造相違解析、分子デザインシステムなどの自ら考案した方法を用いて、GNR 合成において重要な島構造形成において基本となる理論的成果を挙げたことは高く評価される。特に数理的発想に基づく物質構造探索の新たな方法論を開拓したことは本領域の趣旨によく合致するもので、その成果が Nature Communication 誌を初めとするトップレベルの国際ジャーナルに掲載されたことや、藤原洋数理科

学賞奨励賞などの受賞も国内外からの評価の現れであり喜ばしい。

これらの理論的発見に基づく GNR 合成の実験的検証は、予備的実験においてはすでに一定の成果が出ているが、本格的な合成実験は今後の課題であり、本研究の成果が将来の GNR 合成の基本理論となることを強く期待する。また、数学と化学の両方についての十分な学識を活かして、今後もユニークなスタイルの数理科学研究を続けていっていただきたい。

アウトリーチ活動も積極的に行っており、本領域の活動にも十分な貢献があった。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Daniel Packwood, Patrick Han, and Taro Hitosugi. Chemical and entropic control on the molecular self-assembly process. *Nature Communications*. 2017, 8, 14463 – 14471
2. Daniel M. Packwood and Taro Hitosugi. Rapid prediction of molecule arrangements on metal surfaces *via* Bayesian optimization. *Applied Physics Express* 2017, 10, 065502 – 065505
3. Daniel M. Packwood, Patrick Han, and Taro Hitosugi. State-space reduction and equivalence class sampling for a molecular self-assembly model. *Royal Society Open Science*, 2016, 3, 150681 – 150701

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞 第 5 回藤原洋数理科学賞(奨励賞)(2016 年 10 月)

研究業績 「数理科学による物質の機能・構造関連の研究」

招待発表

Daniel M. Packwood Machine Learning and Monte Carlo Simulation for Bottom-Up Nanomaterials Assembly. *Workshop on Stochastic Sampling and Accelerated Time Dynamics on Multidimensional Surfaces*. Institute for Pure and Applied Mathematics, University of California, Los Angeles (October 16 - 20, 2017)

著作物

Daniel M. Packwood. Bayesian Optimization for Materials Science. *SpringerBriefs in the Mathematics of Materials* (volume 3). 2017. Springer, Tokyo, Japan.

アウトリーチ

Daniel M. Packwood A Reciprocal Relationship with Materials. *TEDxKyotoUniversity*, Kyoto University, Kyoto (July 8, 2017)

プレスリリース

数理的フレームワークによる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～ 平成29年2月14日