

無機材料認識ペプチド分子のギャップモード探針増強ラマン分光 Gap-mode Tip-enhanced Raman spectroscopy of inorganic-binding peptide molecules

徳島大 pLED¹, 理研²

○沖村 あかり^{1,2}, 加藤 遼^{1,2}, 矢野 隆章^{1,2}, 田中 拓男^{1,2},

Tokushima Univ.¹, RIKEN², °Akari Okimura^{1,2}, Ryo Kato^{1,2}, Taka-aki Yano^{1,2}, Takuo Tanaka^{1,2},

E-mail: yano.takaaki@tokushima-u.ac.jp

探針増強ラマン散乱 (TERS: Tip-Enhanced Raman Scattering) 分光法は、金属探針先端に生じるナノサイズの局在光を利用し、単一分子レベルの感度と光の回折限界を超えたナノスケールの空間分解能を有するラマン分光法として注目されている。TERS 分光法を用いるとラベルフリーでの単一生体分子検出が可能であるため、近年ではナノバイオ計測への応用が精力的に進められている。本研究では、金属探針と金属基板間のナノギャップに形成される巨大な電場増強効果を利用して、無機材料認識ペプチドの単一分子 TERS 分光を実現し、その認識 (吸着) メカニズムをナノ分光学的に解明した。

本実験では、金表面に特異的に吸着する金結合ペプチド (GBP: Gold Binding Peptide) の TERS 分光分析をおこなった。図 1 (a)に示すように、金基板表面に吸着させた GBP 上に銀探針を配し、594 nm の励起波長のレーザー光を用いて TERS スペクトル測定を行った。その結果、金基板と銀探針間に誘起されたギャップモードプラズモンによって、GBP 由来のラマンバンドが指紋領域に明瞭に観測された (図 1 (b))。とくに、GBP を構成する 9 種類のアミノ酸のうち、金表面での吸着に起因するアミノ酸由来のラマンバンドが増強されることがわかった。TERS スペクトルの経時変化を測定したところ (図 1 (c))、ラマンバンドの振動数シフトおよび明滅減少が観測されたことから、単一の GBP 分子が検出されたことが示唆された。さらに、時間分解 TERS スペクトルに対して 2 次元相関分光分析をおこなった結果、一部のアミノ酸のみが同調して揺らいでいることがわかり、そのような分子揺らぎが金表面への吸着に寄与していることがわかった。

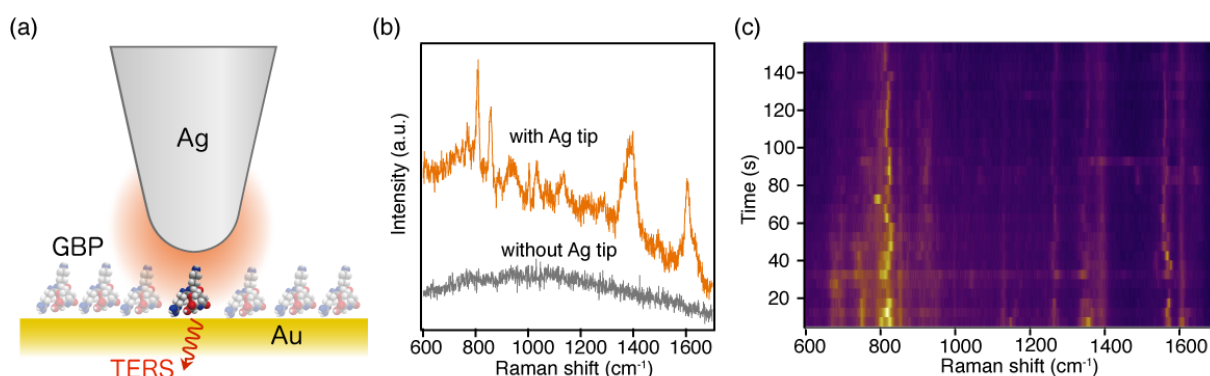


図 1 (a) GBP の TERS 測定の模式図. GBP の TERS スペクトル(b)とその経時変化(c).