

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760007

研究課題名（和文） DNAネットワークを利用したナノスケールトンネル伝導デバイス

研究課題名（英文） Nano-scale tunnelling conduction device using DNA network

研究代表者

平野 義明（HIRANO YOSHIAKI）

大阪大学・大学院理学研究科・特任研究員

研究者番号：10434896

研究成果の概要（和文）：我々は、シトクロム *c* (Cyt *c*) を用いて、ネットワーク構造を有する確率共鳴素子の構築を実現した。10 K での実験結果において、入力信号にノイズを加えない場合には、出力信号は得られなかったが、ノイズを加えることによって閾値を超えると、方形波にノイズが加算された信号が得られることがはっきりと分かった。ノイズ強度に対する相関係数(ρ)を算出したところ、 ρ 値は、ノイズ強度に伴って大きくなり、その後、飽和傾向になった。

研究成果の概要（英文）：We have realized the noise-induced entrainment and stochastic resonance (SR) based on cytochrome *c* molecular redox network array device. The signal detection of the SR signal processing has been conducted at 10 K. In the case of square wave with no noise (0 (mV)), no output signal is obtained. When the magnitude of the input square wave and white noise exceeds the threshold (400 and 1600 (mV)), the output signals involving the square wave and noise are clearly observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：有機・分子エレクトロニクス・DNA ネットワーク

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、有機分子エレクトロニクスの研究が活況を呈している。大別すると、一つ目は、薄膜を利用し、主として、太陽電池、トランジスター、高速光スイッチの応用を志向したものである。この場合、デバイスの軽量・低コスト・用途の拡大などの多くの利点を得られる。二つ目は、単一分子(もしくは少数分子)の電気伝導度に関する研究である。これらの

多くは、量子化コンダクタンスを基準に議論が行われることが多く、バリスティック伝導による高密度、高速デバイスが念頭にある場合が多い。基礎研究としては、必要不可欠であり、現在、基礎研究からデバイス応用へ展開させるための具体的な設計指針の獲得に向けて、研究結果を着実に蓄積させている状況にある。

(2) 上述の薄膜や単一分子のデバイス構造で

は無く、脳神経回路を模倣して、ネットワーク型のデバイス構造を構築する。

①酸化還元中心を持つシトクロム *c* 分子を自己組織的構造形成能力を用いて連結させ、安定な障壁を持つ分子-電極間のトンネル接合を形成することを目指す。これは、分子と電極の界面で、直接的な電子的接続を得ようとする研究が大勢を占める中でユニークなアプローチである。

②有機分子の持つ電子状態の局在性を生かし、良く定義された孤立的な系の間で起こる共役的な電子のトンネリングやホッピングを利用する。これは、パイ電子システムの開発やバリスティック伝導を用いようとする最近の研究潮流と大きく異なる。

③脳神経回路には、確率共鳴と呼ばれる情報処理が存在することが良く知られている。ネットワーク型のデバイスプロトタイプを用いて、2 入力1 出力の動作検出を試みる。この概念は、高密度、高速、決定論的動作を目標としたシリコンテクノロジーと全く異なる。

2. 研究の目的

分子の持つ電子的局在性と孤立性に注目し、ナノスケールにおけるトンネリングやホッピング伝導機構を利用したネットワーク型のデバイスモデルを提案する。デバイス構造は、DNA をデバイス構造の足場に利用し、有機分子で修飾した金ナノ粒子を介して、酸化・還元中心を持つ金属タンパク質を連結させる。このデバイスでは、室温で安定な分子-電極間のトンネル接合および金属たんぱく質のネットワークが形成される。電気伝導の温度依存性を調べて、伝導機構の把握後、最終的には、確率共鳴による検出動作を試みる。

3. 研究の方法

シトクロム *c* (Cyt *c*、図 1) のネットワーク構造を作るために、DNA を足場に用いた。Cyt *c* 溶液と DNA 溶液を混合後に、混合溶液を SiO₂

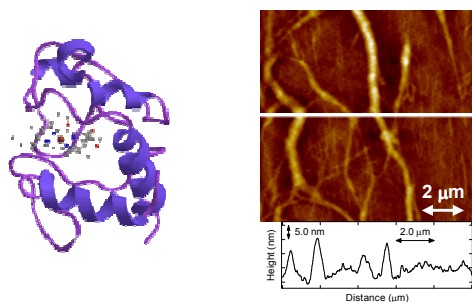


図 1 使用したシトクロム *c* (Cyt *c*) の構造 (左) と SiO₂ 基板上に固定した Cyt *c*/DNA 複合体の AFM 像 (右)

基板上に滴下し、余分な溶液成分を乾燥室素で除去して、サンプルを作製した。図 1 の右側に SiO₂ 基板上に固定した Cyt *c*/DNA 複合体の AFM 像を示す。Cyt *c*/DNA 複合体は、バンドルおよび線状のネットワーク構造であることが分かった。

この構造体に金ナノギャップ電極 (ギャップ幅は、約 50 nm) を取り付けて、電流-電圧 (I-V) 測定の温度依存性を調べた。その後、10 K で確率共鳴による信号処理実験を行った。この実験では、一定の方形波にホワイトノイズを徐々に加算器で足し合わせて信号をデバイスに入力し、I/V コンバーターとオシロスコープを通して出力信号を得た。

4. 研究成果

図 2 に Cyt *c* ネットワークの電流-電圧 (I-V) 測定の温度依存性の結果を示す。興味深い結果として、低温領域 (<100K) では、オーミック特性から逸脱した、閾値を有する I-V カーブが観測された。活性化エネルギーを見積もったところ、ほぼゼロであり、トンネル伝導機構であることが示唆された。

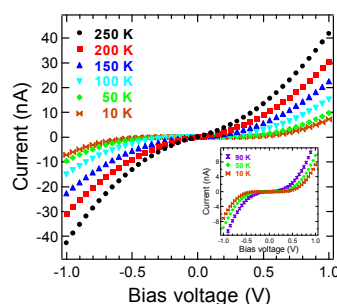


図 2 Cyt *c* ネットワークデバイスの電流-電圧 (I-V) 測定の温度依存性の結果

閾値を持つ I-V 特性結果は、N 次元クーロンブロッケードモデル (図 3) で説明可能であることが分かった。このモデルでは、電流値 *I* は、 $I = (V/V_{th} - 1)^\zeta$ として、電圧値 *V*、全体の閾値電圧 *V_{th}*、電気伝導経路数を表現する指数 ζ で表示される。 ζ 値を見積もったところ、線状の Mn₁₂/DNA において、 $\zeta = 2.4$ となった。

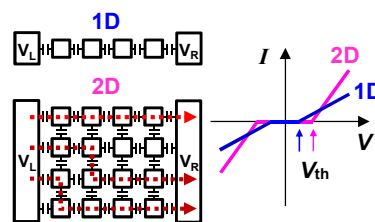


図 3 低次元クーロンブロッケードモデルのモデル図 (左) と I-V 特性結果の傾向 (右)

この値は、二次元性の伝導パスであることを示唆している。

さらに、この二端子デバイスを用いて、確率共鳴による信号検出を試みた。この実験では、電圧強度が一定の方形波にホワイトノイズを加算器で足し合わせて信号をデバイスに入力し、I/V コンバーターとオシロスコープを通して出力信号を得た。10 K で観測した結果の一例を図 4 に示す。入力信号にノイズを加えない場合には、出力信号は得られなかったが、ノイズを加えることによって V_{th} を超えると、方形波にノイズが加算された信号が得られることがはっきりと分かる。

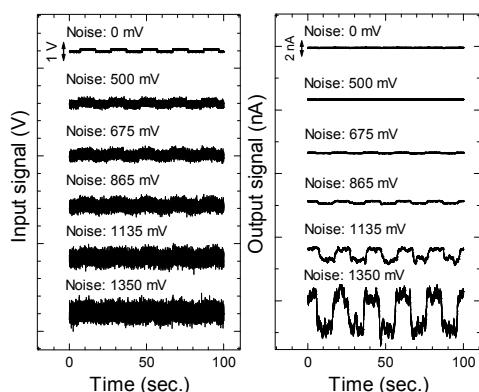


図 4 確率共鳴実験における入力信号(左)と出力信号(右)

図 5 にノイズ強度に対する相関係数(C)の算出結果を示す。C 値は、入力リファレンス信号と出力信号の相関であり、値が大きいほど、入出力の信号波形の類似性が高いことを意味する。10 K では、C 値は、ノイズ強度に

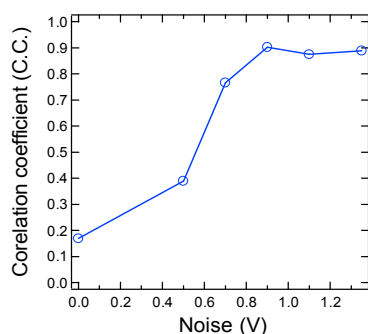


図 5 ノイズ強度に対する相関係数 C

伴って大きくなり、その後、飽和傾向になった。デバイス数 n が 1 にも関わらず、C 値が 0.9 と極めて高い。これは、金ナノギャップ電極間に少なくとも数十本の Cyt c ネットワークの形成に起因すると考えられる。

図 6 にノイズ強度に対する SN 比の見積も

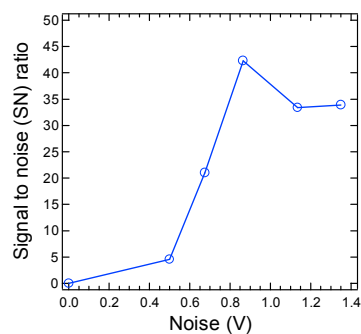


図 5 ノイズ強度に対する SN 比

りの結果を示す。SN 比は、ノイズ強度に対して増加し、1.2 (V) で極大値を示した。その後、SN 比は減少した。このように、C 値と SN 比の結果から、Cyt c 分子を用いて、確率共鳴デバイスの創発を実現した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y. Hirano, Y. Segawa, F. Yamada, T. Kuroda-Sowa, T. Kawai and T. Matsumoto, “Mn₁₂ Molecular Redox Array Exhibiting One-Dimensional Coulomb Blockade Behavior”, J. Phys. Chem. C, 査読有, 116, (2012) 9895-9899.
- ② Y. Hirano, A. Yamazaki, A. Maio, Y. Kitahama and Y. Ozaki, Structural characterization of a mixed Langmuir-Blodgett film of merocyanine dye derivative-deuterated arachidic acid binary system, and the influence of successive hydrothermal treatment in liquid phase on the Film as investigated by polarized UV-visible and IR absorption spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 査読有, 114, 2010, 10782-10792.

[学会発表] (計 36 件)

- (1) 平野 義明、マンガン核錯体ネットワークアレイを利用した確率共鳴による信号検出 (2)、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15~18 日、早稲田大学
- (2) T. Matsumoto, Y. Hirano, “Noise-induced stochastic enhancement for device based on

- redox-active huge molecule and DNA network”, The 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS2012), March 5-8, 2012, Kyoto University, Kyoto, Japan.
- (3) 平野 義明、マンガン核錯体ネットワークアレイを利用した確率共鳴による信号検出 (2)、分子ナノシステムの創発化学、第3回公開シンポジウム、2012年2月3日～4日、大阪科学技術センター
- (4) T. Matsumoto, Y. Hirano, “Electric properties of low-dimensional Coulomb blockade array using manganese complex and cytochrome *c*, and noise-induced stochastic resonance”, “International Symposium on Surface Science - Towards Nano, Bio- and Green Innovation - (ISSS-6)”, December 11-15, 2011, Tower Hall Funabori, Funabori, Tokyo, Japan.
- (5) 松本 卓也、平野 義明、レドックス活性分子ネットワークによる確率増幅デバイス、第67回学術講演会、2011年11月21日、大阪大学、産業科学研究所
- (6) T. Matsumoto, Y. Hirano, “Noise-induced stochastic enhancement for a device based on redox-active huge molecule and DNA nanonetwork”, “24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2011)”, October 24-27, 2011, ANA Hotel Kyoto, Kyoto, Japan.
- (7) 松本 卓也、平野 義明、シトクロム *c* を利用した低次元クーロンネットワークと確率増幅、第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月29日～9月2日、山形大学
- (8) 松本 卓也、平野 義明、巨大分子ネットワークを用いた確率増幅デバイス、第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月29日～9月2日、山形大学
- (9) 平野 義明、マンガン核錯体ネットワークアレイを利用した確率共鳴による信号検出、第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月29日～9月2日、山形大学
- (10) 平野 義明、マンガン核錯体ネットワークアレイを利用した確率共鳴による信号検出、分子ナノシステムの創発化学、第3回全体会議、2011年8月19～20日大分県別府市、亀の井ホテル別府
- (11) Y. Hirano, “Electric properties of low-dimensional Coulomb blockade array using manganese complex, and noise-induced entrainment and stochastic resonance”, The European Conference on Organized Films 2011 (ECOF 12), July 17-20, 2011, Sheffield Hallam University, Sheffield, England.
- (12) Y. Hirano, “Control of network formation of DNA origami and λ -DNA species: Emergent one-pot processes utilizing binary solvent, “The European Conference on Organized Films 2011 (ECOF 12), July 17-20, 2011, Sheffield Hallam University, Sheffield, England.
- (13) T. Matsumoto, Y. Hirano, “Noise-induced stochastic enhancement for a device based on cytochrome *c* and DNA nanonetwork”, “The European Conference on Organized Films 2011 (ECOF 12), July 17-20, 2011, Sheffield Hallam University, Sheffield, England. (招待講演)
- (14) 松本 卓也、平野 義明、シトクロム *c* を利用した低次元クーロンネットワークと室温確率増幅、第58回 応用物理学関係連合講演会、2011年3月24～27日、神奈川工科大学
- (15) 松本 卓也、平野 義明、シトクロム *c*/DNA ネットワークの室温確率増幅、第58回 応用物理学関係連合講演会、2011年3月24～27日、神奈川工科大学
- (16) 平野 義明、マンガン核錯体を利用した低次元クーロンブロッケードアレイの電気特性、第58回 応用物理学関係連

合講演会、2011年3月24~27日、神奈川工科大学

- (17) 瀬川 裕司、平野 義明、自己組織化巨大分子を利用したクーロンブロッケードアレイの電気特性、第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月24~27日、神奈川工科大学
- (18) Y. Hirano, “Control of Network Formation of DNA Origami and λ -DNA: Emergent One-pot Processes Utilizing Binary Solvent”, Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE6), March 16-18, 2011, Sendai international center, Sendai, Japan.
- (19) T. Matsumoto, Y. Hirano, Y. Segawa, Y. Miyake, T. Kawai, “Noise-induced entrainment and stochastic resonance for a neuro-device based on cytochrome *c* and DNA nanonetwork”, Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE6), March 16-18, 2011, Sendai international center, Sendai, Japan.
- (20) T. Matsumoto, Y. Hirano, “Noise-induced entrainment and stochastic resonance for a neuro-device based on cytochrome *c* and DNA nanonetwork”, International Symposium on Engineering Neo-Biomimetics II - *Soft Nanomaterials and Soft Robotics* -, February 25-26, 2011, AIST Tsukuba Central 1 (Auditorium), Tsukuba, Japan.
- (21) Y. Miyake, Y. Hirano, “Incorporation of gold nano particle into cytochrome *c* / DNA network for biomolecular device”, PACHIFICHEM 2010, DECEMBER 15-20, 2010, Hawaii Convention Center, Hilton Hawaiian Village, Sheraton Waikiki and the Royal Hawaiian Hotel, Honolulu, Hawaii, U. S. A.

- (22) Y. Hirano, “Structural characterization of a mixed Langmuir-Blodgett film of merocyanine dye derivative-deuterated arachidic acid binary system, and its influence of successive hydrothermal treatment in liquid phase”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACHIFICHEM 2010), DECEMBER 15-20, 2010, Hawaii Convention Center, Hilton Hawaiian Village, Sheraton Waikiki and the Royal Hawaiian Hotel, Honolulu, Hawaii, U. S. A.
- (23) Y. Hirano, “Influence of Annealing upon J-aggregates in mixed Langmuir-Blodgett film of merocyanine dye and deuterated arachidic acid investigated by UV-visible and infrared absorption spectroscopy: a gradual rise and a rapid descent in temperature”, PACHIFICHEM 2010, DECEMBER 15-20, 2010, Hawaii Convention Center, Hilton Hawaiian Village, Sheraton Waikiki and the Royal Hawaiian Hotel, Honolulu, Hawaii, U. S. A.
- (24) Y. Hirano, “Noise-induced entrainment and stochastic resonance based on the device of cytochrome *c* and lambda DNA binary system”, PACHIFICHEM 2010, DECEMBER 15-20, 2010, Hawaii Convention Center, Hilton Hawaiian Village, Sheraton Waikiki and the Royal Hawaiian Hotel, Honolulu, Hawaii, U. S. A.
- (25) T. Matsumoto, Y. Hirano and T. Kawai, “Stochastic resonance emerging on Coulomb blockade network induced on self-assembled redox-active biomolecular arrays”, PACHIFICHEM 2010, DECEMBER , 15-20 2010, Hawaii Convention Center, Hilton Hawaiian Village, Sheraton Waikiki and the Royal Hawaiian Hotel, Honolulu, Hawaii, U. S. A.
- (26) T. Matsumoto, Y. Hirano,

“Noise-induced entrainment and stochastic resonance for a device based on cytochrome *c* and DNA nanonetwork”, 5th international meeting on molecular electronics (Elec mol’ 10), December 6-10, 2010, MINATEC Center, Grenoble, France.

(27) T. Matsumoto, Y. Hirano, “Control of Network Formation of DNA Origami and λ -DNA: Emergent One-pot Processes Utilizing Binary Solvent”, 5th international meeting on molecular electronics (Elec mol’ 10), December 6-10, 2010, MINATEC Center, Grenoble, France

(28) 松本卓也、平野義明、シトクロム *c* のスラブ光導波路分光と確率共鳴デバイスの構築、第7回バイオオプティクス研究会・理研シンポジウム、2010年12月3日、東京農工大学大学院生物システム応用科学府(BESE)本館(招待講演)

(29) 三宅雄介、平野義明、金微粒子修飾ITO電極によるシトクロム *c* の固定化、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月14~17日、長崎大学

(30) 松本卓也、平野義明、自己組織化巨大分子ネットワークによる確率共鳴デバイスの構築と信号検出、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月14~17日、長崎大学

(31) 瀬川裕司、平野義明、自己組織化巨大分子を利用したクーロンブロッケードアレイの構築、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月14~17日、長崎大学

(32) T. Matsumoto, Y. Hirano, “Stochastic resonance emerging on coulomb blockade network induced on self-assembled redox-active biomolecular arrays”, The 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), July 18-21, 2010, Université Laval, Quebec City, Canada.

(33) T. Matsumoto, Y. Hirano and T.

Kawai, “Noise-induced entrainment and stochastic resonance based on the device of cytochrome *c* and DNA binary system”, The 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), July 18-21, 2010, Université Laval, Quebec City, Canada.

(34) Y. Hirano, “Conversion of the aggregation state of merocyanine dye, modification of the subcell packing of arachidic acid and removal of the majority of *n*-octadecane by hydrothermal treatment in the liquid phase in the mixed Langmuir-Blodgett film of ternary system”, The 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), July 18-21, 2010, Université Laval, Quebec City, Canada.

(35) Y. Hirano, “Thermal behavior of J-aggregates in Langmuir-Blodgett film of pure merocyanine dye by means of UV-visible and IR absorption spectroscopy”, The 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), July 18-21, 2010, Université Laval, Quebec City, Canada.

(36) Y. Hirano, “Control of Network Formation of DNA Origami and λ -DNA Utilizing Binary Solvent”, The 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), July 18-21, 2010, Université Laval, Quebec City, Canada.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kasai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平野 義明 (HIRANO YOSHIKI)

大阪大学・大学院理学研究科・特任研究員

研究者番号：10434896