## AFMによるシトクロム c<sub>3</sub>分子の電気伝導測定

(阪大院理<sup>1</sup>, 福井大院工<sup>2</sup>, 兵庫県立大院生命理<sup>3</sup>)<sup>0</sup>角田 早<sup>1</sup>, 山口 晴正<sup>1</sup>, 蔡 徳七<sup>1</sup>, 平野 義明<sup>2</sup>, 鈴木 雅之<sup>3</sup>, 樋口 芳樹<sup>3</sup>, 松本 卓也<sup>1</sup>

Conductance of cytochrome c<sub>3</sub> molecule probed by conductive AFM (Osaka Univ.<sup>1</sup>, Fukui Univ.<sup>2</sup>, Univ. of Hyogo<sup>3</sup>) <sup>°</sup>Saki Sumida<sup>1</sup>, Harumasa Yamaguchi<sup>1</sup>, Dock-Chil Che<sup>1</sup>, Yoshiaki Hirano<sup>2</sup>, Masayuki Suzuki<sup>3</sup>, Yoshiki Higuchi<sup>3</sup>, Takuya Matsumoto<sup>1</sup>

【序】電子伝達タンパク質シトクロム c(Cyt c)はヘム鉄の酸 化還元反応 (Fe<sup>3+</sup>+e<sup>-</sup>⇔Fe<sup>2+</sup>) に基づいて電子輸送を行う分子 であるため、電子機能有機材料としてとりあげられ、多くの 実験が行われてきた。タンパク質は生体内で数個-数十個の複 合体で機能しているため、電子伝達機能を調べるには、単一 もしくは少数分子の電気伝導測定が必要である。単一・少数 分子での電気伝導測定を行うことで、生体分子の電子伝達に 関する理解が深まり、生体分子は高確率な電子機能有機材料 として生体系を模倣した機能を持つ分子素子への応用が期待 できる。我々は少数分子の I-V 測定により、Cyt c は閾値特性 を示すことを報告し、2PyS の自己組織化単分子膜(SAM 膜) で接合したときの閾値が 0.5 V 程度であることを示した。今回、 電子伝達タンパク質の中でもCyt c3に着目した。Cyt c3は1分 子中にヘム鉄を4つ有する構造を持つので、効果的な電子輸 送が期待できる。AFM を用いて、Cyt c3分子の I-V 1 0.5 nA 測定を行った。

【実験】真空蒸着法を用いて、劈開したマイカ基板 表面に Au (1,1,1) 清浄表面を作成した。この基板を オゾン-UV 処理をした後、2,2'-PySSPy の 1mM エタ ノール溶液中に 20 時間浸透し、2PyS の SAM 膜によ る表面修飾を行った。この基板上に Cyt c<sub>3</sub> (100 µg/mL) 水溶液を滴下し、30 分放置した後、余分な 溶液を除去・乾燥し、Cyt c<sub>3</sub> の吸着を行った。AFM を用いて、窒素雰囲気中で様々な負荷力での I-V 測 定を行った。探針には基板と同様に 2PyS の SAM 膜 による表面修飾を行った Au-coat カンチレバーを用 いた。

【結果と考察】Fig.2 に 10~100 nN までのさまざま な負荷力で Cyt c<sub>3</sub>の I-V 特性を測定した結果を示す。



Fig.1 Cyt c<sub>3</sub>の I-V 測定



Fig.2 Cyt *c₃*のさまざまな負荷力での I-V 特性

10 nN では負荷力が小さく、有意な I-V 特 性が観測されなかった。20~50 nN での I-V 曲線は電流値は増大するが、ほとんど同じ 線形を示した。80 nN 以上では I-V 曲線の 形状が大きく変化し、100 nN では 0 V でも オーミックなコンダクタンスが観測され た。これは Cyt  $c_3$  に大きな負荷がかかった ために、タンパク質が変性し、電極間の直 接トンネリングが起こった結果と考えら れる。Fig.3 に 20 nN の負荷力で Cyt  $c_3$  の I-V 特性を測定を繰り返し行った結果を示 す。各測定で電流値はゆらぐが、閾値はほ ぼ 1.0 V 程度で再現性があった。SAM 膜



Fig.3 Cyt c<sub>3</sub>の負荷力 20 nN での I-V 特性

のみでの測定を行った場合には閾値は観測されなかったため、観測した閾値は Cyt c<sub>3</sub>に由来する と考えられる。

今回の実験で得られた既に報告した Cyt  $c_3$ の閾値 1.0 V は、Cyt c 分子の閾値電圧 0.5 V より著し く大きいことが判明した。Fig.4 にバイアス電圧 0 V のとき(a)および Cyt c と Cyt  $c_3$  のそれぞれの 閾値電圧をかけたとき(b),(c)のエネルギー図を示した。電極-チップ間の中央にそれぞれの酸化還 元中心があるとしたとき、酸化還元中心(RC)が電極のフェルミ準位と一致するには、エネルギー 差の2倍のバイアス電圧が必要である。Cyt  $c_3$  と Cyt c の酸化還元電位は Cyt  $c_3$ のほうが約0.25 V 低 いことが電気化学による研究で既に報告されている。エネルギー図では Cyt c よりもさらに 0.25 V 高い位置に Cyt  $c_3$ の酸化還元中心がくるため、閾値が大きくなったと考えられる。



Fig.4 Cyt c と Cyt c3 の酸化還元中心のトンネリングのエネルギー図