

1B10

水溶液ヌクレオチドの窒素 K 殻吸収端近傍吸収スペクトル

(農工大工¹、原子力機構 先端セ²、原子力機構 放射光 U³)

鵜飼正敏¹、横谷明德^{2,3}、藤井健太郎^{2,3}、斎藤祐児³

【序】 物質への放射線化学的効果は二次電子およびラジカル・イオン種など二次生成種の反応によるため、分子の内殻軌道電子のイオン化や励起、オージェ効果は、放射線による高効率のエネルギー賦与、二次電子発生、そして生体分子損傷の過程として重要である。したがって、軟X線放射線効果の研究はモデルとしても実際の系に対しても有効であるが、液体中に置かれた分子の電子状態とそのエネルギー準位、粒子線との相互作用における反応断面積、電子放出後の分子の構造などについての情報はいまだにきわめて少ない。

放射線照射における、エネルギー吸収、初期生成物の発生から、損傷・壊質などの異常構造の定着、あるいはその回避（損傷修復）までをふくむ放射線初期過程は、さまざまな反応が関与する一種のマクロな熱力学的緩和過程と見ることができる。このとき、放射線の線質、エネルギーだけでなく、むしろ物質の相の違いが反応性に大きく影響する。溶液中での溶媒和は、初期過程に続く熱力学的緩和過程を構造的に規定するとともに、溶質分子の電子状態に影響し初期過程に大きく影響すると考えられる。したがって、溶媒和された溶質分子に対する放射線初期過程と溶媒和構造のダイナミクスを分子分光的に研究し、緩和過程に関する情報をも同時に得ることが可能であると期待される。以上から、本研究は内殻超励起分子のダイナミクスを結節点として気相原子分子物理学と湿潤生体系という相異なる二つの視点を総合し、生体分子の損傷と修復のプロセスについての内殻超励起ダイナミクスを起点としたリアルタイム分光研究の新展開を目指している。すなわち、シンクロトロン放射光のエネルギー選択性を用いて、元素、サイト、溶媒和構造の特定された初期損傷の電子状態とその緩和過程についての詳細な知見を得ることを目的として、液体分子線試料に対する軟X線光電子分光法の開発を行っている[1]。

【実験】 上記の目的のため液体分子線発生技術を用いた。真空中の液体は断熱冷却により過熱・過冷却状態を経由してやがては固相へ転移するが、加圧した液体をマイクロ径の細孔を通して高速の“水鉄砲”として放出させることにより、相転移を遅延させて細孔と同径の液体を維持する。本研究では高速液体クロマトグラフの送液ポンプを用いて液体試料を加圧し、口径 10 μm もしくは 20 μm の Pt 製ノズルを介して液体分子線を発生させた。

液体分子線へのシンクロトロン放射光照射を行うための主真空槽と、差動排気された光電子分光器真空槽からなる装置を、SPring8 放射光施設の BL23SU 軟X線アンジュレータービームラインに建設した。液体分子線発生時の蒸発に対処するため、2基の大型ターボ分子ポンプによる差動排気と液体窒素クライオパネルによる大容量排気を行っている。不等刻線

平面回折格子を備えた斜入射分光器によりアンジュレーター放射光を単色化したのち、二段の再集光光学系により $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 弱のスポットサイズまで集光し液体分子線に照射する。

光電子分光器真空槽に入射した放出電子は2段の静電型レンズ系を通したのち、全収量測定、あるいは、静電半球型分析器によりエネルギー選別して測定する。電気電動度調整を経た精製純水を、試料、もしくは、溶媒として用いた。溶質はヌクレオチド (AMP、GMP、CMP) の99%試料である。

【結果】 液体分子線の発生から放射光照射までの真空中の飛行距離を変化させて、水の酸素 K 殻吸収端近傍 (532-547eV) における全光電子収量スペクトルを測定した[2]。これは水分子線試料の温度を実質的に変化させて測定した軟 X 線吸収端スペクトル (XANES) に相当する。液体分子線表面からの蒸発による冷却によって、液体試料はやがて固相へ転移するが、XANES の温度依存性から水分子線試料が液相状態を保持している飛行距離を特定した。

液相にあることが確認された水分子線への酸素 K 殻吸収端付近の単色化放射光照射により放出されたオージェ電子・光電子の運動エネルギースペクトルを測定した。これらは気相の水分子のスペクトルに類似している。また XANES に見られた反結合的な内殻励起共鳴付近では、分子内有効電場の違いによる共鳴オージェエネルギーシフトが観測された。

ヌクレオチド (AMP、GMP、CMP) の 10%もしくは 20%の重量%水溶液に対して、窒素 K 殻吸収端近傍 (395eV-415eV) における XANES を求めた。液体との比較のため、シリコン表面上に滴下乾燥させたヌクレオチド固体薄膜に対する XANES を同一ビームラインにて測定した。XANES は水の外殻吸収スペクトルに重畳して、ヌクレオチド分子による内殻励起・イオン化の構造を示す。窒素原子はヌクレオチドの核酸塩基の部位にのみ存在するため、測定結果は核酸塩基サイトの選択励起に対応する XANES である。分子によるスペクトル構造の違いは、アデニン、グアニン、シトシンの励起状態の違いに由来すると考えられる。水溶液と固体薄膜の XANES はいずれもよく相似し塩基の疎水性を裏付け、内殻共鳴励起のエネルギーにわずかながら疎水性相互作用と考えられる化学シフトが観測されている。

【謝辞】 本研究は、学振／文科省科研費の補助を得て、JAEA 放射光科学に関する協力研究の下に行われました。BL-23SU の再集光鏡の建設・整備、液体分子線分光装置の維持・管理に対して、福田義博氏 (JAEA, 放射光技術開発グループ) の全面的な協力を得ました。

[1] M. Ukai, H. Takahata, H. Ohtsuka, K. Fujii, and A. Yokoya, Abstract, *VIII International Workshop on Radiation Damage to DNA*, Banff, Canada (2004) #73.

[2] M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, and Y. Saitoh, Abstract, *XV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, Berlin, Germany (2007) #Thu 2-5.