Accounts of Materials & Surface Research

Fabrication of Functional Materials by Nanoarchitectonics

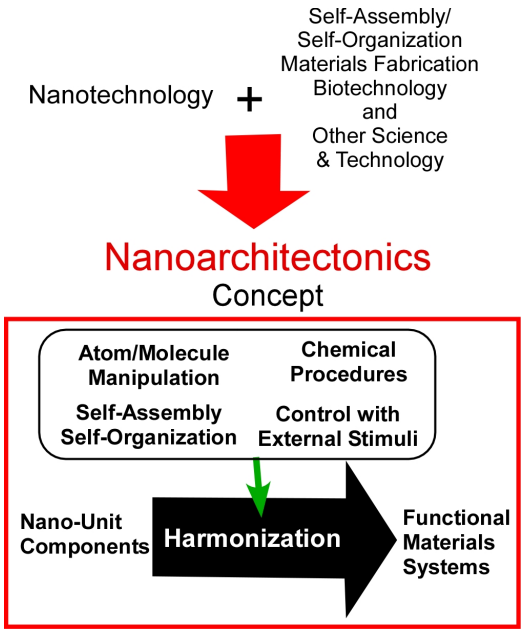
Katsuhiko Ariga[a,b,*]

[a] *WPI Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan*

[b] *Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan*

ARIGA.Katsuhiko@nims.go.jp

There are many social demands such as energy conversion and storage, environmental protection and sensing, and various medical applications. One of the key ways to satisfy these demands is development of new functional materials. Fusion of nanotechnology with the other fields nanotechnology, such as supramolecular chemistry such as self-assembly and self-assembly, materials processing, and biotechnology, are essential for the construction of functional materials from nanoscale units. This concept is called "nanoarchitectonics". In this paper, we provide an overview of nanoarchitectonics and discuss the possibility of using it to create functional structures. The characteristic of the nanoarchitectonics approach is very advantageous for the development of advanced functional materials with asymmetric and hierarchical structures. Nanoarchitectonics is a pioneering approach to the creation of higher-order functions, like biological systems, based on hierarchical structural organization.



Keyword: *Interface, Materials, Nanoarchitectonics, Nanotechnology, Self-assembly*

Katsuhiko Ariga received his PhD degree from Tokyo Institute of Technology in 1990. After working in the Tokyo Institute of Technology, University of Texas in Austin, ICORP Supermolecules project, Nara Institute of Science and Technology, and the ERATO Aida Nanospace project, he joined to the National Institute for Materials Science in 2004. He is currently principal investigator of the World Premier International Research Centre for Materials Nanoarchitectonics, NIMS. He is also appointed as a professor of The University of Tokyo.

ナノアーキテクトニクスによる機能物質創成

有賀克彦 [a,b,*]

[a] 物質・材料研究機構 WPI-MANA、[b] 東京大学大学院新領域創成科学研究科

1. 緒言

エネルギー変換や貯蔵、環境浄化やそのためのセンシング、様々な医療応用など多くの社会的要請がある。科学技術が、それらのデマンドに応えるための方法の重要なものの一つに、新機能物質の開発がある。従来物質を超えるような機能を得るためには、素材そのものの改良とともに、その素材の形状や内部構造の制御が不可欠となる。そのため、有機合成や材料作成における従来の手法に加えて、原子/分子スケールおよびナノメートルスケールでの構造制御に対する先端技術の導入が必要となる。つまり、ナノテクノロジーの知識や技術に基づく物質作製が強く望まれている。

ナノテクノロジーがナノスケール構造を含む材料開発の中心的役割を果たしていることは広く認識されている。しかしながら、ナノテクノロジーは、ナノスケールでの新規現象とその物理原理の理解を深めることに主眼を置いており、物質合成に特化した学問体系ではない。ナノスケールの単位構造からの機能性材料の構築には、自己組織化・自己組織化などの超分子化学、材料加工、バイオテクノロジーなどのナノテクノロジー以外の分野からの貢献が不可欠である。したがって、ナノメートル単位からの機能物質創製は、上記のような多様な研究分野とナノテクノロジーの概念を融合させた新しい概念のもとで行われるべきである。その概念が「ナノアーキテクトニクス」である(**Figure 1**) [1,2]。本稿では、ナノアーキテクトニクスの概要を解説し、それによる機能構造作成を例示し可能性を議論する。

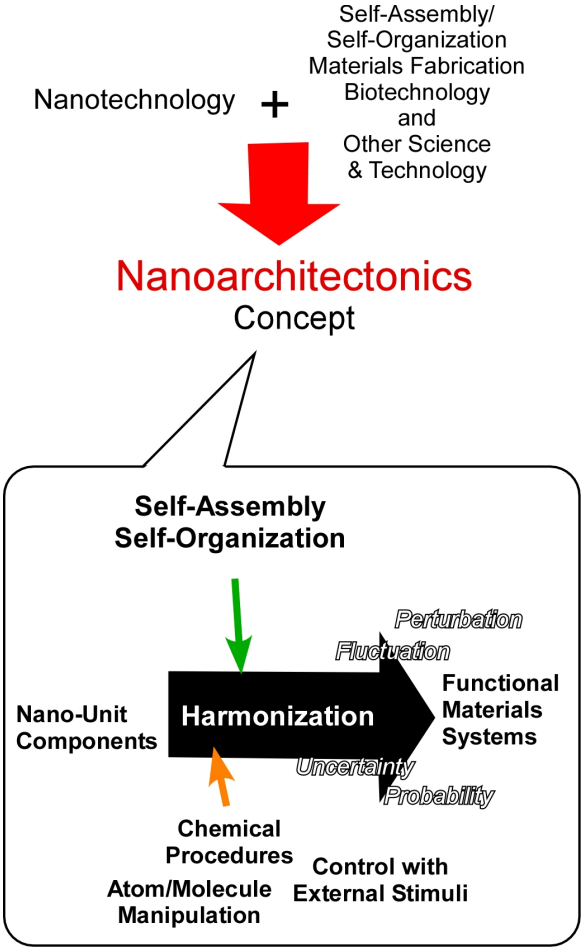


Figure 1. Outline of the nanoarchitectonics concept. With nanoarchitectonics strategy, functional materials and systems are fabricated from nano-units with combination of various effects.

2. ナノアーキテクトニクス・ヒストリー

このような機能物質合成を目的とした「ナノアーキテクトニクス」の概念を明確に提示したのは、青野正和である [3]。ナノアーキテクトニクスという概念は２１世紀になって発展したが、この概念の出現は、科学技術の発展における必然的な出来事と見ることができる。その歴史的経緯を下記に簡単にまと

めた[4)]。

「ナノアーキテクトニクス」という統一概念の出現前に、ナノスケール科学における「アーキテクトニクス」の概念の重要性は、Heath（カリフォルニア大学ロサンゼルス校、UCLA）らによる「Architectonic Quantum Dot Solids」と題する論文で初めて示唆された[5)]。その後、UCLA は 2003 年に関連した研究センター、Functional Engineered Nano Architectonics (FENA)を設立した。同年、ベルリン自由大学（ドイツ）の Stefan Hecht は、Welding, Organizing, and Planting Organic Molecules on Substrate Surfaces - Promising Approaches towards Nanoarchitectonics from the Bottom Up と題する論文を発表した[6)]。これが、国際的な科学雑誌に掲載された学術論文のタイトルに nanoarchitectonics という言葉が明示的に記載された最初の論文である。

これらの歴史的イベントをさかのぼること３年、2000 年には、青野正和が「1st International Symposium on Nanoarchitectonics Using Suprainteractions」をつくば市で開催した。このシンポジウムは、ナノアーキテクトニクスという言葉が科学界で初めて使われた例である。ナノアーキテクトニクスの創始者である青野正和は、その後、2007 年に独立行政法人物質・材料研究機構（NIMS）に World Premier International Research Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA) を設立した。また、同市では、産業技術総合研究所の清水敏美も界面ナノアーキテクトニクス研究センターを発足させた。このように、ナノアーキテクトニクスの概念は、2000 年前後の数年間に世界各国で活性化され、発祥した。

3. ナノアーキテクトニクス・概要

ナノアーキテクトニクスの概要を下記に簡単に記す。原子、分子、ナノ構造体などのナノユニットを用いて、原子・分子レベルのマニピュレーション、化学合成、超分子化学的な自己集合・自己組織化過程、外場や外力を利用した配向化、ナノ・マイクロファブリケーション、生物化学的な操作を適宜組み合わせて機能物質をくみ上げていくのがナノアーキテクトニクスによる手法である[7)]。

青野正和によれば、ナノアーキテクトニクス戦略の指針は以下のようにまとめられる。(i)ナノスケールの単位構造を組織化することで、ナノスケールの現象に不可避な不確実性をバランスよく内包した、信頼性の高い材料やシステムが得られること、(ii)新規な機能性を生み出すためには、個々のナノ構成要素の同一性よりも、ナノ構成要素間の相互作用が重要であることが多いこと、(iii)多数のナノ構成要素の集合体や組織化により、予期せぬ機能が発現する可能性があること。

ただし、我々がプラモデルを組み立てたり大工さんが家を建築したりするようなマクロスコピックな世界での建築と、ナノスケールの部品を用いて建築を行う「ナノアーキテクトニクス」では様相が大きく異なる。ナノスケール領域においては、多くの場合、複雑な分子間相互作用、熱力学的摂動、統計的不確実性、量子効果に起因する制御不能または予期せぬ干渉を避けることはできない。ナノアーキテクトニクスによる物質創成に当たっては、これらの干渉を調和させることが重要な鍵となる。つまり、様々な過程や効果の単なる足し合わせではなく、それらの調和を考えることが重要である[8)]。

ナノアーキテクトニクスの概念は、多くの研究分野における材料やシステムの創造のための共通の標準的な戦略となりえる。したがって、物質作製[9)]、材料組織化[10)]、触媒[11)]、デバイスシステム[12)]、センシング[13)]、エネルギー関連アプリケーション[14,15)]、環境戦略[16)]、生物学的および生物医学的アプリケーション[17)]を含む広い範囲の研究分野およびアプリケーションに適用可能である。

4. 界面環境を利用した機能構造作製例

ナノアーキテクトニクスによる機能物質作製例は多岐にわたるが、以下では界面環境を利用した分子ユニットからの物質作製例を下記にいくつか示した。気－水界面のよう

な界面においては、分子間相互作用が強化され分子が特定の配向をもって集積する。このような環境で物質建築を行えば、内部構造が制御された機能構造が作成できる可能性がある。

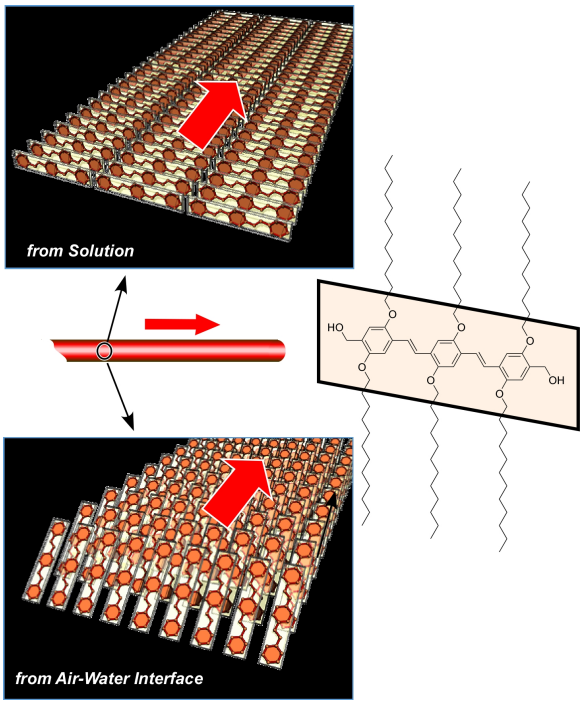


Figure 2. Organization of one-dimensional rods with oligo(*p*-phenylenevinylene) molecules prepared in solution (top) and from the air-water interface (bottom)

物質を組み立てる環境の違いによって同じ分子からも全く異なる性質を持つ構造体が形成されることがある。*π*-gelator（共役構造を持つゲル形成分子）である oligo(*p*-phenylenevinylene) 分子は適当な溶媒中で、自己集合して一次元のナノロッド構造を作る。榊原らが示したように、この構造を，気—水界面で作製すると全く内部構造の異なるナノロッド構造が得られる (**Figure 2**)[18]。気—水界面で作られたナノロッドは、長さ 340 ± 120nm、幅 34 ± 5nm、というサイズを持ち、その内部では、oligo(*p*-phenylenevinylene) 分子がロッドの長軸方向に配向している。一方、溶媒中で形成される一次元構造体の中では、oligo(*p*-phenylenevinylene) 分子がロッド長軸にに垂直に配向しているという特徴を有する。これらの階層構造が正反対の一次元構造体は、まったく異なる光学的特性を示す。界面環境で組み立てられたナノロッドでは、巨大な蛍光増強が観測された。その一方で、溶液中で作製されたナノロッドは、長距離の励起エネルギー移動をもたらし、有意な蛍光消光を示した。これらの特性は、目的ごとに使える可能性がある。例えば、気-水界面でのナノロッド内の oligo(*p*-phenylenevinylene)分子の平行配置は、電荷輸送のためにより適切でり、溶媒中で作製されたロッド内の分子の垂直配置は励起エネルギー移動より適している。

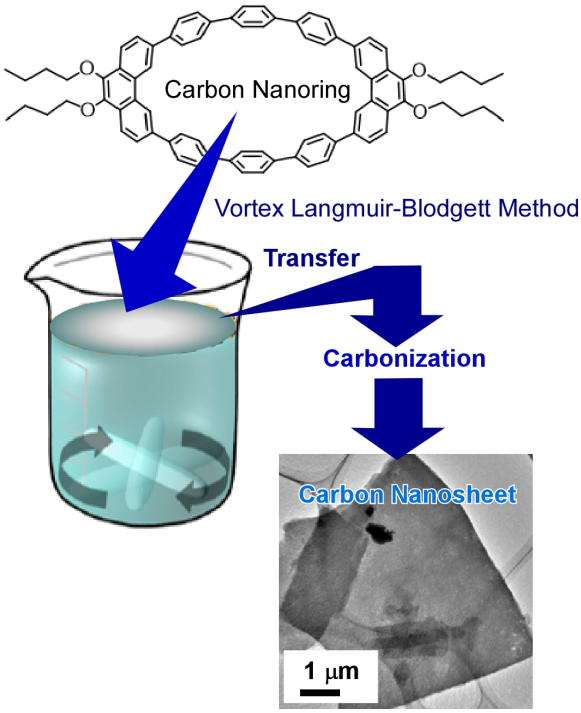


Figure 3. Synthesis of carbon nanosheet from carbon nanoring using vortex Langmuir-Blodgett method

気—水界面のようなフレキシブルでダイナミックな界面では、液体の流れのような外的な摂動によって、配向した物質アレイの作製や二次元物質の合成を行うことができる。下水相を攪拌して水面に渦流を作って、その流れで物質を配向集積することができるボルテックス—ラングミュア・ブロジェット法（ボルテックス LB 法）も、ダイナミックな物質の動きを利用したナノアーキテクトニクス手法となる。例えば、液—液界面析出法

によって作製された一次元物質フラーレンナノウイスカーをボルテックス LB 法で、様々な曲率の配向アレイに並べ、その配向に沿った細胞の培養ができる[19]。森らはこの方法を異方性カーボンナノリングからのカーボンナノシートの合成に応用した (**Figure 3**)。カーボンナノリング分子を空気と水の界面で渦流を利用して自己組織化し、極薄の二次元薄膜を作製した[20]。得られた薄膜を不活性ガス雰囲気下で炭化し、カーボンナノシートを合成した。ピリジンとカーボンナノリングの共存下で同様のプロセスを行うと、予想外に高い窒素含有量を持つ *N*-ドープカーボンナノシートが形成された。このようにして作製した *N*-ドープカーボンナノシートは、高性能燃料電池の酸素還元反応の効率的な触媒や、高性能電気化学スーパーキャパシタなど、様々な用途への応用が期待される。

液体界面のダイナミックな動きを利用して生体分子の超分子配列を作ることもできる。与那嶺らは、空気と水の界面における二次元の機械的刺激運動により、DNA オリガミシートを一次元配列へ超分子重合した (**Figure 4**)[21]。まず、負に帯電した DNA オリガミシートをカチオン性脂質であるジオクタデシルジメチルアンモニウムブロマイドでまず修飾した。カチオン性脂質と DNA 折り紙シートの複合体は有機溶媒に可溶であるため、脂質修飾された DNA オリガミシートを通常の LB 法に従って気－水界面に広げることができる。気－水界面に静置しても変化は見られなかったが、単分子膜の機械的圧縮膨張サイクルにより、個々の DNA オリガミシートは超分子重合して一次元のベルト状になった。形成されたナノベルトは、元のシートと同じ幅を保っているが、長さ方向は巨視的なレベルまで進展した。単位 DNA 矩形ナノシートは、短辺に不対の DNA 鎖を有しており、気—水界面でのこれらの辺で非特異的な水素結合が形成され、DNA オリガミシートの特異的な一次元超分子重合がなされたものと考えられる。

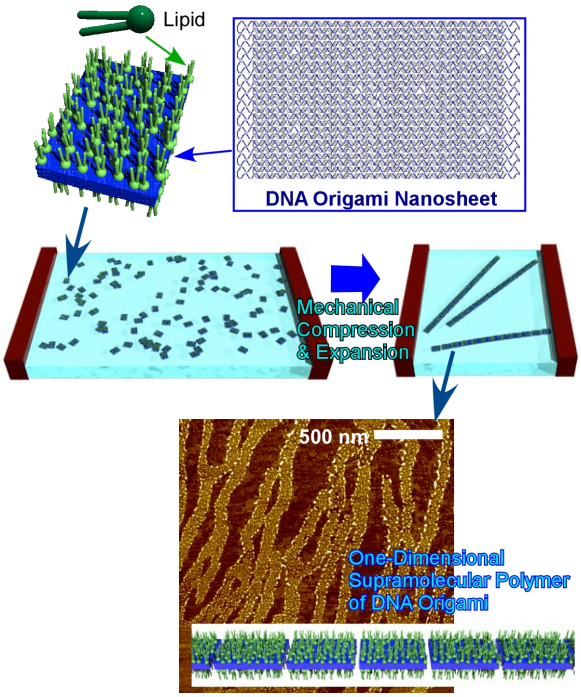


Figure 4. Preparation of one-dimensional supramolecular polymer of DNA origami through dynamic process at the air-water interface

5. ナノアーキテクトニクスの目指すもの

本稿では、ナノアーキテクトニクスの概要といくつかの適用例を概観した。ナノアーキテクトニクスは始まったばかりの研究概念で、まだ完全に体系化されているわけではないが、いくつかの特徴は見え始めている。原子、分子、ナノ構造体を起点として、様々なプロセスや効果を組み合わせてより構造体を形成していく特質は、非対称で階層的な構造を持つより高度な機能物質を開発していくうえで大変有利な特徴である。その点から、ナノアーキテクトニクスの将来の目標を最後に簡単に議論したい。

ナノアーキテクトニクスの一つの最終目標を、機能分子のような基本単位から生体にみられるような高度な機能構造を作り上げることとすることができる[22,23]。生化学系における高機能系の多くの場合、機能構造は階層的で非対称な構造モチーフを有しており、ここではベクトル的な機能リレーやプロセスの組み合わせが高効率かつ特異性をもっ

て可能となるこれらの階層構造は、通常、平衡条件の下で従来の自己集合を介して取得することはできない。生物系における非平衡エネルギー消費プロセスを含む自己組織化過程のように、ナノアーキテクトニクスプロセスへの非平衡作用の導入は、そのような階層構造を作製するうえで重要である。例えば、平衡的な自己集合過程に、LB 法や交互吸着法などの人為的な構造形成法を段階的に導入することによって、階層構造や非対称構造が作られることになる。それらの過程を、調和的に取り入れるナノアーキテクトニクスは、生物にみられるような高度機能系を組み立てるためのユニバーサルな方法論になりえる。

ある種の構造的複雑性を持つ生体系のような機能システムの人工的な構造の開発は、これまでも研究されてきた。残念ながら、これらの努力のほとんどは、分野間のギャップを埋めない独立した概念のもと行われてきたに過ぎない。それらの独立概念を超えた新しい概念は、材料アセンブリに基づいて複雑な、階層的な、および非対称構造の合成のための方法論を統一するものとして提案される必要がある。それが、ナノアーキテクトニクスである。ナノテクノロジーと有機合成、超分子化学、微細加工、生化学プロセスなどの他の科学分野との方法論的融合により、異なるナノスケール（原子・分子）単位から機能性材料システムを構築することを目的とした新概念が、ナノアーキテクトニクスである。ナノアーキテクトニクスの概念はまだ十分に確立されていないが、階層的な構造組織に基づく生体系のような高次機能の創出に向けた先駆的なアプローチといえるだろう。

6. 謝辞

本論文の内容は、JSPS 科研費 JP16H06518 “配位アシンメトリ”と JP20H00392, JP20H00316 の助成を受けたものです。

参考文献［MS P ゴシック Bold : 11pt］

1) K. Ariga, Q. Ji, W. Nakanishi, J. P. Hill, M. Aono, *Mater. Horiz.*, **2015**, *2*, 406-413.
2) K. Ariga, K. Minami, M. Ebara, J. Nakanishi, *Polym. J.*, **2016**, *48*, 371-389.
3) K. Ariga, Q. Ji, J. P. Hill, Y. Bando, M. Aono, *NPG Asia Mater.*, **2012**, *4*, e17.
4) K. Ariga, M. Nishikawa, T. Mori, J. Takeya, L. K. Shrestha, J. P. Hill, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2019**, *20*, 51-95.
5) G. Markovich, C. P. Collier, S. E. Henrichs, F. Remacle, R. D. Levine, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 415-423.
6) S. W. Hecht, *Angew Chem Int Ed.*, **2003**, *42*, 24–26.
7) K. Ariga, J. Li, J. Fei, Q. Ji, J. P. Hill, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 1251-1286.
8) M. Aono, K. Ariga, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 989-992.
9) K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *2012*, **85**, 1-32.
10) K. Ariga, E. Ahn, M. Park, B.-S. Kim, *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*, 2553-2566.
11) H. Abe, J. Liu, K. Ariga, *Mater. Today*, **2016**, *19*, 12-18.
12) K. Ariga, M. Ito, T. Mori, S. Watanabe, J. Takeya, *Nano Today*, **2019**, *28*, 100762.
13) J. Liu, H. Zhou, W. Yang, K. Ariga, Acc. *Chem. Res.*, **2020**, *53*, 644-653.
14) A. H. Khan, S. Ghosh, B. Pradhan, A. Dalui, L. K. Shrestha, S. Acharya, K. Ariga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 627-648.
15) J. Kim, J. H. Kim, K. Ariga, *Joule*, **2017**, *1*, 739-768.
16) K. Ariga, J. A. Jackman, N.-J. Cho, S.-h. Hsu, L. K. Shrestha, T. Mori, J. Takeya, *Chem. Rec.*, **2019**, *19*, 1891-1912.
17) K. Ariga, X. Jia, J. Song, C.-T. Hsieh, S.-h. Hsu, *ChemNanoMat,* **2019**, *5*, 692-702.
18) K. Sakakibara, P. Chithra, B. Das, T. Mori, M. Akada, J. Labuta, T. Tsuruoka, S. Maji, S. Furumi, L. K. Shrestha, J. P. Hill, S. Acharya, K. Ariga, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8548-8551.
19) V. Krishnan, Y. Kasuya, Q. Ji, M. Sathish, L.

K. Shrestha, S. Ishihara, K. Minami, H. Morita, T. Yamazaki, N. Hanagata, K. Miyazawa, S. Acharya, W. Nakanishi, J. P. Hill, K. Ariga, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 15667-15673.

20) T. Mori, H. Tanaka, A. Dalui, N. Mitoma, K. Suzuki, M. Matsumoto, N. Aggarwal, A. Patnaik, S. Acharya, L. K. Shrestha, H. Sakamoto, K. Itami, K. Ariga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 9679-9683.

21) Y. Yonamine, K. Cervantes-Salguero, K. Minami, I. Kawamata, W. Nakanishi, J. P. Hill, S. Murata, K. Ariga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 12576-12581.

22) K. Ariga, Y. Yamauchi, *Chem. Asian. J.*, **2020**, *15*, 718-728.

23)K. Ariga, X. Jia, J. Song, J. P. Hill, D. T. Leong, Y. Jia, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. DOI: 10.1002/anie.202000802.