大気中電解質プラズマを用いた新機能性ナノバイオ物質創製

Creation of Nanobio Materials Using Electrolyte Plasmas in the Atmosphere

金子 俊郎*・李 永峰*・畠山 力三*

Toshiro KANEKO, Yongfeng LI and Rikizo HATAKEYAMA

Key Words: Electrolyte Plasma, Plasma Ion Irradiation Method, DNA Encapsulated Carbon Nanotube, Field Effect Transistor, Ionization Potential

1. 緒言

有機分子一つ一つに電子素子の役割を持たせようとする「分子エレクトロニクスデバイス」が、現在注目を集めており、その構成要素として、DNA に代表される生体分子とフラーレンやカーボンナノチューブ等のナノカーボンを会合させた新規ナノバイオ物質が有力な候補の一つとなっている。DNA は4種類の塩基分子から構成され、それぞれが固有の電子状態を持っているため、塩基配列によって様々なバンドギャップを持つ半導体になり得ることや^{1),2)}、DNA をテンプレート（鋳型）として用いて金属微粒子を特定の位置に配置することで、ナノ細線や量子ドット等の量子効果を利用した新規デバイスも期待できることから、ユニークな1次元系新機能性材料として盛んに研究が行われている³⁾。

一方、DNA の直径と同程度の内直径を持ち、炭素原子のみからなる1次元系物質のカーボンナノチューブ(CNT)も、その特異な機械的、電気的、光学的特性から、超高速、超低消費電力素子等への応用が期待されており、さらにDNA と相互作用させることにより、CNT を介してDNA の電子状態の変化を観測する高感度のバイオセンサとしての応用⁴⁾やDNA を量子ドットとして動作させる量子効果デバイスへの応用⁵⁾等も模索されている。しかしながら、これらのDNA は全て大気中に曝されており、構造的な脆弱性を有するDNA は、外界からの影響で容易に欠陥、湾曲、交錯などが起こり、これらの構造変化により電気的特性が大きく変化するなど、デバイス化には多くの課題が残されていた。

そこで本研究では、「プラズマ理工学的手法」を用いてDNA をCNT の内部空間に包み込むことで、CNT の機械的強度、化学的安定性によりDNA の構造的な脆弱性を克服でき、初めて安定な「分子エレクトロニクスデバイス」が可能になると考え、新機能性材料として高いポテンシャル

を有するDNA 内包CNT 等の新規ナノバイオ物質の創製を目指している。

2. 電解質プラズマイオン照射法

これまで本研究室では、CNT 内部へ様々な原子・分子を注入する手法として、これらをプラズマ化（イオン化）し、プラズマ中に形成した電場による静電的な力を用いて内包させる“プラズマイオン照射法”を独自に開発してきた⁶⁾。具体的には例えば、アルカリ金属正イオンとフラーレン負イオンから成るプラズマを生成し^{7),8)}、プラズマ中に導入したCNT 塗布基板に印加するバイアスの極性・大きさを変化させることで、アルカリ金属^{9),10)}やフラーレン¹¹⁾を区別してCNT へ内包する手法である。すなわち、正バイアスを印加した場合には、フラーレン負イオンのみがCNT 基板に照射される。このとき、CNT はフラーレン負イオンの衝突エネルギーによって構造変形を起こし、その開端部からフラーレンが内包すると考えられている。一方、基板へのバイアスを負にすれば、正イオンであるアルカリ金属がCNT に照射・内包される。

このようにCNT 内部空間へ異種原子・分子を区別して内包させるためには、プラズマ化（イオン化）することが必須であるが、多くの機能を備えることが可能な分子性物質（高分子等）は、一般にプラズマが生成される減圧下の気相中ではイオン化することが困難である。しかしながら、それらは大気圧下の溶液中においては容易にイオンとして存在し、中でもDNA は溶液中において分子内に存在するリン酸基のため多価負イオンとして存在することが分かっている。このようなイオンを含む溶液は一般に電解質溶液と呼ばれ、1920年代に電解質溶液のイオン挙動に関してDebye とHuckelによって理論が構築され¹²⁾、気体プラズマ理論へ発展した歴史的経緯がある。電解質溶液中のイオンは、気体プラズマと同様に電場を印加することでその挙動を制御することが可能であるため、筆者らはこれらの電解

* 東北大学 大学院工学研究科 電子工学専攻（〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-05）

Department of Electronic Engineering, Tohoku University (6-6-05 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan)

Table 1 Comparison between gas and electrolyte plasmas.

	気体プラズマ ^a	電解質プラズマ ^b
構成種	電子 正イオン 中性粒子	負イオン 正イオン 中性粒子
電荷	準中性	準中性
温度 T	~ 3.0 eV	0.025 eV (300 K)
密度 n	$\sim 10^{10}$ cm ⁻³	$\sim 10^{15}$ cm ⁻³
デバイ長 λ_D	~ 0.13 mm	~ 11 nm

^a 典型的な直流放電プラズマの場合

^b DNA 濃度が 10^{-5} mol/l の場合

質溶液を「電解質プラズマ」と定義し、気相プラズマと同様に扱うことを提案している¹³⁾。

ここで、電解質プラズマと気体プラズマとの比較を行ってみた(表1)。電解質プラズマは荷電粒子(電解質)と中性粒子(溶媒)から構成され準中性であることから、気体プラズマと同様に扱うことができる。一方で電解質プラズマは液体であるため、密度が非常に高く、温度が低いことに起因して、デバイ長がナノメートルオーダーと極端に短いことが特徴であり、また高密度であることから従来の気体プラズマとは異なる物理的・化学的反応が期待でき、新物質創製に大きな可能性を秘めていると考えることができる。

以上の背景を基に本研究では、これまでに実績のある気相プラズマ中での「プラズマイオン照射法」をDNAが負イオンとして存在する溶液(電解質プラズマ)に適用することで、DNAを内包したカーボンナノチューブベースの新機能性ナノバイオ物質を創製し、バイオ・ナノ科学融合の革新的なナノスケール分子エレクトロニクスデバイスを実現することを目的としている。

3. 実験装置

図1に電解質プラズマ実験装置図を示す。5 cm³のDNA水溶液中に5 mm × 40 mmのアルミニウム製アノード、及びカソード電極を挿入し、直流電圧 V_{DC} 及び高周波電圧 V_{RF} を独立に印加する。アノード電極上には、炭素シート1枚が筒状に丸まった直径1～2 nmの単層カーボンナノチューブ(SWNT)及び炭素シート2枚で構成される直径3～5 nmの二層カーボンナノチューブ(DWNT)を塗布してある。DNAは溶液中で負イオンとして存在するため、直流電場を印加することでアノードへのDNA負イオン照射を行うことができる。また、高周波電場を印加すると、溶液中で糸玉形状を呈しているDNAが分子内分極と高周波電場との相互作用で伸長することがわかっているため¹⁴⁾、伸長したDNAをCNTに照射することでDNAの内包効率が向上することが期待できる。なお、直流電場を印加した場合には、

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

Fig. 2 Time evolution of concentration of the DNA electrolyte plasma.

シース電場の効果によりCNTが電場に沿って配向するため⁶⁾、DNAとCNTの先端開口部は共に対峙した位置関係になり、DNAが挿入されやすい状態になっている。

また電極に用いているアルミニウムは、DNA分子への表面活性が高い材料として知られているため、照射されたDNA負イオンはアノード電極表面に半永久的に吸着する。従って、照射時間の経過と共に溶液濃度が減少することになり、その減少量からDNA負イオン照射量を見積ることが可能である。

本実験では、アデニン(A)、シトシン(C)、グアニン(G)で構成される1重螺旋DNAを用いており、1本のDNA内に存在する塩基数(鎖長)を添字xでA_xのように表す。

4. 実験結果と考察

まずは、DNA水溶液の濃度変化から基板へのDNA負イオン照射量を算定するために、DNA水溶液の波長260 nm近傍の吸光スペクトルピーク変化を測定した。ここでは、基板上にCNTは塗布していない。図2にDNA水溶液濃度の直流電場印加時間t依存性を示す。時間経過と共にDNA水溶液濃度が減少しており、その減少量、すなわち基板への照射量はV_{DC}の増加と共に増加していることがわかる。

これらの結果より、DNA 負イオン照射量は照射時間と V_{DC} で制御できることが明らかになった。また、この DNA 負イオン照射量は、塩基の種類に依存しないことも明らかになっている。

次に、基板の上に SWNT を塗布し、印加する電場を変化させて DNA 負イオン照射を行い、その SWNT をラマン分光法により解析した結果を図 3(a) に示す。ここでは、SWNT の径方向の伸縮モードである Radial Breathing Mode (RBM) 領域に注目し、そのときのスペクトル形状の変化から DNA の内包について議論する。図中の“Pristine”は電場を印加していない場合の結果である。“RF”は高周波電場のみを印加していることを示しており、DNA 負イオンは溶液中で伸長されているが能動的なイオン照射は行われていないため、“Pristine”のスペクトルと比較して大きな変化は見られない。一方、“DC”は直流電場のみを印加していることを示しており、溶液中で糸玉形状を有している DNA 負イオンをその形状を維持して照射した結果である。この場合には、図中点線で示した 164 cm^{-1} と 178 cm^{-1} の波数においてスペクトル強度の変化が観測されており、それぞれのピーク強度の比 (I_{164}/I_{178}) を算出することで [図 3(b) 参照]、“Pristine”との差異が明確にわかる。さらに“DC + RF”は、直流電場と高周波電場を重畳印加していることを示しており、この場合に I_{164}/I_{178} の“Pristine”に対する変化量が最も大きくなっていることがわかる。すなわち、伸長された DNA 負イオンを能動的に SWNT へ照射することにより、DNA が SWNT 内部に効率よく内包されたことを意味している¹⁵⁾。また、一定電場の条件下で、DNA の塩基数を変化させることでもラマンスペクトルに変化が観測され、内包効率に差異が生じることも明らかになっている⁹⁾。

一方、DNA を構成する 4 種の塩基は異なる酸化電位を持ち²⁾、アデニン、チミン、シトシンはそれぞれ 1.96、2.11、2.14 V である。これに対してグアニンは 1.49 V と低く、このことは他の塩基に対して電子ドナー性が高いことを示している。つまり、グアニンを含む DNA を用いることで DNA – SWNT 間での電荷移動等の相互作用が期待できる。一般的な SWNT のバンドギャップは $\sim 1\text{ eV}$ 程度¹⁷⁾であることから、これらの酸化電位が SWNT のバンドギャップに影響を与えることは十分に可能である。

図 4 に、酸化電位の最も高いシトシン (C_{30}) と最も低いグアニン (G_{30}) で構成される DNA を用い、DNA 負イオン照射を行った SWNT のラマンスペクトルを示す。 C_{30} を照射した場合 ($C_{30}@SWNT$, @: 内包を表す)、 164 cm^{-1} のピークが Pristine の SWNT に比べて増大していることが分かる。それに対して G_{30} を照射した場合には ($G_{30}@SWNT$)、 C_{30} の場合と異なり 164 cm^{-1} のピーク強度が著しく低下している。 C_{30} と G_{30} は同一条件下においては DNA 負イオン照射量が等しいと考えられるため、内包された DNA による RBM 領域でのスペクトル変化は、塩基種の電気的特性によるも

Fig. 3 (a) Raman spectra of SWNTs after DNA ion irradiation as functions of applied electric fields for A₁₅. (b) Intensity ratio of Raman spectrum peaks at 164 cm^{-1} and 178 cm^{-1} . The excitation wavelength of laser is 488 nm and spot size of the laser is about $1\mu\text{m}^2$. $V_{DC}=10\text{ V}$, $V_{RF}=250\text{ V}$, $t=10\text{ min}$.

Fig. 4 Raman spectra of SWNT in the region of radial breathing mode after DNA encapsulation with the base sequence as a parameter. The excitation wavelength of the laser is 488 nm. $V_{DC}=10\text{ V}$, $t=10\text{ min}$.

のだと考えられる。グアニンの電子ドナー性を考慮すれば DNA と SWNT 間で電荷移動が行われていることが示唆される。

図 5 に透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察した DNA 負イオン照射後の (a) SWNT 像及び (b) DWNT 像を示す。サンプルは DNA イオン照射後に純水で洗浄し、その後エタノール中で超音波処理をした後に観察を行った。ここでは、30 塩基で構成されている長さ 10 nm 程度の A_{30} 及び C_{30} を用いている。図 5(a) では SWNT 内部に 1 次元構造物質が内包されていることが分かる。上下の図は同じ写真であり、下図では内包物質を黒線で示している。この物質の長さは用いた DNA である A_{30} ($\sim 10\text{ nm}$) とほぼ同一で

Fig. 5 TEM images of (a) A_{30} encapsulated SWNT and (b) C_{30} encapsulated DWNT. The black lines in images indicate encapsulated materials.

あるため、SWNT 内部に DNA が内包した像観察に初めて成功したと言える。

この SWNT に内包された DNA の立体構造を詳細に観察すると、SWNT 内部でらせん状構造をとっていることがわかる。このような立体配置は塩基配列によるものではなく、DNA の鎖長に依存していると考えられる。DNA の立体構造に関与する SWNT との相互作用については幾つかの報告があるが¹⁸⁾、全て SWNT の外壁と DNA の相互作用について議論されている。しかし、SWNT を構成する炭素のグラファイト構造と DNA 分子の関係は、本研究のような内包した場合においても適用が可能であると考えられる。DNA は親水性のリン酸骨格とそれに付随した疎水性の塩基部分からなり、一方で SWNT を構成するグラファイトは疎水性である。この両者が接近したとき、互いの疎水性部分同士の相互作用が強く働き、DNA の塩基部分が SWNT の内壁側を向いて内包していると考えられることができる。さらに、DNA と SWNT の相互作用で重要なのは π スタッキングである。 π スタッキングとは、 π 電子雲同士の重なりによって安定に配置することである。DNA と SWNT においては、それぞれ塩基とグラファイト格子が π 電子を持っているので、疎水性部分同士が向き合ったときにこれらは π スタッキングすることで安定化するものと考えられる。つまり、DNA が SWNT 内部に内包された場合、塩基と内壁グラファイト格子は互いに疎水性であるためお互い向き合うように配置し、さらには π スタッキングによって安定した状態にあると考えている。

一方、SWNT よりも直径の太い DWNT に DNA 負イオンを照射した場合には [図 5(b)]、非常に多数の DNA が密集

Fig. 6 Schematic of field effect transistor configuration using DNA-encapsulated CNT.

Fig. 7 Source-drain current (I_{DS}) vs gate voltage (V_G) characteristics measured with source-drain bias voltage $V_{DS}=1$ V at room temperature for (a) pristine SWNT (dotted line), and (b) C_{30} encapsulated SWNT (solid line).

して内包されているのが分かる。また DWNT の場合には、直流電場のみでも十分に DNA が内包されており、内直径が太い場合には高周波電場による DNA の伸長作用なしでも内包されることが明らかとなった¹⁹⁾。

これらの DNA 負イオンの動的挙動制御によって形成した DNA 内包 CNT は、その特異的な電氣的・光学的特性によりナノバイオエレクトロニクスデバイスとしての応用が期待されている。この新規な電氣的・光学的特性が期待できる DNA を内包した CNT を、図 6 に示すような電界効果トランジスタ (FET) のチャネルとしてソースドレイン間に架橋し、ゲート電圧 V_G 及びソースドレイン電圧 V_{DS} を変化させ、ソースドレイン電流 I_{DS} を測定することで、その特性を調べた。

図 7 に DNA 内包 SWNT で作製した FET の電気 (伝達) 特性を示す。DNA 照射前の Pristine SWNT [図 7(a)] は、 V_G が負の値で I_{DS} が上昇する p 型半導体特性を示しており、一方、シトシン (C_{30}) を内包した SWNT [図 7(b)] は、その p 型の半導体特性が強まっている。これは、SWNT からシトシンへの電荷移動が生じ、SWNT が正孔リッチ状態にな

Fig. 8 Source-drain current (I_{DS}) vs gate voltage (V_G) characteristics at room temperature for G_{30} encapsulated SWNT.

ることで p 型半導体特性が強まったためと考えられる。

これらの結果に対して、グアニン (G_{30}) を内包した SWNT は図 8(a) に示すように全く反対の、 V_G が正の値で I_{DS} が増加する n 型の電気特性を示すことが観測された。ここでは、シトシンの場合とは反対に、グアニンから SWNT へ電荷移動が生じ、SWNT が電子リッチ状態になり、n 型半導体特性に変化したと考えられる²⁰⁾。

一方、同様の DNA 負イオン照射条件において、図 8(b)、(c) に示すように、 V_G が正の値とともに負の値でも I_{DS} が増加する電気特性が得られ、さらにその場合に $V_G = -20$ V 近傍で新たなピークが観測されることが分かった。これは、DNA の伸長度や SWNT の配向度等に差異が生じることで DNA の内包効率が変化し、SWNT を n 型半導体特性に変化させるグアニンが部分的に SWNT に内包されることによって、内包されていない p 型半導体特性領域との間で pn 接合が形成されるために生じることが明らかとなった。この現象は、アルカリ金属-ハロゲン原子内包 SWNT の pn 接合²¹⁾ で得られた結果とも一致している。

これらの DNA と SWNT との電荷移動は、DNA の塩基と SWNT のイオン化ポテンシャル（酸化還元電位）の違いによって生じたものと考えられる。この電気特性の変化を理解するために、カーボンナノチューブと DNA の塩基のイオン化ポテンシャルを紫外光電子分光装置を用いて測定した。その結果、図 9 に示すようにグアニン (G_{30}) のイオン化ポテンシャルがシトシン (C_{30}) に比べて 0.2 eV 程度小さいことが明らかとなった。この結果は、グアニンが 4 種

Fig. 9 Ultraviolet photoemission (UP) spectra of (a) SWNT and (b) C_{30} (triangles) and G_{30} (diamonds) at room temperature. The arrows show the highest occupied molecular orbital (HOMO) level, which corresponds to the ionization potential.

Fig. 10 I_{DS} - V_G characteristics of (a) C_{30} @DWNT and (b) G_{30} @DWNT measured with illumination by 400nm UV light (red curve) and without light (blue and black curves).

の塩基の中で最も低い酸化電位を示し、シトシンは比較的高い酸化電位を示す結果²²⁾と同様の傾向を示している。さらに興味深いことは、SWNT のイオン化ポテンシャルがグアニンとシトシンの中間に存在し、その結果、グアニンは SWNT に電子を供給し、シトシンは SWNT より電子を受け取ることで、それぞれ電子ドナー及びアクセプタとして機能し、SWNT の電気特性における n 型発現及び p 型強化に至ったものと考えられる。このように塩基の種類によって CNT の電気特性を制御でき、塩基の組み合わせによって pn 接合が形成できることを実証した。

これらの DNA 内包 CNT においては、DNA 及び CNT がそれぞれ光を吸収する特性を持っており、吸収した光によって分子内の電子が励起されることで、電気特性が変化すると考えられる²³⁾。DNA 内包 CNT の電気特性に対する光照射の効果を調べた結果を図 10 に示す。ここでは、内直径が大きく DNA の内包率が比較的大きい DWNT を使用した結果について述べる。DNA が内包された DWNT に対

して 400 nm の光を照射することによって、シトシンとグアニンのどちらの場合にも、その電圧－電流特性が光照射前（黒線）と比較して n 型特性を助長する方向（ V_G が負の方向）にシフトする（赤線）ことを世界で初めて観測した。これは、光照射により励起された DNA の電子が CNT に移動することにより引き起こされるためであり、特にグアニンは光照射に敏感に反応し、励起されて移動する電子量が多いため、そのシフト量が大きくなったと考えられる。さらに、光照射を停止すると電気特性が光照射前の状態に戻り（青線）、可逆的な特性を示すことが明らかとなっており、この結果は、有機半導体としての DNA 内包 CNT が光スイッチとして応用でき、ナノバイオ光デバイスとして有望な材料であることを示している。

5. 結論

大気圧下の DNA 水溶液を「電解質プラズマ」と捉え、溶液中における DNA 負イオン照射によって DNA 内包 CNT の創製に成功した。DNA 負イオン照射及び CNT への内包は直流及び高周波電場強度と照射時間によって制御可能であることが明らかとなった。また、CNT 内部に内包した DNA 分子は CNT の直径によって立体構造が変化することがわかった。

さらに、この電解質プラズマを用いて、塩基配列を制御した DNA を CNT へ照射・内包することで、CNT の電氣的、光学的特性を制御することが可能となり、これらは新たなナノバイオ有機半導体として、バイオセンサ、光スイッチングデバイス、量子効果デバイス、有機太陽電池等への応用が期待されている。

謝 辞

本研究における共同研究者の田路和幸教授、岡田健博士、廣津佑氏に心より感謝申し上げます。

引用文献

- 1) D. Porath, A. Bezryadin, S. Vries, and C. Dekker: *Nature*, 403 (2000) 635-638.
- 2) K. H. Yoo, D. H. Ha, J. O. Lee, J. W. Park, J. Kim, H. Y. Lee, T. Kawai, and H. T. Choi: *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 198102-1-4.
- 3) R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh: *Rev. Mod. Phys.*, 76 (2004) 195-214.

- 4) H. Cai, X. Cao, Y. Jiang, P. He, and Y. Fang: *Anal. Bioanal. Chem.*, 375 (2003) 287-293.
- 5) Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 023104-1-3.
- 6) R. Hatakeyama, T. Kaneko, W. Oohara, Y. F. Li, T. Kato, K. Baba, and J. Shishido: *Plasma Sources Sci. Technol.*, 17 (2008) 024009-1-11.
- 7) N. Sato, T. Mieno, T. Hirata, Y. Yagi, R. Hatakeyama, and S. Iizuka: *Phys. Plasmas*, 1 (1994) 3480-3484.
- 8) T. Hirata, R. Hatakeyama, T. Mieno, and N. Sato: *J. Vacuum Sci. Technol. A*, 14 (1996) 615-618.
- 9) G. -H. Jeong, R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Tohji, K. Motomiya, T. Yaguchi, and Y. Kawazoe: *Chem. Commun.*, (2003) 152-153.
- 10) G. -H. Jeong, A. A. Farajian, R. Hatakeyama, T. Hirata, T. Yaguchi, K. Tohji, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe: *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 075410-1-6.
- 11) G. -H. Jeong, R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Tohji, K. Motomiya, N. Sato, and Y. Kawazoe: *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 4213-1-3.
- 12) P. Debye and E. Huckel: *Physikalische Zeitschrift*, 24 (1923) 185-206.
- 13) T. Kaneko, T. Okada, and R. Hatakeyama: *Contrib. Plasma Phys.*, 47 (2007) 57-63.
- 14) M. Washizu and O. Kurosawa: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 26 (1990) 1165-1172.
- 15) T. Okada, T. Kaneko, R. Hatakeyama, and K. Tohji: *Chem. Phys. Lett.*, 417 (2006) 288-292.
- 16) T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 8335-8339.
- 17) J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker: *Nature*, 391 (1998) 59-62.
- 18) M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls: *Science*, 302 (2003) 1545-1548.
- 19) Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: *Small*, 6 (2010) 729-732.
- 20) T. Kaneko and R. Hatakeyama: *Appl. Phys. Express*, 2 (2009) 127001-1-3.
- 21) T. Kato, R. Hatakeyama, J. Shishido, W. Oohara, and K. Tohji: *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 083109-1-3.
- 22) D. Kato, N. Sekioka, A. Ueda, R. Kurita, S. Hirono, K. Suzuki, and O. Niwa: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3716-3717.
- 23) Y. F. Li, T. Kaneko, Y. Hirotsu, and R. Hatakeyama: *Small*, 6 (2010) 27-30.