

水素ガス圧下でのシトクロム c₃ 薄膜の電気伝導度とその機構

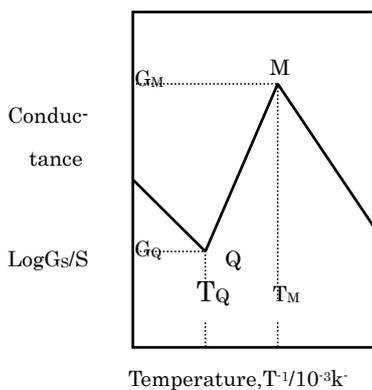
(^A熊大院自然・^B熊大理・^CNASDA) 中原祐典^A、○中川将士^B、市村憲司^A、井口洋夫^C

1. 序論

一般に、固体相（薄膜）における蛋白質は絶縁体的であるが、その中で、ヘム蛋白質だけは良好な電気伝導性を示す。ヘム蛋白質のヘムの状態が酸化型：Ferri-Heme(Fe^{3+})であるか還元型：Ferro-Heme(Fe^{2+})であるかによって、その電気伝導度（電導度）は大きく異なっている。シトクロム c₃ 薄膜の電導性においても還元率が低い酸化型的な領域では絶縁体的特性を示すが、還元率が高い領域では Fig.1 に示されような Z 形の特異な半導体的温度依存性を示す。電導度は比較的狭い温度変化に対し、その変動は数桁にも及び、大きな変化を示す。特に、Fig.1-A 部の電導度の減少が数桁にも達し、その機構を説明することができなかった。今回、これが試料内部に発生する逆起電力に関係していることを確かめることができた。この伝導機構について議論する。

2. 薄膜調製と電導度測定

脱ガスしたシトクロム c₃ 溶液（還元酵素：Hydrogenaze を含まず）から液体窒素トラップを持つ真空系の中でキャスト法によって石英基板上にシトクロム c₃ 薄膜を調製する。石英 Fig.1 基板上には金の楕形電極が蒸着してある。その後、c₃ 薄膜を真空系に連結した電導度測定装置に移動し、その中の空気を排気し、同時に真空乾燥する。次に、0.1MPa 程度の水素ガスを導入し、50~70℃に加熱し、再び排気する。この操作を数回繰り返す、乾燥した c₃ 薄膜を調製する。



一般に、水素ガス雰囲気下において c₃ 薄膜を還元形にするためには酵素として若干のヒドロゲナーゼをその中に添加するが、ここでは酵素を加えないで 2 Mpa Fig.1 電導度温度依存性モデルの水素ガスだけを導入し、室温中に放置する。ヒドロゲ

ナーゼが存在し無くても、長時間（数ヶ月以上）を必要とするが、c₃ 薄膜は還元される。放置期間中に約 353K(80℃)以下の温度範囲で c₃ 薄膜の電導度の温度依存性を随時測定する。c₃ 薄膜の電導度 σ は時間の経過と共に絶縁体的特性に始まり、還元率が 80%を越えると急激に電流が増加し、Fig.1 のようなコンダクタンス G_s の温度依存性がえられる。このときのコンダクタンスの温度依存性は低温域から温度を上昇させるとコンダクタンスは増加し、半導体的特性を取り、最大値 M（低温域：-10~20℃）に至る。M 点を過ぎ、さらに温度を上昇させるとコンダクタンスは急激に数桁減少し、最小値 Q（高温域：約 70℃）に至る。Q 点を過ぎ温度を上昇させると伝導度は増加し、再び半導体的特性を取る。M 点と Q 点を持ち、その差は数桁の大きな変動であり、活性形または負活性形の半導体的特性を取る。この特性を説明するために Fig.2 に示される回

路が用いられる。印加電圧 E (V) 時の電流 I_s (A) とスイッチを切り替え印加電圧ゼロ時の逆電流 I_t (A) を測定する。回路より、コンダクタンス G_s (S) と逆起電力 E_s (V) は次のように求めることができる。

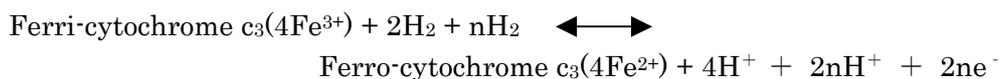
$$G_s = (I_P - I_Q) / E$$

$$E_s = I_Q / G_s$$

3. 結果と考察

2MPa の水素ガス圧力下に置かれたシトクロム c_3 薄膜は測定開始時には 30°C、30 気圧、印加電圧 12V で 10^{-11} A の電流しか流れなかったが、数ヶ月間放置すると同一条件下で 10^{-8} A の電流が流れた。この電流増加は分子中のヘムが酸化形 (Fe^{3+}) から還元形 (Fe^{2+}) に移行し、ヘム間相互作用が強くなることを意味している。

高圧水素下において固体薄膜は還元され、その後も水素は分離され、次式で示される反応式が得られると考えられる。



ここで、ヘムの 100%還元と同時に分子内には 4 個以上の水素イオン ($2n + 4$) 個と電子 ($2n$) 個が存在するようになる。この状態でのコンダクタンス G_s と逆起電力 E_s の温度依存性が Fig.2 の回路で測定され、その結果が Fig.3 と Fig.4 に示される。 G_s は本来の活性形に戻り、逆起電力 E_s の発生は水素イオンの発生と関係しているようである。これらのことについて議論する。

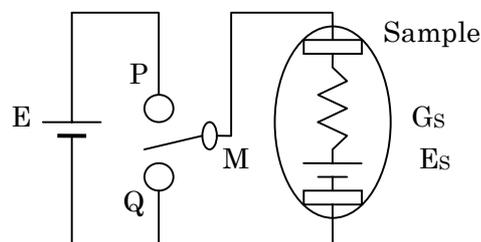


Fig.2

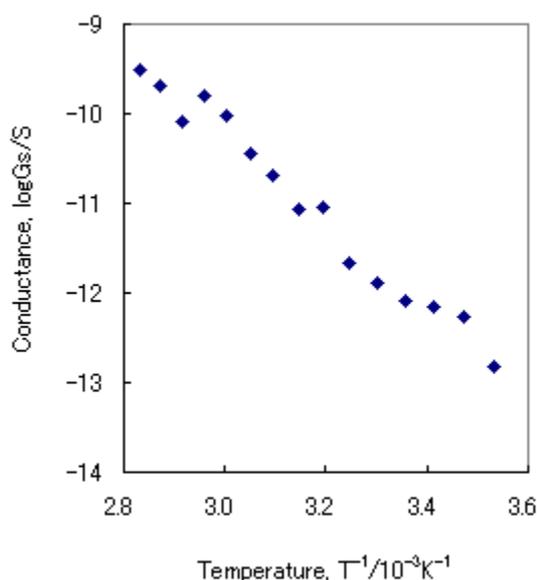


Fig.3 The conductance

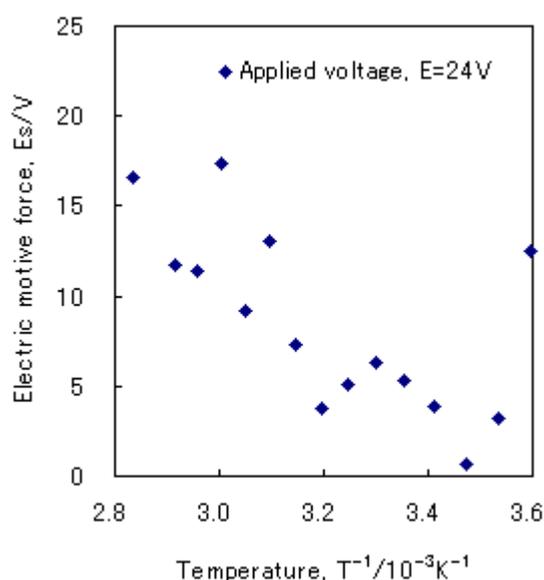


Fig.4 The electric motive force