

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21085

研究課題名(和文)蛋白質結晶を用いた磁性ナノ粒子の3次元規則配列と強磁性共鳴制御

研究課題名(英文) Control of ferromagnetic resonance and 3-dimensional regular alignment of magnetic nanoparticles in protein crystal

研究代表者

白土 優 (Shiratsuchi, Yu)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70379121

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズの磁性粒子(ナノは $10^{-9}$ 乗)を3次元に規則的に配列させることで、IT機器やエネルギー機器に利用できる革新的材料の開発が期待されている。本研究では、蛋白質と磁気工学の融合により、磁性材料の3次元規則配列とその磁性の制御を目指した。本課題では、蛋白質による3次元結晶構造内で、Co(コバルト)とPt(白金)から構成される磁性ナノ粒子の作製に成功し、磁気状態を解明、磁性ナノ粒子間の相互作用の強さを制御する指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、蛋白質中への磁性ナノ粒子の合成のみならず、蛋白質中での磁性イオンの結合サイトの解明にも成功している。この成果は、本研究で主眼としたIT機器、エネルギー機器への応用の他、例えば、蛋白質への分子吸着の高感度検出など、他分野への発展性も有する成果である。また、本研究では、ナノ粒子密度を基にした磁性ナノ粒子間の相互作用を制御指針も得ており、これらの成果を基に、様々な発展性が期待される。

研究成果の概要(英文)：Nano-sized magnetic particles is expected as the future material which can be utilized in, for example, Information technology and energy device. In this work, we tried to fabricate the three-dimensional regular alignment of magnetic nanoparticles and the control of magnetic properties. As main results, we succeeded to fabricate the nano-sized magnetic nanoparticles composed of Co and Pt, to elucidate the magnetic state and to obtain the guideline to control the inter particle magnetic interactions.

研究分野：磁性材料、スピントロニクス、蛋白質工学

キーワード：磁性 スピントロニクス ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

磁性材料は、電子機器の基盤を支える主要な機能性材料であり、ハード磁性材料とソフト磁性材料に大別される。前者はネオジム系磁石に代表される永久磁石、後者はトランスコアやインダクタを始めとする高周波用途に用いられる。ハード磁石の磁気機能は「いかに高い磁力を取り出すか」にあり、磁石の静的（スタティック）機能に特化してきた。一方、ソフト磁性材料の磁気機能は「高周波電磁場の制御」にあり、磁化の動的機能（磁化ダイナミクス）によって実現される。磁化ダイナミクスは磁壁移動や磁気共鳴を始めとする多彩かつ複雑な現象が関係するが、特に、Society5.0における高周波デバイスの主な動作周波数である数 100 kHz~MHz 帯での磁化ダイナミクスは、学理構築はもとより個々の減少に対する原理解明も進んでおらず、この周波数領域で高効率に動作するソフト材料は開発されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、磁性体として磁性ナノ粒子を利用し、磁性ナノ粒子間の相互作用を制御することで、磁性材料の動作周波数の制御を目指している。磁性ナノ粒子間の相互作用にはいくつかの種類の相互作用が想定されるが、本研究では、双極子相互作用（N 極と S 極が引き合う、N 極同士や S 極同士が反発する）を利用する。磁性ナノ粒子間の双極子相互作用は、磁性ナノ粒子の形状・サイズ、距離や配置に依存する。すなわち、双極子相互作用に制御には、磁性ナノ粒子を 3 次元的に規則的に配列される必要がある。磁性ナノ粒子の作製方法は、主として、薄膜を利用する方法と金属イオンの還元による方法に大別される。前者は、薄膜の結晶成長様式に由来するものであり、基板上でのナノ粒子の核生成サイトの制御によるナノ粒子の 2 次元配列の制御が報告されてきた。しかしながら、この方法ではナノ粒子のサイズ分散の低減や形状の制御が困難である。一方、金属イオンを還元する方法では、生成されるナノ粒子のサイズ分散を抑制できるが、核生成が溶液中でランダムに生成するため、配列の制御に課題がある。また、ナノ粒子を 3 次元的に配列させることは、両方法のいずれにおいてもチャレンジングな課題である。

磁性ナノ粒子を 3 次元的に規則配列させるには、ナノ粒子のサイズ分散を抑制しつつ、核生成サイトの制御が必要である。本研究では、このためのアプローチとして、蛋白質をテンプレートとした磁性ナノ粒子生成と、これによる磁性ナノ粒子間の磁氣的相互作用の制御を試みた。蛋白質の中には、ボール状（球殻状）の形状を持ったタンパク質があり、この内部に磁性ナノ粒子を生成させることで、ナノ粒子の生成サイト（核生成サイト）の制御を試みる。また、蛋白質は凝集上限を制御することで、結晶化により 3 次元に規則的に配列させることが出来る。

本研究では、蛋白質として、超好熱菌由来の *Pyrococcus furiosus* virus-like Particle (PfV) を用いた。PfV は、180 個のサブユニットによって構成され、個々のサブユニットは 365 個のアミノ酸によって構成されている。これらのアミノ酸のうち、PfV の内部に位置する N 末端から 109 個のアミノ酸は PfV 内で特定の周期構造を持たないことが知られており、このため、球殻構造の内部空間の制御が可能であることが期待される。

### 3. 研究の方法

磁性材料を専門とする研究代表者（大阪大学工学研究科 白土）と蛋白質工学を専門とする担当者（広島大学医学系研究科 東浦彰文）、研究協力者（大阪大学蛋白質研究所 中川敦史）の連携により実施した。

#### (1) 試料作製方法

PfV は、プラスミドの大腸菌内での培養、破碎、精製、可溶化によって作製した。PfV の球殻構造は、可溶化の過程で生成される。可溶化後、超遠心分離によって PfV を取り出し、濃縮を経て PfV 結晶を作製した。PfV の結晶化にはハンギングドロップ蒸気拡散法を用いた。作製した PfV 結晶の例を図 1 に示す。最大径約 1 mm の結晶が得られる。また、下記に示す放射光を用いた X 線回折実験により、作製した結晶が単結晶であることも確認している。

作製した PfV に、金属イオンとして  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{PtCl}_4^{-}$  を含む溶液に浸漬（ソーキング）した。1 昼夜のソーキング後、PfV と結合していない余剰イオンの除去のために、PfV 結晶を再度、緩衝溶液に浸漬（バックソーキング）し、還元材として  $\text{NaBH}_4$  を加えることで、ナノ粒子を作製した。還元後、PfV 結晶外部で還元されたナノ粒子を除去するために、PfV 結晶を再度、緩衝溶液に浸漬することで結晶を洗浄した。

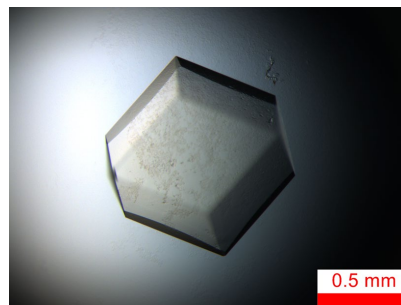


図 1 作製した PfV 結晶の光学顕微鏡像

## (2) 構造評価方法

作製した PfV 結晶の構造評価には、放射光を用いた X 線回折、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。前者は、SPring-8 BL44XU において行った。TEM 観察には、磁性ナノ粒子を含む PfV 結晶を機械的に粉碎した後、親水化処理を施した高分解能グリッドに滴下した試料を用いた。この方法では、蛋白質を染色していないため、得られる像は主に、蛋白質の構成元素より重い金属が観察されるものと考えられる。

## (3) 磁気特性評価方法

作製した試料の磁気特性評価として、振動試料型磁力計と超電導量子干渉磁束系を用いた。磁気特性の評価項目は、磁化曲線 (300 K, 5 K)、直流磁化の温度依存性 (5 - 300K)、交流帯磁率の温度依存性 (5 - 300K) とした。磁化曲線測定は、最高印加磁場を 90 kOe として測定した。磁化の温度依存性測定は、弱磁場 (25 - 250 Oe) で行い、冷却方法として、磁場中冷却とゼロ磁場中冷却を採用した。交流帯磁率測定は、印加磁場振幅を 10 Oe、磁場周波数を 500 - 10 kHz で変化させた。

## 4. 研究成果

以下に、本研究で得られた主な成果例を記す。

### (1) 蛋白質結晶中への磁性ナノ粒子の合成

図 2 に、PfV 結晶内に合成した Co-Pt ナノ粒子の TEM 像の例を示す。PfV 結晶にソーキングする金属イオン濃度を調整することで、図に示すような孤立磁性ナノ粒子の生成が可能であることが分かった。ナノ粒子の粒径を評価した結果、約 2 nm 金属ナノ粒子が形成していることが分かった。また、孤立磁性ナノ粒子の合成条件において、PfV 結晶の結晶構造が崩れていないことも確認している。

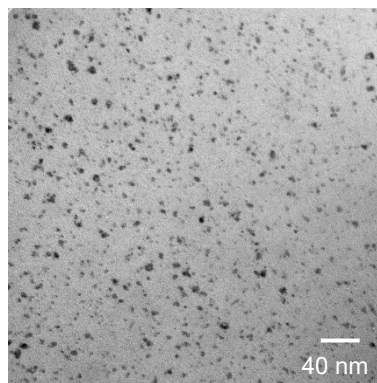


図 2 PfV 結晶中に作製した Co-Pt ナノ粒子の TEM 像

一方で、ナノ粒子生成には成功したが規則配列には至っていない。規則配列に向けて、還元前の  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{PtCl}_4^-$  をソーキングした段階での X 線回折によって、Pt が PfV の 5 回対称位置に結合していることを明らかにした。また、Co 単独の還元ではナノ粒子構造が不安定であることを確認している。このことから、PfV 内での金属イオンの還元によるナノ粒子生成プロセスは、PfV の 5 回対称位置に結合した Pt が還元され金属ナノ粒子化し、そこに Co が取り込まれることで Co-Pt 合金となったものと予測している。この結果は、金属イオン濃度と還元条件を最適化することで、PfV の規則的な位置のみで磁性ナノ粒子が生成できる可能性を示唆するものであり、現在、さらなる検討を進めている。

### (2) 磁化測定に基づく磁性ナノ粒子間相互作用の検討

図 3(a) に、作製した Co-Pt 磁性ナノ粒子含有 PfV 結晶の磁化曲線を示す。試料が強磁性 (あるいはフェリ磁性) を示さない場合、測定した磁場範囲では磁化曲線は線形になることが予測さ

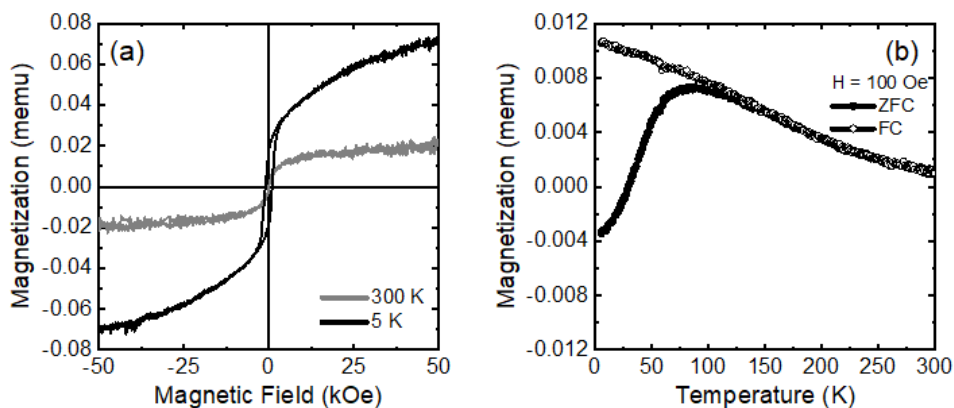


図 3 PfV 結晶中に作製した Co-Pt ナノ粒子の磁気特性。(a) 室温 (灰) と 5 K (黒) で測定した磁化曲線。(b) 磁化の温度依存性。測定磁場は 100 Oe。黒と白のデータは、磁場中冷却、ゼロ磁場冷却後の測定結果を示す。

れるが、図に示した磁化曲線は、室温（黒線）において明確な非線形性を示す。また、5 Kまで温度を低下させた場合、保磁力（磁化曲線の  $M = 0$  となる磁場）と残留磁化（磁化曲線の  $H = 0$  との交点）が現れ、試料が強磁性的であることがわかる。得られた試料の磁気状態をさらに検討するために、磁化の温度依存性を測定した結果、図 3(b)に示すように、ゼロ磁場冷却後の磁化の温度依存性に明確なピーク構造が観察され、また、磁場中冷却後の磁化の温度依存性が温度低下とともに単調に増加することが分かった。これらの特徴は、生成した Co-Pt ナノ粒子が高温領域（ゼロ磁場冷却後の磁化のピーク温度より高い領域）で、超常磁性と呼ばれる磁気状態にあることを示している。

超常磁性を示す磁性ナノ粒子では、ナノ粒子間の磁氣的相互作用は、ブロッキング温度と呼ばれるパラメータを用いて議論できる。ブロッキング温度は、図 3(b)においては、ゼロ磁場冷却後の磁化のピーク温度とされることが多い。定量的な議論に向けて、本研究では、このピーク温度の測定磁場依存性、ならびに、交流帯磁率測定を印加磁場の周波数依存性を基に評価した。その結果、磁性ナノ粒子の元となる磁性イオンの合成濃度によって、ナノ粒子間の磁氣的相互作用が単調に変化していることを明らかにした。これは、金属イオンの合成濃度により、生成されるナノ粒子の数密度が変化し、その結果、ナノ粒子間距離が変化したためと考察される。これらの成果については、現在論文投稿中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林 直登, 谷口誠, 岸田憲明, 白土 優, 中谷亮一, 東浦彰史, 中川敦史, 市川 聡, 田口英次, 保田英洋
2. 発表標題 蛋白質Pfv結晶中に合成したCo-Ptナノ粒子の超常磁性と微細構造
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会 関西支部 材料物性工学談話会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林直登, 谷口誠, 神田大輔, 岸田憲明, 東浦彰史, 田口英次, 市川聡, 中谷亮一, 中川敦史, 白土 優
2. 発表標題 蛋白質Pfv結晶中に合成したCo-Ptナノ粒子の微細構造
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻中谷研究室 <a href="http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse2/index.html?20210412">http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse2/index.html?20210412</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	東浦 彰史  (Higashiura Akifumi)  (90598129)	広島大学・医系科学研究科(医)・助教    (15401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------