

次世代ナノサイエンス・テクノロジー研究 期

Nano-scale Science and Technology

代表研究者 川 合 真 紀

KAWAI, Maki

(川合表面科学研究室)

(Surface Chemistry Laboratory)

1. 電子ナノ機能チーム

研究担当者：川合，加藤，金，山田，南任，湊^{*1}，横田^{*1}，ホサイン^{*2}，申^{*2}，ジェズニツカ^{*3}，ラボット^{*4}，広瀬^{*5}，松永^{*5}，本林^{*5}，ラシカ^{*5}，岡田^{*5}，小澤^{*5}，山内^{*5}，土肥^{*5}，吉松^{*5}，小原^{*6}，白木^{*6}，クレア^{*6}，小笠原^{*6}，ボン^{*7}（川合表面化学研究室）；丑田（環境ソフトマテリアル研究ユニット）；辛，高田（泰），宮脇^{*1}（播磨研究所放射光科学総合研究センター）

(1) 単一分子の素励起と分子操作

非弾性トンネル過程のうち，吸着分子の振動モードの励起を誘起するプロセスは，個々の分子の同定，振動励起をトリガーとする化学反応を誘起することが可能である。非弾性トンネルプロセスにより誘起される吸着分子のダイナミックな応答に関し，本年度は1)未知の分子系の振動分光として，Pt(111)上における水ダイマーの振動解析を実施した。STM 探針によりモノマーを会合させ水ダイマーをつくり，STM を用いた単一分子振動分光 (Action spectroscopy) から，水ダイマーの正確な吸着構造，特に水素原子の位置を確定した。2) 吸着分子の表面拡散における電場効果を見出した。Cu(111)表面上の CH₃S 分子の CS 伸縮振動の励起と吸着面内に異方電場を印加することにより，分子のホッピング方向を制御できることを見出した。この電場効果は，吸着により誘起される双極子と探針間の静電相互作用により大まかには理解できる。また，3) 分子の表面拡散における振動モード間の非調和結合の影響についても研究を推進した。

(2) 単一分子の電気伝導特性

単一分子を流れる電子の伝導メカニズムを理解するためには，電極接合の構造および局所的な電子状態の両者を同時に明らかにすることが必要不可欠である。本研究では，原子レベルの空間分解能を有す STM を用いて，金属単結晶基板上に吸着した分子の吸着構造および単一分子レベルでの電子状態の評価を行った。1) Cu(110)表面に吸着した安息香酸イオン (C₆H₅COO⁻)，アミノ安息香酸イオン (NH₂C₆H₄COO⁻)，シアノ安息香酸イオン (NCC₆H₄COO⁻) およびハロ安息香酸イオン (XC₆H₄COO⁻; X = F, Cl, Br) について走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) を用いた局所電子状態観察を行い，置換基の位置により分子 - 金属間の軌道混成過程に明確な影響を与えることが分かった。本年度はさらに，元素選択的な電子分光から上述の軌道混成の証拠を捉えることを目標として，SPring8-BL17SU での X 線吸収および発光分光の実験を開始した。2) Cu(110)表面に吸着させたベンゼンチオレート (C₆H₅S) およびベンゼンジスルフィド ((C₆H₅)₂S₂) 誘導体の吸着構造および電子状態を STM および STS を用いて単一分子レベルで検証した。フェニル基のパラ位に電子供与性のアミノ基を置換することにより，分子の電子状態が大きく変化することが観測された。

(3) 金属基板上における単層カーボンナノチューブの電子物性の解明

金属表面に固定させた単層カーボンナノチューブ (SWCNT) について，走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) を用いた局所電子状態観察を行った。今年度には，Ag(100)単結晶表面上における SWCNT の電子状態が，金属基板からの電荷移動の影響を強く受けており，およそ 300 nm を越える SWCNT 全体の領域に渡り長周期の変調を表わすことを観察した。それは，吸着した SWCNT の炭素原子の配列と基板側の銀原子の配列との間に起こる規則的位置関係に起因することと説明できる。

(4) シリコン表面への一次元分子列形成

Si(100)-(2×1)-H 上のダングリングボンド (DB) サイトを起点とした有機分子の連鎖反応により，一次元分子列が形成され，有機分子の低次元構造の物性制御方法として注目を集めている。我々はこれまでの研究で，同じラジカル連鎖反応でも，成長方向が 90 度異なる分子 (アリルメルカプタン分子) を見出し，従来の分子列と合わせて二次元的に単分子列を配置することに成功していた。しかしながら，それらの 2 つ分子列は，成長様式が同じであるにもかかわらず，連続的に成長させることが出来なかった。また，ラジカル連鎖反応によって形成される Si(100)-(2×1)-H 上のスチレン単分子列は，末端のフェニル基が□スタッキングした構造を有することから，導電性が指摘されシリコン基板上的のナノワイヤーとしての利用が期待されている。これに官能基を付加すれば，機能性分子列の形成が期待されるが，置換基の存在が如何に単分子列成長過程に影響するかは，分かっていなかった。今年度は，1) カルボニル基を有する分子 (特にアセトン分子) の高い反応活性に着目して研究を進めたところ，アリスメルカプタン分子列に続いてアセトン分子が連続的に成長することを確認し，反応ガスを入れ換えのみで，一次元単分子列の二次元的成長が可能であることを示すことが出来た。また，2) スチレン分子に対しメチル基で水素を置換した誘導体について研究を行い，末端のフェニル基での置換の影響は少ないものの，アンカー部分であるビニル基での置換は，分子列内の分子配置に大きく影響することを突き止めた。特に，ビニル基の 位での置換は，成長様式にも影響を与え，ジグザグな分子列を作ることを明らかにした。

(5) 有機単分子層のナノスケール形成

ケイ素ウエハの化学反応性がウエハのドーパント極性 (n 型，p 型) によって全く異なるケースが発見され，基板の電子状態の差異

が全く新しい物理的現象として現われることが確認された。特に吸着させる分子の前駆体(臭化メチルなど)がケイ素表面上の反応サイトである「ダングリグボンド」に配位する状況を分子軌道計算による構造最適化シミュレーションで精密に再現する事ができた。さらに軌道放射光を用いた X 線光電子分光や吸収端測定により、メチル吸着種の非占有電子軌道の対称性と、各々の励起状態寿命を軌道別に求めることができ、メチル吸着種がある種特異な、表面化学的に注目すべき吸着種であることが示された。

(6) 有機薄膜の導電特性における高感度湿度感受性

有機電界効果トランジスタ(有機 FET)は、電界によって有機分子薄膜へキャリアを注入し、薄膜の導電性を制御する電子素子である。通常は、化学的に安定な分子(大気などに不活性なアセン分子など)によって有機薄膜を作成し、安定した動作を実現している。これに対し、水素結合を形成するイミド基を入れたアセン分子(ジヒドロジアザペンタセン)からなる有機 FET の場合は、その電気伝導特性に驚くほど高い湿度感受性を示すことが明らかになった。これまでの実験から、分子膜の内部に水分子が浸透するのではなく、分子膜の表面や粒界に吸着した少量の水が、局所的に電界を減衰させ、電荷移動効率を抑えているものと考えられる。

(7) 有機薄膜層への電荷注入と電子状態変化

有機電界効果トランジスタ(有機 FET)は、電界によって有機分子薄膜へキャリアを注入し、薄膜の導電性を制御する電子素子である。基本的な動作原理は、無機半導体と同様に、フェルミ準位近傍の電子状態バンドベンディングによって説明されているが、分子性薄膜の場合、電子状態は局在性が強いいため有機 FET 内の電子状態変化も異なる可能性がある。この違いを解明することは、分子の機能性を生かした未来の分子デバイスを創造する上でとても重要である。本研究では、実際に有機 FET を試作して、電荷注入の際に起こる有機分子薄膜内部の電子状態変化を直接観測する手法を確立することに努めてきた。いくつかある手法の中で、最も力を入れているのが蛍光 X 線を検出する X 線吸収分光法(XAS)である。これまでにアセン系薄膜に対して、薄膜内部の電子状態を測れることを確認したほか、全面を金電極で覆った薄膜試料に十分な電界を掛けた状態でも、薄膜内部の電子状態を高感度で測る技術を確認した。

(8) 低次元金属の物性

Au(788)微傾斜面上に平行に並ぶステップを、微量蒸着した Mn で修飾することで一次元構造を形成し、その構造や磁性について調べた。STM 観察の結果から、Mn はステップ近傍では 1x1 や 2x1 構造をとり、テラス中央では $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° 構造をとることがわかった。磁気円二色性(XMCD)を測定した結果、Au(788)面上の Mn は high spin 状態にあり、面直磁気異方性を有し、蒸着量の増加に伴って超常磁性から常磁性へと、低温での磁気的な振る舞いが変化することがわかった。これらの結果は、ステップ近傍の構造が超常磁性を、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° 構造が常磁性を示すと考えると、よく説明出来る。得られた磁化曲線の形状から、Mn 原子と Au 基板の相互作用及び Mn 原子間の強磁性結合は共に弱いこともわかった。今回得られた Mn の観察結果は、これまでの Fe や Ni とはまったく異なり、3d 軌道の電子配置がこのような表面の低次元系の磁性に対して支配的であることを示している。また、同じ Au(788)面上の Mn が、その構造によって異なる磁性を示すことを示唆しており、非常に興味深い。今後、更に実験とデータ解析を進めることにより、そのメカニズムを明らかにしていきたいと考えている。

(9) 生体材料表面の化学

最先端の物理的観測手段を生物化学的に興味ある対象に適合させ、新たな定量的知見を得ようというモチベーションがこの研究の始まりであった。具体的には、走査トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡あるいはトンネル発光といったナノメートルスケールの観測手法を、細胞脂質膜の微細構造やタンパク質 1 個の分子の観測への挑戦である。いずれも世界に類例の少ない実験であり、装置や材料の準備から意義ある観測までには多くの努力を必要としている。1)細胞脂質膜を水溶液中走査トンネル顕微鏡で観測し、異なる脂質分子、本年はとくにフォスファチジルコリンとフォスファチジエタノールアミンの混合比に応じてそれぞれ独特の膜構造が形成されることを見出した。さらにそこにフォスファチジエタノールアミンと特異的に結合するタンパク質「デュラマイシン」を加えて、その画像化と脂質膜への作用の観測を試みた。その結果、混合膜で通常形成される直径 40 nm 程度の細胞構造「ベシクル」がデュラマイシンの作用でごく短時間に分解される事を見出した。デュラマイシン等のタンパク質は細胞溶解の毒素作用をもつものであるが、その作用をナノメートルスケールで観測することに初めて成功した。2)走査トンネル顕微鏡による蛍光タンパクのトンネル電流発光観測への挑戦:走査トンネル顕微鏡の探針から、吸着分子にトンネル電流を流し込むことにより、分子内部の電子状態が励起され、蛍光発光が起こることが、ごく最近になって人工的分子で起こることが示された。他方、生物化学で広く用いられている Green Fluorescent Protein (GFP)は、通常水溶液中という励起状態が失活しやすい環境にありながら強い蛍光を有する優れた分子である。実際 GFP は水溶液から乾燥した状態でも蛍光能をもち、さらに驚くべき事に一度真空中に入れた後も蛍光能を有している。したがってタンパク分子の発光現象は水溶液中だけでなく、超高真空中でも観測できる可能性があり、より精密な励起エネルギー移行の現象が明らかになると期待される。GFP のほか Photoactive Yellow Protein (PYP)や Azurin などのタンパク分子をそれぞれ基板上に強固に固定する方法を各種開発した。3)荷電吸着種にはたらく分子間力の原子間力顕微鏡による観測に関し、本年度は金基板上に作成したチオール系混合自己組織化膜(アルカンチオール+フェロセニルチオール)の酸化状態を変化させ、かつ探針のほうも同様のチオール系自己組織化膜修飾金表面をもちいて、原子間力顕微鏡でフォースカーブを測定するという前例のない実験を行った。その結果、基板、探針の吸着種の酸化状態を変えることでフォースカーブが大きく変化し、原子間力顕微鏡が吸着種の酸化状態に敏感である事が示された。このことはさらに生体の実際に近い脂質分子膜やタンパク分子の測定についても利用できるものと期待される。

(10) 細胞外物質のナノ構造の研究

我々が開発した新しい蛍光相関分光法 SVC-FCS 法を用いて、細胞外物質中の異常拡散(Anomalous Diffusion)現象を研究した。引

き続き、ナノスケールの網目構造モデルおよびパーコレーション理論に基づいた理論的解析を進めた。細胞外物質診断の新技术として発展させるために、豚の関節軟骨から採取した細胞外マトリックスにおける測定を行った。プロテアーゼ処理による、正常軟骨と損傷軟骨のモデル系を構築し軟骨のナノスケール網目構造の変化を測定することに成功し、変形性関節症の初期診断手法として確立する見通しが立った。また新たな細胞外物質として粘液の主成分糖タンパク質であるムチン的一种を新規物質としてクラゲから抽出に成功した。この物質は溶液中で天然の界面活性物質としてナノ微粒子を形成したり、分散剤として働いたりすることがわかった。

*¹基礎科学特別研究員，*²協力研究員，*³訪問研究員，*⁴国際プログラムアソシエイト，*⁵研修生，*⁶客員研究員，*⁷客員主管研究員，

2. 光ナノ機能研究チーム

研究担当者：河田聡，田中拓男，早澤紀彦，岡本隆之，加藤純一，城田幸一郎，武安伸幸^{*1}，石飛秀和^{*1}，小野篤史^{*2}（河田ナノフォトニクス），杉岡幸次（緑川レーザー物理工学研究室）

1. プラズモニック・メタマテリアル

金属イオンの2光子還元を用いてプラズモニック・メタマテリアルの試作を行った。試作したメタマテリアルは、水晶基板上に作製した銀ナノロッドペアアレイ構造である。試作したメタマテリアルの電磁気学的な応答特性を、遠赤外FT-IR分光器によって分光計測することで評価した。その結果、16THzの中赤外周波数領域において、試作したメタマテリアルが光波の磁場成分と直接相互作用することで生じた信号を確認することに成功した。

2. 2光子還元法を用いた三次元ナノ金属構造加工

フェムト秒レーザーを光源に用いた2光子還元法において、その加工分解能を向上させる手法の検討を行った。2光子還元法では、レーザー光の照射によって銀イオンを還元してナノサイズの銀微結晶を生成する。これまでの方法では、生成されたナノ結晶はレーザー照射後も成長し、最終的にはサブミクロンサイズの金属微粒子になる。そしてこの結晶のサイズが最終的な加工分解能を決める。そこでこの金属結晶の成長を制御・抑制し、金属パターンを構成する金属微粒子のサイズを微細化することで加工分解能の向上を図った。具体的には加工材料である銀イオン水溶液に銀結晶の表面に効率よく結合する界面活性剤を添加することにより、生成された金属ナノ結晶の表面を界面活性剤でコートすることで金属結晶の結晶成長を抑制した。その結果、光の回折限界を大幅に超える120nmの加工解像度を実現した。

3. 蛍光記録型3次元多層テラバイト光メモリの開発

ローダミンB色素分子/金イオン複合材料を記録材料に用いて、5層の記録層を積層した多層光ディスクを試作した。そしてこのディスクを用いて、2光子記録によるビット情報の記録と、共焦点蛍光ピックアップによる再生実験を行った。実験では、ディスクを回転させながらダイナミックに情報を記録・再生し、記録層間のクロストークや記録密度、各記録層からの再生信号の強度などの特性を評価した。

4. プラズモニックデバイス

金属薄膜の両側の界面に1次元表面レリーフ格子を刻んだ構造であるプラズモニック結晶の分散関係を厳密結合波理論を用いて求めた。さらに、同じ理論を用いて、プラズモニック結晶における表面プラズモンの放射特性について調べた。これらの研究により、任意の格子のデューティ比、任意の格子の位相差を持つプラズモニック結晶に対して、統一的に分散関係および放射特性を説明することに成功した。さらに、2次元プラズモニック結晶の分散関係および放射特性を自動的に測定する装置を開発した。

5. 金属ナノロッドアレイによる2次元ナノイメージング

金属ナノロッドアレイを用いた拡大画像伝送が可能であることをFDTD法により示した。拡大倍率は、物体面側のアレイピッチと、像面側のアレイピッチとの比率によって決まる。高効率かつ長距離の画像伝送を実現するため、ロッドを多層化した。多層構造により個々の金属ナノロッドのプラズモン共鳴とロッド間のギャップ効果との相乗効果により高効率イメージングが可能となる。計算では、高さ50nm直径20nmの銀ナノロッドを層間隔10nmで配列させた。1層、3層、5層と層数が奇数時のとき、共鳴周波数はシフトすることなく帯域が広がることが分かった。

6. キラル・ナノフォトニクス

昨年度開発したモノドメイン化した高分子安定化青色相を光デバイスとして活用するために、そのフォトニックバンド構造と電気光学応答を評価した。試料は青色相(I)の構造を反映した体心立方格子(I4₁32)を成しており、対応した分散関係を実験的に得ることができた。また、試料に電場を印加すると、電気光学Kerr効果により電場の二乗に比例して光変調できることを確認した。測定されたKerr定数はニトロベンゼンの50倍であり、応答速度はサブミリ秒であった。

7. 近接場ラマン分光による結晶歪みのナノスケール評価

近接場ラマン分光により次世代LSI基板として注目される歪みシリコンの表面歪み分布測定と応力解析を行った。反射型近接場ラマン分光顕微鏡を構築し、金属チップ近傍でのプラズモン励起による増強電場を利用した結晶表面における近接場歪みマッピングの報告を行った。さらなる高感度化のために、チップでの偏光解消効果を利用することで高SN比を達成した。

8. 近接場ラマン分光の高感度化

金属-金属のナノスケールギャップを形成することによりギャップモードのプラズモンを励起し、これを近接場ラマン分光の高感度に用いる手法を提案・開発した。提案手法では、50nm厚の銀フィルムをラジアル偏光に制御したビームを高開口数対物レンズで集

光・照明する。この場合、集光表面プラズモンが励起され、集光スポット上に極めて強い増強電場が発生する。この増強電場上に金属プローブを配することで、ギャップモードのプラズモンを励起し、ギャップに存在する物質からのラマン信号が増強できることが確認された。

9. 金属チップ増強近接場光によるアゾポリマーの光誘起表面ナノレリーフ形成

金属チップ先端での局在表面プラズモン共鳴による増強電場を微小ナノ光源として用いることで、光の回折限界を超えた分解能でアゾポリマーフィルム表面に隆起構造（ナノレリーフ）を誘起することに成功した。金属チップ先端では光軸方向の電場成分(E_z)が効率的に増強されるので、 E_z による光勾配力によってポリマーはチップ先端に引き寄せられ、隆起形状になったと考えられる。また、隆起形状の異方性から、ポリマーが偏光方向にも移動していることが分かった。具体的には、偏光方向のレリーフの半幅は65nm、垂直方向は47nmであった。偏光方向へのポリマー移動は光誘起異方流動性によるものであり、 E_z に比べ小さいながらも面内方向の電場成分(E_x)も増強されていることが明らかになった。

*¹協力研究員、*²基礎科学特別研究員

3. スピナノ機能

研究担当者: 石橋, 塩川, 山口 (石橋極微デバイス研究室) . 河野, 大野 (河野低温物理研究室)

1. スピナノ構造作製技術の開発

先端リソグラフィ技術では作製が困難な数ナノメートル級のナノ構造を作製するためには、自己組織化的にナノ構造を形成する、いわゆるボトムアップ法と、その動作を確認するためにナノ構造に電気的な配線を行うためのリソグラフィによるトップダウン技術の融合が必要である。このような融合技術は決して容易にはないが、我々は数ナノメートルの直径を有するカーボンナノチューブやシリコンナノワイアをその Building Block として注目している。

(1) 有機高分子で修飾された SWNT による SET 形成

単層カーボンナノチューブ (SWNT) では、1本の SWNT に金属電極を形成することで、接触部分に自然にトンネル障壁が形成される。しかし、このトンネル障壁は、障壁高さや障壁幅を制御することができず、ナノデバイス応用に対して問題となっている。そこで、SWNT に有機高分子を被覆することにより、トンネル障壁を改良することを試みた。実際、有機高分子カルボキシメチルセルロース (Carboxy Methyl Cellulose; CMC) で被覆された SWNT を用いることで、動作温度を約 80K まで改善することができた。CMC 被覆 SWNT を用いた場合、電極金属と SWNT との界面に CMC 分子が存在することになる。この CMC 分子が持つ電気双極子の影響により、金属の仕事関数が変調されてバリア高さを確保することができている。バリア高さを確保できたことによる温度特性改善であり、更なる動作温度向上へ向けには帯電エネルギーを確保する手法を開発する必要がある。

(2) 部分高抵抗化法を用いた SET 形成

SWNT に対して低加速イオンビームを照射すると、欠陥が導入され高抵抗化される。この現象を利用して SWNT を部分的に高抵抗化することでバリアを形成、SWNT-SET (単電子トランジスタ) の動作に成功した。その動作温度は現在のところ約 120K である。この手法の着想としては、部分高抵抗化されたバリアは、当然のことながら極めて小さい直径を持つため、帯電エネルギーの確保に必要な条件である微小容量を実現できるところにあった。現在のところ動作の詳細は検討の途中であるが、今後の動作温度の向上が期待できる手法である。

(3) SWNT ナノデバイスの集積化と位置制御技術の開発

SET や FET などのナノチューブデバイスの集積化や複数本のナノチューブを組み合わせたより高機能なデバイス構造の実現をめざして、基板上のナノチューブの位置と向きを制御することを目的としている。これまで基板上にパターニングした触媒からナノチューブを CVD 成長させることによって位置制御を実現してきた。しかし、触媒から成長するナノチューブはランダムな方向を向いてしまうため、位置制御のメリットを十分に発揮できていなかった。そこで、次の段階としてナノチューブの成長方向の制御を試みている。ナノチューブはサファイアやクォーツなどの基板上の原子配列やステップにそって配向成長するという性質がある。我々はこの特性を利用して基板上に水平に一軸配向したナノチューブアレイを作製し、これをデバイス作製のテンプレートに利用しようと考えている。これまでにクォーツ基板上にフェリチンを分散させた系においてナノチューブを配向成長させることに成功している。さらにフォトリソグラフィ技術で触媒をパターニングし、所望の場所への配向成長にも成功している。現在、ナノチューブアレイのチューブ長さやチューブ密度をデバイスプロセスに適合するように触媒密度や成長条件の最適化に取り組んでいる。

(4) シリコンナノワイアを用いた量子ドットの形成

スピン機能を考えたとき、カーボンナノチューブと同様にシリコンナノワイアも、スピン軌道相互作用が小さい、核スピンの含有が少ないという特徴を持ち、安定したスピンを実現できるという利点がある。金属触媒を用いて CVD 成長することにより、数ナノメートル程度の直径を持つシリコンナノワイアを自己組織的に形成することができる。成長条件や触媒形成の条件を変えることで、その直径や長さの制御が可能である。本研究では、成長したシリコンナノワイアに n 型のドーピングを行い、1本のシリコンナノワイアから単電子トランジスタ (量子ドット) を形成するプロセスを開発した。100nm 程度の直径を持つシリコンナノワイアを用いた単電子トランジスタにおいて、1K 以下の極低温では有るが、単電子輸送特性を観測することに成功した。しかし、この試料では十分直径が小さくないために、単電子輸送特性は古典的な振る舞いをしており、現在、さらに直径の小さなナノワイアを用いることにより、動作温度の向上と量子的な単電子輸送特性を得ることが可能であると考えている。

2. スピナノ物性の研究

(1) 量子ドットの高速電圧制御とスピン 1 重項過渡電流

縦型 2 重量子ドットのスピンプロッケード状態にナノ秒程度のパルス電圧を印加してクーロンブロッケード状態にしてからスピン

ブロッケード状態に戻すと、過渡的な電流が流れる。この電流は電極からドットに進入した電子が、あらかじめドット内に存在していた電子と1重項を形成するか、3重項を形成するかの確率的な量子過程によって、1重項が形成されている限りにおいて流れるものである。我々の実験結果はこの量子確率過程と整合することが分かり、スピントロニクス現象の動的側面に関する知見を広げることができた。

(2) 半導体量子ドットの磁場中電気伝導

2分割したゲート構造をもつ縦型2重量子ドットを作成し、磁場中量子輸送現象に関する測定を行った。クーロンブロッケード領域の強磁場中トンネル分光によって人工原子エネルギーレベルのゼーマン分裂を観測し、量子ドット中における電子のg因子に関する情報を得ることができた。この輸送特性の全貌を理解するために理論モデルとの比較を行うなどの解析を進めている。

(3) 量子ドットの光伝導

縦型量子ドットと光の相互作用について解明するために、光を照射したときの輸送特性の変化について測定を行った。量子ドットに光を照射するとその波長によって、電子・正孔対を生成するために十分なエネルギーを有する場合には、電子・正孔対を量子ドット内に生成する。電子がドレイン電極に逃げたあと、正孔がドット内に捕獲されて、実効的にゲート電圧を正にバイアスしたのと同じ効果があることが分かった。光の強度を弱くすると、単一フォトンによる電子・正孔対の生成によると考えられる量子ドット輸送特性の不連続な変化を観測することに成功した。さらに、やや波長の長い光を照射することでドット内に捕獲された正孔を強制的に放出させることができることが分かった。これらの発見によって、光による単一電子のスピン制御に一步近づいた。

(4) 単一微粒子の電気伝導現象

単一微粒子に電極を取り付け、その量子伝導現象を観測するための試料作製を行った。エレクトロマイグレーション法によってナノギャップ電極を作製し、電極間に10ナノメートル程度の半導体微粒子を捕捉して伝導現象の測定を行い、微粒子を介した伝導に特有な帯電効果によると考えられる電流電圧特性の観測に成功した。

(5) ヘリウム薄膜および1次元ヘリウムチャンネル上の低次元電子系

ナノギャップを持つ電極やマイクロサイズの幅を持つ溝構造を作成し、吸着ヘリウム膜やヘリウムチャンネルの上に捕獲した電子系の伝導度測定を進めた。5~15マイクロメートルの単一チャンネル上で擬1次元電子系の伝導度測定を行い、電子の固化相転移における有限サイズ効果を確認した。単一電子制御に向けた各種電極構造の開発や、単一電子検出に必要な基礎技術の開発を進めている。

(6) ヘリウム表面電子のミリ波励起

ヘリウム液面上の表面状態電子にミリ波を照射して、励起状態に遷移させる実験において、顕著なホットエレクトロン効果を発見し、ミリ波吸収の量子ダイナミクスを解明した。非線形現象も確認され、電子間相互作用が顕著に現れる現象としてその系統的な解明が期待される。

4. 生体分子ナノ機能

研究担当者：前田瑞夫、細川和生、座古保、宝田徹、藤田雅弘、尾笹一成、寺田尚史^{*1}、迫野昌文（前田バイオ工学研究室）；伊藤嘉浩、阿部洋、上田正則^{*1}、北嶋隆^{*1}、柴田綾、阿部奈保子、古川和寛、松平崇弘（伊藤ナノ医工学研究室）；佐甲靖志、田中慎一^{*1}、太田康友（佐甲細胞情報研究室）

(1) DNAナノ界面相互作用の解明

ナノ粒子あるいは基板上に固定化されたDNA二本鎖断片は、その末端塩基の状態に依存して、粒子の凝集や電気抵抗の変化などのマクロな応答を示す。これらの現象を解明するため、本年度は、表面プラズモン共鳴センサーを用いて、DNA修飾金平板に対するDNA修飾ナノ粒子の吸着挙動を調べた。その結果、DNAの末端塩基対に固有の吸着作用が観察され、その序列はGC > TA >> GA > GG > GT > TT ~ TCであった。この結果は、DNAナノ界面相互作用が末端塩基対のスタッキングに基づくことを示唆する。

(2) タンパク質のナノ構造体形成メカニズムの解明と新機能創製

本研究では、疾病の原因ともなっているタンパク質のナノサイズの複合体の形成メカニズム解明および、新機能探索・創製を目指している。我々は、これまでにタンパク質の高次構造形成に関わる分子シャペロンの1種であるプレフォルディングが、アルツハイマー病の原因タンパク質とされているアミロイドのナノサイズのオリゴマー構造形成に関与していることを新たに発見した。本年度はプレフォルディングとアミロイドの1分子レベルでの相互作用解析などにより、プレフォルディングが繊維形成を阻害することで毒性の高いアミロイドオリゴマーが形成されることが示唆された。現在さらなる解析を進めている。

その他に我々はホルモンペプチドであるインスリンのアミロイド繊維形成に着目している。これまでに我々はインスリンが還元剤存在下で柔軟で細い糸様繊維を形成することを見出した。本年度は新規に得られた繊維がこれまでに知られていた剛直な繊維と異なり、細胞毒性が非常に低いことを見出した。現在はこれを応用し、細胞培養基盤への応用などを検討している。

(3) 核酸ナノ構造体

新しい種類の医薬品としてRNA医薬品が注目されている。これは、遺伝子の発現を阻害する、いわば遺伝子を沈黙させるRNA干渉という現象を利用したものである。しかし、天然のRNA分子は生体内で不安定なため、持続的なRNA干渉効果を発揮しない。そこで、我々は、生体中の分解酵素により分解されない新しいRNAナノ構造体の設計・探索を行った。その結果、ダンベル型ナノ構造を有するRNAが生体中で安定に存在し、かつ細胞内では顕著に遺伝子発現を阻害することを発見した。

(4) マイクロアレイチップのナノインターフェイス設計

複数のタンパク質・タンパク質相互作用を同時に検出するための新型のマイクロアレイチップの開発を行う中で、特に固定化タンパク質と人工材料のマイクロチップとの界面、ナノインターフェイスの基礎的検討を行った。その中で両性イオンを側鎖にもつ高分子が生体成分と人工材料との非特異的な相互作用を抑制し、タンパク質相互作用に基づく信号のS/N比を高めることを明らかにするとともに、その基礎的物性について評価を行った。

(5) DNAを鋳型とするナノ微粒子配列法の開発

新規機能性のバイオセンサー、分子デバイス等への応用を最終目標として、DNAを鋳型とする半導体量子ドットのナノ配列構造作成法を開発した。約100塩基繰り返し構造を持つ全長1,000塩基以上の単鎖DNAを酵素反応によって合成し、鋳型とした。この繰り返し

返し配列は、各20塩基の2種の認識配列を100塩基毎に等間隔に含んでいる。各々の配列を相補的に認識する短いDNA鎖を合成し、それぞれの末端をビオチンあるいはアミノ基で修飾した。これを鋳型に結合させた後、アミノ化した相補性配列にsulfo-NHSで修飾した5 nmコアの半導体量子ドット(発光波長585 nm)を反応させ、次にビオチン化した配列にアビジン標識した8 nmコアの半導体量子ドット(発光波長655 nm)を結合させた。蛍光顕微鏡により1本のDNA上に2種の量子ドットが配列していることを確認した。さらにAFMによって微細構造を観察したところ、高さ3 nm(おそらく探針で押しつぶされている)の粒子が20 nm間隔で配列していることが確認された。

(6) 光制御可能な生体情報伝達分子の作製

細胞内情報伝達システムへの入力制御法として、光による活性制御が可能なケージド情報伝達分子の開発を行った。上皮成長因子(epidermal growth factor; EGF)をBmcmocによって修飾し、ケージド化合物とした。ケージドEGF分子の生理活性を評価する方法を種々検討したところ、GFP-ERK2を安定に発現したPC12細胞において、EGFによって起こるGFP-ERK2の細胞質から核への局在変化を観察し、細胞の応答率をもって活性を評価する方法が最も安定した結果が得られた。この方法で、ケージドEGFの粗製品を評価し、非ケージドEGFに比べて1/30~1/100に活性が低下したという結果を得た。また、UV照射によるケージド解除で、元の1/10~1/3まで活性が回復した。ケージド化による不活性化、UVによるケージド解除ともまだ不十分であるので、化合物の精製と光解除反応の評価のため、逆相クロマトグラフィーを用いて、化合物・光反応物を分析・精製する方法を確立した。今後、精製された各分画の生理活性評価と、光解除条件の検討を行う。

*1 協力研究員

1. Electronic functions at Nano-scale

(1) Single molecule chemistry: Elemental excitation in relation to vibronic coupling and its application to molecular manipulation.

By injecting tunneling electrons into the adsorbed molecules using a low-temperature STM, we have achieved controlled excitation of vibrational modes and to manipulate individual adsorbed molecules, e.g., 1) investigation of single water monomers and dimers on Pt(111) and elucidation of precise adsorption structure of a water dimer by analyzing action spectra obtained from its lateral hopping motion by vibrational excitation, 2) controlled manipulation of methylthiolate on a Cu(111) surfaces at a vibrationally excited state with the aid of the electric field in an STM junction, and 3) elucidating microscopic mechanism of CO hopping on Cu(110) by means of measuring hopping yield as a function of electron energy at various substrate temperatures.

(2) Conductivity of single molecule systems

One of the objectives of this research is to make clear the "contact state" that plays a crucial role in electron transport through a single molecule anchored to metal electrodes. Using scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS) we have investigated the contact state is ruled by the position of the functional group in the case of aminobenzoate ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) on Cu(110). In this year, we have started a combined study of STM/STS investigation with element selective spectroscopy by use of X-ray absorption and emission spectroscopy using SPring-8 (BL17SU). In addition, We have investigated the change in electronic structures of functionalized benzenethiolate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$) and diphenyldisulfide ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$) molecules with electron-donating amino group at the para position of the benzene ring on the Cu(110) surface.

(3) Electronic structures of isolated single-walled carbon nanotubes on various metal surfaces

We observed a long-ranged periodic oscillating electronic structure over the entire length of a tube longer than 300 nm. Spatially resolved STS revealed that the modulation of the band structure is caused by different degrees of charge-transfer arising from an epitaxial relationship between the tube and the substrate.

(4) Formation and properties of 1D Molecular lines on Silicon

Dangling bond (BD) initiated radical chain reactions of alkene molecules, such as styrene, on the Si(100)-(2×1)-H surface has drawn much attention to fabricate one-dimensional molecular line on the surface. Although we reported that allylmercaptan forms a single molecular line perpendicular to the styrene molecular lines in the same reaction manner, the two molecular lines did not grow continuously, each other. Because the styrene molecular lines formed by radical chain reaction on the Si(100)-(2×1)-H surface have a π - π stacking structure of phenyl end groups, it is expected to be conductive along the lines and to utilize them as nano-wires on silicon substrates. While formation of functionalized styrene lines by substitution of groups is also anticipated, influence of the substituent on single molecular line growth has not been understood. In this year, we have found: 1) By the high reactivity of carbonyl, especially acetone, at the chain reaction, in contrast, the continuous growth from an end of the allylmercaptan line to the acetone line was observed. This clearly shows that the mutually perpendicular line growth of single molecular lines is available by only reactant gas exchange in the radical chain reactions. 2) We performed the study of molecular line growth using several types of styrene derivatives that are substituted hydrogen for methyl group. Consequently, it has been made clear that the substitution at vinyl group, that is the anchor part in the reaction, strongly affect on the arrangement in a molecular line structure, whereas the substitution at phenyl group affects a little. In particular, the substitution at the β site of vinyl group influence over the reaction scheme of molecular line growth and forms a zigzag line.

(5) Nano-scale fabrication of organic systems at Silicon surfaces

The chemical reactivity of Si wafer surfaces was found to vary depending on the dopant polarity (n-type/p-type). It was

recognized that the electronic structure of substrate is expressed as a novel physical phenomenon. The precursor molecules for adsorption, such as bromomethane and so on, were recognized to coordinate on the dangling bonds, which is the reactive site on Si surfaces, by means of structural optimization simulation by molecular-orbital calculation. A synchrotron radiation X-ray source was utilized to perform photoemission spectroscopy and near-edge absorption spectroscopy of the hydrocarbon adsorbates. For methyl adsorbate, the symmetry and the lifetimes of electrons at unoccupied molecular orbitals were estimated orbital by orbital.

(6) FET of Organic thin films: High sensitivity for moisture

The organic field effect transistor (OFET) of dihydrodiazapentacene, having capability of forming hydrogen bond at the position of imido group, shows extremely high sensitivity to the partial pressure of moisture. It is considered that the water molecules attaching the surface or grain boundaries of the organic thin films contribute to reduce the electric field at the vicinity and suppress the efficiency of charge migration.

(7) Property Control over Organic Thin layers by Charge Injection

Organic field effect transistor (OFET) is an electronic device that controls of electric conductivity by injection of carriers into the organic molecular thin-film under the applied electric field. Based on the knowledge of inorganic semiconductor transistors, the conductive mechanism have been generally understood with a scheme of band bending of electronic states. However, the energy diagram may not be the same between inorganic and organic materials, because of more localized orbital of the molecules. It is, therefore, important to elucidate the difference of electronic states for using the peculiar functionality of organic molecular materials for the future advanced devices. In this study, we have exerted ourselves to establish an experimental method, i.e., Fluorescence-yield X-ray absorption spectroscopy (XAS), that can directly observe the electronic state change at deep part of organic thin films in OFET. As a result, we succeed to observe the electronic states of inner organic thin films, even though the organic film is fully covered by a gold electrode with the electric field applied.

(8) Physical properties of low dimensional metal systems

We investigate the crystallographic features and magnetism of one-dimensional (1D) structures of Mn fabricated by the step-decoration method on Au(788) surfaces, where parallel steps are arranged periodically. STM observations reveal that the 1D Mn adlayers exhibit 1x1 or 2x1 structures in the vicinity of the steps, while $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° structure appears on the terraces. The x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements indicate that the Mn on Au(788) is in a high spin state, which yields magnetic moment showing out-of-plane anisotropy, and that the magnetic behavior of the system at low temperature varies from superparamagnetism to paramagnetism as the Mn coverage is increased. These results are well understood if we assume that the 1D Mn structures near the steps are superparamagnetic while those on the terraces are paramagnetic. The shapes of obtained M-H curves suggest that the interaction between Mn atoms and the Au substrate and the ferromagnetic coupling between Mn atoms are both relatively weak. The conclusions of the observations on Mn/Au(788) are completely different from those on Fe/Au(788) and Ni/Au(788), which implies that the electron configuration of the 3d orbital plays a dominant role for the magnetism of the low dimensional system at the surface. It should be also noted that the magnetism of Mn nanostructures on the same substrate depends on the crystallographic feature. Further investigations are necessary to reveal the mechanism.

(9) Surface Chemistry of bio-materials

This project was started under our motivation to seek for novel quantitative knowledge on biochemically interesting entities by applying the modern physical techniques of observation. We specifically used nanometer-scale techniques of observation, such as STM, AFM or tunneling light emission to detect the microscopic structure of cell membranes and single protein molecules. The examples of attempts have been rare, and also as for ourselves, intense efforts were needed from obtaining the apparatus and materials to the actual process of observation. 1) STM imaging of model cell membranes and proteins: Continued from the last fiscal year, phospholipid membranes were examined by STM in aqueous media. Composite membranes of phosphatidyl acetyl choline and phosphatidyl ethanolamine were constructed on Au substrate, and according to the mixing ratio, the structure of membranes varied characteristically. Furthermore, "duramicin", a protein that specifically binds with phosphatidyl ethanolamine, was added to the mixed membranes to obtain molecular images as well as the effects for the phospholipids. The vesicles (cellular particles usually formed in mixed lipids, with a minimum diameter of 40 nm) were rapidly decomposed by the effect of duramicin. It is extraordinary that an apparent nanometer-scale observation was realized for the effect of duramicin, similar molecules of which are known as toxic proteins to erode cellular surfaces. 2) Attempts to observe tunnel-current-induced light emission by STM: It was recently recognized that a fluorescent light emission was promoted by excitation of molecular electronic states by tunneling current from the STM tip. On the other hand, Green fluorescent protein (GFP) is an excellent kind of molecules used in biochemical research. GFP maintains strong fluorescence even in aqueous solutions in which rapid de-excitation usually takes place. We recognized that solution-cast GFP layers dried in air maintain fluorescence activity. Moreover, the layers were fluorescence active even after evacuation in a vacuum chamber. It is possible to detect fluorescence from protein not only in aqueous media but also in vacuum, leading to the detailed studies of energy transfer. In addition to GFP, we developed methods to fix photoactive yellow protein (PYP) and azurin firmly on the substrate surfaces. For the unprecedented challenge of fluorescence excitation by STM, we are preparing highly sensitive spectrometers and so on. 3) Observation of molecular forces generated on charged adsorbates by means of atomic force

mocrosopy (AFM): It is anticipated that phospholipids and proteins adsorbed on metallic substrates within aqueous solutions are ionized depending on the environment with various charging states. The charging state can be controlled by applying electrochemical potential by redox reactions. This year we performed an unprecedented force-curve measurement for mixed thiol self-assembled monolayers (alkane thiol + ferrocenyl thiol), of which oxidation state was controlled electrochemically, on the substrate as well as the AFM tip surface. The force curve greatly changed according to the oxidation state of substrate and tip, indicating that AFM is sensitive to the oxidation state of adsorbate. This method is expected to be applied on phospholipid membranes and proteins close to the real biochemical entities.

(10) Investigation on nanostructure of extracellular substances.

Using a brand new method of fluorescence correlation spectroscopy (FCS), i.e. sampling volume controlled FCS, we investigate on anomalous diffusion phenomena occurring in extracellular substances. We still continue to analyze the results with theoretical consideration based on nanometer scale mesh model and percolation theory. In order to improve this observation to a new diagnosis method for osteoarthritis (OA), the extracellular matrices extracted from the cartilage of porcine legs were studied. We constructed a model system which consist of damaged and normal cartilage a using protease treatment and observed the change in the mesh structure of nanometer scale by FCS, expecting that these methods can be sophisticated to be a diagnosis for the early stage of OA. As a novel extracellular substance, we succeeded to extract a new glycoprotein, a kind of mucin, which is a main component of mucus, as a brand new substance from jellyfish. This new mucin was proved to have an appropriate structure as a natural surfactant forming nanoparticles and effecting as a dispersant.

2. Nano-functional photonics

1. Plasmonic Metamaterials

We fabricated plasmonic metamaterial by using two-photon induced metal-ion reduction method. The metamaterial structure was an array of pairs of silver nano-rod, and it was fabricated on the quartz substrate. The electro-magnetic properties of the metamaterial was examined by using far-infrared FT-IR spectroscopy. In the experiment, we have successfully confirmed that the fabricated metamaterial interacted directly with the magnetic component of the far-infrared waves of 16THz in frequency.

2. Two-photon reduction for fabricating three-dimensional micro/nano metal structures

We tried to improve the spatial resolution of the two-photon reduction technique which uses a femto-second ultra-short pulse laser as a light source. In the conventional system, when a high-intensity Ti:Sapphire laser is focused into a silver nitrate aqueous solution, nano-scale silver crystals are created in the focused laser beam spot. Even after stopping the laser irradiation, the created silver nano-crystals grow and become sub-micron size silver particles. The size of silver particles determines the final spatial resolution. We tried to decrease the size of the silver crystals by inhibiting their growing process in order to improve the spatial resolution. We added the surfactant molecules which adhere to the silver surface to silver nitrate aqueous solution. From the experimental results, we succeeded in realizing 120nm resolution which exceeds the spatial resolution calculated by Rayleigh criterion.

3. Three-dimensional optical storage

We developed multilayered optical disk which has 5 recording layers stacked on the glass substrate. As the recording material, rhodamine-B and Au(III)-ions doped PMMA material was used. We recorded bit-data onto the multi-layered 3D disk by using two-photon techniques and readout them by confocal readout techniques. We tried dynamic recording/reading test using rotating disk and examined the cross-talks between adjacent recording layers, three-dimensional recording densities, and signal intensity dependences to the recording layer position.

4. Plasmonic devices

We have analysed dispersion relation of 1-D plasmonic crystal slabs, which are metallic thin films whose both surfaces are periodically corrugated, using the rigorous coupling wave analysis method. Additionally, we have calculated the radiation property of the same plasmonic crystals using the same method. From these results, we have deduced a unified explanation for the dispersion relation and the radiation property of 1-D plasmonic crystal slabs with arbitrary corrugations. We have developed an automatic measurement system both for the dispersion relation and the radiation property of 2-D plasmonic crystal slabs.

5. Two-dimensional nano imaging using metal nanorod array

Magnification in image transfer using metallic nanorod array has been demonstrated by FDTD (finite-difference time-domain) algorithm. The magnification is determined by the ratio between array pitch at the entrance and the exit. The nanorod array is arranged in cascade with nanogap to transfer image with high efficiency and with long distance. Plasmon resonance on individual metallic nanorods at each layer and gap effect between the rods contribute to the imaging in multi-layered structure. We found that the odd number of layer enables a broadband spectrum transfer without shift of resonant frequency.

6. Chiral Nanophotonics

We have evaluated the photonic-band structure and the electro-optic response of polymer-stabilized blue phase with the aim to

utilize single crystallized technique, which was developed in last year, as optical devices. The sample formed a body-centered cubic lattice ($I4_132$) reflecting the structure of the blue phase (I), the corresponding dispersion relation of which was experimentally observed. We have also confirmed that light amplitude modulation in proportion to the square of the applied electric field was induced by the electro-optic Kerr effect. The Kerr constant was found to be 50 times larger than that of nitrobenzene, and the response speed to be sub-millisecond.

7. Characterization of nano-scale strain of crystals by near-field Raman spectroscopy

Reflection-mode tip-enhanced Raman scattering (TERS) has the advantage to characterize any samples, particularly opaque, bulk and multilayered samples. However, the background signal in reflection-mode TERS is huge due to large focus spots associated with objective lens that has long working distance. Moreover, for a multilayered and bulk sample, the Raman signal from the bulk layer interferes with the Raman signal on a thin surface layer. This unwanted bulk background signal reduces the sensitivity of the measurement and makes it difficult to get high-contrast TERS image in reflection-mode. We used Raman tensor analysis to quantify the far-field Raman intensity at different polarization states of the polarizer and analyzer at varying sample azimuth. The polarizer, analyzer and sample azimuth combination that gives minimum far-field background signals with high contrast in SERS was utilized in TERS experiment to obtain high contrast near-field Raman signal. Both the field enhancement effect and depolarized detection were considered to obtain a high signal-to-noise TERS signal. We found out that for Raman active and thin crystalline samples assembled in bulk materials, depolarization effect outweighs the field enhancement effect in getting high-contrast Raman signal.

8. Higher sensitivity in near-field Raman spectroscopy

We developed a method to achieve higher sensitivity in near-field Raman spectroscopy by using a gap-mode plasmon excitation. Illuminating a 50nm-thick silver thin film by radially polarized beam can excite focused surface plasmon polaritons, which result in an enhanced electric field. When a metallic tip is adjusted onto the enhanced electric field, gap-mode plasmon is excited, which can further boost the Raman signals of the molecules at the gap.

9. Nanomovement of azo polymers induced by metal tip enhanced near-field irradiation

A nano protrusion was optically induced on the surface of an azo polymer film by metal tip enhanced near-field illumination via light induced mass transport of the polymer. A nano protrusion with 47 nm full width of half maximum and 7 nm height was induced with a resolution beyond the diffraction limit of the light. The protrusion occurs because the film is attracted towards the tip end during irradiation by optical gradient force. At the top of the protrusion, an anisotropic nanomovement of the polymer occurs in a direction nearly parallel to the polarization of the incident light, and suggests the existence at the tip end of not only a longitudinal, i.e., along the tip long axis, but also a lateral component of the electric field of light.

3. Functional nano-spin research

1. Fabrication process of nanostructures (Ishibashi, Shiokawa, Yamaguchi)

To realize nanostructures with a size of several nm is difficult only with conventional lithography techniques (top-down technology). A bottom-up technology in which the nanostructures with several nm are easily formed in a self-assemble manner is a attractive technique for the aim. However, to merge the two technology is needed to really fabricate extremely nanostructures that can be applied for nanodevices. To do that, we are interested in carbon nanotubes and Si nanowires that have a diameter of several nm and a length longer than micron, as building blocks of spin-related nanodevices.

(1) Fabrication of the SET with the SWNTs coiled around by polymer molecules

Tunnel barriers in the SWNT single electron transistor (SET) fabricated in a standard method is not satisfactory in terms of the controllability and the quality of the barrier, so that the method to fabricate more controllable tunnel barrier is required for the practical application of nanodevices. Using carboxymethylcellulose (CMC) as a dispersant of the SWNT suspension, the CMC molecules coil around SWNTs. The SETs fabricated with the suspension have operated up to about 80K. This improvement of the temperature characteristics is due to the improvement of the interface property between metal electrode and SWNT. The coiled CMC makes electric dipoles at the interface and modulates the work function of the metal electrode. As a result, the barrier height becomes higher than the generally simplest SWNT-SET.

(2) Fabrication of the SWNT-SET using ion beam irradiation technique

The irradiation of low energy ion beam can induce defects on the SWNTs and the defects induced SWNTs have higher electric resistivity. If we irradiate the ion beam partly on the individual SWNT, the higher resistivity parts can work as the barriers for the SET. We achieved the SET operation using this technique up to 120K. Now the mechanism of the higher temperature operation is under consideration, however, we expect the much better improvement in the future.

(3) Aligned growth of carbon nanotubes

To control positions and orientations of carbon nanotubes on a substrate is important to realize the integration of nanotube devices such as SET and FET and to assemble the functional devices consist of several nanotubes. Lately, we have succeeded in controlling the positions of carbon nanotube by a CVD-growth of nanotubes directly on the substrate with a patterned catalyst. However, it was not enough for our purpose, because the grown nanotubes have random orientations. Therefore, we are trying to control the orientation of growth of nanotubes. It is known that CVD-growth nanotubes can be aligned along a specific atomic arrangement or atomic steps of substrate surface when specific substrate such as a sapphire and quartz are used. Based on this nature, we will fabricate carbon nanotube array in which all nanotubes horizontally align to the substrate, and use it as

a template for nanotube devices. Until now, we have succeeded in the aligned growth of nanotubes using quartz substrate and ferritin as a catalyst. We have also succeeded in the aligned growth of nanotube in local position with catalysts patterned by a photography technique. We are now working on the optimization of the catalyst density and the CVD conditions in order to match the length and tube density of growth nanotubes to the fabrication process of nanotube devices.

(4) Fabrication of quantum dots with Si nanowires

Si nanowires could be attractive for spin based-nanodevices, because they have a small spin-orbit coupling and a Si atom with a nuclear spin is not dominant, which is also the case for carbon nanotubes. This indicates that the spin is stable in Si. Because of this, we have started fabricating quantum dot with Si nanowires. Si nanowires with a diameter of several nm and a length longer than micron can be formed with a catalytic chemical vapor deposition (CVD) method. We have developed a fabrication process of the SET from a single Si nanowire, and have succeeded in observing a single electron transport at low temperature for the sample with a diameter of 100nm. By using the narrower nanowire, the operation temperature can increase, and a variety of nanodevices could be fabricated with the material.

2. Spin-related physics in nanostructures (Kono, Ono)

(1) Fast manipulation of potential energy of quantum dots and transient current

When a spin blockade state of a double barrier vertical quantum dots is quickly brought into Coulomb blockade state for a time period on the order of nano second, a transient current flows through the dots. This current is due to the singlet electron state in the dots. Once the triplet state forms the current stops and spin blockade state recovers. We found that the observed transient current has a consistent property with the above-mentioned picture.

(2) Transport properties of quantum dots under strong magnetic fields

We fabricated vertical double dots with split double gates and investigated the transport properties under strong magnetic fields. We observed the Zeeman splitting of energy levels of an artificial atom, so that we obtained the information about the electron g -factor inside dots.

(3) Photoconductive properties of quantum dots

We studied the influence of light irradiation to quantum dots. Irradiation of light produces electron-hole pair when the light wavelength is enough short. The electron produced inside the dot will escape into a drain and only the hole remains inside the dots. The accumulation of holes works as if a gate bias is positively applied. By lowering the light intensity we found the regime where individual photon absorption event results in a step of the transport property.

(4) Electric transport properties of single fine particles

We fabricate nano-gapped electrode on the order of 10nm by employing electro-migration effect. We succeeded in catching a semiconductor fine particles in the gap and measured the transport properties. We observed a characteristic structure reflecting charging effect of fine particles.

(5) Low dimensional electron systems on He film and capillary condensed channel

We fabricated a nano-gapped electrode and a trench structure on the order of microns to investigate surface state electrons on He film and capillary condensed He channels. The solidification transition of electrons on the channel showed a clear size effect. We are developing basic techniques to manipulate single electrons.

(6) Quantum excitation dynamics of surface state electrons on liquid He surface

We studied a millimeter wave absorption of surface state electrons on liquid helium and found a prominent hot-electron effect. The observed phenomena were successfully explained by the relaxation mechanism of the excited state. Nonlinear effect was observed and it is due to strong Coulomb interaction between electrons, which is another important issue to understand the quantum dynamics of millimeter wave absorption.

4. Nano Bio-Functional Molecular Systems

(1) Study of nano-interaction between DNA-modified surfaces

We previously discovered that nanoparticles modified with short double-stranded DNA aggregate together depending on the terminal base pairs. To elucidate the mechanism of this phenomenon, we have studied adsorption of DNA-modified gold nanoparticles onto DNA-modified flat gold surface using surface plasmon resonance. We observed the following ranking of attraction forces unique to terminal base pairs: GC > TA >> GA > GG > GT > TT ~ TC. This ranking suggests the importance of base-stacking interaction to the phenomenon.

(2) Chemistry and engineering of formation of protein nano-size structure

A number of proteins and peptides have been found to aggregate into nano-size fibrils or oligomer structures that cause various diseases. Amyloid β peptide (A β) forms typical fibrils and is known to cause Alzheimer's disease (AD). However, the pathological mechanism is still unknown. We have found that molecular chaperone prefoldin induces a formation of highly toxic soluble A β oligomer. Our studies using single molecule imaging technique suggest that this oligomers are formed by the specific binding of prefoldin to soluble oligomers. Now we are investigating its molecular mechanism *in vivo*.

Insulin is a small protein hormone and also known to form amyloid fibrils under destabilizing conditions. We have found that insulin forms thin and flexible filaments in a presence of a reducing agent, Tris (2-carboxyethyl) phosphine hydrochloride (TCEP). Cell toxicity of the novel insulin filaments was much lower than that of insulin fibrils. Now we are investigating its application for cell culture matrix.

(3) Nucleic acid nano structure

RNA interference mechanism is explained that RNA double strand introduced into cells causes gene silence. Therefore, RNA

interference is gaining the attention for making new drug. However, natural RNA strand quickly decompose in vivo and the gene silencing effect is not continued for a long period. To solve this instability problem, we designed new RNA nano structure which is called as dumbbell-shaped nanocircular RNA. Dumbbell RNA showed strong resistance to enzymatic degradation and potent gene silencing effect.

(4) Design of Nano-Interface of Microarray Chip

In order to simultaneously detect various protein-protein interactions, we are developing a new type of microarray chip. Here we investigated the nano-interface between artificial chip surface and immobilized proteins. We found that polymers carrying zwitterions inhibited non-specific interactions with bio-components including proteins. Therefore coating of the polymers made the microchip surface non-biofouling and the coated materials enhanced the signal/noise ratio of proteins interacted with immobilized proteins. The fundamental properties of polymer were also characterized.

(5) Fabrication of DNA-Templated Two Color Semiconductor Quantum Dots Wire

DNA-directed arrangement of Q-dot was developed toward the fabrication of molecular devices. A template DNA more than 1,000 bases of length with a repeat unit of 100 bases was synthesized by enzymatic reaction. Alternating Q-dots alignment were fabricated using complementarity between the template DNA and short fragments of DNA. Two different sequences of DNA were modified with two different colors of Q-dots by avidin-biotin reaction and a reaction between amino group and sulfo-NHS group, respectively. These Q-dots possess 5 and 8 nm in diameter, respectively. Alignment of Q-dots on the template DNA was confirmed using fluorescence microscopy. In AFM images, Q-dots were aligned at about 20 nm spacing and this extended DNA-(Q-dot) complexes had the height of 3 nm on average. (Observed Q-dot in AFM image was commonly lower than the actual Q-dot due to tip stress.)

(6) Synthesis of Caged Cell Signaling Molecules

Photo-sensitive epidermal growth factor (caged EGF) was developed by modification of amino acid residues with a photo-sensitive caged compound Bmcoc. Activity of the synthesized caged EGF was assayed by observing transport of GFP-ERK2 from the cytoplasm to the nucleus in PC12 cells. Upon activation of EGF receptor by association with EGF, cytoplasmic ERK2 is phosphorylated and moved into the nucleus to stimulate newly gene expression. Activity of crude fraction of caged EGF was reduced by a factor of 1/30-1/100 compared to native EGF. Releasing of caged compound by UV irradiation recovered the activity to 1/10-1/3 of the native molecule. To improve the function of caged EGF, procedures for analysis and purification of caged and un-caged EGF molecules were established using reversed phase column chromatography.