

モデル関数を用いないナノ粒子間ポテンシャル解析と

バイオセンシングナノ粒子への適応

(千葉大院・融合¹, 宇都宮大院・工², 産総研・バイオ³, 岡山大・理⁴)○森田 剛¹, 上原 伸夫², 今村 比呂志³, 西川 恵子¹, 墨 智成⁴

Model-potential-free determination of interaction potential between nanoparticles and its application to biosensing nanoparticles

(Chiba Univ.¹, Utsunomiya Univ.², AIST³, Okayama Univ.⁴)○Takeshi Morita¹, Nobuo Uehara², Hiroshi Imamura³, Keiko Nishikawa¹, and Tomonari Sumi⁴

【序】小角散乱シグナルには、ナノ・メソスケール領域の構造情報が含まれ、孤立ナノ粒子の系であれば、ナノ粒子の形状やサイズに関する情報を得ることができる。これは、形状因子に基づく幾何的構造情報の抽出である。一方、ナノ粒子の自己凝集や構造化などにより、ナノ粒子間に粒子間干渉が生じる場合、空間的な粒子間構造に由来する構造因子の寄与が散乱シグナルに含まれることになる。形状因子との相補的解析により構造因子を決定することで、ナノ・メソスケール域での空間的な粒子間構造情報を求めることができる。

金ナノ粒子は、分散状態において表面プラズモン共鳴に由来する 520 nm 付近の光吸収により赤色を呈する。分散状態の金ナノ粒子に、何らかの外部刺激や操作により金ナノ粒子を凝集させると、520 nm よりも長波長域にナノ粒子サイズ、近接間距離、近接ナノ粒子数等に依存して新たな吸収バンドが観測され、このバンドにより一般的に溶液は青色を呈する。

アミノ基を含む特定の共重合体を水溶液中で金ナノ粒子に複合化すると、分散状態から凝集状態へ変化することが上原らにより報告されている[1,2]。この凝集状態は、ナノ粒子表面への高分子吸着による電荷的中和作用を主因とするが、高分子水溶性部分の立体安定化作用によりフロキュレーションや沈殿が生じない状態で安定化する。ここに、ペプチドであるグルタチオンを加えると再分散を起こす。この凝集と分散状態の変化に対応して、溶液は青色から赤色に変化し、いわゆるナノバイオセンシングとしての機能を発現する。

このような凝集分散の状態変化は、粒子間における相互作用、つまり、粒子間ポテンシャルに支配されており、粒子間のポテンシャルエネルギーを定量的に解明することは、ナノセンシングの機能発現や機構の根本的な解明に対し不可欠な研究であると考えられる。

一方で、DLVO 理論 (refined DLVO 理論を含む) などの特定のモデル関数に基づいた解析では、本系のような複雑にソフトマターが複合化し多様な相互作用場を持つ系での定量的な解析は困難であると考えられる。この立場から、本研究では小角散乱法と液体論を組み合わせることで、特定の関数系に依存しない model-potential-free (MPF) 解析を行った。これは、凝集状態や複合化されたナノ粒子などの複雑な相互作用場を持つコロイドナノ粒子系の相互作用場の解明に対し、広範に適応される解析手法であると考えられる。

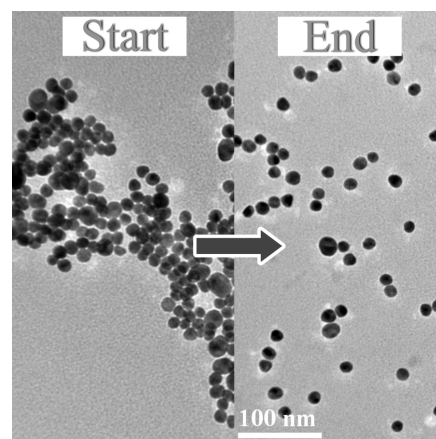


Fig. 1 Change in aggregation/disposition of Au nanoparticles and Au nanocomposites during the biosensing reaction.

【実験と理論】小角 X 線散乱 (SAXS) と UV-vis 吸収スペクトルの同時測定セル[3]中において、攪拌しながら金ナノ粒子溶液へ 2.0wt% のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド-*co*-アクリロイルジエチレンテトラミン) [p(NIP-DETA)] を 1.0 mL 加えた。溶液の青色への呈色を確認し、続いて、 2.00×10^{-3} mol/L のグルタチオン溶液 1.0 mL をこの金ナノ粒子溶液に加え、分散反応を開始させた。SAXS と UV-vis スペクトル測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 PF にて行った。X 線吸収係数は *in situ* 吸収係数測定装置[4]を用い同時取得した。UV-vis 吸収スペクトルは、光ファイバー型の光源と分光器を用い、SAXS と同時測定した。反応開始後 105 分まで露光し、反応開始直後は 1 分刻みにて、その後 5 分刻みにて時間分解測定を行った。

SAXS 測定から得た構造因子を初期情報として、Ornstein-Zernike 積分方程式に対して Random Phase 近似に基づく追加の closure 方程式を適応することで、過剰項のポテンシャル関数はモデルフリーで与え、つまり、モデル関数に依存しない MPF 解析を行った。[5,6] さらに、ポテンシャル関数を最終的に iteration から計算する際は、ナノサイズに由来する強い引力相互作用を有するコロイドナノ粒子系に適応するため、分布関数とポテンシャル関数の対応が得られるよう計算方法を見直した。

【結果と考察】解析された相互作用ポテンシャル曲線には、ナノ粒子直径に相当する 13 nm から 1-2 nm 遠方で極小点が現れ、また、ナノ粒子間の凝集状態としては浅いポテンシャル井戸 ($2k_B T$ 程度) と幅の広いプロファイルが見られた。(Fig. 3) この結果から、ナノ粒子表面間には数 nm 以下の間隙があり(測定された近接場プラズモンバンドと対応)、ナノ粒子間の凝集状態でありながらソフトでフレキシブルな会合状態を形成していることがわかった。これらは、センシング機能に結びつく位置とエネルギー構造情報と考えられる。また、MPF 解析から得られた分布関数に対し、得られたポテンシャル関数に基づく MC シミュレーションからの分布関数は良く一致しており(Fig. 4)、計算方法の妥当性も確認された。

参考文献

- [1] Uehara, N.; Ookubo, K.; Shimizu, T., *Langmuir* **2010**, *26*, 6818.
- [2] Uehara, N., *Anal. Sci.* **2010**, *26*, 1219.
- [3] Morita, T.; Tanaka, E.; Inagaki, Y.; Hotta, H.; Shingai, R.; Hatakeyama, Y.; Nishikawa, K.; Murai, H.; Nakano, H.; Hino, K., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3804.
- [4] Morita, T.; Tanaka, Y.; Ito, K.; Takahashi, Y.; Nishikawa, K., *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 791.
- [5] Sumi, T.; Imamura, H.; Morita, T.; Nishikawa, K., *J. Mol. Liq.* **2014**, *200*, 42.
- [6] Sumi, T.; Imamura, H.; Morita, T.; Isogai, Y.; Nishikawa, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25492.

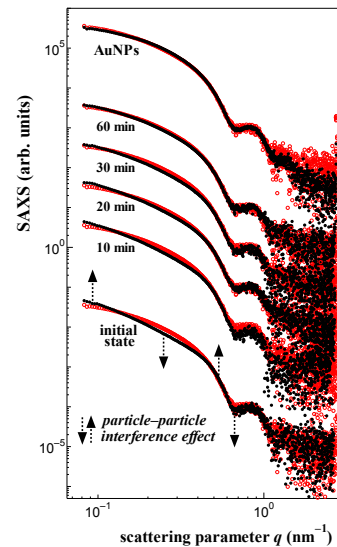


Fig. 2 SAXS profiles of Au nanoparticles during the biosensing reaction.

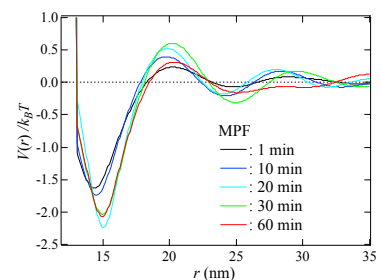


Fig. 3 Interaction potential between biosensing nanoparticles using the present MPF analysis.

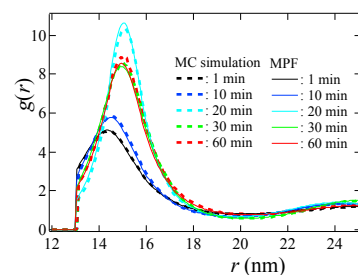


Fig. 4 Pair distribution functions $g(r)$ obtained by the present analysis and MC simulation based on the evaluated potential functions.