

2価イオンを導入した DNA の電子状態

首都大、中大^A・物理 尾島雅也・永島舞・寺倉史晃^A・風間重雄^A・坂本浩一・溝口憲治

Electronic states of DNA with divalent metal ions

TMU, Chuo Univ.^A, M. Ojima, M. Nagatori, F. Terakura^A, S. Kazama^A, H. Sakamoto and K. Mizoguchi

1. はじめに

良く知られているように、DNA は生命の遺伝情報を司る高分子であるが、一方で最近では、遺伝情報担体という見方から離れた興味も持たれてきた。遺伝子工学で発達した技術により、現在では塩基配列を自由に設計することが可能であり、対を構成する塩基種が限定されるため、3次元的な構造を自己組織化させることも可能である。実際に、1,669 塩基からなる単一 DNA の自己組織化を使ってナノサイズの正八面体を作った例も報告されている。また、自然状態で安定な構造である B-form は、隣接する塩基対がほぼ平行になり、その間の相互作用による DNA の電子状態も関心を集め、多くの研究が報告された。その中には、常識的には半導体か絶縁体と考えられてきた天然の DNA が、金属、さらには、50 mK の低温まで金属的で、Re-C の複合電極の超伝導クーパー対による超伝導近接効果まで起こるというセンセーショナルな報告もされてきた。このような導電性を DNA に附加することが出来れば、その優れた自己組織化力、構造設計可能性から豊かな未来が期待出来ることも確かである。また、塩基対によってその基本的性質が異なることも指摘されており、例えば、G-C のみから構成される合成 DNA では、p-型半導体で、A-T の場合には n-型になると考えられている。これを応用することにより、DNA 螺旋が一組のみでも p-n 接合などの半導体素子機能を発揮させ得る可能性も浮上してくる。

本課題では、電子常磁性共鳴 (EPR)、核磁気共鳴 (NMR)、SQUID 磁束計等による磁氣的性質を中心に DNA の電子状態の解明を目指している。DNA 本来の物性をしっかりと把握したうえで、DNA に新たな機能性を附加し、設計可能な自己組織化ナノエレクトロニクスの可能性を追求したい。

2. 研究経過

DNAの物性に関しては、Nature, Science, Phys. Rev. Lett. など評価の高い雑誌に多くのセンセーショナルな報告がされてきた。その中には、本質的に重要な情報もあれば、意図せずに、必ずしも正しくない解釈が主張されることもある。DNAの物性を考えていく上で、足下をしっかりと固めつつ、新たな機能の発現を目指すことが求められており、その目的には、画一的にナノマニピュレーションによる電気伝導度のみを見るのではなく、多面的に物性を見ていく事が大事だと認識している。この意味において、電気伝導度の情報と相補的な意味合いを持つ、磁氣的な側面から2価の金属イオンを導入したDNAの電子状態を明らかにしつつある。

(1) 電荷担体をドーピングした DNA

DNA に電気伝導性を持たせる方法は幾つか考えられる。一つは、気相ドーピング、2価のイオンの導入、FETによる電荷注入も興味深い。ここでは、2価イオンとしてCa、Mg、Znに加え、3d遷移金属元素を導入し、金属—DNA系の電子状態を調べる。現在考えられる金属イオンとDNAのモデルを図1に示す。天然のDNAにおいては、2本のDNA骨格に含まれる PO_4^- イオンと Na^+ が塩を構成して中和を保っている。2価の金属イオンは、2つのNaイオンと入れ替えにDNA2重螺旋の中央、元来水素結合のあった位置に導入される事が分かってきた。ポスターでは、金属イオンの位置情報についても説明する。

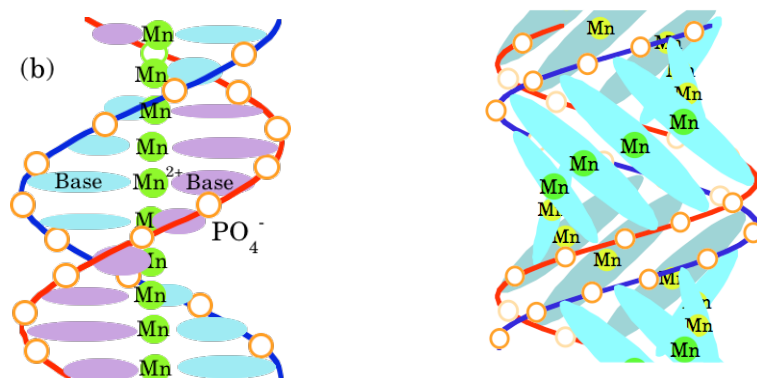


図1：2価のMnイオンをドーピングしたMn-DNAの模式的な構造。(左)高湿度中のB-form。(右)乾燥雰囲気中のA-form。

DNA 中において、Ca、Mg、Zn、Mn 等は2価のカチオンとして2重螺旋の中央に配位するため、DNA骨格のアニオンと正負電荷の重心がほぼバランスする。一方で、構造の非対称性から残留する電気双極子モーメントによって結晶化しやすいと予想される。実際に、2価イオンが入ると結晶しやすいことが確認される。湿度の高い状態では、ESRの線形やその幅から、Mn-DNAが生体内と同じB-formを取っていることが示唆された。また、塩基対あたり平均で12個の水分子が配位していると言われていたが、真空引きにより水分子を排出すると(しかし、4水分子以下にはならない)、天然のDNAはA-form(図1右)に変わる。これらの異性体中ではイオンの配置が大きく異なり、B-formではMnの1次元鎖を、A-formでは螺旋構造を取る。隣接DNA内のMnイオンとの相互作用がA-formでは無視できなくなり、1K以下ではあるが、反強磁性的な秩序状態の発生が示唆されている。この時に、Mnイオン間の磁気的な相互作用は単純にイオン間距離だけでは決まらず、水分子を介した超交換相互作用が重要な役目を果たしていることも示唆されている。

Feイオンを導入すると、他の多くの場合とは異なり、 FeCl_2 で導入された2価のFeが、結晶化と共に3価に変わることが確認されている。即ち、Feイオンから更に電子が塩基対の π 電子として導入されたことを示唆する。3価の鉄を含む系は強い結合を作り、溶解しなくなることも特徴的である。また、 Fe^{3+} が異なるスピンを持つ2種類の電子状態を取ることにも明らかになってきた。これは、DNA骨格と電子系の相互作用に起因してFeの電子状態が変調されることを示唆している。詳細はポスターで発表する。