

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

半導体ナノ結晶の超構造形成とタンパク質との複合化

2. 研究代表者

中嶋 琢也（奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 准教授）

3. 研究シーズ探索成果の概要

本研究では、半導体ナノ結晶を構成要素とする超粒子集合構造の形成と、超粒子集合構造へのタンパク質の複合化を目的として研究を行った。ヘテロ接合を有する半導体ナノ結晶（ナノロッド）が、双極子相互作用により1次元組織化し、タンデムナノワイヤを与えることを見出した。一方、キラル配位子により被覆された水溶性CdTeナノ結晶は、配位子の部分的な除去による分散安定性の低下と、粒子間の双極子相互作用により、ファイバーネットワーク状の自己集合構造を形成し、安定分散状態とは異なる吸収円二色性を与えた。また、水溶性CdTeナノ結晶の自己集合におけるシトクロムcの添加効果について評価した。シトクロムcは、1次元自己集合中に取り込まれ、CdTeナノ結晶の発光を効率的に消光し、ネットワーク構造中において、エネルギーまたは電子受容体として機能していることが示唆された。これにより、ナノ粒子超構造の構成要素としてのタンパク質、ならびにナノ結晶-タンパク質超構造の光電子機能の可能性が示された。

4. 研究シーズ探索のねらい

ナノスケールにおいて次元制御された物質はバルクにはないナノサイズ特有の性質を示す。さらに、このようなナノマテリアルを高次組織化することで単独では達成し得ない革新機能の発現が期待される。特に、ナノマテリアルによるキラル超構造の形成は生体システムの模倣やメゾスケールの超構造体特有のキロプティカル特性の発現において興味深い。その作製法はソフトマテリアルからのキラル転写法に限られている。一方、半導体ナノ結晶は代表的なナノマテリアルの一つであるが、半導体コアの双極子、表面極性基による相互作用、サイズなどの観点からタンパク質と類似した特徴を有する。本研究では、半導体ナノ結晶間の相互作用を階層的に制御することにより、自発的キラル超構造の形成とナノ結晶間の励起子相互作用に基づくキロプティカル特性の発現を目的とした。さらに、同次元のタンパク質との複合超構造の形成と、その光電子機能について探索した。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

半導体ナノ結晶を構成要素とする超粒子集合構造は、以下の二つのアプローチにより実施した。(1)高沸点溶媒中における異種半導体のエピタキシャル接合によるヘテロ接合半導体ナノ結晶を作製し、双極子相互作用に基づく1次元組織化、次いでタンデムナノワイヤ化を行った。作製したナノ結晶は主に高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)により評価した。(2)キラル配位子存在下において、水溶性のCdTeナノ結晶を作成した。余剰の配位子を取り除き、ナノ結晶の分散安定性(粒子間静電反発)を低下させ、正味の相互作用を増大させることで、双極子相互作用を駆動とする1次元組織構造を形成させた。TEMならびに円二色性(CD)測定により構造を評価した。

ナノ結晶-タンパク質複合自己集合体については、上記(2)の手法によるアニオン表面を有するCdTeナノ結晶の自己集合において、シトクロムc(Cyt c)を共存させることにより実施した。TEMならびに蛍光測定により集合構造を評価した。

5. 2 成果

(1)半導体タンデムナノワイヤの形成

オレイン酸保護の CdS または CdSe ナノ結晶をシーズとして、CdTe をエピタキシャル成長させた。180°Cに温度コントロールを行い40 分間加熱攪拌した。得られた試料を十分に精製した後、透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型X線分光法(EDS)、電子線回折により同定を行った。CdSe-CdTe ナノワイヤについても同様の実験を行った。

図 1 に合成した(a) CdS-CdTe ナノワイヤおよび(b) CdSe-CdTe ナノワイヤの TEM 像を示す。粒子径 3.5 nm の CdS ナノ結晶および CdSe ナノ結晶を原料とし上記の実験を行ったところ、ともにナノワイヤ構造が得られた。特に、CdSe-CdTe については、形成されたナノワイヤ間の相互作用により、発達したネットワーク状の凝集構造が観察された(図 1d)。また EDS 測定により元素プロファイリングを行ったところ、それぞれの半導体組成が交互に配列しているタンデム構造であることが示唆された。

ウルツ型の CdS や CdSe は原子配列に由来する大きな双極子を有するが、異種半導体をヘテロ接合させることにより、ナノ結晶中の分極が増大し、ナノ結晶間の双極子相互作用が単一成分に比べて大きくなることが予想される。180°Cの温度コントロールにより、保護配位子の着脱を制御することでナノ粒子間の相互作用、1次元配列を促し、接合によりタンデムナノワイヤが形成されると考察している。以上は、タンデム構造を有する半導体、金属ナノワイヤの自己組織化的形成の一般的方法論として期待される。

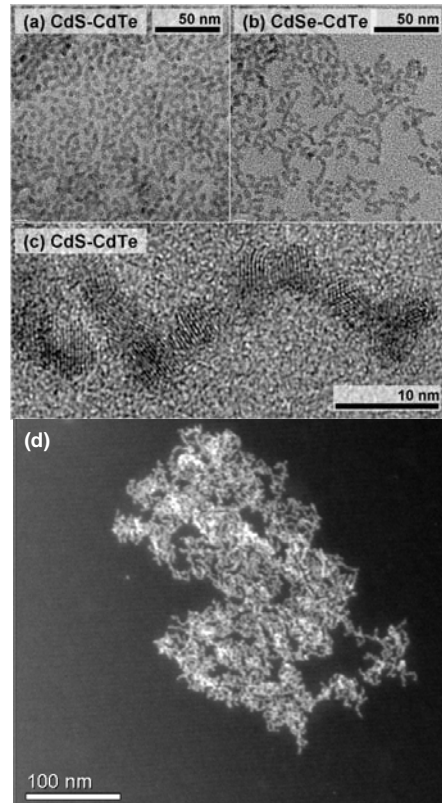


図 1. CdS-CdTe(a,c)及び CdSe-CdTe(b,d)の TEM 像(d:STEM 像)

(2)キラル配位子を有する CdTe ナノ結晶の水溶液中における超粒子構造体形成

キラル配位子(L-システイン)により被覆された CdTe ナノ結晶を調製した。貧溶媒を添加し、再沈澱法により余剰の配位子を除去し、イオン交換水に再分散させ室温で静置することによりナノ結晶の自己組織化を行った。

図 2 に L-システイン保護 CdTe ナノ結晶の CD スペクトルを示す。CdTe ナノ結晶は、余剰配位子の除去により、330 nm 以下において調製直後のサンプルとは異なる CD スペクトルを与えた。従って、320 nm 以下において、大きく負に出ているシグナル(as-prepared)は、フリーのシステインの寄与が示唆された。精製後のサンプルを静置すると、黄色溶液が 2 日程度で茶褐色へと変化した。静置 3 日後の CD スペクトルは、400~550 nm において、わずかに正のブロードなシグナルを与えた。さらに、静置すると、4 日後、茶褐色のゲル状沈澱を与えた。ゲル状の沈澱においても発光が得られ、CdTe ナノ結晶により構成されていることが示唆された。図 3 に静置 3 日後における集合構造の TEM 像を示す。非常に発達したファイバーネットワークの形

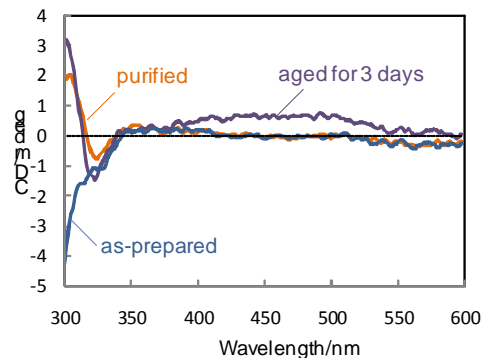


図 2. L-システイン保護 CdTe ナノ結晶の CD スペクトル変化

成が確認された。これがさらに発達することで、水溶液中における分散状態が保てず沈澱したものと思われる。高分解能 TEM 観察から、ファイバー構造は、CdTe ナノ結晶により構成されていることがわかった。溶液中で、図 3 のような集合構造が形成されるとすれば、図 2 で得られた CD スペクトルは、個々の安定分散状態とは異なる集合構造特有のキロプティカル特性を与えたものと期待される。今後、同一のサイズを有する D-システイン保護 CdTe ナノ結晶を用いて、キロプティカル特性の変化を評価する必要がある。

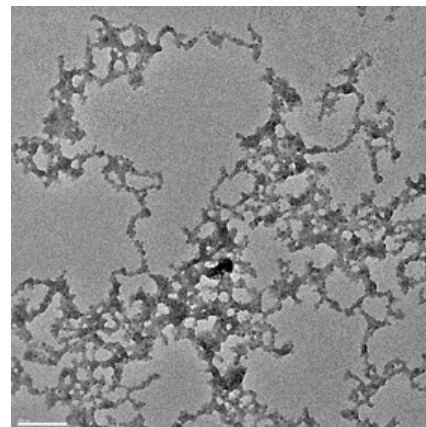


図 3. L-システイン保護 CdTe ナノ結晶の自己集合構造の TEM 像(精製後 3 日静置)スケールバー:100 nm

(3)半導体ナノ結晶-タンパク質複合自己集合体の形成

安定性の低下とナノ粒子間相互作用(双極子相互作用)により、水中において超構造を形成することを示した。そこで、チオグリコール酸保護のアニオン性 CdTe ナノ結晶の自己組織化におけるタンパク質(Cyt c)の添加効果について評価した。

Cyt c は、ウシ心臓由来の分子量 12,327 Da、等電点約 10 のものを用いた。すなわち、中性条件においてわずかにカチオン性を帯びている。CdTe ナノ結晶と Cyt c のモル比はほぼ 1:1 となるようにした。混合により CdTe ナノ結晶の発光強度が半分程度に消光されており(図 4 上)、これは、ナノ結晶の励起状態から Cyt c への電子移動またはエネルギー移動によるものと考えられ、両者間の相互作用が示唆された。図 4 に自己集合前後におけるサンプルの様子と吸収スペクトル変化を示す。4 日間の静置操作により、均一溶液(写真左)から赤褐色の沈澱を生じた(写真右)さらに、UV-vis スペクトルより、上澄みを評価したところ、Cyt c の吸収はほぼ観察されず、CdTe ナノ結晶とともに、自己集合構造に導入されていることが示唆された。図 5 に、集合構造の典型的な TEM 像を示す。幅 5 nm 以下の非常に微細なファイバーが複雑に絡み合った集合構造を形成していることが明らかとなった。ファイバー構造の幅はナノ結晶の直径におよそ一致し、1 次元集合構造を形成していることが明らかとなった。TEM 観察では、Cyt c の位置の確認は不可能であるが、アニオン性のナノ結晶に対して、カチオン性のナノ結晶間、あるいは、1 次元ファイバー間のコネクタ部位として機能しているものと予想される。このように、ナノ結晶自己集合構造中へのタンパク質 Cyt c の複合化を示唆する結果が得られた。

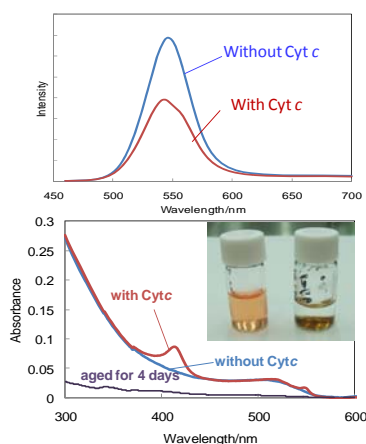


図 4. CdTe ナノ結晶-Cyt c 混合系の発光(上)ならびに吸収スペクトル(下)変化

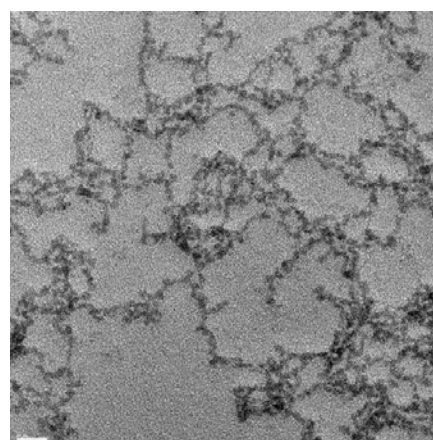


図 5. CdTe ナノ結晶-Cyt c 複合自己集合体スケール: 20 nm

6. 自己評価

水溶液中における半導体ナノ結晶の自己組織化を念頭に研究を進めていたが、図らずもヘテロ接合ナノ結晶間の双極子相互作用を利用したタンデムナノワイヤの形成手法を見出すに至った。一方、当初の目的であったキラル配位子被覆半導体ナノ結晶によるキラル自己集合体の構築については、CD スペクトルから集合構造中におけるキラル相互作用が示唆されたが、確定には至っていない。今後、キラル配位子のバリエーションをはじめ、さまざまな条件の検討によるデータの蓄積により学術的に大きな研究テーマとなることが期待される。さらに、本課題ではもう一つの研究の柱として、タンパク質との複合化と機能探索を目的に研究を行った。従来、報告されている半導体ナノ結晶 1 次元組織体へ組み込むという単純なアプローチであったが、蛍光消光実験ならびに電子顕微鏡観察からシトクロム *c* がナノ結晶からなるファイバー集合構造の構成要素として、あるいは、そのファイバー間架橋部位として複合化されていることを示唆する結果を示すことができた。詳細な構造体の評価、機能探索が必要であるが、その評価手法の検討も含め重要な課題となると予想される。

7. PO の見解

半導体微粒子をキラルな有機分子で覆って、微粒子の線状集合体を得ようというアイデアは面白く、結果が得られた。タンパク質との複合化も面白い試みである。残念ながら、当初の目論見を実証するには、すこし観測手段から見ても、ハードルが高かったように見える。実験計画をステップバイステップになるように構築しなおすことも必要である。また、当初計画にあった物質が合成・自己組織化で形成されたとしても、本当に目論見どおりの特性を示すかについて予測を、感覚的でなく作業仮説として仮にでも完成しておくことが必要であったのではないか。もう一押し足らなかったように見える。今回の結果を受けて、この分野研究し続けるに当たっては、成功確率を高める、多くの理論家、計測の専門家を含む関連研究者のディスカッションを行うなどして、道筋を再構成してやる必要がある。その上での研究継続による実証を期待する。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

なし

(2)特許出願

なし

(3)口頭発表

①学会

国内 2 件, 海外 1 件

- ・野々口 斐之・中嶋 琢也・河合 壯
“2成分系カドミウムカルコゲナイド半導体ナノロッドからのナノワイヤ構造の形成”
日本化学会第90春季年会(口頭)
- ・大田 快・中嶋 琢也・野々口 斐之・河合 壯
“キラル表面を有する半導体ナノ結晶の光励起電子移動とキラル認識能”
日本化学会第90春季年会(ポスター)
- ・T. Nakashima, Y. Kobayashi, K. Ohta, T. Kawai
“Optical Activity of Cadmium Chalcogenide Nanocrystals and Chiral Memory on the Surface”
5th International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry (Poster)

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

著書

「光ナノ科学への招待」長谷川靖哉・細川陽一郎・中嶋琢也 編著 (化学同人)