

論文の内容の要旨

Theoretical Study on Charge Transfer in Native and Chemically Modified DNA and Electron Transport in Molecular Junctions

(DNA およびその類縁体中の電荷移動と分子接合における電子輸送に関する理論的研究)

島崎智実

1、研究の動機 (1章)

近年、有機ELや導電性ポリマーの実用化など、エレクトロニクス分野における分子の応用が一段と活発化している。このような背景のもと、分子の電荷移動反応や量子輸送に関する詳細な知見を得ることは、基礎科学的な側面だけでなく産業上も非常に重要なことである。そこで、本研究は、DNA分子中のホール移動について Marcus 理論に基づいた研究および、金属電極に挟まれた単一分子の電気伝導に関して Landauer 公式およびグリーン関数法を用いた研究を行った。

2、DNAおよびその類縁体中のホール移動に関する理論的研究 (2章、3章)

【序】

近年、DNA中の電荷移動が実験および理論の観点から注目を集めている。これは、DNA分子の2重螺旋構造を取る性質や、相補的な塩基対を認識する性質を利用することにより、DNA分子ワイヤーを持つ分子回路や、バイオセンサーなどへの応用が広く期待できるためである。また、DNA中の電荷移動を利用し、電気化学的な手法によるマイクロアレイ(DNAチップ)も行われている。この新規DNAチップは、従来の蛍光物質とUV光を利用したDNAチップと比べて高効率なセンシングが可能のため、オーダー・メイド医療への利用などが期待されている。そこで、我々は、溶液中のDNAのホール移動に注目し古典 Marcus 理論に基づき考察ならびに数値シミュレーションを行った。また、天然型DNAだけでなく、様々な化学修飾が施された人工DNA中での電荷移動についても検討を行った。これは、DNAの工学的な利用を考えた場合に、官能基の導入などによってDNAの性質を人工的に改変することは重要な技術になると予想されるためである。そのため、我々は、実験的パラメータを用いずに様々な化学修飾の効果を第一原理的に予想することができる手法の開発を目指し、研究を行った。

【計算方法ならびに結果】

溶液中のDNAは結晶中の分子とは異なり様々な構造を取ると考えられる。このようなDNAコンフォメーションの違いが電荷移動にどのように影響するかを調べるために、我々は古典MDのトラジェクトリーからホール移動可能なDNA構造をフランク・コンドン原理およびエネルギー保存則に基づき抽出した。また、電子的なカップリングを抽出した座標

を用いて一般化 Mulliken-Hush 法に基づき量子化学計算により求めた。さらに、フランク・コンドン因子を古典分子力学法により求めた。計算したこれらの因子から DNA 中のホール移動に関する速度を計算した。

計算結果から、電子的なカップリングは強く DNA 構造に依存することが分かった。さらに、塩基ペア間の距離が遠くなるほどカップリングは小さくなることが分かった。計算した電荷移動の速度は TIH (Thermal Induced Hopping) 機構では、A-T 塩基ペア数に対して変化することはないが、Super Exchange 機構ではドナーとアクセプター間のブリッジ数に強く依存し、A-T 塩基ペアの増加と共に急激に減少した。この結果は Giese らが行った実験と一致する。

また、天然型 B-DNA 中の電荷移動だけでなく、A-DNA および様々な化学修飾が施されたような人工 DNA についても速度を求めた。化学修飾された人工 DNA は工学的応用上、今後さらに重要であると考えられる。具体的には、化学修飾された塩基をもつ DNA、そしてリン酸エステル結合に代えてペプチド結合を持つ合成 DNA、について計算を行った。これらの化学修飾はホール移動に大きな影響を与えることを明らかにした。

3、分子接合における電子輸送 (4章から8章)

【序】

毎年のシリコン半導体技術の進歩により、シリコン・ウェハー上には極小のデバイスが作成されている。現在のシリコン・ベースの FET (Field Effect Transistor) のゲート長は 65nm であり、2018 年には 7nm のゲート長を持つトランジスターの実現が予想されている。しかしながら、このようなナノ・サイズのデバイスでは、デバイス動作の物理的限界や、リソグラフィやイオン注入によるデバイス作成の困難さが指摘されている。これらシリコン・ベースの技術の限界を克服するための 1 つの方法として、分子を用いる試みが近年盛んに行われている。このような分子電子デバイスを実現する上で、分子の電気伝導に関する研究は非常に重要である。なぜならば、分子をデバイスに応用する場合には、従来の半導体デバイスと異なり量子効果が無視できず、デバイスの動作原理が異なるためである。よって、分子中をどのように電気が流れるかについての理解は、分子を基盤としたエレクトロニクスを実現する上で欠かすことができない。そこで、我々は、グリーン関数および非平衡グリーン関数 (NEGF) と *ab-initio* な量子化学計算を組み合わせることにより、分子中を電流が流れる場合に引き起こされる現象について研究をおこなった。また、トランジスターのような 3 端子を持つ分子デバイスにおける、ゲート端子による分子中を流れる電流の制御に関する検討も行った。

【計算方法ならびに結果】

分子の電気伝導を考える上でオームの法則は一般には成り立たない。これは、オームの法則は伝導体中で電子の多数の散乱を仮定しているが、分子中を流れる電子は、僅か、もしくは、全く散乱されることなく電極間を移動すると考えられるためである。そのため、

分子の電気伝導を取り扱うためには、Landauer 公式を用いる。このとき、透過係数はグリーン関数を用いて下記の式を用いて計算することができる。また、電極に挟まれた分子は従来の量子化学で対象としてきた孤立分子による取扱いができない。これは、分子に接続している電極は分子と比較して無限大の大きさを持つためである。そのため、このような系には、分子の孤立性と電極の無限性の両方を同時に扱う必要がある。そこで、電極の自己エネルギーを求め、次の式を用いて孤立分子のハミルトニアンと電極の自己エネルギーから系のグリーン関数を求めた。ここで、孤立分子のハミルトニアンは Hartree-Fock (HF) 法を用いた。

また、Density Matrix は、非平衡グリーン関数を用いて次の式のように求めることができる。Negf-based Density Matrix および HF 法を組み合わせた NEGF-based HF 法を用いてさらに精密な分子の電気伝導について考察を行った。

また、3 端子分子デバイスのゲート端子の効果を扱うために、capacitance model を導入し、分子を流れる電流およびゲート端子における制御について考察を行った。

Benzenedithiol に対して上記の手法を用いて、透過係数ならびに電流電圧特性について計算を行った。さらに、NEGF-based Mulliken 電荷を計算した。電荷の計算から、非平衡グリーン関数を用いることによって分子から電極への電荷移動を示すことができ、この電荷移動は電流電圧特性に重要な影響を与えることが明らかになった。

4、まとめ (9章)

本研究をとおして、分子中の電荷移動および電子の量子輸送に関する様々な特徴が明らかになった。また、本研究において開発した手法は、分子のエレクトロニクス分野への応用上も非常に有意義である。