

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620122

研究課題名(和文)熱応答性分子探針STMに基づく単一分子スケールにおける温度計測法の開発

研究課題名(英文)Development of single-molecule thermometry based on thermoresponsive molecular tip of STM

研究代表者

西野 智昭(Nishino, Tomoaki)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80372415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ科学・テクノロジーへの期待と共に微細加工技術のめざましい進展によって、近年極めて微小な電子デバイスの創製を目的とした研究開発が盛んになされている。その性能評価のために熱特性を評価することは不可欠であるが、計測手法が確立していない。これを解決するため、本研究では、単一分子スケールにおける温度測定手法を開発することを目的とした。具体的には、熱応答性ポリマーを走査型トンネル顕微鏡の探針に修飾し機能化した熱応答性分子探針を開発する。

研究成果の概要(英文)：Recently, much effort has been devoted to realize nm-sized electronic devices using sophisticated nanofabrication techniques. Assessing the thermal properties of such tiny devices is mandatory to ensure their performances. However, thermometry at the nanoscale is still lacking. The purpose of the present project is to develop single-molecule thermometry based on thermoresponsive molecular tip of STM.

研究分野：分析化学

キーワード：界面・微粒子分析 分析科学 1分子計測(SMD) 走査プローブ顕微鏡 原子・分子物理

1. 研究開始当初の背景

ナノ科学・テクノロジーへの期待と共に微細加工技術のめざましい進展によって、近年極めて微小な電子デバイスの創製を目的とした研究開発が盛んになされている。最近では原子を用いた量子効果に基づく論理演算回路の動作が実証されるなど急速な進展が遂げられている。その一方、微小領域における温度センシング法が欠如している。マクロスケールと同様に、ナノスケールの電子デバイスにおいても熱特性の評価は不可欠であるが、計測法の欠如のためそのような検討はされていない。また、ナノスケールにおける熱特性は、基礎科学の面においても重要であるにも拘わらず未知な点が多数残された未踏領域となっている。

2. 研究の目的

我々はこれまで、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、単一分子に対する種々の新規分析法を開発してきた。本研究では、これを大きく発展させ、単一分子スケールにおける温度測定手法を開発する。具体的には、熱応答性ポリマーを STM の探針に修飾し機能化した熱応答性分子探針を開発する。熱応答性ポリマーは、温度変化に応答して伸展・収縮する構造変化を示す。本研究では、熱応答性分子探針を試料表面に接触させ熱平衡下にて生じるトンネル電流を計測する。単一分子を介したトンネル電流がその分子長に著しく依存することを利用し、熱応答性ポリマーの温度変化に付随する構造変化をトンネル電流を介して検出することによって単一分子スケールにおける初めての温度計測法を開発する。

nm オーダーの微小領域における温度センシング法は未だ確立しておらず、本研究は高い新規性を有する。また、単一分子の刺激応答に起因する電子伝導変化をセンシングへと応用する方法論は我々のこれまでの分子探針 STM に関する研究実績に基づき独自に発想されたものであり独創性が高い。微小スケールの電子デバイスにおいても熱特性の評価は性能を担保するために必須であり、本手法は、今後の原子、分子デバイスの研究開発において不可欠の手法となると期待される。また、分子スケールにおける電子伝導と熱伝導の関わりは、基礎研究の観点からも重要であり、本手法の開発はこのような新たな基礎科学の開拓にも大きく貢献する。

本研究で開発する単一分子スケールにおける温度計測法は、熱応答性ポリマーの温度依存的な構造変化、およびこれに起因するトンネル電流変化をセンシング原理として利用する。現在、単一分子を介した電子伝導は、分子エレクトロニクスへの興味の高まりから盛んに研究されている。しかし本研究のように分子の刺激応答による電気伝導変化を単一分子スケールにおけるセンシングへと

応用した例はこれまで報告されておらず、斬新なアイデアに基づき着想されたものである。

ナノテクノロジーの進展に伴い、ナノデバイスの研究開発に大きな進歩が遂げられている。量子効果に基づく原子サイズの論理回路が作成され、更にその集積化が検討されるなど、ナノデバイスの現在の研究フェーズは基礎研究を超え実用化を見据えたものとなっている。その一方、ナノスケールにおける温度測定手法は未だ確立していない。量子状態が脆いため、電子の出入りに伴う熱エネルギーの発生によってナノデバイスの動作は容易に支障を来す。従って、ナノデバイスの熱特性の評価は不可欠であるが、測定手法の欠如により十分に検討がなされていない。本研究は、単一分子を用いた温度測定手法を開発するものであり、上記の問題を解決することを目的とする。本研究は、従来のナノスケールにおける温度センシングの原理的、および技術的な困難さを克服することを目指すチャレンジ性を有している。

3. 研究の方法

本研究では、STM の熱応答性分子探針を創製し、これに基づき単一分子スケールにおける初めての温度計測法を開発する。始めに、温度刺激に応答して構造変化を示す熱応答性ポリマーを合成し、これを STM 探針に固定し機能化することによって熱応答性分子探針を作製する。次いで、この分子探針を用いて様々な温度の Au(111) 表面に対するトンネル電流を計測し、温度 - 電流の相関を明らかにすることによって温度測定手法を確立する。

4. 研究成果

熱応答性ポリマーを設計、合成し、これを Au 製 STM 探針に修飾することによって熱応答性分子探針を作製した。熱応答性ポリマーとして最も広汎に用いられているポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAm) に着目した。計画当初は、末端メチル基にチオール基を導入したポリマーを合成する予定であったが、合成の容易さなどからシスタミンを含む N,N' -シスタミンビスアクリルアミドと NIPAm との共重合体を合成した。側鎖に含まれるシスタミンのチオール基により Au 表面に化学吸着するものと期待される。合成した共重合体は紫外可視分光法により、溶液中において良好な熱応答性を有することを確認した。次いで、これを Au(111) 基板に吸着させ、その導電性の測定を試みたがノイズ等により明瞭なシグナルを得ることはできなかった。今後、より構造が単純なポリ (アクリルアミン) などを試料として用い同様の測定を行うことによって、問題点を明確にし測定系の改善を施す。

上記の研究と並行して、化学環境の変化に伴う伝導度変化について検討した。このような

伝導度変化は、上述の温度計測法と類似のアイデアにより、極めて高感度な化学センシング法として利用できるものと期待できる。

- ヒドロキシアルカンチオール ($\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$; C_nCOOH) を Au STM 探針、および Au(111) 基板に吸着させ、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電流 - 移動距離 ($I - z$) 曲線を測定した。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。図 1 に C_2COOH 分子探針、および C_4COOH で修飾した Au(111) 基板を用いた測定により得られた電流ヒストグラムを示す。金属イオンの非存在下における測定では、電流ヒストグラムに単一のピークが見られた (図 1a)。これは、探針と試料分子とが水素結合を形成し、これを通じて電子移動が生じたことによるものと帰属された。一方、金属イオンを含む溶液にて測定を行うと、電流ヒストグラムに 2 種のピークが得られた (図 1b)。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。

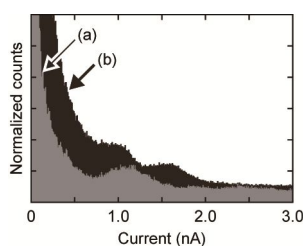


図 1. (a) 金属イオンの非存在下、および (b) Zn^{2+} の存在下にて測定された電流ヒストグラム。バイアス電圧 0.2 V。

さらに、上記の金属イオンによるコンダクタンス増加は、分子ジャンクションのスイッチングに有用な現象であることを示した。すなわち、4-メルカプトピリジン分子を試料、および探針分子として用い、上記と同様の測定を行った。金属イオンの非存在下では、電流ヒストグラムにピークは見られず、指数関数的に減少するバックグラウンドのトンネル電流のみが測定された (図 2a)。これは、探針、および基板上的メルカプトピリジン分子は、互いに水素結合等の相互作用を形成できないためである。一方、測定溶液に金属イオンを加えると、電流ヒストグラムにピーク

が得られた (図 2b)。金属イオンを介して探針、基板上的 2 つのメルカプトピリジン分子がサンドイッチ型の配位結合を形成し、これに伴い有利な電子移動が誘起されたものと考えられる。以上のように、単一の金属イオンにより、分子間電子移動をスイッチングできることを初めて示した。

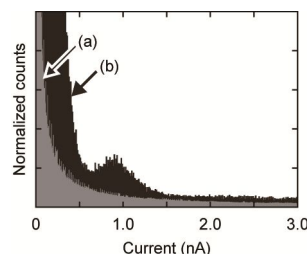


図 2. 単一金属イオンによるスイッチング。(a) 金属イオンの非存在下、および (b) Zn^{2+} の存在下にて測定された電流ヒストグラム。バイアス電圧 0.2 V。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

- 1 P. T. Bui, T. Nishino, H. Shiigi, T. Nagaoka, One-by-one single-molecule detection of mutated nucleobases by monitoring tunneling current using a DNA tip, *Chem. Commun.*, 査読有, 51, 1666-1669 (2015).
- 2 D. Q. Le, M. Takai, S. Suekuni, S. Tokonami, T. Nishino, H. Shiigi, T. Nagaoka, Development of an Observation Platform for Bacterial Activity Using Polypyrrole Films Doped with Bacteria, *Anal. Chem.*, 査読有, 87, 4047-4052 (2015).
- 3 C. Kojima, U. H. Sk, D. Fukushima, K. Irie, N. Akazawa, M. Umeda, T. Niidome, Effect of main chain conformation to thermosensitivity in elastin-like peptide-grafted polylysine, *RSC Advances*, 査読有, 5, 104900-104906 (2015).
- 4 D. Fukushima, U. H. Sk, Y. Sakamoto, I. Nakase, C. Kojima, Dual stimuli-sensitive dendrimers: photothermogenic gold nanoparticle-loaded thermo-responsive elastin-mimetic dendrimers", *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 査読有, 132, 155-160 (2015).
- 5 D. Q. Le, S. Tokonami, T. Nishino, H. Shiigi, T. Nagaoka, Electrochemical evaluation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films doped with bacteria based on viability analysis, *Bioelectrochemistry*, 査読有, 105, 50-55 (2015).
- 6 T. Kinoshita, D. Q. Nguyen, T. Nishino, H. Nakao, H. Shiigi, T. Nagaoka,

Fluorescence Enhancement of Nanoraspberry Hot-spot Source Composed of Gold Nanoparticles and Aniline Oligomers, *Anal. Sci.*, 査読有, 31, 487-493 (2015).

7 西野 智昭, 椎木 弘, 長岡 勉, 分子コンダクタンス計測に基づく生体分子の単分子検出, *分析化学*, 査読有, 64, 481-491 (2015).

8 Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, High electronic couplings of single mesitylene molecular junctions, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 査読有, 6, 2431-2437 (2015).

9 Y. Li, F. Demir, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, A. Saffarzadeh, G. Kirczenow, M. Kiguchi, Electrical conduction and structure of copper atomic junctions in the presence of water molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 17, 32436-32442 (2015).

10 P. T. Bui, T. Nishino, Electron transfer through coordination bond interaction between single molecules: conductance switching by metal ion, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 16, 5490-5494 (2014).

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

12 R. Nouchi, M. Shigeno, N. Yamada, T. Nishino, K. Tanigaki, M. Yamaguchi, Reversible switching of charge injection barriers at metal/organic-semiconductor contacts modified with structurally disordered molecular monolayers, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 104, 013308 (5 pages) (2014).

13 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, Construction of nanoantennas on the bacterial outer membrane, *Chem. Commun.*, 査読有, 50, 6252-6255 (2014).

14 H. Shiigi, T. Kinoshita, N. Shibutani, T. Nishino, T. Nagaoka, Efficient Collection and Sensitive Detection Using Conducting Magnetic Microbeads, *Anal. Chem.*, 査読有, 86, 4977-4981 (2014).

15 T. Kinoshita, H. Murakami, Y. Muranaka, Y. Yamamoto, T. Nishino, H. Shiigi, and T. Nagaoka, Tracking the Growth of Tadpole-shaped Aggregates by Scanning Electron Microscopy, *Anal. Sci.*, 査読有, 30, 319-322 (2014).

[学会発表](計 15 件)

1 西野 智昭, 電気伝導度計測に基づくグルコースの特異的単分子検出, 日本化学会

第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月.

2 C. Kojima, Preparation of Dual Stimuli-Responsive Nanoparticles and Their Applications (**invited**), The 3rd OPU-TKU International Symposium on Frontier Chemistry and Materials for the 21st Century, Osaka, Japan, Nov. 2015.

3 D. Fukushima, I. Nakase, C. Kojima, Temperature-controllable photocytotoxicity by elastin-like peptide-modified dendrimer loading gold nanoparticle, 第 52 回ペプチド討論会, 平塚中央公民館, 2015 年 11 月.

4 西野 智昭, 岩田 陸, Bui Tan Phuc, 単分子 - 間電移動の計測センサ応用, 分子アーキテクニクス研究会第 6 回研究会, 京都大学桂キャンパス, 2015 年 10 月.

5 西野 智昭, Bui Tan Phuc, 木口 学, DNA プローブを用いた電子輸送計測による DNA 単分子検出, 第 9 回分子科学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015 年 9 月.

6 児島 千恵, 福嶋 大地, 金ナノ粒子を搭載した温度応答性エラスチン dendrimer による光細胞毒性の高効率化と温度制御, 第 64 回高分子討論会, 東北大学川内キャンパス, 2015 年 9 月.

7 C. Kojima, Preparation of Artificial Temperature-sensitive Proteins Based on Dendrimer and Their Biomedical Application (invited), 2015 Spring Meeting of the Polymer Society, Daejeon, Korea, Apr. 2015.

8 児島 千恵, 機能性 dendrimer の作製とナノメディシンへの応用 (女性化学者奨励賞受賞講演), 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2015 年 3 月.

9 西野 智昭, 単分子間電子移動の計測と単分子検出への応用, 第 5 回真空・表面科学若手勉強会, 東京大学柏キャンパス, 2014 年 11 月.

10 T. Nishino, P. T. Bui, H. Shiigi, T. Nagaoka, Direct Single-molecule Detection of DNA through Electron Transfer Induced by Hybridization, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Shimane, Japan, Nov. 2014.

11 西野 智昭, ブイ タン フク, 椎木 弘, 長岡 勉, DNA 探針を用いたトンネル電流計測に基づく遺伝子変異の単分子検出, 第 75 回応用物理学会秋期学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 2014 年 9 月.

12 岩田 陸, 西野 智昭, 椎木 弘, 長岡 勉, 分子探針を用いた STM によるポルフィリンを介した電子移動の単分子計測, 日本分析化学会第 63 年会, 広島大学東広島キャンパス, 2014 年 9 月.

13 Tomoaki Nishino, Hiroshi Shiigi, Tsutomu Nagaoka, Exploring Electron

Transfer through Noncovalent Interactions between Single Molecules, 13th European Vacuum Conference (EVC13), Aveiro, Portugal, Sep. 2014.

¹⁴ D. Fukushima, K. Irie, I. Nakase, C. Kojima, Gold Nanoparticle-Loading Elastin-Mimetic Dendrimers: Effects of Elastin-Like Peptide Length on Photo- and Thermo-Responsive Properties, IUMRS-ICA2014, Fukuoka, Japan, Aug. 2014.

¹⁵ 福嶋 大地, 入江 康太郎, 中瀬 生彦, 児島 千恵, 金ナノ粒子を搭載した人工エラストチン材料の光温熱療法への応用 (ポスター賞受賞), 第30回日本DDS学会学術集会, 慶応義塾大学薬学部芝共立キャンパス, 2014年7月.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 智昭 (NISHINO, Tomoaki)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 80372415

(2) 研究分担者

児島 千恵 (KOJIMA, Chie)

大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻・准教授

研究者番号: 50405346