

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540371

研究課題名（和文）金属イオン導入等による DNA 中電荷担体導入の新展開

研究課題名（英文）New evolution of charge carrier injection into DNA with metal ion incorporation

研究代表者

溝口 憲治（MIZOGUCHI KENJI）

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40087101

研究成果の概要（和文）：DNA に電荷担体を導入しナノ電子素子の可能性を探るため、2 価金属イオン M を DNA に導入した M-DNA の物性を調べた。その結果、多くの 2 価金属イオンの中で、Fe-DNA と凍結乾燥 Zn-DNA にのみ電子担体の導入の可能性を見出した。Fe²⁺ は Fe-DNA 中で Fe³⁺ として存在し、高スピンと低スピン両状態が混在する。また、水和された Zn²⁺ を持つ Zn-DNA から凍結乾燥法を用いて水分を完全に除去すると、Zn が窒素と配位結合し強相関の π 電子スピン系が出現する。これらの振舞を理解するモデルを提案した。

研究成果の概要（英文）：We have investigated physical properties of M-DNA, where divalent metal ions M are incorporated into DNA. We found a possibility of charge carrier injection into DNA only in Fe-DNA and freeze-dried Zn-DNA. Fe³⁺ shows both of the high spin and low spin states in Fe-DNA. In the freeze-dried Zn-DNA, where all the water molecules in hydrated Zn²⁺ in Zn-DNA have been removed, Zn²⁺ forms covalent bonds with surrounding nitrogen atoms in the base pair, which gives rise to a creation of the highly correlated π electron spin system. We proposed a model to interpret these interesting behaviors.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
22年度	1,400,000	420,000	1,820,000
23年度	1,200,000	360,000	1,560,000
24年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：DNA, 2 価金属イオン, キャリアードーピング, ESR, Pauli 磁化, 塩基 π バント

1. 研究開始当初の背景

2000 年当初にはナノ操作技術の発展に伴い、それまで未解明であった DNA の物性解明にナノ操作技術が適用され始めた。DNA の 2 重螺旋一本や DNA フィブリル一本の電圧電流特性等が直接測定され Nature, Science 等の雑誌に発表された。しかし、それらの結論は金属、超伝導の近接効果、半導体、絶縁体、

と発散していた。我々は、従来より導電性高分子の周波数可変 ESR 法による非接触電子担体ダイナミクス測定技術を持っていたので、曖昧さの無い DNA の基礎物性を明らかにするために研究を開始した。2005-6 年度の基盤研究(C)や 2005-8 年度の特種領域研究費により DNA の取り扱いから始まり合成 DNA 試料の購入、電荷担体導入へ向けた 2

価金属イオン M を導入した M-DNA の作製、その基礎物性研究などを手探りで進めてきた。その結果、本研究開始時は、DNA 研究の基本が確立され、電荷担体の導入の可能性を具体的に研究できる準備を整え終わった時期に相当する。特に、2 価金属として Fe²⁺ を入れた Fe-DNA では、Fe³⁺ として存在する可能性が指摘され、更に、Fe³⁺ の高スピン状態と低スピン状態が共存している可能性も分かかってきており、Fe²⁺ から DNA に導入された電子がどのような電子状態を持つのか、その解明が期待された。

2. 研究の目的

DNA は塩基対の持つ特徴的な相補性から、塩基配列を設計する事により任意の 3 次元形状に自己組織化する。一方、DNA はそのままでは電氣的に不活性な半導体であるが、電荷担体を導入し電氣的活性を与えればナノレベルの電気素子として利用可能になる。

そこで、2 価金属イオンを DNA に導入して電荷担体の生成を実現するため、種々の金属イオン M との化合物 M-DNA を作製して電氣的活性を発現する方法を探る。特に、Fe-DNA は未知の振舞が示唆されており重点的に調べる。

電荷担体導入の可能性を持つ電解誘起ドーピング等の他の可能性も探りながら、DNA のナノ電子材料としてのキャラクタリゼーションを行い、新たな電子材料の可能性を探る事を本研究の目的とする。

3. 研究の方法

研究を進めて行く上で、以下のポイントに注目して行く。

- 従来の結果から、Fe-DNA における電荷移動を含む特異性が明らかになっているが、空気中の酸素がどのように関与しているのかを解明しつつ、電荷移動と電子状態の解明を進める。

- M-DNA の共通の電子状態の探索の観点から、3d 電子を 5 個持つ Mn-DNA は軌道磁気モーメントを持たない優れた磁氣的プローブとして期待される。

- 電子状態の基本を押さえるために、光学吸収スペクトルの測定を一連の M-DNA について実施する。

- M-DNA において金属イオンが占有する位置の確認は、電子状態の解釈において重要な情報を与える。

- DNA は空気中の水分の影響を無視してはその物性を把握する事は困難である。Salmon DNA の電気抵抗を雰囲気湿度の制御下で詳細に調べ、M-DNA の電子状態探索の基準とする。

- 最近、従来の作製法で作られた Zn-DNA 試料とは異なる強相関電子状態が発現する凍

結乾燥試料の存在が Omerzu 等により報告された。その発現機構の解明が望まれるが、彼らの報告で提案されている発現機構は興味深い現実的ではなく、別の機構が支配していると予想される。一方、彼らの試料は Zn-DNA 純度が 10% 以下と低く、発現機構の解明は容易ではない。

そこで、以下の項目を研究方法として採用した。

● 空気中の酸素の影響を明らかにするため、不活性ガス雰囲気中で Fe-DNA の合成を行う。合成方法は FeCl₂ と DNA の水溶液を混合し、過剰の低温エタノールの添加による析出物をアルコール洗浄後、乾燥して膜にする、或は、透析膜による余剰 FeCl₂ のフィルタリングを行って光学測定用液体試料とする。

● M-DNA の共通の電子状態の探索のために Mn-DNA の ESR を詳細に調べる。水分の存在が電子状態に強く影響するため、水分量のコントロールを行う。

● 金属イオンと電子状態の関係を探る為に、光学吸収スペクトル測定を種々の 2 価金属を導入した M-DNA について実施する。水分の影響や、結晶化の影響を知るために液体と膜の吸収スペクトルも測定する。

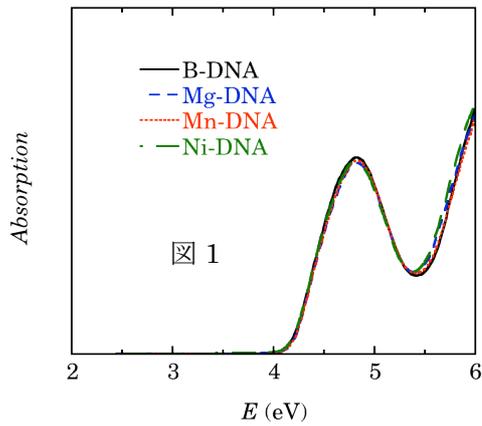
● STM や AFM により M-DNA の構造を調べる。DNA の原子オーダーの像が STM でどの様に得られるのか自明ではないが、チャレンジをして行く。

● 高純度の凍結乾燥 Zn-DNA を作製し、強相関電子スピン系の再現と、その発現機構の解明をするため、エタノール析出法で作製した純度 100% の Zn-DNA を用いて凍結乾燥 Zn-DNA を作製し、その電子状態と発現機構の解明を SQUID や ESR により試みる。

● Salmon DNA の電気抵抗を雰囲気湿度を制御しながら測定する。

4. 研究成果

得られた成果を以下に詳述するが、電荷移動、電子状態、構造、と多面的な知識の集積が出来た。DNA の物性面の研究は、2000 年代当初の一連のナノテクを利用した研究で興味深いが発散した種々の結論が報告された。しかし、その後は、ナノテク技術による DNA の物性研究の難しさが際立ったためか、物性面の研究は稀少であり、本研究が包括的な報告としては貴重な物になると思われる。発表論文の②に上げた SPIE のナノバイオ関連セッションの会議録を見た多くの論文雑誌編集者から投稿の誘いやテキストブックの出版の誘いがあった事からも、興味を持たれていることが確認できる。現在、2 年計画でテキストブックに纏めるプロジェクトを進めつつある。

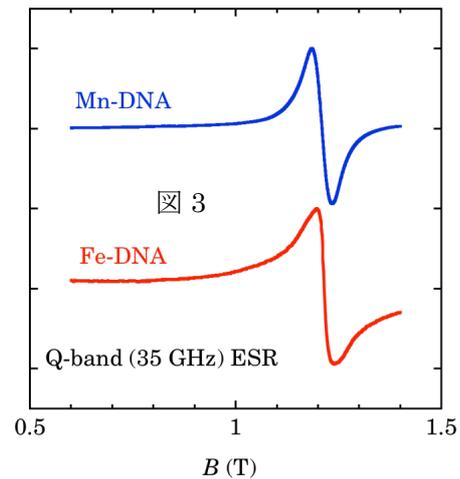
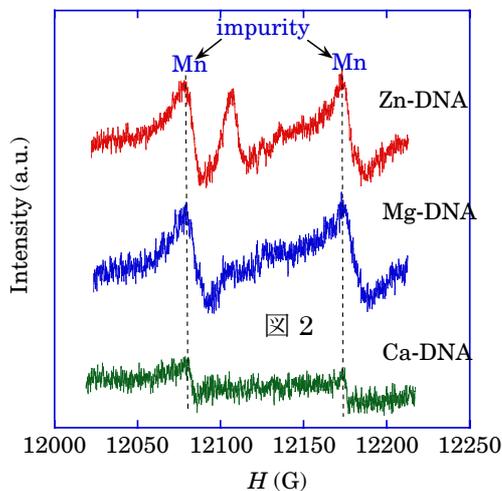


(1) 光学吸収スペクトル

光学吸収スペクトルは、M-DNA の基本的な電子状態を調べる上で有用な情報を与えてくれた。図1は salmon DNA と Mg, Mn, Ni を導入した M-DNA の水溶液の光学吸収スペクトルを示す。salmon DNA は、エネルギーギャップが約 4 eV で、 π バンド間吸収ピークが約 4.8 eV に観測される。これは、Hückel 近似計算された塩基の電子状態と良く対応しており、DNA が真性半導体である事を示す。図中で Mg, Mn, Ni 等の 2 価金属イオンを導入した M-DNA のスペクトルと比較しているが、誤差程度の差以外には顕著な違いは観測されない。

M が Mg, Ca, Zn の M-DNA は、磁気的には反磁性が観測され、ESR も図2に示す様に非常に弱い不純物と思われる信号が観測されるだけであり、最外殻の s 電子が2つ取れた閉殻構造を持つ2価イオンの状態を保っている事を示す。そのため、金属イオンと DNA の間で電子のやり取りは無く、salmon DNA に含まれていた塩基対当り2つの PO_4^- のカウンターイオンである2つの Na^+ と1つの M^{2+} の間のイオン交換が起こった事を示唆し、DNA 本体は真性半導体のままである。

しかし、Fe-DNA の場合は、4 eV 以下のエネルギーギャップ内に吸収の裾が観測され、 π バンド間吸収ピークが弱まる。このエネル

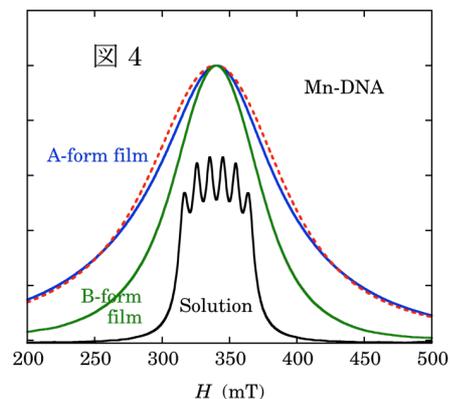


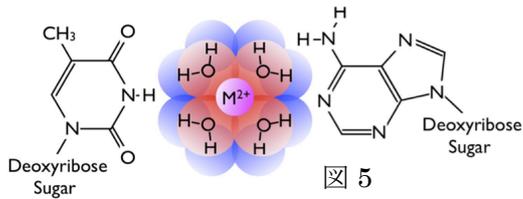
ギーギャップ内吸収の裾は FeCl_3 の Fe^{3+} イオンの吸収として良く再現される事から、DNA が存在すると Fe^{2+} から Fe^{3+} に変わり、DNA に電子が移動すると理解される。図3に示す ESR スペクトルから、自由電子の共鳴位置に信号が観測される Mn-DNA とほぼ同じ共鳴磁場で Fe の信号が観測される事から、Mn と同様に5個の 3d 電子を持つ Fe^{3+} である事がわかる。

(2) Mn-DNA の ESR と Mn の電子状態

図4に Mn-DNA 水溶液の Mn ESR スペクトルを示す。液体中では Mn-DNA は1本の2重螺旋として漂っており、運動による ESR 線幅の先鋭化が起こり電子間の双極子幅は消滅する。一方、 $I=5/2$ の Mn 核スピンの超微細結合によるスペクトルの6本の分裂が観測される事は、電子が隣接する Mn 間を動き回る事無く局在している事を示している。この分裂の中央の2本の間隔は超微細相互作用の強さを与えるが、Mn-DNA では約 96 G である。この数値は、下の表に示す他の化合物中の Mn 不純物 ESR スペクトルの分裂の大きさと比較される。イオン結合をする CaF_2 では最も大きな 101 G を与え、共有結合性が増す CaS では

Host	CaF_2	CaO	CaCl_2	CaS
A_0 (G) for Mn^{2+}	101	91.8	91.1	81.1
Bonding nature	ionic	\longleftrightarrow		covalent





81 G と大きく減少する。これより Mn-DNA 中の Mn の電子状態は周囲の塩基対とイオン結合していると結論される。2 価金属イオンは、金属フタロシアニンの例に見られる様に、塩基の窒素原子と共有結合を作りやすいため、共有結合しない様に、図 5 の様に水和された Mn イオンとして塩基対間に配位していると考えられる。なお、共有結合性が増すと超微細結合が弱くなる理由は、共有結合では波動関数が方向性を持ち内殻から離れる方向に広がるためであると理解される。

(3) Fe-DNA

Fe-DNA 中では Fe^{3+} として存在し、電子が 1 つ DNA に移動していると理解されている。その実験的証拠としては、原料の FeCl_2 の薄緑色が Fe-DNA になると 3 価の Fe^{3+} 特有の黄土色に変化する点にある。また、Fe-DNA の ESR は Mn-DNA と同じ自由電子の $g=2$ 近辺に現れ、3d 電子が 5 個の Fe^{3+} の直接的な証拠になる。

空気中の酸素の関与を調べる目的で FeCl_2 水溶液、 FeCl_2 +DNA 水溶液の光学吸収スペクトルを測定した。その結果、常温に置かれた FeCl_2 水溶液からは Fe^{3+} スペクトルが全く観測されず、DNA の存在下でのみ時間に比例する Fe^{3+} の増加が観測された。従って、 Fe^{3+} の生成には DNA の存在が不可欠であると結論される。また、Fe-DNA の Fe^{3+} スペクトルはイオン性の FeCl_3 のスペクトルで再現できるが、熱した FeCl_2 水溶液が空气中で酸化されて生じる $\text{FeO}(\text{OH})$ の Fe^{3+} スペクトルとは全く異なる事が確認された。従って、Fe-DNA の Fe^{3+} が Fe^{2+} から DNA への電子移動によって生じている事、 FeCl_3 の様なイオン結合をしている事が明確に示された。

次に、 Fe^{3+} の高スピン状態 ($S=5/2$) と低スピン状態 ($S=1/2$) の共存のメカニズムを調べた。当初は酸素の影響を想定したが、不活性ガス中で合成した Fe-DNA もほぼ同じ割合で両者が混在する事から、酸素ではなく、水分量が支配していると考えられた。そこで、水分量を制御して Fe-DNA の合成をした所、水分の存在が高スピン状態を増加させる事から Fe^{3+} の感じる結晶場に水分子が関与していると結論された。

(4) STM による M-DNA の構造

M-DNA の金属イオンが塩基対の中央に配位することは多くの実験事実から確認されて

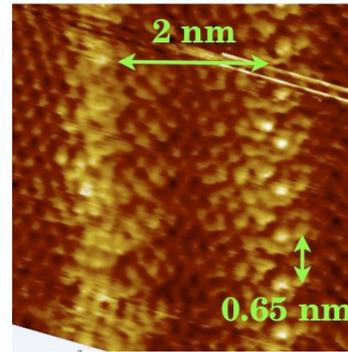


図 6

いるが、視覚的な情報を得るために STM による観測を試みた。2 重螺旋構造の DNA は半導体であり、STM で観測できるとは考えにくい。たまたま、HOPG 表面で螺旋構造が解けたと考えられる STM 像を数例観測した。その後、M-DNA でも観測を試みた結果、Mn-DNA で 2 例、Co-DNA で 1 例を観測することが出来た。salmon DNA で観測した STM 像の 1 例を図 6 に示す。螺旋構造が解けて平行な 2 本の DNA 骨格と思われる約 2 nm 離れて約 0.65 nm の周期性を持つ 2 本の DNA 骨格とその間に 0.65 nm 周期の塩基対と思われる像が見られる。

Mn-DNA の場合には、図 5 のモデルに対応する、明るい金属イオンを囲む水和水と解釈できるリング状のイメージが塩基対中央の塩基間に観測された。Mn-DNA では 2 例観測されており、Mn イオンが塩基対の塩基間に配位している事が視覚的にも確認できたと考えている。

一方、DNA 鎖が HOPG 上に付着する確率は低く、且つ、縄梯子状に螺旋が解けるのは更に稀な現象と考えられ、観測にかかる頻度が非常に低い事が再現実験の壁になっている。

(5) 凍結乾燥 Zn-DNA の電子状態

従来の試料作成法であるエタノール析出法で作製された Zn-DNA の磁化率は、DNA の示す反磁性磁化率とほぼ等しい。図 2 に示す様に、ESR も不純物と考えられる弱い信号のみが観測される。更に、Zn-DNA の UV/VIS 吸収スペクトルは天然の DNA とほとんど差がない。これらのことから、Zn-DNA は多くの他の M-DNA と同様に、 Zn^{2+} が 2 つの Na^+ とイオン交換するのみで、DNA 塩基対や骨格への電子移動は起こっていないと考えられる。ところが、最近 Omerzu 等は、凍結乾燥法により作製した Zn-DNA が強相関電子系に特徴的な、温度に依存しない ESR 信号を与える事を報告した。しかし、Omerzu 等の用いた試料は、DNA、 ZnCl_2 、Tris-buffer の混合物をそのまま凍結して乾燥させたため、含まれる Zn-DNA は全体の数%に過ぎない。また、Omerzu 等は Zn が 2 価のまま凍結乾燥前と変化していない事から、Tris-buffer から Zn-DNA に電荷移動が起きる事が常磁性出現機

構であると提案した。しかし、Tris-buffer から電荷移動が起きるとは考えにくく、DNA 中の水分子の制御が本質的な役割を果たしていると考えた。そこで、エタノール析出法で作製した高純度の Zn-DNA を凍結乾燥して試料を作製しその物性を調べた。その結果、以下の点が明らかになった

- ① 凍結乾燥すると 0.3 % 程度の強磁性的磁化が現れる。
- ② ESR も強度がほぼ温度に依存しない強い信号が観測される。
- ③ 凍結乾燥試料の発泡スチロール的な構造を壊して雰囲気的水分を導入すると、強磁性的磁化が減少すると共に、磁場に比例する常磁性が出現する。
- ④ その大きさは、各塩基対当り 1 つの π 電子が 300K 程度のキュリーワイス温度を持つとして良く理解される。

これらの実験結果を合理的に理解するモデルとして、凍結乾燥により Zn の水和水分子が失われ、イオン結合していた Zn が塩基対の 2 つの N と直接配位結合をする際にイミンの水素が外れる事、そのため、塩基対が奇数電子系になり、1 つの π 電子スピンの発生する事、互いに隣接する電子スピン間の強い反強磁性的相互作用によりシングレット或は高い転移温度を持つ反強磁性状態になっている事、凍結乾燥試料の発泡スチロール的な構造の破壊により導入された、雰囲気中の水分が頻りに塩基対間に入り出して隣接スピン間の反強磁性的相互作用を変調するため、シングレット或は反強磁性相関が壊され、温度に依存しない常磁性が現れる事等が結論された。現在、これらの成果は論文発表準備中である。

(6) 水分を制御した DNA の電気伝導度

図 7 に水分の蒸気圧 (25 度 C における相対湿度) に対して DNA 膜の電気伝導度を対数で示す。水分が存在しない時は 10^{-8} S/cm 程度の半導体的な振舞であるが、測定した相対湿度が 65% の時には 10^{-3} S/cm を遥かに上回っている。湿度を 0 から上昇させて行く途中の約 35% 辺りで電気伝導度の上昇にキックが観測される。原因は不明だが、DNA の構造が A-form から B-form に変化する事と関係があると予想される。これは大量に取込まれた 2 重螺旋内の水分によるプロトン伝導が関わっていると考えられている。この事から、M-DNA の電気伝導度を調べる場合にも、周囲の水分の影響を適切に吟味する必要がある。

(7) 今後の展望

DNA の物性研究を開始して以来、約 10 年が

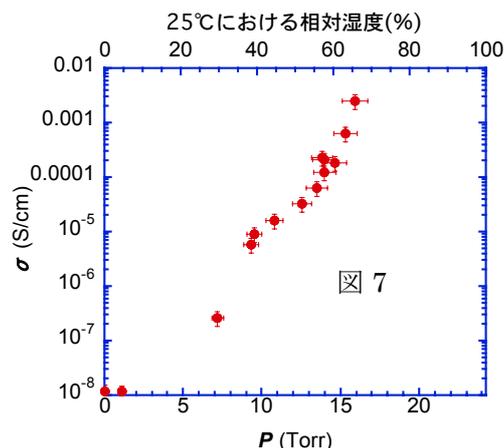


図 7

経過した。DNA の神秘性からか、10 数年前には従来の常識からは信じ難い様な報告もあったが、地に足を付けて進めてきた結果、2 価金属を導入した M-DNA に関してはようやく全体像が見えてきた。やはり水分子の役割は本質的な面に関わってきており、更に多面的な解明と今後の発展が期待される。特に、Fe-DNA や凍結乾燥 Zn-DNA では電荷担体の導入に成功した。しかし、電子間の相関は強く、局在していると予想されるが、今後、これらの電気伝導度を水分の影響を良く吟味しつつ進めて行きたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Nagatori, M. Ojima, Y. Ibuki, H. Sakamoto, and K. Mizoguchi, Electronic states of metal ions incorporated in Mn-DNA, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, (2011) 114803 (1-5)
- ② K. Mizoguchi, Metal incorporated M-DNA: structure, magnetism, optical absorption, Proc. SPIE, 査読無, 8103, (2011) 810307 (1-10)
- ③ K. Mizoguchi, Electronic states of M-DNA incorporated with divalent metal ions, Proc. SPIE, 査読無, 7765, (2010) 77650R-1 (1-12)

[学会発表] (計 22 件)

- ① 糸田翼, 凍結乾燥法で作製した Zn-DNA の電子状態 III, 日本物理学会 2012 年秋季大会 2012 年 9 月 20 日, 横浜国立大学
- ② 糸田翼, 凍結乾燥法で作製した Zn-DNA の電子状態 II, 日本物理学会 第 67 回年次大会 2012 年 3 月 26 日, 関西学院大学
- ③ 横矢貴秀, STM による Metal-DNA の構造解析, 日本物理学会 第 67 回年次大会 2012 年 3 月 26 日, 関西学院大学

- ④ 溝口憲治, Zn-DNA における強相関 π バンドの出現と電子状態, 第5回東北大 G-COE 研究会, 2012年1月20日, 東北大学
- ⑤ 桑田翼, 凍結乾燥法で作製した Zn-DNA の電子状態の解明, 日本物理学会 2011 年秋季大会 2011 年 9 月 24 日, 富山大学
- ⑥ 伊吹依利子, 3d 遷移金属 Fe をドーブした DNA の電子状態の解析(2), 日本物理学会 2011 年秋季大会 2011 年 9 月 24 日, 富山大学
- ⑦ 横矢貴秀, STM による Metal-DNA の構造解析, 日本物理学会 2011 年秋季大会 2011 年 9 月 24 日, 富山大学
- ⑧ K. Mizoguchi, Metal incorporated M-DNA: Structure, Magnetism, Optical absorption, SPIE Optics+Photonics, San Diego, USA, 2011, Aug. 21-23
- ⑨ 伊吹依利子, 3d 遷移金属 Fe をドーブした DNA の電子状態の解析, 日本物理学会 第 66 回年次大会 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学
- ⑩ 圓谷淳, 金属をドーブした DNA の光吸収 III, 日本物理学会 第 66 回年次大会 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学
- ⑪ T. Yokoya, Visualization of two different forms of DNA by STM, ICSPM18, Atagawa, Shizuoka, 2010, Dec. 9-11
- ⑫ 溝口憲治, 2 価金属イオンを導入した DNA の物性: Fe-DNA, 第3回東北大 G-COE 研究会, 2010 年 12 月 3 日, 東北大学
- ⑬ 溝口憲治, Electronic states of M-DNA studied by ESR, 第 49 回電子スピンサイエンス学会年会, 2010 年 11 月 11 日, 名古屋大学
- ⑭ 圓谷淳, 金属をドーブした DNA の光吸収 II, 日本物理学会秋季大会 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学
- ⑮ 横矢貴秀, STM による HOPG 表面における Metal-DNA の新規構造の発見, 日本物理学会秋季大会 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学
- ⑯ K. Mizoguchi, Physical properties of divalent metal ion incorporated M-DNA, TMU/SNU Joint Seminar, Tokyo, TMU, 2010, Aug. 28
- ⑰ T. Yokoya, Visualization of two different forms of DNA on HOPG by STM, SPIE Optics+Photonics, San Diego, USA, 2010, Aug. 2-5
- ⑱ K. Mizoguchi, Electronic states of M-DNA incorporated with divalent metal ions, SPIE Optics+Photonics, San Diego, USA, 2010, Aug. 2-5
- ⑲ T. Yokoya, Visualization of two different forms of DNA by STM, ICSM 2010, Kyoto, Japan, 2010, July 4-9
- ⑳ K. Mizoguchi, Physical Properties of metal ion incorporated M-DNA, ICSM 2010, Kyoto, Japan, 2010, July 4-9
- ㉑ M. Tsuburaya, Optical absorption and Field

induced ESR in M-DNA, ICSM 2010, Kyoto, Japan, 2010, July 4-9

㉒ 溝口憲治, 2 価金属を入れた M-DNA の物性と水分子の役割, 第 4 回生物物質科学フォーラム 2010 年 5 月 26 日, 北陸先端大東京サテライトキャンパスイノベーションセンター

[その他]

ホームページ等

<http://spinman.phys.se.tmu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝口 憲治 (MIZOGUCHI KENJI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40087101

(2) 研究分担者

坂本 浩一 (SAKAMOTO HIROKAZU)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90187047