

機能的ナノ構造体の創成と応用

吉村英恭, 立川真樹, 小田島仁司, 平岡和佳子, 長島和茂, 菊地淳, 相澤守,
加藤徳剛, 渡辺友亮, 納富充雄

Fabrication of Bio-synthesized Nano Materials and its Applications

Hideyuki Yoshimura, Maki Tachikawa, Hitoshi Odashima, Wakako Hiraoka,
Kazushige Nagashima, Jun Kikichi, Mamoru Aizawa, Noritaka Kato, Tomoaki
Watanabe, Mitsuo Notomi

ナノテクノロジーについての研究は近年著しく発展してきているが、ナノ構造物を応用に繋げるためには人間が制御できるマイクロメートルのオーダーの構造物との連携を図らなければならない。本プロジェクトは様々な方法でナノ構造物を構築し、応用に繋げていくためのインターフェイスを開発することを目的とする。様々なナノ粒子やその配列体などが報告されているが、そのままの形態では電子回路素子や生体適合材料として利用できず応用に繋がってこなかった。そこでナノ構造物をハイドロキシアパタイト、ポリスチレンラテックス、擬弾性素材などで創った人工的な構造物と組み合わせることで新しい機能素材を創成したり、ナノ配列体に対して走査プローブ顕微鏡や電子顕微鏡を用いてデータの読み書きができるようにすることを目的とする。プロジェクト全体を通じて有機物と無機物の融合を図り新しい構造体を創成することを目的とする。今年度の個々のテーマによる成果の一部を以下に示す。

1. 磁性ナノ粒子による原子の運動操作

蛋白質により合成されたナノ粒子には超常磁性を示すものがあり、これらを基板上に2次元的に配列することにより、上空の磁場をナノスケールで変調することができる。速度の揃った原子線がこの空間に入射すると、周期的に並んだゼーマンポテンシャルによって運動を変えるが、これは原子線を進行波とみなした場合、回折格子を通過することに他ならない。ナノスケールの周期構造によって、コヒーレンス長が比較的短

いドップラー冷却原子線においても波動性が発現する可能性があり、新しい原子光学素子として興味深い。

本年度は、ピラミッド型磁気光学トラップ (MOT) を用いた低速原子線源を開発し、光の放射圧による速度制御を試みた。一旦 MOT を作動させて極低温 Cs 原子集団を捕獲したのち、レーザー光によって一方向に加速してパルス原子ビームを生成する。原子線下流に垂直に入射したプローブ光の吸収の時間変化から、原子線の速度分布を測定した。図 1 に示すように、原子線の平均速度は加速レーザー強度の平方根に比例して上昇しており、1 m/s ~ 4 m/s の範囲で調節可能である。一方、速度分布の広がりを表す原子線温度も、レーザー光強度とともに増加し、10 mW/cm²においては 30 mK にまで上昇していた。これは、加速時の自然放出による加熱効果だけでは説明できず、トラップ内で原子集団を加熱する何らかの要因があることを示している。

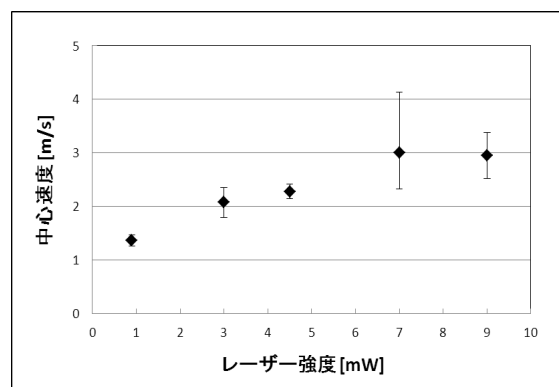


図 1 Cs 原子線の速度分布

2. プリオンタンパク質における pH 依存性構造変化

プリオンタンパク質 (Prion Protein: PrP) では、正常な PrP (PrPC) が異常構造の PrP (PrPSc) に変化する過程が注目されており、発病との関連が示唆されている。本プロジェクトでは、PrP の生理的機能の解明と、プリオン病の防御と治療、タンパク質の自己認識性についての研究を進行中である。現在、PrP の生理的機能については明らかになっていないが、金属との結合性が高いことが知られている。本年度はプリオン病に対する基礎研究として、アミノ酸配列に変異を導入し、pH を変化させることで、PrP の構造変化に重要なサイト及びアミノ酸残基を調べ、さらに、PrP の金属結合性に着目し、金属結合領域である神経毒性領域において、分光学的方法を用いてその評価を実施した。紫外領域の円偏光二色性 (Circular Dichroism: CD) はタンパク質の構造変化の観測が可能であり、さらに可視領域の CD は、銅タンパク質の特徴を観察できることから、神経毒性領域におけるペプチドを 4 種類用意し、ペプチド 1 モル当量に対し 0.2 モル当量の銅溶液を加え、近紫外領域、可視領域において CD スペクトルを観測した結果から His96 と His111 における Cu^{2+} 結合の様式は図 2 に示すものと推定された。次年度は EPR を用いてこれらの構造の詳細について研究を進める予定である。

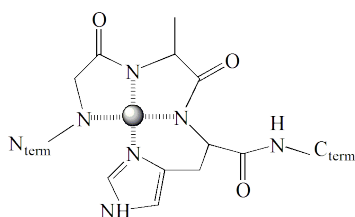


図 2. PrP 神経毒性領域の Cu^{2+} 結合モデル

3. THF ハイドレートのケージ占有率の成長条件依存性

THF (テトラヒドロフラン) ハイドレートは、水分子からなるケージ構造内に THF をゲスト分子として包接した結晶である。結晶内には大小 2 種類のケージがあり、小ケージはすべて空である。この空ケージに水素分子を包接することにより高密度な水素貯蔵媒体としての利用が期待されるようになった。本研究は、この問題に対して段階的に取り組むことを考え、水素ガ

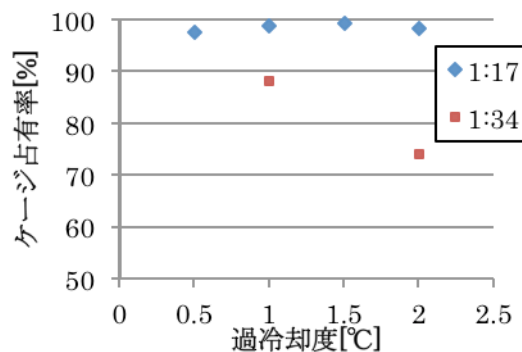


図 3. 過冷却度と THF 占有率

スを用いずに THF 水溶液中での THF ハイドレートの成長実験を行い、まず THF ハイドレートの成長界面での分子の取り込み過程の解明や THF のケージ占有率の成長条件依存性などの基礎的理解を目指す。今年度は新たな占有率測定法として屈折率測定による手法を確立させた。大ケージ中の THF 占有率は、理想溶液 (THF-17H₂O 溶液) 中の成長ではほぼ 100% であるが、低濃度の THF 水溶液 (THF-34H₂O) からの成長では占有率は低下し、高速成長ではさらにその傾向は顕著となることを見出した (図 3)。低占有率では空のケージが増えるため、高密度な水素の包接には有利であると考えられる。

4. 色素ナノ会合体の作製とその 2 光子励起蛍光特性

生体材料・組織の標識や染色のための 2 光子励起蛍光 (TPF) 材料の開発を目指している。Dye1 (図 4) の水分散型 J 会合体は、会合形成により TPF 断面積が約千倍になるので、水分散型 J 会合体が本研究目的に有望であることが示された。発光波長の異なる材料を得るため、4 種類の色素で水分散型 J 会合体の作製を行ったところ、新たに Dye2,3 (図 4) で高い透明性と安定な水分散型 J 会合体が得られ、それらの TPE 特性を評価した。また励起光増強のため、近赤外域にプラズモン共鳴 (NIR-SPR) を示す金ナノロッド表面上に、Dye1 の会合体を形成させて TPE 特性を評価した。これらの発光強度は増大したが、予測を下回ったため、作製する構造の検討を行っている。また、NIR-SPR を発生させるため、シリカナノ粒子に金の殻構造を形成させた。明瞭な SPR バンドを示すよう作製条件を検討中である。このよう

に会合体を NIR-SPR を有するナノ粒子に吸着させるための基礎技術として、シリカナノ粒子上に Dye1~3 が、会合体を形成する条件と機構を明らかにした。

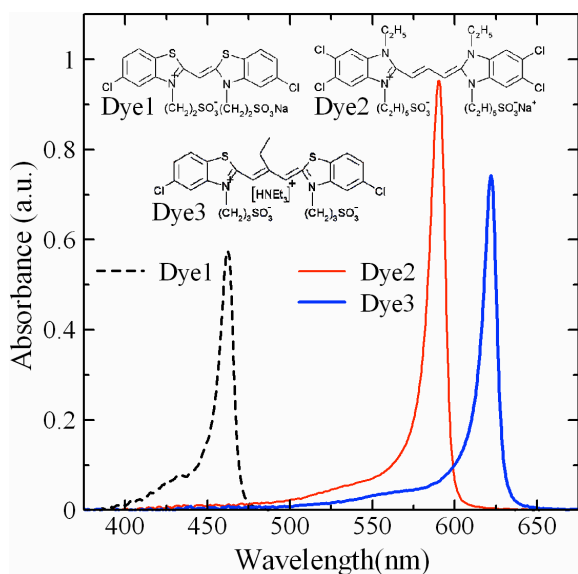


図 4. J 会合体分散液の吸収スペクトル

5. スピン・パイエルス物質 CuGeO_3 における不純物誘導磁性の研究

銅酸化物 CuGeO_3 はスピン・パイエルス転移と呼ばれる磁気相転移を示す。基底状態は Cu 原子の二量体化に伴い非磁性となるが、磁性を担う Cu 原子の一部を非磁性の Mg, Zn などと置換すると磁性が復活し、基底状態は反強磁性となる。本研究では CuGeO_3 への原子置換に伴う磁気モーメント発生と磁気秩序形成の機構解明を目的として、 $\text{Cu}_{0.970}\text{Mg}_{0.030}\text{GeO}_3$ に対する Cu 核四重極共

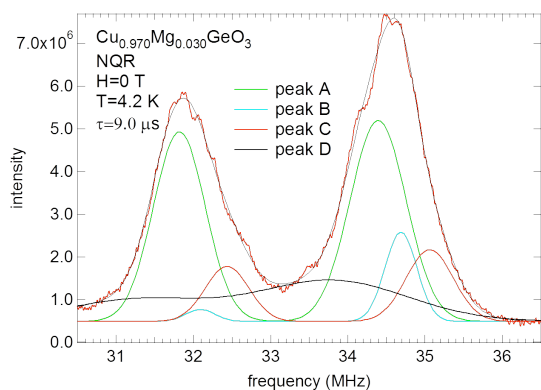


図 5. 4.2K における $\text{Cu}_{0.970}\text{Mg}_{0.030}\text{GeO}_3$ の Cu 核 NQR スペクトル

鳴(NQR)測定を行った。図 5 に示すように、4.2 K (常磁性相) における $\text{Cu}_{0.970}\text{Mg}_{0.030}\text{GeO}_3$ の Cu 核 NQR スペクトルは 4 つのピーク A, B, C, D から構成され、純粋な CuGeO_3 においても観測されるピーク A に加えて、局所構造の異なる Cu 原子サイトが 3 種類 (ピーク B~D) 生じていることが分かる。スピン・エコー信号の減衰時定数 T2 はピーク A が最短であり、このピークに対応する Cu サイトが最も磁氣的に活性である。さらに、反強磁性状態 (1.3 K) では 4 つのピークのうち、ピーク A の線幅が顕著に増大する。これらの事実は、磁気モーメントはピーク A に対応する Cu 原子サイト、すなわち Mg 原子に近接していない Cu 原子サイトに発生することを強く示唆している。

6. 室温水溶液からの真珠層様ナノ構造の直接作製

生体が創り出す無機材料は非常に高度な機能を持った有機無機コンポジット材料であるが、その優れた特性はそのナノ構造によるところが大きい。その規則性を保ったナノ構造の生成には生体内のタンパク質が強く影響を与えていると考えられているが、詳細な情報はまだ無い。本研究では、水溶液から天然の真珠層の上に直接アラゴナイトナノ結晶を析出させることにより、生体が創り出すナノ構造を持ったアラゴナイト層を作製しその構造を調査した。実験は近くに炭酸水素アンモニウムを配した塩化カルシウムまたは塩化ストロンチウム水溶液を用いて行った。天然の真珠層を模倣するために、前述した水溶液中でアラゴナイト成膜、PAA 膜の成膜を交互に繰り返し、積層膜を作製した。この生成膜はサブミクロン程度のアラゴナイト膜が積み重なったような構造をしており、それぞれ数ナノから数十ナノメートル程度のアラゴナイト単結晶からなっている (図 6)。基板である天然のアラゴナイト層からの配向状態を確認するために、アラゴナイトの代わりにストロンチアナイトを同条件で作製して X 線回折による分析を行ったところ、基板と後からその上に作製したアラゴナイトの配向状態はほぼ一致していることがわかった。このことから天然真珠層のナノ構造に近いアラゴナイト積層膜を作製し、その配向状態が基板の配向状態を受け継いでいることがわかったが、今後そ

のメカニズムについて詳細な調査が必要であると考えている。

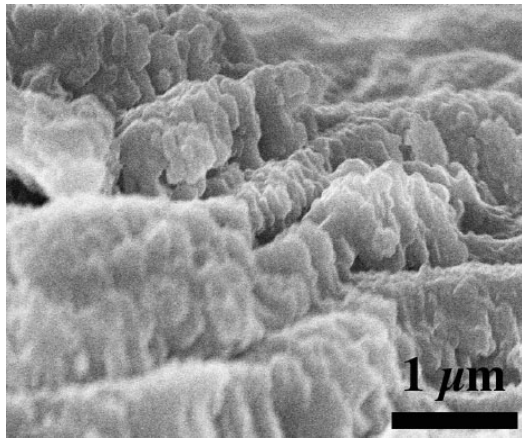


図 6. 合成したアラゴナイト積層膜断面の SEM 像

5. Mg 基合金薄膜の作製と水素吸蔵特性

本研究では薄膜作製方法の一つであるフラッシュ蒸着法を用いて Mg-Cu 薄膜を作製する。作製時の基板 (SUS304) をヒータを用いて加熱し、蒸着時の基板温度が薄膜の結晶構造や水素吸蔵特性に対してどのような影響を与えるかについて X 線回折および圧力-組成等温線図 (PCT 線図) の測定により評価を行った。

MgCu₂ をターゲットとして基板温度を変えて作製した試料の SEM-EDS による元素分析の結果、RT (室温) 蒸着および 100°C 蒸着の試料は蒸発材料よりも Mg の割合が大きくなった。一方、200°C 蒸着の試料は Cu の割合が大きくなった。これらは、Mg の蒸気圧が Cu の蒸気圧より小さいことが影響していると考えられる。

各基板温度で蒸着した試料の X 線回折図形から、蒸着時の基板温度が高い程平衡状態に近い条件で作製されるため、薄膜の形態ではあるもののバルクに近い状態になったことが推察された。また、MgCu₂ を形成するためにはより高温が必要なものもわかった。

図 7 に 3 種類の基板温度で蒸着した試料の PCT 線図を示す。3 種類の試料の中で最も水素を吸蔵したのは 100°C 蒸着の試料となり、RT 蒸着および 200°C 蒸着の試料の水素吸蔵量は 100°C 蒸着の試料の半分程度となった。200°C 蒸着の試料のほとんどは Cu であるため、圧力の上昇に伴い Cu 内に水素が固溶したため PCT は直

線的に変化した。一方、RT 蒸着の試料には多くの Mg が存在しているため、低温においても Mg が水素と反応し、小さなプラトー領域が確認できたと考えられる。RT 蒸着の試料と同じような組成であるにもかかわらず、100°C 蒸着の試料は RT 蒸着の試料の 2.5 倍程度の水素を吸蔵した。これは試料の結晶性の効果と考えた。

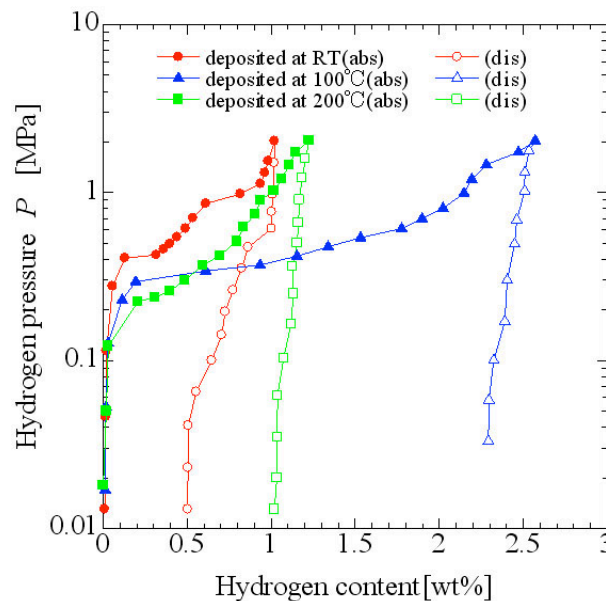


図 7. 基板温度を変えて作製した Mg 基合金薄膜の PCT 線図 (abs: 吸収, dis: 排出を示す)

【業績抜粋】

- Characterization of CdTe nanocrystals during their synthesis in liquid paraffin: optical properties and particle growth, G. Yordanov, H. Yoshimura, C. Dushkin, *J. Mater. Sci.* **46**, 2338–2344 (2011).
- A novel copper(II) coordination at His186 in full-length murine prion protein, Y. Watanabe and W. Hiraoka et al., *Biochem Biophys Res Commun.* **394**, 522-528 (2010).
- Foreign particle behavior at the growth interface of tetrahydrofuran clathrate hydrates, T. Suzuki, M. Muraoka, K. Nagashima, *J. Crystal Growth*, in press
- Fabrication of a Nacre-Like Aragonite/PAA Multilayer Film on a Nacre Substrate, A. Hayashi, T. Nakamura, T. Watanabe, *Crystal Growth and Design*, **10**, 5085 (2010).