

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 3 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651043

研究課題名（和文）タンパク質が形成するキラルナノ空間を利用した円偏光発光性量子ドットの創成

研究課題名（英文）Circularly Polarized Luminescent Quantum Dots Prepared in Chiral Nanospace of Proteins

研究代表者

内藤 昌信 (NAITO MASANOBU)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任准教授

研究者番号：30346316

研究成果の概要（和文）：本研究では、球殻状タンパク質であるフェリチンをテンプレートとして、円偏光ハック性を示す量子ドットを創製し、その発光特性を解明することを目的とした。その結果、球殻状タンパク質フェリチン内部をキラルなテンプレートとして利用するバイオミネラリゼーション法により、タンパク質が持つキラリティーを効率的に量子ドットに転写することに成功した。さらに、トップダウン的なレーザ加工技術を組み合わせることで、発光波長の制御にも成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we prepared circularly polarized luminescent CdS quantum dot by using hollow protein, ferritin, as a template for bio-mineralization. In addition, we elucidated mechanism of the chiral transfer from protein to quantum dots. As a result, we successfully prepared circularly polarized luminescent CdS quantum dots by using ferritin as a template at room temperature, in which chirality of the inner core of ferritin was efficiently transferred to the lattice structures of the CdS quantum dots. In addition, we could succeed in modulation of emission wavelength of the circularly polarized luminescence with laser fabrication technique.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	0	1,800,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	390,000	3,490,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：円偏光発光、量子ドット、タンパク質、キラリティー、フェリチン、バイオミネラリゼーション

1. 研究開始当初の背景

(1) CPL 発光する量子ドット

半導体微細加工技術の限界が近づいたことにより、通信・情報処理分野は全光型ナノ

フォトニクスや量子暗号通信にパラダイムシフトが進みつつある。特に量子暗号通信では、公開鍵暗号として直線と円偏光の単一光子源が不可欠であり、量子ドットはその有力

候補として期待されている。これまでに CPL 発光性量子ドットは、極低温・磁場誘起条件など過酷な測定条件下での物理現象としての報告例はある。しかし、実用可能な光源素子として耐えうる、常温下・インコヒーレントな自然光励起による CPL 発光は研究開始当初では達成されていなかった。

(2) バイオテンプレート法による量子ドット作製

化学・物理的な量子ドット作製法に加え、タンパク質などを鋳型にしたバイオテンプレート法が注目されており、特に、球殻状タンパク質を鋳型にすると、粒径分布が全くない均一な量子ドットを作製できることが知られている。さらに、タンパク質が持つ自己組織化能を利用すれば、量子ドットを3次元に高密度集積化できることから、ボトムアップ型光ナノデバイスへの応用が期待される。一方、我々は球殻状タンパク質“フェリチン”の内孔(直径12nm)で調製したCdS量子ドット(直径7nm)が、常温下・自然光励起でCPL発光を示すことを発見した(図1)。

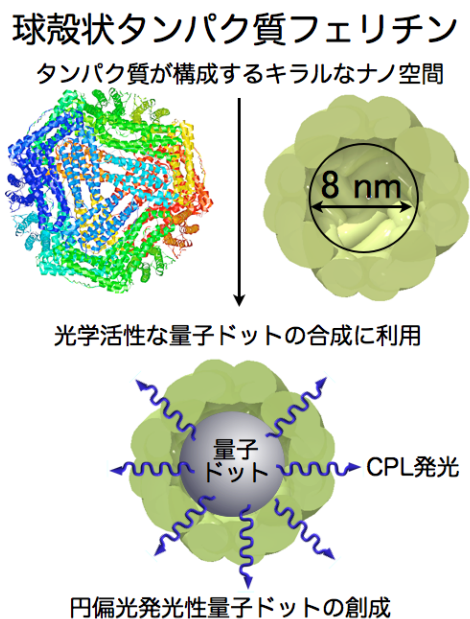


図1 本研究の概念図

## 2. 研究の目的

本研究では、常温・自然光励起で CPL 発光する量子ドットを作製し、CPL 発光の発光原理を世界に先駆けて解明することを目的とした。そのため、本提案のクリティカルパスである2点に集中して研究に取り組んだ(図2)。

- (1) 球殻状タンパク質をテンプレートにした CPL 発光性量子ドットの創成
- (2) CPL 発光性量子ドットの発光メカニズムの究明

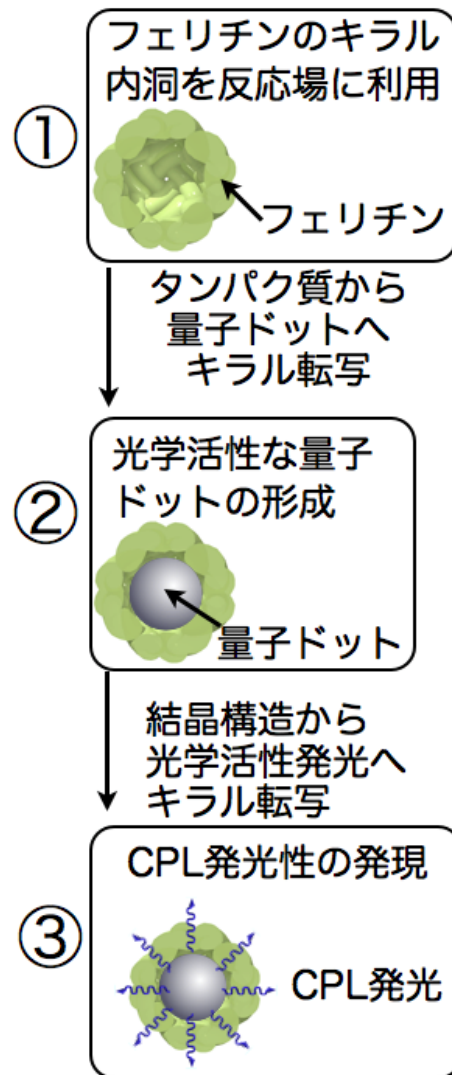


図2 本研究の着想点

タンパク質から量子ドットへのキラル転写

## 3. 研究の方法

本研究の目的は、①球殻状タンパク質をテンプレートにした CPL 発光性量子ドットを創成し、②その発光メカニズムを究明することとした。具体的な研究計画として、(1)サイズの異なる球殻状タンパク質を用いることで、量子ドットの粒子径効果を明らかにする。さらに、CdS 以外の II-VI、III-V 族の量子ドットを創成し、CPL 発光相関を解明する。

(2) 低温測定を含む精緻な UV-vis、蛍光、CPL 測定および構造解析を行う。それにより、“タンパク質構造”と“量子ドット結晶構造”および“量子ドットの光物性”という構造情報を光情報に転写・変換する仕組みの解明に取り組んだ。

#### 4. 研究成果

H22年度までの成果として、球殻状タンパク質であるフェリチンの内部をキラリなテンプレートとして利用するバイオミネラリゼーション法を用い、タンパク質に被覆されたCdS量子ドットの合成に成功した。得られたCdS量子ドットは直接遷移帯および表面欠陥準位のいずれからの発光も左巻きの円偏光性を示した(図3青線)。一方、CdS量子ドットを含まないフェリチン(アポフェリチン)は円偏光発光特性を示さなかった(図3赤線)。さらに、バイオミネラリゼーションによってサイズが制御されたCdS量子ドットにレーザー照射により直接光酸化することで、タンパク質内のCdS量子ドットのサイズおよび発光特性を制御することに成功した。本成果によって、バイオミネラリゼーションというボトムアップ的なテンプレート合成に、トップダウン的な光加工技術を組み合わせるといった新しいナノ加工法を提案することができた(図4)。

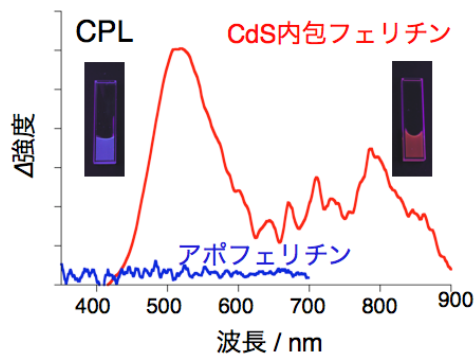


図3 レーザ光酸化による円偏光発光波長の制御 アポフェリチン(青)およびCdS量子ドット内包フェリチン(赤)の円偏光発光スペクトル

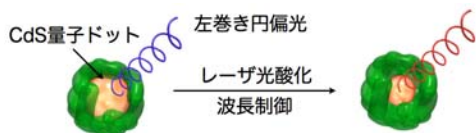


図4 レーザ光酸化による円偏光発光波長の制御

H23年度の研究では、球殻状タンパク質であるフェリチン以外に、タバコモザイクウイルスの円筒状のカプシドタンパク質に注目し、棒状バイオテンプレートをを用いた発光性量子ワイヤの合成を試みた。その結果、カプシドタンパク質の自己組織化能とリソグラ

フィパターン化技術を組み合わせることで、棒状バイオテンプレートを大面積に配向制御させることに成功した。

これまでバイオミネラリゼーションに関する研究は、形状の転写に研究の主眼が置かれていたが、本研究成果により、形状転写のみならず、タンパク質のキラリティーを無機材料に転写し、さらにはそのキラリティーに基づく円偏光発光特性につなげるという新たなバイオミネラリゼーションのポテンシャルに先鞭をつけることに成功した点において、国内外から高い評価をいただき、国際・国内学会での招待講演の依頼を受けた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① B. Zheng, M. Uemura, K. Iwahori, N. Okamoto, M. Naito, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, I. Yamashita, Sterically controlled docking of gold nanoparticles on ferritin surface by DNA hybridization, *Nanotechnology*, 22, 275312-275319, 2011, 査読有
- ② T. Nakanishi, M. Naito, Y. Takeoka, K. Matsuura, Versatile self-assembled hybrid systems with exotic structures and unique functions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16, 482-490, 2011, 査読無
- ③ 内藤昌信, 球殻状タンパク質を鋳型にした円偏光発光性量子ドットの創成, *化学工業*, 62, 54-58, 2011 査読無
- ④ 内藤昌信, タンパク質の中で作る円偏光発光性量子ドット, *光アライアンス*, 22, 45-49, 2011 査読無
- ⑤ 内藤昌信, 円偏光発光性を示す超分子・高分子材料, *光化学*, 42, 114-120, 2011 査読無
- ⑥ M. Naito, K. Iwahori, A. Miura, Y. Yamane, I. Yamashita, Circularly polarized luminescent CdS quantum dots prepared in protein nanocage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 7006-7009, 2010, 査読あり

[学会発表] (計8件)

- ① 内藤昌信, 竹取の翁が見た光は・・・? ~生体高分子の中で作る次世代ディスプレイ

レイ光源～, 東京大学化学生命工学専攻  
第4回 ChemBio ハイブリッドレクチャー,  
2011, 11, 15, 東京

- ② 内藤昌信, 円偏光発光性キラル超分子の  
創製と機能創発, 第 179 化学コースコロ  
キウム (首都大学東京), 2011.6.15, 東京
- ③ 内藤昌信, 芝口廣司, 滝山幸次郎, 妻鳥  
紘之, 日本化学会第 91 春季年会,  
2011.3.26, 予稿集のみ (中止)
- ④ 内藤昌信, 生体材料を用いた光・電子ナ  
ノマテリアルの創出, 第 25 回 NAIST 産  
学連携フォーラム, 2011.3.17, 大阪
- ⑤ M. Naito, K. Iwahori, A. Miura, I.  
Yamashita, Circularly polarized  
luminescent CdS quantum dots  
prepared in protein nanocage,  
Pacifichem, 2010.12.16, アメリカ
- ⑥ M. Naito, Circularly polarized  
luminescent supramolecular chemistry,  
NAIST Colloquium for  
Future-Pioneering2010, 2010.12.10, 奈良
- ⑦ 内藤昌信, 円偏光発光性キラル超分子の  
創製と機能創発, 第 25 回超分子創製化学  
セミナー, 2011.1.11, 滋賀
- ⑧ M. Naito, K. Iwahori, A. Atsushi, M.  
Yamane, I. Yamashita, Circularly  
polarized luminescent CdS quantum  
dots prepared in protein nanocage,  
AsiaNANO2010, 2010.11.2, 東京

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- ① 名称: 棒状分子を表面に備える基板およ  
びその製造方法  
発明者: 内藤昌信, 中村祐亮, 緒方寿幸, 高  
山寿一, 細野隆之  
種類: 特許  
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学、東京  
応化工業株式会社  
番号: 特願 2012-052177  
出願年月日: 2012/3/8  
国内外の別: 国内
- ② 名称: 円偏光性ナノ微粒子  
発明者: 内藤昌信, 岩堀健治

権利者: 奈良先端科学技術大学院大学、科学  
技術振興機構

種類: PCT

番号: 09 727 057.3

出願年月日: 2010/10/27

国内外の別: 外国

③ 名称: 円偏光性ナノ微粒子

発明者: 内藤昌信, 岩堀健治

権利者: 奈良先端科学技術大学院大学、科学  
技術振興機構

種類: PCT

番号: US12, 935, 066

出願年月日: 2010/9/28

国内外の別: 外国

[その他]

ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/NAITO\\_Masanobu-j.html](http://samurai.nims.go.jp/NAITO_Masanobu-j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内藤 昌信 (NAITO MASANOBU)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科  
学研究科・特任准教授

研究者番号: 30346316

### (2) 連携研究者

山下 一郎 (YAMASHITA ICHIRO)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科  
学研究科・客員教授

研究者番号: 30379565

### (3) 連携研究者

岩堀 健治 (IWAHORI KENJI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科  
学研究科・研究員

研究者番号: 90467689