

2012年度
ATI 研究助成成果報告書

公益財団法人 新世代研究所

第 17 回

= 目 次 =

氏名	助成タイトル(採択時の所属部署)	ページ
吉田 靖雄	低温 STM による 1 次元量子ナノ構造磁性体の構築と局所磁性観察 (東京大学物性研究所ナノスケール物性研究部門 助教)	… 1
天野 健一	試料表面に形成される溶媒和構造の逆計算 (神戸大学大学院理学研究科 日本学術振興会特別研究員 PD)	… 3
鈴木 祐麻	”ナノスケールバンドエイド”による市販の逆浸透膜の簡易修復 (山口大学大学院理工学研究科環境共生系学域 助教)	… 5
菅原 克明	2 層グラフェン層間化合物の新規物性解明 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構 助教)	… 7
白土 優	可視光と電界を利用した界面反強磁性スピン制御方法の開発 (大阪大学大学院工学研究科 講師)	… 9
安田 琢磨	ナノ機能分子集積に基づく高速有機単結晶トランジスタの構築 (九州大学大学院工学研究科応用化学部門 准教授)	… 11
山下 隼人	高速 AFM によるナノ動態計測を用いた分子創薬基盤の開発 (慶應義塾大学医学部薬理学教室 日本学術振興会特別研究員 PD)	… 13
田口 敦清	紫外ナノ顕微鏡の開発 (独)理化学研究所近接馬ナノフォトニクス研究チーム 協力研究員)	… 17
筒井 真楠	1 分子熱電性能評価デバイスの創製 (大阪大学産業科学研究所バイオナノテクノロジー研究分野 助教)	… 19
竹澤 悠典	金属錯体形成を駆動力とした構造可変型 DNA ナノモチーフの構築 (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助教)	… 21
守谷 頼	酸化物ナノ細線における金属・絶縁体ドメイン壁の電流駆動ダイナミクス (東京大学生産技術研究所基礎系部門 助教)	… 23
平野 美奈子	イオンチャネルの 1 分子計測・操作による構造機能相関の解明 (光産業創成大学院大学光バイオ分野 講師)	… 25

低温STMによる1次元量子ナノ構造磁性体の構築と局所磁性観察

東京大学物性研究所

吉田靖雄

1. 背景と目的・目標

これまで、量子スピン系の研究は化学的手法によって得られた様々な化合物をモデル物質として盛んに研究が行われてきた。このようなバルク物質を用いた研究において、以下の2つの課題が考えられる。①これらの物質は、試料内のイオン間・分子間の磁氣的相互作用が1次元鎖内あるいは2次元面内で極端に強いいため擬低次元系とみなされているが、極低温では微弱な3次元の相互作用が無視できず、磁気秩序が生じるものも少なくない。②バルク物質ではスピン間の相互作用を原子スケールで微調整することは実質不可能であり、数値計算のモデルのように、相互作用のパラメーターを変化させながら系統的にその性質を調べるような研究は難しい。

一方、近年発展した走査トンネル顕微鏡 (STM) による原子・分子マニピュレーション (以下、単にマニピュレーションとする) を用いると、表面上で個々の原子や分子を動かしてナノサイズの人工構造物を作ることが可能であり、この手法を用いると理想的な1次元あるいは2次元量子スピン系を表面上に構築できると期待される。また、原子・分子間隔の調整により、スピン間相互作用を制御したり、系に原子スケールの欠陥を導入してその影響を調べたりすることも可能である。さらに、スピン偏極STMや非弾性トンネル分光は、表面における局所的な磁性を調べることを可能にするので、これらを構築したナノスケールの量子スピン系に適応することでバルク試料では難しかった局所的な磁性や相互作用パラメーターの依存性などを詳細に調べられると考えた。本研究では、走査トンネル顕微鏡 (STM) によるマニピュレーション技術を用いて、 $S=1$ を持つ酸素分子を構成要素とした1次元量子ナノ構造磁性体をAg(111)表面上にボトムアップ構築し、スピン偏極STMによる磁化測定と非弾性トンネル分光を行い、その基底状態および励起状態のエネルギー構造を調査することを最終目標にして研究が進められた。

この目標を達成するために、我々が最初に取り組んだのは、マニピュレーション技術とスピン偏極STM法の確立であった。どちらも低ノイズ・高安定度のSTMを要する難易度の高い技術である。特に、スピン偏極STMは現在世界でも非常に限られた研究グループでのみ可能な技術である。

2. 結果と考察 (マニピュレーションとスピン偏極STMの確立)

マニピュレーションの確立には、Ag(111)表面上にSTM探針を数nm突入させ、それによって散らばったAg原子を用いた。それらの原子の正確な制御をナノスケールで行うために、

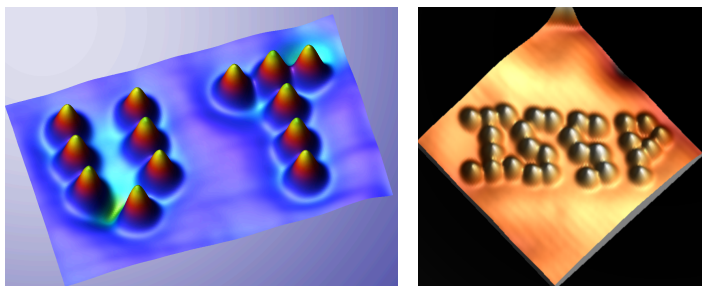


図1: 原子マニピュレーション法により、原子で描かれた東京大学の頭文字“UT”と物性研究所の頭文字“ISSP”。Ag(111)表面上のAg単原子を利用。

設計した通りの文字を表面上に描くことを目指し、図1に示すようにそのことに成功した。現在、マニピュレーションは安定に行えるようになっており、酸素分子によるナノ構造体の構築を行う基礎技術が確立されたとと言える。

次にスピン偏極STMに関しては、これまで磁気光学カー効果の測定から強磁性的な性質が報告されているAg(111)表面での

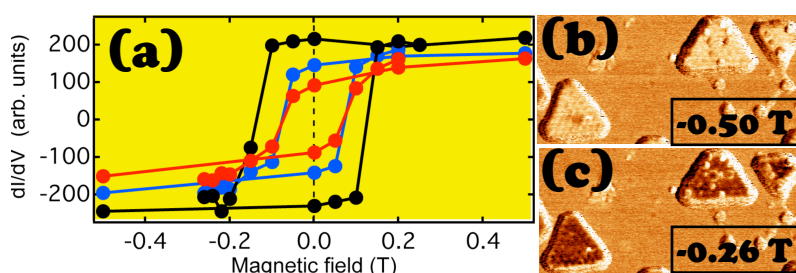


図2: Ag(111)面上のCoの三角形アイランドのスピンの偏極STM像(b, c)とそこから見積もられた各アイランドのヒステリシス曲線(a)。

探針には、超高真空中で清浄化されたW探針にFe薄膜を蒸着させたW探針とCrの板をワイヤー状に切り出して製作したCrのbulk探針を用いた。その結果を図2に示す。図2(b, c)に示すように、Ag(111)表面上に蒸着されたCo原子はAg(111)表面の三回対称性を反映して、三角形のアイランドを形成している。このアイランドのスピンの偏極コントラスト(微分伝導度: dI/dV シグナル)は、外部磁場の大きさによって変化することが確認された。これは、Coアイランドの磁気モーメントの向きが、磁場を変化させることで変化していることのためであり、スピンの偏極STMが成功していることを示している。さらに、スピンの偏極STM像の各アイランドで、コントラスト(微分伝導度の値)の平均化を行い、その値を測定された磁場の関数としてプロットすることで、それぞれのアイランドのヒステリシス曲線を見積もることに成功した。これにより、Ag(111)表面上におけるCoアイランドの強磁性的性質を確認することができ、スピンの偏極STMの確立とともに、Ag(111)表面上に酸素分子を吸着させた際の参照サンプルを得たと言える。

Co薄膜に対して、スピンの偏極STMを行い、スピンの偏極シグナルを得ることで確立を目指した。このサンプルのスピンの偏極STMを行うことは、技術の確立に加えて、後に酸素分子のスピンの偏極STMを行うための参照試料を得るという目的においても重要であった。なお、スピンの偏極

3. 結果と考察 (酸素分子の表面吸着)

本題である酸素分子の磁性を調べる前段階として、これまで低温における低速電子線回折 (LEED) で報告されている酸素分子の表面吸着構造を調べ、その磁性を明らかにするために酸素分子の低温吸着 ($T \sim 20\text{K}$) と低温STM観察を現在行っている。その結果の一部を図3に示す。低温20 K程度でAg(111)表面を酸素雰囲気中に曝露することで、図3(a)に示すようなライン状の構造が観察された。この構造は、低温LEEDで報告されている構造とは異なっており、構造解析および電子状態の解析を進めている。また、分子吸着時の試料の温度を詳細に変化させることで、構造がどのように変化するかを調べている。

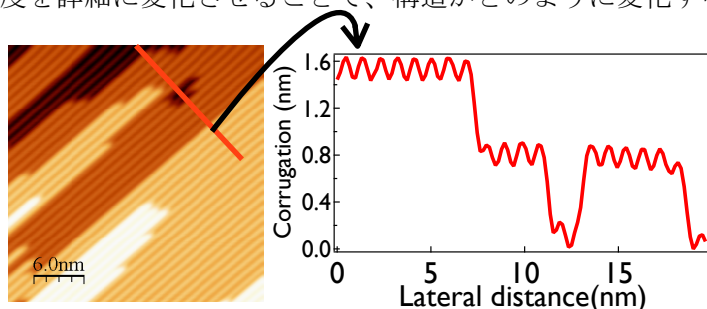


図3: 酸素分子を吸着させたAg(111)表面のSTM像(a)とその像の赤線部における断面の構造 (b)

また、酸素分子の吸着に関しては、未だ未解決な部分があるが今後繋がる結果が得られていると考えている。今後、分子吸着が確立した後は、本研究において確立したマニピュレーションとスピンの偏極STMを用いて酸素分子の1次元鎖の構築およびその局所的な磁性の調査を行って行く予定である。本研究の一部は、日本物理学会、日本表面科学会、国際真空会議 (IVC19)、Symposium on surface and nano science 2013において報告を行った。

4. まとめと課題

今回、表面吸着酸素分子の磁性と酸素分子を用いた1次元量子ナノ構造磁性体の局所的な磁性を調べるために、原子マニピュレーションの確立、スピンの偏極STM法の確立、そして酸素分子の低温における表面吸着を行った。その結果、マニピュレーションとスピンの偏極STMに関しては非常に良い成果を得ることができた。また、

試料表面に形成される溶媒和構造の逆計算

神戸大学大学院理学研究科

天野 健一

要旨

本研究は液中AFM（原子間力顕微鏡）やSFA（表面力測定装置）で測定される力を溶媒和構造、即ち、試料表面上の液体密度分布に変換する理論の研究である（私はこれを逆計算と呼んでいる）。これまでAFMやSFAで測定された力はやむなく溶媒和構造として捉えられてきた。しかし実際は、力は溶媒和構造ではない。さらに、プローブが試料表面近傍に存在する事によって溶媒和構造は壊れてしまうので、こういう事も考慮しつつ逆計算を行う必要がある。また、液体は連続体ではなく小さな粒子の集合体であるという事も考慮する必要がある。本研究ではこれらの難点を考慮した逆計算手法の研究を行った。測定で得られた力を溶媒和構造に変換する理論は液中AFMやSFAがつくられて以来数十年の間解く事の出来なかった難問である。しかし、本研究によってその難問を理論的に解くことが出来た。

1. 研究目的と成果

試料表面上に形成された溶媒和構造を実験的に測定するには現在の所、X線や中性子線散乱を利用する必要がある。しかし、それらの手法では、ガラスなどのアモルファス材料や生体試料表面上の溶媒和構造は測定できない。そこで私は、この様な表面上の溶媒和構造を測定するために液中AFM（原子間力顕微鏡）やSFA（表面力測定装置）に注目した。しかし、これらの装置はプローブと試料表面間の力しか測定できない。目標を達成するためには、測定された力を溶媒和構造（液体の密度分布）に変換する理論をつくる必要がある。本研究は、その変換理論の導出、検証計算、そして開発（改善）である。

液中AFMやSFAで測定された力を溶媒和構造に変換するには、(A) 液体を連続体ではなく微小な粒子の集団としてとらえる必要がある、また(B) プローブが試料表面近傍に配置する事によって元々あった溶媒和構造が壊れる事も考慮する必要がある。これらが、変換式を導出する上での難点であり、数十年の間変換式が提案されなかった事の原因と考えられる。しかし、本研究によって、プローブが感じ取った力を液体構造に変換する理論の導出に成功した。(I) 研究始めの初期は、理想探針と言って、プローブは液体と同一の粒子として近似した上で変換式を求めた。(II) 次に、様々な直径と表面溶媒和特性の球状探針が感じ取った力を液体構造に変換する理論を提案した。しかし、この理論では、扱える系は一次元であり、かつ、計算負荷も高く、また経験的なパラメーターとモンテカルロシミュレーションに頼る必要があるため実用性が低い。私の判断では、理想探針の変換方法の方が実用性が高い。(III) 次に私は、様々なプローブの形状と表面溶媒和特性が扱える変換理論を提案した。この理論がこれまでの変換理論の中で最も有用で洗練されたものである。私はこの理論を元に、液中AFM用とSFA用の変換理論を提案した。そして、剛体

型のSFAにおいて、理論の検証計算も行った。検証によると、本変換理論は実用的である事が判明した。ところで、この変換理論は理想探針の変換理論と異なり、プローブ周りの溶媒和構造がインプットデータとして必要とされる。そこで私は、そのインプットデータさえも必要としない手法を提案した。この手法では、プローブ周りの溶媒和構造の代わりに試料表面と液体粒子間の二体ポテンシャルをインプットデータとして利用する。この様に、私は本研究によって、液中AFMやSFAにおける理論的に大きいと考える成果を達成する事ができた。この成果は、本研究で期待された以上のものと考えられる。

2. まとめと今後の課題

本研究では、液中AFMやSFAで測定されるプローブが感じ取る力を元に試料表面上の溶媒和構造を求める変換理論の導出、検証計算、そしてその理論の開発（改善）を行った。これらの変換式によって、液中AFMやSFAの利用価値が高くなったと考えられる。また、ゆくゆくは液中AFMの測定精度が高くなることによって、その測定で得られた力を溶媒和構造に変換し、画像として綺麗な溶媒和構造が得られる様になると考えられる。また、アモルファス材料や生体試料表面上でも精密に溶媒和の力が測定できるようになれば、本研究の最大目標であるX線や中性子散乱で測定できない溶媒和構造の測定が出来るようになる。今後は、本変換理論のさらなる検証計算、そして実用化を行いたいと考えている。

研究成果（論文）

- [1]理想探針近似による変換 in a simple liquid (3D system). Ken-ichi Amano, Kazuhiro Suzuki, Takeshi Fukuma, and Hiroshi Onishi, arXiv:1212.1888 (2012).
- [2]理想探針近似による変換 in a binary and molecular liquids (3D system). Ken-ichi Amano, Kazuhiro Suzuki, Takeshi Fukuma, and Hiroshi Onishi, arXiv:1212.6138 (2012).
- [3]任意の直径と表面溶媒和特性の球状探針近似による変換 in a simple liquid (1D system). Ken-ichi Amano, arXiv:1209.0303 (2012).
- [4]様々な形状と表面溶媒和特性の探針を扱える変換 in a simple liquid (3D system). Ken-ichi Amano and Ohgi Takahashi, arXiv:1305.3967 (2013).
- [5]SFA の 条 件 下 で の 変 換 in a hard-sphere solvent (1D system). Ken-ichi Amano and Ohgi Takahashi, arXiv:1307.0942 (2013).
- [6]SFA の条件下での変換 in non-rigid system (1D system) & プローブ周りの溶媒和構造をインプットデータとして必要としない変換 (3D system). Ken-ichi Amano, arXiv:1309.3770 (2013).

“ナノスケールバンドエイド”による市販の逆浸透膜の簡易修復

山口大学大学院 理工学研究科 環境共生系学域

鈴木 祐麻

要旨

本研究の目的は、市販の RO 膜に存在するナノスケールレベルの欠陥を簡易に修復し、移流による汚染物質の膜透過を減少させることで水透過流速を損なうことなく効果的に汚染物質の透過量を減少させることである。本研究では PVA およびフルボ酸を用いてナノスケールレベルの欠陥を修復することを試みた。その結果、フルボ酸を用いることで移流による汚染物質の膜透過を大幅に減少することができた。

1. 研究目的と成果

1. 1. 目的

市販の逆浸透膜(RO膜)の活性層は 150 nm 以下と非常に薄い。そして、その薄さゆえに、活性層にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、そこからウイルスなどの汚染物質が移流により RO 膜を透過してしまうことは、市販の RO 膜が抱える大きな問題点の 1 つである。このことを踏まえ、本研究の目的は、市販の RO 膜に存在するナノスケールレベルの欠陥を簡易に修復し、移流による汚染物質の膜透過を減少させることで水透過量を損なうことなく効果的に汚染物質の透過量を減少させることである。

1. 2. 実験方法

本研究で使用した RO 膜は、界面縮合反応により作製された芳香族ポリアミド複合膜である。RO 膜の透過流速と Cl^- 、 NO_3^- および As(III) の除去率は Osmonics 社の SEPA CF-HP 平膜試験セルを用いて測定した。供給水の Cl^- 、 NO_3^- および As(III) の濃度はそれぞれ 1000mgCl/L (NaCl として供給)、1000mgNO₃/L (NaNO₃ として供給)そして 88mgAs/L とし、pH は HCl/NaOH を必要に応じて添加することにより pH = 5.2 あるいは 10.2 に調節した。 As(III) の酸解離定数 pK_a は 9.2 であるため、pH = 5.2 では中性の H_3AsO_3 が支配的化学種である。なお、申請時の計画ではローダミン-WT を対象物質とする予定であったが、予備実験の結果、本研究で用いた膜は非常にローダミン-WT 除去率が高く、膜を透過したローダミン-WT を精度よく定量するためには高濃度のローダミン-WT を原液に添加する必要があった。この結果を踏まえ、本研究では Cl^- 、 NO_3^- および As(III) を対象汚染物質として実験を行った。

1. 3. 透過データのモデリング

ろ過実験で得られたデータは、式(1)に示す濃度分極を考慮した溶解/拡散-移流モデルを用いて解析を行った。

$$\frac{1}{Re} = \left(\frac{\alpha}{\alpha} + \frac{B}{1 \alpha J_v} \right) e^{x \left(\frac{J_v}{P_k} \right)} + 1 \quad (1)$$

ここで Re は汚染物質の除去率、 J_v は水の透過流速 (m/d)、 α は移流により RO 膜を透過する水の割合、 $B(\text{m/d})$ は汚染物質の透過係数、そして k は汚染物質の境膜物質移動係数で

ある。膜を透過した汚染物質全体に占める移流で透過した汚染物質の割合(f_{adv})は、式(2)により計算した。

$$f_{adv} = \frac{C_b \alpha J_v}{C_p J_v} = \frac{\alpha}{1 - Re} \quad (2)$$

ここで C_b と C_p はそれぞれ原水と透過水に含まれる汚染物質の濃度である。

2. まとめと今後の課題

2. 1. 実験結果

予備実験として今回使用した市販の RO 膜を用いてろ過実験を行った結果、移流により RO 膜を透過する水の割合 α は全ての汚染物質および処理条件において 0.0005 となった。つまり、今回使用した RO 膜についてはナノスケールレベルの欠陥を通して膜を通過する水の割合は全体の 0.05% と非常に小さく、99.5% の水は溶解/拡散により膜を透過していることが分かった。次に、モデリングによって得られた $\alpha=0.0005$ の値を用いて式(2)に従って膜を透過した汚染物質全体

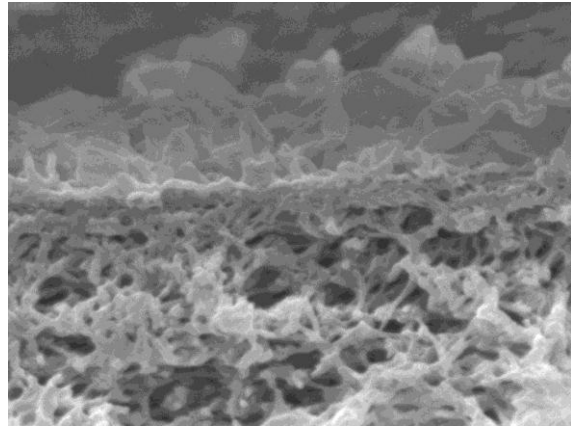


図1 フルボ酸をろ過した後の RO 膜の断面画像

に占める移流で透過した汚染物質の割合(f_{adv})を計算した。その結果、Cl⁻では最大 65%程度が、NO₃⁻では最大 15%が、そして As(III)では最大 5%が移流により膜を透過していることが分かった。

この結果を踏まえ、PVA およびフルボ酸を用いてナノスケールレベルの欠陥を修復することを試みた。しかし、PVA を使用した場合は水透過流速が著しく減少してしまい、ナノスケールレベルの欠陥を選択的に修復することはできなかった。その一方、市販培養土からの抽出・精製を経て得たフルボ酸を活性炭により塩素を除去した水道水に 5mgC/L になるように加え、0.5MPa で 5 分間ろ過を行い、その後、純水で膜の表面を洗浄してから同様のろ過実験を行った結果、 $\alpha=0.0001$ となり、移流による汚染物質の膜の透過を大幅に減少することができた。また、図1に示したフルボ酸によりナノスケールレベルの欠陥を修復した RO 膜の断面画像からも分かるように、膜の表面にフルボ酸のケーキ層は形成されておらず、水透過速度は修復前とほぼ同じであった。このことからフルボ酸によりナノスケールレベルの欠陥を効果的に修復できていることが分かる。

2. 2. 今後の課題

今後の課題は下記の項目を含む。

- ・修復条件の最適化
- ・欠陥修復を行った RO 膜の安定性評価
- ・スケールアップを念頭においた修復方法の簡易化

2層グラフェン層間化合物の新規物性解明

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 高橋研究室

菅原 克明

1. 背景と目的・目標

グラフェンにおけるディラック粒子の発見を契機に、炭素原子を用いた基礎・応用研究がこれまで行われてきた。また、グラフェンを積層した多層グラフェン(グラファイト)の間に原子・分子を貯蔵したグラファイト層間化合物(GIC)は、層間原子に依存した多彩な物性に関する基礎研究のみならず、Li イオンバッテリーの負極材として応用研究が行われてきた[1]。

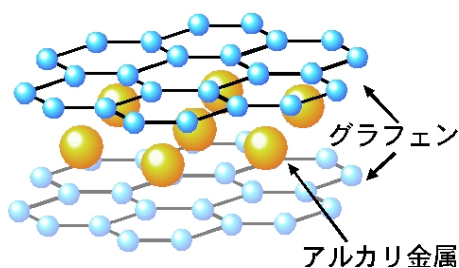


図1 :2層グラフェン層間化合物の結晶構造

GICの特異物性として、多層グラフェン層間に、K, Na等のアルカリ金属、またはCa, Sr等のアルカリ土類金属を挿入することで発現する超伝導が挙げられる。しかしながら、Caを挿入した層間化合物が、なぜアルカリ金属層間化合物よりも高い超伝導転移温度を有するのか解明されておらず、層間原子に依存した超伝導転移温度の変化の起源もまた未解決なままである。一方、ナノスケールまで薄くした2層グラフェン層間化合物(図1)は、グラフェンの積層数制御が困難なため作成の報告例がなく、基礎物性に関しては未だ明らかにされていない。さらに、積層数を制御した2層グラフェン層間化合物は、これまで作成が困難とされ、グラフェン作成で用いられた劈開法によって作成することはできない。

そこで本研究では、これまで作成不可能とされてきた数 nm 程度の厚さまで薄くした2層グラフェン層間化合物の作成を行い、物性に密接に関わるフェルミ準位近傍の電子状態を直接決定することが可能な超高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) によって、層間原子に依存した電子状態を明らかにし、特異物性発現機構の解明を行うことを目的とする。

2. 研究及び考察

まず、研究を進める上で最も重要な点は、大面積な2層グラフェンの作成である。本研究では、SiC基板をArガス雰囲気内で精密な加熱温度の制御によって、単層・2層グラフェンの作り分けを行った。得られたグラフェンのテラスサイズは、原子間力顕微鏡によって、少なくとも10 μm 以上のサイズの高品質なグラフェンであることを確認した。その後、2層グラフェンを超高真空化で90K程度まで冷却し、カリウム(K)とルビジウム(Rb)の蒸着を行った。低速電子線回折の結果、それぞれの試料において、バルクGICのC₈KとC₈Rbの結晶構造に類似した超周期構造の2x2構造を観測し、KまたはRbが挿入した2層グラフェン層間化合物の作成に成功したと結論した[2]。さらに、得られた試料を用いて、ARPESを行った結果(図2)、フェルミ面の形状において顕著な違いが現れた。金属原子が挿入されていない二層グラフェンのフェルミ面形状(図2(a))とは大きく異なり、Kま

たは Rb が挿入された二層グラフェン層間化合物(図 2 (b), (c))では、グラフェンのブリルアンゾーンの K 点に大きな三角形型のフェルミ面が形成されている事が見出した。この結果は K または Rb からの電子ドーピングによる効果で説明できる。さらに、興味深い点は、K 点で観測されたフェルミ面と同じ形状をしたフェルミ面が GIC の C_8K のブリルアンゾーンで予想される K' 点に形成していることを見出した。さらにブリルアンゾーン中心の Γ 点周辺には、自由電子的な円形フェルミ面を観測した。この円形のフェルミ面は GIC の C_8K や C_8Rb の超伝導に密接に関係している電子状態であることが 40 年前に予言されており [3]、グラフェン層間に電子分布を持つ「層間電子」であると結論し、2 層グラフェン層間化合物において層間電子存在していることを初めて明らかにすることに成功した。また、得られたフェルミ面形状から、キャリア濃度を見積もると、それぞれおよそ $\sim 1e^-/\text{unit cell}$ となり、確かに層間原子からグラフェン層に 1 個の電子がドーピングされている事がわかる。以上の結果から、作成されたアルカリ金属を挿入した 2 層グラフェン層間化合物において超伝導を示す可能性があることが示唆される [2]。

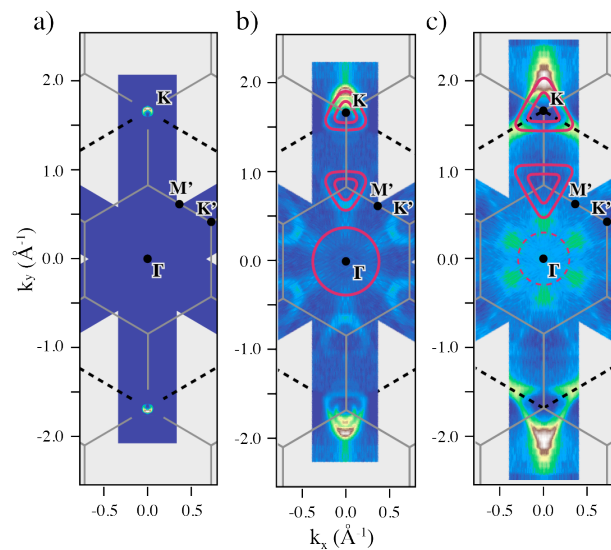


図 2 ARPES によって決定した(a)二層グラフェン、(b)Rb、及び (c)K を挿入した二層グラフェンのフェルミ面。明るい部分が実験的に決定したフェルミ面に対応する。実線は C_8K や C_8Rb で予想される GIC のブリルアンゾーン。破線はグラフェンのブリルアンゾーン。

3. まとめと課題

本研究によって、アルカリ金属を挿入した 2 層グラフェンにおいて、超伝導に密接に関わる“層間電子”の観測に初めて成功した。今後、層間電子における超伝導転位や高い電気伝導性を明らかにするために、電気伝導測定・磁化測定を行うことで、2 層グラフェン層間化合物の特異物性解明に向けて研究を進める。また、本研究では Mg 等の挿入を試みたが実験的に作成することは出来なかった。今後更なる高い超伝導の可能性を示すグラフェン層間化合物の作成を進める予定である。

引用論文

- [1] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **51** (2002) 1.
- [2] J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 195401.
- [3] T. Ohno, K. Nakao, and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47** (1979) 1125.

可視光と電界を利用した界面反強磁性スピン制御方法の開発

大阪大学大学院工学研究科

白土 優

要旨

反強磁性体／強磁性体界面には、交換磁気異方性と呼ばれる界面磁気異方性が発現する。本研究では、交換磁気異方性を外場によって制御することで、スピントロニクスに新しい機能性を付与することを最終的な目標として、反強磁性体への光吸収と磁気光学遷移に関する研究を行った。結果として、Pt/Co/ α -Cr₂O₃/Pt 系薄膜において、光学干渉効果に由来する磁気光学 Kerr 回転角の明確な振動を観測した。得られた結果を基に、 α -Cr₂O₃ 薄膜の光学定数を見積もり、光吸収（励起）による光学定数の変化を示唆する結果を得た。

1. 背景と目的・目標

スピナルブ薄膜は、スピントロニクスデバイスの代表であり、ハードディスクドライブの読み出しヘッド、磁気ランダムアクセスメモリ等に利用されている。本素子では、反強磁性体は強磁性体のスピン方向を一方向に固定するために利用されており、従来の素子では、一度その方向が定義されると、その後の方位制御が不可能な「静的効果」として利用されている。すなわち、従来制御不可とされてきた反強磁性スピンを制御することを可能にすることで、スピントロニクスデバイスに新しい機能性を付与することが可能になる。こうした中、申請者は、Pt/Co/ α -Cr₂O₃/Pt 薄膜において等温無拡散状態で交換磁気異方性を可逆的に反転させることが出来ることを報告しており [1]、本研究では、本技術の低エネルギー化、単一素子アクセス可能性を目指して、光による反強磁性 Cr スピンの制御に向けた研究を行った。特に、本課題では、磁気光学 Kerr スペクトルを用いて α -Cr₂O₃ 層の光学定数を高精度で決定し、 α -Cr₂O₃ 層内での可視光吸収についての検討を中心に行った。

2. 結果及び考察

図 1 に、 α -Cr₂O₃ 層厚を 200 nm とした Pt/Co/ α -Cr₂O₃/Pt 薄膜の磁気光学 Kerr 回転角スペクトルおよび、磁気光学 Kerr 楕円率スペクトルを示す。磁気光学 Kerr 回転角および楕円率は共に、光子エネルギー（波長）に対して明確な振動を示す。また、ここには示していないが、 α -Cr₂O₃ 層厚を変化させた薄膜では、振動周期と共に磁気光学 Kerr 回転角がピークを示す光子エネルギーが変化し、異なる α -Cr₂O₃ 層厚を有する磁気光学 Kerr 回転角スペクトルは、 d/λ (d は α -Cr₂O₃ 層厚、 λ は入射波の波長) を横軸に整理することで単一曲線として整理することが出来ることを明らかにした。この結果は、図 1 に示した磁気光学 Kerr スペクトルが、 α -Cr₂O₃ 層内での光学干渉効果によって生じていることを強く示唆する。これらの結果を基に、 α -Cr₂O₃ 層の光学定数（屈折率 n 、集光係数 κ ）を求めることが可能になる。磁気光学 Kerr スペクトルを解析することで得られた光学定数（屈折率 n 、集光係数 κ ）を基に α -Cr₂O₃ 層の透過率スペクトルを計算した結果を、図 2 に示す。図 2 には、実験により求めた α -Cr₂O₃ 層の透過率スペクトル（点線）も合わせて示す。計算に

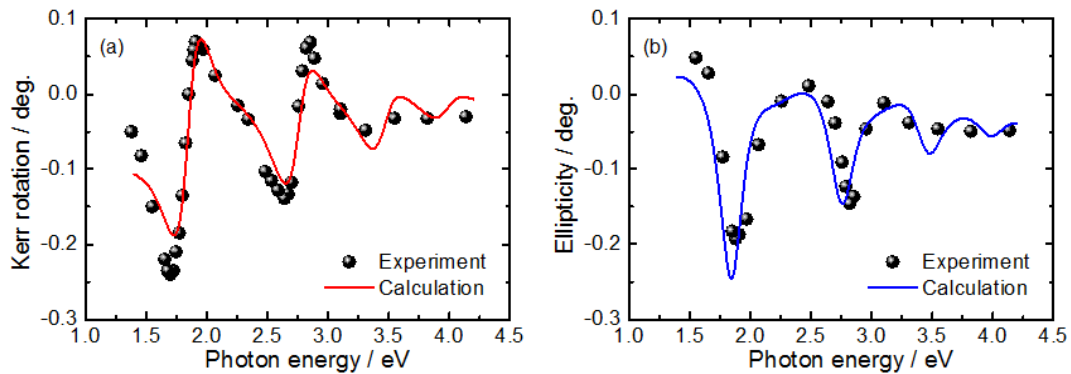


図1 Pt/Co/ α -Cr₂O₃/Pt 薄膜の(a)磁気光学 Kerr 回転角および(b)磁気光学 Kerr 楕円率スペクトル。

よって得られた透過率スペクトルは、実験値を概ね再現しているが、図中に実線矢印で示した位置で、実験値に計算では現れないディップが観測される。計算で得られた透過率スペクトルでは α -Cr₂O₃層内での光学干渉のみを考慮しているため、上記の結果は、矢印で示した波長(フォトンエネルギー)で α -Cr₂O₃の光学吸収($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (2.1 eV), 2T_1 (1.765 eV), 2E (1.705 eV)) [2]が生じていることを示唆している。また、計算値と実験値の相違は、光の電磁気効果による電気磁気効果の可能性もあるが、図1に示した磁気光学 Kerr スペクトルの温度依存性が小さいことを実験的に確認しており、電気磁気効果を含む光と反強磁性 Cr スピンの電磁気相互作用については、今後の課題である。

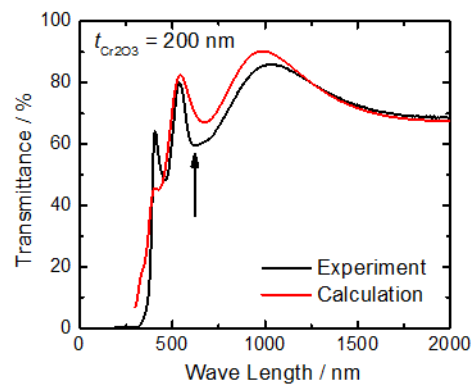


図2 α -Cr₂O₃ 薄膜の透過率スペクトル。測定には、 α -Al₂O₃ 基板の上に直接成長させた α -Cr₂O₃ 単層膜を用いた。

3. まとめと課題

本研究では、酸化物絶縁性反強磁性体 α -Cr₂O₃を用いて、 α -Cr₂O₃内での可視光吸収を利用した反強磁性スピン制御に関する基礎検討として、Pt/Co/ α -Cr₂O₃/Pt 系交換磁気異方性薄膜の磁気光学 Kerr スペクトルと α -Cr₂O₃層の光学干渉効果について検討した。作製した薄膜は、 α -Cr₂O₃層内での明確な光学干渉により磁気光学 Kerr 効果の増強効果を示した。また、透過率スペクトルについての検討から、 α -Cr₂O₃層内での光学励起を示唆する結果が得られた。今後は、 α -Cr₂O₃薄膜の光学励起と電気磁気効果と合わせた反強磁性スピン制御に関する検討を進める。

参考文献

- [1] Y. Shiratsuchi et al., Appl. Phys. Lett. 100, 262413 (2012).
 [2] B. B. Krichevtsov et al., Phys. Rev. Lett., **76** (1996) 4628.

ナノ機能分子集積に基づく高速有機単結晶トランジスタの構築

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

安田 琢磨

有機トランジスタは、アクティブマトリックスディスプレイや電子ペーパーの制御用デバイス、低価格供給できる有望な技術であり、活発な研究開発が進められている。優れた特性・機能を有する有機トランジスタを実現するためには、高速電荷輸送能を有する新たな有機半導体を設計・合成し、これらの分子を如何にしてナノからマクロスケールに渡って精緻に集積できるかが鍵を握っている。有機半導体分子からなる単結晶材料は、分子がほぼ完全な周期をもって配列していることが特徴であり、構造の不規則性や結晶粒界の影響を排除できることから、理想的な究極のトランジスタ特性を得ることが可能と考えられる。本研究では、高速電荷輸送特性を発現する有機半導体分子骨格を探索し、これらの分子を用いて結晶成長させ、分子集積構造とキャリア移動度の相関を実験的に明らかにし、革新的な超高速電荷輸送性を有する有機単結晶トランジスタの創製を目指した。

ジエノチオフェンを中心骨格とした特異的分子集積構造を自発的に形成する有機半導体分子を設計・合成した (Fig. 1)。DTT-8 をジクロロベンゼン溶液から結晶成長させることにより、単結晶マイクロリボン (幅: 10~40 μm 、長さ: 40~200 μm 、厚さ: 100 nm 以下) が形成できることを見出した (Fig. 2)。一方、アルキル基を伸長した DTT-12 を用いた場合には、六角形の形状を有するマイクロシートが特異的に形成されることがわかった。このように、末端置換基の化学構造の僅かな違いによってマクロスケールの集積構造体の形状が大きく変化することは電気物性を評価する上でも興味深い。

DTT-8 からなる単結晶マイクロリボンの X 線構造解析の結果 (Fig. 3)、マイクロリボンは結晶の c 軸方向に伸長しており、分子は a 軸方向 (基板垂直方向) にラメラパッキングした集積構造を有することが明らかとなった。ここで特筆すべきことは、分子中の 2 つの硫黄が、隣接する分子の 1 つの硫黄を挟み込む形で c 軸方向に沿って超分子アレイを形成している点である。分子間の硫黄-硫黄間距離は 3.34 \AA であり、通常ファンデルワールス半径の和 (3.6 \AA) より遥かに近接した状態にあり、マイクロリボン中で DTT-C8 分子の独立性が崩壊し、云わば無機半導体に類似した電子的な振る舞いを示す可能性がある。通常のホ

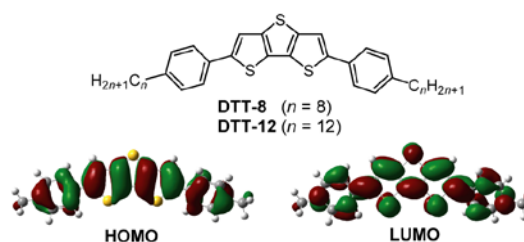


Fig. 1 Molecular structure of DTT-8 and DTT-12, and frontier orbital distributions for the π -conjugated core of the molecules calculated at the B3LYP/6-31G(d) level.

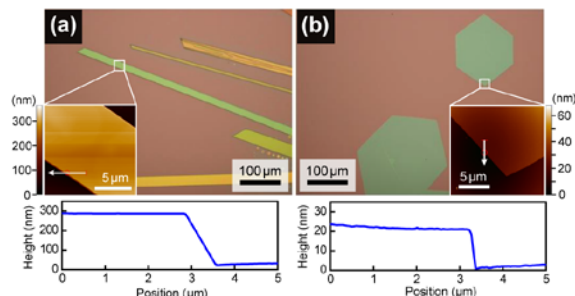


Fig. 2 Optical microscope and AFM images of (a) microribbons of DTT-8 and (b) microsheets of DTT-12 formed by drop-casting from their dichlorobenzene solutions.

ッピング伝導機構とは異なり、波動性を示す電荷によるバンド伝導性が支配的となることが予想される。

そこで、単結晶マイクロリボンおよびマイクロシートを電荷輸送チャンネルとして用いた有機トランジスタを構築し、電荷輸送特性を評価した (Fig. 4)。マイクロリボン・シートともに良好な p 型トランジスタ特性が得られた。驚くべきことに、**DTT-8** マイクロリボンを用いたトランジスタにおいて、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを遥かに凌ぐ $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を越える高いホール移動度が得られ、高速電荷輸送特性が発現することを見出した。On/off 比も 10^7 のオーダーの非常に高い水準であった。アモルファスシリコンの移動度は、約 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることから、本材料は極めて有望な有機半導体材料である。また、バンド計算により電荷輸送方向 (*c* 軸方向) に大きなバンド分散性が認められ、これが高い電荷移動度の起源であることを示した。**DTT-12** マイクロシートのホール移動度は $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、マイクロリボンよりも低い値であった。

これらの結果は、有機半導体において従来定説的であった分子間 π - π 相互作用を全く介さずに超高速移動度を実証した初の例である。即ち、ヘテロ原子間相互作用を活用して有機半導体分子を近接させる設計により、高速電荷輸送が実現できることを示す先駆的な結果である。本研究において、高速電荷輸送材料の新たな設計指針の開拓に成功した。

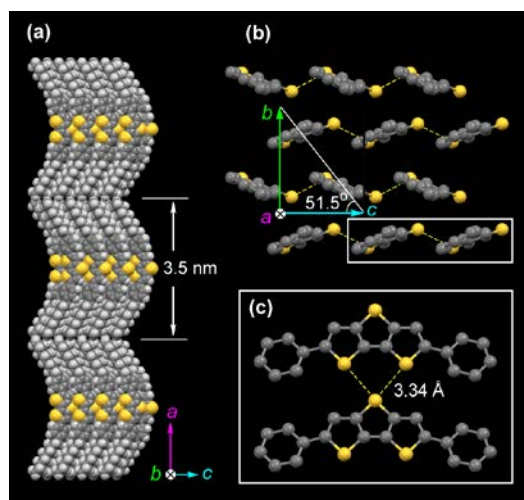


Fig. 3 (a) Space-filling representation of the crystal packing structure of **DTT-8**, showing layer-by-layer molecular association along the *a*-axis, which is normal to the substrate. (b) Herringbone molecular arrangement in the *b*-*c* plane. The dashed lines denote the close intermolecular S...S contacts. (c) Magnified view for two neighboring molecules linked through double S...S contacts, projected along the *b*-axis. Octyl groups and hydrogen atoms are omitted for clarity.

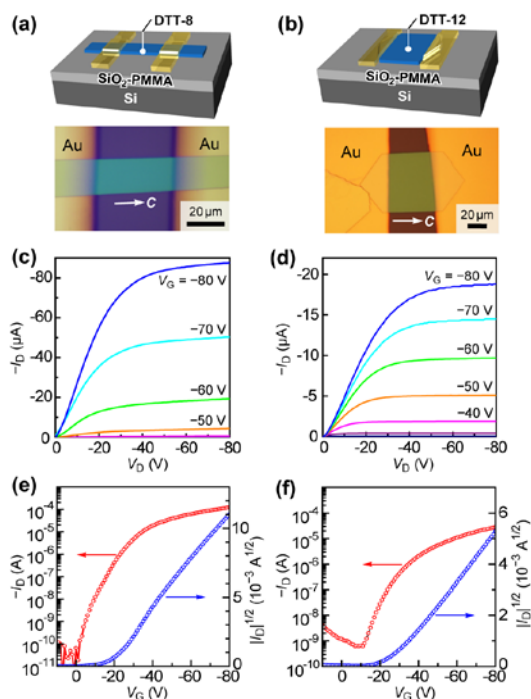


Fig. 4 (a,b) Schematic representations and optical micrographs of single-crystal OFETs, for which the microribbon and microsheet were grown on PMMA-coated SiO_2/Si substrates, and gold source and drain electrodes were then deposited on top of each single crystal. (c,d) Output and (e, f) transfer characteristics of the representative OFETs based on the **DTT-8** microribbon (left panels) and **DTT-12** microsheet (right panels).

高速 AFM によるナノ動態計測を用いた分子創薬基盤の開発

慶應義塾大学医学部薬理学教室

山下 隼人

1. 研究の背景と目的

現在の創薬プロセスでは1つの医薬品を製品化するのに多大な時間と費用が必要であり、少子高齢化が進む我が国では、より少ない研究開発費で効率的な創薬を実現するための技術革新が求められている。分子標的治療はその突破口となるアプローチの一つで、体内の特定の分子を狙い撃ちしてその機能を制御することで病気を治療する最新の治療コンセプトである。しかし、その実現には分子レベルからターゲットの作動メカニズムを理解する必要がある。そこで、本研究では生理溶液中において機能している生体分子そのものの動態を直接観察可能である高速原子間力顕微鏡(高速 AFM)を用いて、医学的に重要な疾患に関与する膜輸送タンパク質のナノレベルでの動態可視化に取り組んだ。ターゲットとして特に膜輸送タンパク質の中で最大のファミリーを形成し、薬剤(抗がん剤など)排出ポンプをメンバーに多く持つ ABC トランスポータと脳神経系の疾患に関与するアキアポリン4(AQP4)の1分子イメージングを行った。ミクロな構造ダイナミクスから病態の分子メカニズム解明に迫る事で、これらの知見を分子創薬実現に向けた基盤技術へと繋げる事が本研究の目的である。

2. 結果及び考察

2.1 ABC トランスポータの1分子構造の可視化

全ての ABC トランスポータは、ファミリー内で相同性の高い2つの NBD (Nucleotide Binding Domain) を持っており、ATP の結合・加水分解・解離のサイクルを繰り返しながら、それぞれのトランスポータの機能発現に必要な機械的駆動力を発生する ATP 依存性「NBD エンジン」として機能していることが知られている(図1)。従って、この NBD エンジンの活性制御技術が開発できれば、それはすべての ABC トランスポータの活性制御に適用可能である。しかしながら、NBD エンジンの動作サイクル中の構造変化や ATP 加水分解サイクルとの関係など、その動作メカニズムはよく解っていない。

本研究では、まず ABC ファミリー内で唯一イオンチャンネルとして機能しているメンバーでパッチクランプや遺伝子解析などを用いてその機能が詳しく調べられている CFTR(図1左端)の1分子イメージングを行った。HEK cell から単離精製された可溶化 CFTR

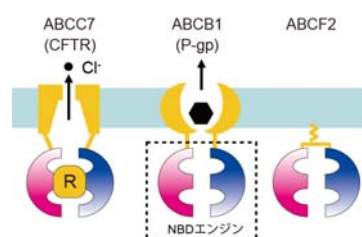


図1: ABC トランスポータの例

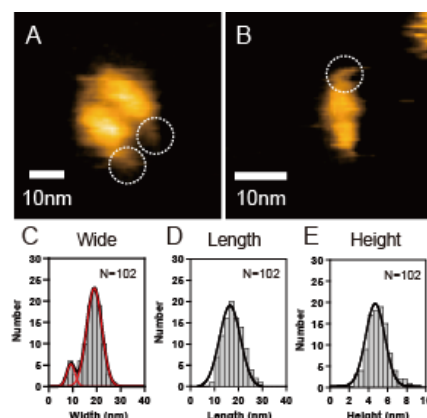


図2: CFTR の高速 AFM 観察

分子をマイカ基板に吸着させ高速 AFM 観察した所、2つの分子がペアになった2量体構造(図 2A)と単量体構造(図 2B)が観察され、それぞれの分子に突起構造が観察された(図 2A、B の点線)。これは CFTR に特徴的な NBD エンジンの制御を行う Regulatory domain(RD)であると考えられた。そこで RD に特異的に結合する抗体との複合体 CFTR の観察を行った結果、該当部分に抗体の結合が観察された。さらに NBD 直近の C 末端に付された FLAG-tag に結合する抗体との複合体の観察を行った所、2量体構造の側面に抗体の結合が観察されことから、NBD が RD の直下に位置している事が分かった。また、CFTR 分子サイズを解析した結果(図 2C,D,E)、分子の幅に単量体と2量体を示す2つのピーク(図 2C の約 10nm と 20nm)が見られ、分子数の大半が大きい方のピークに分布している事から、単離 CFTR の大半が2量体を形成している事が分かった。次に CFTR の膜中での構造および挙動を調べるため、脂質膜への再構成を行った。再構成膜をマイカに展開し、高速 AFM 観察を行った所、膜中に分子が散在し、それら分子の構造揺らぎを観察する事に成功した。また、これらの分子に蛍光修飾した FLAG-tag 抗体を結合させ、CCD カメラで観察した結果、マクロスケールでの膜中の CFTR の分布を示す蛍光像の撮影に成功した。これは CFTR が安定に膜に再構成されている事を示している。現在、これらの結果をまとめ論文投稿に向けて準備中である。

一方、CFTR を含め多くの ABC トランスポータは天然での発現量が少なく、結晶化出来ていないため、その構造研究は大きく遅れている。そこで、高速 AFM で ABC トランスポータの構造ダイナミクス観察および解析をより容易にするため、大量発現可能な昆虫細胞発現系の構築に取り組んだ。まず突破口として、NBD のみを主要な構造として持つ ABCF2(図 1 右端)の大量発現を行い、単離精製に成功した。現在、精製タンパク質の ATP 加水分解能の解析を行っており、今後、高速 AFM にてこの NBD の構造変化の可視化に取り組む予定である。

2.2 アクアポリン集合構造と自己免疫疾患の初期分子過程の可視化

アクアポリン 4(AQP4)は哺乳動物の脳に多く発現しており、水透過および細胞接着に関わっている。特に、アストロサイトのエンドフィートでは格子状のアレイ構造を形成し、このアレイの大きさは2種類のアイソフォーム(M1,M23)の発現割合に応じて変化する事が知られているが、機能との関連は明らかになっていない。本研究では、ヒト AQP4 の M1 および M23 それぞれを昆虫細胞で発現、単離精製し、脂質膜に再構成を行って、高速 AFM により観察した。その結果、M23 は 100×100nm 以上の大きなアレイ構造を形成し、この構造中でアクアポリン分子が4量体を形成する様子を高分解能で撮影する事に成功した(図 3)。一方、M1 は M23 のようなアレイ構造を形成せず、膜中において4量体が散在している様子が観察された。そこでこれらの試料を用いて、自己免疫疾患である視神経脊髄炎の初期過程として、アクアポリンへ自己抗体が結合する様子をリアルタイムで観察した。その結果、抗体注入後の Transient

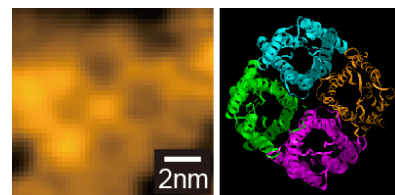


図 3:AQP4 四量体の高速 AFM 像(左)と原子モデル(右)

phase において、抗体はアクアポリンへ結合解離を繰り返す、その結合寿命にはアレイ構造の有無と抗

体結合の Valency(Monovalent と Bivalent binding)が強く関係している事が分かった。これらの結果をまとめ、現在論文投稿に向けて準備中である。

3. まとめと課題

本研究では、疾患に関与する膜輸送タンパク質の高速 AFM イメージングを通して、ミクロな構造ダイナミクスから病態の分子メカニズムの解明に取り組んだ。ABC トランスポーターの観察では、CFTR の 1 分子構造の可視化およびドメインの識別に成功した。今後は、薬剤投与時の構造変化の詳細を明らかにしていきたい。アクアポリンの観察では、精製タンパク質を脂質膜へ再構成する事で、脳のアストロサイトで見られるようなアレイ構造を再現する事ができた。さらに、自己免疫疾患の初期過程を分子レベルで可視化する事にも成功した。これらの結果は、アクアポリンが関与する視神経脊髄炎だけでなく、自己免疫疾患全般に広く役立てられる事が期待される。

謝辞

本研究は公益財団法人新世代研究所の研究助成により推進されました。関係者の方々に深く御礼申し上げます。

学会発表

相馬義郎、山下隼人、内橋貴之、安井正人、黄自強、安藤敏夫、「高速 AFM による CFTR チャネルのゆらぎの一分子動態観察」、日本生理学会(東京)、2013 年、3S61G-6

総説

相馬義郎、山下隼人 「チャネル 1 分子を動画で見たい」、日本薬理学雑誌、2013 Vol.141 No.5

紫外ナノ顕微鏡の開発

独立行政法人理化学研究所

田口 敦清

1. はじめに

波長が200nmから300nmの深紫外光は、フォトンエネルギーが分子の電子遷移準位に相当し、ラマン散乱や吸収分光など分光技術やイメージングにおいて有用な波長域である。この紫外光を用いて、ナノスケールの空間分解能で分子や半導体材料をイメージングし分析することを目的として、紫外ナノ顕微鏡の開発を進めている。

ナノの空間分解能を実現するためには、光をナノスケールの極限空間内に局在化させる必要がある。本研究では、金属アルミニウムを用いてナノプローブを作製し (Taguchi, J Raman Spectrosc, 40, 1324, 2009)、紫外プラズモンによる先端増強局在電場を用いて試料を局所励起し、紫外光学応答の空間分布を画像化する。

2. 高増強度紫外プラズモンプローブの設計

プローブの先端増強電場は、先端のアルミニウムナノ構造に強く依存する。プローブの構造として、石英プローブ先端にアルミニウムのナノ粒子 (直径60nm) が付着した粒子プローブと、中実のアルミニウムを先鋭化したコーンプローブ (先端径20nm) とについて、3D-FDTD計算を用いて、プローブ先端の電場増強効果を検討した (図1)。粒子プローブの先端に波長257nmの光を集光した時には、プローブ先端に強い電場の局在が生じた (図1 (A))。これに対して、中実のアルミニウムワイヤでは、電場の先端増強効果がほとんど得られなかった (図1 (B))。粒子プローブでは、ナノ粒子がナノサイズのキャビティとして働き、強い増強が得られると解釈できる。これら2つのプローブ先端における電場スペクトル (入射光スペクトルで規格化) を図1 (C)に示す。粒子プローブでは、波長200nmから400nmまでのブロードな範囲で、電場の増強が得られている。それに対して、中実プローブでは計算したスペクトル範囲で増強効果が得られなかった。以上の結果から、先端にナノ粒子を有する構造を作製することが、深紫外で強い増強を得るために重要であることが分かった。

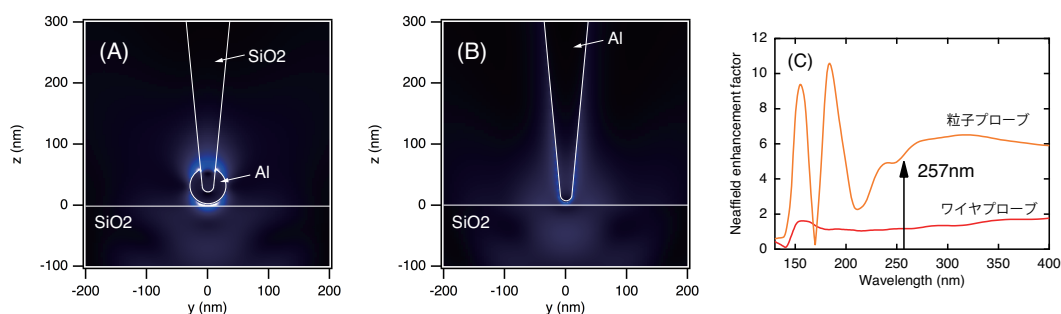


図1 : アルミニウム粒子プローブ (先端のAl粒子の直径は60nm) (A)とコーンプローブ (先端径20nm) (B)に波長257nmの光を集光した時の電場分布。(C) 粒子プローブとコーンプローブの電場増強スペクトルの比較。SiO₂基板下方より集光ラジアル偏光ビーム (NA1.35) で励起した。

3. アルミニウムナノプローブの作製

先端にアルミニウムナノ粒子をもつアルミニウムプローブを作製した。フッ酸エッチングを用いて先鋭化した石英ファイバーの先端に、アルミニウムを真空蒸着した。アルミニウムの真空蒸着では、アルミニウムはスムーズな薄膜になりやすい。そこで、蒸着速度を遅く設定し、蒸着量を少なくした。その結果、先端に直径60nm程度のアルミニウム粒子がグレイン化したプローブを作製することができた(図2)。

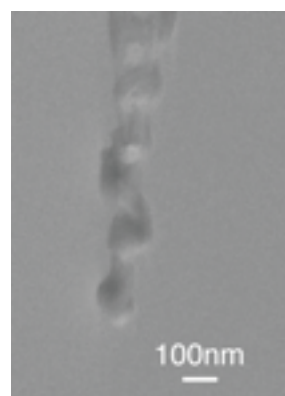


図2. 作製したアルミニウムプローブのSEM画像。

4. アルミニウムナノ粒子の紫外プラズモンの確認

直径が数10nmの大きさのアルミニウム粒子が、深紫外プラズモン共鳴を持つことを確認した。アルミニウムプローブ先端のプラズモン共鳴を直接測定するのは容易ではないため、石英基板上にアルミニウムナノ粒子アレイを作製し、その消光スペクトルを測定した(Taguchi, Appl Phys Lett, 101, 081110, 2012)(図3)。アルミニウムナノ粒子のサイズを精密に制御するために、基板上にポリスチレン球を六方最密に自己集積させた後、電子レンジで加熱することで、ポリスチレン球同士の間隙を減少させた。次に、この間隙の減少したポリスチレン球をマスクとして用いて、アルミニウムを蒸着した後、ポリスチレン球を除去することで、直径が80nmから50nmのアルミニウムナノ粒子を作製した(図3右のSEM画像)。消光スペクトルは、サイズに応じて、波長が270nmから340nmの間で明瞭なピークを示した。SEM画像から測定したアルミニウムナノ粒子の寸法に基づいて、FDTD計算によりアルミニウムの消光スペクトルを計算した結果(図中点線)、実験で得られたピークと良く一致した。このことから、測定された消光ピークはプラズモン共鳴に由来していることを確認した。

5. 最後に

本研究では、アルミニウムプローブの構造を設計し、実際にプローブを作製した。また、アルミニウムナノ粒子が紫外プラズモン共鳴を示すことを実験的に確認した。本研究で得られた成果を元に、今後プローブ制御システムと組み合わせ、ナノイメージングに取り組んでいく。

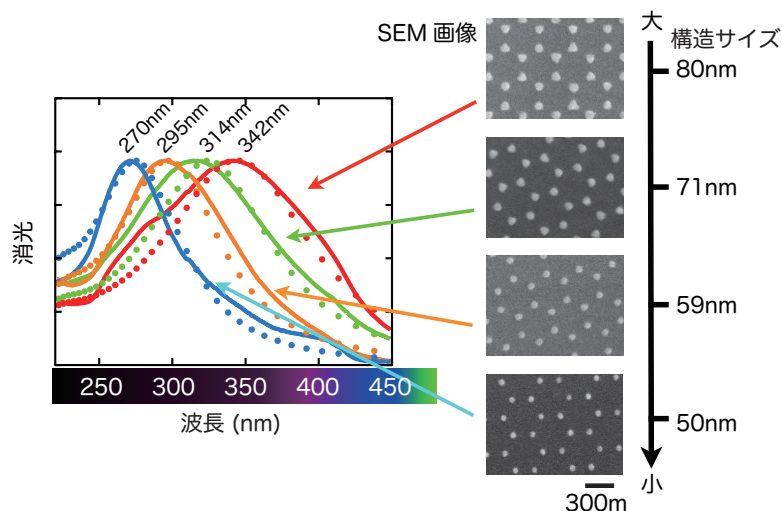


図3. アルミニウムナノ粒子の局在共鳴プラズモン。左図実線、測定された消光スペクトル。左図点線はFDTD計算による再現。右は作製したアルミニウムナノ構造のSEM画像。

1 分子熱電性能評価デバイスの創製

大阪大学産業科学研究所

筒井 真楠

分子間の相互作用がない単一分子では、分子の集合体として機能する有機薄膜材料とは全く異なる機能が発現する。この単一分子の機能を利用することで、無機バルク材料、超格子薄膜、ナノワイヤー等の既存の無機熱電材料で未だ打破できていない、無次元性能指数 $ZT > 3$ の壁を超える高い熱電エネルギー変換効率を実現できると期待されている。本研究では、単一分子熱電性能評価技術を構築し、これを用いて、量子閉じ込め効果を反映する電極/単一有機分子/電極接合系に特有の電子状態を利用した高 ZT 単一分子熱電素子の創製に向けた、1 分子熱電性能評価デバイスを創製する。

単一分子接合の熱電特性は、分子のフロンティア軌道レベル、電極-分子カップリングの強さ、分子長によって大きく変化するだけでなく、分子の配向や電極-分子接合部の形状によっても大きく変化する。そこで、「単一分子接合の作製」→「熱電特性測定」→「分子接合破断・再形成」を繰り返す制御プログラム（図 1）を構築・導入することで、単一分子接合の接合形状や分子配向による特性のバラつきを効率的に評価可能な 1 分子熱電性能評価法の創成を試みた。

1 分子熱電特性測定用デバイスとして、ヒータ/温度計組込み型ナノ加工ブレイクジャンクション（Sci. Rep. 2, 217 (2012)）を用いた。このデバイスでは、弾性基板の撓みをピエゾ素子により機械的に制御することで、単一分子接合の作製/破断を繰り返し行うことができ、また接合部に隣接するヒータを通電加熱させることで、接合に熱起電力を生じさせそのゼーベック係数を計測することが可能になる他、微小温度計を用いて接合を流れてくる熱量を検出することで、単分子接合の熱伝導度を見積もることも原理的に可能となるものが期待できるものである。

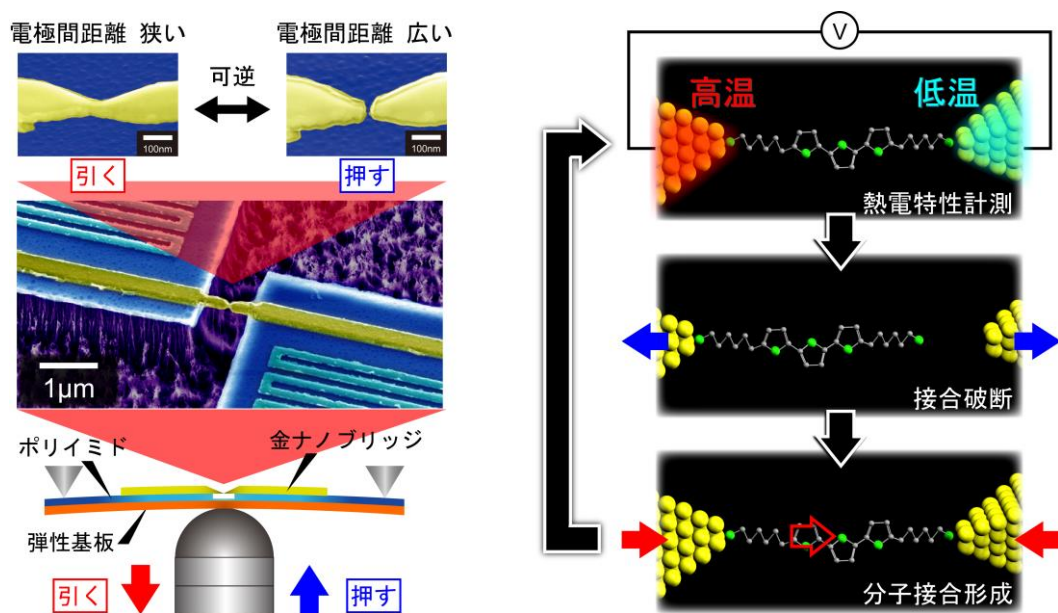


図 1. ヒータ/温度計組込み型ナノ加工ブレイクジャンクションを用いた 1 分子熱電特性測定.

開発した計測系の動作確認のため、Au 単原子鎖のコンダクタンスと熱起電力の同時測定を行なった(図 2)。データ収集効率を向上させるために、Au 接合が数原子個に狭窄された段階で熱起電力測定を開始するように、測定プログラムを設計した。ヒータを加熱させた場合、ヒータに印加する電圧に比例する起電力が接合部で観測された。その大きさは、単原子鎖の形成が示唆される $1G_0$ プラトー ($G_0=2e^2/h$ はコンダクタンスの量子化単位)が観測されている時点においても、ある程度大きな値を示し、ヒータ電圧 2V 時において、約 $50 \mu\text{V}$ 程度の値であった。また、熱起電力を接合電気伝導度に対してプロットしたところ、熱起電力の揺らぎは、接合コンダクタンスが $1G_0$ の整数倍の状態において、極小値を示すことが明らかになった。これは、バリスティックに接合を伝導する電子が、バルク電極内において散乱される結果生じる量子干渉効果 (Phys. Rev. B 59, 12290 (1999)) による起因するものであると考えられ)。また、得られた熱起電力から見積もったゼーベック係数は、負号がマイナスであった。これは、量子ポイントコンタクトにおいて観測されている熱起電力の量

子化現象 (Semicond. Sci. Technol. 7, B215 (1992)) と定性的に一致している結果となっている。このように、金原子サイズ接合において、1次元バリスティック電子系に特有の熱起電力の振る舞いを観測出来たことから、今回実施した熱起電力とコンダクタンスの同時計測が、原子サイズ接合に応用可能なものであることを確認することができた。

現在、同手法を用いた1分子電気伝導度とゼーベック係数の同時測定を進めているところである。

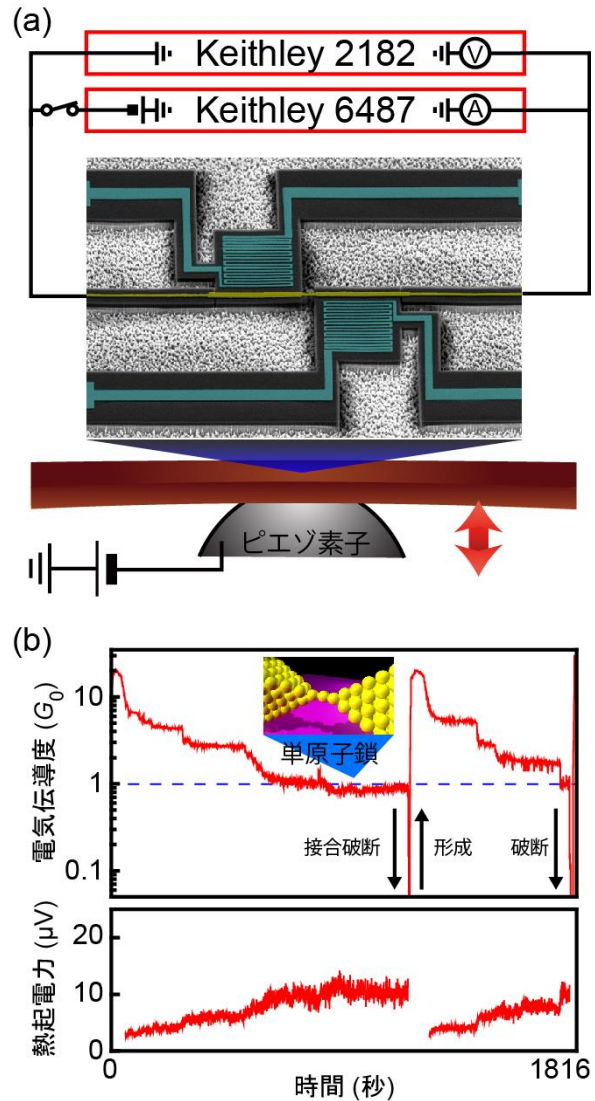


図 2. 熱起電力とコンダクタンスの同時計測. (a)測定系の模式図と(b)測定結果の一例. 接合の開閉を繰り返しながら、コンダクタンスと熱起電力の変化を記録することができている。

金属錯体形成を駆動力とした

構造可変型 DNA ナノモチーフの構築

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

竹澤 悠典

1. 研究背景と目的

DNA は、核酸塩基間の相補的な水素結合により配列特異的に会合し、二重らせんやジヤンクションなどの高次構造を形成する。近年、綿密な塩基配列設計に基づいて会合過程をプログラムすることで、複数の DNA 鎖を自己集合させ、二次元や三次元のナノ構造体を構築する研究が盛んである。本研究は、天然塩基対間の水素結合に加えて、多様な立体構造や熱力学的安定性を有する金属錯体の形成を駆動力とした、新規 DNA ナノモチーフの構築を目的としている。ターゲットとして DNA ナノ構造の重要なモチーフである DNA 三叉路分岐(3WJ)構造を選択し、分岐部分に金属錯体を導入し 3WJ の安定化や構造誘起の検討を行った。

2. 結果及び考察

3WJ は互いに相補的な塩基配列を持つ 3 本の DNA 鎖からなり、中央に分岐部分を持つ

(図 1)。分岐部分に位置するヌクレオチドに金属配位子を導入し、金属錯体形成により 3 本の鎖をクロスリンクすることで、3WJ の安定化や構造誘起・構造変換が実現できると考えた(図 2)。図 1 に矢印で示すように、ヌクレオチドのリボース部位の 2'位が分岐の中央を向いている。そこで、配位子をヌクレオチドの 2'位にリンカーを介して導入することとした。配位子としてビピリジン(bpy)を導入した DNA 鎖 L_1 , L_2 および L_3 を合成し、これらをアニーリングして人工 3WJ 構造 $L_1L_2L_3$ を得た(図 2)。3WJ 構造の形成はポリアクリルアミドゲル電気泳動により確認した。

人工 3WJ 構造 $L_1L_2L_3$ に種々の金属イオンを添加し、安定性を融解実験により評価した。図 3 には Ni^{2+} イオン存在下における融解曲線を示した。 Ni^{2+} イオンの当量の増加に伴

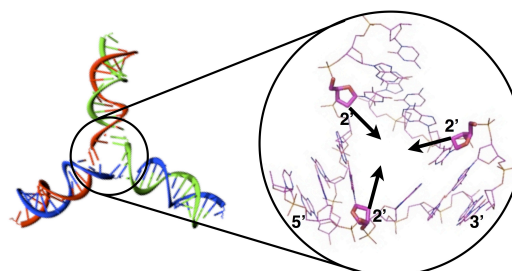
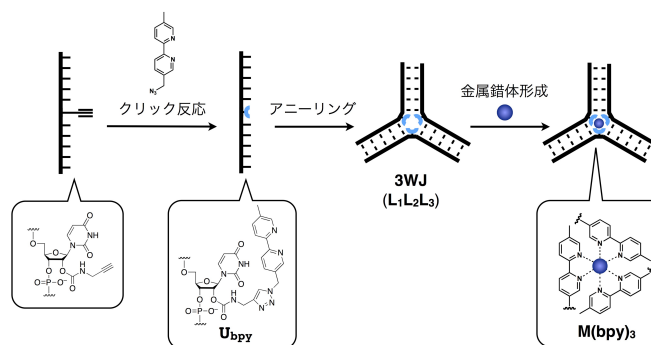


図 1 DNA 三叉路(3WJ)構造。右は結晶構造(PDB: 2ET0 より)。



L_1/S_1 5'-GAA GGA ACG XAC ACT CGC AG-3'
 L_2/S_2 5'-GTT CCA CGC XAC GTT CCT TC-3'
 L_3/S_3 5'-CTG CGA GTG XAG CGT GGA AC-3'
 L_1-L_3 : X = U_{bpy} , S_1-S_3 : X = T

図 2 金属錯体形成による人工 DNA 三叉路(3WJ)構造の安定化。
 U_{bpy} : ビピリジン(bpy)修飾ウリジン誘導体。 L_1 , L_2 , L_3 : ビピリジン修飾人工 DNA 鎖。 S_1 , S_2 , S_3 : 天然配列の DNA 鎖。

い、融解曲線は高温側に徐々にシフトし、安定性の上昇が確認された。Ni²⁺イオンを1当量加えたとき、すなわち[bpy]:[Ni²⁺] = 3:1のときに最大の安定化が見られ、融解温度の上昇(ΔT_m)は約9 °Cであった。一方、含まれるbpyの個数を0, 1, 2, 3個と変えた3WJ(**S₁S₂S₃**, **S₁S₂L₃**, **S₁L₂L₃**, **L₁L₂L₃**)についても同様の評価を行った。その結果、分岐部分に3個のbpyを含む**L₁L₂L₃**のみが顕著な安定化を示した。このことから、3WJの分岐部分でbpyとNi²⁺の3:1錯体Ni(bpy)₃²⁺が形成し、3本のDNA鎖がクロスリンクされて、3WJ全体の安定性が上昇したと考えられる。紫外可視吸収スペクトルにおいても318 nmにNi(bpy)₃²⁺錯体に帰属される吸収が現れ、さらに円二色性スペクトルからDNAのらせん性を反映して錯体のキラリティー(Λ 体, d.e. = 12%)が誘起されたことも明らかとなった(図4)。

その他の遷移金属イオンでは、Fe²⁺、Co²⁺イオンの添加によっても3WJの安定化が見られた。興味深いことに、安定化の程度はNi²⁺($\Delta T_m = +9$ °C) > Fe²⁺(+5 °C) > Co²⁺(+3 °C)の順であり、[M(bpy)₃]²⁺錯体の全生成定数 β_3 (それぞれlog $\beta_3 = 20.2, 17.2, 15.9$)と同様の傾向が見られた。これは、金属錯体の安定性に基づき金属種を選択することで、3WJ全体の熱的安定性をコントロールできることを示唆しており、DNAナノモチーフの設計指針になると考えている。

3. まとめと今後の課題

本研究では、ビピリジン(bpy)配位子を導入した人工DNA鎖を用いて三叉路分岐(3WJ)構造を構築し、Ni(bpy)₃²⁺錯体の形成により、その安定性を上昇できることを見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1212–1216)。DNAの塩基配列設計に加えて、金属錯体の分子設計を活用することで、DNAナノ構造のプログラミング性を向上できるものと考えている。現在、リンカーのデザインを変えたbpy修飾DNA鎖も合成し、人工3WJモチーフの構造最適化を行っており、十字型構造など他のDNA分岐構造への適用も検討している。さらに安定性の精密制御により、金属錯体形成や配位結合の組み換えをトリガーとしたDNA二重鎖や3WJ構造などの相互変換を実現し、DNAナノモチーフの動的構造変換やDNAナノマシンの構築への応用を計画している。

4. 謝辞

本研究は、東京大学大学院理学系研究科化学専攻生物無機化学研究室の塩谷光彦教授のもとで行ったものであり、塩谷教授のご指導に感謝いたします。また、実験を共に進めた研究員のJean-Louis Duprey博士をはじめ、研究室メンバーに感謝いたします。

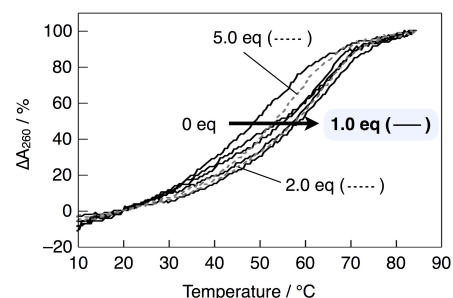


図3 人工DNA三叉路構造(L₁L₂L₃)のNi²⁺イオン存在下における融解曲線。[L₁L₂L₃] = 1.0 μM, [Ni²⁺] = 0, 0.3, 0.7, 1.0 (—), 2.0, 5.0 μM (---), 10 mM MOPS (pH 7.0), 100 mM NaCl, 0.2 °C/min.

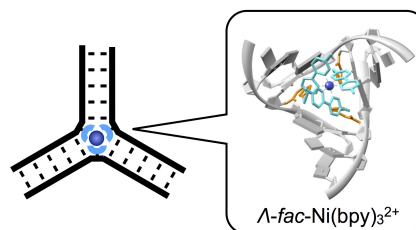


図4 DNA三叉路3WJの分岐点に形成したNi(bpy)₃²⁺錯体の推定構造。図には Λ -fac体を示

酸化物ナノ細線における金属-絶縁体ドメイン壁の

電流駆動ダイナミクス

東京大学生産技術研究所

守谷 頼

1. 背景と目的・目標

強相関電子系酸化物における、単一の金属-絶縁体ドメイン境界面（ドメイン壁）は 1) ナノサイズの細線、2) 単結晶、3) 歪のかからない構造、の3つの条件を満たした時のみ観測される特殊な現象である。単一のドメイン壁においては、図1に示すように、伝導電子がドメイン壁を通過する際に生じる界面での熱電効果によって、ドメイン壁の近傍が電流の向きによって加熱または冷却される。このことは、十分に大きな熱電効果を生じる材料中においては、この局所熱電効果によって電流の流れる方向に沿ってドメイン壁を運動させることが実現可能であるということをしめしている。

本研究ではこの強相関電子系酸化物酸化バナジウム(VO_2)の1次元ナノ細線を用いた、電流駆動による金属-絶縁体ドメイン壁の移動の実現と、さらにそのドメイン壁駆動を活用した新機能素子の創出を目的としている。

2. 結果及び考察

作製したナノ細線の金属-絶縁体転移を光学顕微鏡により観測した。図2において、細線幅 $1.4 \mu\text{m}$ の VO_2 を絶縁体の状態 (50°C) から昇温していった際の光学顕微鏡像を示す。ナノ細線の左にある赤と青の四角はガイドのために示している。作製直後のナノ細線は多数ドメインの生成とその拡張による絶縁体-金属への相転移が起こっていることが分かる。 Si 基板上に作製された VO_2 ナノ細線は表面の SiO_2 に強く張り付いているため、強く歪を受けることが知られている。そのため作製直後のナノ細線は図2に示すように複数のドメインの生成とその拡大によって相転移が起こる。この場合、多数のドメイン壁が細線中に存在するため、相転移は非常に複雑な過程を経由しその定量的な理解や電流によるドメイン壁の駆動の観測は困難である。そのため本研究課題ではバッファードフッ酸を用いて基板の SiO_2 を取り除き吊り下げ構造の VO_2 ナノ細線を作製した。

吊り下げ構造デバイスに加工した後、同様に光学顕微鏡によって金属-絶縁体転移を観測した結果を図3に示す。このときの細線の幅は $0.4 \mu\text{m}$ である。吊り下げ構造のデバイスでは金属-絶縁体転移の様子が大きく異なっている。吊り下げ構造にする事によって単一ドメイン構造が安定となり、相転移が単一のドメイン壁の生成とその伝播による過程へと変

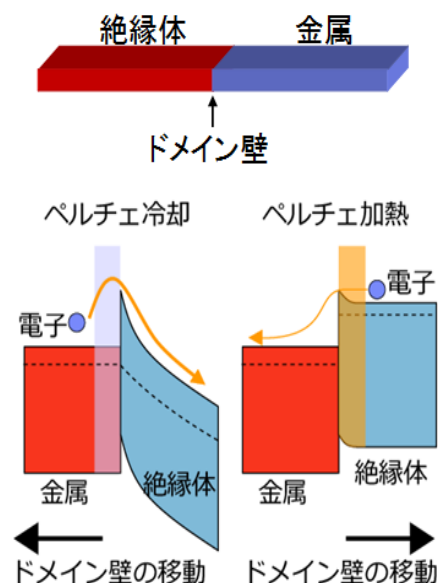


図1. 電流方向によるドメイン壁の運動制御

化した様子が良く分かる。特に図 3 中で 55 °C の顕微鏡写真においては、絶縁体相において体積が増加したナノ細線が直線ではなく垂れ下がった状態になる、いわゆるバックリング (Buckling) が観測されておりナノ細線の歪を取り除くことに成功したことを示している。

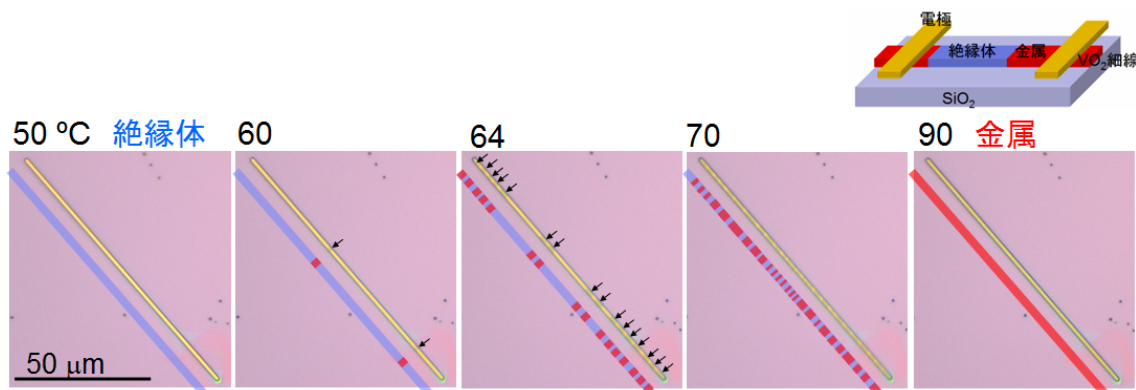


図 2. 成長直後の VO₂ ナノ細線における金属-絶縁体転移

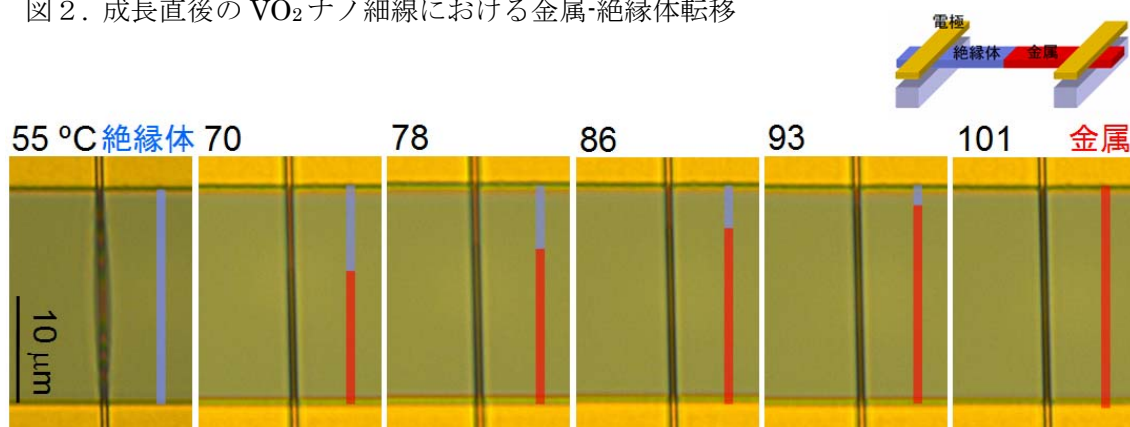


図 3. 吊り下げ構造をもった VO₂ ナノ細線における金属-絶縁体転移

3. まとめと課題

今回単一ドメイン壁の電流駆動という目的に向け、酸化バナジウムの単結晶ナノ細線を用いて、単一の金属-絶縁体ドメイン壁の制御の実験を行った。今回の研究結果で特に注目すべきは、ナノ細線が基板上にある場合と吊り下げ構造にした場合でそのドメイン構造が大きく異なるということである。光学顕微鏡および、報告書では割愛したが電気伝導測定によって、複数ドメインの運動から単一ドメイン壁の運動による金属-絶縁体転移への変化の課程を確かめた。

このようなデバイスに加えて、今後単一ドメイン壁を制御よく注入する技術を開拓することができれば、電流パルスによるドメイン壁の位置制御の実験を行える段階に到達できると考えている。今後電流パルスを用いた実験をさらに推し進めていくことによって、当初の研究構想に対する実験的な回答が得られると考えている。

イオンチャネルの1分子計測・操作による構造機能相関の解明

光産業創成大学院大学・光バイオ分野

平野 美奈子

要旨

生理的に重要なイオンチャネル蛋白質の構造機能相関を明らかにするため、機能しているイオンチャネルの構造変化を機能変化とともに1分子レベルで同時計測し、その構造機能相関を明らかにすることを目的とした。本研究では、環境依存的な蛍光色素を用いて、カリウムチャネルの開閉に伴う構造変化を、1分子レベルで蛍光のオン・オフとして明確に捉えることができた。また、以前開発した構造変化・機能変化同時計測装置に、新たなチャネル電流測定法を組み込んだ。その結果、チャネルの膜への組み込み効率が上がっただけでなく、チャネルの膜中での拡散の問題が解消され、初めて同時計測装置で安定にイオンチャネル1分子の蛍光像を得ることに成功した。

1. 背景と目的・目標

イオンチャネルは生体膜に存在し、細胞内外の環境変化を感知してイオン環境を調節することにより細胞の生理機能を制御する蛋白質である。循環器疾患、神経疾患を含めた種々の疾患にイオンチャネルは関与しており、有望な創薬標的として考えられている。イオンチャネルの機能は、イオンの流れを電流として捉えることで、1分子レベルで詳細に測定することが可能である。しかしながら、構造に関する情報は構造解析などからの特定の状態でのスナップショットしかなく、機能しているイオンチャネルの構造の遷移は明らかではない。イオンチャネルの分子実体の理解には、機能しているチャネルの構造変化を機能変化とともに1分子レベルで同時計測し、構造機能相関を明らかにすることが必要である。

以前、我々は、構造変化と機能変化を1分子レベルで同時に測定することができる同時計測装置を開発した(*Jpn. J. Physiol.*, 52 (5), 429-434(2002))。また、カリウムチャネルの一つである KcsA チャネルの構造変化を、蛍光色素の特性を利用して、巨視的な計測系で明確に捉えることができた(*J.Biol.Chem.*, 285(6), 3777-3783 (2010))。本研究では、イオンチャネルの構造変化を機能変化とともに1分子レベルで同時計測し、その構造機能相関を明らかにすることを目的とした。そのため、以下の3つを目標とした。

- (1)カリウムチャネル(KcsA チャネル)の構造変化を蛍光像として1分子レベルで捉える。
- (2)イオンチャネル開閉時の構造変化と機能変化を1分子レベルで同時に捉える装置を開発・改良する。
- (3)KcsA チャネルの構造変化を1分子、実時間で機能変化と同時に記録する。

2. 結果及び考察

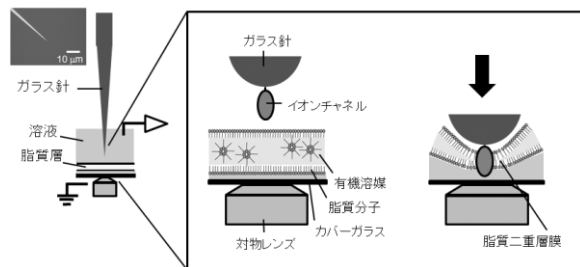
(1)KcsA チャネルの1分子レベルでの構造変化の可視化

以前、多分子系で KcsA チャネルの開閉を蛍光色素(テトラメチルローダミン、TMR)の環境依存特性を利用して捉えることに成功したが、今回1分子レベルでも、TMR 標識

KcsA の開閉を蛍光のオン・オフとして明確に捉えることができた。固体支持膜に再構成した TMR 標識 KcsA チャンネルを全反射顕微鏡で観察し、1 分子レベルで TMR の輝点の蛍光強度変化を捉えた。その結果、KcsA チャンネルが活性化される低 pH では輝点が安定に見られ、不活性化状態の高 pH では明滅を繰り返す、または輝点が見られなくなる様子が見られた。これらのことにより、KcsA は、活性化条件下では安定した構造状態をとる一方、不活性化条件下では頻繁に構造状態が変化していることが示唆された。

(2)同時計測系の開発・改良

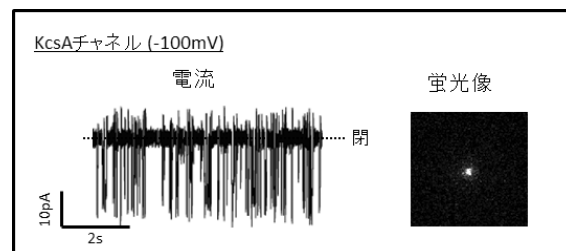
以前開発した機能変化と構造変化の同時計測装置でのチャンネルの膜への組み込み効率を上げるため、最近開発した探針に固定したチャンネルを直接人工膜に組み込む方法を同時計測装置に組み込み、改良した (Small, 7(16), 2379-2383 (2011))。直径 100nm 以下に尖らせたガラス棒の先にカリウムチャンネルを固定し、チャンネルを直接脂質二重層膜に組み込んだ (右図)。



その結果、ガラス針を膜に押し付けて数秒から数分以内にチャンネル電流が見られ、チャンネルの膜への組み込み効率が上がった。

(3) 1 分子、実時間での KcsA チャンネルの構造変化と機能変化の同時計測

(2)で改良した同時計測装置を用い、膜に再構成された TMR 標識 KcsA チャンネルの電気的・光学的計測を行った。その結果、チャンネルの活性が見られ、TMR の蛍光が輝点として捉えることができた (右図)。この方法により、正確な蛍光計測を困難にしていたチャンネルの膜中での拡散の問題が解消され、初めて安定に同時計測装置でイオンチャンネル 1 分子の蛍光像を得ることに成功した。



この方法により、正確な蛍光計測を困難にしていたチャンネルの膜中での拡散の問題が解消され、初めて安定に同時計測装置でイオンチャンネル 1 分子の蛍光像を得ることに成功した。

3. まとめと課題

- (1) KcsA チャンネルの構造変化の 1 分子計測から、KcsA チャンネルは活性化条件下では安定した構造状態をとる一方、不活性化条件下では頻繁に構造状態が変化することが示唆された。
- (2) イオンチャンネルの構造変化と機能変化を 1 分子レベルで同時に捉える装置を改良し、チャンネルの膜への組み込み効率を上げることができた。
- (3) 改良された同時計測装置を用い、初めて安定にイオンチャンネル 1 分子の蛍光像を得ることに成功した

現在、本研究で得られた結果をもとに、1 分子レベルでイオンチャンネルの開閉に伴う機能と構造変化の同時計測を推進中である。現状では、ガラス針先端に固定したイオンチャンネルを下方から照明して観察しているが、ガラス内を通して上方から照明できれば、背景光を減じることが可能であり S/N を上げることができる。このために光ファイバーを用いた実験系の構築を計画している。