一定終状態光電子収量分光法を用いたタンパク質薄膜の電子構造の観察

Observation of the Electronic Structure of Protein Films by Constant Final State Photoelectron Yield Spectroscopy

千葉大工 [1]，千葉大院融合 [2], 千葉大先進 [3], 千葉大 MCRC[4]
○(B) 富田 雅希 [1], (D1) 中澤 遼太郎 [2], (M1) 後田 理雄 [2], 井手 一郎 [2], 田中 有弥 [1,2,3], 石井 久夫 [1,2,3,4]
F.Eng.[1], GSSE[2], CFS[3], MCRC[4] Chiba Univ. ○M. Tomita[1], R. Nakazawa[2],
R. Ushiroda[2], I. Ide[2], Y. Tanaka[1,2,3], H. Ishii[1,2,3,4]
E-mail: m.tomita@chiba-u.jp

【序】近年、生体分子の持つ優れた機能とそのユビキタス性からそれらを電子デバイスに応用するバイオエレクトロニクスが注目を集めている。バイオデバイスの性能を向上させる為には生体分子のエネルギー準位の絶対位置を調べ、デバイス内の電荷移動プロセスを理解することが重要となる。物質の被占有準位を直接観測するために有効な手段として紫外光電子分光法（UPS）がある。しかし従来の HeI 光源等を用いた測定では、試料帯電や高エネルギーの光による試料損傷に加え、測定深さが 1nm 程度と表面敏感なため生体分子内部からの電子放出の観測が難しいという問題を抱えていた。そのため電子分光により電子構造を直接観測するためには、1) 低エネルギー励起光を用いて検出深さを増すことで分子内部からの電子放出を観測するとともに余分な電子放出を抑えて試料帯電を抑制する、2) 短時間で測定を行い試料ダメージを軽減する、などの対策が有効と考えられる。これらの問題を克服することを目指して本研究では、低エネルギー光源を用いて一定の運動エネルギーの光電子放出強度を光源のエネルギーの関数として連続的に測定する一定終状態光電子収量分光法 (CFS-YS) によってタンパク質の電子状態を評価する事を試みた。

【実験】高い熱・酸安定性を持つリゾチームを試料とし、1.5mg/ml に調製したリゾチーム水溶液をエアブラシを用いて ITO 基板上に噴出後、自然乾燥させ測定を行った。CFS-YS は運動エネルギーを 0.26eV で固定して行った。また HeI での結果に加え、MOPAC での分子軌道計算の結果も含め比較を行った。

【結果】HeI 光源を用いた通常の UPS 測定ではバックグラウンド構造しか観測されなかった。一方、CFSYS では Fig.1 の赤色のスペクトルのように、ピークや肩構造が明瞭に観測され、MOPAC により求めた状態密度（青色）の低エネルギー領域の構造ともよく対応している。これより、試料帯電の影響を抑えた測定ができていることがわかる。スペクトルの立ち上がりから決定したイオン化エネルギーは 5.0 eV となった。これは一般的な p 型有機半導体と同程度に小さい値である。観測された価電子上部の構造はリゾチームを構成する 129 残基中の 6 個のトリプトファン (Trp) に由来するものと帰属された。報告されている構造情報から、6 個の Trp のうち、4 個が分子内部に 2 個が分子表面近傍に存在すると考えられるが、CFSYS ではそのような低密度部分の状態密度も明瞭に観測できていると考えられる。Fig.1 の inset のように、CFSYS スペクトルを片対数プロットでみてみると、イオン化閾値より低エネルギー側に指数関数的に減衰する裾構造が $10^{15} cm^{-3} eV^{-1}$ レベルまで観測された。これらの情報はタンパク質をエレクトロニクス材料として活用する際のキャリアトラップ効果を考える上で重要となる。以上のように、CFSYS 法はタンパク質材料の価電子上部からギャップ内準位、分子内部領域などを観測する有力な手法となることを明らかにした。

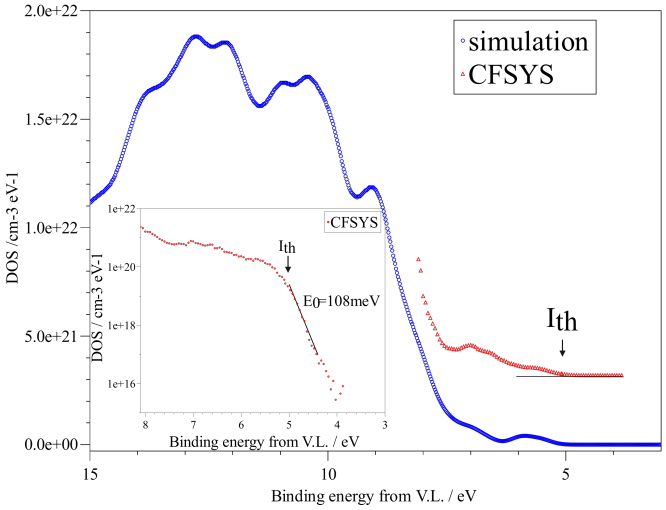

Fig 1: CFS specctrum(hv =3-8eV) compared with molcular orbital calculation.(Inset:semilog plot of CFS)