
ドーピングしたDNAの電子状態と磁性

17540334

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成19年4月

研究代表者 溝口憲治
首都大学東京 理工学研究科 教授

目 次

<はしがき>	1
1. 研究組織	3
2. 交付決定額（配分額）	3
3. 研究概要	4
1. DNAの紹介	4
2. 天然/合成DNAの物性	6
(i) 電子状態 [18]	7
(ii) 軌道常磁性	8
(iii) 酸素分子の常磁性 [14]	10
3. 電荷担体のDNAへの注入	10
(i) 2価金属を導入したDNA：M-DNAの構造 [18, 36]	11
(ii) M-DNA の電子状態	13
(iii) Mn-DNA [18, 36]	15
参考文献	19
総説・解説	22
4. 研究発表リスト	24
1. 学会誌等	24
2. 口頭発表	25
5. 発表論文別刷り集	28

<はしがき>

本報告書は、平成17年度－18年度の2年間にわたって交付された、文部科学省・科学研究費補助金・基盤研究(C)によって実施したDNAの物性に関する研究の成果をまとめた物である。

DNAは、良く知られているように、生命体の設計図を納めた基本情報担体である。DNA、デオキシリボ核酸は、デオキシリボ糖とリン酸が交互に繋がった1次元高分子骨格の糖の位置に、4種類の塩基、グアニン、アデニン、(以上、プリン塩基)シトシン、チミン(ピリミジン塩基)の内の一つが附加して構成されている。互いに反対方向を向いた2本のDNA鎖が、塩基間の2本或いは3本の水素結合をとおして結合した塩基対を作り、ワトソンとクリックがその3次元構造を発見した、2重螺旋構造を成している。この時に、結合が可能な組合せは2種類のみで、特定のプリン基に特定のピリミジン基の組合せ、グアニン－シトシン(3本の水素結合)、アデニン－チミン(2本)のみである。この特徴により、一本のDNA中の塩基の配列に組み込まれた遺伝情報は、その配列からユニークに決定される配列をもつDNA鎖とのみ、2重螺旋を組むことが可能になる。3枚の塩基が一つのアルファベットを意味しているため、全部で64通りのアルファベットの組合せが可能になる。一本のDNA鎖が独立に存在するよりも、2重螺旋構造を取った方が周囲の環境の変化にも影響されにくい遺伝情報担体になる。これらの遺伝情報から、メッセンジャー・リボ核酸を経由して、生命体を構成する材料であるタンパク質を間違いなく合成することが保証される。つい最近になって、人類の全塩基対配列が決定されたが、その機能の全てが解明されるには未だ長い月日が必要とされよう。

本研究で取り扱う内容は、生物学的な遺伝情報ではなく、DNAの2重螺旋が持つ、高い設計性(合成できる塩基数は実際のDNAよりは遙かに短い、DNA鎖内の塩基配列は自由に設計して合成が可能になっている)と、その高い自己組織化能、それに加えて、 π 電子を含む塩基がその分子面をほぼ平行に保って積層することから期待される π 電子バンドを通した電気伝導などにある。高い設計性と電気伝導性を兼ね備えたナノエレクトロニクスのワイヤのよ

うな応用の可能性を秘めた材料として多くの研究結果が報告されてきた。ナノテクノロジーを反映して、一本の2重螺旋を取り出して、その電圧-電流特性を調べることも可能になってきた。しかし、影響力のある Nature や Science などの雑誌に発表されてきた DNA の物性には大きなブレがあることが知られている。試料は生物や化学などの扱い慣れたグループで作成し、測定はナノテックの専門家が行う、という分業の成果であったが、一方で、十分な試料や結果の考察が進むには更に時間が必要であった。

本研究の動機は、DNA の真の物性は何処にあるかという点を、実験物理の立場から明確にする必要性を感じていた点にある。本グループでは、従来から導電性高分子を扱ってきたこともあり、ある程度使命感も持ちつつ研究を進めてきたその成果を報告したい。

最後に、これらの成果を得る上で、歴代の学生の皆さん（塩原尚史君、小川将君、田中俊輔君、木村 仁君、佐野さやかさん、尾島雅也君、寺倉史晃君、永鳥 舞さん）に多大な寄与をしていただいた。また、DNA の常磁性については北大の野村さんに、Mn-DNA の比熱測定については首都大の佐藤、青木、米澤さんにお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

なお、本報告書に引用した文献類は十分に広く探索されているとは言えませんが、参考文献の最後に、総説・解説を幾つか載せましたので、ご参照下さい。

2007年 4月 23日

研究代表者・溝口 憲治

1. 研究組織

研究代表者 : 溝口憲治 (首都大学東京 大学院理工学研究科 教授)

研究分担者 : 坂本浩一 (首都大学東京 大学院理工学研究科 助教)

2. 交付決定額 (配分額)

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	1,800,000	0	1,800,000
平成18年度	1,700,000	0	1,700,000
総計	3,500,000	0	3,500,000

3. 研究概要

1. DNAの紹介

良く知られているように、生命体の遺伝情報を担うDNAが2重螺旋構造を持つことは、1953年に James D. Watson と Francis H. C. Crick (Cavendish Lab., Cambridge) によって提唱された [1-3]. その際に、King's College の M. H. S. Wilkins 等と、Rosalind E. Franklin 等によるDNAのX線回折パターンが決定的な役割を果たしたことも有名な事実として知られている。Watson と Crick の2人は、それぞれの個性を生かした良く響きあうコンビであったらしい。通常の $1 + 1 = 2$ ではなく、2人のハーモニーは10にも相当したという。これは、2人が決して似通ったコンビだったからではなく、それぞれの異なった経歴、経験が互いに補い合った結果である。物理から学び初め、化学、生物と、「生命と非生命の境界は何か?」という興味に従って分野を渡ってきた英国人の Crick 氏は、35歳で博士号は持っていなかった。一方で、Watson 氏は19歳でシカゴ大学を卒業し、22歳で博士号を取得している。鳥類学に始まり、ウイルス学に移った。その後、ポスドクになり、ヨーロッパで研究を続けたが、ナポリの会議で、遺伝子を作っていると言われるDNAなるもののX線結晶学による曖昧なイメージに出会った。その生命の謎を秘めた鍵を心の中から閉め出すことが出来なくなり、リスクを冒さずに同じ分野の大家になる道は選ばず、新分野に乗り出していったと言う。

Rosalind E. Franklin : DNAが2重螺旋構造を持つという決定的な結論を導き出す鍵となる見事なX線回折パターンを発表した英国の女性科学者。同じ King's College の仲の悪かった同僚 Maurice Wilkins 氏が、Franklin 氏に無断で最新・最高のX線写真を競争相手の Watson 氏に見せてしまい、その瞬間 Watson 氏は呆気にとられたが、それまでに培った知識と合わせ詳細に検討すると DNA の螺旋構造の幾つかのパラメータを与えていることが分かった。X線実験の影響か、Franklin 氏は ovarian cancer で37歳の若さでこの世を去った。その4年後の1962年にWatson, Crick と Wilkins の3氏がノーベル賞を受賞したが、死者の多大な貢献が顧みられることは無かった。

DNAは、リン酸とデオキシリボース糖とが交互に繋がった高分子を骨格として構成される。Adenine (A) と Guanine (G) のプリン塩基、或いは、Thymine (T) と Cytosine (C) のピリミジン塩基の内のどれか一つがデオキシリボース糖に付き、図1に示す nucleotide を構成する。生体内で DNA が取る B-form の模式的な構造は図1 aに示す。丸で模式的に示したリン酸の負電荷は、近くに配位するカウンターイオンで中性になる（図中では Na イオン）。また、図2に示すように、対向する原子が N か O のどちらかで、且つ

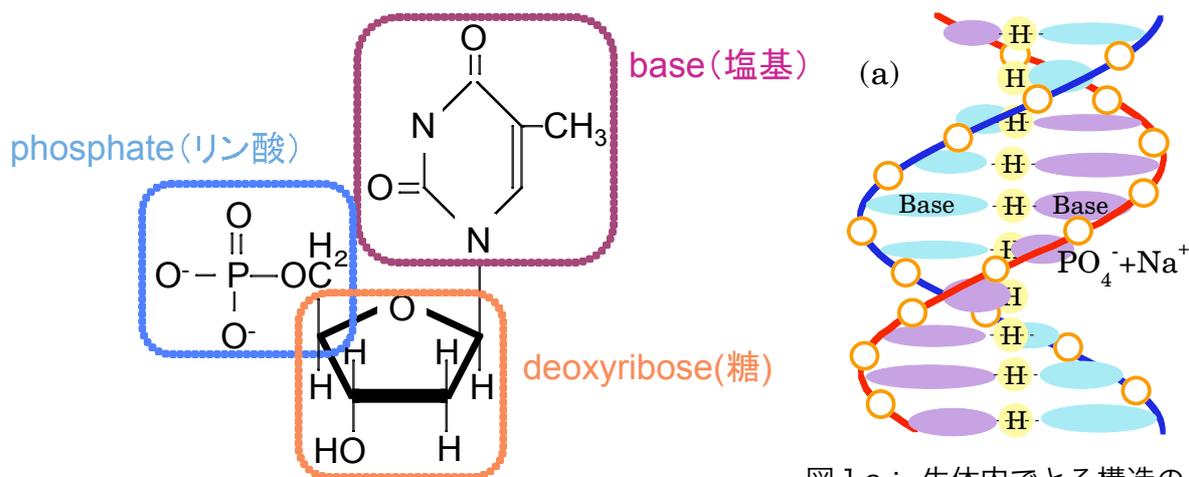


図1 ヌクレオチド (塩基がチミンの場合)

図1 a: 生体内でとる構造の B-form DNA の模式図

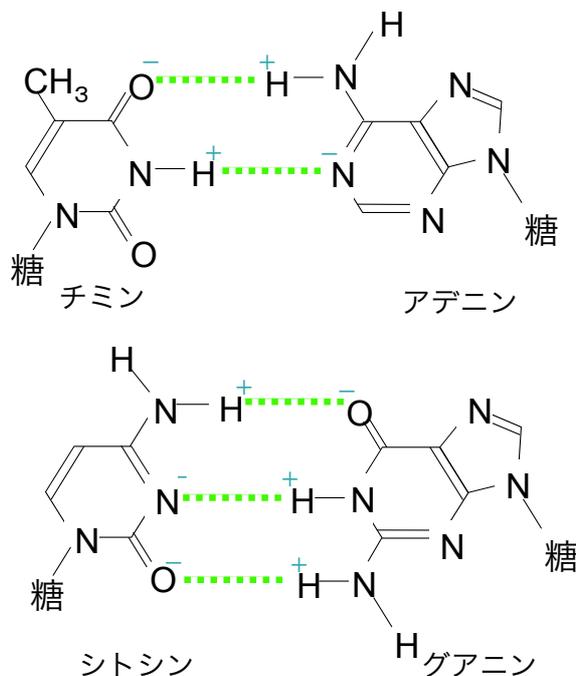


図2: 塩基対の相補性。水素結合がプリン塩基とピリミジン塩基を結合するため、A-T, G-C 以外の結合はしない。

水素を一つ含む組み合わせ以外では水素結合が構成されないため、存在しうる塩基対は、A-T と G-C のみであることは容易に確認できる。これは、DNA 中には、ほぼ同量の A と T が、そして、G と C が含まれているという事実を示す、Chargaff's rules を Watson と Crick のモデルが満たすことを意味している。また、“denaturation” と呼ばれる現象が知られている。これは水溶液中で DNA の 2 重螺旋構造が溶解し、2 本の 1 本鎖に変わることを指す。その溶解温度は溶液濃度に依存して 70 - 100 度 C 前後の値を取る。遺伝情報のレプリカを取る際には 1 本鎖が必要になるが、常温に暮らす生物には、水素結合のエネルギーは好都合の大きさを持っていることが分かる。生体の供給する僅かなエネルギーでファスナーを開くことが出来る。一方、2 本の 1 本鎖 DNA の塩基配列を制御して合成すると、任意のナノスケールの 3 次元構造を自己組織化させることが出来ることも報告されている [4]。また、2 重螺旋構造は、塩基の反応性を押さえ、構造も安定化させる役割も持つと考えられる。

2. 天然/合成 DNA の物性

DNA が電気を流しうるかも知れない、と言う期待は、DNA の興味深い電子的な振る舞いに端を発している [5]。長距離の移動距離に依存しない光誘起伝導や、DNA の欠陥が光励起により収まる [6]、故意に導入した損傷が電子の動きを極端に押さえる [7] 等の報告が J. K. Burton のグループからだされ、伝導帯に電荷キャリアさえ作れば、DNA 内の電子移動が起こりやすいという可能性を示唆した。その後、1999 年には、Fink と Schenenberger 等は、透過型電子顕微鏡下で観測しながら試料のマニピュレーションを行い、16 μm 長の λ -DNA ロープの電圧・電流特性を調べた。その結果、金属に特有な、閾電場の存在しないオーミックな振る舞いを得た [8]。さらに、Kasumov 等は金属 Re 上に DNA を固定するために炭素を島状に付けた電極を用い、16 μm 長の 1 本の λ -DNA の 2 重螺旋を付けて電気抵抗の温度依存性を 50 mK まで測定し、100 k Ω 以下という低抵抗で、且つ、試料によっては、 T_c が約 1 K の Re 電極の超伝導の近接効果と思わせる振る舞いを報告した [9]。この後も、天然の DNA が高い電気伝導性を持つことを示唆する報告が現れてきている [10-17]。一つは、DNA 2 重螺旋内で、電子の波動関数が非局在化しているが、引っ張って過剰に延伸すると局在化するという実験的な報告 [10] であり、もう一

つは、水分を過剰に含む B-form DNA が 20 K 以下の低温で軌道常磁性を示し、その原因として、16 μm 長の λ -DNA がたまたまマイクロサイズのループを作り、ループ全体に非局在化した DNA の波動関数による軌道常磁性であると報告している。この報告に関連した実験、理論的な一連の報告があり、天然の DNA のランダム塩基配列に、マイクロメートルサイズまで非局在化した波動関数があり得るのか、また、その軌道電流で常磁性磁化が現れうるのか、そして、実験的に真にその様な可能性を見ているのかは慎重に詰めていかなければならない興味深いテーマである [11-17]。

(i) 電子状態 [18]

磁気的な側面からアプローチを試みている本研究でも、電子状態を実験的にどこまで明確に出来るのか詰めてきた [14-15, 18]。まず、ESR を用いて、和光純薬から購入したままの精巢由来の鮭 DNA を調べた [18]。図3に示すように、粗精製の DNA 粉末試料と再結晶により純度を上げた DNA 繊維の ESR 結果から、作成過程で混入する鉄などの不純物が2桁近く減少していることがうかがわれる。DNA 繊維では、ポリアセチレンのシス-トランス異性体間の熱異性化に伴う構造欠陥に由来する中性ソリトンの濃度（通常、繰り返し単位当たり、数千分の1程度 [19]）よりも一桁近く少なく、この ESR 信号が DNA に含まれている残留磁性不純物から来ると解釈するのは自然なことである。

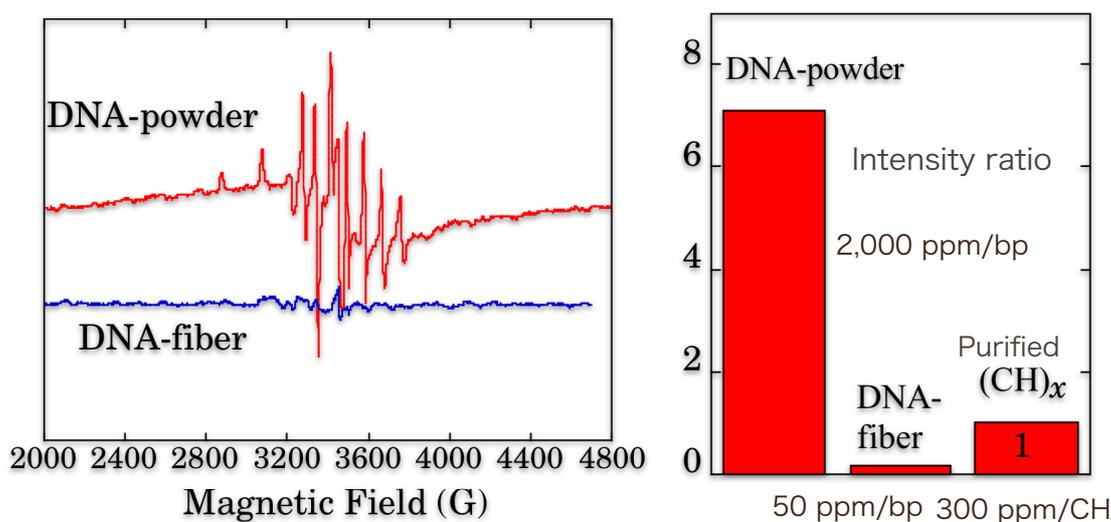


図3：購入したままのサーモンDNAのESR - 精製純度依存性 [18]

この実験結果から示唆されることは、多くの他の実験的、理論的な報告が示すように [20-27]、天然の DNA は、大きなエネルギーギャップを持つ半導体と考えるべきである、と言う点にある。金属は大なり小なりパウリ磁化率を伴うはずであるし、磁化率が観測されないと言うことは、キュリー磁化率を与える孤立スピンは勿論のこと、パウリ磁化率等を与えるフェルミエネルギーの状態も存在しないことを強く示唆しており、超伝導近接効果が起こるとも考えられない。磁性を伴わない電子伝導として、バイポーラロンや荷電ソリトン等 [28] があり得るが、ソリトンは、縮退した基底状態を持つ必要がある。これらの結果より、天然の DNA は大きなエネルギーギャップを持つ半導体と結論され、光学吸収からみた 4 eV 程度のバンドギャップとも矛盾がない [29]。電気伝導度の温度依存性は、200 乃至 250 K 辺りで傾斜が変化する 2 段階の熱励起型を取ることが多くの報告で共通している [21-24]。

金属的な伝導を結論した文献に対する指摘としては、電子線の照射による電荷ドーピング [22]、残留支持塩の効果 [25]、酸素などの実質的ドーピングの効果などがあげられている。

(ii) 軌道常磁性

マイクロサイズにも及ぶ天然 DNA は、遺伝情報を担うため塩基配列は一見ランダムと考えられる。その様な DNA がループを作ったときに軌道常磁性が

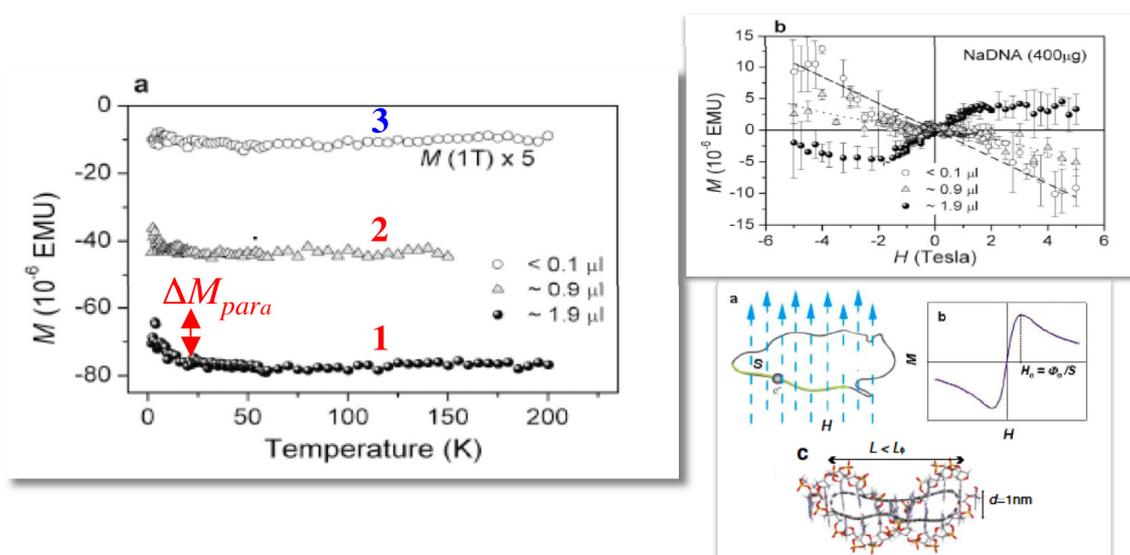


図4： λ -DNA の SQUID 磁化率と水分依存性 [11]。右上は 2 K に於ける磁化曲線。右下は低温の常磁性を DNA ループの軌道電流に帰した時のイメージ。

低温で現れる、という報告が実験 [11-13, 15]・理論 [16-17] の両面からなされてきた。図4は、Nakamae 等 [11] による λ -DNA の磁化率の報告を示す。SQUID の試料管に DNA を取り、そこに過剰な水を加える。図4左の中の番号1, 2の大きな反磁性はほとんど過剰な水の反磁性を表す。1 \rightarrow 2 \rightarrow 3と水を排気していくにつれ水の反磁性が無くなり、水中で安定な B-form から乾燥時の A-form に相転移する。この時に同時に、20 K以下の常磁性的な立ち上がりも減少していく。著者等は、B-form で観測されている 20 K以下の常磁性の起源を、銅のメソスコピックな多数のリング中の非局在化した波動関数で観測された磁場に対して周期的な振動をする軌道磁性 [30-31] を元に、同様な解釈を試みた。この軌道磁性の大きさが温度上昇と共に指数関数的に減少し、磁場と共に飽和して消えていく理論的予測 [31] と一致する、と主張している。また、擬ランダムな塩基配列を持つ DNA 中でも波動関数の非局在化が起こるとの理論的予測も報告されている [16-17]。

さて、本当にこの様な大変興味深い現象が観測に掛かっているのだろうか。静的で磁場の強さに依存しない軌道常磁性が DNA の系で存在しているのか、十分な理論的検討が必要だと考えられるが、ここでは、実験的に再確認してみた [14]。DNA 繊維を石英の試料管に封じて SQUID を測定した結果、確かに報告された図4と類似の、図5に示すような磁化率の温度依存性、磁場依存性が観測された。色々な条件で実験を繰り返した結果、幾つか奇妙な事実が見出された。その一つは、20 K 以下の常磁性の大きさがかなり異なるにもかかわらず、高温側の DNA+水の反磁性の大きさがほとんど変化しなかったのだら

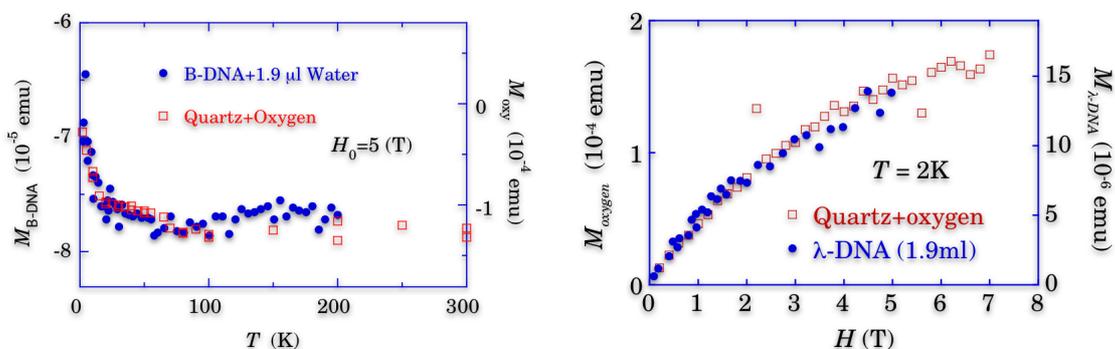


図5： λ -DNA の SQUID 磁化率 [● 11] と石英管中に石英綿と酸素分子のみを封入した時の磁化率の温度依存性と 2 K の磁化曲線 [□ 14]。両者は定性的に一致する。

る。この事実から、低温の常磁性は、DNA が A-form であるか B-form であるかには依存しない磁化率成分もあることが分かった。

(iii) 酸素分子の常磁性 [14]

結局、酸素分子の影響を除くことが、低温常磁性の起源を調べる上で不可欠であると確認された。よく知られるように、SQUID で磁化率を測定すると、50 K 近傍にハンプが観測されることがある。これは、十分に空気、すなわち、酸素分子が除かれていないことが原因である。図5に、石英管の中に石英綿と僅かの空気或いは酸素ガス「のみ」を封入して測定した結果を示す。図5には、Nakamae 等によるデータをノーマライズして同時に表示したが、両者は定性的に良い一致を示している。酸素濃度が十分に低いときには、約 6 K のキュリーワイス則に従うが、濃くなってくると約 50 K を中心に大きな山が観測される。一つの解釈としては、酸素分子が1層以下の2次元的相互作用をしている時はキュリーワイス則を与え、3次元的な相互作用が効いてくると磁気秩序も絡んだ 50 K 近傍の山を与える、と言うものである。

この項の結論としては、ミクロンサイズに非局在化した波動関数に起因する軌道電流の寄与の存在は大変興味深い、その存否を実験的に決定づけるには、酸素分子の管理が本質的に大事である。酸素分子の影響を完全に排除したことの証明は非常に困難であるが、酸素を除けば何も残らないのかどうかはしっかりと確認する必要がある。

3. 電荷担体のDNAへの注入

DNA は、広いエネルギーギャップを持つ半導体であるとの結論に立って、光誘起伝導度の興味ある結果 [5-7] を他の電荷注入法で試みることも広く行われてきた [32-39]。DNA の塩基の中では、グアニンが最も酸化されやすく、空気中の酸素のドーピングにより poly(dG)-poly(dC) が p 型の半導体になると報告されている [24, 32]。また、ヨウ素ドーピングにより電気伝導度が上昇したり、XPS で見た電子状態の変化が確認されている [33]。更に、通常はリン酸の負イオンのカウンター正イオンとして1価の Na イオンが配位するが、2価の金属イオン水溶液の環境に置くことにより水素結合の位置に2価金属が

入ることが見出された [36-38]. 人工 DNA に 2 価金属イオンを入れてその物性を調べることも報告されてきた [39].

酸素のドーピング効果については、量子化学計算によるモデルが提案されている [40]. poly(dG)-poly(dC) の場合は酸素によって抵抗が減少するが、poly(dA)-poly(dT) では逆に上昇する。このモデル計算では、酸素が シトシンサイト側に付いたとき最も LUMO 準位を実質的に下げるが、グアニン分子上に HOMO 準位があるため、グアニンのホールとシトシン近くの酸素上の励起電子との再結合確率が下がり、キャリアー数が増加して抵抗が減る、と説明する。poly(dA)-poly(dT) の場合も類似の事情で、逆にホール・電子間距離が縮まり、再結合確率が増加し、キャリアー数減少に伴い、抵抗も増加する。

(i) 2 価金属を導入した DNA : M-DNA の構造 [18, 36]

Jeremy S. Lee 等は Zn を初めとした 2 価の塩化金属を用いて DNA の Na カチオンを 2 価金属イオンに置き換えられることを示した [34]。構造としては、人工 DNA に金属を入れたものと類似しており、図 6 に示すように、水素結合の位置に 2 価金属イオンが入り、2 価金属イオンが塩基対を結びつける役割をはたしていると考えられている。水溶液中では、2 価のイオンが溶けているよりも、2 倍の数の 1 価イオンが代わりに溶け出して、2 価イオンが DNA と結合する方が系のエントロピーが増加するために 2 価イオンが入りやすいと考えられる。

2 価イオンが、2 重螺旋の外側の 1 価イオンがいた位置に、リン酸一つおきに入る可能性もある。その際には、通常は水分子が配位して 2 価のイオンとなるが、水和する水分子がたまたまいない場合には金属イオンが 1 価になり、グ

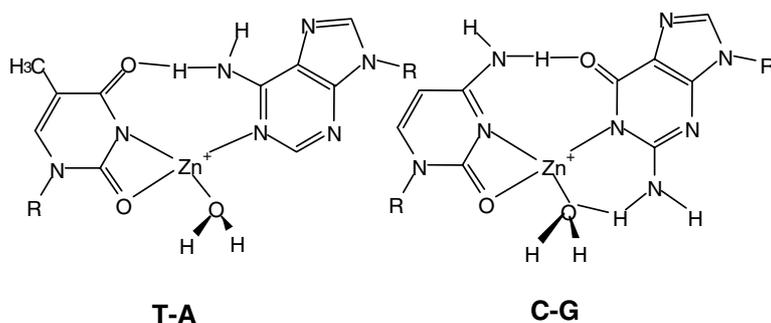


図 6 : 2 価の Zn イオンが塩基対間に配位する予想位置 [35].

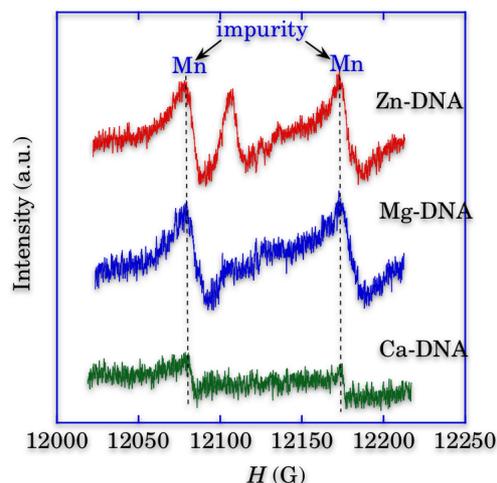


図7：2価の Zn, Mg, Ca をドーブした DNA の Q-band ESR 信号 (議論は [18]).

アニンの LUMO にホールをドーブする可能性が指摘された [41]。その傾向は金属イオン種に依存し、Ca では起こらず、Mg, Zn で電荷移動が期待された。図7に、純粋に DNA 或いは金属塩化物を溶かした2つの水溶液を混ぜ合わせるによって作成した、M-DNA (M=Zn, Mg, Ca) の ESR 信号を示す。図7に示すように、12,100 G 近辺の自由電子の共鳴位置、 $g=2$ の位置に弱い信号が観測される。その信号強度は、理論計算の結果が予測する順番に信号強度が変化することが分かった。信号強度が弱いのは、イオンがたまたま無水状態になる確率が低いためと考えられた [18]。しかし、意図的に試料内の水分量を変えてみたが、ESR 信号に有意な変化が見出されなかった。そのため、たまたま、これらの金属イオンの順序で不純物が残っていた事が原因と結論した。

金属イオンが、図8の模式図のように、塩基対間の水素結合と置き換わって入ると考えられる根拠は幾つかあり、以下の様に整理できる。

1. 金属イオンによって置き換わられる水素結合の ^1H NMR 信号強度が2価金属イオンの導入により減少し、消失する [34]。
2. Mn-DNA の信号の線幅が、Mn 間の平均距離から勘定した双極子相互作用と、磁化率のキュリーワイス温度から見積もった交換相互作用による線幅の先鋭化で定量的に矛盾が無い [18]。約 1 K 程度の交換相互作用は、外側に付く場合には 1 nm 前後の Mn 間の大きな平均距離から理解しにくい。

3. Mn-DNA の ESR 線形が試料中の水分量で変化し、多水分下では 1 次元的な交換相互作用で良く理解できる線形を与えるが、乾燥下ではローレンツ型で良く説明される。これらの事実は、多水分下で B-form を取り、乾燥下では A-form に変わるという事実と一致する [36]。
4. 自然界には存在しない塩基の組み合わせ、即ち、G-C, A-T ではなく、G-T, A-C の組み合わせであっても 2 価の金属イオンと共存させると、2 重螺旋の DNA が析出してくる [36]。

最後の 4. の結論は、生命体内においても同じ事が起こりうる可能性があり、遺伝情報の複製やタンパク質の合成を妨げたり、狂わしてしまうため、病気の原因にもなり得る重要な点だと考えられる。これまでの M-DNA の合成を考慮すると、DNA 水溶液のイオン濃度比に依存して 2 価金属イオンが取り込まれる。通常は、生体細胞内のイオンは主に 1 価の Na と K がほとんどで、遊離した金属イオンはほとんど存在しないため、影響が無いのであろう。イオン種が Fe の場合に、ヘモグロビンとしてならば多量に体内に存在しても問題は生じないが、遊離イオンとして存在しては困ったことになる。

(ii) M-DNA の電子状態

図 9 に示すように、図 8 と同じ構造を持つ Zn をドープした Zn-DNA の、1 本の 2 重螺旋の電圧・電流特性が調べられた。Zn が無い通常の DNA (B-DNA と呼ぶ) では、電流が流れ出す閾値電圧が観測されたが、Zn-DNA では

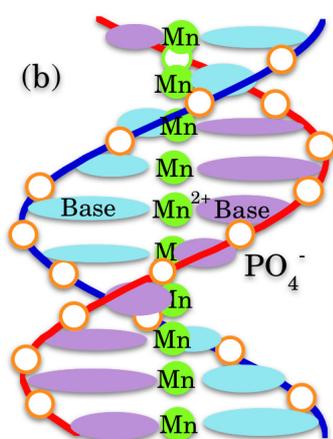


図 8 : M-DNA (M=Mn) の構造の模式図 : B-form

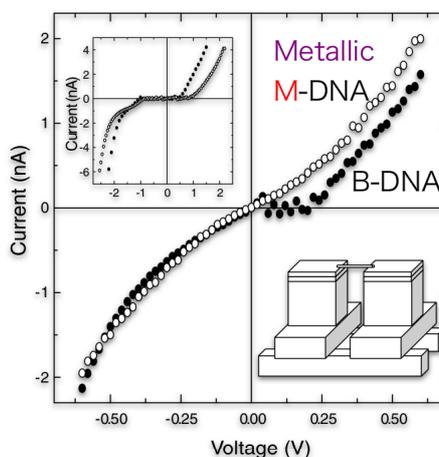


図 9 : B-DNA と Zn-DNA の電圧・電流特性 [35]

オーミックな関係が見出された [35]。このことから、Zn-DNA は金属的な電子状態を持つと結論された。我々は、この点を磁気的な側面から検証するために、Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni 等の種々の金属イオンを入れた M-DNA の ESR と磁化率を調べた [18, 36]。その結果、ほとんどの系で ESR や SQUID 磁化率が観測されないことから、原料の塩化物 MCl_2 の価数のまま DNA 中に入ったことが確認できた。遷移金属イオンを入れた場合には、当然ながら、3d 電子の磁性が観測された。従って、2 価のイオンの導入による電荷担体導入は、基本的に Fe 以外では出来ないことが確認された。この結論は、XPS 等でも確認されている [37-38]。鉄の場合は、 $FeCl_2$ 水溶液でドーピングするが、最終的に乾燥させたフィルムの色は 2 価の鉄イオンの緑色ではなく、3 価の鉄の黄土色をしたフィルムが得られる。2 価の鉄は $(3d)^6$ の電子配置を持つが、図 10 に示すように、ほぼ $g=2$ の位置に ESR 信号が観測されることから、鉄が 3 価で存在していることは明らかで、塩基対の π バンドに電子が 1 つドーピングされたと結論される。

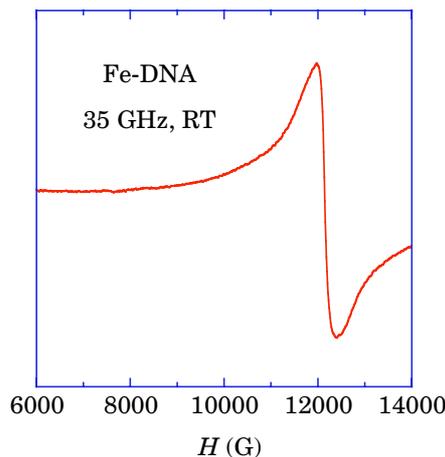


図 10 : Fe-DNA の Q-band ESR スペクトル. $g \approx 2$ [36]

M-DNA の電子状態の理論的考察も進められている [42-43]。その結果によると、塩基対 π バンドへの電荷移動は起こらないが、構造最適化の結果によると 2 重螺旋構造が歪み、 π 軌道の重なりが増大してエネルギーギャップは減少し、 π バンド幅はかなり増大する [42]。Zn-DNA における Zn イオンの最適化構造が図 11 に示されている。Zn イオンは歪んだ正四面体構造を取り、塩基の中央の NH の水素の位置に入り、両側の 2 つの N と結合する。上下に伸びた 2 本の結合は、OH 基を通して上下の金属イオンと 1 次元のジグザグ構造を取る。Zn-DNA においては LUMO, HOMO 共に純粋に塩基対の π バンドにあるが、Co-DNA や Fe-DNA では金属イオン

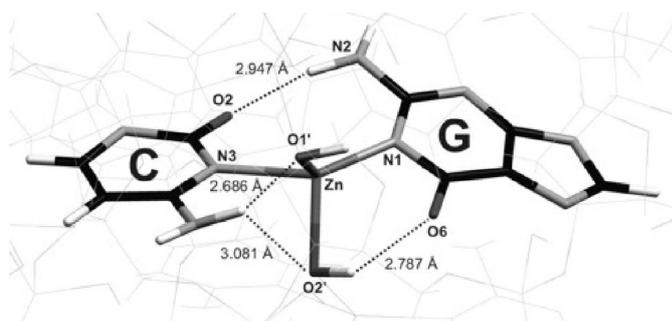


図 11 : Zn-DNA の Zn イオンの最適化構造 [42]

と塩基の π バンドのミキシングが生じ、HOMO, LUMO バンドに金属イオンがかなり関与する [42]。一方、Cu-DNA, Mn-DNA の電子状態もスピントランスポートの観点から議論されている [43]。Cu-DNA の場合は σ 結合で広がるが、Mn-DNA の場合は π 軌道と平行な d_{z^2} 方向に非局在化し、dG-dC の dimer の場合は強磁性的に結合する。バンドギャップ内に新たな状態が現れ、電気伝導に寄与しうるとの指摘もあり [43]、今後、詳しく調べていきたい。なお、M-DNA の電気抵抗の系統的な測定は進行中である。

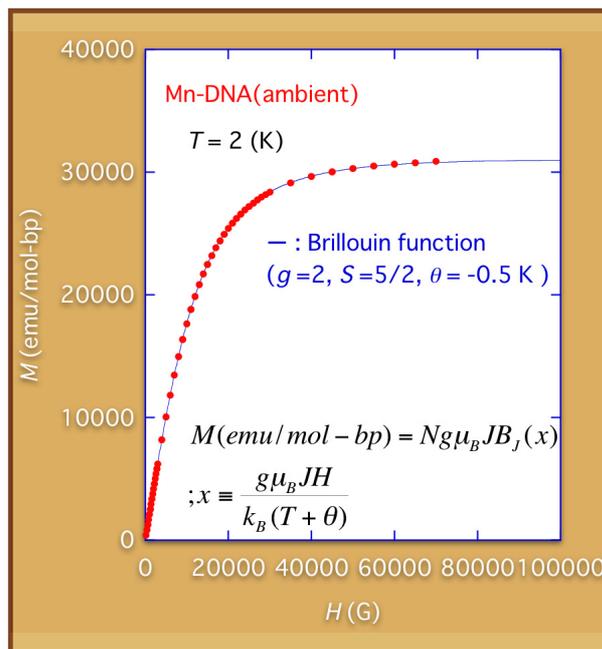


図1 2 : Mn-DNA の2Kのスピンの磁化率

(iii) Mn-DNA [18, 36]

Mn-DNA は $S=5/2$ の ESR 信号を与える。図1 2に示すように、スピンの磁化率は $S=5/2$ のブリルアン関数で良く再現できるので、Mn が2価のイオンであること、また、その絶対値からほぼ全ての塩基間に Mn イオンが導入され

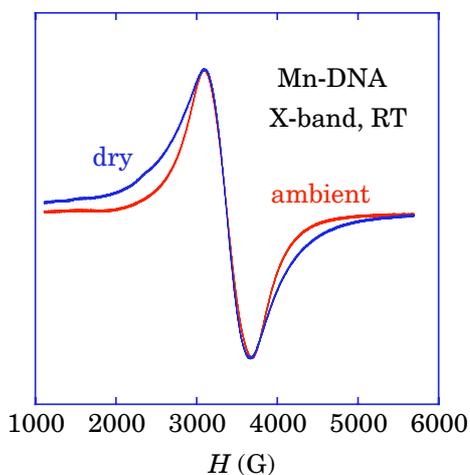


図1 3 : Mn-DNA の ESR スペクトル

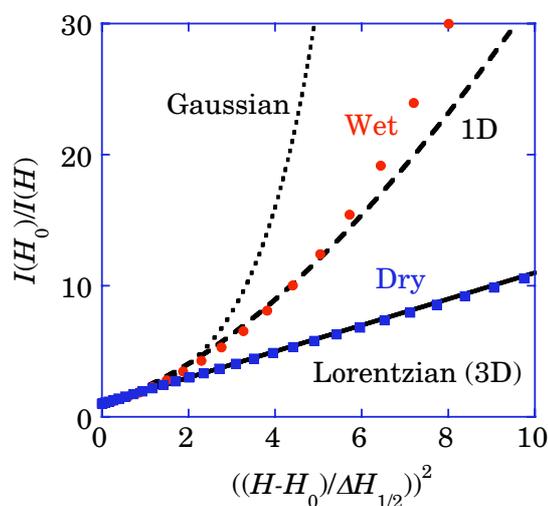


図1 4 : Mn-DNA 線形の解析

ていることが確認できる。更に、X線蛍光分析の結果からも P 原子と Mn 原子数比がほぼ 2 : 1 であると確認出来た。磁化率の温度依存性が負の θ を持つキュリーワイス則に従うことから、Mn スピン間には反強磁性的な相互作用が働いており、文献 [43] の dG-dC の dimer の場合とは異なっている。実際の水分子などの寄与まで含めた Mn イオン間の結合をきちんと考慮する必要があると考えられる。

DNA に磁性イオンを配列させると、1次元配列したスピン間の相互作用が反映される。図13は、Xバンド ESR 信号を示す。合成直後の、2重螺旋内に水分を十分に含んだ状態の微分スペクトル線幅は狭いが、十分に乾燥させて測った微分スペクトルでは広い線幅を持つ。特に、信号の裾に明確な差異が現れている。両者の違いを定量的に比較するために、ESR 吸収波形になおし、スペクトルの中心から測った磁場の2乗に対して（ピークの高さで規格化した）スペクトルの高さの逆数を図14に示す。ローレンツ曲線

$$\chi''(H) \propto \frac{1}{1 + ((H - H_0) / \Delta H_{1/2})^2}$$

の場合には、切片が1で傾斜が45度の直線になることは容易に分かる。ガウス分布型曲線の場合には指数関数になることも明らかであろう。図14を見ると、乾燥状態のスペクトルは良くローレンツ曲線に合致するが、水分が多い状態のスペクトルは、ローレンツ曲線と指数関数の丁度中間あたりに来る。この線形は1次元的な交換相互作用による線幅の先鋭化の結果を表す破線とほぼコ

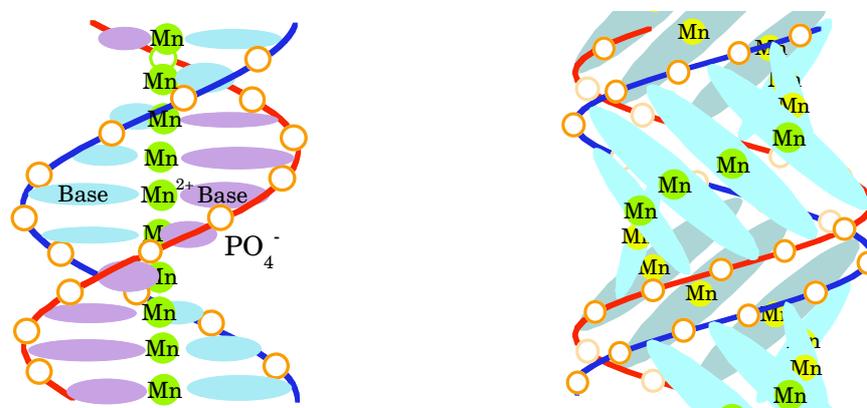


図15：Mn-DNA の2つの構造 [36]。左：多湿環境の B-form。 右：乾燥時の A-form。

ンシステントであり、Mn イオンが1次元的な配列をしていることを示唆している。

水分の有無によって変化が予想されるのは DNA の構造である。細胞内のように水分が多いときは、親水基を表に向けた B-form と呼ばれる図15の左の構造を取り、乾燥時は、疎水基を表に向けた右側の A-form を取っているとすれば、図13, 14の ESR スペクトルの変化を理解することが出来る。線幅の狭い ESR スペクトルに対応する B-form 構造では、図15の左のように Mn イオンが塩基対間に位置し、ほぼ1次元的な Mn イオン鎖をなすため、1次元的な交換相互作用がスペクトル線形を決めている。一方、乾燥時は図15の右の構造を取るため、Mn イオンはコイル状に配列する。2重螺旋内のイオン間距離はそれ程大きくは変化しなくても、隣接する2重螺旋内の Mn イオンとの距離はかなり近くなる可能性があり、Mn イオン間の交換相互作用としては、隣接の Mn を通じた3次元的な交換相互作用ネットワークが構成されるため、線形がローレンツ型になることが説明される。このような構造変化が、M-DNA においても起こることは自明ではなく、今回初めて明らかになった。

さて、このような磁氣的相互作用のある Wet 状態の1次元直鎖と Dry 状態のコイル的な配列を持つ Mn 鎖はどのような磁性を示すのだろうか。磁化率の温度依存性は、どちらもキュリーワイス的であるが、ワイス温度が直鎖で -0.8 K、コイルで -2 K 弱の値を示す。Mn イオン間の平均距離は Dry の A-form

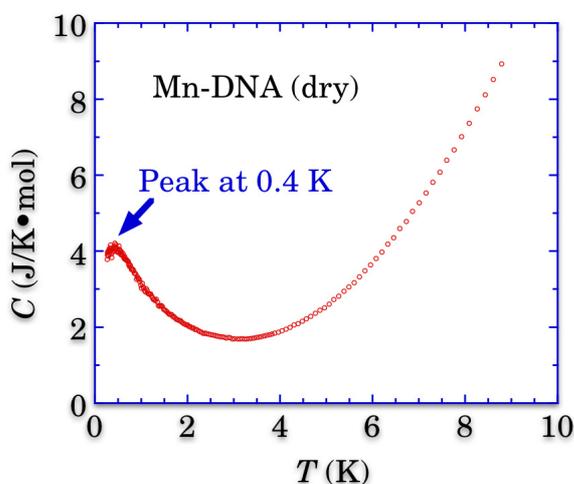


図16：Mn-DNA の低温比熱 [36]

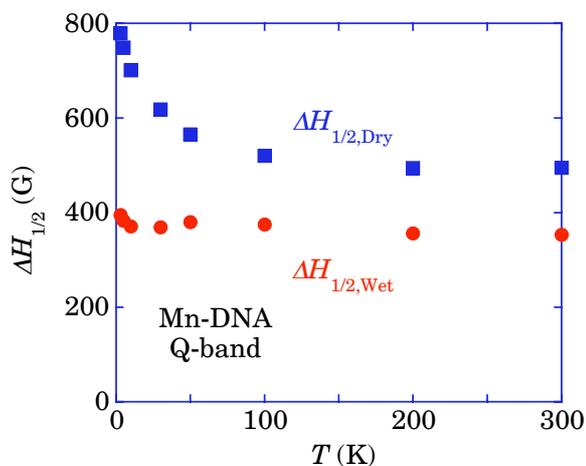


図17：Mn-DNA の ESR 線幅 [36]

の方が大きいですが、ワイス温度の大きさは勝っている。この点は、Mn イオン間の相互作用の仕方、或いは構造が両者で異なっている可能性を示唆している。ワイス温度が高い Dry 状態の A-form Mn-DNA の低温比熱を測定すると、図 16 に示すように、約 0.4 K 辺りに比熱のピークを示す。これは、3 次元的に結合した Mn イオン間の相互作用による長距離秩序の可能性が考えられる。Mn イオンの空間分布は不均一と考えられることから、反強磁性、或いは、スピングラス的な転移ではないかと考えられる。図 17 の ESR 線幅は磁氣的な相互作用の目安を与えるが、A-form の Dry Mn-DNA の線幅は、50 K 以下で急激な広がりを示した。このような振る舞いは、低次元磁性体の揺らぎとして理解できる。鎖内の 1 次元的な磁氣的相互作用が主であるために、転移温度の 100 倍も上から揺らぎを示していると理解できる。一方、更に一次元性の高いはずの B-form Mn-DNA では、2 K の最低温度まで、その様な揺らぎの影響と見られる線幅の増大は見られなかった。ワイス温度の比が 2 倍程度であることを考慮すると、非常に顕著な差だと考えられる。B-form Mn-DNA の場合には、鎖内の Mn イオン間距離の約 3.4 Å に比べて隣接 2 重螺旋の Mn イオンまでの距離は約 20 Å と 10 倍近く離れている。距離の 3 乗に反比例する双極子相互作用を考えると 100 倍以上の異方性になる。交換相互作用の場合には、更に大きいと予測される。

Mn の例で見られるように、磁性スピンのテンプレートとしての面白さも調べられることが分かる。異なるイオン種を混ぜた 1 次元鎖も容易に合成できるなど、今後、種々の磁氣的な研究の舞台としても興味深いと言えよう。

最終的に、DNA を材料とするナノエレクトロニクスの可能性が花を開くのか、また、それはいつ頃になるのか、とても興味深い。現時点では未だどの様な方向に発展していくのか明らかではないが、多くの可能性が秘められている素材だと言うことだけは間違いないであろう。今後の発展の夢を見ながら筆を置かせていただくことにする。

参考文献

- [1] Watson, J. D. & Crick, F. H. Molecular structure of Nucleic Acid. *Nature* 171, 737-38 (1953).
- [2] Wilkins, M. H. F., Stokes, A. R. & Wilson, H. R. Molecular structure of deoxyribose nucleic acids. *Nature* 171, 738-40 (1953).
- [3] Franklin, R. E. & Gosling, R. G. Molecular configuration in sodium thymonucleate. *Nature* 171, 740-41 (1953).
- [4] Shih, W. M., Quispe, J. D. & Joyce, G. F. A 1.7-kilobase single-stranded DNA that folds into a nanoscale octahedron. *Nature* 427, 618-21 (2004).
- [5] Murphy, C. J., Arkin, M. R., Jenkins, Y., Ghatlia, N. D., Bossmann, S. H., Turro, N. J., & Barton, J. K. Long-range photoinduced electron transfer through a DNA helix. *Science* 262, 1025 (1993).
- [6] Dandliker, P. J., Holmlin, R. E. & Barton, J. K. Oxidative Thymine Dimer Repair in the DNA Helix. *Science* 275, 1465 (1997).
- [7] Kelley, S. O. & Barton, J. K. Electron Transfer Between Bases in Double Helical DNA. *Science* 283, 375-381 (1999).
- [8] Fink, H.-W. & Schenkenberger, C. Electrical conduction through DNA molecules. *Nature* 398, 407-10 (1999).
- [9] Kasumov, A. Y. et al. Proximity-induced superconductivity in DNA. *Science* 291, 280-2 (2001).
- [10] Heim, T., Mélin, T., Deresmes, D. & Vuillaume, D. Localization and delocalization of charges injected in DNA. *Applied Physics Letters* 85, 2637-9 (2004).
- [11] Nakamae, S., Cazayous, M., Sacuto, A., Monod, P. & Bouchiat, H. Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA. *Physical Review Letters* 94, 248102 (2005).
- [12] Starikov, E. B. Comment on "Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA". *Physical Review Letters* 95, 189801 (2005).

- [13] Nakamae, S., Cazayous, M., Sacuto, A., Monod, P. & Bouchiat, H. Nakamae et al. Reply to the Comment on "Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA". Physical Review Letters 95, 189802 (2005).
- [14] Mizoguchi, K., Tanaka, S. & Sakamoto, H. Comment on " Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA " . Physical Review Letters 96, 089801 (2006).
- [15] Nakamae, S., Cazayous, M., Sacuto, A., Monod, P. & Bouchiat, H. Reply to the Comment on "Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA". Physical Review Letters 96, 089802 (2006).
- [16] Yi, J. Emergent paramagnetism of DNA molecules. Phys. Rev. B 74, 212406 (2006).
- [17] Caetano, R. A. & Schulz, P. A. Sequencing-Independent Delocalization in a DNA-Like Double Chain with Base Pairing. Physical Review Letters 95, 126601 (1-4) (2005).
- [18] Mizoguchi, K., Tanaka, S., Ogawa, T., Shiobara, N. & Sakamoto, H. Magnetic study of the electronic states in B-DNA and M-DNA doped with metal ions. Physical Review B 72, 033106, (1-4) (2005).
- [19] Mizoguchi, K., Masubuchi, S., Kume, K., Akagi, K. & Shirakawa, H. Analysis of ESR linewidth in pristine trans-polyacetylene. Physical Review B 51, 8864-73 (1995).
- [20] Porath, D., Bezryadin, A., Vries, S. d. & Dekker, C. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. Nature 403, 635-38 (2000).
- [21] Tran, P., Alavi, B. & Gruner, G. Charge transport along the λ -DNA double Helix. Phys. Rev. Lett. 85, 1564-7 (2000).
- [22] de Pablo, P. J. et al. charge transport in DNA. Phys. Rev. Lett. 85, 4992 (2000).
- [23] Giese, B., Amaudrut, J., Kohler, A.-K., Spormann, M. & Wessely, S. Direct observation of hole transfer through DNA by hopping between adenine bases and by tunnelling. Nature 412, 318-20 (2001).

- [24] Yoo, K.-H. et al. Electrical conduction through poly(dA)-poly(dT) and poly(dG)-poly(dC) DNA molecules. *Phys. Rev. Lett.* 87, 198102 (2001).
- [25] Zhang, Y., Austin, R. H., Kraeft, J., Cox, E. C. & Ong, N. P. Insulating behavior of l-DNA on the micron scale. *Physical Review Letters* 89, 198102-1-4 (2002).
- [26] Taniguchi, M., Otsuka, Y., Tabata, H. & Kawai, T. Humidity Dependence of Electrical Resistivity in Poly(dG)·Poly(dC) DNA Thin Film. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 6629-30 (2003).
- [27] Iguchi, K. Semiconductivity and band gap of a double strand of DNA. *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 593-597 (2001).
- [28] Mizoguchi, K. & Kuroda, S. Magnetic Properties of Conducting Polymers in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Spectroscopy and Physical Properties* (ed. Nalwa, H. S.) 251-317 (Wiley, Sussex, 1997).
- [29] Omerzu, A., Mihailovic, D., Anzelak, B. & Turel, I. Optical spectra of wet and dry M-DNA. *Phys. Rev. B* 75, 121103R (2007).
- [30] Levy, L. P., Dolan, G., Dunsmuir, J. & Bouchiat, H. Magnetization of Mesoscopic Copper Rings: Evidence for Persistent Currents. *Physical Review Letters* 64, 2074 (1990).
- [31] Ambegaokar, V. & Eckern, U. Coherence and persistent currents in mesoscopic rings. *Phys. Rev. Lett.* 65, 381-4 (1990).
- [32] Lee, H.-Y. et al. Control of electrical conduction in DNA using oxygen hole doping. *Appl. Phys. Lett.* 80, 1670-2 (2002).
- [33] Taniguchi, M., Lee, H.-Y., Tanaka, H. & Kawai, T. Electrical Properties of Poly(dA)·Poly(dT) and Poly(dG)·Poly(dC) DNA Doped with Iodine Molecules. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L215-6 (2003).
- [34] Lee, J. S., Latimer, L. J. P. & Reid, R. S. A cooperative conformational change in duplex DNA induced by Zn²⁺ and other divalent metal ions. *Biochem. Cell Biol.* 71, 162-68 (1993).

[35] Rakitin, A. et al. Metallic Conduction through Engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks. *Physical Review Letters* 86, 3670-73 (2001).

[36] Mizoguchi, K. et al. AF-like Ground State of Mn-DNA and Charge Transfer from Fe to Base- π -Band in Fe-DNA. *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 043801-1-4 (2007).

[37] MacNaughton, J. B. et al. Electronic structure and charge carriers in metallic DNA investigated by soft x-ray spectroscopy. *Physical Review B* 73, 205114 (1-7) (2006).

[38] MacNaughton, J. B. et al. Solid versus solution: Examining the electronic structure of metallic DNA with soft X-ray spectroscopy. *Physical Review B* 74, 125101 (2006).

[39] Tanaka, K., Tengeiji, A., Kato, T., Toyama, N. & Shionoya, M. A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA. *Science* 299, 1212-1213 (2003).

[40] Starikov, E. B. Why DNA electrical properties change on molecular oxygen doping: a quantum-chemical study *Modern Physics Letters B* 18, 785-790 (2004).

[41] Kino, H. et al. A possible origin of carrier doping into DNA. *J. Phys. Soc. Jpn.* 73, 2089-2092 (2004).

[42] Alexandre, S. S., Soler, J. M., Seijo, L. & Zamora, F. Geometry and electronic structure of M-DNA (M = Zn²⁺, Co²⁺, and Fe²⁺). *Physical Review B* 73, 205112 (1-5) (2006).

[43] Mallajosyula, S. S. & Pati, S. K. Structure and Transport Characteristics of Modified DNA with Magnetic Ions. *Physical Review Letters* 98, 136601 (1-4) (2007).

総説・解説

[44] Endres, R. G., Cox, D. L. & Singh, R. R. P. Colloquium: The quest for high-conductance DNA. *Reviews of Modern Physics* 76, 195-214 (2004).

[45] Ventra, M. D. & Zwolak, M. in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (ed. Nalwa, H. S.) 1-19 (American Scientific Publishers, 2004).

[46] Wettig, S. D., Li, C.-Z., Long, Y.-T. & Kraatz, H.-B. M-DNA: a self-assembling molecular wire for nanoelectronics and biosensing. Analytical Sciences 19, 23-26 (2003).

4. 研究発表リスト

1. 学会誌等

1. Mizoguchi, K. Tanaka, S. Ojima, M. Sano, S. Nagatori, M. Sakamoto, H. Yonezawa, Y. Aoki, Y. and Sato, H. AF-like Ground State of Mn-DNA and Charge Transfer from Fe to Base- π -Band in Fe-DNA. J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 043801-1-4 (2007).

2. Mizoguchi, K., EPR study of the electronic states in natural and doped DNA in ELECTROACTIVE POLYMERS: MATERIALS & DEVICES, edited by S. A. Hashmi (Allied Publishers, Dalhousie, India, 2007), Vol. **1**, p. 1-10.

3. Mizoguchi, K., Tanaka, S. & Sakamoto, H. Comment on "Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA " . Physical Review Letters **96**, 089801 (2006).

4. Mizoguchi, K., Tanaka, S. & Sakamoto, H. Electronic States of natural and metal-ion doped DNAs. J. Low Temp. Phys., **142**, 379-82 (2006).

5. Mizoguchi, K., Tanaka, S., Ogawa, T., Shiobara, N. & Sakamoto, H. Magnetic study of the electronic states in B-DNA and M-DNA doped with metal ions. Physical Review B **72**, 033106, (1-4) (2005).

2. 口頭発表

1. 田中俊輔、溝口憲治、坂本浩一
金属をドーブしたDNAのESRによる電子状態解析 III
日本物理学会 2005年秋季大会 2005年9月19日～9月22日 (同志社大学)
2. K. Mizoguchi, S. Tanaka, and H. Sakamoto
Electronic States of natural and metal-ion doped DNAs
International Symposium on Crystalline Organic Solid (ISCOM
2005), Keywest, USA, September 11-16, 2005
3. S. Tanaka, K. Mizoguchi and H. Sakamoto
Electronic states of metal-doped DNA studied by ESR
Pacifichem 2005, Honolulu, USA, December 15-20, 2005
4. 田中俊輔, 溝口憲治, 坂本浩一, 尾島雅也, 佐野さやか
金属をドーブしたDNAのESRによる電子状態解析IV
日本物理学会 第61回年次大会 2006年3月27日～3月30日 (松山大学・
愛媛大学)
5. 尾島雅也, 溝口憲治, 坂本浩一, 永鳥舞, 田中俊輔
金属をドーブしたDNAの電子状態
日本物理学会 2006年秋季大会 2006年9月23日～9月26日 (千葉大学)
6. K. Mizoguchi, S. Tanaka, H. Sakamoto
Electronic states of DNA: study on magnetic properties. (Oral)
Symposium on DNA nanoelectronics -Theory and Experiments
(DNA06), Regensburg, Germany, April 7-8, 2006
7. K. Mizoguchi, S. Tanaka, M. Ojima, S. Sano and H. Sakamoto
Electronic states of salmon and metal doped DNA. (Oral)

International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-06), Waseda Univ., Japan, May 28-June 1, 2006

8. K. Mizoguchi, S. Tanaka, M. Ojima, S. Sano, H. Sakamoto
Nature of natural DNA and a possibility of charge carrier doping.
The International Conference on Synthetic Metals (ICSM2006),
Dublin, Ireland, July 2 - 7, 2006

9. 尾島雅也、溝口憲治、坂本浩一、田中俊輔、永鳥舞、寺倉史晃、風間重雄
金属をドーピングしたDNAの電子状態II
日本物理学会 2007年秋季大会 2007年9月18日～9月21日 (鹿児島大学)

5. 発表論文別刷り集