

アミノ酸の軟 X 線自然円二色性スペクトル (SXNCD) の絶対値測定

(1. 神戸大学, 2. AIST, 3. JAEA/SPring-8, 4. JASRI/SPring-8)

○泉 雄大¹, 蒲原真澄¹, 中川和道¹, 田中真人², 安居院あかね³, 室 隆桂之⁴, 松下智裕⁴

1. はじめに

左右の円偏光に対する吸収係数の差を自然円二色性 (Natural Circular Dichroism; NCD) と呼ぶ。タンパク質の NCD を紫外線領域で測定すると, α -ヘリックス, β -シートなどといったカイラル構造に関する情報を得られることは良く知られている[1]。内殻電子を元素選択的に励起可能な X 線領域で NCD を測ることができれば, 特定の元素周辺のカイラル構造に関する情報が得られることが期待される。

アミノ酸の軟 X 線領域での NCD (SXNCD) は, 田中ら[2]によって近年初めて測定された。しかしながら, S/N が悪かったため, その強度は相対値であった。そこで本研究ではアミノ酸, セリン (Ser), の SXNCD を絶対値で測定することを試みた。

2. 実験方法

アミノ酸, L-Ser ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$) および D-Ser の蒸着膜を, 真空蒸着法を用いてそれぞれ SiN 薄膜の上に作成した。膜厚は, 水晶振動子の膜厚計でモニターし, 約 300 nm とした。

蒸着膜を SPring-8 BL25SU の NCD チェンバーに設置し, 左右の円偏光軟 X 線を 1 Hz で切り替えながら照射し, それぞれの円偏光に対する XANES スペクトルを測定した。測定領域は, 酸素 K 殻 (~530 eV) 付近とした。Lambert-Beer の法則を用いて, 左右の円偏光に対する線吸収係数 (μ^{LCPL} , μ^{RCPL}) をそれぞれ求め, それらの差をとり, 絶対値で SXNCD ($\Delta\mu = \mu^{\text{LCPL}} - \mu^{\text{RCPL}}$) を得た。

3. 結果, 考察

SXNCD シグナルは非常に小さいため, Row data の段階では L 体も D 体もバックグラウンドを含んでいた。紫外や硬 X 線[3]領域での光学異性体の NCD は, 互いに符号が反対で大きさが等しくなることが確認されている。軟 X 線領域の NCD でもこの対称性が成り立つと考え, $\Delta\mu_L = -\Delta\mu_D$ となるようなバックグラウンドを求めた。このバックグラウンドを Row data から引くことで, 真の SXNCD スペクトルを得た。Fig. 1 に得られたスペクトルと Plashkevych ら[4]による L-Ser の理論計算を示す。理論計算の横軸は 532 eV 付近の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属される[5] XANES のピークにあわせて, 低エネルギー側に 1.1 eV シフトさせた (Fig. 1-(a))。

Fig. 1-(c) に示すように, XANES のピークに対応して, 532, 538, 542-548 eV 付近に SXNCD のピークが確認された。L-Ser の SXNCD の大きさは 538 eV ($\text{OH } 1s \rightarrow \sigma^*$) では -120 cm^{-1} , 542-548 eV ($\text{COO}^- 1s \rightarrow \sigma^*$) では -50 cm^{-1} 程度であった。また, 532 eV 付近 ($\text{COO}^- 1s \rightarrow \pi^*$) (Fig. 1-(d)) では 531.2 eV に $+25 \text{ cm}^{-1}$, 532.5 eV に -50 cm^{-1} の正負反転したピークが近接して確認された。

532 eV 付近の正負反転した近接ピークは, SXNCD の理論計算[4]でも予言されており (Fig. 1-(b), (d)), バックグラウンドの除去に成功したと結論した。しかし, 534 eV 付近に予言されていた SXNCD ピークは実験で確認されなかった。このことは, XANES に 534 eV 付近のピークが実験で確認されなかったことと関連があると考えられる。加えて実験では 542-548 eV にも SXNCD ピークが得られたのに対し, 理論計算ではピークは予言されていない点も XANES に関連があると思われる。実験で得られた XANES を与えるような理論計算が行われることを期待する。また,

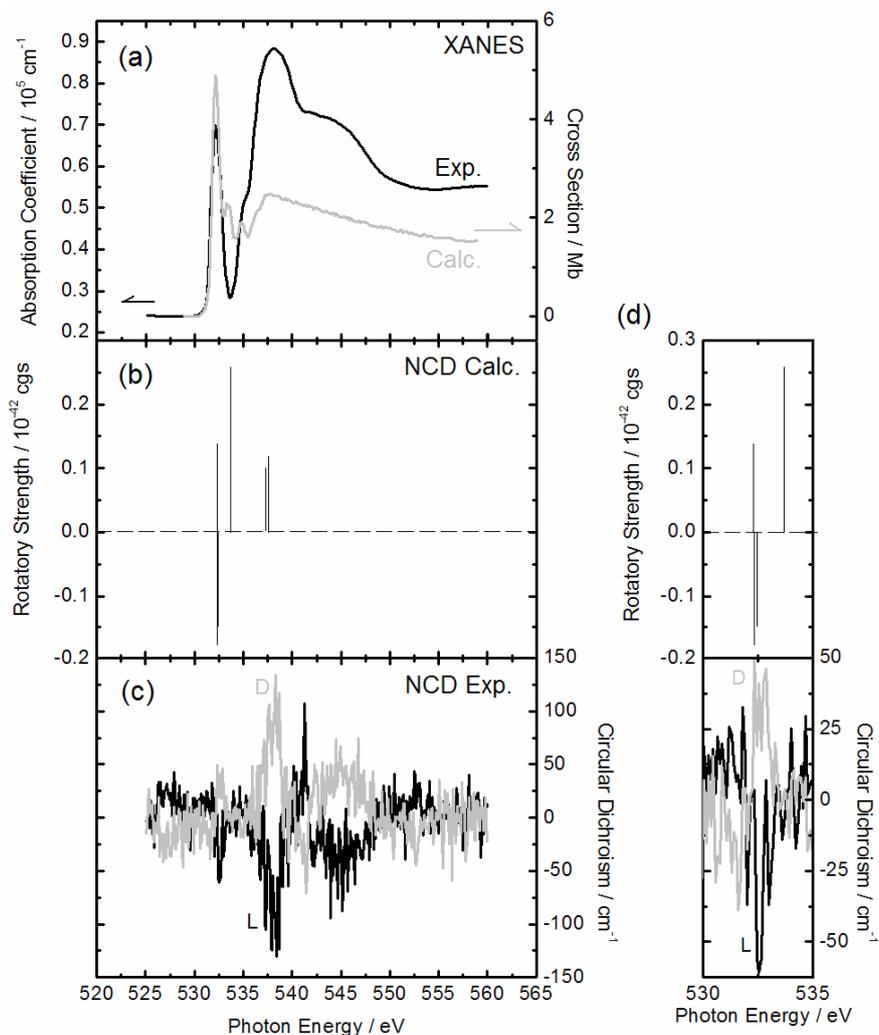


Fig. 1 XANES and SXNCD spectra and theoretical calculation

(a) L-Ser の XANES スペクトル (黒, 左軸) および理論計算[4] (灰, 右軸),
 (b) SXNCD 理論計算[4], (c) SXNCD スペクトル (L-Ser; 黒, D-Ser; 灰), (b) 拡大図

Plashkevych らは E1M1 過程で NCD 計算を行った[4]が, E1E2 過程やその両方を考慮した理論計算も興味深く, これらが行われることも期待したい。

4. まとめ

SPring-8 BL25SU においてアミノ酸の軟 X 線領域の NCD スペクトルを絶対値で測定した。バックグラウンドを仮定し除去することで, 理論計算で予測されていた SXNCD ピークを得ることに成功した。しかしながら, 理論計算では予言されているが実験で確認できなかったピークや実験でのみ確認されたピークも存在するため, 実験, 理論の両面からさらなるアプローチをする必要があると考えられる。

References

- [1] e.g.) N. Greenfield and G. D. Fasman *Biochemistry* **8**, 4108-4116 (1969)
- [2] M. Tanaka *et al.*, *Physica Scripta* **T115**, 873-876 (2005)
- [3] L. Alagna *et al.*, *Physical Review Letters* **80**, 4799-4802 (1998)
- [4] O. Plashkevych *et al.*, *Chemical Physics* **232**, 49-62 (1998)
- [5] M. Tanaka *et al.*, *J. Synchrotron Radiation* **8**, 1009-1011 (2001)