

4C14 生体保護物質としての糖ガラスのフォトンエコーによる研究

(阪大院 基礎工・極限研セ) 長澤 裕、小笠原麻友、中川佑歌子、森 芳雄、
岡田 正、宮坂 博

【序】生物の耐乾燥性、耐凍結性にトレハロースなどの糖類が関連していることが知られている。例えば土壌微生物のクマムシは乾燥時に体内の97%の水分を失っても、水分が戻れば蘇生する(図1)。また、カナダやシベリアなどに住むカメやカエルは厳冬期に身体が完全に凍結しても春になってまた暖かくなれば、蘇生することが可能である。これらの驚異的な耐性はクリプトビオシスと呼ばれ、トレハロースやグルコースのガラス転移が関連していると考えられている。そこで我々は、これらの糖ガラスの3パルスフォトンエコー(3PPE)信号を測定することにより、分子レベルで熱揺らぎがどのような抑制を受けているかを調べている。ガラス転移とは、液体の温度を下げていった時、結晶化せずに固化することである。ガラスとは、本来その温度で一番安定な状態である結晶まで緩和していない非平衡状態であると考えることができ、生体物質の長期保存にも重要な役割を演じている。

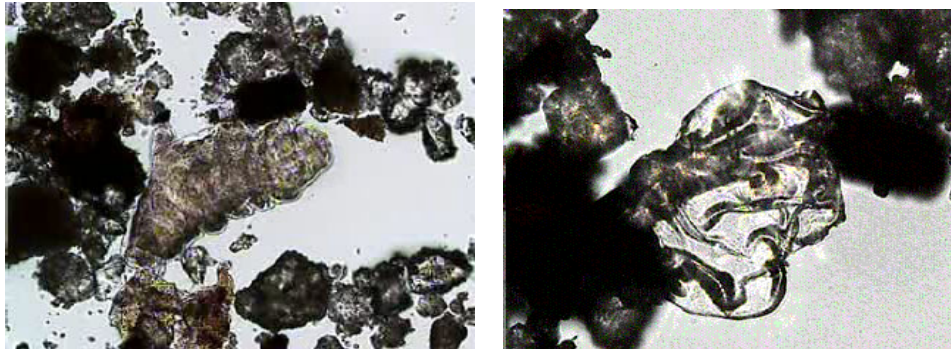


図1. 左が活動状態のクマムシ、右が乾燥時の顕微鏡写真である。(阪大構内で採取)

【実験】当研究室で開発したキャビティダンプ式フェムト秒 Kerr レンズ自己モード同期型 Cr:forsterite レーザーの635nmの第2高調波(パルス幅:約26fs)を実験に使用した。レーザーパルスはそれぞれ300nJ程度のエネルギーの3つのパルスに分割され、3PPEの実験に使用された。パルス2と3の時間差 t_{23} を固定し、パルス1と2の時間差 t_{12} をスキャンする3PEPS-scanとパルス1と3の時間差 t_{13} を固定し、 t_{12} をスキャンするMS-scanの2つの方法で測定された。エコー信号の検出には2組のフォトダイオードとロックインアンプが使用された。サンプルは、オキサジン4(Ox4)を最大吸光度1.0程度にドーブしたトレハロース、グルコースガラス、および比較用のポリビニルアルコール(PVA)フィルムである。

【結果と考察】200K以上の温度では、エコー信号はパルス幅程度で減衰し、どのサンプルにも違いは見られなかった。ところが10Kまで冷やすと明らかな違いが見られるようになった(図2(a))。Ox4/PVAの信号は200fs以内で減衰してしまうのに対し、糖ガラスの信号は完全には減衰しない遅い成分が現れる。温度変化をアーレニウスプロットすることにより得られた位相緩和の活性化エネルギーは、PVAが64 cal/mol (23 cm^{-1})でトレハロースが120 cal/mol (42 cm^{-1})であった。また、これらのエコー信号をフーリエ変換すると、糖ガラスについてはOx4の分子内振動が 590 cm^{-1} にあらわれるが、ガラスのフォノンモードと考えられるものが 38 cm^{-1} に現れる(図2(b))。この周波数はトレハロースの位相緩和の活性化エネルギー 42 cm^{-1} とよく一致する。また、PVAのフォノンモードは文献より 26 cm^{-1} 程度にピークがあ

ることが知られており、これも我々のアーレニウスプロットから得られた値 23 cm^{-1} によく一致する。これらのことより、糖ガラスは単分子ガラスなので、分子同士がスタッキングしやすく、ポリマーガラスより自由体積が小さいと結論した。よって、大振幅の分子揺らぎが抑制され、フォノンモードが高波数側にシフトすると考えた。これは糖ガラスの保護剤としての優位性を示すものなのかも知れない。

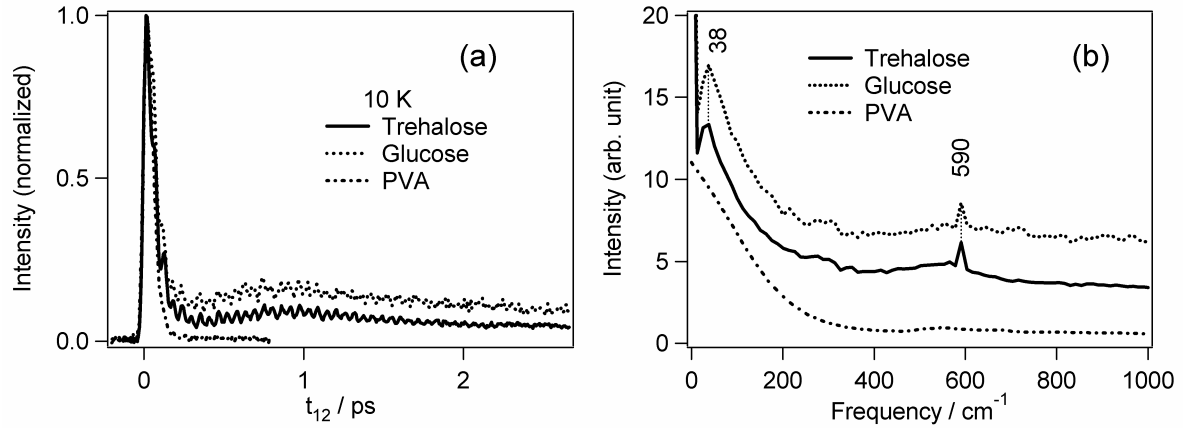


図2 . (a) $t_{23} = 387 \text{ fs}$ に固定して測定した 10K における 3PPE 信号(3PEPS-scan)。 (b) その 3PPE 信号をフーリエ変換したスペクトルの実数部。

また、図3(a)のように t_{13} の値を 100 ps 以上にしてもフォノンモードによる振動が消えていないことがわかる。このモードは 1 回振動する程度の critically damped oscillation なので、このような遅い時間領域では通常観測されない。これは、フォノンモードによる振動がホログラムとして系に記録されている可能性を示唆している。さらに、 t_{12} と t_{13} について 0 から 2.5 ps の範囲でエコー信号強度をプロットすると、図3(b)のような奇妙な図形が現れる(MS-scan)。 $t_{12} = 1.0 \text{ ps}$ と $t_{13} = 1.0 \text{ ps}$ に沿ってフォノンモードによる極大が現れるが、対角線方向には信号強度の極小が伸びていることがわかる。 $t_{12} = t_{13}$ の時にエコー信号が弱くなっていることを示しているが、これは $t_{23} = 0$ の 2 パルス光子エコーに相当する。なぜこのようなことが起こるのか、今後シミュレーションなどにより検討していきたい。

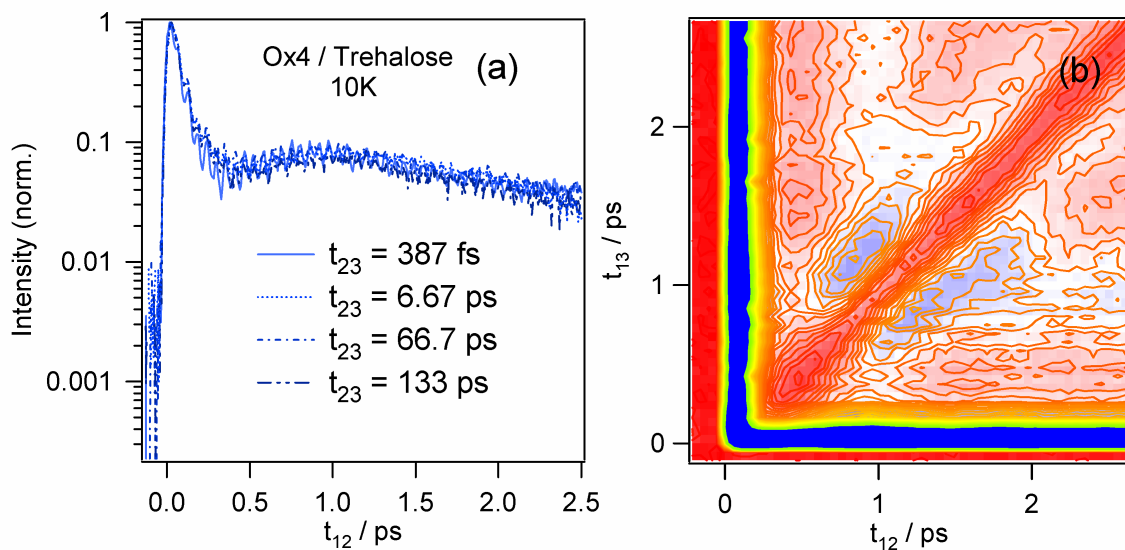


図3 . (a) 様々な t_{23} の値におけるエコー信号。(b) エコー信号の 2 次元プロット(MS-scan)。