

平成29年9月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻796号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

SEPTEMBER
2017
Vol.72

9

解説 • Research article

人工ナノ粒子を 抗体医薬へ

解説 • Research article

グラフェンナリボン
形成過程の予測

研究物語 • Research story

宇宙誕生の謎に挑んだ
大学生たち

グラフェンナノリボン形成過程を 数理モデルで予測！

— 直感を覆すエントロピーの効果

Daniel Packwood¹・一杉太郎²

¹京都大学高等研究院物質・細胞統合研究拠点(iCeMS)・²東京工業大学物質理工学院

機械学習やモンテカルロサンプリング法などの数学的アプローチにより、グラフェンナノリボンの形成過程における分子配置を正確に予測することに成功した。新たな機能性材料の創製に向けて、数学と材料科学の新たな融合が始まっている。

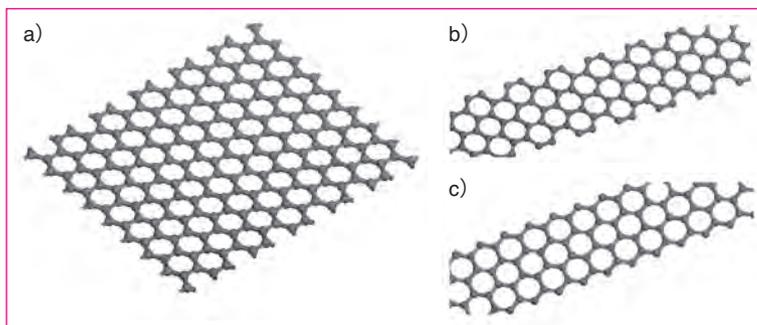


図1 グラフェンおよびグラフェンナノリボンの形状

a) グラフェン(平面状)、b) アームチェア型エッジをもつグラフェンナノリボン、c) ジグザグ型エッジをもつグラフェンナノリボン。灰色の球が炭素原子を示す。

数学と材料科学の融合を目指して

今日、数学や人工知能、あるいは強力な計算技術と材料科学を組み合わせた新しい研究プロセスの開拓が非常に活発に行われている¹⁾。これは世界的な潮流であり、その火つけ役となったのが、2011年に立ち上がったアメリカの Materials Genome プロジェクトである。近年、日本の研究助成もこの分野に多く配分されており、効率的な計算と実験を組み合わせた研究が次々と発表されている^{2~4)}。

高度な数学の知識を使いこなし、「化学」の発展に貢献する——それがわれわれの研究の狙いである。筆者らのなかで、Packwood の専門は理論化学と数理科学、一方、一杉の専門は無機化学である。異なる専門分野をもつ2人は仙台で出会い、2012年から共同研究を開始した。

本研究で筆者らは、機械学習やモンテカルロサンプリング

ダニエル・パックスウッド ● 京都大学高等研究院物質・細胞統合研究拠点(iCeMS)講師、2010年カンタベリー大学化学専攻博士課程修了、Ph.D.、<研究テーマ>ナノ材料のための理論・数理科学、<趣味>マラソン

ひとすぎ・たろう ● 東京工業大学物質理工学院教授、1999年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、<研究テーマ>固体物理化学、<趣味>ひなたぼっこ、散歩

法を活用し、金属表面上に吸着した分子の「配置」を予測する新しい理論的アプローチを構築した。このアプローチをここでは「数理的フレームワーク」と呼ぶ。これにより、グラフェンナノリボンの形成過程において重要となる分子配置について計算機で再現するとともに、それを決めるメカニズムを解明することに成功した^{5,6)}。

グラフェンナノリボンの合成に向けて

グラフェンナノリボン(以降、ナノリボン)は、平面状のグラフェン(図1a)を細く切りだした線状の物質であり、その幅は炭素原子が数個から数十個並ぶ程度(1~数nm)である(図1b, c)。このナノリボンは、従来のエレクトロニクスで利用されているシリコン(Si)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る。しかし、その長さや幅、あるいは配線の端(エッジ)の形状〔アームチェア型(図1b)かジグザグ型(図1c)]を制御することが難しく、世界中で研究がさかんに展開されている。

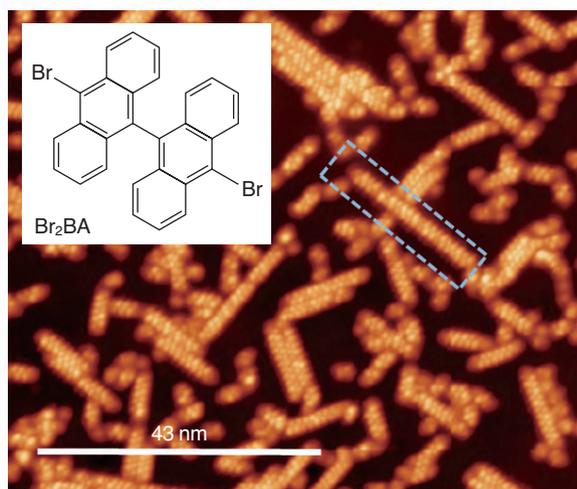


図2 プリカーサー分子が吸着した金属銅表面のSTM像
 左上にBr₂BAの化学構造を示す。オレンジ色の部分は島構造であり、水色の点線が直線状島構造を示す。

ナノリボンを合成するには、二つの方法が考えられる。一つにはグラフェンを作製し、そこからナノリボンを切り出す「トップダウン型」アプローチがあげられる。しかし残念ながら、最先端の半導体リソグラフィ技術を使っても、数原子幅のナノリボンを欠陥なしで作製することはいまだ困難である。もう一つの方法が、分子を一つひとつつなげていってナノリボンを得る「ボトムアップ合成型」アプローチである。筆者らは後者のアプローチを採用し、本研究に着手した。まず、ナノリボンの原料となるプリカーサー分子として10,10'-ジブromo-9,9'-ビアントラセン(図2, Br₂BA)を金属表面に吸着させる。そしてその金属を加熱すると、ナノリボンが形成される。この合成手法自体はすでにCaiらによって報告されていたが、合成されるナノリボンのエッジがアームチェア型(図1b)に限られていた⁷⁾。彼らは、分子との相互作用が弱い金表面を使っていたが、筆者らは表面の化学的効果(触媒効果)が強いと考えられる銅表面を選択した。その結果、ジグザグ型エッジを部分的にもつナノリボンの成長はじめて成功した^{8~10)}。

島構造の形成

筆者らのジグザグ型エッジをもつナノリボンの合成について、その過程を走査型トンネル顕微鏡(STM)で観察し詳しく調べたところ、プリカーサー分子は吸着後に、自己組織的に直線状に配列し、島構造を形成することがわかった(図2)。そして、Caiらの実験結果と比較すると、加熱下におけるこの島構造の形状が、ナノリボンの長さに影響を及ぼすことに

気がついた。したがって、事前に島構造の大きさや形状を予測することができれば、ナノリボンの長さの制御が可能となる。しかし、プリカーサー分子が自己組織的に島構造を形成する過程が明らかにされておらず、分子の種類に応じた島構造の長さや形状を予想することは困難であった。

この自己組織的な島構造形成は、分子間のvan der Waals引力に起因する。この力は弱いため、温度を上げるとすぐに島構造は解消されると予想された。しかし、実際にはその予想に反し、400℃程度でも島構造を保ち、それがジグザグ型エッジをもつナノリボン形成につながるということが実験的にわかった。この結果を受けて筆者らは、島構造の形状を理論的に予測することに挑戦した。その結果、高温での島構造形成において、「エントロピーを大きくする方法」が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

島構造の形を予測する数理的フレームワーク

島構造の形状予測を試みたものの、第一原理計算や分子動力学法などの従来の計算化学的手法では、以下の①~③の理由により島構造の形成過程の再現が難しいことがすぐにはわかった。

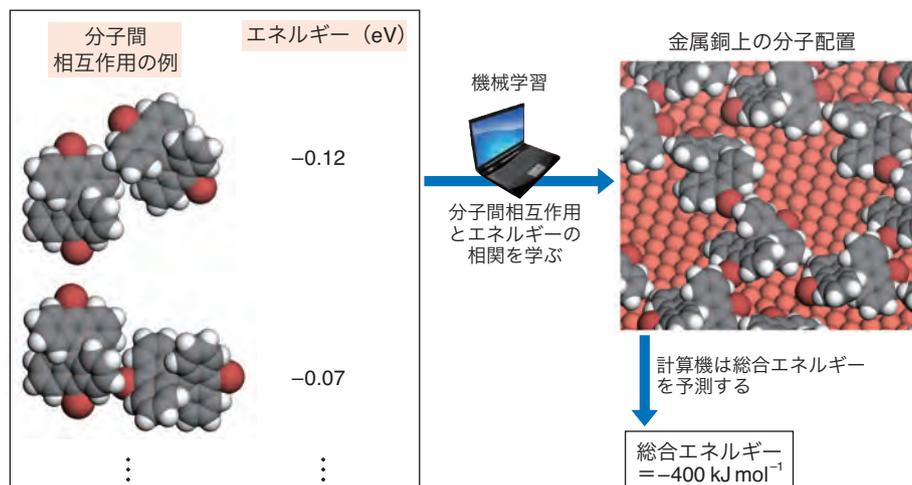
- ① プリカーサー分子と金属基板の相互作用を正しく取り入れるためには第一原理計算が必要であるが、原子数が非常に多いため膨大な計算量となる。
- ② 島構造の形成過程はマイクロ秒より長い時間スケールで進むが、従来の計算アプローチはナノ秒程度のダイナミクスに限られる。
- ③ エントロピーの効果を取り入れることが難しい。

そこで筆者らは、新しい理論的アプローチとして数理的フレームワークを構築した。このフレームワークでは、機械学習とモンテカルロサンプリング法を活用することにより、金属銅に吸着したプリカーサー分子の振る舞いや直線状島構造の形成過程を高い確度で予測する。さらにエントロピーの効果も取り入れることが可能である。そしてこの予測は、先のSTMによる観察結果を再現した。

より具体的に説明していこう。上記の理由①を乗り越えるために機械学習を活用した。その概要を図3に示す。まず、二つのプリカーサー分子間の相互作用から考えられる島構造とそのエネルギーについて、2000件程度の組合せからなるデータベースを生成した。相互作用エネルギーは、おおよそ2週間程度かけ第一原理計算により精密に算出した。その後、サポートベクターマシンとカーネル回帰と呼ばれる機械学習

図3 機械学習を取り入れた数理的フレームワーク

左はデータベースであり、ブリーカー分子間の相互作用についてさまざまな例とそのエネルギーが入っている。計算機は機械学習によりデータベースを分析して、分子間相互作用とエネルギーの相関を学ぶ。すると、右上のように金属上の分子配置が与えられたときに、計算機がその分子配置のエネルギーを迅速に推定する(右下)。



の方法によりデータベースを分析し、ブリーカー分子の安定な配置と不安定な配置を判別した。以上のプロセスにより、第一原理計算を繰り返すことなく島構造のエネルギーを短時間で推定できた。

理由②の克服には、独自に開発した同値類サンプリング法 (equivalence class sampling)¹¹⁾を活用した。この方法は、まずさまざまな形と大きさの島構造を次つぎと乱数的に発生させ、そのうち安定した島構造を先掲の機械学習により特定する。この方法では、「島構造の座標」や「島構造の方向」については計算しないが、「安定した島構造の形状」を迅速に計算する。したがって、島構造の形状を従来の手法より高速に予測できる。本研究では10個の分子について検討を行った。

このように、さまざまな手法を組み合わせ、数理的フレームワークを構築したところが本研究の独創的な点である。

図4に数理的フレームワークにより予測された、形成確率が高い島構造を示す。ここでは、金属銅表面に吸着したブリーカー分子について計算を行い、直線状の島構造が正しく予測されている。さらに、島構造形状の温度依存性も再現できた。従来の計算化学的アプローチではこのような現象を再現できないことから、数理的フレームワークの有効性がわかる。機械学習を島構造の予測に活用するというアイデアは、筆者 (Packwood) がカリフォルニア大学ロサンゼルス校の純粋応用数学研究所 (IPAM) で開催されたセミナーに参加したときに着想を得た。このセミナーは2013年に行われ、データ科学・計算材料科学の学際的研究をアピールする目的があった。現在、日本では機械学習と材料科学を統合して効率的に研究を進めようとする「マテリアルインフォマティクス」が強く推進されているが、2013年時点の日本ではそのような研究コンセプトは非常に独創的であった。

そして、エントロピー

ヘルムホルツ自由エネルギー A の定義 ($A = E - TS$) によると、系は自発的に A が小さい状態になる。温度 T が低いときにはエントロピー (S) の寄与が小さいため、「エネルギー (E) が低い状態」をとりやすい。そして、高温ではエントロピーの寄与が大きくなり、エントロピーが大きいほど A は小さくなるので、より高温まで「 E が低い状態」を維持できるようになる。

基板に吸着した分子の場合では、直線状島構造がエネルギーの低い状態であり、一見、エントロピーも小さい状態であるように見える。しかし、上記の数理的フレームワークの一部を構成する「同値類サンプリング法」の理論に従い、島構造の形状とエントロピーの相関を記述する方程式を解いて、

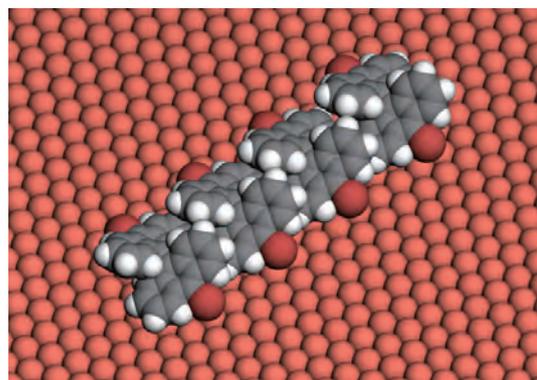


図4 数理的フレームワークによる形成確率の最も高い島構造の形状

金属銅に吸着した Br_2BA について計算した結果を示す。10個の分子が表面にある場合、四つの分子が連なった直線状島構造が最も高い頻度で現れることがわかった。灰色の球は炭素、白色の球は水素、赤茶色の球は臭素、暗いオレンジ色の球は銅を示す。

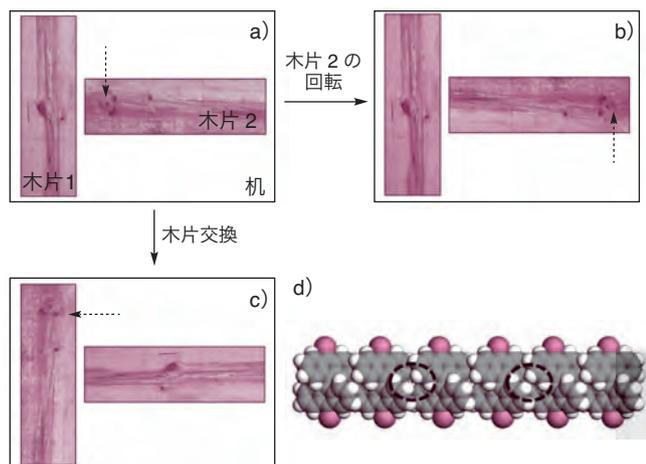


図5 回転・交換の対称性

a)～c) 机の上に置いた木片による説明。点線の矢印は対称性を下げる木目を示す。d) 数理フレームワークで予想された直線状島構造。黒色の点線で囲った部分は欠陥を示す。欠陥の導入により対称性が下がり、エントロピーが大きくなることによって、直線状島構造がより高温まで維持される。図は Materials Studio Visualizer で作成された。Dassault Systemes BIOVIA, BIOVIA Materials Studio 2017 (Dassault Systemes, San Diego, CA, 2016)。

分子がとりうるすべての配置を明らかにしたところ、直線状の島構造はエネルギーの低い状態かつエントロピーが大きい状態であることがわかった。そのため、エネルギーの低い状態である直線状島構造が高温の反応開始温度まで維持されることにより、ナノリボンが形成したのである。このような知見は従来の計算化学的手法では得ることは難しく、数理的フレームワークならではといえる。

この数学的分析では、「対称性を下げる」というメカニズムにより、直線状島構造のエントロピーが大きくなることがわかった。このメカニズムを簡単に説明するために、机の上に置いた二つの木片を考える(図5a)。木片表面にある木目を無視すると、木片1, 2を180°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らない。すなわち、この木片は回転・交換の対称性があるといえる。しかし、木片の表面にある木目を考慮すれば、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(図5b, c)、変化がたちどころにわかる。回転・交換の対称性が失われている場合は、対称性がある場合よりもエントロピーが高いことがわかる。

分子の場合、「対称性を下げる」ために、直線状島構造に小さい「欠陥」が導入される(図5d)。たとえていうなら、筆者(Packwood)が通勤のたびに渡る京都・鴨川の川べりでくつ

ろぐ人びとが、川に沿って一列に、まちまちの間隔で並んでいる情景のようなものである。このように、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、全体として対称性を下げることによりエントロピーを増加させている。それによってより高温まで直線状島構造を維持することが可能となり、ナノリボン形成につながったのである。

本研究によって、プリカーサー分子が金属表面上で形成する島構造の形状を予測することに成功し、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プロセスを理解することができた。これによって、グラフェンナノリボンの形状制御が容易になり、電子デバイスなどへの実用化に向けて研究がさらに加速することを期待している。さらに、化学反応において非常に重要な触媒表面の分子配置について、この数理的フレームワークより予想することができる。これにより、有益な化学材料を合成する反応の構築なども考えられることから、触媒や電池開発などエネルギー分野などへの展開も期待される。また、本研究は分子の配列に関するものだが、この数理的フレームワークは原子の配列にも展開できる。それにより、固体内の不純物原子配列、あるいは表面における原子配列が明らかになり、多くの研究分野への波及効果が期待できる。

謝辞：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(さきがけ)「社会的課題の解決に向けた数学と諸分野の強協働」(研究総括：國府寛司)、CREST、科研費基盤研究(A)、基盤研究(C)、新学術領域公募研究(ナノ構造情報領域)、文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の支援を受けて行われた。また、東北大学の赤木和人博士には原稿をていねいに読んでいただいた。

参考文献

1) N. Nosengo, *Nature*, **533**, 22 (2016). 2) S. Kiyohara, H. Oda, K. Tsuda, T. Mizoguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 045502 (2016). 3) S. Ju, T. Shiga, L. Feng, Z. Hou, K. Tsuda, J. Shiomi, *Phys. Rev. X*, **7**, 021024 (2017). 4) Y. Hinuma, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, L. A. Burton, H. Sato, Y. Muraba, S. Iimura, H. Hiramatsu, I. Tanaka, H. Hosono, F. Oba, *Nat. Commun.*, **7**, 11962 (2016). 5) D. M. Packwood, P. Han, T. Hitosugi, *Nat. Commun.*, **8**, 14463 (2017). 6) D. M. Packwood, T. Hitosugi, *Appl. Phys. Express*, **10**, 065502 (2017). 7) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature*, **466**, 470 (2010). 8) P. Han, K. Akagi, F. Federici Canova, H. Mutoh, S. Shiraki, K. Iwaya, P. S. Weiss, N. Asao, T. Hitosugi, *ACS Nano*, **8**, 9181 (2014). 9) P. Han, K. Akagi, F. Federici Canova, R. Shimizu, H. Oguchi, S. Shiraki, P. S. Weiss, N. Asao, T. Hitosugi, *ACS Nano*, **9**, 12035 (2015). 10) C. Sánchez-Sánchez, T. Dienel, O. Deniz, P. Ruffieux, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *ACS Nano*, **10**, 8006 (2016). 11) D. M. Packwood, P. Han, T. Hitosugi, *Roy. Soc. Open. Sci.*, **3**, 150681 (2016).