

2P144

チオール化 DNA 自己組織化単分子膜のオージェ - 光電子コインシデンス分光

(SAGA-LS¹, 総研大物質構造², 理研局所時空間機能³, KEK 物構研⁴, JST さきがけ⁵)

瀬戸山 寛之¹, 垣内 拓大², 中村 史夫³, 原 正彦³, 間瀬 一彦^{2,4,5}

【序】 高度に集積した DNA の自己組織化単分子膜は機能性超薄膜、特に高感度バイオセンサーへの応用が期待できる。我々は、分子認識の高効率化および高再現性化へと繋がる高密度な DNA 単分子膜の作製を目指し、末端をチオール化した 2 本鎖 DNA (DNA-SH) の金基板上へ自己組織化単分子膜(SAM)の作製を試みてきた[1]。それらセンサーの“土台部分”となる DNA-SH SAM の物性、特にセンサー部と接続される表面の電子状態を調べることは実用化へ向けた膜の評価として重要である。本研究では、DNA-SH SAM の表面電子状態と塩基対数との関係を明らかにすることを目的とし、元素選択的な局所価電子状態の観測が可能なオージェ - 光電子コインシデンス分光法 (Auger photoelectron Coincidence Spectroscopy : APECS、光電子とオージェ電子とを同時に計測する手法) 測定を行った。その結果、DNA-SH SAM の価電子状態が塩基対の数に強く依存することが分かったので報告する。

【試料作製・実験】 DNS-SH SAM の基板には、マイカ基板上に Au を約 100nm 真空蒸着し、アニールを行って作製した Au(111)を用いた。MgCl₂ 水溶液 (20mM) を用いて、塩基対数の異なる DNA-SH (10mer、20mer、40mer) を濃度 10 μ M の水溶液に調整した。この水溶液中に、Au 基板を約 17 時間浸漬させて膜を成長させた。浸漬後、超純水にて注意深くリンス・風乾させることにより DNA-SH SAM を作製した (湿式法)。図 1 に、使用した DNA-SH 分子と DNA-SH SAM の模式図を示した。

実験は、高エネルギー加速器研究機構 (PF) BL8A にて行った。図 2 に、使用した APECS 装置の概要を示す[2]。APECS 測定は、入射光エネルギー (hv) = 330eV を使用した。なお、入射光は p 偏光であり、試料法線方向から 84 ° で入射した。

【結果と考察】 DNA-SH SAM の電子スペクトルを図 3 に示す。塩基対数の異なる DNA-SH SAM のスペクトル、全てにおいて [(a) 10mer、(b) 20mer、(c) 40mer]、DNA-SH 分子に存在するリン酸由来の P 2p 光電子ピークが観測された (束縛エネルギー (B.E.) = 133eV)。また、DNA-SH SAM の塩基対の数が増加

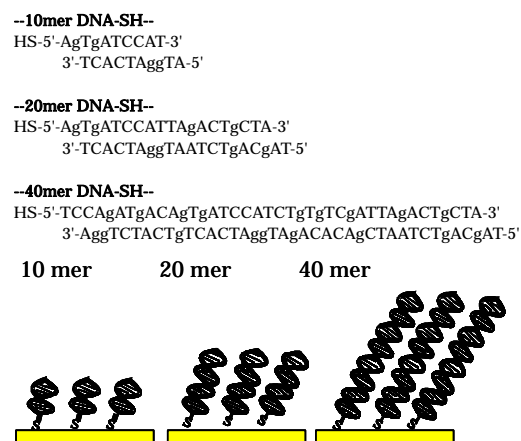


図 1 . 末端チオール化 DNA の塩基配列と、DNA-SH SAM の模式図 (塩基対数 10mer, 20mer, 40mer)

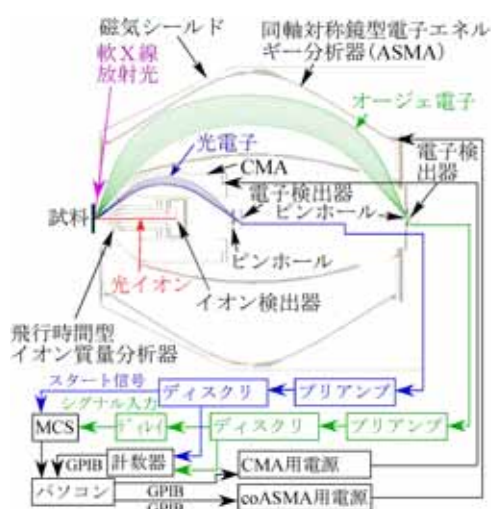


図 2 . APECS 装置[2]。

するにつれ、基板由来の Au 4f 光電子ピーク (B.E.=85eV 付近)の強度が減少したことから、DNA-SH SAMの膜厚が増加していることが分かる。この結果は、DNA-SH SAMの成膜が成されたことを意味している。

図4に、DNA-SH SAMの C 1s 光電子 (B.E. = 284.5eV) 放出由来の C KVV APECS スペクトル、および同時に計測したシングルスオージェ電子スペクトル(通常のオージェ電子スペクトル)を示す[(a)10mer, (b)20mer, (c)40mer]。APECS スペクトルでは主に3つのピーク、a (KE = 260eV)、b (KE = 252eV)、c (KE = 242eV)が観測された。一方で、シングルスオージェ電子スペクトルにおいて観測された、P2p 光電子ピーク(運動エネルギー(KE) = 188~194 eV)、および価電子帯のシグナル(KE = 270 eV)は、APECS スペクトルには現れなかった。また、KE<250eVのエネルギー損失由来の電子も減少している。すなわち、APECS スペクトルでは C1s 光電子放出由来のオージェ電子のみを観測している。

DNA-SH SAMの塩基対の数が増加しても、ピーク a と c の相対強度はほとんど変化しなかった。しかし、ピーク b の、a、c に対する相対強度は顕著に増加した。APECS スペクトルでは、価電子状態に敏感な C KVV オージェ電子を計測している。そのため、このピーク強度変化は DNA-SH SAM の価電子状態の変化を示唆している。以上の結果より、DNA-SH SAM の価電子状態は、塩基対の数に強く依存していることが分かった。

- [1] Y. Sakao, F. Nakamura, N. Ueno, M. Hara, Colloids and Surf. B 40 (2005) 149–152
 [2] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira and K. Mase, JESRP, in press.

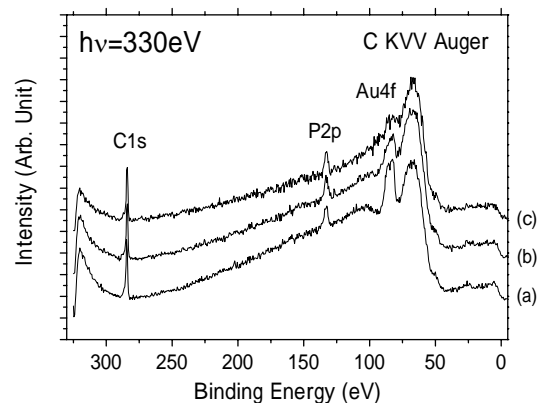


図3. 塩基対数の異なる [(a) 10mer、(b) 20mer、(c) 40mer] DNA-SH SAM の電子スペクトル。横軸は、束縛エネルギー (B.E.)。

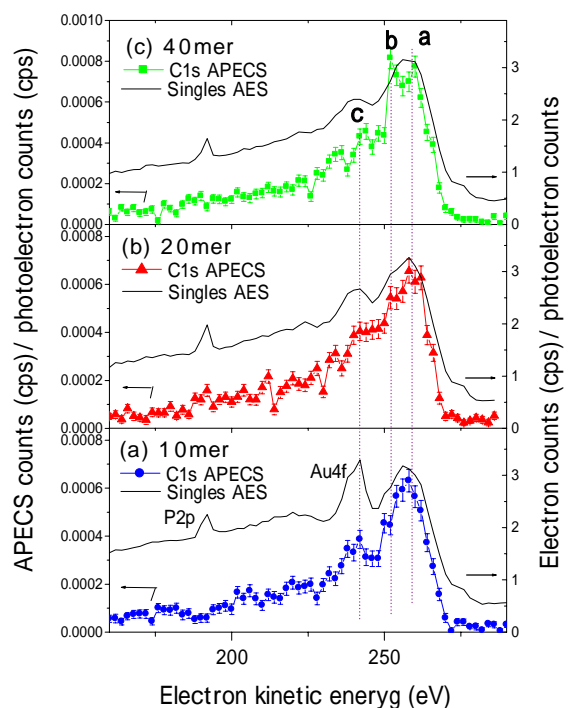


図4. 塩基対数の異なる [(a) 10mer、(b) 20mer、(c) 40mer]、C KVV APECS スペクトル(左軸)と、それぞれに対応する通常のオージェ電子スペクトル (Singles AES、右軸)。横軸は、放出電子の運動エネルギー。