

# 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・理工学研究科 溝口憲治・坂本浩一

## Electronic and optical functionalities and charge dynamics in self-organized conjugated polymer DNA

TMU K. Mizoguchi and H. Sakamoto

### 1. はじめに

生命体の遺伝情報を運ぶ DNA は、生命科学ではその配列の解明が進み、医療への応用や固体識別など、種々の応用研究が進められている。一方で、A-T, G-C の組み合わせで代表される塩基対の相補性による、高度な自己組織化力を備える DNA のナノテクノロジーへの応用の期待から、その物性面の研究も活発に進められてきた。しかし、DNA 研究の特徴でもある強い学際性に関連していると考えられるが、これまでの多くの報告は必ずしも互いに整合性が取れているとは言えず、それらの矛盾を解決し、真の物性解明が必要とされてきた。

そこで本研究課題の目的は、このような状況を打破し、高度な階層性を持つ DNA の物性としての本性を明らかにすること、そして、ナノテクへの応用の可能性を追求することにある<sup>1-5,10</sup>。一方、DNA の超階層構造の特徴を利用した 2 次電池への応用や、充放電機構の解明も進めてきた<sup>7-9</sup>。最近の成果としては、金属イオンを導入した M-DNA の構造解明の目的で進めている走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、STM 像から直接的に塩基配列の情報が得られる可能性を見いだしてきた。

### 2. 研究経過

DNA に伝導性を持たせ得るかどうかの可能性を調べるために、電荷担体を導入する試みを行ってきた。その一つは 2 価金属イオンを DNA に導入する方法で、Zn を入れた場合に電圧-電流特性に閾値が無くなり、導体になるとの報告から、一つの実現手段として検討を進めた。この時に、DNA 内の金属イオンの位置は重要な情報であるが、塩基対を構成する水素結合の NMR 信号の消滅から 2 重螺旋構造の中心に取り込まれていると考えられている。本研究でも Mn-DNA の磁性プローブによる解析など複数の証拠から、対をなす塩基間の水素結合に置き換わっていると結論されている。最近では、東北大の松井氏との共同研究による IR スペクトルの解析や阪大の萩原研との共同研究による高磁場 ESR の異方性の解析結果からも、このモデルを支持する結果が得られている。

2 価金属の導入に伴う塩基対への電荷移動に関しては、2 価の Fe イオンを入れた場合には他のイオン種とは異なり、Fe<sup>2+</sup> から Fe<sup>3+</sup> に変化することが明らかになった<sup>5,10</sup>。それは、Fe<sup>2+</sup> の薄緑色から Fe<sup>3+</sup> のカーキ色への変化や、Fe<sup>3+</sup> でしか期待できない  $g \approx 2$  に ESR 信号が観測されることなどから結論される。しかしながらその物性は単純ではなく、Fe<sup>3+</sup> の高スピン ( $S=5/2$ ) と低スピン ( $S=1/2$ ) 状態に対応する 2 種のスピニングが 1 : 3 乃至 1 : 4 の割合で存在

する事が、2Kにおける磁化曲線と、3本の重ね合わせで再現される ESR スペクトルから結論されてきた。更に興味深いことに、Ca イオンの導入により Fe 濃度を減少させると、Fe<sup>3+</sup>, S=1/2 の低スピンの割合が減少し高スピンの S=5/2 のみに変化していくことも明らかになった。この濃度依存性は、Fe イオンの両側に Ca イオンが来ると Fe イオンが高スピンの S=5/2 を取るとの仮定により再現できることが分かった。これらの実験結果を説明し得るモデルとして、鉄から移動した塩基対上の電子が作る 1次元π-電子バンドのパイエルス不安定性が関わっている可能性が考えられる。すなわち、ネスティングによる電荷密度波の出現に伴う結晶場の変調が鉄イオンの高スピンと低スピン状態を生み出していると考えられる。天然の鮭精巢由来の DNA の構造を考えると、その妥当性は自明ではないが、その検証のために鉄イオンのスピン配列をミクロに調べることは重要と考えられる。

そこで手始めに、AFM と STM による HOPG (高配向焼成グラファイト) 上の DNA 構造の観察を始めた。半導体 DNA の 2 nm もある 2 重螺旋構造の直径を考えると、STM が有効に適用できて原子分解能を得られることは容易には期待しにくい。AFM は、探針と試料面の原子との反発力を観測しているため、予想通り約 2 nm の細線として実際に観測が可能であった。しかし、STM は基盤の HOPG のフェルミエネルギーにおける電子状態密度を観測するため、必ずしも 2 nm の変位としては観測されないことが知られている。しかし最近、DNA が平面上に伸びた縄ばしご状になって HOPG に付着するケースを見いだした。塩基対は HOPG 面に平行に付いており、塩基対構造の直接観察可能性を与える最初の例と考えられる。高い S/N 比により塩基の直接観察による配列決定を始め、多様な応用が期待されている。

## 参考文献

- 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, S. Tanaka, and H. Sakamoto *J. Low Temp. Phys.*, 142, 379-82 (2007).
- 4) 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.
- 5) 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).
- 6) 溝口憲治、*導電性材料技術大全集* (技術情報協会、東京、2007) 上巻, 455-86.
- 7) J. Qu, R. Morita, M. Satoh, J. Wada, F. Terakura, K. Mizoguchi, N. Ogata, and T. Masuda *Chem. Eur. J.* **14**, 3250-9 (2008).
- 8) J. Qu, T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada, J. Igarashi, K. Mizoguchi, and T. Masuda *Chemistry - A European Journal* 13, 7965-73 (2007).
- 9) J. Qu, F. Z. Khan, M. Satoh, J. Wada, H. Hayashi, K. Mizoguchi, and T. Masuda *Polymer* **49**, 1490-6 (2008).
- 10) K. Mizoguchi, *Proc. SPIE* **7040**, 70400Q (1-9) (2008).