

DNA 薄膜の軟 X 線分光研究

藤井健太郎¹, 小林英一², 菅谷雄基³, 横谷明德^{1,3}, 岡島敏浩²

¹原子力機構先端基礎, ²SAGA-LS, ³茨城大学

背景・目的

DNA 分子は真空中においても僅かな水分子が DNA に吸着していることが知られている. しかし, DNA の水和状態変化に関する詳しい実験についてはあまり報告されていない. 本研究は, DNA に強固に吸着した水和水分子が電子状態変化にどのように寄与しているかを明らかにすることが狙いである. そこで, 熱処理あるいは低温に冷却した DNA に対して, DNA の表面およびバルク敏感な軟 X 線吸収スペクトルの同時測定を行った.

実験

大気下で作成した DNA 薄膜を測定のため, 真空チャンバー内に導入するが, 真空中 ($<10^{-7}$ Pa) においても 1 塩基あたり 5 個以上の水分子が DNA に吸着していることが知られている. この水分子の影響を除去するため, 真空中で加熱およびその後に冷却・水分子を暴露した薄膜について, NEXAFS スペクトルの測定を行った.

結果・考察

窒素 K 殻 NEXAFS スペクトルでは, 水和により 402 eV 付近のピークが 401.4 eV にシフトした. 乾燥状態で 402 eV 付近に存在するピークは, 核酸塩基の環外の C=O や C-NH₂ 基に由来したピークと帰属されている. 水和により, 核酸塩基のプリンあるいはピリミジン環のこれらの官能基付近への水分子の吸着による電子状態変化を反映して, ピークがシフトしたものと推測される. またオフライン実験において, 各々の DNA 薄膜についてのイオン化ポテンシャルを測定したところ, 加熱によりイオン化ポテンシャルが 0.4-0.6 eV 程度高エネルギー側にシフトすることが明らかになった. イオン化ポテンシャルは表面の状態に影響を受けるので, 加熱により DNA 薄膜に吸着した水や膜中の分子が脱離や分解したため変化したと思われる. 現在, NEXAFS スペクトルの結果と比較し, DNA 分子と水との相互作用や加熱による分子の分解メカニズムについて解析中である.

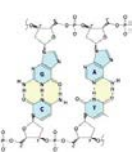
(メモ)

DNA薄膜の軟X線分光研究

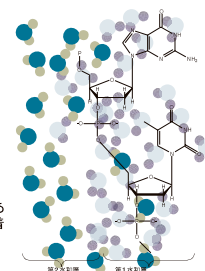
○藤井 健太郎¹、小林 英一²、菅谷 雄基³、横谷 明徳^{1,3}、岡島 敏浩²

¹日本原子力研究開発機構、²SAGA-LS、³筑城大学

DNA 分子には、真空中においても僅かな水分子がDNA に吸着していることが知られている。しかしDNAの水和状態変化に関する詳細についてはあまり報告されていない。本研究は、DNAに強固に吸着している水分子がDNAの電子状態変化にどのように寄与しているかを明らかにすることを狙った。熱処理(〜180℃)あるいは低温(〜-80℃)に冷却したDNAに対してDNA薄膜の表面敏感な全電子収量スペクトルおよびバルク敏感な全電子収量スペクトルの同時測定を行った。表面敏感な軟X線吸収スペクトル上では、窒素K殻領域において水和により、核酸塩基の環外のC=OやC-NH₂基に由来すると帰属されている402eV付近のピークが401.4eVにシフトした。核酸塩基のプリンあるいはピリミジン環中に存在するこれらの官能基付近への水分子の吸着により、DNA中の核酸塩基の電子状態変化が変化してピークがシフトしたものと推測される。



窒素・塩基
リン・主鎖



真空中でも1塩基あたり5分子の水が吸着

DNAの構造

DNAに配位している水分子の状態(水和層)の模式図

実験1@BL12
DNA薄膜のNEXAFSスペクトル
(膜厚依存性)
DNA (from Calf Thymus) 薄膜
膜厚: ~70nm, ~300nm, ~600nm
全電子収量(表面敏感)と全電子収量
(バルク敏感)を同時に測定

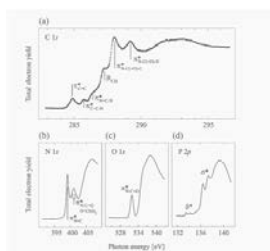
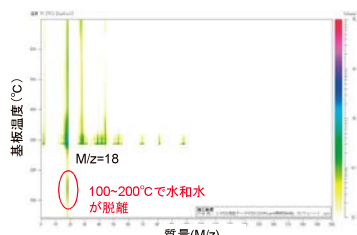


Figure 3. NEXAFS of the four relevant absorption thresholds. Assignment of the observed resonances is based on the building block model. For details, see text.

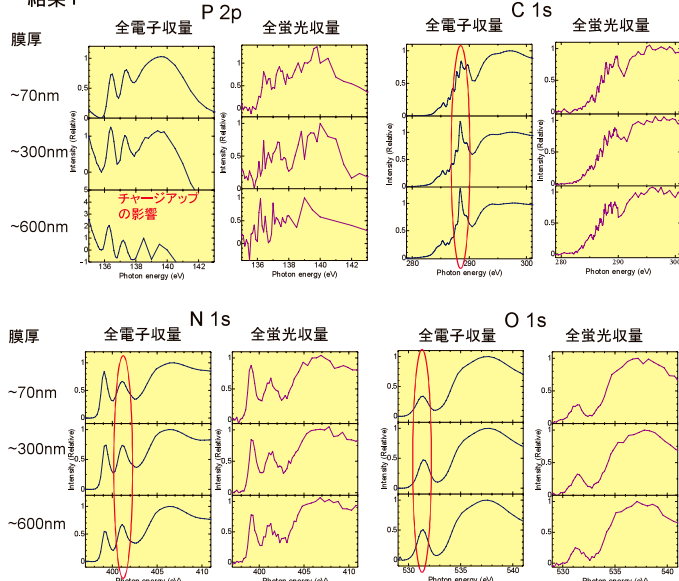
K. Kummer et al.
J. Phys. Chem. B **114** (2010) 9645-9652.



DNA薄膜のTDS測定結果

実験2@BL12
乾燥・水とDNAのNEXAFSスペクトル
加熱(180℃~220℃)
加熱後に冷却(〜-80℃)
冷却後DNA薄膜を
水雰囲気(〜10⁻⁴Pa)に暴露

結果1



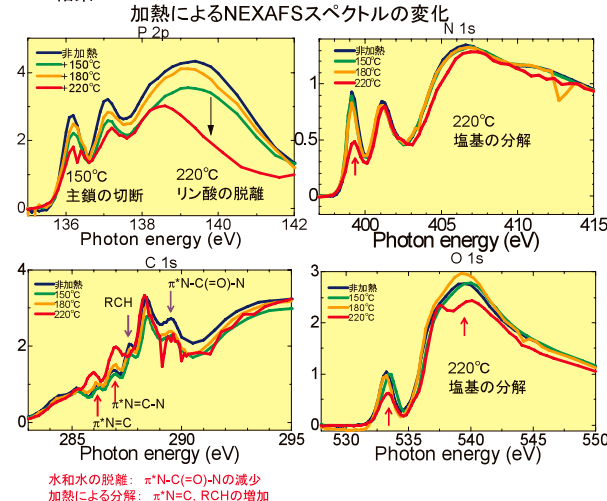
膜厚が増すにつれ、イオン化閾値直下のピーク強度が増強された。
全電子収量スペクトルでは膜厚の変化によるピーク強度の変化が見られない。

SPring8において追加実験

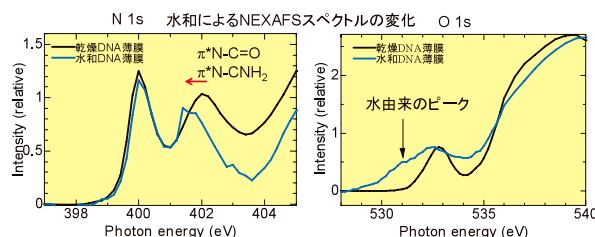
表面角度の変化	TEY ≠ TFY
基板の変化	TEY ≠ TFY
サンプルバイアス(〜18V) 電圧を印加	TEY = TFY

運動エネルギー〜0eVの光電子が膜厚の増加により急激に増加したためと推察。

結果2



水と水の脱離: $\pi^*N-C(=O)-N$ の減少
加熱による分解: $\pi^*N=C$, RCHの増加



プリンあるいはピリミジン環外の官能基に由来したピークが水の吸着により変化した。

まとめ

1. DNA薄膜の膜厚変化によりNEXAFSスペクトル変化

膜厚の増加により一部のピーク強度が増強
→チャージアップの影響などにより、低運動エネルギー光電子が急激に増加したものと推察。

2. DNAの加熱によるNEXAFSスペクトル変化

〜180℃ 水と水の脱離によるスペクトルの変化

<200℃ DNAモノマーへ分解

<220℃ モノマー分子の分解

水和により、塩基分子の環外の官能基由来のピークシフトを確認