

ソリューションシェアリング法によるペプチド配向膜の作製とラマン分光による構造評価
Preparation of Peptide Oriented Films by Solution Sharing and Their Structural
Characterization by Raman Spectroscopy

茂田井和紀^[1]、早水裕平^[1]

^[1] 東京工業大学物質理工学院材料系

Kazunori Motai, Yuhei Hayamizu

Department of Materials Science, Tokyo Institute of Technology

ペプチドの自己組織化構造は、その多様なナノ構造から生じるユニークな電氣的・光学的特性により、近年、基礎的な関心を集めている。この分野の課題の一つは、基板上に配向したナノ構造を形成することである。より実用的なエレクトロニクス応用のためには、ランダムな配向により固有の物理的特性を失うことなく、基板上にナノ構造の薄膜を形成することが重要である。ここでは、結晶化したアミノ酸やジペプチドの薄膜を、ソリューションシェアリング(以下 SS 法)によって形成する技術を開発した。この薄膜の構造を、偏光ラマン分光法と X 線回折 (XRD) 測定を用いて明らかにした。ラマンスペクトルから、SS 法によって、せん断方向に沿って結晶の向きを制御することで、Si ウエハー上に結晶性のアミノ酸やジペプチドの薄膜を形成できることがわかった。XRD スペクトルは、ラマンスペクトルの結果を裏付けるものであり、面外方向に結晶が配向していることも明らかになった。この研究により、溶液プロセスによってペプチドのナノ構造が簡易に基盤上に作製可能なことが示された。ペプチドのエレクトロニクス素子への応用が期待される。

1. 初めに

ペプチドは水溶液中で自己組織化し、多種多様なナノ構造を形成する。ナノ構造の形成により、圧電性や焦電性・蛍光特性や電気伝導特性など様々な固体材料としての物性を発現し、新しいエレクトロニクス材料として注目を集めている^[1]。エレクトロニクス素子への応用を考える際、基板上に均一かつ大面積に低コストでナノ構造を形成する手法が重要となるが、ペプチドの形成する構造は異方性が高く、そのような加工が困難であった。また、ラマン分光は局所的な分子レベルでの配向を明らかにすることができるが、ペプチドにおける知見が限られている。

2. 本研究の目的

そこで本研究では、ソリューションシェアリングと呼ばれる手法に注目し、手法の開発を行うことを目的とした。まず、本手法を

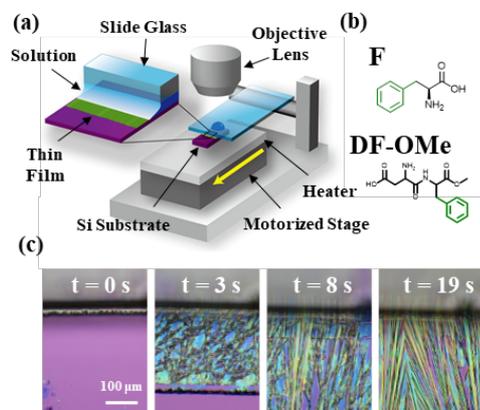


図 1 ソリューションシェアリングのリアルタイムイメージ

用いてペプチドの大面積配向膜を作製した。次に、ラマン分光及びX線回折法を用いて得られた配向膜の構造解析を行った^[2]。

3. 実験結果及び考察

ソリューションシェアリング法を行うために、自作した装置を図.1(a)に示す。Si基板上に溶液を垂らし、スライドガラスで挟んだ。その結果スライドガラスの端面でメニスカスが形成され、溶液の乾燥及び濃縮が起こる。濃縮が起こった結果溶液中の分子の結晶化が起こりSi基板上に薄膜が形成される。結晶成長の速度に合わせて、自動ステージを掃引することにより薄膜の形成を行った。薄膜の形成には図.1(b)で示す芳香環を含んだアミノ酸及びジペプチドを用いた。これらの分子はその $\pi\pi$ 相互作用により結晶性の高い構造を形成することが期待される。図.1(c)は、薄膜形成の様子タイムラプス画像である。0s時点で見られる紫の部分はSi基板上の酸化膜に由来する干渉色である。3sの時点では形成される構造がラ

ンダムに配向していることが分かる。8sの時点を境に徐々に形成される構造が掃引方向に揃っていき、19s時点では均一性の高い配向膜が形成されることが分かる。薄膜が緑色を示すのは光の多重反射に由来する干渉の影響であると考えられる。得られた薄膜の厚さをAFMで測定したところ約300nmであった。また掃引速度をより速くすることで、より薄い薄膜を調整する事も可能である。

形成される構造は主に掃引速度と基板温度に依存するため、そのパラメータ依存性を図.2(a)に示した。大面積に構造が形成されるためその構造を示すのに特徴的な部分を撮影した。その結果から主に2つの傾向が見られた。DFの70度での結果の比較から、掃引速度を早くするほど配向の向きがそろっていく様子が分かる。また、F及びDFでの室温及び70℃での結果の比較から温度を高くするほどその被覆率が高くなっていく様子が分かる。最終的に掃引速度100 μ

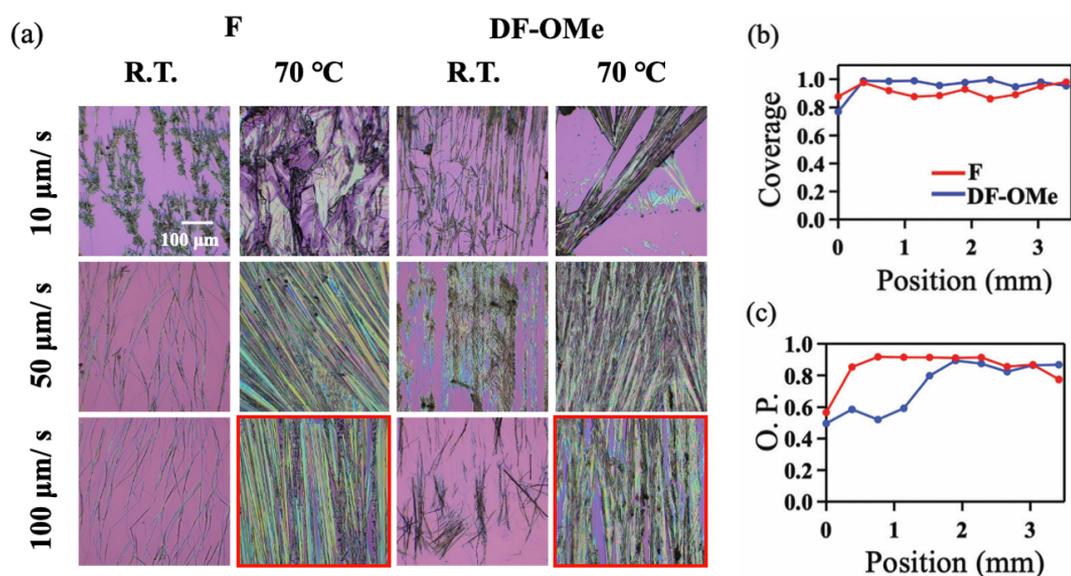


図 2 (a)形成される構造のパラメーター依存性 (b)(c)作製した薄膜の被覆率と配向性パラメーターの場所依存性

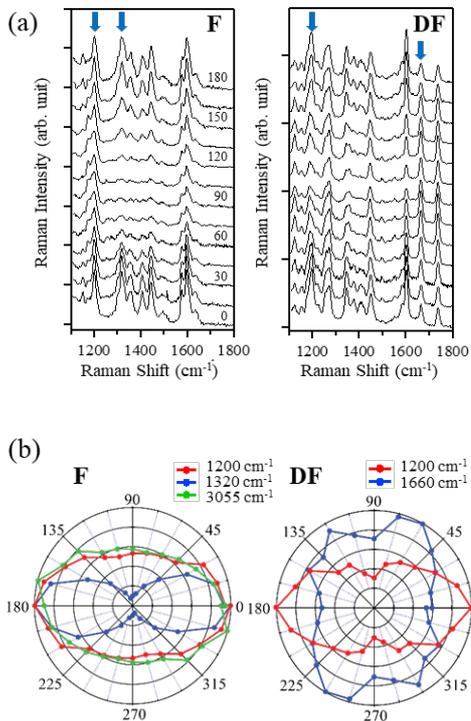


図 3 (a)薄膜の角度分解ラマンスペクトル(b)ピーク強度のポーラープロット

m/s, 温度 70 °Cで 500 μ m 四方以上の均一な配向膜を作製することに成功した。得られる構造には場所依存性があるため、その場所依存性を図. 2 (b)及び(c)に示した。その結果、薄膜の形成が進行するとともに基板に対する被覆率及び配向性が増加することが分かった。配向性パラメータを算出するために画像解析ソフト Image J を用いて構造の配向の分布を算出し、次の式を用いて分布から Hermans orientation parameter の値を計算した。配向性パラメータの値が 0 の時は完全なランダム配向、1 の時は完全な一軸配向に対応する。次に得られた配向膜の分子レベルでの配向性を明らかにするために、角度分解ラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルに現れるピーク強度は、レーザーの偏光方

向に対して偏光依存性を示し、その強度はそのピークに由来する原子団の向きに由来する。配向膜に対して掃引方向を 0 度とし、レーザーの偏光面を回転させることで角度分解ラマンスペクトルを得た。その結果が図. 3 (a)である。F 及び DF ともにそのピーク強度が顕著な偏光依存性を示したことから、得られた薄膜が分子レベルで配向していることを明らかになった。矢印で示したピークについて、ローレンツ関数によるフィッティングを行い、その強度を角度に対してプロットしたものを図. 3 (b)に示した。それぞれ 1200 cm^{-1} のピークは芳香環の振動に由来するピークであり、F の 1320 cm^{-1} , 3055 cm^{-1} のピークはそれぞれ CH_2 伸縮及び芳香環の CH 伸縮に由来するモードである。1660 cm^{-1} のピークはペプチドの結合のアミド骨格に由来するピークであり、 $\text{C}=\text{O}$ の向きにピークの強度が強くなることが知られている。そのポーラープロットの結果から掃引方向に対して平行にアミドの $\text{C}=\text{O}$ 骨格が並んでいることが分かる。また、これらの結果をもとに F について配向膜のドメイン毎の角度の分布の算出も行った。具体的にはレーザーの偏光角 0 度と 90 度でのラマンスペクトルの測定を行い、場所ごとの強度比を算出した。図. 3 (b)で得られているポーラープロットから配向の角度に対するピーク強度比の理論的なプロットを作製し、その偏光比がとりえる値の算出を行った。その結果を比較し、得られた薄膜が 30 度以下のドメインの配向分布を示すことを明らかにした。最後に得られた薄膜について粉末 X 線回折測定を行い、既知の単結晶構造との比較を行った。図. 4 (a)と(b)が F の X 線回折測定

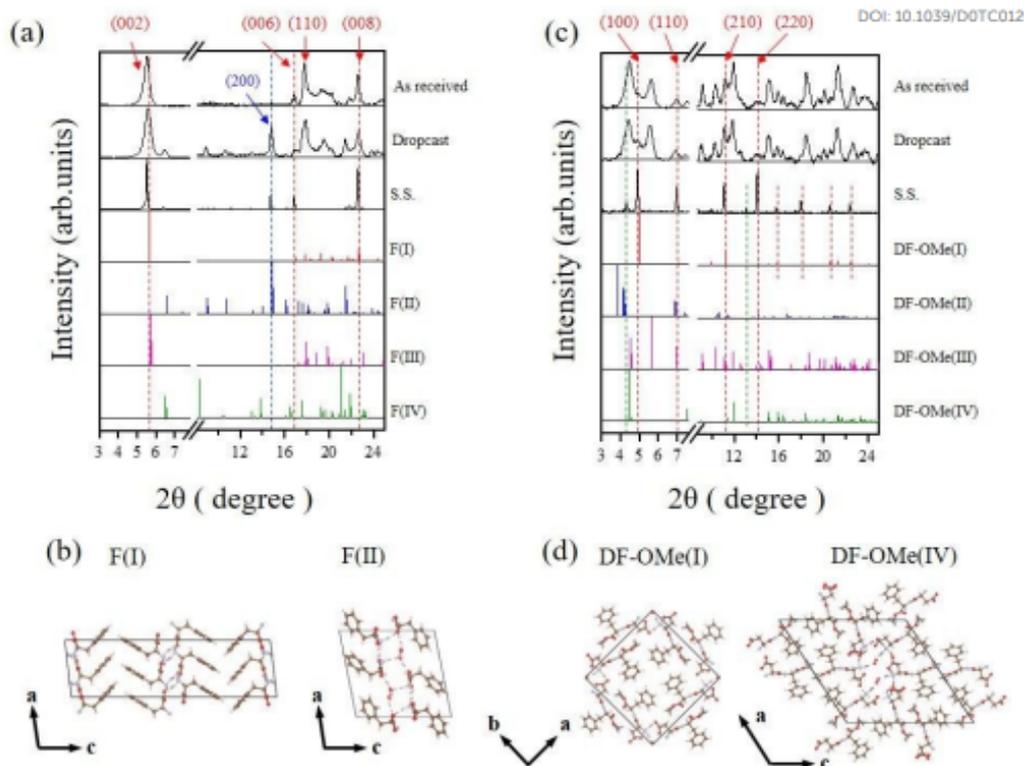


図. 4 (a)(b) 作製した F 薄膜の X 線回折測定の結果とドロップキャストサンプル及び単結晶構造から予測される結果の比較 (c)(d)DF 薄膜での結果の比較

の結果及び帰属される構造である。ソリューションシェアリングによって形成されたサンプルの回折パターンを S.S. と示した。比較として溶液を乾かすことで得られる、ドロップキャストサンプル及び試薬ボトルに含まれる結晶のサンプルを乳鉢ですりつぶし、基板の上にその粉末を乗せ X 線回折測定を行った。試薬サンプルは結晶多形 F のサンプルではそのピークの多くが F(I) の結晶系と同じ位置にピークを与えた。単結晶構造との比較から薄膜は F(I) の構造をとっていると推定される。また、試薬及びドロップキャストサンプルで見られた F(I) の (110) ピークがソリューションシェアリングによって調整されたサンプルでは見られなかった。これは選択配向による影響と考えられ、直行する (002) のピークが強く出て

いることから F の薄膜は c 軸を基盤に対して垂直に向けた芳香環と親水基の層状構造になっていることが予測される。また、DF の薄膜はそのピークの多くが DF(I) の結晶系と一致した。角度分解ラマンの結果からアミドの向きが掃引方向に対して平行になっていると考えられるので、c 軸が掃引方向に対して平行になった構造を取っていると考えられる。

参考文献

- [1] Reches, Meital, and Ehud Gazit. *Science* 300.5619 (2003): 625-627.
- [2] Motai, Kazunori, et al. *Journal of Materials Chemistry C* 8.25 (2020): 8585-8591.