

[序]我々はこれまで、電極間距離が数十 nm の電極を用いて周期的な塩基配列を持つ Poly(dG)·Poly(dC)、Poly(dA)·Poly(dT) DNA のインピーダンス測定を行い、大気中ではイオン伝導が支配的であることを見出している。¹⁾また、Poly(dG)·Poly(dC) DNA にヨウ素をドーピングすることで飛躍的に電気伝導度が増加することを明らかにしている。²⁾しかし、DNA の電気伝導メカニズムの解明には至っておらず、DNA の詳細な電子状態を調べる必要がある。一方、DNA の電子状態の計算が多くなされてきたが、その大半は塩基分子のみのモデルであり、糖、リン酸、カウンターイオンは考慮されていなかった。今回、DNA を構成するすべての原子を含むモデルでバンド計算を行い、電子状態について検討したので報告する。

[計算モデル]10 塩基対で 1 ピッチを形成する B 型 DNA の塩基分子、糖、リン酸の座標は InsightII で作成した。最隣接塩基対の距離は 3.4Å で、*c* 軸方向にカラムを形成している。カウンターイオンの座標は、 NaH_2PO_4 の構造最適化を GAUSSIAN98 (B3LYP/6-31G**) で行い決定した。バンド計算は DMOL3 プログラムを用いて BLYP 法で行い、各原子の基底関数に最小基底を用いた。*K* 点のサンプリングは 7 点であった。ユニットセルは Fig. 1 のように正方晶とし、*c* 軸を 3.4nm に固定して *a*、*b*(=*a*) 軸を変数として計算を行った。

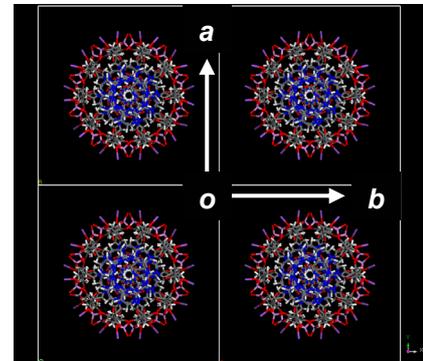


Fig. 1. Top view of DNA model.

[結果と考察] $a=3\text{nm}$ の時の Poly(dG)·Poly(dC) DNA のバンド構造と状態密度を Fig. 2 に示す。HOMO はグアニン分子の上に非局在化しているが、LUMO はシトシン分子上ではなく ($\text{Na}+\text{PO}_4$) の上に局在している (Fig. 3)。ただし、LUMO の係数は全ての ($\text{Na}+\text{PO}_4$) の上に局在しているわけではなく、2 つの ($\text{Na}+\text{PO}_4$) 上のみ強く局在している。価電子バンドはグアニンの HOMO から形成され、伝導バンドはシトシンの LUMO から形成されている。価電子バンド、伝導バンドのバンド幅はそれぞれ 0.45、0.18 eV であり、伝導バンドの分散は小さい。価電子バンドと ($\text{Na}+\text{PO}_4$) の局在準位、価電子バンドと伝導バンドのエネルギーギャップはそれぞれ、 $E_g=1.29\text{ eV}$ 、 $\Delta=1.42\text{ eV}$ である。 $a=2.5\text{ nm}$

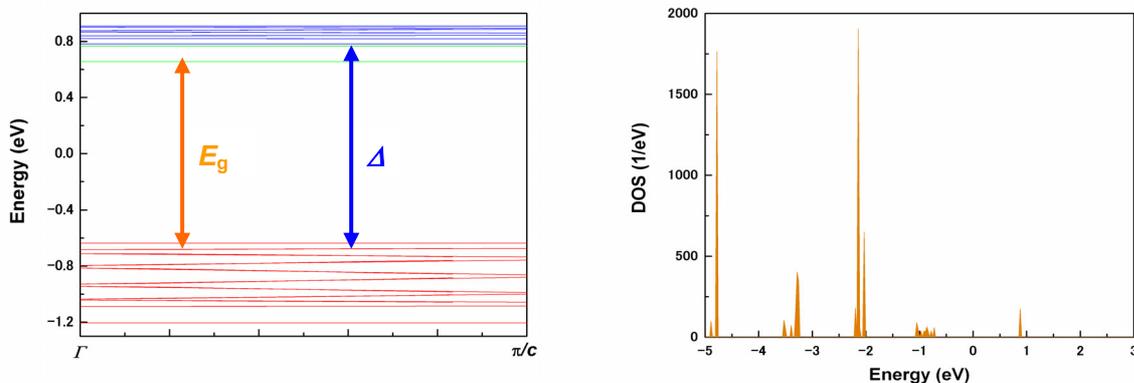


Fig. 2. Energy band structure and the density of states of Poly(dG)·Poly(dC) DNA at $a = 3\text{ nm}$. The Fermi energy is shifted to zero.

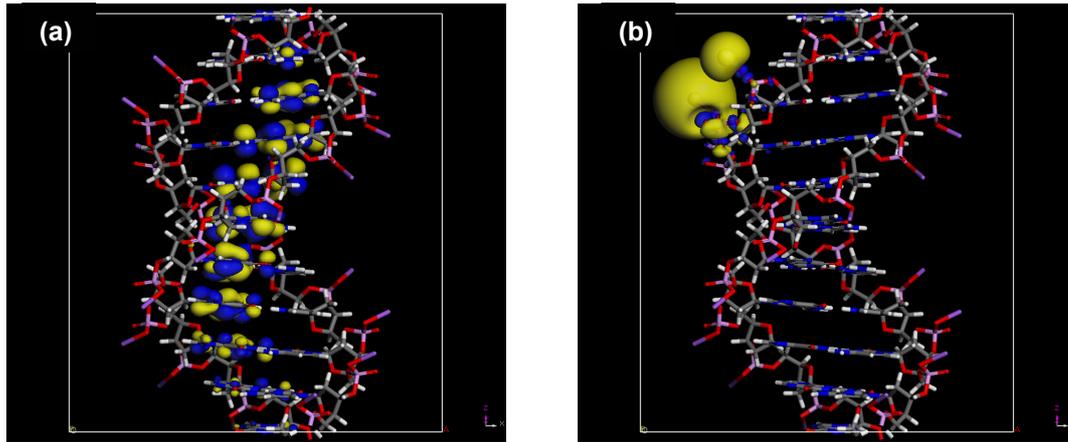


Fig. 3. (a) Side view of the isosurface of the HOMO
The isosurfaces are ones of Poly(dG)·Poly(dC)DNA at Γ -point.

の時、 $E_g=0.95$ eV、 $\Delta=1.48$ eV であり、Poly(dG)·Poly(dC)DNA が密に配列すれば、価電子バンドと伝導バンドのエネルギーギャップは若干大きくなり、 $(\text{Na}+\text{PO}_4)$ の局在準位と価電子バンドとのエネルギーギャップが小さくなる。従って、Poly(dG)·Poly(dC)DNA が密な配列を形成する場合は、HOMO から局在準位である LUMO へ電子が熱励起され、グアニン上にホールが形成されると考えられるが、エネルギーギャップが 0.95eV あるためワイドギャップ半導体であると期待される。

一方、Poly(dA)·Poly(dT)DNA では、 $a=3$ nm の時、価電子バンドはアデニンの HOMO から形成され、伝導バンドはチミンの LUMO から形成されており、 $(\text{Na}+\text{PO}_4)$ の局在準位は、価電子バンドと伝導バンドの間に存在し

Table. E_g and Δ (in eV) of Poly(dG)·Poly(dC) and Poly(dA)·Poly(dT)DNA.

	Poly(dG)·Poly(dC)DNA		Poly(dA)·Poly(dT)DNA	
	a (nm) = 2.5	3.0	a (nm) = 2.5	3.0
E_g	0.95	1.29	1.90	–
Δ	1.48	1.42	2.76	2.74

ない。一方、 $a=2.5$ nm の時には、 $(\text{Na}+\text{PO}_4)$ の局在準位がバンド間に存在し、 $E_g=1.90$ eV、 $\Delta=2.76$ eV となり、バンドギャップは DNA 間距離を縮めると 20 meV だけ大きくなる。バンドギャップから、Poly(dA)·Poly(dT)DNA は絶縁体と考えられる。Poly(dA)·Poly(dT)DNA では、DNA 間距離にかかわらずバンド幅が小さく、 $a=3$ nm の時の価電子バンドの幅は 0.20 eV であり、Poly(dG)·Poly(dC)DNA のバンド幅の半分以下である。一方、伝導バンドを見てみると、バンドの分散がほとんどなく、伝導バンドの状態密度は発散すると考えられる。これは、伝導バンドはチミンの LUMO から構成されているが、全てのチミン分子に非局在化しているわけではなく、数個の分子に局在しているのが原因である。従って、Poly(dA)·Poly(dT)DNA に電子注入を行う場合、電気伝導はホッピング伝導となり、伝導度は極めて小さいと考えられる。

これまでの DNA の電子状態計算では、 $\pi \rightarrow \pi^*$ のエネルギーギャップから DNA は絶縁体と考えられていたが、本研究において価電子バンドと伝導バンドの間に $(\text{Na}+\text{PO}_4)$ の局在準位が形成されることが示唆された。また、DNA 間距離が短くなると、価電子バンドと局在準位のエネルギーギャップが小さくなることが示唆された。

[参考文献]1)M. Taniguchi, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. in press. 2)M. Taniguchi, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L215.