

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13601

研究課題名(和文) 原始地球表層における化学進化反応の鉱物触媒効果をナノ分光学的に解明する

研究課題名(英文) Nano-spectroscopic elucidation of prebiotic chemical reactions on mineral surfaces

研究代表者

原 正彦 (Masahiko, Hara)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：50181003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：力検出感度が高い原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)とレーザー分光システムを組みあわせることによって、生体低分子と鉱物表面の相互作用をナノスケールで分光分析する手法の開発に取り組んだ。さらに、ナノ粒子型の鉱物のサイズを制御することによって、鉱物表面に吸着した分子のラマン散乱光強度を電磁気学的に増強させ、高感度で吸着分子を検出・分析するナノ分光法を新規開発した。

研究成果の概要(英文)：A nano-spectroscopic method was developed by combining atomic force microscopy with advanced laser spectroscopy, which enabled us to probe biomolecular interactions on mineral surfaces. We also developed another nano-spectroscopic method using nanoparticles of minerals. Raman scattering from amino acid molecules adsorbed on the nanoparticle surfaces was found to be strongly enhanced by the size-dependent electromagnetic resonances of the nanoparticles, allowing us to spectroscopically investigate the adsorbate states.

研究分野：表面科学

キーワード：走査型プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

生命の起源を探る研究は、1953年に Miller が原始大気を模した環境下でアミノ酸を合成したことに端を発する。その後、化学進化研究のトレンドは、深海熱水系を模した条件において、複数のアミノ酸やヌクレオチドが重合した高分子を合成する実験へとシフトした。しかしながら、昨今の地質学研究的の進展により、原始海洋深層は強酸性で高濃度の重金属を含む状態であり、「生命誕生進化場」としては過酷であることがわかり、新たに原始地球表面が理想的な生命誕生・進化場として有望視されている (Maruyama et al., 2013)。特に、原始大陸の大部分を占めた鉱物(固体)表面が生命(生体分子)の誕生・進化場として注目され、鉱物と生命の分子基であるアミノ酸の吸着相互作用に関する研究が活発に行われている (Hazen et al., Nat. Materials, 2010 等)。これまでに、様々な鉱物種とアミノ酸の相性(吸着の有無)がスクリーニング方式で熱力学的・分光学的に調べられてきたが、これらはすべてバルク鉱物における巨視的な系での議論に留まっているのが現状である。単体の鉱物であっても表面には多様な結晶面が存在し、さらに個々の結晶面内には特異構造 (Step edge、kink site 等) が局所的に存在するため、鉱物表面でのアミノ酸の吸着・重合等の相互作用部位を特定するためには、ナノスケールで (=微視的な観点で) 鉱物表面とアミノ酸分子の相互作用を高分解能かつ高分析能で測定・解析する必要があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、鉱物表面と生体低分子の相互作用をナノスケールで分光計測する手法を開発することである。特に、生体低分子のどの部位が、鉱物表面上のどの箇所でのような相互作用をしているか (=相互作用力の量と種類) をナノ分光分析することを最終的な目標とした。

3. 研究の方法

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) とレーザー分光システムを融合

することにより、原始地球表面を模倣した条件下でナノ分光計測が可能なシステムを構築した。

ナノ粒子型の鉱物のサイズを制御することによって、鉱物表面に吸着した分子のラマン散乱光強度を電磁気学的に増強させ、高感度で吸着分子を検出・分析した。

4. 研究成果

力検出感度が高い原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) を用いて生体低分子と鉱物表面の相互作用をナノスケールで分光分析する手法の開発に取り組んだ。任意の生体低分子を金属プローブ先端に修飾し、生体低分子と鉱物表面間の距離をオングストロームスケールで制御しながら相互作用を分光分析することによって、鉱物表面とアミノ酸分子の吸着相互作用を定性的かつ定量的に分析する手法を開発した。特に、溶液中において金属プローブを用いてナノ分光分析するシステムを構築した。溶液密閉セル中の金属プローブの先端にレーザー光を照射し、先端に誘起された局在表面プラズモンによる電場増強効果を用いて試料分子の光学応答 (ラマン散乱・蛍光) を検出することが可能となった。これにより、種々の pH の溶液下において生体分子-鉱物相互作用をナノスケール分光分析することが可能となった。また、金属ナノプローブ先端の形状やサイズを制御することによって光照射下のプローブ先端温度を数百度程度まで上昇させることができることがわかった。これにより、局所的な熱水孔を模倣することが可能となり、局所的な温度勾配が生体分子と鉱物の相互作用に与える影響を調べることも可能となった。一方で、貴金属ナノ構造表面に生体低分子を修飾してレーザー光を照射すると、一定レーザーパワー以上であると貴金属ナノ構造表面での光発熱効果により分子が金属表面から容易に熱脱離してしまうこともラマンスペクトル測定によりわかった。

原始地球環境下に豊富に存在していた二酸化チタン表面に生体低分子を修飾し、その吸着状態をラマン分光学的にナノスケール分析する手法を確立した。具体的には、二酸

化チタンナノ粒子表面にグリシンやシステインなどのアミノ酸を散布しラマンスペクトル測定を行った。直径 20nm のナノ粒子を用いた場合はアミノ酸固有のラマンバンドはスペクトル中に観察されなかったが、直径 200nm のナノ粒子を用いた場合はそれぞれのアミノ酸由来のラマンバンドが強く観測された。これは、直径 200nm のナノ粒子が可視光域において電気双極子モードを有しているため、ラマン散乱励起用のレーザー光と電磁場共鳴することによって表面に吸着したラマン散乱が増強されたことに起因する。また、二酸化チタン表面に吸着したアミノ酸のラマンスペクトルは、バルク状のアミノ酸のそれとはピーク位置やピーク強度比が異なることがわかった。この現象は貴金属ナノ構造表面で発現するラマン散乱の化学増強効果に対応するものであり、第一原理計算等を駆使して量子化学スペクトル解析を行えば、二酸化チタン表面における分子吸着状態をナノ分光学的に解析できることが示された。

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 3 件)

1. G. Narangerel, N. Matsuzaki, Y. Nakazawa, R. Afrin, M. Aono, T. Yano, T. Hayashi, M. Hara, "Surface force analysis of pyrite (FeS₂): its reactivity to amino acid adsorption" *Adv. Mater. Phys. Chem.* 6, 167-176 (2016). DOI: 10.4236/ampc.2016.67018 査読有り
2. T. Yano, Y. Tsuchimoto, M. Mochizuki, T. Hayashi and M. Hara, "Laser Scanning Assisted Tip-Enhanced Optical Microscopy for Robust Optical Nanospectroscopy," *Appl. Spectrosc.* 70, 1239–1243 (2016). DOI: 10.1177/0003702816652369 査読有り
3. M. Han, K. Ku, H. Kang, R. Ohashi, T. Hayashi, M. Hara, and J. Noh,

“Standing-Up Phase of Hexanedithiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Induced by Displacement Reaction” *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17, 5780–5783 (2017).

DOI: 10.1166/jnn.2017.14163

査読有り

[学会発表] (計 8 件)

1. 土本悠太, 矢野隆章, 林智広, 原正彦, “高屈折率誘電体ナノ構造の可視域分光制御” 平成 27 年度日本分光学会年次講演会, 東京, 2015 年 6 月.
2. Narangerel Ganbaatar, 松崎仁奈, 林智広, 矢野隆章, 原正彦, “Surface force analysis of pyrite (FeS₂) mineral: its reactivity to amino acid adsorption” 2015 年真空・表面科学合同講演会, 筑波, 2015 年 12 月.
3. 中澤友哉, 矢野隆章, 林智弘, 原正彦, “アミノ酸重合に対する鉱物表面の触媒作用に関する研究” 2015 年真空・表面科学合同講演会, 筑波, 2015 年 12 月.
4. クスバンティアティカ, 原正彦, “Observation of Streptavidin Immobilization on Mixed SAMs of Octanethiols and Biotin-tagged thiols by Atomic Force Microscopy” 2015 年真空・表面科学合同講演会, 筑波, 2015 年 12 月.
5. 松崎仁奈, 矢野隆章, 林智広, 原正彦, “Au(111)表面再配列と帯状構造に関する研究” 2015 年真空・表面科学合同講演会, 筑波, 2015 年 12 月.
6. [招待講演] Masahiko Hara, “Multiplicity in adsorption states of self-assembled monolayers on Au(111)” *Pacificchem* 2015, Hawaii, December 2015.
7. K. Imai, G. Narangerel, T. Yano, M. Aono, M. Hara "Nano-analysis of Prebiotic Molecular Interactions on

Rutile TiO₂ Surfaces Using Thermal Desorption Spectroscopy and Atomic Force Microscopy", AsiaNANO 2016, Sapporo, Japan, Oct. 10-13, 2016.

8. R. Afrin, G. Narangerel, T. Yano, T. Hayashi, M. Aono, M. Hara
"Interaction of prebiotic biomolecules with mineral surface using single molecule dynamic force spectroscopy", AsiaNANO 2016, Sapporo, Japan, Oct. 10-13, 2016.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 正彦 (HARA, Masahiko)
東京工業大学・物質理工学院・教授
研究者番号：50181003

(2) 研究分担者

矢野 隆章 (YANO, Taka-aki)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号：90600651