

偏光アンジュレータを用いた極紫外～真空紫外領域における

アミノ酸薄膜の自然円二色性測定

(産総研・計測フロンティア¹, 神戸大院・人間発達環境学²)○田中 真人¹, 渡辺 一寿¹, 中川 和道²

【序】

自然円二色性(Natural Circular Dichroism; CD)スペクトルはキラル分子の立体構造に敏感であるため、紫外域ではタンパク質の二次構造解析などに広く用いられている。しかしながらその短波長限界は、偏光素子の透過限界により放射光光源を用いても約 140nm までに制限されていた。より短波長の真空紫外、極紫外域での CD 測定によって、従来 π 電子系の物質にのみ限定されていた CD による構造解析やキラリティ計測が糖などの σ 電子しかもたない物質においても可能となる。また従来のタンパク質二次構造解析の精度も測定波長範囲の拡張により向上できる。

そこで一般的な光弾性変調子などの偏光素子を利用せず、放射光挿入光源の一種である偏光可変アンジュレータからの左右円偏光を変調させる手法を開発することで、今まで測定が不可能であった極紫外域(波長 105nm 以下)においても CD 測定が可能なシステムを構築した[1]。これを用いて世界初の波長 40nm までの測定にアミノ酸薄膜を試料として成功した[2,3]。本講演では本装置の詳細および極紫外域から真空紫外域における CD 測定結果とその理論計算との比較、様々なアミノ酸試料の測定結果等に関して論じる。

【実験】

真空紫外、極紫外域における CD 測定は産総研の放射光施設 Teras BL-5 にて行った。このビームラインは挿入光源として小貫型偏光可変アンジュレータが利用でき、左右円偏光を約 2Hz で変調することが可能である。また 50cm 瀬谷浪岡型分光器により、最短波長 40nm までの分光測定が可能になっている。本分光器には回折格子が 2 枚(Al+MgF₂ コートおよび Pt コート)装備されており、波長範囲に応じて前置鏡コーティング材質と合わせて真空中で切り替えることができる。またアンジュレータ光は準単色光であるために、蓄積リングの電子エネルギーおよびアンジュレータギャップを変化させたいくつかの測定条件で CD 測定を行うことで、最短波長 40nm までの CD 測定を行うことができる。

試料基板として極紫外域での測定にはサリチル酸ナトリウムをガラス基板上に噴霧したものを、真空紫外域には c 軸カットした MgF₂ 基板を用いた。その上に試料としてアラニンなど各種アミノ酸の L 体、D 体の薄膜を真空蒸着法に約 30-50nm の膜厚で作製した。

CD 測定の際、CD および直線二色性の試料角度依存性を測定し、本試料では直線異方性の寄与が無視できることを確認した。各アミノ酸で L 体と D 体の両方の CD スペクトルを計測し、その差分を取って正確な CD スペクトルとした。また独自開発した偏光度測定法[4]による結果を用いて、観測した CD スペクトルを校正した。CD 装置の詳細は文献[1]等を参照されたい。

【結果と考察】

図1に真空紫外～極紫外域に渡るアラニン薄膜のCDおよび吸収スペクトル[5]を示す。また黒線で示したCDスペクトルは市販のCD分光計(JASCO, J-720W)によるものである。このように市販装置の結果とも非常に良い一致が得られていることなどから、世界初の波長40nmまでのCD測定に成功したと結論づけた。従来装置の波長140nmという短波長限界を、本装置により大幅に拡大することができた。

分子軌道計算による各CDピークの帰属を試みたが特に短波長領域では多くの遷移が重畳するために簡単な記述は困難であることがわかった。しかしながら σ 電子の寄与は短波長になるにつれて増加する傾向が見られた。

図2にアラニン、バリン、ロイシンといった脂肪族アミノ酸薄膜の真空紫外吸収とCDスペクトル結果を示す[3]。この図に示すように吸収スペクトルはアミノ酸側鎖による変化は僅かであるが、CDは敏感に応答していることが分かる。この結果から真空紫外CDはアミノ酸等生体分子の構造解析手法として有用であると期待される。

講演では詳細な計算との比較、その他のアミノ酸試料の結果などについても議論する予定である。

【謝辞】

加速器およびTERASの運転に関して、豊川弘之博士(産総研)および産総研Linacグループの皆様のご協力に深謝いたします。本研究の一部は文科省原子力試験研究費、文科省科学研究費補助金等からの支援を受けて行われました。

【引用文献】

[1] K. Yagi-Watanabe, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 123106 (2007). [2] M. Tanaka, *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 455 (2009). [3] M. Tanaka, *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, (2010) *in press*. [4] M. Tanaka, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 083102 (2008). [5] M. Kamohara, *et al.*, *Rad. Phys. Chem.*, **77**, 1153-1155 (2008).

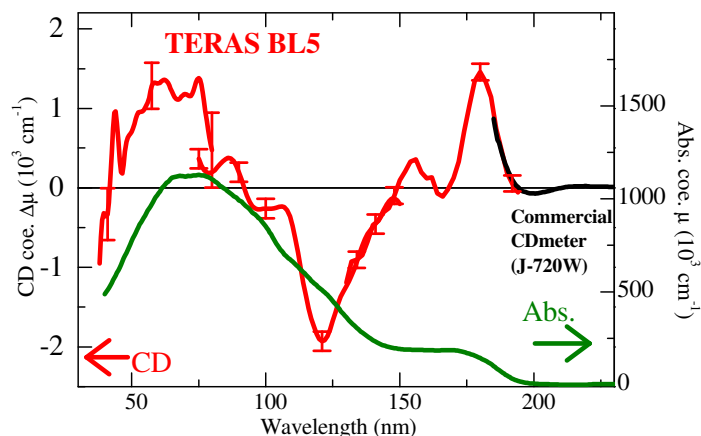


Fig.1 CD and absorption spectra in the extreme and vacuum ultraviolet regions of L-alanine film. CD spectrum (black line) was measured with a conventional CD spectrophotometer.

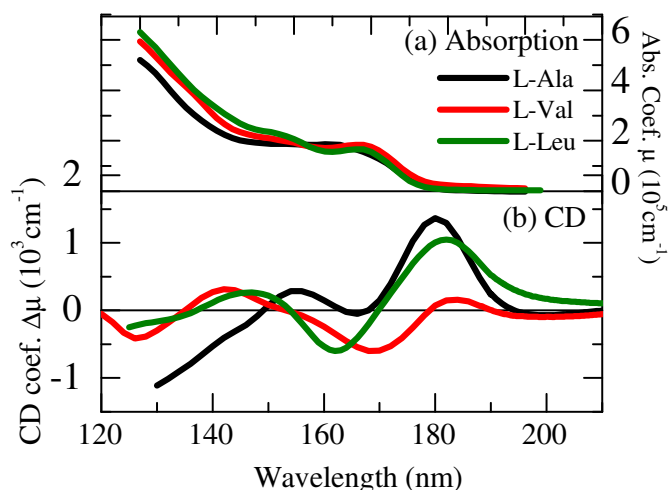


Fig.2 (a) Absorption and (b) CD spectra in the vacuum ultraviolet region of L-alanine, L-valine, L-leucine films.