

シトクロム *c*/DNA のクーロンブロッケード挙動(阪大院・理¹,福井大院・工²) ○山口 晴正¹, 蔡 徳七¹, 平野 義明², 松本 卓也¹Coulomb blockade behavior of cytochrome *c* and DNA network(Osaka Univ.¹, Univ. of Fukui²) ○Harumasa Yamaguchi¹, Dock-Chil CHE¹, Yoshiaki Hirano², and Takuya Matsumoto¹

【序】我々は単一分子で特異な電気特性を示す分子を組み合わせ、少数分子での非線形な電気特性を目指している。DNA 表面にはリン酸基が存在し、負に帯電しているためアミノ基を持つ巨大分子は DNA の周りに結合する。この混合試料を基板に固定化することで、巨大分子をネットワーク状に配列することができる。これまでに DNA と酸化還元分子である Mn₁₂ 錯体、シトクロム *c*(Cyt *c*), Cyt *c*₃ の混合物の電流-電圧(*I-V*)特性がそれぞれ温度に依存する閾値電圧(V_{th})特性を示し、クーロンブロッケード(CB)モデルを用いることでよく再現できることを報告した。^{[1]-[3]} 表 1 に各分子の酸化還元電位とこれまでの研究から求めた帯電エネルギー、活性化エネルギーを示す。

表 1. 酸化還元分子の酸化還元電位、帯電エネルギー、活性化エネルギー

Molecule	Redox Potential / V	E_c^n / meV	E_a / meV
Mn ₁₂	+0.79	7	32
Cyt <i>c</i>	+0.25	8	44
Cyt <i>c</i> ₃	-0.27	10±3	32±10

表 1 より、酸化還元分子の酸化還元電位に依らず、帯電エネルギーや活性化エネルギーに大きな変化がないことがわかる。これより、酸化還元分子/DNA ネットワークの電気伝導は、主に DNA が支配していると推測できる。本研究ではエネルギー状態の異なる poly(dA)-poly(dT)(AT) と poly(dG)-poly(dC)(GC)を DNA として用い、電気特性の比較を行った。

【実験】図 1 に測定試料の概略図を示す。Cyt *c* 水溶液と DNA(50 mer, 17 nm)水溶液を混合し、SiO₂/Si 基板に滴下後、放置し乾燥した。傾斜蒸着法を用いて約 100 nm のナノギャップ電極を作製し、真空プローバー中で 10 K における *I-V*測定を行った。

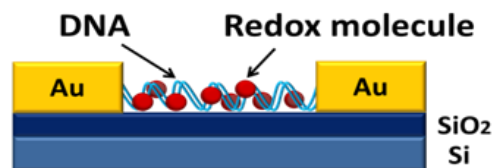


図 1. 測定試料の概略図

【結果と考察】CB モデルでは電流値 I は電圧 V と閾値電圧 V_{th} の差の ζ 乗に比例する($I \propto (V - V_{th})^\zeta$)。 ζ は電流経路の次元性に依存する値であり、金属ナノ粒子を用いた実験より一次元、二次元、三次元 CB アレイではそれぞれ、 $\zeta = 1.9, \zeta = 2.2\sim 2.8, \zeta = 3.5$ であると報告されている。また、 V_{th} は電極のギャップ長(L)に比例し、 ζ 値は電極のアスペクト比に依存することが分かっている。傾斜蒸着による L の不均一性を取り除くため、 $V_{th} = 0$ としてフィッティングを行い、AT, GC それぞれについて求めた ζ 値のヒストグラムを図 2 に示す。AT は $\zeta = 2.7$ を中心に ζ 値が分布しており、二次元 CB アレイの実験値と一致している。それに対して GC では $\zeta = 3.5$ を中心に分布していることが分かり、DNA を変えると ζ 値の分布が異なるという結果が得られた。

これまでの結果より、DNA の塩基対に依存し、酸化還元分子に依存しない、局在化した CB サイトの形成が示唆される。図 3 に考えられる 2 つのモデルを示す。図 3(a)は、酸化還元分子と DNA

の結合によりトラップサイトが形成するモデルである。GC は水素結合 3 本で塩基対を形成するのに対し、AT は水素結合 2 本で塩基対を形成し、GC のみ、あるいは AT のみの人工 DNA では、二重らせんが歪んだり、ほどけたりする。この塩基配列の違いのため、AT は二次元 CB アレイの ζ 値の分布であったのに対し、GC では三次元 CB アレイの ζ 値の分布のようになったと考えられる。

図 3(b)は、DNA の π 電子系が局在化するモデルである。 ζ は電流経路の次元性だけでなく、有効なパスの数を表しているという考えもある。電気化学測定では、GC の HOMO-LUMO ギャップが AT よりも小さいことが報告されている。今回得られた ζ 値の分布の違いが、DNA を構成する塩基のエネルギー状態の違いに由来する可能性についても議論を行う。

[1] Y.Hirano *et al.*, *J. Phys.Chem.C.* **116**, 9895-9899 (2012).

[2] Y.Hirano *et al.*, *J. Phys.Chem.C.* **117**, 140-145 (2013).

[3] 山口 他, 第 7 回分子科学討論会, 2B01 (2013).

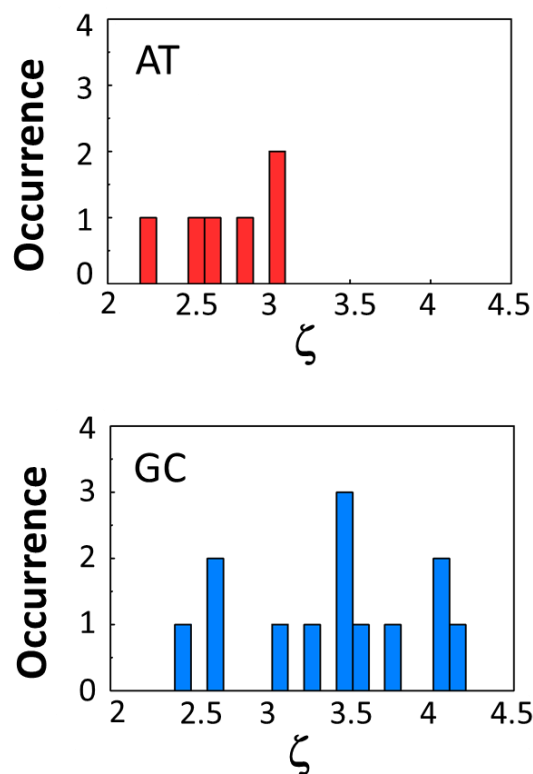


図 2. AT, GC の ζ 値のヒストグラム

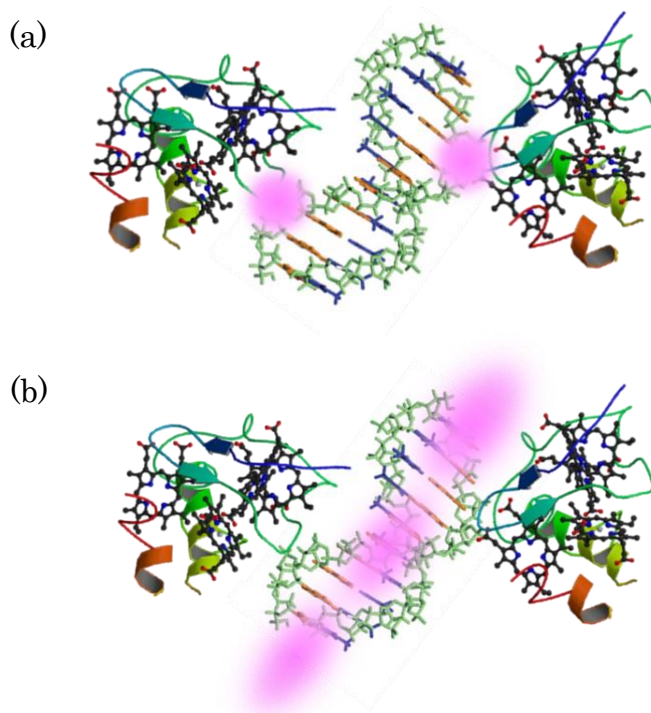


図 3. (a)分子の吸着によるトラップサイト, (b)DNA の π 電子系の概略図