

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008 年度 ～ 2009 年度

課題番号：20850001

研究課題名（和文） 原子間力顕微鏡を利用した単一分子仕事量測定法の開発

研究課題名（英文） Single Molecular Momentum Measurement using Atomic Force Microscope

研究代表者

増田 卓也 (TAKUYA MASUDA)

北海道大学・大学院理学研究院・特任助教

研究者番号：20466460

研究成果の概要（和文）：原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、一分子の運動量を測定する方法の確立を目指した。シリコン表面上に光異性化分子ジアリルエテンと電子受容体ビオロゲンを固定し、ジアリルエテンの光異性化に伴う電子伝導度の変化によって、シリコンからビオロゲンへの電子移動を光スイッチングした。このジアリルエテンを AFM 探針と基板の間に捕捉し、光異性化時の運動量を測定することが今後の課題である。

研究成果の概要（英文）：An organic monolayer with diarylethene and viologen moieties as a photochromic and an electroactive group, respectively, was constructed on a Si(111) surface by sequential surface reactions. Photoswitching of electron transfer from the Si electrode to viologen moiety was demonstrated. Single molecular momentum measurement during the photochromic reaction of diarylethene is on-going.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：ナノマシン、走査型プローブ顕微鏡、表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、人工筋肉のコンポーネントや MEMS に用いられるアクチュエータとして分子マシンの開発に注目が集まり始めていた。

超分子化学の立場からは、ボトムアップ的アプローチによる分子マシンの構築が目指されている。アゾベンゼンの cis-trans 異性

化およびロタキサン分子モーターの回転運動など、物理的仕事をするいくつかの分子を設計・合成し、分子マシンとしての利用が試みられている。また、分子生物学ではトップダウン的アプローチが試みられている。たとえば、自然界の系から、タンパク質や RNA より構成される機能性システムを取り出して、単一分子レベルで動作制御・観察を同時に行

った例が報告されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、熱、光および電場などの外部刺激がもたらす分子構造変化の仕事量を、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用いて定量的に評価し、人工筋肉のコンポーネントや MEMS におけるアクチュエータの性能を決定する方法、『単一分子の仕事量測定法』を確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

固体表面上に種々の機能性分子を固定する。化学修飾した AFM 探針で分子を捕捉し、AFM 探針-機能性分子-固体表面の接合を形成する。熱、光および電場といった外部刺激を加えたときに分子がした仕事量を、基板-探針間のフォース測定より定量する。(測定対象分子の動きに伴う探針の変位をモニターすることで、速度・力など運動量の一分子計測を行うことができる。)

以上の最終目標に向けて、以下のように4つのパートに分けて段階的に実験を行った。

① 固体表面上への機能性分子の固定、② 表面固定された分子の機能の確認、③ 固体表面の構造制御、④ 生体分子モーターの運動量評価-測定系の構築。

## 4. 研究成果

① 固体表面上への機能性分子の固定

図1のようなスキームで、水素終端化シリコン基板上にシリコン-炭素結合を介して有機単分子層を構築し、分子層の末端官能基との表面反応によって、各機能部位が互いに化学結合で連結された分子層を構築した。表面反応の各過程における表面組成や構造を X線光電子分光法 (XPS) および全反射赤外分光法 (ATR FT-IR) などで評価し、所望の構造が形成していることが確認された。

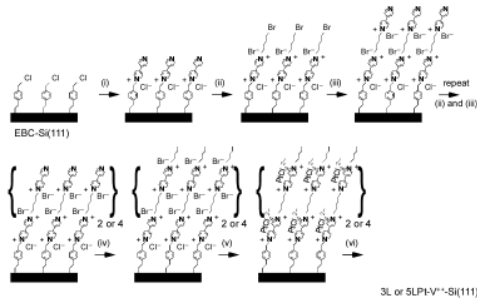


図1 分子交互積層法による固体表面上への有機分子の固定. 各過程における分子層の構造は XPS および ATR FT-IR によって確認。

〔雑誌論文〕①および③

〔学会発表〕⑥

このような分子層を作製した後、少数分子を AFM 探針で捕捉し、AFM 探針-機能性分子-固体表面の接合での伝導特性を少数分

子レベルで測定することに成功し、現在解析中である。この技術は単一分子の運動量測定に直接応用できるものである。

② 表面固定された分子の機能の確認

①の方法を利用して光異性化分子ジアルルエテンをシリコン表面上に固定した。末端に電子受容分子ピオロゲンを連結させ、ピオロゲン-ジアルルエテン-シリコン接合を構築した。ジアルルエテンの光異性化反応により、シリコンからピオロゲンへの電子移動を制御する光スイッチング機能をデモンストレーションした。(図2および3参照) このように、ジアルルエテンの光異性化反応は、表面に固定された状態であっても発現することが電子伝導度の変化より確認された。

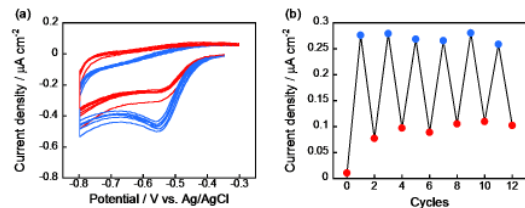


図2 (a) 紫外光・可視光照射後におけるピオロゲン-ジアルルエテン-シリコン接合の電気化学応答. 紫外光を照射すると(青線)ジアルルエテン部位の電子伝導度が高くなるため、シリコンからピオロゲンへの電子移動が起こりやすく、-0.55 V 付近でピオロゲンの一電子還元波が観測される. 可視光を照射すると(赤線)ジアルルエテン部位の電子伝導度が低下し、同還元波が観測されない. (b) 紫外光(青)および可視光(赤)照射後のピオロゲンの一電子還元波での電流値.

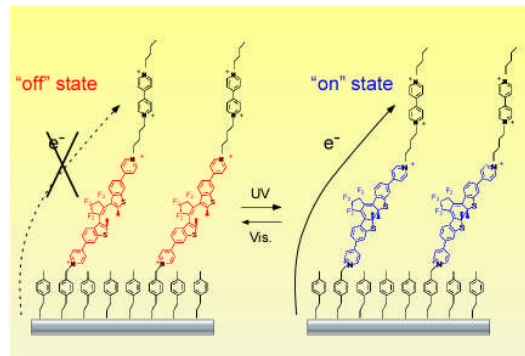


図3 紫外光・可視光照射後におけるピオロゲン-ジアルルエテン-シリコン接合の電気化学応答の模式図. 紫外光(青)および可視光(赤)照射後にジアルルエテンの構造はどのように変化するか. 紫外光照射後は電子伝導度が高く、シリコン電極からジアルルエテンへの電子移動は容易となる。

〔雑誌論文〕①

今後は、表面に固定されたジアルルエテンを AFM 探針で捕捉し、光異性化反応時の運動量評価を行う。

### ③ 固体表面の構造制御

グラファイト表面にパーフルオロスルホン酸系ポリマーを含む水溶液に導入し、ポリマーによる表面修飾の原理・原則の解明に挑戦した。溶液中でミセル構造をとる同ポリマーは、表面に吸着すると表面原子の配列に沿って伸長し、非常に高度に配向したドメインを形成することを見出した。この成果から、測定系の性能が向上し、一分子レベルでのAFM観察技術を獲得した。

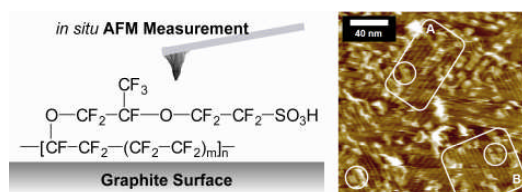


図4 (左図) グラファイト表面上におけるパーフルオロスルホン酸系ポリマー吸着構造のAFM測定の様式図。(右図) 実際のAFMイメージ。高さ0.3 nm、幅5 nm程度の筋状構造が平行に並ぶことでストライプのドメインが形成した。ドメインAとBは60°で互いに交わっており、下地(基板表面)の三回対称構造を反映している。

[雑誌論文] ②

[学会発表] ①～⑤

### ④ 生体分子モーターの運動量評価—測定系の構築

近年、ナノマシンとして脚光を浴びる生体分子モーターのトルク測定を目指した。具体的には、ガラス表面上をミオシンフィラメントで修飾し、その上にアクチン集合体を分散させる。集合体をAFM探針で捕捉し、ATPの導入によりフィラメント上を移動するアクチン集合体の運動量測定を目標とした。

ミオシンで修飾したガラス表面上に生体分子モーター(アクチン集合体)を分散させ、単一ユニットレベルでAFM観察することに成功した。しかし、アクチン密度の制御、およびAFM探針によるアクチンの捕捉が困難であった。今後はAFM探針をアビジンコートし、ビオチンで修飾された生体分子モーターを捕捉し、フィラメント上を走る分子モーターの運動量を測定することが今後の課題である。

以上、固体表面上に分子を固定し、光照射によって分子の構造変化を誘起することに成功した。今後はさらに測定系を充実させて運動量の定量を図る。

### 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件) 全て査読有

① T. Masuda, M. Irie, K. Uosaki, "Photoswitching of electron transfer property of diarylethene-viologen linked molecular layer constructed on a hydrogen-terminated Si(111) Surface" *Thin Solid Films*, 2009, 518, 591-595.

② T. Masuda, H. Naohara, S. Takakusagi, P. R. Singh, K. Uosaki, "Formation and Structure of Perfluorosulfonated Ionomer Thin Film on a Graphite Surface" *Chemistry Letters*, 2009, 38, 884-885.

③ T. Masuda, K. Uosaki, "Construction of Mono- and Multimolecular Layers with Electron Transfer Mediation Function and Catalytic Activity for Hydrogen Evolution on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface via Si-C Bond" *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 10923-10930.

[学会発表] (計6件)

① 増田卓也、猶原秀夫、高草木達、P.R. Singh、魚崎浩平、"カーボン電極表面におけるパーフルオロスルホン酸ポリマーの吸着構造"、第29回表面科学学術講演会、2009年10月27日-29日、東京、船堀タワーホール

② T. Masuda, H. Naohara, S. Takakusagi, P.R. Singh, K. Uosaki, "Adsorption Structure of Perfluorosulfonic Acid Polymer Layer on HOPG Surface", 216 ECS Meeting, 2009年10月4日-9日、オーストリア、ウィーン

③ T. Masuda, H. Naohara, S. Takakusagi, P.R. Singh, K. Uosaki, "Formation Process of Nafion Thin Layer on HOPG Surface Studied by AFM", 215 ECS Meeting, 2009年5月24-29日、米国カリフォルニア州サンフランシスコ

④ 増田卓也・猶原秀夫・高草木達・Singh Pankaj・魚崎浩平、"HOPG表面上におけるNafion薄膜形成過程のAFM観察"、日本化学会第89春季年会、2009年3月27-30日、日本大学理工学部船橋キャンパス

⑤ 増田卓也、猶原秀夫、高草木達、魚崎浩平、"HOPG表面上におけるパーフルオロスルホン酸系ポリマー吸着構造のAFM観察" 第28回表面科学学術講演会、2008年11月13-15日、早稲田大学国際会議場

⑥ Takuya Masuda and Kohei Uosaki,

“Electric characteristics of metal-organic molecular layer-Si(111) junctions investigated by current sensing AFM: Effect of functional groups with electron transfer property”, 213th ECS Meeting, 2008年5月18-22日, 米国アリゾナ州フェニックス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 卓也 (TAKUYA MASUDA)

北海道大学・大学院理学研究院・特任助教  
研究者番号：20466460

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし