

初めて観測されたウニのような形の新種の結晶集合体

－ 新しい集合の法則 －

平成22年9月16日

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和 以下MANA）のGAUTAM Ujjal 研究員は、インドのバンガロールにある Jawaharlal Nehru Center For Advanced Scientific Research（ジャワハルラル・ネルー先端科学研究センター、JNCASR）との共同研究によって、小さな棒状結晶が特異な関係に従って互いに付着する「新種の結晶集合体」を発見した。
2. この結晶集合体は棒状の酸化亜鉛（ZnO）ナノ結晶で構成されている。酸化亜鉛は生物に優しい半導体であり、透明エレクトロニクス、集光、ピエゾエレクトロニクス、化粧品など多くの用途に利用できる。ここで取り上げる結晶集合体はそれぞれウニのようなカタチをしていて、中心の核から鉛筆のような酸化亜鉛ナノロッドが多数生じている。
結晶集合体はどこにでも存在し、多くのデバイスに利用できる。例えば、薄膜技術の分野では結晶性物質を順に重ねて層にしようとして研究している。自然界でも、円石藻類のように、精巧な結晶集合体を作り出すバイオミネラリゼーションプロセスにおいて驚くべきコントロールが行われてきた。結晶集合体を研究することは、自然界での結晶の成長の仕組みを理解し模倣するためだけではなく、多くの用途に合わせた物質の組織化、特に個々の成分の操作が困難な小さい領域では非常に重要である。
3. この結晶集合体の形成に関して新しく発見した法則は、極性と呼ばれる酸化亜鉛の特性に基づいている。これは、酸化亜鉛ロッド結晶が、プラスに帯電した先端部とマイナスに帯電した先端部を作り出せることを意味する。酸化亜鉛ロッド結晶が集合体を形成する際に、何故このような極性が生じるのか、これまで分かっていなかった。我々は今まさに、1つの集合体において、すべてのロッド結晶がプラスの先端部に沿って成長（その場合は、マイナスの先端部は中心で固定されている）するか、或いはその逆の成長があることを発見した。さらに重要なのは、2種類の集合体の特異かつ単純な法則で互いに関係していることである。1つの集合体のそれぞれのロッド結晶を上下逆さまに回転させると、極性が反転し、その集合体はもう一方の集合体に変化する。結晶集合体間のこのような特異な関係はこれまで知られていなかった。
4. 新しい集合の法則は、新規特性の開発には重要である。ロッド結晶はすべて（物理学的性質は）同じだが、それぞれの先端部の電荷が異なるため、プラスの先端部を持つ集合体、あるいはマイナスの先端部を持つ集合体では、異なる特性をもたらす。それらの極性を考慮せず、一片の物質、あるいはロッド結晶をランダムに集合させることによって同じ特性を獲得することは絶対にできない。
5. 発光ダイオードに使用される窒化ガリウムのように、極性があり、類似したカタチの集合体を形成する重要物質は他にも数多く存在する。したがって、このような自然な極性制御という特性は、そのようなすべての結晶集合体に該当する可能性がある。これは他に例を見ないまったく新しい現象である。過去に存在したことがない特異な性質を持つ物質としての用途の今後の開発が期待される。

研究の背景

組織構造を形成する小さな結晶の自然集合体は、さまざまな機能を果たすために、自然界には円石藻類やウニに見られるような精巧な集合体が数多く作り出されている。ウニの骨板の形状は、特定の結晶軸に沿って小さな方解石結晶の集合体を形成することによって得られる。このような自然作用を模倣し、機能性を得るには、自己集合の研究が重要である。自己集合の研究は、顕微鏡スケールでの構造操作の困難を回避するため、ナノテクノロジーにとっても重要である。

自己集合はランダムな配列とは異なり、その構成物質の結晶軸の配列のような一定の法則に従う。結晶軸に沿って左右対称の結晶もあれば、そうでない結晶もある。酸化亜鉛 (ZnO) 結晶の集合体について考察すると、すべての結晶がこのような非対称結晶軸に沿って自己配列するものと推測される。しかしながら、それぞれの結晶が同じ方向を向くプラスの（およびマイナスの）面を持つかどうか、あるいはプラスおよびマイナスの先端部がランダムかどうかということが、これまでわからなかった。これを知ることが集合体全体の特性と機能を決定するものと推測されるため、極めて重要である。このような配列を解明できれば、自然原理の発見となり、新しい光の中で結晶集合体の観察を可能にする。

研究成果の内容

我々は、中心の核から多数の酸化亜鉛ロッド結晶が伸びている、ウニのような酸化亜鉛集合体について考察した。他の集合体と比較すると、酸化亜鉛集合体はたくさん存在し、作製するのが容易である。さらに、他の重要な極性物質もこれと類似した外見の集合体を形成するため、我々の研究はより広範な関係性を持つ。これらは約 200 °C の圧力釜の中で水から育てたものだが、他にも方法はいろいろある。我々は 2 種類の特徴的な同心の酸化亜鉛ロッド結晶集合体を発見した。先に述べたとおり、亜鉛原子と酸素原子の非対称配列によって、それぞれのロッド結晶は本質的にプラスおよびマイナス極性の（プラスおよびマイナス極性に帯電した）先端部を持つ。今回、明らかになったのは、単一の集合体内のすべてのロッド結晶が単極方向を保持しながら中心の核から生じること、すなわち、プラス極性の先端部またはマイナス極性の先端部に沿って成長することである。言い換えると、2 つの外見が類似した集合体は同じではない可能性があり、一方は外側が完全にプラス、もう一方は完全にマイナスとなっている可能性がある。これは、結晶中の個々の原子を観察できる解像度が高い透過電子顕微鏡を用いることにより解明された。我々はさらに、この集合体の重要な特性についても解明した。2 種類の集合体は外見はまったく同じように見えても、その特性はその極性に基づいて完全に変化する。例えば、酸化亜鉛は外部要因によって励起されたときに発光することができるが、2 種類の集合体の間で光の生じ方は異なる。

波及効果と今後の展開

これら 2 種類の結晶集合体は、これまで、いかなる結晶集合体においてもまったく知られていなかった特異な対称関係を持つ。このような対称関係は鏡面異性体（これらは類似した化学構造を持つ有機分子だが、光の回転方向がお互いに逆になる）のような有機分子間において見られるものであり、そのためにこれらの分子は技術的に非常に興味深い。

この発見は多くの課題をもたらした。ひとつは、「どのような要因が極性制御に関与しているのか」、もう一つは、「現時点ではこれらの集合体の中心に何が存在するのか」の解明である。

また、我々は 2 種類の集合体と同じ合成条件下でできることを発見した。したがって、当面最大の課題は、金属チューブと絶縁チューブの混合物であるカーボンナノチューブの場合と同様に、2 種類の集合体を分離することである。

発光ダイオードに使用される硫化カドミウムまたは窒化ガリウムのような、極性を示し、かつ花のような集合体を形成する技術的に重要な物質が他にも数多く存在する。この発見は、すべての集合体において同様の自然制御を探る研究にさらなる刺激を与えるだろう。

この結晶集合体がわずか5℃程度の温度変化によって外側に電荷を発生させる特性を活かせば、生物学的センサーへの応用が期待される。電荷を発生させるのにいかなる外部接触も必要ないため、実際の生体系において容易に用いられる可能性が高い。第二に、アミノ酸または核酸のようにプラスに帯電した種とマイナスに帯電した種の混合物から一方の種を分離することができる。これは、この結晶集合体ではそれが単極性であるため1種類の電荷しか発生せず、その結果として逆帯電した種を引き付けるからである。これらは濾過によって分離することができ、温度が逆転した場合には、この集合体は付着した分子を解放するという特徴を持つ。

問い合わせ先：

(報道担当)

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

広報室 TEL:029-859-2026

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点

ICYS-MANA 研究者

GAUTAM Ujjal (ガウタム ウジャル)

TEL : 029-851-3354 (内線 8582)

FAX : 029-860-4706

E-mail : GAUTAM.Ujjal@nims.go.jp

※対応は英語になります。日本語でお問い合わせの場合は下記にご連絡下さい。

(日本語通訳)

独立行政法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点

アウトリーチチーム

TEL : 029-860-4709

FAX : 029-860-4706

【用語説明】

1. バイオミネラリゼーションプロセス

生物が無機鉱物をつくる作用(生体鉱物化作用)のことで、貝やウニ、真珠等の海洋生物での生体鉱物化作用が有名。それら生物内の鉱物イオンを捕まえる機能があるペプチド・タンパク質によって、海洋中に溶け込んでいる各種鉱物イオンを捕集、濃縮して、貝やトゲ、真珠等が作られること。

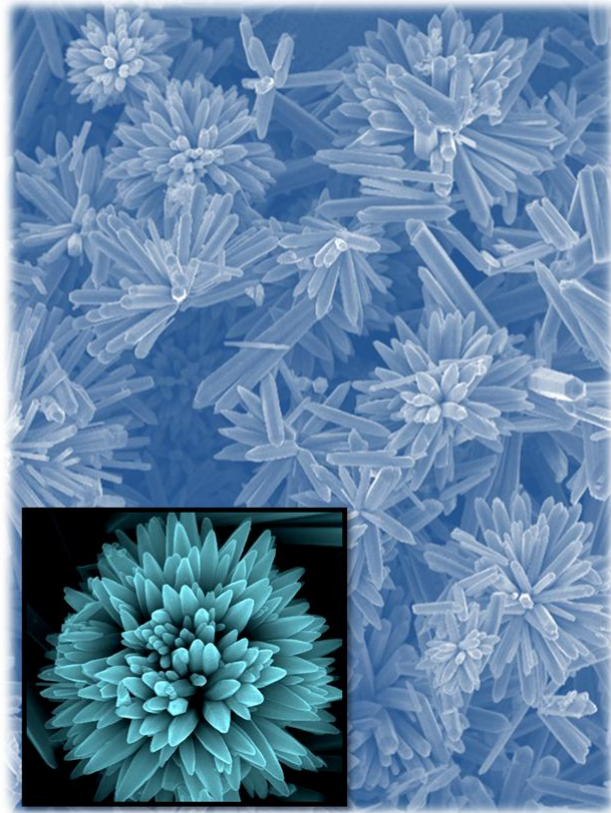


図1: この結晶集合体の画像

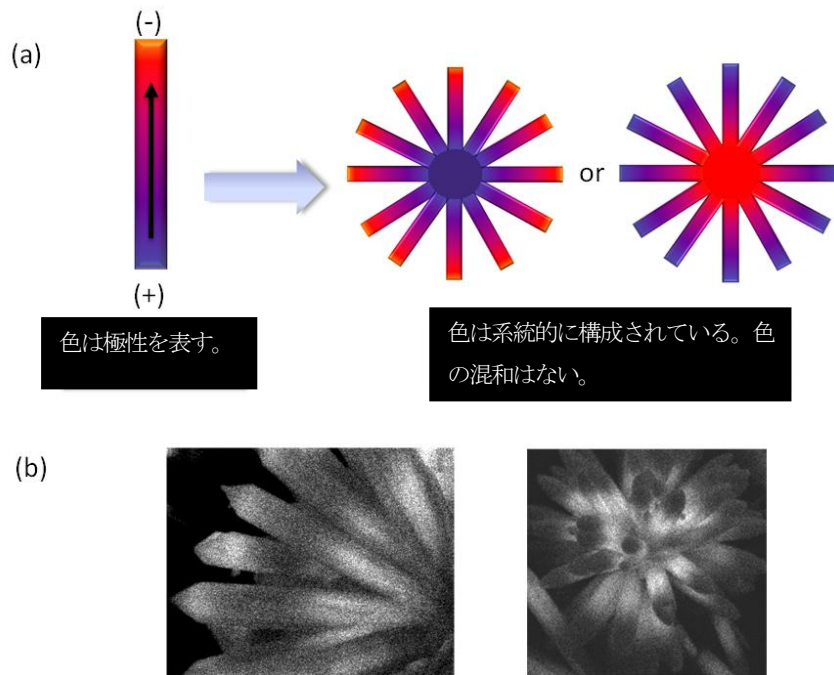


図2: (a) 2種類の集合体の説明 (b) これらの集合体からどのように光が放射されるかを示す実験像。一方の集合体では先端部から光が出ているが、もう一方の集合体では先端部から光が出ていない。