

ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いた

単一組成リポソーム脂質二重膜中のエネルギー移動の観測

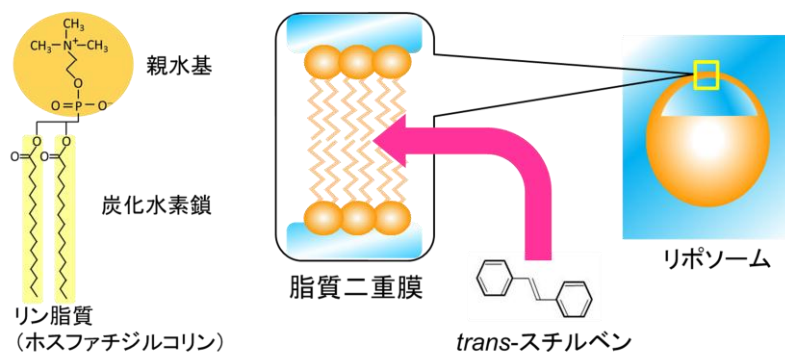
(学習院大学・理) 野嶋優妃, 高屋智久, 岩田耕一

Energy transfer inside lipid bilayer of single-component phosphatidylcholine liposome observed with picosecond time-resolved Raman spectroscopy

(Gakushuin University) Yuki Nojima, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】細胞膜中で進行する生化学反応は多数ある。生化学反応は膜たんぱく質により触媒されるので、膜たんぱく質を取り囲んでいる脂質二重膜を生化学反応が進行する場とみなすことができる。化学反応の速度は膜中の粘度などの化学反応場の性質により決まる。そのため生化学反応を理解するには化学反応場としての脂質二重膜の性質を調べる必要がある。一般的に化学反応において、反応物は周囲の溶媒からエネルギーを受け取りエネルギー障壁を乗り越える。その後、余剰エネルギーを周囲に放出して生成物に変化する。したがってエネルギー移動特性も化学反応場を特徴づける性質の一つである。本研究では、ピコ秒時間分解ラマン分光法によりリポソーム脂質二重膜におけるエネルギー移動過程を観測し、そのエネルギー移動特性から化学反応場としての脂質二重膜の性質を評価した。

【実験】薄膜法を用いて、リン脂質より *trans*-スチルベン内封リポソーム水溶液を得た(図1)。得られたリポソームの径を100 nm に調整した。リン脂質として、炭化水素鎖の炭素数が異なる三種類の脂質(Egg-PC, DLPC,

図1: *trans*-スチルベン内封単一組成リポソームの概略

DPPC)を用いた。リポソーム脂質二重膜中の最低励起一重項(S_1)状態の *trans*-スチルベンのラマンスペクトルの時間変化をピコ秒時間分解ラマン分光計²⁾を用いて測定した。ピコ秒時間分解ラマン分光計は、モード同期チタンサファイアレーザー、再生増幅器、マルチパス増幅器、二台の光パラメトリック増幅器(OPA)、分光器、液体窒素冷却 CCD 検出器からなる。一方の OPA (800 nm 励起) からの出力を第四高調波発生により 300 nm に変換し、ポンプ光として使い、590 nm に変換されたもう一方の OPA (400 nm 励起) からの出力を一對の回折格子を用いたバンドパスフィルターで狭帯域化し、プローブ光として用いた。光学遅延回路を経た後、ポンプ光とプローブ光を試料に重ねて集光した。試料をギアポンプにより循環させて光励起による劣化を防いだ。試料から生じた散乱光を、けい光除去用の色ガラスフィルターを経て分光器のスリットに集光し、液体窒

素冷却 CCD 検出器により検出した。

【結果と考察】 *trans*-スチルベンを余剰エネルギーと共に光励起すると、 S_1 状態の *trans*-スチルベンが持つ 1570 cm^{-1} のラマンバンドの位置は時間が経つにつれ高波数側にシフトする。³⁾ このシフトの大きさは温度変化と比例しているため、バンド位置の時間変化から S_1 状態の *trans*-スチルベンの冷却過程を明らかにすることができる。DLPC 脂質二重膜中における 1570 cm^{-1} のラマンバンドの位置の時間変化を図 2 に示す。バンド位置の時間変化を単一指数関数により解析した結果、DLPC 脂質二重膜中での S_1 状態の *trans*-スチルベンの冷却速度は 0.11 ps^{-1} であった。

S_1 状態の *trans*-スチルベンの冷却速度と溶媒の熱拡散定数の間には相関がある。³⁾ 熱拡散定数 κ は $\kappa = \lambda / c\rho$ (λ : 熱伝導率, c : 比熱, ρ : 密度) で表される量である。図 3 にスチルベンの冷却速度と熱拡散定数の相関を示す。図 3 の相関が脂質二重膜中でも成り立つと仮定すると、得られた冷却速度から膜中の熱拡散定数を見積もることができる。見積もられた DLPC 脂質二重膜中の熱拡散定数は $9.0 \times 10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ であった。EggPC⁴⁾,

DLPC, DPPC 脂質二重膜について見積もられた値を図中に丸で示した。脂質二重膜は温度によって脂質の炭化水素鎖の状態が異なる液晶相とゲル相の二つの状態を示す。EggPC と DLPC から成る二重膜は室温で液晶相、DPPC 脂質二重膜はゲル相を示す。ゲル相の二重膜中について見積もられた熱拡散定数の値は、アルカン中の値と同程度となった。しかし、液晶相の膜中ではゲル相の膜中と比べて熱拡散定数の値が大きくなった。この理由として、膜を取り囲む水の影響が考えられる。より多くの種類の試料について測定を行って脂質二重膜の相の違いが膜中における熱拡散に与える影響について明らかにしたい。

【参考文献】 1. Y. Nojima and K. Iwata, *Chem. Asian J.*, **2011**, *6*, 1817.

2. K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 104504.

3. K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 632.

4. Y. Nojima, K. Yoshida, H. Hamaguchi, K. Iwata, XXIII International conference on Raman spectroscopy, 2010, MP158.

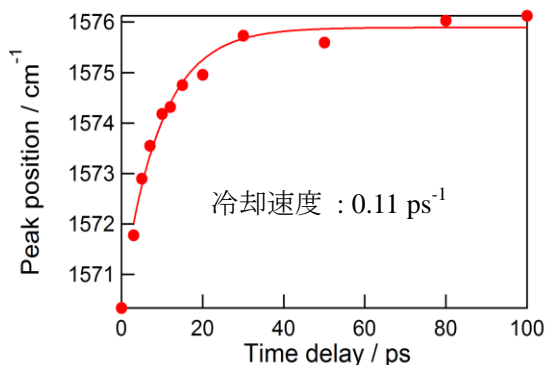


図 2 : DLPC 脂質二重膜中における S_1 *trans*-スチルベンの 1570 cm^{-1} のバンドの位置の時間変化

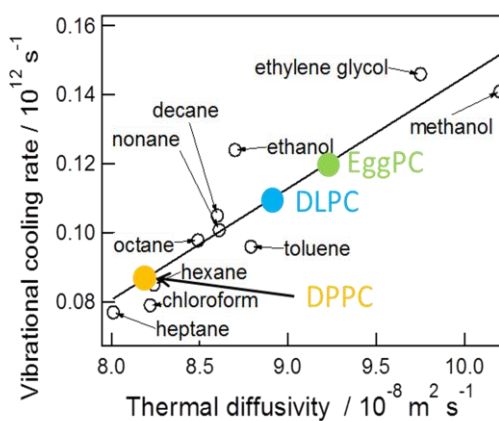


図 3 : S_1 *trans*-スチルベンの冷却速度と溶媒の熱拡散定数の相関。見積もられた熱拡散定数の値を図中に丸で示した。