

# 論文審査の結果の要旨

氏名 大城 敬人

第1章および第2章は要約および序論である。STMの原理に触れたあと分子探針の背景および原理について記述している。分子探針とは、通常のSTM金探針を試料分子と電子波動関数を生ずる分子で化学修飾して作製したSTM探針のことである。この分子探針は、試料との間の電子波動関数の重なりを通してトンネル電流を促進する。この結果、STM像のコントラストの変化が起こることから、特定の官能基・化学種を選択的に可視化識別することが可能になる。本研究では、核酸塩基を化学修飾した分子探針を作製し、その核酸塩基探針を用いて4種類の核酸塩基の識別を行った。さらに核酸塩基探針を用いて試料核酸塩基単分子膜層、あるいは18塩基から成るペプチド核酸塩基鎖を測定した。

第3章では具体的結果と考察について述べられている。核酸塩基探針は、STM金探針にアデニン・グアニン・シトシン・ウラシルの4種類の核酸塩基チオール誘導体を化学修飾して作成した。試料は、核酸塩基チオール誘導体を金板上に自己組織化させた単分子膜(以下SAMとする)を用いた。核酸塩基探針でSTM測定を行った結果、例えばグアニンSAMを相補的核酸塩基探針であるシトシン探針で観察した場合、顕著なトンネル電流の促進が起こり、グアニンが明るく観察された。このグアニンSAM像のコントラストは、非相補的核酸塩基探針であるアデニン探針で観察した場合と比較して2倍になることがわかった。他の核酸塩基SAMを相補的核酸塩基探針で観察した場合でも同様に、顕著なトンネル電流の促進が起こり、核酸塩基像のコントラストは、非相補核酸塩基探針で測定した場合と比較して2倍になることがわかった。次に核酸塩基探針で相補的核酸塩基/非相補的核酸塩基の2種類を混合したSAMをSTM測定した。その結果、例えばグアニンとアデニンの混合SAMをシトシン探針で測定した場合では、明るさの異なる二種類の核酸塩基像、すなわち、特に“明るい”核酸塩基像と“やや明るい”核酸塩基像が観察された。STM像中での“明るい”核酸塩基像と“やや明るい”核酸塩基像それぞれの数の比は、SAM中におけるグアニンとアデニンのモル比と一致することから、“明るく”観察された方がグアニンで、“やや明るく”観察された方がアデニンであることを明らかにしている。このことから、シトシン探針で測定すると相補的核酸塩基のグアニンを検出できることが示された。また、同じ混合SAMをウラシル探針で測定すると、その相補的核酸塩基であるアデニンを検出できることがわかった。ペプチド核酸塩基(以下PNAとする)を核酸塩基探針で

STM 測定し，SAM の場合と同様に相補的核酸塩基の検出できるかどうか検証した．試料の 18 塩基からなる PNA 鎖は，トリクロロベンゼン溶液に溶解させ，これを金基板の上に滴下したものを測定に用いた．その結果，例えばシトシン探針で，チミンとグアニンを含む配列の PNA 鎖 (a) (b) を測定した場合，相補的核酸塩基であるグアニンのみが，チミンと比べて著しく明るく観察された．一方，チミンのみ含む配列の PNA 鎖 (c) では，すべての核酸塩基が同等の明るさで観察された．以上のことから，核酸塩基探針による PNA の観察では，PNA 鎖の配列中に存在する相補的核酸塩基の検出が可能であることが示された．観察された核酸塩基探針による核酸塩基 SAM および PNA 鎖の配列中の相補的核酸塩基の検出は，核酸塩基探針と試料核酸塩基間のトンネル電流の促進に基づいて行われている．

第 4 章は結論である．本研究では，核酸塩基探針を用いた測定によって，核酸塩基 SAM およびペプチド核酸鎖の配列中に存在する相補的核酸塩基を検出することを可能にした．これは分子探針と試料の相補的核酸塩基対間の水素結合が形成され，これによって生じた電子波動関数の重なりを介したトンネル電流の増加が起こるためと結論している．

以上の研究は理学の発展に寄与する成果であり，博士（理学）取得を目的とする研究として十分であると審査員一同が認めた．なお，本論文は博士課程の研究として論文提出者が大半の部分を行ったもので，本人の寄与は十分であると判断する．

従って，博士（理学）の学位を授与できると認める．