

アミノ酸の軟X線自然二色性スペクトル(SXNCD)：初測定とその後の発展

中川和道, 田中真人¹, 泉 雄大, 安居院あかね², 横谷明德², 藤井健太郎², 室 隆桂之³, 松下智裕³
 (神戸大・院・人間発達環境, 産総研¹, 原子力機構², JASRI³)

1. はじめに

アミノ酸はカイラル分子の代表格であり, 結晶構造などがよく分かっているうえに光学異性体 L-体, D-体やラセミ体が高純度で安価に容易に入手できるという意味で, カイラリティー研究に適した数少ない素材である. また, 固相では両性イオン状態をとるため蒸気圧が著しく低く, 超高真空を汚染するおそれがないので, 蒸着膜はアミノ酸の物性研究を行うのに適している. さらに生体の Building block として生命科学の担い手であり, その生化学的性質がよく研究されてきた.

光子エネルギー $h\nu$ の左円偏光に対する線吸収係数 $\mu(h\nu)^{\text{LCPL}}$ と右円偏光に対する線吸収係数 $\mu(h\nu)^{\text{RCPL}}$ の差を円二色性 $\Delta\mu(h\nu)$ と定義する (すなわち $\Delta\mu(h\nu) = \mu(h\nu)^{\text{LCPL}} - \mu(h\nu)^{\text{RCPL}}$). 可視領域, 紫外領域での円二色性の研究から, 「光学異性体の自然円二色性(NCD)は, 互いに符号が反対で大きさが等しい, すなわち $\Delta\mu_D(h\nu) = -\Delta\mu_L(h\nu)$ 」であることが確立されている.

軟X線内殻分光では炭素, 窒素, 酸素など生体分子関連元素を元素選択してその K 殻吸収を観測することによって当該の元素のごく近傍の電子状態や結合状態を調べることができるのが特徴である. 我々はアミノ酸の窒素 K 殻領域 ($h\nu \approx 400\text{eV}$), 酸素 K 殻領域 ($h\nu \approx 530\text{eV}$) の NCD スペクトルを測定し, 窒素および酸素近傍のカイラルな電子状態を調べている.

2. 実験

NCD の測定には左右円偏光を高速で切り替えられる偏光素子が必要であるが, 軟X線領域では透過性の高い物質がないため, 紫外領域のように光弾性変調子などをつくることができない. そこで我々は近年進歩が著しいシンクロトロン放射技術のうち, とくに新しい技術である円偏光アンジュレーターを用いて円偏光を発生させ, 磁石列を機械的に切り替えるあるいはアンジュレーターそのものを切り替えて使用し, 左右円偏光を切り替えながら吸収および NCD スペクトルを測定した.

3. 初測定の結果

SPring-8 の BL23SU では 0.1Hz で磁石列を機械的に切り替えてドレイン電流法で吸収スペクトルを測定し, その左右円偏光での吸収強度の差分を取って NCD を測定した. フェニルアラニン蒸着膜の酸素 K 殻領域とセリン蒸着膜の窒素 K 殻領域で NCD の測定に成功した. 得られた NCD スペクトルを図 1 および図 2 に示す. 図 1, 2 に示すように, 軟X線領域でもアミノ酸の L-体と D-体では, その NCD は互いに絶対値が等しく符号が反対であるという対称性があることが分かった. また, この測定で得られた NCD の大きさはこのエネルギー領域での吸収スペクトルに対して相対値で約 0.1% であることが分かった.

4. より高精度の実験結果

図 1, 2 の測定では 0.1 Hz であった左右円偏光の切り替え周波数を 1 Hz へと上げ, 透過法 (SiN 薄膜にアミノ酸を蒸着したものを試料として) によって吸収スペクトルを測定し, より高精度かつ

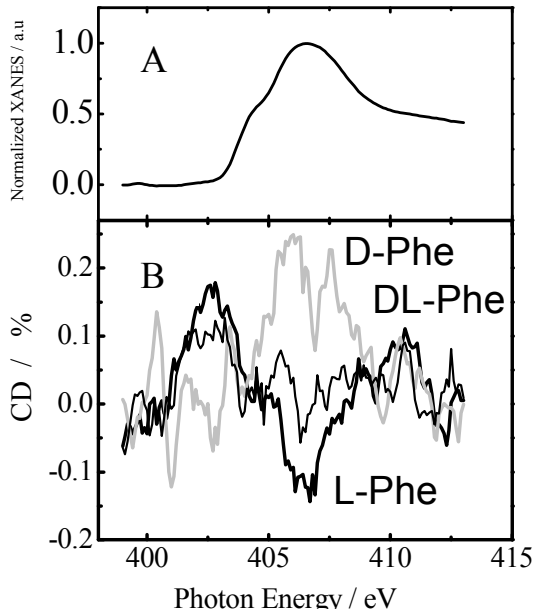


図1. フェニルアラニン蒸着膜の X 線吸収スペクトル (A) と NCD スペクトル (B). 文献 1 参照.

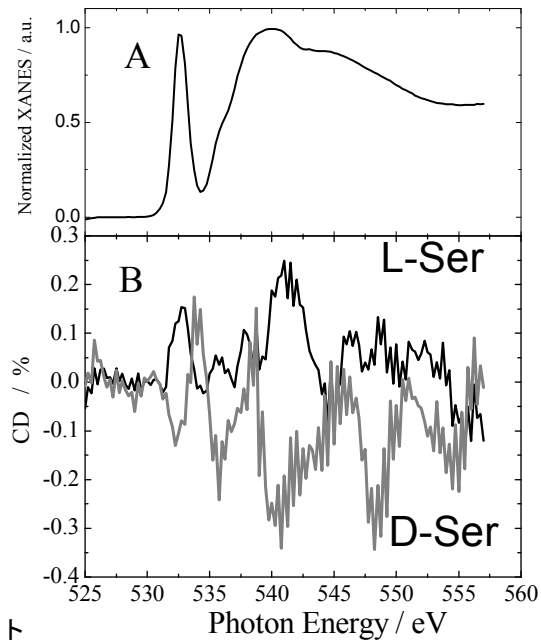


図2. セリン蒸着膜の X 線吸収スペクトル (A) と NCD スペクトル (B). 文献 1 参照.

絶対値での測定を試みた。得られた結果の詳細は本学会 1P134 (泉雄大ほか) を参照されたい。とくに強調すべきは、高精度測定によって酸素 K 殻の $1s \rightarrow \pi^*$ 領域に 1.3 eV の分裂をもつ微細構造が検出できたことである (図 3, 上図は Plashkevich らによる計算結果)。すなわち L-セリンを例にとると、図 3 のように 531.2 eV に線吸収係数の単位 cm^{-1} で書いて $+25 \text{ cm}^{-1}$ の大きさの NCD ピークが、532.5 eV に -50 cm^{-1} の NCD ピークが観測された。2 つのピークは正負反転して近接しており、図 3 の上半分に示した Plashkevich らによる計算結果の特徴とよく一致する。

今後は理論家とも協力して円二色性が生じる機構も明らかにしていきたい。

文献

1. M. Tanaka *et al.*, *Physica Scripta* **T115**, 873-876 (2005).
2. O. Plashkevych *et al.*, *Chemical Physics* **232**, 49-62 (1998).

謝辞 本研究は高輝度光科学研究センター JASRI の共同利用

2000B0132, 2002A0123, 2002B0487, 2003B0360, 2004B0590, 2005B0479, 2006A1474 によってなされました。

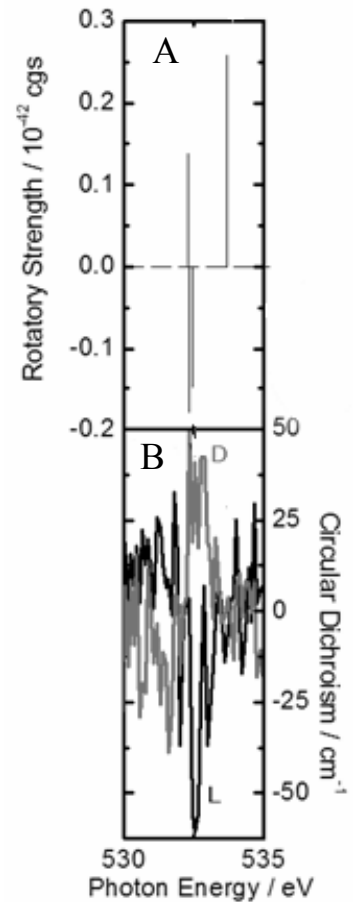


図3. セリン蒸着膜の円二色性スペクトルの計算値 (A, 文献 2), および実験値 (B).