

# 自己組織化共役ポリマーDNAの電子・光機能性発現と その電荷輸送ダイナミクス

首都大学東京（首都大） 溝口憲治、坂本浩一

## Electro-optical functions and charge transport dynamics in conjugated self-organized polymer DNA

Tokyo Metropolitan University (TMU) K. Mizoguchi, H. Sakamoto

### 1. はじめに

良く知られているようにDNAは遺伝情報の担体である。異なる水素結合の数を持つ2種の塩基対、Guanine-CytosineとAdenine-Thymineの組合せによる相補性を活かし、遺伝情報を担う塩基配列を保護すると共に正確な複製を保障する2重螺旋構造をとる。このユニークな構造に基づきDNAは高い自己組織化能を備える。任意に設計可能な塩基配列と組み合わせると、任意形状を持つナノ構造体をも作り得る高い柔軟性を備えた高分子と見ることが出来る。又、DNAの物性を活かした低ロス的光ファイバー材料や光増幅などの興味ある光学特性が研究されているが、更に電気伝導特性を持たせることが可能になれば、ボトムアップのナノサイズ電子回路材料としての可能性も広がる。本研究課題では、この様な観点からDNAが物性としてどのような電子状態を持つのか、又、如何に電気伝導特性を賦与しうるのかを眺望しながら、DNAの物性材料としての可能性を追求していく。

### 2. 研究経過

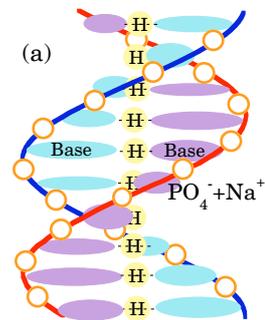
本研究では、絶縁体、半導体、金属、超伝導の近接効果等の様々な研究報告がなされている天然のDNAの物性を明らかにし、更に電気伝導特性を持たせる可能性として、ドーパントの導入や金属イオンの導入を試みてきたので、その結果を以下に整理する。

#### A) 天然DNAの物性

2000年前後に報告された多くの天然DNAの導電特性の研究は、ナノテクノロジーの特徴を活かしている。電子顕微鏡で観察しながら一束のDNAの電圧電流特性を測定したり、電極上に置いた一本のDNAの  $V-I$  特性が測定された。これらの研究結果が収束しなかった理由は、電子線によるドーピング効果や、残留電解質の寄与などが考えられる。そこで、DNA内の電子状態のみを反映する磁気的な性質を調べることにより、その解明を行った。

鮭の精巢由来のDNAにおけるESRは、その精製純度に強く依存する。結果として、精製度を上げるとESRは観測されなくなり、塩基対あたり電子スピンの二万分の一個しか存在しない。このような微量のスピンのDNAの電子状態に本質的な意味を持つとは到底考えられず、最近の光学測定でも示されたように、数eVのギャップを持つ半導体と結論される。

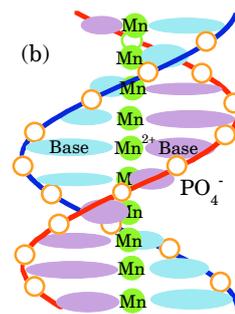
しかしながら、天然DNAの磁気的測定結果から、 $\mu\text{m}$ サイズのDNAループを流れるコヒーレント電流が存在するなどの興味深い、物理的にとても奇妙な報告も後を絶たない。これらは、更に酸素や石英試料管の影響などの十分な吟味をする必要があると考えられる。



## B) 金属イオンを入れたM-DNA

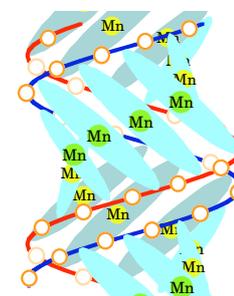
半導体と結論されたDNAに電気伝導特性を持たせ得る可能性として、金属イオンを導入したM-DNAがある。本研究では、導入可能な多くの二価金属イオンを用いてM-DNAを合成し、その物性を調べてきた。

M-DNAは、多くの実験事実から右図のように塩基対を結ぶ水素結合と入れ替わって窒素や酸素と金属イオンが結合していると考えられる。モデル計算からもこの点が支持されている。この時に、元素分析結果を見ると天然DNAに於いて $\text{PO}_4^-$ を中和していた $\text{Na}^+$ イオンは観測されない。従って、二つの $\text{Na}^+$ イオンではなく、代わりに一つの二価金属イオンが二つの $\text{PO}_4^-$ アニオンを中和していると結論される。即ち、Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Znなどの元素はDNAに導入されても二価のままであり、天然DNAの場合と比較して何ら新たな電子や正孔はDNAには導入されていない。現在、電気伝導度測定を進めているが、天然DNAと比較して電気伝導度の大きな向上は認められない。



### ア) Mn-DNAの湿度依存性

磁気的なプローブとして、軌道磁気モーメントを持たないMn-DNAは有用である。生体内など水の多い環境で取るB-formと呼ばれる右上図の構造に見られる、ほぼ一次元的な配列をMnが取るかと仮定すると、Mn間の磁気的相互作用でESR線形や線幅がよく理解できる。又、真空中で乾燥させるとESR線形、線幅が大きく変化する。その変化も、乾燥状態で取る右下図のA-form構造を仮定するとよく理解でき、このモデル構造を支持する。



興味深いことに、天然DNAは再度水を加えるとB-formに戻ることが知られているが、一度乾燥させたMn-DNAは過剰な水を加えてもB-formには戻らず、A-formを保つことが結論された。これは、中央にいる二価イオンと $\text{PO}_4^-$ のクーロン引力が原因と考えられる。

### イ) Fe-DNA

多くの二価金属イオンと異なる振る舞いをするのがFe-DNAである。その色から判断できるように、 $\text{Fe}^{2+}$ がDNAに取り込まれ、周囲の電解質濃度が薄くなると三価のイオンに変わる。ESRやSQUIDの結果を解析すると、 $\text{Fe}^{3+}$ は $S=5/2$ のhigh-spinと $1/2$ のlow-spinが約一対三で存在し、FeをCaで置換していくとlow-spinの鉄の減少が確認された。現在詳しく検討中である。

## 発表論文等

- 1) K. Mizoguchi, S. Tanaka, T. Ogawa, N. Shiobara, and H. Sakamoto, *Phys. Rev.* **B72**, 033106, (1-4) (2005).
- 2) K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 089801 (2006).
- 3) K. Mizoguchi, *EPR study of the electronic states in natural and doped DNA in ELECTROACTIVE POLYMERS: MATERIALS & DEVICES*, edited by S. A. Hashmi (Allied Publishers, Dalhausie, India, 2007), Vol. **1**, p. 1-10.
- 4) K. Mizoguchi, S. Tanaka, M. Ojima, S. Sano, M. Nagatori, H. Sakamoto, Y. Yonezawa, Y. Aoki, H. Sato, K. Furukawa, and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043801-1-4 (2007).
- 5) K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 379-82 (2007).