

シトクロム c_3 ネットワークの電気特性

(阪大院・理¹, 福井大院・工², 兵庫県立大院生命理³) ○山口 晴正¹, 角田 早¹, 蔡 徳七¹,
平野 義明², 鈴木 雅之³, 樋口 芳樹³, 松本 卓也¹

Electric properties of cytochrome c_3 network

(Osaka Univ.¹, Fukui Univ.², Univ. of Hyogo³) ○Harumasa Yamaguchi¹, Saki Sumida¹,
Dock-Chil CHE¹, Yoshiaki Hirano², Masayuki Suzuki³, Yoshiki Higuchi³, and Takuya Matsumoto¹

【序】電子伝達タンパク質は、酸化還元中心を有し、その酸化還元中心を介して電子が移動することから分子デバイスへの利用が期待される。鉄原子が酸化還元中心であるヘムを4つ有するシトクロム c_3 (Cyt c_3) (図1) は、個々のヘムの酸化還元電位がそれぞれ異なり、生体内において、分子内に4つの電子を貯蔵することが知られており、興味深い電気特性が期待できる。分子デバイス実現のためには、個々の分子の性質を調べるとともに、分子間の電子伝達機構の解明が重要である。そこで本研究では、DNA を用いた Cyt c_3 ネットワークを構築し、その電気特性を調べた。

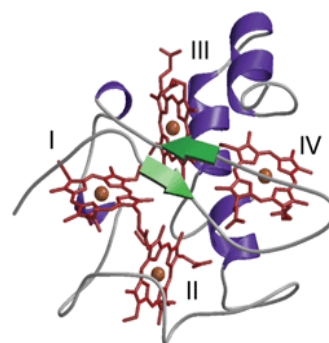


図1. Cyt c_3 の構造

水溶液中では、Cyt c_3 のアミノ基と DNA のリン酸基はそれぞれ負と正に帯電しており、クーロン相互作用により結合する。その結果、Cyt c_3 /DNA 複合体はネットワーク構造を形成する。図2に金電極間の Cyt c_3 /DNA 複合体の概略図を示す。電極間には複数個の Cyt c_3 が存在しており、隣り合うヘム間をトンネリングすることで、電流が流れる。真空中における電流-電圧 (I - V) 特性とその温度依存性を測定したので報告する。

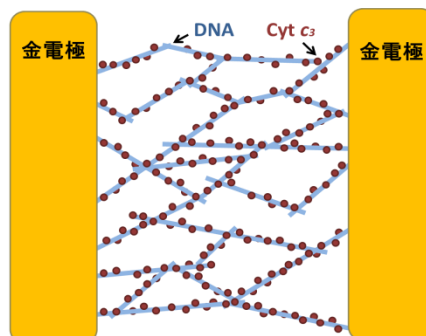


図2. 金電極間の
Cyt c_3 /DNA 複合体概略図

【実験】Cyt c_3 水溶液と DNA(poly(dA)-poly(dT)) (50mer, 17nm) 水溶液を混合した。SiO₂ 基板に Cyt c_3 /DNA 複合体を固定化し、ネットワーク状に配列した。傾斜蒸着法を用いて、金電極間に数十から数百 nm のギャップを作製し、10K から 290K における I - V 測定を行った。

【結果と考察】図3に、Cyt c_3 の 10K から 290K での I - V 測定の結果を示す。10K では、ある電圧までは電流が流れない閾値特性を示していることが分かる。また、温度上昇に伴い閾値電圧 (V_{th}) は減少し、290K では完全に閾値特性を失っている。低温におけるこの I - V 特性は、N次元クーロン閉塞モデルで説明が可能で

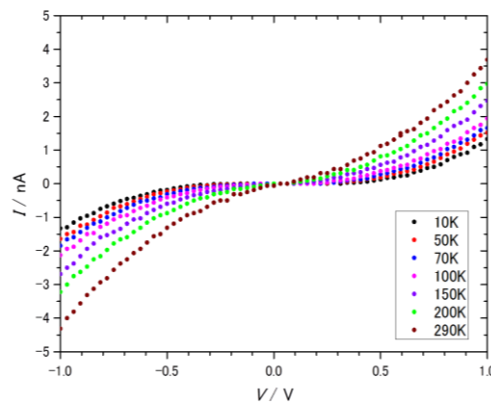


図3. I - V 特性の温度依存性

ある。クーロン閉塞モデルでは、電流値 I は、電圧 V 、閾値電圧 V_{th} 、電気伝導経路数の指数 ζ を用いて、 $I \propto \left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^\zeta$ で与えられる^{[1],[2]}。10K の実測値でクー

ロン閉塞モデルのフィッティングを行った結果を図 4 に示す。実験結果とモデルは良い一致を示した。クーロン閉塞モデルで 10K から 70K までの実測値をフィッティングしたところ、各温度での ζ の値は 2.2 から 2.4 であった。ここで、 ζ は本来、温度に依存しないサンプル固有のパラメーターであるため、一定の値となる必要がある。そこで各温度で求めた中央値として、 $\zeta=2.3$ を採用した。この値を用いて行ったフィッティングにより求まる V_{th} の温度依存性を図 5 に示す。 V_{th} は温度に比例して減少し、94.3K でゼロとなることが分かる。また、 ζ を ± 0.1 ずつ変化させた場合も V_{th} の傾向に大きな変化がないことが図 5 から分かる。これは、温度が上昇すると、ホッピング伝導の経路が増加し始め、より低いバイアス電圧で電流が流れ始めるためであると考えられる。二次元クーロン閉塞モデルにおける ζ の理論値は $5/3$ 、数値計算の結果は $\zeta \approx 2$ であり、様々な金属ナノ粒子を含む薄膜での実験値は $2.2 < \zeta < 2.8$ であると報告されている^[3]。今回の結果の ζ はこの範囲に含まれており、Cyt c_3 / DNA 複合体は図 2 のように二次元に配列していることと一致する。

ホッピングの活性化エネルギー (E_a) は、電流 I 、電圧 V 、絶対温度 T 、ボルツマン定数 k_B を用いて、 $I \sim V \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ で与えられる^[2]。図 6 に $V = -0.1$ V の観測値を用いたアレニウスプロットを示す。温度の上昇に伴い勾配が急になり、 E_a が増加していることが分かる。この結果から、低温域ではトンネリングにより伝導性が生じるが、高温ではホッピングによって伝導性が生じていると考える。

今後、さらに大きいバイアス電圧での I - V 測定によって、Cyt c_3 がヘムを 4 つ有することにより、多段階の閾値特性を示す可能性について議論を進める。

[1] Middleton, A.A.; Wingreen, N.S., *Phys. Rev. Lett* **1993**, *71*, 3198-3201

[2] Hirano, Y.; Segawa, Y.; Yamada, F.; Kuroda-Sowa, T.; Kawai, T.; Matsumoto, T., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9895-9899

[3] Zabet-Khosousi, A.; Dhirani, A.-A., *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4072-4124

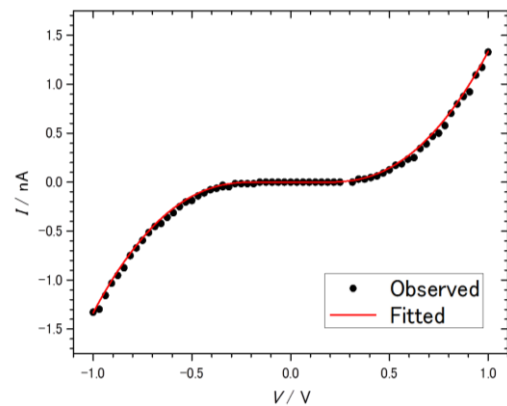


図 4. 10K におけるクーロン閉塞モデルフィッティング

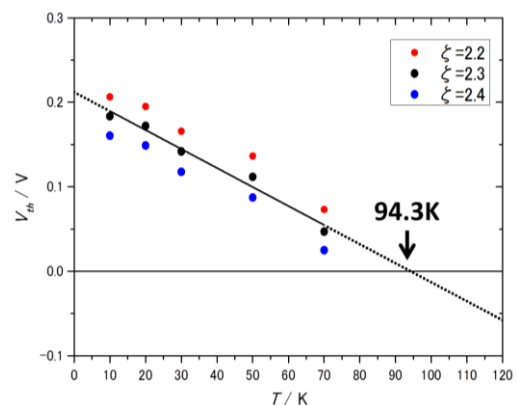


図 5. V_{th} の温度依存性

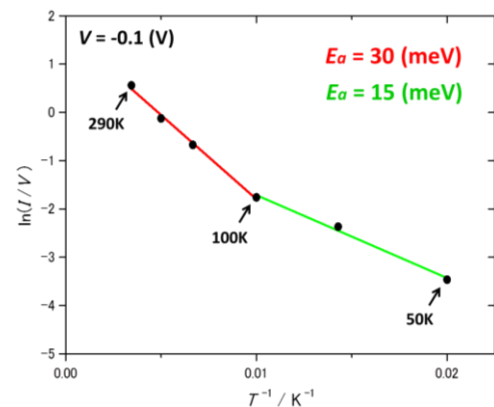


図 6. アレニウスプロット