

物性の観点から 見たDNA

溝口 憲治

首都大学東京 理工学研究科 物理学専攻 教授

分子研には施設利用から始まり、協力研究、課題研究と長期にわたってお世話になってきた。何時から施設利用を始めたか記憶は定かではないが、木村啓作さんと榎敏明さんが装置（主に電子スピン共鳴（ESR）装置）や液体ヘリウムの対応をして下さったので、大凡の時代が分かっていたかと思う。その後引き続き、酒井雅弘さん、加藤立久さん、中村敏和さん、古川貢さんにお世話になってきた。現在は、加藤さん、中村さん、古川さんと共に課題研究を進めていることもあり、本記事の執筆依頼をお受けすることにした。

さて、分子研関係の資料を引っ張り出して眺めてみた。通常よく使われているXバンドESRのほぼ10倍の周波数（同時に磁場強度も10倍）の94 GHzで動くWバンドESR装置が分子研で稼働していることを知ったのが2001年の11月頃であった。当時の管理担当の加藤立久さんに協力研究を申し込むメールを送ったが、その返信メールのコピーが大事に仕舞われていた。私の研究グループでは、Wバンドとは反対方向の2桁も3桁も低周波で動くESR装置を自作し、周波数依存性を利用したスピン・ダイナミクスの研究をしていた。しかし、興味を持ち始めた分子性導体では単結晶試料が利用できる、結晶の異方性まで含めた幅広い情報が

使える利点を持つ高感度の高磁場ESRが有効になる。更に9 GHz、35 GHzと周波数を変更でき、分子性導体特徴的な異種分子間の電子ホッピングなどのダイナミクスを、液体ヘリウム温度から室温まで調べることが可能になる。文末に付した文献は、これまでにWバンドESRを始めとした分子研の装置と首都大の低周波ESRとを相補的に利用して得た成果である[1-5]。本稿では、必ずしもWバンド装置の好活用例とは言えないが、その中で最も新しいDNAの物性的側面を話題にしたい。

生命の側面からは、DNAが生命体の複製に係わるあらゆる遺伝情報を運ぶ入れ物であることは周知の事実であろう。その構造は1953年にJames D. WatsonとFrancis H. C. Crickが提案したように、水素結合が2本の塩基配列を結びつけた二重螺旋構造を持つ。DNAに組み込まれた塩基対のA-T、G-Cの相補性を利用した塩基配列の設計により、合成DNAによるナノサイズの自己組織化正八面体も作られるなど人類のDNAに対する興味は多面的に広がっている。

そのひとつの方向が、自己組織化能を備えたナノワイヤとしてのDNAであろう。2000年を挟んだ数年間に、Nature、Science、PRLなどと言った名高い論文誌にこの側面に関する多くの研究報告がなされた。ナノテクを活かし、一本だけの孤立したDNAの電圧—電流特性も測定された。これは大変素晴らしいことであったが、残念なことに提案された結論は絶縁体から超伝導の可能性まで非常に多岐にわたり、DNAの真の物性のイメージを混沌とさせてしまった。その原因として提起された点は、電子顕微鏡などの電子線照射による種々の副次効果、基盤上にDNAを固定する際の残留電解質の影響、酸素などの実質的ドーピング効

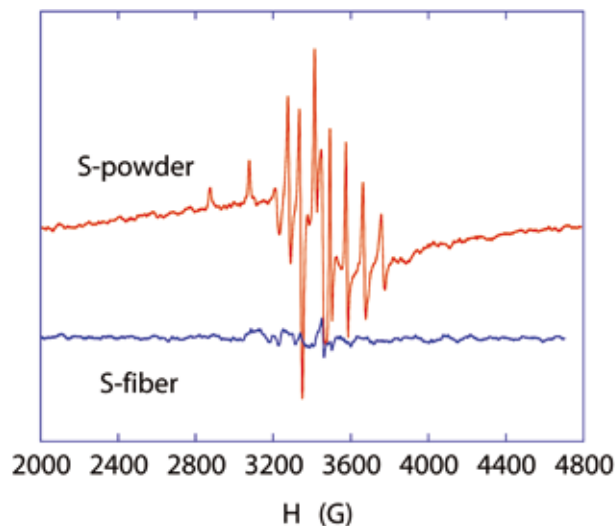
果などである。私の研究グループでは、電気伝導度の様な接触型測定法ではない磁氣的測定法や光学的測定など、幅広い視野からDNAの真の物性が何であるかをチェックしていく必要があると考えた。以前から、導電性高分子の物性を調べていたことが切っ掛けで背中を押されたりして、物性屋にはある意味でバリアーの高い生体関連系の研究に2002年に踏み出した。

DNAの物性を研究していく上では、我々が得意とするESRやSQUID（超伝導量子干渉素子による磁束計）等の磁氣的な手法を用いた。方針としては、

- 1) 天然のDNA或いは合成DNAの磁氣的性質とそこから導ける電子状態、
- 2) DNAに導入可能な電荷担体の探索、

の2点に絞った。まず、1) については、国産で入手し易い鮭の精巢由来のDNAを用いた。精製度の異なる粉末状（粗精製）と繊維状の2種を購入し、ESRの測定を行った。その結果を図1に示す[6]。どちらも弱いながらESR信号を与えるが、粉末と比較すると、精製度を上げた繊維状試料の信号強度が格段に減少していることが分かる。 $S=1/2$ の電子スピン数に直すと、繊維状試料では塩基対あたり約50 ppm程度になる。2万塩基対にたった1つのスピンをどの様に解釈するか、これまでに多くの報告があるが、中には、金属に特徴的なパウリ磁化率に帰属しているケースも見られる。これは、物性物理の常識から考えれば大きな矛盾を含む解釈である。通常、パウリ磁化率は、 π 電子の波動関数の重なりに関連した電子バンドの幅に逆比例する。自由電子バンドを仮定してこの考えを当てはめると、この小さなパウリ磁化率は数百eVという途方もなく広いバンド幅に相当する。もっとも、それなりの導電性がある、

図1



且つ、最近話題になっているグラファイトの1枚シート、グラフェンのように特異な電子状態が実現しているのであれば話は別であるが。このESR信号の原因はDNAに含まれる不純物で、大きなエネルギーギャップを持つ半導体と磁氣的性質から結論した。なお、最近の光学吸収の研究も4 eV程度のエネルギーギャップを報告している [7]。

天然のDNAの磁化率、ESRスペクトルに関しては、並の頭には奇妙と見える解釈が多々発表されている。例えば、ミクロンサイズにわたるDNAの作るループに起因するS字型磁化曲線を示す¹ 常磁性の軌道磁気モーメントと言う解釈がある。確かに、メソスコピック系におけるAharonov-Bohm効果とアンサンブル平均の効果により、常磁性軌道磁気モーメントが発生するようだ。当然ながら、コヒーレントな波動関数が系全体に広がった金属が前提であり、通常、極低温のみで観測され1 Kあたりで消えてしまう。従って、この機構が室温のDNAで実現しているとは到底思えない。この様な状況は、DNAの本質的な磁化率の振る舞い、或いはESRスペクトルの振る舞いが明確になっていないことに起因している。そこで、何らかの指針を示すべく、素性がより明確な合成DNAも使って調べ始

めた。奇妙なESRの振る舞いが観測されることも事実であり、更に事実を説明するための努力を継続していきたい。

DNAに金属イオンを導入し、電荷担体をドーピングする可能性についても調べているが、紙数も尽きてきたので、簡単に整理して締めくりたい。これまで試みた方法は、2価の金属塩化物の水溶液と反応させてDNA-金属化合物を作ることである。多くの2価金属イオンが入ることを確認した。その位置はMn-DNAを中心に詳しく調べ、塩基対間の水素結合と置き換わっていると結論した。電子状態に関しては、塩基との間に電荷移動は起こらず、カウンターイオンとしてDNA骨格のリン酸に配位していたナトリウムイオンの代役として電気的中性を保っている。現在まで、唯一、鉄が2価から3価に変わり、塩基に π 電子が導入できることが確認できた。現在、その電子状態を調べつつあり、金属ナノワイヤの可能性を更に探していきたい。最後に、分子研には今後も色々とお世話になりご迷惑もお掛けすると思うが、よろしくお願ひしつつ筆を置かせていただくことにする。

¹ 常磁性の飽和或いは強磁性的の不純物でも解釈可能



みぞぐち・けんじ

1948年に東京で生まれる。1973年に東京都立大学大学院博士課程を中退後、同助手、1987年同助教授、その後半年間仏グルノーブルCENG基礎研・客員研究員、1989年金材技研客員研究員、1995年4月より現職。研究テーマは、多周波・加圧下ESRを中心手法とした有機導体の電子状態。週末テニスを楽しむ。グランドスラム大会の度に寝不足に。分子研では空のテニスコートを横目で眺めながら実験に専念。

参考文献

- [1] 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 (4 pages) (2007).
- [2] S. Konno, S. Kazama, M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, H. Taniguchi, T. Nakamura, and K. Furukawa, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 621-624 (2007).
- [3] M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, T. Kato, T. Nakamura, K. Furukawa, K. Hiraki, T. Takahashi, T. Yamamoto, and H. Tajima, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 617-620 (2007).
- [4] M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Kato, K. Furukawa, R. Kato, K. Hiraki, and T. Takahashi, *J. Mag. and Mag. Mat.* **272**, 1077-1078 (2004).
- [5] M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Kato, and R. Kato, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056604 (4 pages) (2003).
- [6] K. Mizoguchi, S. Tanaka, T. Ogawa, N. Shiobara, and H. Sakamoto, *Phys. Rev. B* **72**, 033106 (4 pages) (2005).
- [7] A. Omerzu, D. Mihailovic, B. Anzelak, & I. Turel, *Phys. Rev. B* **75**, 121103R (4 pages) (2007).