

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550103

研究課題名(和文) 単一分子間における電子伝導の計測法の開発と展開

研究課題名(英文) Development of methodology to quantify electron transfer between single molecules

研究代表者

西野 智昭 (Nishino, Tomoaki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80372415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、始めに、単一分子-単一分子間の電子移動を定量評価できる手法を開発した。これによって、単一の水素結合を介した電子移動を初めて定量し、共有結合を介した場合よりも抵抗が低く、有利な電子移動が生じることを見出した。その他、様々な化学的相互作用を介した単一分子間における電子移動について系統的に検討し、新たな知見を多数明らかにした。また、応用研究として、上記計測法に基づくDNAのミスマッチ、メチル化など塩基変異の単分子検出法を提案した。

研究成果の概要(英文)：In the present research project, we developed the first methodology by using molecular tip of scanning tunneling microscopy to quantify electron transfer taking place between a single molecule and adjacent another single molecule. This methodology allowed us to, for example, reveal that a hydrogen bond conducts electrons better than a covalent bond at short range. Moreover, we systematically investigated the electron transfer between single molecules mediated by a variety of chemical interactions. These studies provided novel insights and phenomena mandatory for the future realization of molecular electronics.

In addition, we demonstrated that single-molecule detection of DNA can be achieved based on the methodology for the measurement of the electron transfer between single molecules. Single-stranded DNA was utilized as a probe tip, and hybridization of this DNA tip and target DNA induce electron tunneling through the resulting DNA duplex.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 分子探針 相互作用 電子移動 分子エレクトロニクス DNA バイオセンサ

1. 研究開始当初の背景

現在、集積回路の高密度化が原理的な限界に近づいていることから、新たなパラダイムシフトが必要とされており、分子エレクトロニクスがこれを解決するものとして脚光を浴びている。単一分子を電子素子として用いる分子エレクトロニクスでは、単一分子の電子伝導特性を計測し評価する手法が重要である。一方、単分子スケールにおける分子デバイスの創製には、機能性分子を水素結合などの化学的相互作用を合目的に用いて自己組織的に集積する、いわゆるボトムアップ型の手法が重要である。このため、単一分子の伝導特性の計測だけでなく、ある機能性分子とそれに近接した他の機能性分子との分子間に生起する、化学的相互作用を通じた電子伝導を評価し理解することが不可欠である。これまでに開発された単一分子の伝導特性の計測手法では、微小な電極間に単一、または少数の分子をサンドイッチ状に挟みこんで測定しており、2つの分子を両者の空間的配置を制御して配列することはできない。このため、上記のような、化学相互作用を形成した単一分子/単一分子界面における電子伝導を計測することができない。分子デバイスの実現に向けて、新たな計測手法を開発することが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、これまで研究代表者らが開発してきた分子探針 STM をもとに、単分子とそれに近接した単分子との界面における電子移動を測定できる初めての手法を開発することを目的とした。上記の電子移動は、自己組織的に分子を集積化するボトムアップ型分子デバイスに本質的に関与するため、本研究はその実現に大きく貢献するものである。様々な単一分子/単一分子界面での電子伝導を計測し体系的理解につなげるとともに、化学物質の添加などによる電子移動のスウィッチングなどの新規現象を探索する。

上記の計測手法は、分子エレクトロニクスに限らず、例えばバイオ機能素子の微小化にも有用である。すなわち、生体分子間の分子認識に伴う導電性などの物性変化を単一分子レベルで解明することによって、微小な診断デバイスの創製が可能になる。本研究においては、応用研究として、DNA 二本鎖形成時の電子伝導変化について検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 分子探針の作製: 始めに、Au ワイヤ (直径 0.25 mm) を 1% の過塩素酸を含む 3 M 塩化ナトリウム水溶液中にて電解研磨を行うことによって先端を尖らせ、下地 Au 探針を作製した。これを濃硫酸と過酸化水素水を注意深く混合したピラニア溶液中に浸し洗浄した。その後、これをチオール分子のエタノール溶液 (7.5 mM) に 12 時間浸漬することによって、自己組織化単分子膜を形成し分子

探針として用いた。使用前には純粋なエタノール、および超純水にて十分に洗浄した。

(2) 試料の作製: 天然雲母の表面に真空蒸着にて成膜した Au(111) を基板として用いた。測定対象のチオール分子を含む溶液にこの基板をごく短時間 (電流-時間計測、および電流-移動距離計測の場合にそれぞれ 30 秒、および 1 時間) 浸漬し、その後純粋なエタノールで洗浄し、さらに窒素流にて乾燥して測定に供した。

(3) 電子移動の計測: 電子移動の計測は、アジレント社製 STM システム (SPM5100) を用いて行った。分子探針を試料表面のごく近傍まで近接させた後に、これを引き上げ、または静止させながらトンネル電流を計測した。

4. 研究成果

(1) 水素結合を介した電子移動の計測

種々の分子長からなる ω -hydroxy alkanethiol ($\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$; C_nCOOH) を Au STM 探針、および Au(111) 基板に吸着させた。修飾した Au STM 探針 (分子探針) を試料表面のごく近傍まで近接させた後、トンネル電流を測定しながら、探針を引き上げ電流-距離 ($I-z$) 曲線を計測した (図 1)。図 2 に C_2COOH 分子探針、および C_2COOH で修飾した Au(111) 基板を用いて測定された $I-z$ 曲線を示した。 C_2COOH 分子探針と基板との距離が増加するにつれて、トンネル電流は指数関数的に減少するが、0.2 V のバイアス電圧印加時では 0.30 nA において距離が増加しても電流値が一定となる plateau が観察された。これは、探針および基板表面の C_2COOH 分子が水素結合を形成したためであると考えられる。すなわち、水素結合を形成した C_2COOH 二量体を通じて電子移動が生じたためと考えられるため、この分子ジャンクションのコンダ

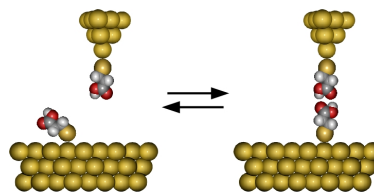


図 1. $I-z$ 測定の様式図。

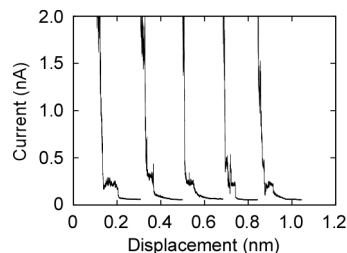


図 2. C_2COOH 分子探針、および C_2COOH 修飾基板を用いて測定された $I-z$ 曲線。バイアス電圧 0.2 V。

クタンスは 1.5 nS と決定された. 同程度の分子長を持つ alkanedithiol (octanedithiol, HS(CH₂)₈SH) の単一分子コンダクタンスは 0.99 nS であり, 水素結合を介した電子移動が, 共有結合を通じた電子輸送よりも高いコンダクタンスを示すことが明らかとなった.

(2) 電子供与体-受容体単一錯体における電子移動

本研究項目では, 電子受容性である fullerene 分子探針 (C₆₀ 探針) を用い, 電子供与体として porphyrin 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, Au 表面を 4-aminothiophenol (4ATP) で修飾し, 次に 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato cobalt (CoTPP) を含む溶液に浸漬した. これにより, CoTPP は 4ATP との配位結合を介して Au 基板と電氣的に接合することができる. この試料, および C₆₀ 探針を用いて *I*-*z* 曲線を計測した. *I*-*z* 曲線には plateau が見られた (図 3a). 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 plateau 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. その電流ヒストグラムには 2 つのピークが得られた (図 3b). 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た. 従って, このピークは CoTPP を含まない, fullerene-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 C₆₀-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. 以上により, fullerene と porphyrin との単一錯体が示す電子移動を計測することができた. さらに, 上記計測において, fullerene-porphyrin 単一錯体が整流作用を示すことを見出し, これを定量評価することに成功した.

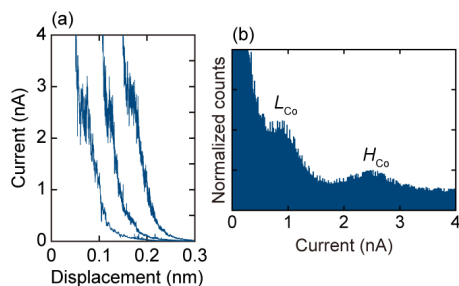


図 3. C₆₀ 探針と CoTPP-4ATP / Au (111) を用いて測定された *I*-*z* 曲線 (a), およびその電流ヒストグラム (b).

(3) 配位結合を介した電子移動の計測と制御

上記の (1) 水素結合を介した単分子間電子移動の計測と同様に, C₂COOH を Au STM 探針, C₁COOH を Au(111) 基板に吸着させ, それぞれ分子探針, 試料として用いた. 塩化

亜鉛等の金属塩を溶解した溶液中にて *I*-*z* 曲線を測定し, その電流値のヒストグラムを作成した. その結果, 電流ヒストグラムに 2 種のピークが得られた (図 4). 低電流におけるピークは, 金属イオンの非存在下での測定により得られたピークと電流値がよく一致していることから, 水素結合を介した電子移動によるものと考えられる. 一方, 高電流におけるピークは, 金属イオンが探針, および試料のカルボキシ基と配位結合を形成し, これを介して電子移動が生じたものと帰属された. 以上の結果により, 分子ジャンクションに金属イオンを加え, 配位結合を形成することにより, さらにコンダクタンスを増加させることが可能であることを示した.

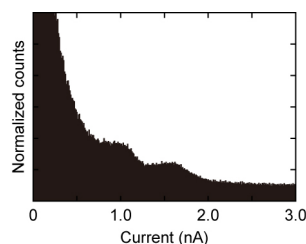


図 4. C₂COOH 探針, および C₁COOH / Au (111) を用いた *I*-*z* 測定により得られた電流ヒストグラム.

(4) DNA を介した電子移動の計測と単分子検出

8 mer の一本鎖 DNA (ssDNA) の 3' 末端にメルカプトプロピル基 (HS(CH₂)₃-) を導入し Au STM 探針にこれを修飾することによって DNA 探針を作製した. また, この DNA 探針と相補的な 8mer ssDNA についても同様に Au(111) 基板に吸着させ, 試料として用いた. DNA 探針をターゲット DNA を吸着させた Au(111) 基板のごく近傍まで近接させた後, 電流を計測しながら Au(111) 基板の垂直方向に引き上げることによって, *I*-*z* 曲線を得た. *I*-*z* 曲線には plateau が観察され, 電流ヒストグラムを作成すると plateau が生じる電流値に対応したピークが見られた (図 5a). このピーク電流値が DNA 探針とターゲット DNA から形成された電子輸送によるものであることを確認するために, DNA 探針, およびターゲット DNA として用いた互いに相補的な ssDNA からあらかじめ二本鎖 DNA (dsDNA) を形成させ, その電子輸送を従来法により計測した (図 5b). DNA 探針を用いた測定から得られたヒストグラム (図 5a) に見られたピーク電流値は, 図 5b におけるピーク電流値と極めてよく一致することが分かった. これにより, DNA 探針を用いることによって, 基板上に吸着したターゲット DNA との dsDNA 形成が生じ, これを介した電子輸送が測定できること, さらに, これによって DNA 単分子の検出が可能であることが明らかとなった. また, DNA 探針, またはターゲット DNA にミスマッチやメチル化塩基が含まれている場合にはピーク電流値が大きく減少

することを見出し、DNA 単一分子のミスマッチ、メチル化塩基の検出が可能であることを示した。

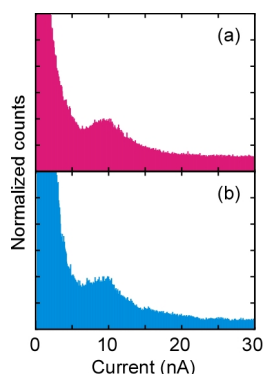


図 5. I - z 曲線から作成したヒストグラム。(a) DNA 探針および一本鎖ターゲット DNA, (b) 未修飾 Au 探針, および二本鎖 DNA を用いた測定。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

① Electron transfer through coordination bond interaction between single molecules: conductance switching by metal ion.

P. T. Bui, T. Nishino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有り, **16**, 5490-5494(2014).

② Reversible switching of charge injection barriers at metal/organic-semiconductor contacts modified with structurally disordered molecular monolayers.

R. Nouchi, M. Shigeno, N. Yamada, T. Nishino, K. Tanigaki, M. Yamaguchi. *Appl. Phys. Lett.*, 査読有り, **104**, 013308 (2014).

③ Molecular Tips for Scanning Tunneling Microscopy: Intermolecular Electron Tunneling for Single-molecule Recognition and Electronics. T. Nishino, *Anal. Sci.*, 査読有り, **30**, 81-88 (2014).

④ Tracking the Growth of Tadpole-shaped Aggregates by Scanning Electron Microscopy.

T. Kinoshita, H. Murakami, Y. Muranaka, Y. Yamamoto, T. Nishino, H. Shiigi, T. Nagaoka, *Anal. Sci.*, 査読有り **30**, 319-322 (2014).

⑤ Direct Measurement of Electron Transfer through a Hydrogen Bond between Single Molecules.

T. Nishino, N. Hayashi, P. T. Bui, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **135**, 4592-4595 (2013).

⑥ Quantitative Exploration of Electron Transfer in a Single Noncovalent Supramolecular Assembly.

P. T. Bui, T. Nishino, Y. Yamamoto, H. Shiigi, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **135**, 5238-5241 (2013).

⑦ Direct electrical single-molecule detection of DNA through electron transfer induced by hybridization.

T. Nishino, P. T. Bui, *Chem. Commun.*, 査読有り, **49**, 3437-3439 (2013).

⑧ Single-Molecule Imaging of Gold-Binding Peptide Adsorbed on Au(111).

S. Kanata, T. Nishino, R. Makiura, S. Saiki, N. Hayashi, *Anal. Sci.* 査読有り, **29**, 405-409 (2013).

⑨ Effect of Aqueous Environment on Monolayer of Tetrairon(III) Single Molecule Magnet.

S. Kanata, T. Nishino, H. Aoki, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有り, **159**, H772-H776 (2012).

⑩ 分子探針を用いた走査型トンネル顕微鏡による単一分子分析。

西野智昭, *分析化学*, 査読有り, **61**, 833-834 (2012).

⑪ Selective visualization of point defects in carbon nanotubes at the atomic scale by an electron-donating molecular tip.

T. Nishino, S. Kanata, Y. Umezawa, *Chem. Commun.*, 査読有り, **47**, 7467-7469 (2011).

⑫ Preparation of tips coated with poly(dimethylsiloxane) for scanning tunneling microscopy in aqueous solutions.

M. Kuroda, T. Nishino, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有り, **82**, 063707 (2011).

⑬ Immobilization of Carbon Nanotubes on Au(111) via Self-Assembled Monolayers.

T. Nishino, S. Kanata, C. Hirata, *Chem. Lett.*, 査読有り, **40**, 1217-1219 (2011).

[学会発表] (計 35 件)

① 過酸化ポリピロール膜を用いる細菌鑄型センサの作製。

長岡勉, 椎木弘, 西野智昭, 床波志保, 第 56 回化学センサ研究発表会, 大阪, 2014 年 3 月 29 日。

② 金ナノ粒子二次元配列によるセンシング。高井善朗, 木下隆将, 山本陽二郎, 西野智昭, 椎木弘, 長岡勉, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27 日。

③ 金ナノ粒子-ポリアニリンハイブリッドを用いた蛍光増強。

木下隆将, 西野智昭, 椎木弘, 長岡勉, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, 2014 年 3 月 18 日。

④ Quantification of Electron Transfer through a Single Supramolecule by Fullerene Molecular STM Tip.

T. Nishino, P. T. Bui, Y. Yamamoto, H. Shiigi, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures-21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Tsukuba, Nov. 7, 2013.

⑤ 単分子遺伝子検査に向けた DNA 単分子のコンダクタンス計測。

西野智昭, ブイタンフク, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京田辺, 2013 年 9 月 17 日。

⑥ マイクロビーズに形成した金ナノ粒子二

次元配列の電気的特性。
椎木弘, 藤田高大, 森下久司, 山本陽二郎, 西野智昭, 床波志保, 中尾秀信, 長岡勉, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京田辺, 2013 年 9 月 16 日。
⑦ 単分子遺伝子検査に向けた DNA 単分子のコンダクタンス計測。
西野智昭, ブイタンフク, 日本分析化学第 62 年会, 東大阪 2013 年 9 月 10 日。
⑧ 金ナノ粒子を用いたバクテリア表面の化学構造解析。
岡田知之, 福田真帆, 東野貴俊, L. Q. Dung, 床波志保, 西野智昭, 椎木弘, 長岡勉, 日本分析化学第 62 年会, 東大阪, 2013 年 9 月 10 日。
⑨ Quantification of Electron Transfer through a Single Supramolecule by Fullerene Molecular STM Tip.
T. Nishino, P. T. Bui, Y. Yamamoto, H. Shiigi, Royal Society of Chemistry Tokyo International Conference, Makuhari, Sep. 5, 2013.
⑩ Surface Analysis of Bacteria Using Gold Nanoparticle.
T. Okada, K. Takada, M. Fukuda, T. Tono, L. Q. Dung, S. Tokonami, T. Nishino, H. Shiigi, T. Nagaoka, Asiananalysis XII, Fukuoka, Aug. 22, 2013.
⑪ マイクロビーズに形成されたナノギャップ電極を用いる電気的特性評価法の開発。
椎木弘, 白井秀治, 藤田高大, 山本陽二郎, 床波志保, 西野智昭, 中尾秀信, 長岡勉, 第 73 回分析化学討論会, 函館, 2013 年 5 月 18 日。
⑫ トンネル電流計測に基づく DNA 単分子の検出・診断法。
西野智昭, 大阪府立大学第 82 回テクノラボツアー, 堺, 2013 年 1 月 28 日。
⑬ Quantification of Electron Transfer between Single Molecules.
T. Nishino, German-Japanese International Workshop "Structure and Control of Interfaces", Berlin, Germany, Jan. 9, 2013.
⑭ 分子探針 STM による DNA 単分子検出。
西野智昭, ブイタンフク, 西川拓志, 第 32 回表面科学学術講演会, 仙台, 2012 年 11 月 20 日。
⑮ トンネル電流計測に基づく DNA 単分子の検出・診断法。
西野智昭, 大阪府立大学・大阪市立大学 新技術説明会, 東京, 2012 年 10 月 18 日。
⑯ STM DNA 探針による遺伝子単分子検出法の開発。
西野智昭, 日本分析化学会第 61 年会, 金沢, 2012 年 9 月 19 日。
⑰ 分子探針を用いた走査型トンネル顕微鏡による化学反応ダイナミクスの単分子分析。
西川拓志, 西野智昭, 日本分析化学会第 61 年会, 金沢, 2012 年 9 月 19 日。
⑱ Quantitative measurement of electron transfer in a single donor-acceptor system.

P. T. Bui, T. Nishino, 第 73 回秋季応用物理学会学術講演会, 松山, 2012 年 9 月 14 日。
⑲ 分子探針 STM による DNA 単分子検出。
西野智昭, ブイタンフク, 西川拓志, 第 73 回秋季応用物理学会学術講演会, 松山, 2012 年 9 月 11 日。
⑳ Quantification of Electron Transfer within a Single Donor-Acceptor Molecular Assembly.
P. T. Bui, T. Nishino, 2012 OPU-KIST-ECUST Joint Symposium on Advanced Materials and their Applications (JSAMA2012), Osaka, Sep. 10, 2012.
㉑ 単分子-単分子間電子移動の計測とセンサ応用。
西野智昭, 日本表面科学会平成 23 年度関西支部セミナー, 宇治, 2012 年 3 月 7 日。
㉒ 単分子間電子移動の計測と新規分子デバイスへの応用。
西野智昭, 国際高等研究所「単分子エレクトロニクスの現状認識と近未来実現へ向けての中核体制構築」2011 年度第 3 回研究会, 木津川, 2012 年 2 月 17 日。
㉓ Effect of Chemical Environment on Monolayer of Single Molecule Magnets.
S. Kanata, T. Nishino, International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo, Dec. 14, 2011.
㉔ Quantification of Electron Transfer between Single Molecules through Non-covalent Interactions.
T. Nishino, International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo, Dec. 13, 2011.
㉕ 走査型トンネル顕微鏡を用いた無機物認識ペプチドの単分子観察。
金田怜士, 西野智昭, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋, 2011 年 9 月 14 日。
㉖ 分子探針を用いた走査型トンネル顕微鏡による単分子分析法の開発。
西野智昭, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋, 2011 年 9 月 14 日。
㉗ 自己組織化単分子膜によるカーボンナノチューブの吸着制御。
平田千世, 西野智昭, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋, 2011 年 9 月 14 日。
㉘ 分子探針を用いた STM による 2 次元分子ネットワークの可視化分析。
黒田瑞, 西野智昭, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋, 2011 年 9 月 14 日。
㉙ Facile Electron Transfer between Single Molecules Mediated by Coordination Bonds.
P. T. Bui, T. Nishino, JAIME Discussion on Analytical Science and Technology 2011, Chiba, Sep. 4, 2011.
㉚ 走査型トンネル顕微鏡を用いた無機物認識ペプチドの単分子観察。
金田怜士, 西野智昭, 第 72 回秋季応用物理学会学術講演会, 山形, 2011 年 9 月 1 日。
㉛ 配位結合を介した単分子間電子移動。
ブイタンフク, 西野智昭, 第 72 回秋季応用物理学会学術講演会, 山形, 2011 年 9 月 1 日。

㊸ 水素結合を介した単一分子間の電子移動の計測.

西野智昭, 第 72 回秋季応用物理学学会学術講演会, 山形, 2011 年 9 月 1 日.

㊹ 自己組織化単分子膜によるカーボンナノチューブの吸着制御.

平田千世, 西野智昭, 第 72 回秋季応用物理学学会学術講演会, 山形, 2011 年 8 月 30 日.

㊺ 分子探針を用いた STM による 2 次元分子ネットワークの可視化分析.

黒田瑞, 西野智昭, 第 72 回秋季応用物理学学会学術講演会, 山形, 2011 年 8 月 30 日.

㊻ Quantification of electron transport between interacting single molecules.

T. Nishino, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, Kyoto, May 24, 2011.

〔図書〕 (計 1 件)

Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy.

T. Nishino, Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity, Wiley, Volume 2, Chapter 17, 703–746 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: トンネル電流測定に基づく遺伝子解析方法

発明者: 西野智昭

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2012-25383 号

出願年月日: 24 年 2 月 8 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 智昭 (NISHINO, Tomoaki)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80372415