

3P093

Step-Scan FT-IR を用いた赤外電場吸収測定
システムの開発(東北大薬¹, 東北大院薬²) ○小林 祐輝¹・蓮沼 直樹²・平松 弘嗣^{1,2}・
中林 孝和^{1,2}Construction of an infrared electroabsorption spectrometer using
step-scan FT-IR(Tohoku Univ.) ○Y. Kobayashi・N. Hasunuma・H. Hiramatsu・
T. Nakabayashi

【序】メカノバイオロジーとしてナノ秒パルス高電場を用い、電場印加による細胞および生体分子の応答機構を明らかにすることを目的とする。ナノ秒などの非常に短いパルス高電場を細胞に印加することによって、細胞内イオン濃度の変化やアポトーシスを効果的に誘起できることが報告されており、がん細胞の死滅・疾病の治療などの応用が期待される^{1,2}。しかし、細胞の電場応答機構は不明であり、医療などへの応用のためには電場変化の機構の理解が必須である。ナノ秒パルス電場による細胞変化は、細胞内にある様々なタンパク質や生体分子の電場誘起変化が原因の一つであると考えられる。そのために、生体分子の電場効果を測定することによって、ナノ秒パルス電場効果の機構の知見が得られると考えられる。

そこで本研究では、分子構造を理解する有効な手法の一つである赤外吸収分光法とナノ秒パルス電場を組み合わせた電場変調赤外吸収(IR-EA(electroabsorption))測定システムの開発を行う。IR-EA スペクトルは、外部電場の印加に伴う赤外吸収(IR)スペクトルの変化成分(電場 ON から OFF の差スペクトル)に対応する³⁻⁶。本システムでは、Step-Scan FT-IR とナノ秒パルス電場を用いて、電場印加に伴う IR スペクトルの変化をナノ秒の時間分解測定で得ることを目標とする。

【実験】Step-Scan FT-IR には、真空型の Vertex (Bruker)を用い、試料に電場を導入できるように改良を行っている。窓板にはシリコン板を用い、シリコン部分に電圧を印加した。印加電場は、最大で約 0.45 MV cm⁻¹であった。

【結果】時間分解測定の前段階として、Step-Scan FT-IR を用いた IR-EA スペクトル測定の可能性を検討した。IR-EA の測定において、SNIFTIRS (Subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared spectra)を用いた。電場 ON と OFF の繰り返し測定を行い、ON と OFF の測定時間間隔を 50 μs と非常に狭め、差し引くことでバックグラウンドの影響をなくし、微小電場変化の検出を行った。

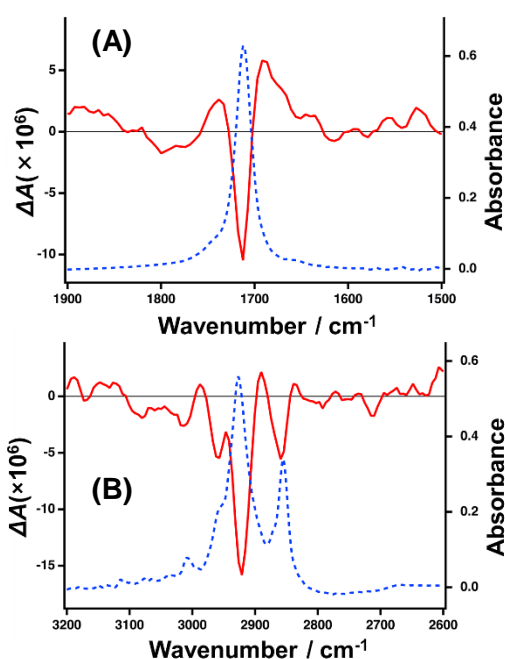


Fig. 1. オレイン酸の(A) C=O 伸縮振動領域と(B) C-H 伸縮振動領域の IR-EA スペクトル (赤実線: IR-EA スペクトル、青点線: IR スペクトル)。

IR-EA スペクトルでは、振動遷移に伴う電気的特性の変化(シュタルク効果)、電場による分子配向の変化などが報告されており³⁻⁶、得られたパラメーターを用いて、生体分子内の官能基周囲の極性環境(局所電場)が定量的に見積もられている⁷。本研究では、基本的な液体分子の IR-EA スペクトルを測定し、シュタルク効果と配向緩和の情報を得ることを行った。ランダム配向における IR-EA スペクトルは、IR スペクトルのゼロ次微分、1次微分、2次微分の線形結合で表すことができる。

$$\Delta A(\nu) = (fF)^2 [A'A(\nu) + B' \nu \{d(A(\nu)/\nu)/d\nu\} + C' \nu \{d^2(A(\nu)/\nu)/d\nu^2\}] \quad (1)$$

F は印加電場、 f は実際に分子が感じる電場の補正項となる。ゼロ次微分の項(A')は振動モードの遷移分極率変化および分子の電場による配向変化を表し、2次微分の項(C')は振動励起に伴う双極子モーメントの変化に対応し、非調和定数などの情報が得られる。1次微分の項(B')は電場による配向変化および振動励起に伴う分子分極率の変化などに依存する。

試料としてオレイン酸を用い、C=O 伸縮振動領域と C-H 伸縮振動領域の IR-EA スペクトルの結果を Fig. 1A と 1B にそれぞれ示す。また、グリセロールの O-H 伸縮振動領域の結果を Fig. 2 に示す。Step-Scan を用いても、 10^{-6} オーダーの微小な電場変化まで観測できることがわかる。C=O 伸縮振動バンドの電場効果の電場強度依存性を Fig. 3 に示す。電場による変化量は、電場の2乗に比例し、式(1)を再現している。

C=O 伸縮振動と O-H 伸縮バンドの IR-EA スペクトルは、2次微分の寄与が支配的であり、振動励起に伴う双極子モーメントの寄与が大きい。式(1)を用いて、オレイン酸の C=O 伸縮振動とグリセロールの O-H 伸縮振動の振動励起に伴う双極子モーメントの変化量は、それぞれ約 $3 \times 10^2 D/f$ 、 $0.3 D/f$ と見積もることができた。これらの振動の非調和性を反映していると考えられる。また、ブロードな O-H バンドが単一のスペクトルで再現することができ、不均一幅内では、IR-EA スペクトルには大きな違いがないことがわかる。一方、C-H 伸縮振動バンドの IR-EA スペクトルは、1次微分と2次微分形の足し合わさった形状となった。

講演では、外部電場と赤外光の電場ベクトルの間の角度依存性の測定を行ない、電場誘起配向変化についても検討した結果も紹介する。

1. K. Zhang, J. Guo, Z. Ge, J. Zhang, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5836.
2. R. Nuccitelli, J. C. Berridge, Z. Mallon, M. Kreis, B. Athos, P. Nuccitelli, *PLoS One* 10 (2015) e0134364.
3. S. S. Andrews, S. G. Boxer, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 1161.
4. H. Hiramatsu, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 355.
5. K. Suzuki, K. Takashima, Y. Furukawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 456.
6. T. Nakabayashi, N. Ohta, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1194.
7. S. D. Fried, S. Bagchi, S. G. Boxer, *Science* 346 (2014) 1510.

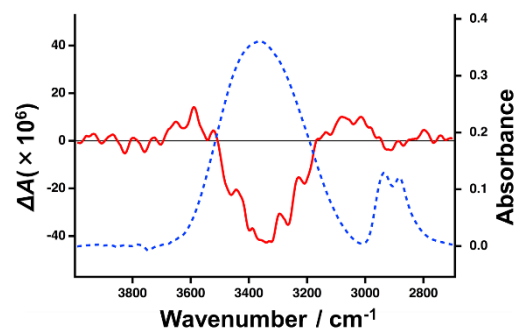


Fig. 2. グリセロールの O-H 伸縮バンドの IR-EA スペクトル (赤実線: IR-EA スペクトル、青点線: IR スペクトル)。

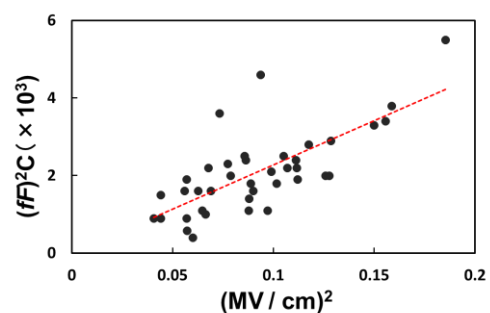


Fig. 3. オレイン酸の C=O 伸縮振動バンドの電場効果の電場強度依存性。