

## 【助成 40-31】

### マルチモーダル分光計測による材料認識ペプチドの機能解明

研究者 徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所 特任助教 加藤 遼

#### 〔研究の概要〕

無機材料表面に特異的に吸着する材料認識ペプチドは、材料表面の電子特性や分子修飾性を改質できるため、バイオセンサー応用が盛んである。この生体分子—固体表面の相互作用を理解することは、重要である。これまでのペプチド-固体界面に関する研究は、材料表面上に形成する自己組織化構造の観察や、デバイスの電気特性の評価に集中しており、ペプチドの材料表面への吸着機構を明らかにする試みは少ない。

生体分子の材料表面への吸着機能は、ペプチドの立体構造の変化と材料の電子特性の局所的な変化の両方が重要である。本研究の目的は、フォトルミネッセンスと赤外吸収情報を同時にナノ計測できるマルチモーダル計測法を開発し、ペプチドの化学構造と無機材料の電子特性の相関を観察することで、材料認識ペプチドの吸着機構に新たな知見を与えることである。

#### 〔研究経過および成果〕

マルチモーダルな振動分光技術の計測には、振動スペクトルと発光スペクトルの光信号を同時に検出することが必要である。そこで、2つのアプローチの技術開発を行なった。1つ目は、ラマンスペクトルと発光スペクトルを計測する装置を開発した。入射光と材料の発光波長の関係を考慮しつつ、分散角の小さいグレーティングを使用することで、ラマンスペクトルと発光スペクトルを同時に計測できるシステムを開発した。この手法を用いて、材料上の生体分子計測のデモンストラクションを行った。生体分子は NR7C という無機材料上に自己組織構造を形成する組み換えタンパクを使用した。無機材料の表面特性(生体分子の修飾性や電気特性)を改質できるためバイオセンサー研究への応用や、その剛直な機械特性からシルク産業への応用が行われている。この剛直な機械特性は、分子内の水素結合によって安定な  $\beta$  シートの2次構造を形成するからである。この NR7C の材料表面での

二次構造及び分子構造情報を1分子レベルで計測した。NR7C とそのホスト材料である二硫化モリブデンからのラマン散乱と発光(フォトルミネッセンス)を同時にかつナノスケールで計測することに成功した。得られたラマンスペクトルには、タンパクの構成アミノ酸(グリシン、アラニン、フェニルアラニン等)の情報と、材料の Mo-S 間の水平と垂直方向の分子振動情報が観察された。これらの分子振動情報を解析し、材料間での相互作用の解析を現在行なっている。並行して、ナノスケールの赤外分光技術の開発にも取り組んだ。赤外領域の光信号を検出せずに試料の赤外吸収を計測できるフォトサーマル分光を利用することで、フォトルミネッセンス分光との共立を実現する。分子が赤外吸収を起こすと瞬間的な熱膨張が生じる。フォトサーマル分光は、熱膨張を可視光の散乱変化から計測することで、赤外吸収を計測する赤外分光技術である。試料の熱膨張は赤外パルスレーザーのパルス周波数と同じ周波数で繰り返し生じる。そ

のため、パルスと同じ周波数成分で変調される散乱変化のみを抽出することで(ロックイン検出)、赤外吸収情報が測定可能である。赤外パルス光の波長を掃引しながら、散乱情報を計測することで、赤外吸収スペクトルが得られる。この手法は、試料からの散乱を計測するため、ラマン分光と異なり、フォトルミネッセンスと赤外吸収の同時ナノ計測が容易である。開発した手法を用いて、ポリマー材質の微粒子とポリマーブレンドの超解像イメージングを実証した。現在は、ナノメートル膜厚の二次元材料の超解像イメージングの実証に注力している。

本研究は、フォトルミネッセンスと振動分光の同時ナノ計測を実現することで、生体分子の2次構造とホスト材料の電子特性を同じ時空間スケールで観測できる革新的なナノスケール分光計測法だと位置付けられる。化学・電子特性ダイナミクスというこれまでの1分子計測技術で得られてきた情報とは異なる観点で生体分子機能を議論することで、材料認識ペプチドの特異な機能を明らかにすることを今後の目標としている。

[発表論文]

1. 現在 投稿中