

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288070

研究課題名(和文) 光誘起電子移動の単分子レベル計測手法の開発とエネルギー変換デバイスへの展開

研究課題名(英文) Single-molecule detection of photoinduced electron transfer and its application to photovoltaic devices

研究代表者

西野 智昭 (Nishino, Tomoaki)

東京工業大学・理学院化学系・准教授

研究者番号：80372415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年、光合成における電荷分離過程をモデルとして、様々な光エネルギー変換デバイスの研究が盛んになされている。いずれの光エネルギー変換デバイスにおいても、さらなる高効率化を図ることが喫緊の課題となっている。そのためには天然光合成における効率の極めて高い光電変換過程の分子レベルにおける理解が不可欠である。そこで、本研究では、光誘起電子移動を単分子レベルで計測できる手法を開発した。具体的には、電子ドナー単分子から電子アクセプター単分子への光誘起電子移動を検出できるようになった。本計測手法によって、光合成の電荷分離過程の測定が可能となり、その体系的理解を得ることができるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Recently, vast effort has been devoted to the development of photovoltaic devices by mimicking charge-separation process in natural photosynthetic systems. Improving the energy conversion efficiency of these devices is one of the most urgent social challenges. To achieve this, it is vital to understand the mechanism behind the high energy conversion efficiency of the natural photosynthetic system at the molecular level. In this study, we developed a novel methodology to quantify photoinduced electron transfer on a single molecule basis. Specifically, this method allows us to measure photoinduced electron transfer from a single electron-donating molecule to adjacent single electron-accepting molecule. The present study opens up a way for exploring the charge-separation process in the photosynthetic system at the single molecule level.

研究分野：分析化学

キーワード：界面・微粒子分析 分析化学 生体機能利用 1分子計測(SMD) 原子・分子物理 表面・界面物性  
分子探針

## 1. 研究開始当初の背景

植物などの生体内では、光合成によって、太陽エネルギーをもとに光電変換、および物質変換が極めて高い効率にて達成されている。反応中心でのエネルギー変換過程では、約 1 秒もの長寿命の電荷分離状態がほぼ 100% に及ぶ量子効率にて生成される。このように優れた光電変換過程を人工的に構築することによって、人工光合成に基づく化学燃料の効率的産生や、有機系太陽電池による低コスト・機能性太陽電池の実用化が可能となる。近年、光合成における電荷分離過程をモデルとして、様々な光エネルギー変換デバイスの研究が盛んになされているものの、いずれの光エネルギー変換デバイスにおいても、さらなる高効率化を図ることが喫緊の課題となっている。そのためには天然光合成における効率の極めて高い光電変換過程の分子レベルにおける理解を得て、これをもとにデバイス設計を行う必要がある。

天然光合成では、光誘起電子移動および電子伝達に関わるタンパク質等は光合成膜中に存在し、膜が供する周辺環境との相互作用のもとで高効率な光エネルギー変換が達成されている。これを理解し、光エネルギー変換デバイスの高効率化へとつなげるためには、このように極めて複雑な系全体を扱うのではなく、(i) 分子レベルで各構成要素を取り出し、各々の電荷分離の素過程を可能な限り単純化して計測し、その後、(ii) 周辺環境の相互作用を段階的に加えその影響を評価するアプローチが極めて有効である。

そこで、本申請研究では、始めに光誘起電子移動を単分子レベルで計測できる手法を開発することを目的とする(図 1)。このような計測手法を開発することによって、上述の (i)、

(ii) のアプローチに従った光合成の電荷分離過程の測定が可能となり、その体系的理解を得ることができるものと考えられる。

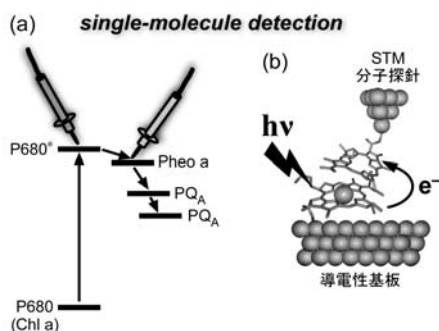


図 1. 研究目的の模式図. 光誘起電子移動を単分子レベルにて計測できる手法を開発する。

## 2. 研究の目的

研究代表者らはこれまで、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針を機能性有機分子で化学修飾した探針 (分子探針) を創案し、単分

子に対する種々の新規分析法を開発してきた。分子探針を用いて STM による観察を行うことによって特定の化学種を選択的に可視化できる。さらにごく最近では、分子探針を用いた、単分子-単分子間に生起する電子移動の直接検出法を開発した。本研究では、これをさらに発展させ、分子探針をもとに光誘起電子移動の単分子計測法を開発することを目的とする。このような計測法を開発することによって光合成の電荷分離過程の分子レベルにおける体系的理解、さらにこれに立脚して、光エネルギー変換デバイスの変換効率の劇的な向上がもたらされるものと期待される。

具体的には、電子ドナー単分子から電子アクセプター単分子への光誘起電子移動を検出し、これを定量的に評価できるようにする。すなわち、従来の STM 金属製探針を電子アクセプター分子で修飾することによって機能化する (分子探針)。基板上の電子ドナー分子が光励起されると探針上のアクセプター分子に対し光誘起電子移動が生じる。これを STM にて電流として計測することによって、単分子検出が可能となる。

生体内での光合成においては、反応中心及び電子伝達タンパク質は細胞膜に包埋されており、光励起から電荷分離に至る一連の過程は、膜界面において進行する。これらの周辺環境は、光合成に関わるタンパク質や色素分子を固定化しているだけでなく、光誘起電子移動を有利に進行させる電場を生み出すなど、光合成の高効率化に大きく寄与していると考えられている。従って、生体内光合成をモデルとした様々な光エネルギー変換デバイスにおいても、その変換効率を飛躍的に向上させるためには、光捕集・増感色素分子や電子受容体の分子設計だけでなく、その周辺環境の界面構造の設計が不可欠である。そこで、本研究で開発する手法は、分子レベルで精密に規定された種々の界面において、光励起された単分子から、電子アクセプター単分子への電子移動を定量化することができる。界面構造が光誘起電子移動に与える影響を明らかにできれば、この知見を利用して光エネルギー変換デバイスの分子レベルでの設計指針を得ることができ、エネルギー変換効率の効率化に大きく貢献できる。

## 3. 研究の方法

光誘起電子移動を単分子レベルにて計測できる手法の開発を行う (図 2)。単分子レベルにおける電子輸送について最近多数の研究報告がなされているものの、光誘起電子移動の単分子検出は報告がなく、本研究が初めてのものである。計測には、モデル系として、フラレーン ( $C_{60}$ ) とポルフィリン (Por) を用いる。この組み合わせは、溶液中や電極界面における電子移動反応が多数報告されており、これらの知見を参考とすることによって、効率的な研究開発が可能となる。生体

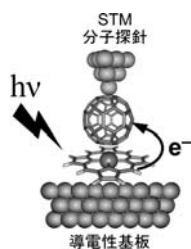


図2. フラーレン-ポルフィリン単一分子集合体における光誘起電子移動.

における光合成, または光エネルギー変換デバイスにおいて, 電子供与体と受容体は, 両者の相互作用が最も有利となる最安定構造において電子移動が生起する. そこで, 両者の最安定構造状態における電子移動特性を明らかにするために, 電子供与体と受容体の両者の相対的な空間配置をサブナノメートルオーダーにて精密に制御して, 電子移動を計測する. 具体的には, STMの金属製探針にフルーレン分子を固定化する ( $C_{60}$  分子探針). これを Por のごく近傍まで接近させた後に, 両者の距離を徐々に引き離しながら光照射下にて  $C_{60}$ -Por 間の電流を計測し, 光励起された Por から  $C_{60}$  探針への光誘起電子移動の単分子検出を達成する (図2). 本計測手法は, 測定対象の分子ペアが非常に弱い相互作用を形成する場合においても, その最安定構造状態の電子移動を計測することができる. また, 検出信号であるトンネル電流の著しい距離依存性によって, 測定される電流は, 下地金属探針の最も先端に存在する探針分子と, これに最近接した試料分子との, 単分子-単分子間の電子移動に起因する.

研究代表者らは, ごく最近, このような単分子-単分子間にて生じる電子移動の計測法を開発した. すでに, 末端にカルボキシル基を有する分子を試料, 及び探針分子として用い, 上記の計測手法によって, カルボキシル基間の水素結合を介した電子移動を定量

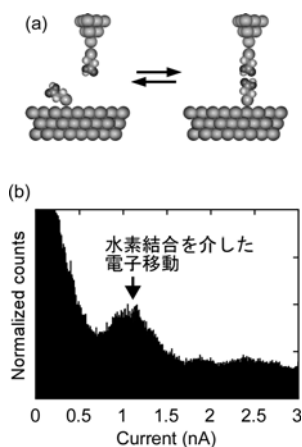


図3. 単分子-単分子間電子移動の測定例. 水素結合(a)を介した電子移動の電流ヒストグラム. 伝導度などの詳細な知見を得ることができる.

的に評価した (図3). その結果, 水素結合を介した電子移動は共有  $\sigma$  結合を介した電子移動よりも有利であり, 大きなトンネル電流が生じることを見出した. また, 水素結合のみならず, 電荷移動相互作用や生体内分子認識等, 他の相互作用を介した単分子-単分子間における電子移動を計測し, 明らかにした. 本申請研究では, これらの知見を基に, 電子供与体-受容体の光誘起電子移動の単分子計測へと発展させる.

#### 4. 研究成果

電子供与体および受容体から成る分子錯体は, 多様な電子的・光学的性質を示すため, 分子エレクトロニクスや光エネルギー変換など様々な分野における機能性物質として有用である. そのため, これまで溶液中において多角的な研究例が数多く報告されている. 一方, 近年では単分子の電子輸送計測に大きな進歩が得られその理解が急速に進んでいる. しかし, これまで単分子と単分子との間に生じる電子移動に関する報告は極めて限られており, 上記の電子供与体-受容体の単一錯体の電子移動については報告例がない. 上記に記載の通り, 我々は単分子間に生じる水素結合を介した電子移動を計測することに成功した. ここで開発した手法は, 分子探針を用い, 基板吸着分子との単分子間電子移動を計測することを原理としており, 水素結合だけでなく, 他の様々な分子間相互作用を介した電子移動の計測へと展開できるものと期待される. そこで, 電子受容性であるフルーレン分子探針 ( $C_{60}$  探針) を用い, 電子供与体としてポルフィリンを基板に吸着させ, 両者から形成される電子供与体-受容体単一錯体における電子移動の計測を試みた.

始めに, コバルト 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン (CoTPP) を Au(111) 表面に直接吸着させたものを試料として用いた (図4a). ここに  $C_{60}$  探針をごく近傍まで近接させ, その後引き上げながら電流を計測し,  $I-z$  曲線を得た (図4d). 得られた  $I-z$  曲線にはノイズが多く, また分子接合に特徴的なプラトーが見られなかった. ノイズはポルフィリンとフルーレンとの相互作用に起因する可能性が考えられるものの, プラトーがないため, ポルフィリン-フルーレンから成る分子ジャンクションのコンダクタンスを計測することはできなかった. 分子ジャンクションの電子移動計測には, 試料分子が基板, または探針と強く電子的に接合していることが重要であり, 一般にはチオール (-SH) 基などの官能基を試料分子に導入し, これを介して分子を基板に化学吸着させることが必須である. このような官能基の探索は現在, 単分子コンダクタンスの計測に関する研究の主要なターゲットの一つとなっている. 今回用いた CoTPP にはそのような官能基が含まれておらず, 測定に適した電子的接合がないため,

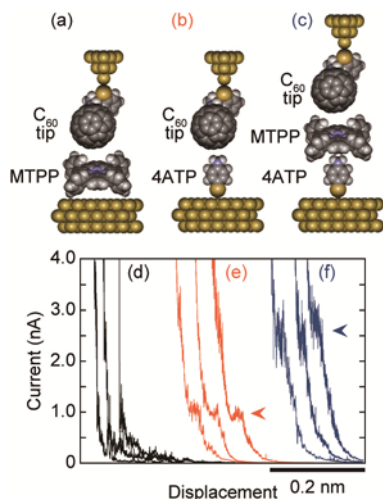


図 4. (a)-(c)  $C_{60}$  探針により形成された分子ジャンクションの模式図. 試料分子: (a) 物理吸着した CoTPP, (b) 4ATP, (c) 4ATP に配位結合した CoTPP. (d)-(f) (a)-(c) の分子ジャンクションの  $I-z$  曲線. バイアス電圧 0.5 V.

$I-z$  曲線にプラトーが得られなかったものと考えられる. 従って, 従来の考え方によれば試料ポルフィリンにチオール基等を導入することが必要であるが, これには煩雑な有機合成が求められる. このような分子コンダクタンス計測の制限をなくすため, 我々は新たな手法, ligation-mediated coupling 法を開発した.

始めに, Au 表面を 4-アミノチオフェノール (4ATP) で修飾した. 4ATP にはチオール基が含まれており, 安定, かつ十分な電気的接合を有した吸着が可能である. この 4ATP 修飾表面を CoTPP を含む溶液に浸漬した. 4ATP のアミノ ( $-NH_2$ ) 基はポルフィリンの中心金属と配位結合を形成し, このような操作によって 4ATP を介してポルフィリンを固定化できることが知られている (図 4c). これにより, CoTPP は 4ATP との配位結合を介して Au 基板と電気的に接合することができる (ligation-mediated coupling).

CoTPP の測定に先立ち, 4ATP のみを吸着させた Au 基板を試料とし,  $C_{60}$  探針を用いて  $I-z$  曲線を計測した (図 4b). その結果, プラトーが得られた (図 4e). これを統計的に解析するために,  $I-z$  曲線の各データ点の電流値のヒストグラムを作成した.  $I-z$  曲線におけるプラトーは多数のデータ点を含むため, 電流ヒストグラムではピークとして検出することができる. 電流ヒストグラムには 0.99 nA にピークが見られ (図 5a), これによりフラージェン-4ATP の分子ジャンクションのコンダクタンスは 2.0 nS と求められた. フラージェンと 4ATP は電荷移動相互作用を形成できることが知られており, 分子ジャンクションはこれにより形成されたものと考えられる. 次に, ligation-mediated coupling により,

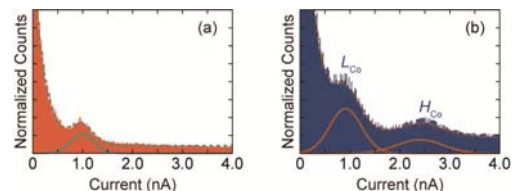


図 5. (a) 4ATP, (b) ATP を介して CoTPP を吸着させた試料, および  $C_{60}$  探針を用いた  $I-z$  測定により得られた電流ヒストグラム.

4ATP を介して CoTPP を吸着させた表面を試料として使い (図 4c),  $C_{60}$  探針を用いて  $I-z$  曲線を計測した. 上述の, CoTPP を物理吸着させた場合とは大きく異なり,  $I-z$  曲線にはプラトーが見られ (図 4f), その電流ヒストグラムには 2 つのピークが得られた (図 5b). 低電流側のピーク ( $L_{Co}$ ) は 0.91 nA に位置しており, 4ATP のみを吸着させた際に得られたピークの位置と一致している (図 5a). 従って, このピークは CoTPP を含まない, フラージェン-4ATP の分子ジャンクションによるものと考えられる. 高電流側のピーク ( $H_{Co}$ ) は 2.4 nA に位置しており, 未修飾金属探針を用いた対照実験等により, これが  $C_{60}$ -CoTPP-4ATP からなる分子ジャンクションに起因するものであると結論づけた. すなわち, ligation-mediated coupling, および  $C_{60}$  探針により, フラージェンとポルフィリンとの単一錯体が示す電子移動を計測することができた.

次いで, 照射下にてフラージェンとポルフィリンから成る単一分子集合体にて生じる電子移動を計測した. ligation-mediated coupling 法により Au 基板にポルフィリンを固定し,  $C_{60}$  探針を用いて測定を行った結果, コンダクタンスは暗時の測定結果と大きな差異は認められなかった. Au 基板はポルフィリンの励起 1 重項状態を消光することが知られており, 上記の結果はその効果によるものと考えられる. そこで, そのような消光が生じない基板を用いることにより, フラージェン-ポルフィリン間において生じる光誘起電子移動を単分子レベルにて計測することができた (論文投稿中).

## 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 3 2 件)

① Specific single-molecule detection of glucose in a supramolecularly designed tunnel junction.

T. Nishino, H. Shiigi, M. Kiguchi, T. Nagaoka, *Chem. Comm.*, 査読有, **53**, 5212-5215 (2017), DOI: 10.1039/C6CC09932G.

② Atomic and Electronic Structures of Single Oxygen Molecular Junction with Au, Ag and Cu Electrodes.

Y. Li, S. Kaneko, Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **120**, 16254-16258 (2016), DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04862.

③ Single Tripyridyl-Triazine Molecular Junction with Multiple Binding Sites.

M. Iwane, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **120**, 8936 (2016), DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12728.

④ Site selection in single-molecule junction for highly reproducible molecular electronics.

S. Kaneko, D. Murai, S. Marques-Gonzalez, H. Nakamura, Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, K. Ikeda, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **138**, 1294-1300 (2016), DOI: 10.1021/jacs.5b11559.

⑤ Effect of the Molecule-Metal Interface on Surface Enhanced Raman Scattering of 1,4-Benzenedithiol Molecule.

S. Suzuki, S. Kaneko, S. Fujii, S. Marques-Gonzalez, T. Nishino, M. Kiguchi, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **120**, 1038-1042 (2016), DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10385.

⑥ One-by-one single-molecule detection of mutated nucleobases by monitoring tunneling current using a DNA tip.

P. T. Bui, T. Nishino, H. Shiigi, T. Nagaoka, *Chem. Commun.*, 査読有, **51**, 1666-1669 (2015), DOI: 10.1039/C4CC08227C.

⑦ Voltammetric Detection and Profiling of Isoprenoid Quinones Hydrophobically Transferred From Bacterial Cells.

D. Q. Le, A. Morishita, S. Tokonami, T. Nishino, T. H. Shiigi, M. Miyake, T. Nagaoka, *Anal. Chem.*, 査読有, **87**, 8416-8423 (2015), DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01772.

⑧ Development of an Observation Platform for Bacterial Activity Using Polypyrrole Films Doped with Bacteria.

D. Q. Le, M. Takai, S. Suekuni, S. Tokonami, T. Nishino, H. Shiigi, T. Nagaoka, *Anal. Chem.*, 査読有, **87**, 4047-4052 (2015), DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00544.

⑨ Construction of nanoantennas on the bacterial outer membrane.

H. Shiigi, M. Fukuda, T. Tono, K. Takada, T. Okada, L. Q. Dung, Y. Hatsuoka, T. Kinoshita, M. Takai, S. Tokonami, H. Nakao, T. Nishino, Y. Yamamoto, T. Nagaoka, *Chem. Commun.*, 査読有, **50**, 6252-6255 (2014), DOI: 10.1039/c4cc01204f.

⑩ Electron transfer through coordination bond interaction between single molecules: conductance switching by metal ion.

P. T. Bui, T. Nishino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **16**, 5490-5494 (2014), DOI: 10.1039/C4CP00051J.

[学会発表] (計22件)

① STM 分子探針を用いた生体分子の単分子電気伝導度測定, 小堺 隆史, 西野 智昭, 日

本化学会第 97 春季年会 2017, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 18 日.

② 電子デバイス応用を指向した高分子のナノスケール電気伝導特性の計測, 村上 諒, 西野 智昭, 日本化学会第 97 春季年会 2017, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 18 日.

③ インターカレーションによる DNA 単分子の電気伝導特性の制御, 原島 崇徳, 西野 智昭, 日本化学会第 97 春季年会 2017, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 18 日.

④ 超分子接合を利用したグルコースの特異的単分子検出, 西野 智昭, 日本分析化学会第 65 年会 北海道大学 (北海道札幌市) 2016 年 9 月 14 日

⑤ 単分子-単分子間電子移動の計測のセンサ応用, 西野 智昭, 岩田陸, Bui Tan Phuc, 分子アーキテクトニクス研究会, 京都大学桂キャンパス (京都府京都市), 2015 年 10 月 23 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kiguti/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西野 智昭 (NISHINO, Tomoaki)  
東京工業大学・理学院・准教授  
研究者番号: 80372415

### (2) 研究分担者

椎木 弘 (SHIIGI, Hiroshi)  
大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 70335769