

## 真空紫外領域におけるアミノ酸の円二色性測定とその測定システム開発

(産総研<sup>1</sup>、神戸大院自然科学<sup>2</sup>、神戸大発達科学<sup>3</sup>)田中真人<sup>1</sup>、渡辺一寿<sup>1</sup>、山田亨<sup>1</sup>、金子房恵<sup>2</sup>、中川和道<sup>2,3</sup>

## 【序】

円二色性(CD)はタンパク質などのキラル生体分子の構造解析などに広く利用されている重要な基礎的な光物性の一つである。しかしアミノ酸や糖といった生体分子が主に吸収する真空紫外(VUV)領域ではその実験の困難さから今まで CD 研究は殆どなされていない。そこで近年シンクロトロン放射を光源とし、一般的な透過型光弾性変調子で左右円偏光の変調分光を行うことで、VUV 領域における CD 測定が可能なビームラインが稼動、利用されるようになってきた[1]。

しかしこの手法では透過型光弾性変調子の透過限界、実質的には波長 140nm 程度までの測定しかできない。そこで我々は偏光可変アンジュレータを円偏光源として用いることで透過型位相子では測定できなかった波長 140nm 以下の VUV 領域においても CD ならびに直線二色性(LD)が同時測定可能なシステムを開発し、実際にアラニンなどのアミノ酸薄膜を試料として VUV-CD の測定に成功した[2] のでその詳細を報告する。またアミノ酸分子の固体と水溶液状態における CD の違いからその構造の変化についても考察を行う。

## 【実験】

VUV-CD&LD 同時測定ビームラインは産総研の電子蓄積リング TERAS BL-5 に設置した。図 1 にその光学系と測定システムのアウトライン[2]を示す。

4 周期の変調可変直交磁場型アンジュレータを光源として、約 2Hz で左右円偏光を位相変調させて発生させている。

分光された光の強度は試料前後で光電子増倍管により検出される。サーボシステムによりその直流強度成分を一定値に保ったまま、試料前後の光強度差の交流成分のみを 2 台のロックインアンプで増幅して観測する。このとき参照信号であるアンジュレータ変調周波数  $f$  に対して  $1f$  モードのロックインアンプが CD を、 $2f$  モードが LD を主に検出する。現在このビームラインでは波長 70~250nm の光の利用が可能である。

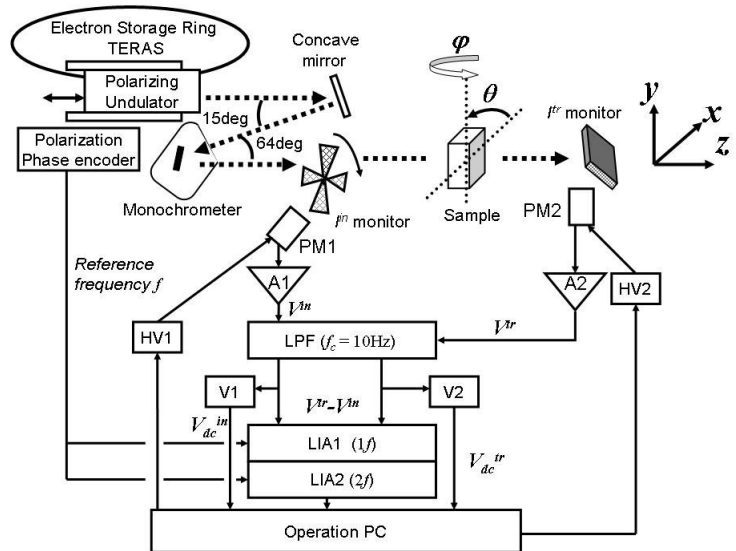


図 1

VUV-CD&LD 同時測定ビームライン BL-5 の光学系、測定システムのアウトライン。

PM1&2, photomultiplier; HV1&2, electric high voltage suppliers; A1 and 2, I/V amplifiers; LPF, electrical low frequency pass filter ( $f_c = 10$  Hz); V1 and 2, digital voltage meter (sampling rate = 100 Hz); LIA1 and 2, digital lock-in amplifier operated in  $1f$  and  $2f$  mode, respectively.

試料として異方性のない $\text{MgF}_2$ (c軸)や $\text{SiO}_2$ 上に真空蒸着したアミノ酸(アラニン等)の薄膜(膜厚約100nm)を使用した。異方性をもつ試料の場合、観測されたCDスペクトルはLDなどの直線異方性に起因する信号が複雑にからみあったものになることが知られている。そこで異方性のある試料(ロイシン等)のCDとLDスペクトルを試料角度(図1中の $\theta, \phi$ 方向)を変化させて測定することで、CDとLDなどが混在した信号から真のCDとLDスペクトルを得ることを試みた。また偏光解析より得た光学系等のパラメータ[3]とMueller行列演算による解析から、測定スペクトルの校正を行った。得られたVUV-CD&LDスペクトルを市販のCD計(JASCO J720WI)のものと比較することで本測定系の正確さを評価した。またそれら薄膜のCDスペクトルと水溶液のものとの比較を行った。

### 【実験結果と考察】

図2に等方性のL-,D-,DL-アラニン(Ala)薄膜のVUV-CDスペクトル測定結果(■、●、▲)と市販のCD計による結果(各実線)を示す[2]。波長190nmまでの領域で市販のものとは非常に一致が得られており、かつL体とD体で対称なスペクトルが得られたことなどから、波長120nmまでのVUV-CD測定に成功したと結論した。

図3(a)にはロイシン(Leu)薄膜のVUV-CDを、(b)にはVUV-LDスペクトルをそれぞれ示した。これらも市販のCD&LD計による結果と良い一致を示している。このとき異方性の有無による差(図3(a)の●と□)もほとんどなく、異方性試料においてもVUV領域でCDとLDを分離し正確に測定することに成功した。

得られたCDスペクトルを比較してみると、波長180nm付近の構造はAlaとLeuで類似しているが、波長160nm付近はCDが反対になっている。

また市販のCD計による波長190nmまでのCD測定より、Alaの薄膜と水溶液とではCDが反転していることが判明している[4]。これらはアミノ酸の周辺環境などによる分子構造の変化を如実に反映していると考えられる。講演時には、VUV-CD&LD測定法や、これらCDの変化やLDスペクトルの解釈などの詳細な議論を理論計算結果などを踏まえて行う予定である。

### 【引用文献】

- [1] (a) Ojima N et al., *Chem Lett* 2001;30:522-523. (b) Clarke DT & Jones G J *Synchrotron Rad* 2004;11:142-149. [2] (a) Yagi-Watanabe K, et al., *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 2005; 144-147:1015-1018. (b) Yamada T, et al., *Rev Sci Instrum. in press*. (c) Nakagawa K, et al., *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 2005;144-147:271-273. [3] Yagi-Watanabe K, et al., *Nucl Instrum Methods Phys Res A. in press*. [4] Tanaka M, et al., *Enantiomer* 2002;7:185-190.

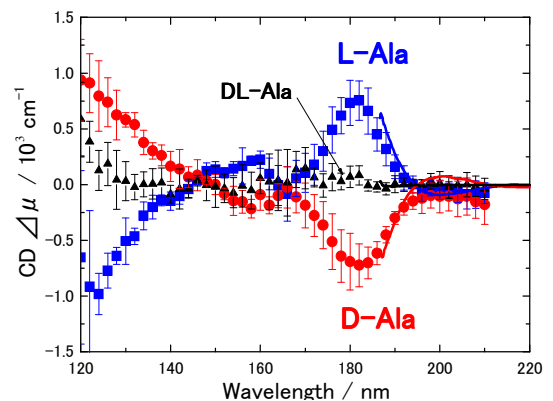


図2. アラニン薄膜のVUV-CDスペクトル

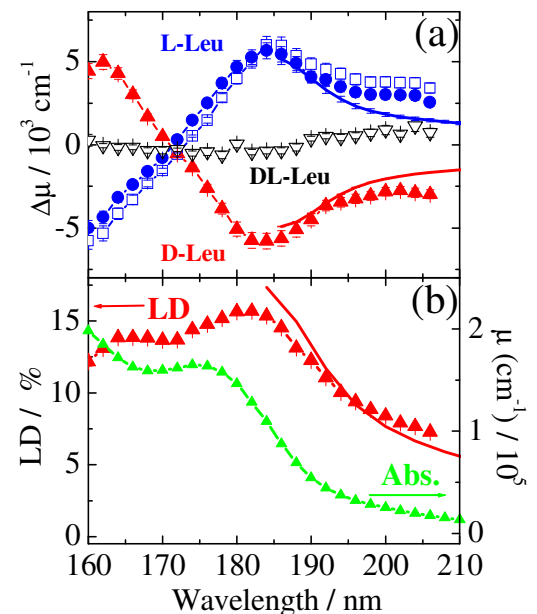


図3. (a) 異方性ロイシン薄膜のVUV-CDスペクトル(白抜きは等方性薄膜の結果)、(b)ロイシン薄膜のLDスペクトル(赤)と吸収(緑)。(a),(b)ともに実線は市販のCD計による測定結果を示している。