

2P085

テラヘルツ時間領域分光法による脂質の構造ダイナミクス

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト²) ○安達知世¹, 山本直樹^{1,2}, 田村厚夫¹, 富永圭介^{1,2}

【序】脂質は細胞の主要成分であり、両親媒性の脂質分子の自己集合により脂質二分子膜を形成する。脂質二分子膜は単に境界を定めるだけではなく、膜タンパク質などを取り囲んで生体膜の基盤となっており、細胞の構造と機能において中心的な役割を果たしている。膜の流動モザイクモデルで示されているように、脂質二分子膜は柔らかく膜内で流動性がある。脂質は熱運動によって絶えず大きく揺らいでおり、分子内に非局在化した振動や水分子との水素結合、van der Waals力に由来するダイナミクスがテラヘルツ周波数領域に存在する。よって、テラヘルツ波を用いると脂質の集団的運動を観測できると考えられる。そこで本研究では、テラヘルツ時間領域分光法を用いて脂質の低振動スペクトルを測定することにより、水和による脂質の構造ダイナミクスを観測し、脂質の構造ダイナミクスの水和依存性、及び脂質の構造の違いがダイナミクスに与える影響について調べることを目的とした。

【実験】脂質にはリン脂質である DMPG

(図1)を用いた。また、操作を加えないものとクロロホルム：メタノール=2：1の混合溶液に溶かした後溶媒を蒸発させ乾燥させたものの、2種類の試料を作製し

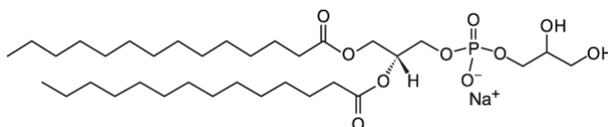


図1. DMPGの分子構造

た。各試料の構造状態はX線回折測定の結果より決定した。粉末状にした試料を加圧してペレット状にし、真空乾燥機で乾燥させた。その後、湿度を調整した密閉容器内に試料を放置し水和させた。放置時間を変えることで水和の程度を変化させた試料を用い、テラヘルツ領域の吸収スペクトルの温度変化を測定した。テラヘルツ電磁波の発生と検出にはフェムト秒レーザーパルス(中心波長800 nm)と光伝導アンテナを用いた。

【結果と考察】テラヘルツ時間領域分光法では、試料を透過したテラヘルツ波と参照となる電磁波の電場の時間依存性を測定し(図2)、これをフーリエ変換することにより、スペクトルを得ることができる。この電場の振幅の変化から試料の吸光係数を求められる。吸光係数は系の全双極子モーメントの時間相関関数のフーリエスペクトルに対応する。系の全双極子モーメントの時間変化は系のダイナミクスに依存するので、テラヘルツ領域での吸光係数の変化から脂質の集団運動などに関する情報を抽出することができる。

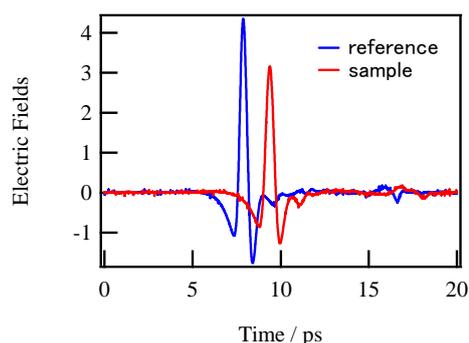


図2. 電場の時間変化

X線回折測定の結果より、操作を加えずに作製した試料は脂質二分子膜の結晶相の状態、混合溶液に溶かしてから作製した試料はゲル相の状態であることがわかった。各試料をテラヘルツ時間領域分光法で測定し、異なる水和状態での吸光係数の温度依存性を観測した(図3)。5 cm⁻¹以下、55 cm⁻¹以上にみられる構造はノイズであり、定量的に議論できる波数範囲は10~50 cm⁻¹である。結晶相の試料で30~40 cm⁻¹に存在するブロードなピークは試料の結晶性に由来するピークで

あると考えられる。ゲル相の試料では波数の増加に伴いスペクトル強度が単調に増加しているが、これは試料の不均一性や多くの振動モードが存在するためであると考えられる。どちらの試料も、乾燥試料、水和試料ともに温度上昇にともなってスペクトル強度は増加した。また、乾燥試料に比べ水和試料の方が温度変化に対してスペクトル強度が大きく変化した。温度の上昇と水和量の増加に伴ってスペクトル強度が増加したことから、脂質の集団運動は温度や水和水の影響を受けて運動性が増加することが示唆される。

20 cm^{-1} での吸光係数を温度に対してプロットすると、結晶相の試料では水和量が増加してもスペクトルの傾きに変化はなかったが、ゲル相の試料では水和量の増加により 230 K 付近でスペクトルの傾きに変化がみられた (図 4)。この傾きの変化は、テラヘルツ周波数領域における脂質と水分子のダイナミクスの変化を反映している。水和状態におけるみスペクトルの傾きに変化が生じることから、ダイナミクスの変化には水分子が何らかの役割を果たしていることが示唆され、また、同じ水和状態においてもゲル相の試料でのみダイナミクスに変化が生じることから、ここでは脂質と水分子のダイナミクスが相互作用したものが観測されていると推察される。結晶相の試料においては水和状態でもダイナミクスに変化が生じなかったが、これは結晶相が硬い二重膜構造であるために水和状態でも二重膜の流動性が増加しなかったためであると推察される。一方、ゲル相の試料において水和するとダイナミクスに変化が生じたのは、ゲル相は軟らかい二重膜構造であるために水和した水分子によって膜の流動性が増加したためであると考えられる。以上の結果から、脂質二分子膜の硬さと軟らかさがダイナミクス変化の重要な因子であると考えられる。

【参考文献】

1. S. Kawaguchi, O. Kambara, M. Shibata, H. Kandori and K. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10255-10262.
2. P. Garidel, W. Richter, G. Rapp and A. Blume, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1504-1513.
3. R. M. Epand, B. Gabel, R. F. Epand, A. Sen, S. W. Hui, A. Muga, and W. K. Surewicz, *Biophys. J.*, 1992, **63**, 327-332.

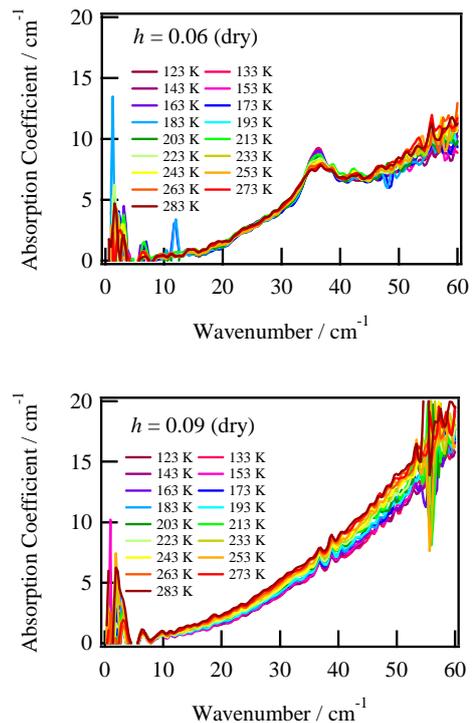


図 3. (上) 結晶相 (下) ゲル相の試料における、吸光係数の水和及び温度依存性、 h は乾燥試料 1 g 当たりの水和水量 (g)

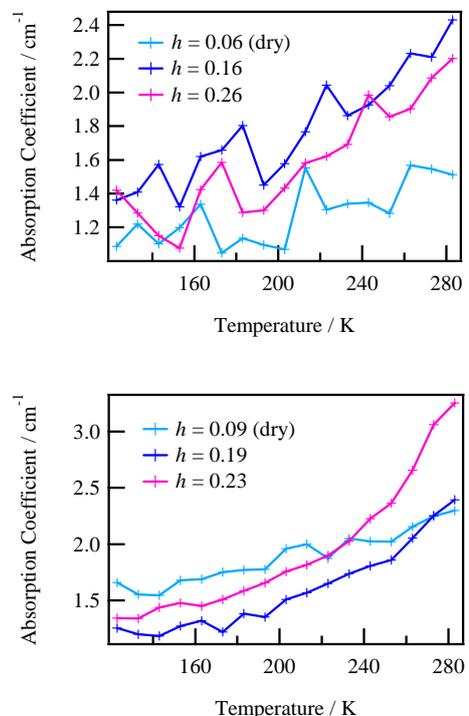


図 4. (上) 結晶相 (下) ゲル相の試料における、20 cm^{-1} での吸光係数の異なる水和状態における温度依存性