

平成18年度 学術創成研究費 研究終了報告書（事後評価用）

平成18年3月31日

ふりがな	ふじひら まさみち	所属研究機関・ 部局・職	東京工業大学・ 大学院生命理工学研究科・教授					
研究代表者 氏名	藤 平 正 道							
研究課題名 (英訳名)	分子・DNA レベルの素子 (Devices on molecular and DNA levels)							
研究経費 (千円未満切捨)	年度	研究経費(千円)		使用内訳(千円)				
		交付額	支出額	設備備品費	消耗品費	旅費	謝金等	その他
	平成13年度	70,000	70,009	51,116	10,442	1,276	3,379	3,793
	平成14年度	85,000	85,000	34,574	20,456	4,801	5,727	19,439
	平成15年度	85,000	85,000	39,554	15,680	4,684	1,303	23,778
	平成16年度	70,000	70,000	20,004	15,313	2,761	29,485	2,434
	平成17年度	70,000	70,000	25,644	18,463	3,236	17,605	5,050
総計	380,000	380,009						
研究組織(研究代表者及び研究分担者)								
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担(研究実施計画に対する分担事項)					
藤平正道	東京工業大学・ 大学院生命理工学研究 科・教授	物理化学	全体総括・計画立案実施・走査プローブ顕微鏡評価結 果の整理・ナノコンタクト印刷・DNA配列技術の検 討					
秋葉宇一	東京工業大学・ 大学院生命理工学研究 科・助手	分子工学	分子素子の設計と合成・単分子膜作成技術の確立					
菅 耕作	東京工業大学・ 大学院生命理工学研究 科・助教授	物理化学	走査プローブ顕微鏡・表面構造解析等の計測技術の検 討					
小島英理	東京工業大学・ 大学院生命理工学研究 科・助教授	タンパク 質工学	DNA固定化技術の応用検討					
柳田保子	東京工業大学・ 精密工学研究所・ 助教授	生物化学	DNA結合タンパク質の配置制御と分子間機能連携 の評価					
塚田 捷	早稲田大学・理工学術 院・教授	物性理論	分子/電極接合部の構造と電子輸送現象の理論構築と 分子素子機能の探索					
田村 了	静岡大学・工学部・ 助教授	物性理論	分子/電極接合部の構造と電子輸送現象の計算科学的 な検討					
和田恭雄	早稲田大学・ナノテク ロジー研究所・教授	分子レベ ル素子・ 方式	平坦化ナノ電極作製技術の確立と単一分子物性発現 の検討					
迫村 勝	横浜国立大学・大学院 工学研究院・助手	分子機能 素子工学	A-S-D三つ組分子による光電変換分子素子の開発					
計 9 名								

当初の研究目的

これまで電子・光機能分子や、DNAなどのバイオ超分子の分子集団の物性が研究されることはあったが、単一分子レベルで外界との接点、ワイヤリングを考え、さらに素子として集積化するための方策は考えられていなかった。

本プロジェクトでは、ナノスケールの機能人工分子やバイオ超分子などの電子・光・化学・機械的単一分子新機能探索、それら機能の素子としての応用原理の追求、必要なナノ分子構造を作製するためのプロセスあるいは加工法の開拓、ナノサイズ素子理論の構築を主たる目的とする。これらは、互いに有機的に統合化され、近い将来はナノデバイス情報処理アーキテクチャの探索と言った研究段階を経て、来るべきポストゲノム・IT時代の基本的要素技術へと発展して行くことを期待している。

具体的には、以下の各項目を達成することを目標とする。

1) 分子レベル構造構築のための方法論の展開 (藤平、秋葉、菅、小島、柳田、和田) : 特に機能人工分子およびDNA等バイオ超分子の高度に空間規制された分子配置法の確立と、ワイヤリングを含む外界からの単一分子へのアクセス法、接続法の検討。

2) 単一分子素子の新機能・特性の探索および素子としての作動の原理解明 (全員)、理論構築 (塚田、田村)、及び機能検証 (藤平、秋葉、菅、小島、柳田、和田) : 機能人工分子では特に電子・光・機械的単一分子新機能発現のための分子設計と機能検証、DNAでは特に超高密度に集積された分子情報の化学的読み取りのための理論的検討と機能検証。

3) ナノ構造構築の評価法・特性観測のためのツールの開発 (主として藤平、和田) : STM、AFMの装置・プローブ両面からの飛躍的な改良によるナノ構造評価の確立と、電子・光・摩擦力・化学力等の機能観測法の超高性能化による単一分子特性・機能評価法の確立。

以上の目標を達成することにより、5年後には分子・DNAレベルの素子という領域の確立した学術的分野への脱皮を図る。

研究成果の概要

研究目的に対する研究成果を必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。

上記の研究目的に対する研究成果を各項目 1) ~ 3) 別に、以下にさらに詳細に箇条書きにして纏めた。

1) 分子レベル構造構築のための方法論の展開 (藤平、秋葉、菅、小島、柳田、和田) : 機能人工分子およびDNA等バイオ超分子の高度に空間規制された分子配置法の確立

1-1) 外界からの単一分子へのアクセス法、接続法の検討 (垂直法) (藤平、秋葉、菅) (発表論文 1~14)

1-2) 外界からの単一分子へのアクセス法、接続法の検討 (水平法) (和田)

1-2-1) 平坦化電極作成技術の開発と有機薄膜素子による動作確認 (発表論文 W1~W4, W8)

1-2-2) 単一分子接続用平坦化ナノ電極の検討と技術開発 (発表論文 W5~W14 及び未発表、国際会議招待講演 W1~W2)

1-3) ナノコンタクトプリント法及びインプリン法 (藤平) (論文 15~17)

1-4) 分子コーミング法によるDNAの伸張とDNAを鋳型とした金属細線の作製 (藤平) (論文 18~24)

2) 単一分子素子の新機能・特性の探索および素子としての作動の原理解明

2-1) 理論からの単一分子素子の新機能・特性の探索および素子動作の原理解明 (塚田、田村)

2-1-1) カーボンナノチューブ、フラーレン、ナノグラフェンの特異量子輸送現象の予言 : グラファイト曲面からなるある種のナノスケール構造の架橋系では、著しく大きな内部ループ電流や永久電流など、極めて量子的な現象が起きることを理論的に予測した。(発表論文 T1~T3)

2-1-2) ナノ構造系の非平衡開放系の第一原理電子状態計算法の開発 : 原子細線系や分子架橋系の構造、電界下の電子状態、電界放射、量子輸送現象を解析するための計算法の開発と応用。擬ポテンシャル法をリカージョン伝達行列法に組入れ、あらゆる原子種に対応できるようにした。非平衡グリーン関数計算法の開発も行って、主に分子架橋系に適用した。(発表論文 T4~T8)

2-1-3) ポルフィリン系分子架橋系の量子輸送 : テーブポリフィリンとその様々な修飾構造による分子架橋系の電子状態と量子輸送現象、内部ループ電流、電極とのリンク構造の影響を理論的に解析した。リンク構造のわずかな差異がコンダクタンスに強く影響することを解明した。(発表論文 T9~T13)

2-1-4) フェナレニル、ベンゾチオフェン、アルカンチオールなどの架橋系の量子輸送 : これらの分子架橋系における興味深い量子輸送効果を理論的に予測し解析した。フェナレニル分子においては、内部ループ電流分布における著しい多端子効果、ベンゾチオフェンの架橋系においては、螺旋構造を反映した分子ソレノイド現象、アルカンチオール系ではコンダクタンスにおけるトランス・ゴーシュ構造変形の著しく影響などを見いだした。(発表論文 T14~T17)

2-1-5) 分子架橋系の輸送現象におけるポーラロン効果と高速現象 : 分子振動と強く相互作用する架橋系でのポーラロン効果を含めて電子輸送速度を求めるための理論開発とチオフェンオリゴマー系への応用、および分子内分極こうかを含めた高速現象の第一原理計算法の開発を行った。(発表論文 T18~T19)

研究成果の概要 つづき

2-2) 実験からの単一分子素子の新機能・特性の探索および素子動作の原理解明

- 2-2-1) 垂直型単一分子の電子機能発現 (藤平, 秋葉, 菅)
 - 2-2-1-1) 単一分子を孤立化させるための Au(111)表面上の環状アルカンチオール化合物自己組織化単分子膜形成 (論文 6, 8, 9, 10, 12, 14)
 - 2-2-1-2) 超高真空下での鎖状及び環状アルカン単一分子の電子輸送特性とスイッチング機能 (論文 2, 7)
 - 2-2-1-3) 水中及び各種溶媒中での鎖状及び環状アルカン単一分子の電子輸送特性 (未発表)
 - 2-2-1-4) π -共役系各種オリゴマーの単一分子の電子輸送特性 (論文 3, 4, 5, 6, 8, 10)
- 2-2-2) 水平型分子素子の電子機能発現 (和田) (発表論文 W5-W14, 国際会議招待講演 W1-W2)
- 2-2-3) 垂直型光-電変換分子素子の機能検証 (藤平, 迫村) (論文 25-30)
- 2-2-4) 水平型電-光変換分子素子の機能探索 (和田) (発表論文 W5-W8, W10, W13, 国際会議招待講演 W1-W2)
- 2-2-5) 自己組織化単分子膜の摩擦特性の分子設計: 摩擦特性のアルキル基末端構造依存性 (藤平) (論文 31 及び未発表)
- 2-2-6) 有機電界発光素子の分子レベルでの効率制御 (藤平) (論文 32-35)
- 2-2-7) 有機薄膜太陽電池のナノ構造構築による高効率化 (藤平, 迫村) (未発表)

2-3) DNA等バイオ超分子の新機能・特性の探索および素子動作の原理解明

- 2-3-1) 分子コーミング法によるDNA伸張と固定のための基板表面の分子設計 (藤平) (論文 19-24)
- 2-3-2) DNA塩基配列プローブとしての ssDNA短鎖の高純度増幅法の検討 (藤平, 小島) (未発表)
- 2-3-3) DNAとPNAの相互作用のAFMによる一分子観察 (藤平) (未発表)
- 2-3-4) 水中STMによるDNAオリゴマーの単一分子電気伝導度測定 (藤平, 秋葉) (未発表)
- 2-3-5) 超高真空STMによるPNAオリゴマーの単一分子電気伝導度測定 (藤平) (未発表)
- 2-3-6) DNA構造の単一分子解析 (小島) (発表論文 K1-K2)
- 2-3-7) DNAプローブを利用したタンパク質単一分子解析法の開発 (小島・柳田) (発表論文 K3-K5)
- 2-3-8) タンパク質分子集積素子の開発 (小島) (発表論文 K6-K9)

3) ナノ構造構築の評価法・特性観測のためのツールの開発: STM, AFMの装置・プローブ両面からの飛躍的な改良によるナノ構造評価の確立と、電子・光・摩擦力・化学力等の機能観測法の超高性能化による単一分子特性・機能評価法の確立

3-1) 単一分子電気伝導度測定のためのSTM測定方法の確立

- 3-1-1) 超高真空下での測定条件の検討とデータ解析法の確立 (藤平) (論文 1-7, 10)
- 3-1-2) 水中での測定条件の検討とデータ解析法の確立 (藤平, 秋葉) (未発表)
- 3-1-3) 各種有機溶媒中での測定条件の検討とデータ解析法の確立 (藤平) (未発表)

3-2) ノンコンタクトAFMによる単一原子・単一分子レベル観察と原子レベルでの化学識別 (藤平)

- 3-2-1) Si(111)-(7x7)表面のレストアトムのノンコンタクトAFMによる観察 (論文 36)
- 3-2-2) パウリ反発力による環状ビシクロオクタンチオール誘導体の Au(111)表面に形成された2成分自己組織化単分子膜中分子の末端 -H と -Cl 基のノンコンタクトAFM原子分解能観察とその分子動力学シミュレーション (論文 36-39)
- 3-2-3) $\text{CaF}_2(111)$ 表面での原子欠陥形成とナノ微結晶修飾シリコンAFM探針を用いたノンコンタクトAFMによる単一原子欠陥観察 (論文 40)
- 3-2-4) 環状ビシクロオクタンチオール誘導体の Au(111)表面に形成された2成分自己組織化単分子膜中の末端 -H と -Cl 基の CaF_2 ナノ微結晶修飾シリコンAFM探針の末端 Ca^{2+} 陽イオン又は F^- 陰イオンを用いたノンコンタクトAFMによる化学識別とその分子動力学シミュレーション (論文 41 及び未発表)
- 3-2-5) $\text{CaF}_2(111)$ 表面での原子欠陥形成と CaF_2 ナノ微結晶修飾シリコンAFM探針を用いたノンコンタクトAFMによる単一原子欠陥観察: ナノ微結晶末端 Ca^{2+} 陽イオン又は F^- 陰イオンの電荷の効果 (論文 40, 41 及び未発表)
- 3-2-6) ケルビンプローブフォース顕微鏡による自己組織化単分子膜中の末端官能基の原子分解能化学識別の試み (論文 23, 参考文献: M. Fujihira, "Kelvin Probe Force Microscopy of Molecular Surfaces", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 353-380 (1999), 及び未発表)

3-3) 各種末端官能基を持つアルカンチオール自己組織化単分子膜で化学修飾したAFM探針を用いたパルスフォースモードAFM又は摩擦力顕微鏡によるナノコンタクトプリント表面の化学識別 (藤平) (論文 15-17, 31, 42)

3-4) 単一分子の評価法・特性観測のためのツールの開発と単一分子の観察技術開発 (和田) (未発表)

特記事項

この研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。

今日、走査プローブ顕微鏡 (SPM) 等の研究手法を用いて、金属単結晶表面に物理吸着した個々の分子の電子、光、化学、又は機械的な物性の研究が盛んに行われている。同時に、金属単結晶表面に化学吸着し、高度に組織化された単分子膜を自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) と呼ぶが、SAM の研究も分子素子との関連で、ここ 10 年ほど盛んに研究が進められている。

SAM の代表的な系として、Au(111)表面の直鎖アルカンチオールからなる SAM が広く研究されている。ところが、Au(111)表面に形成された直鎖アルカンチオール SAM は、単一の Au(111)テラス表面上でも、直線状直鎖アルカンチオール分子がチルトするため、方位角の異なるドメインを形成し、これらドメインの境界が SAM の欠陥となる事が知られていた。従って、多くの研究者が直鎖アルカンチオール SAM をマトリクスとし、このマトリクス中に機能性チオール分子を挿入し、孤立単一分子を形成しようと試みたが、この線状の欠陥の存在のため、理想的な孤立単一分子を形成することが出来ないういた。

このような状況下で本研究代表者等は、かご型球状アルカン (ビシクロ [2.2.2] オクタン (BCO) またはアダマンタン) のチオール誘導体をマトリクス分子として用いる事により、チルトしない分子からなる SAM の形成に成功した (発表論文 12, 14: *Chem. Commun.*, 1688-1689 (2001); *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13629-13635 (2002))。このような SAM 中にはドメイン境界による線状欠陥は生じず、単一分子欠陥のみが生成する事が分かった。さらにかご型球状アルカンチオール誘導体は背丈の割に分子間相互作用が高く、同じ背丈の直鎖アルカンチオールよりも安定な SAM を形成することも分かり、機能性チオール分子を挿入するマトリクス SAM 形成用チオール分子として優れている事が明らかとなった (発表論文 1, 6, 8)。

このマトリクス SAM の形成の成功により、理想的に単一分子を孤立化させることが出来るようになった。このため、機能性単一分子の垂直構造構築が確立し、単一分子の電子物性ばかりでなく、その他の物性研究が可能となった。この成果は本研究の第一の独創的、新規性のある事項と言える。

第二の特筆すべき研究成果として、上記かご型球状アルカンチオールからなるマトリクス中での直鎖アルカンチオール孤立分子の *all-trans* から *gouche* 構造へ変化する時のトンネル確立の大幅な低下による単一分子の新規なスイッチング分子機構の発見がある (発表論文 7)。この発見に対しては理論グループからの理論的根拠も示された (発表論文 T17)。このスイッチング分子機構の妥当性については、さらに二つの金電極に橋渡しした直鎖アルカンチオールの単一分子電子伝導特性測定と理論計算によっても示す事が出来た (発表論文 2 と準備中)。

第三の特筆すべき研究成果としては、上記の二つの金電極に橋渡しした、金/分子/金の単一分子架橋系の電子輸送特性に及ぼす硫黄-金結合様式の影響を明らかにした事を挙げる事が出来る。この研究では、まず *all-trans* から *gouche* 構造へ構造変化を伴わない、剛直でしかも電子輸送能の高い新規な π -共役系を持つジチオール誘導体を専攻内の有機合成グループと共同して合成した (発表論文 3, 4)。次いで、超高真空下での STM ブレイクジャンクションによる単一分子電気伝導度測定の詳細な解析から、 π -共役系ジチオール誘導体の単一分子電気伝導度が硫黄原子と金原子の結合様式に大きく依存している事を見出した。即ち、硫黄原子が金と強く (strong : S) 相互作用する bridge 又は hollow site で結合する場合には接触抵抗が低く、弱く (weak: W) 相互作用する top site で結合する場合には接触抵抗が高くなる事が分かった。室温では、硫黄原子は吸着エネルギーがほぼ等しい bridge と hollow site 間を激しく行き来するので、結果的には二つの金電極との結合様式の差異により、① S-S、② S-W 又は W-S、③ W-W の 3 種の異なる原子レベルの接触抵抗が存在することが分かった (発表論文 3)。また理論グループによってもこの差異が明確に示された (発表準備中)。

第四の特筆すべき研究成果として、AFM 探針を CaF₂ のナノクリスタルで修飾する事により、AFM 探針先端に Ca²⁺ 陽イオン 又は F⁻ 陰イオンを導入した。この方法は他のグループによって、CaF₂ 単結晶表面のノンコンタクト AFM 観察における、陰イオン又は陽イオン格子の選択的観察に用いられてきた (発表論文 40)。本研究ではこの修飾 AFM 探針を BCO 末端に導入された -H と -Cl 基を 2 成分 SAM 中で化学識別することに応用した (発表論文 36-41)。即ち、-H と -Cl 基の電気陰性度の差によるこれら末端基の負電荷の差異を原子レベルで識別する事に成功した (発表論文 41)。これは AFM による分子の原子レベルでの化学識別の可能性を示したもので高く評価されている。

第五の特筆すべき研究成果として、共鳴トンネル過程で分子内に誘導される大きいループ電流についてのフラールンなど小分子系での理論的予測と、かなり大きな三角形グラフェンでの理論研究成果が挙げられる (発表論文 T2, T3)。但し、残念ながら、実験系で実証するには至っていない。

第六の特筆すべき研究成果として、原子・分子架橋系での多くの理論的研究成果 (発表論文 T4-T6, T8-T17) が挙げられる。また分子架橋系では分子振動との相互作用による散逸型輸送現象が無視できないことを指摘し、ポーラロン効果を取入れたモデル解析を行いコヒーレント伝導と散逸伝導の共存と移変わりを明らかにしたことを挙げる事が出来る (発表論文 T18)。

研究成果の発表状況

この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（投稿中の論文を記入する場合は、掲載が決定しているものに限ります。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会等における発表状況について、3頁以内に収めて記入してください。

- 1) S. Wakamatsu, S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Length dependence of tunneling current through single phenylene oligomers measured by a scanning tunneling microscope at low temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2736-2742 (2006).
- 2) M. Suzuki, S. Fujii, and M. Fujihira, "Measurements of Currents through Single Molecules of Alkanedithiols by Repeated Formation of Break-Junction in STM under UHV", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2041-2044 (2006).
- 3) K. Ishizuka, M. Suzuki, S. Fujii, Y. Takayama, F. Sato, and M. Fujihira, "Effect of Molecule-Electrode Contacts on Single-Molecule Conductivity of a New π -Conjugated System Measured by Scanning Tunneling Microscopy under Ultra High Vacuum", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2037-2040 (2006).
- 4) K. Ishizuka, M. Suzuki, S. Fujii, U. Akiba, Y. Takayama, F. Sato, and M. Fujihira, "Electronic Conduction through Single Molecule of New π -Conjugated System Measured by Scanning Tunneling Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5382-5385 (2005).
- 5) S. Wakamatsu, J. Nakada, S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Self-assembled nanostructure of Au nanoparticles on a self-assembled monolayer", *Ultramicroscopy* **105**, 26-31 (2005).
- 6) S. Wakamatsu, S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Dynamic behaviour of a single molecule inserted in a self-assembled monolayer matrix at low temperature", *Nanotechnology* **15**, S137-S141 (2004).
- 7) M. Suzuki, S. Fujii, S. Wakamatsu, U. Akiba, and M. Fujihira, "Self-assembly of thiolates with alicyclic moieties on Au(111)", *Nanotechnology* **15**, S150-S153 (2004).
- 8) S. Wakamatsu, S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Motions of single molecules inserted in a self-assembled monolayer matrix of a bicyclo[2.2.2]octane derivative on Au(111)", *Nanotechnology* **14**, 258-263 (2003).
- 9) S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "A self-assembled monolayer of a disulfide with a pair of bicyclo[2.2.2]octane moieties on Au(111) investigated by non-contact atomic force microscopy", *Appl. Surf. Sci.*, **210**, 79-83 (2003).
- 10) S. Wakamatsu, S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Dependence of tunneling current through a single molecule of phenylene oligomers on the molecular length", *Ultramicroscopy* **97**, 19-26 (2003).
- 11) T. Senda, S. Wakamatsu, A. Nakasa, U. Akiba, and M. Fujihira, "The effect of permanent dipole moments of adsorbates upon *I-V* characteristics of a bilayer tunneling junction between self-assembled monolayers on an Au(111) substrate and a gold tip", *Ultramicroscopy* **97**, 27-33 (2003).
- 12) S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Geometry for Self-Assembling of Spherical Hydrocarbon Cages with Methane Thiolates on Au(111)", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13629-13635 (2002).
- 13) S. Wakamatsu, U. Akiba, and M. Fujihira, "Electronic Tunneling through Self-Assembled Monolayers of Phenylene Oligomers on Au(111)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4998-5002 (2002).
- 14) S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Novel self-assembled monolayers of disulfides with bicyclo[2,2,2]octane moieties on Au (111)", *Chem. Commun.*, 1688-1689 (2001).
- 15) M. Fujita, H. Muramatsu, and M. Fujihira, "Energy Dissipation at Ultrasonically Oscillating Superhydrophobic Surface in Various Liquids", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6726-6730 (2005).
- 16) K. Akimoto, F. Sato, T. Morikawa, and M. Fujihira, "Effects of Chain Lengths on Adhesive Forces between a Gold Tip and a Gold Substrate Covered with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7B, 4492-4498 (2004).
- 17) F. Sato, H. Okui, U. Akiba, K. Suga, and M. Fujihira, "A study of topographic effects on chemical force microscopy using adhesive force mapping", *Ultramicroscopy* **97**, 303-314 (2003).
- 18) H. Kudo and M. Fujihira, "DNA-Templated Copper Nanowire Fabrication by a 2-step Process Involving Electroless Metallization", *IEEE Trans. Nanotechnol.* **5**, 90-92 (2006).
- 19) S. P. Han, S. Yoda, K. J. Kwak, K. Suga, and M. Fujihira, "Interpretation of DNA adsorption on silanized surfaces by measuring force-distance curves on them at various pHs using atomic force microscopy", *Ultramicroscopy* **105**, 148-154 (2005).
- 20) S. Yoda, S. P. Han, H. Kudo, K. J. Kwak, and M. Fujihira, "Deoxyribonucleic Acid Interaction with Silanized Surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 9A, 6297-6302 (2004).
- 21) K. J. Kwak, F. Sato, H. Kudo, S. Yoda, and M. Fujihira, "Topographic effects on adhesive force mapping of stretched DNA molecules by pulsed-force-mode atomic force microscopy", *Ultramicroscopy* **100**, 179-186 (2004).
- 22) H. Kudo, Y. Okamoto, K. J. Kwak, and M. Fujihira, "Observation of removal of an Fmoc protecting group by scanning tunneling microscopy", *Ultramicroscopy* **100**, 353-358 (2004).
- 23) K. J. Kwak, S. Yoda, and M. Fujihira, "Observation of stretched single DNA molecules by Kelvin probe force microscopy", *Appl. Surf. Sci.* **210**, 73-78 (2003).
- 24) K. J. Kwak, H. Kudo, and M. Fujihira, "Imaging stretched single DNA molecules by pulsed-force-mode atomic force microscopy", *Ultramicroscopy* **97**, 249-255 (2003).
- 25) R. Sawada, M. Sakomura, K. Hirukawa, and M. Fujihira, "Transient absorption measurements of acceptor-sensitizer-donor triad molecules in solutions and Langmuir-Blodgett films", *Colloid Surf. A*, in press (2006).
- 26) M. Sakomura, K. Ueda, and M. Fujihira, "A simulation of key aspects of a primary process in natural photosynthesis by a Langmuir-Blodgett film assembly", *Chem. Commun.* 2392-2393 (2004).
- 27) J.-W. Choi and M. Fujihira, "Molecular-scale biophotodiode consisting of a green fluorescent protein/cytochrome c self-assembled heterolayer", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2187-2189 (2004).
- 28) M. Sakomura and M. Fujihira, "Scanning Maxwell Stress Microscopy of Photo-induced Charge Separation in A-S-D Triad Monolayers", *J. Photochem. Photobio. A*, **166**, 45-56 (2004).

研究成果の発表状況

- 29) M. Sakomura, T. Oono, R. Sakon, and M. Fujihira, "Scanning surface potential microscopic studies of photo-voltaic Langmuir-Blodgett assemblies containing an A-S-D triad molecule", *Ultramicroscopy* **91**, 215-220 (2002).
- 30) M. Sakomura, S. Lin, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, and M. Fujihira, "Dynamics of Photoinduced Electron Transfer in an Amphiphilic A²⁺-S-D Triad Molecule", *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2218-2226 (2002).
- 31) M. Fujita and M. Fujihira, "Effect of temperature on friction observed between a Si₃N₄ tip and a dodecanethiol self-assembled monolayer on Au(111)", *Ultramicroscopy* **91**, 227-230 (2002).
- 32) C. Ganzorig and M. Fujihira, "Evidence for alkali metal formation at a cathode interface of organic electroluminescent devices by thermal decomposition of alkali metal carboxylates during their vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4774-4776 (2004).
- 33) C. Ganzorig and M. Fujihira, "Balanced Charge Injection and Singlet Exciton Quenching in Bialyer Organic Electroluminescent Devices", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **771**, 105-110 (2003).
- 34) Y. Enatsu, C. Ganzorig, and M. Fujihira, "Loss Process in Efficiency of Blue Organic Electroluminescent Devices", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **771**, 111-116 (2003).
- 35) C. Ganzorig and M. Fujihira, "A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic electroluminescent devices", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3137-3139 (2002).
- 36) S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "Noncontact atomic force microscopy of a mixed self-assembled monolayer of thiolates with an H- or a Cl-terminated bicyclo[2.2.2]octane moiety on Au(111)", *Nanotechnology* **15**, S19-S23 (2004).
- 37) S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, "A self-assembled monolayer of a disulfide with a pair of bicyclo[2.2.2]octane moieties on Au(111) investigated by non-contact atomic force microscopy", *Appl. Surf. Sci.* **210**, 79-83 (2003).
- 38) B. Bat-Uul, S. Fujii, T. Shiokawa, T. Ohzono, and M. Fujihira, "Molecular Dynamics Simulation of Non-contact Atomic Force Microscopy of Self-assembled Monolayers on Au(111)", *Nanotechnology* **15**, 710-715 (2004).
- 39) T. Shiokawa, T. Ohzono, and M. Fujihira, "Molecular dynamics simulation of non-contact atomic force microscopy of an ordered monolayer consisting of single united atoms chemisorbed strongly on a continuum substrate", *Appl. Surf. Sci.* **210**, 117-122 (2003).
- 40) S. Fujii and M. Fujihira, "Imaging defects on a CaF₂(111) surface with frequency modulation atomic force microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1986-1991 (2006).
- 41) S. Fujii and M. Fujihira, "Differentiation of molecules in a mixed self-assembled monolayer of H- and Cl-terminated bicyclo[2.2.2]octane derivatives", *Nanotechnology* **17**, S112-S120 (2006).
- 42) 藤平正道, 「マイクロコンタクトプリンティング」, 日本印刷学会誌, **41**, 261-278 (2004).
- W1) 江面知彦、水野潤、筒井謙、斉藤美紀子、徳田正秀、小野里陽正、小泉寿子、和田恭雄、南風盛将光、鯉沼秀臣, 「分子エレクトロニクス用マイクロギャップ平坦電極の作製」, 電気学会論文誌C, **124**(6), 1213-1217 (2004).
- W2) T. Edura, J. Mizuno, K. Tsutsui, M. Saito, M. Tokuda, H. Onozato, T. Koizumi, Y. Wada, M. Haemori and H. Koinuma, "Fabrication of Flat Micro-Gap Electrodes for Molecular Electronics", *Electrical Engineering in Japan* **152**(2), 39-43 (2005).
- W3) T. Edura, H. Takahashi, M. Nakata, K. Tsutsui, K. Itaka, H. Koinuma and Y. Wada, "Electrical Characterization of Single Grain and Single Grain Boundary of Pentacene Thin Film by Nano-scale Electrode Array", *Current Applied Physics* **6**, 106-110 (2006).
- W4) T. Edura, M. Nakata, H. Takahashi, H. Onozato, K. Tsutsui, M. Haemori, K. Itaka, H. Koinuma and Y. Wada, "Single Grain and Single Grain Boundary Resistance of Pentacene Thin Film Characterized by Nano-scale Electrode Array", *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- W5) Y. Wada, M. Tsukada, K. Matsushige, M. Fujihira, T. Ogawa, M. Haga and S. Tanaka, "Prospects and Problems of Single Molecule Information Devices (invited)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**(7), 3835-3846 (2000).
- W6) Y. Wada, "Prospects for Molecular Electronic Devices (invited)", *Current Applied Physics* **1**, 28-32 (2001).
- W7) Y. Wada, "Prospects for Single Molecule Information Processing Devices", *Proc. IEEE* **89**(8), 1147-1168 (2001).
- W8) 和田恭雄、山田啓文、松重和美, 「分子ナノエレクトロニクスの展望(招待論文)」, 応用物理 **70**(12), 1395-1406 (2001).
- W9) Y. Wada, "MEMS/NEMS Tools for Nanoelectronics Development (invited)" *Current Applied Physics* **2**, 331-335 (2002).
- W10) Y. Wada, "Prospects for Single Molecule Information Devices for the Next Paradigm (invited)", *Annals of New York Academy of Science*, **960**, 39- 61 (2002).
- W11) 和田恭雄, 「単一分子エレクトロニクスの展望(招待論文)」, 超精密 **13**, 38-45 (2003).
- W12) 和田恭雄, 「分子エレクトロニクスの現状と展望(招待論文)」, 電気化学および工業物理解化学 **71**(11), 947-951 (2003).
- W13) 和田恭雄, 「単一分子デバイス研究その最前線と課題(招待論文)」, 化学 **61**, 46-50 (2006).
- W14) M. Nakata, T. Edura, K. Tsutsui, M. Tokuda, H. Onozato, T. Kaneko, K. Nagatsuma, M. Morita, K. Itaka, H. Koinuma and Y. Wada, "Fabrication of Planar Nano-gap Electrodes for Single Molecule Evaluation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- T1) R. Tamura, M. Ikuta, T. Hirahara and M. Tsukada, "Positive magnetic susceptibility in polygonal nanotube tori", *Phys. Rev.* **B71**, 0454181-0454187 (2005).
- T2) S. Nakanishi and M. Tsukad, "Quantum Loop Current in a C60 Molecular Bridge", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 1268011-1268014 (2002).
- T3) K. Tagami and M. Tsukada, "A Novel Viewpoint for Source-drain Driven Current inside Triangular Nanographene: Close Relationship with Magnetic Current", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2**, 205-209 (2004).

研究成果の発表状況

- T4) N. Kobayashi, M. Aono and M. Tsukada, "Conduction channels of Al wires at finite bias", *Phys. Rev.* **B64**, 1214021-1214024 (2001).
- T5) K. Hirose, N. Kobayashi and M. Tsukada, "Ab initio calculations for quantum transport through atomic bridges by recursion transfer-matrix method", *Phys. Rev.* **B69**, 2454121-2454125 (2004).
- T6) M. Tsukada, K. Tagami, K. Hirose and N. Kobayashi, "Theory of Quantum Conductance of Atomic and Molecular Bridges", *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1079-1092 (2005).
- T7) N. Kobayashi, K. Hirose and M. Tsukada, "First-principles calculation of field emission from adsorbed atom on metallic electrode", *Appl. Surf. Sci.* **237**, 572-575 (2004).
- T8) 塚田捷、広瀬賢二、小林伸彦、田上勝規, 「ナノ構造のコンダクタンスの理論」, 日本物理学会誌 **59**, 452-459 (2004).
- T9) K. Tagami and M. Tsukada, "Current-controlled magnetism in T-shape tape-porphyrin molecular bridges", *Curr. Appl. Phys.* **3**, 439-444 (2003).
- T10) K. Tagami, M. Tsukada, T. Matsumoto and T. Kawai, "Electronic transport properties of free-base tape-porphyrin molecular wires studied by self-consistent tight-binding calculations", *Phys. Rev.* **B67**, 2453241-2453247 (2003).
- T11) K. Tagami and M. Tsukada, "Chemical contact promising for coherent transport through tape-porphyrin molecular bridges", *e-J. of Surf. Sci. and Nanotechnol.* **1**, 45-49 (2003).
- T12) K. Tagami and M. Tsukada, "Theoretical Predictions of Electronic Transport Properties of Differently Conjugated Porphyrin Molecular Wires", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3606-3610 (2003).
- T13) 塚田捷, 「ポルフィリン分子架橋系の量子輸送の理論予測」, 表面科学 **24**, 400-405 (2003).
- T14) L. Wang, K. Tagami and M. Tsukada, "Quantum Transport Through Multiterminal Phenalenyl Molecular Bridges", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 2779-2785 (2004).
- T15) K. Tagami, M. Tsukada, Y. Wada, T. Iwasaki and H. Nishide, "Electronic transport of benzothiophene-based chiral molecular soleonids studied by theoretical simulations", *J. Chem. Phys.* **119**, 7491-7497 (2003).
- T16) K. Tagami, L. Wang and M. Tsukada, "Interface Sensitivity in Quantum Transport through Single Molecules", *Nano. Lett.* **4**, 209-212 (2004).
- T17) K. Tagami and M. Tsukada, "Conductance Switching of Alkane Molecules by Gauche Conformation on Au(111)", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2**, 186-190 (2004).
- T18) K. Mitsutake and M. Tsukada, "Theoretical study of electron-vibration coupling on carrier transfer in molecular bridges", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **4**, 311-318 (2006).
- T19) N. Watanabe and M. Tsukada, "Efficient method for simulating quantum electron dynamics under the time-dependent Kohn-Sham equation", *Phys. Rev.* **E65**, 0367051-0367056 (2002).
- K1) G. H. Seong, E. Kobatake, K. Miura, A. Nakazawa, and M. Aizawa, "Direct atomic force microscopy visualization of integration host factor-induced DNA bending structure of the promoter regulatory region on the *Pseudomonas* TOL plasmid", *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **291**, 361-366 (2002).
- K2) E. Kobatake, G. H. Seong, K. Miura, A. Nakazawa, and M. Aizawa, "Imaging of IHF-induced DNA bending structure by AFM", *Single Mol.* **3**, 165-166 (2002).
- K3) T. Ebihara, M. Aizawa, and E. Kobatake, "Direct sensing of ligand-protein interaction by counting of bioaffinity beads with atomic force microscopy", *Biotechnol. Lett.* **24**, 1605-1609 (2002).
- K4) G. H. Seong, Y. Yanagida, M. Aizawa, and E. Kobatake, "Atomic force microscopy identification of transcription factor NFκB bound to streptavidin-pin-holding DNA probe", *Anal. Biochem.* **309**, 241-247 (2002).
- K5) D. H. B. Wicaksono, T. Ebihara, H. Funabashi, M. Mie, Y. Yanagida, M. Aizawa, and E. Kobatake, "On-chip biosensing of estrogen receptor-α at single molecular level", *Biosens. Bioelectron.* **19**, 1573-1579 (2004).
- K6) E. Kobatake, S. Suzuki, and M. Aizawa, "Assembling of recombinant calmodulin with modulating function on solid surface", *Sensors and Actuators* **B94**, 165-168 (2003).
- K7) A. Wada, M. Mie, M. Aizawa, P. Lahoud, A. E. G. Cass, and E. Kobatake, "Design and construction of glutamine binding proteins with a self-adhering capability to unmodified hydrophobic surfaces as reagentless fluorescence sensing devices", *J. Am. Chem. Soc.* **125**(52), 16228-34 (2003).
- K8) E. Kobatake, M. Mie, and M. Aizawa, "Design of functional protein materials self-assembled on solid-phase surface", *Materials Technology*, **19**(1), 27-32 (2004).
- K9) G. Tanaka, H. Funabashi, M. Mie, and E. Kobatake, "Fabrication of an antibody microwell array with self-adhering antibody binding protein", *Anal. Biochem.*, **350**(2), 298-303 (2006).

国際会議招待講演の一部

- 1) M. Fujihira, "Chemical Recognition with Various Scanning Probe Microscopes", 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, 2004, Mar. 28-Apr. 01.
- 2) M. Fujihira, "Single Molecular Conductivity by STM under UHV", 2005 MRS Fall Meeting, Boston, MA, 2005, Nov. 28-Dec. 2.
- 3) Y. Wada, "Prospects for Single Molecule Electronics", International Conference on Functional Electron System, Ulm Germany, 2002, May 30-June 4.
- 4) Y. Wada, "Prospects for Single Molecule Electronics", Pacificchem (International Chemical Congress of Pacific Basin Societies) 2005, Honolulu, HI, 2005, Dec. 15-20.
- 5) M. Tsukada, "Theory of Quantum Transport of Nano-Structures", Trends in Nano-Technology (TNT04), Segovia, Spain, 2004, Sept.13-17.
- 6) M. Tsukada, "Theoretical Exploration of Scanning Probe Microscopy Frontiers", 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), Sapporo, Japan, 2005, Jul.3-8.