

内殻励起から始まる DNAの損傷過程

ヌクレオチド水溶液の軟X線分光実験

東京農工大学大学院
工学研究院 先端物理工学部門

島田紘行

「プラズマ科学における分光計測の高度化と原子分子過程研究の新展開」

「原子分子データ応用フォーラムセミナー」合同研究会

核融合科学研究所 2016/01/27

共同研究者

- 液体分子線分光実験

- 農工大

- ・ 鵜飼正敏
 - ・ 修士課程の学生多数

- 原子力研究機構

- ・ 横谷明德, 藤井健太郎

- SPring-8

- ・ 福田義博, 斎藤祐児

- Kassel univ. (Germany)

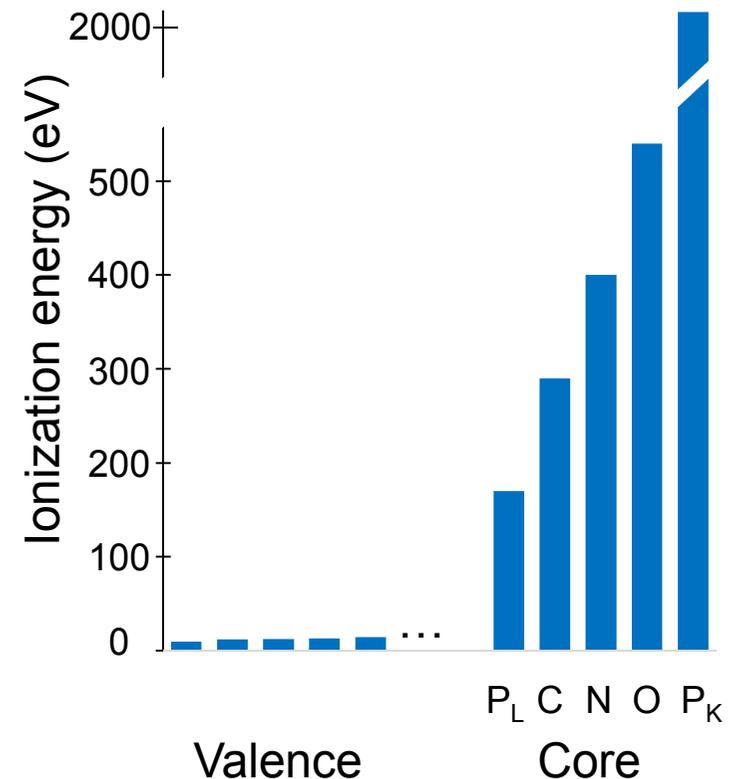
- ・ A. Knie, C. Ozga,
A. Ehresmann

概要

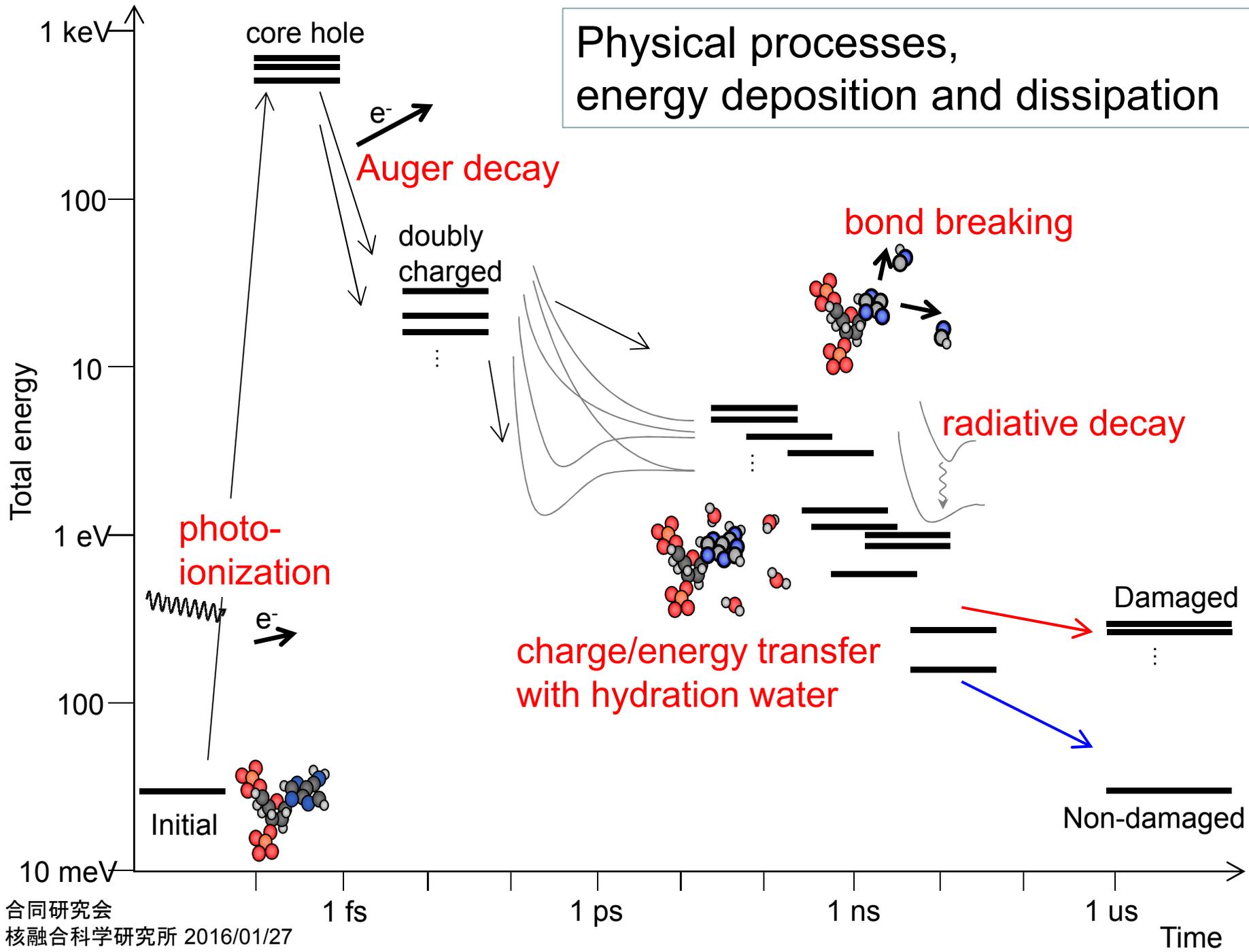
- 生体中のDNAの放射線による損傷過程はどのように進んでいくのか？
- DNA分子の内殻電子がイオン化した際に何が起こるか？
- 放射線から "DNA分子+溶媒" 複合系へのエネルギー授受過程ととらえる
- 様々な分光手法を駆使して反応を追跡し、どの結合がどのような割合で切断されるかを実験的に突き止める

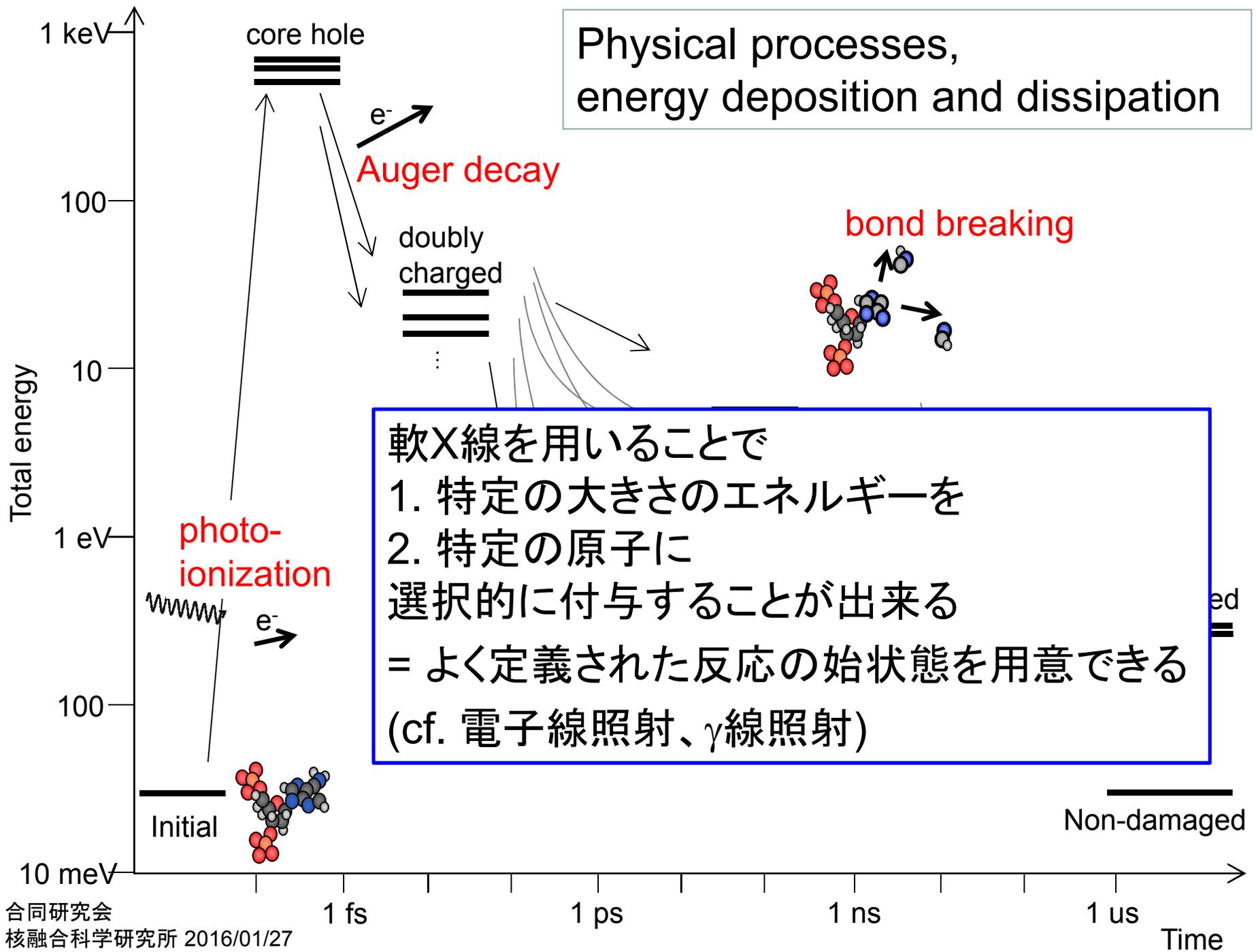
背景

- 現在の放射線量評価は多くの(非自明な)仮定に基づいた計算に依拠している [ICRP pub. 103 / 89]
- 難修復性のクラスター損傷が重大な生物学的影響 [DT Goodhead, Int. J. Rad. Biol. 65, 7 (1994)]
- 価電子イオン化
 - 単純、修復の容易な損傷?
- 内殻電子イオン化
 - クラスター損傷?
 - オージェ崩壊による2価イオンの生成、および解離
 - 放出したオージェ電子による隣接部位の更なるイオン化



Physical processes,
energy deposition and dissipation





軟X線を用いることで

1. 特定の大きさのエネルギーを
2. 特定の原子に

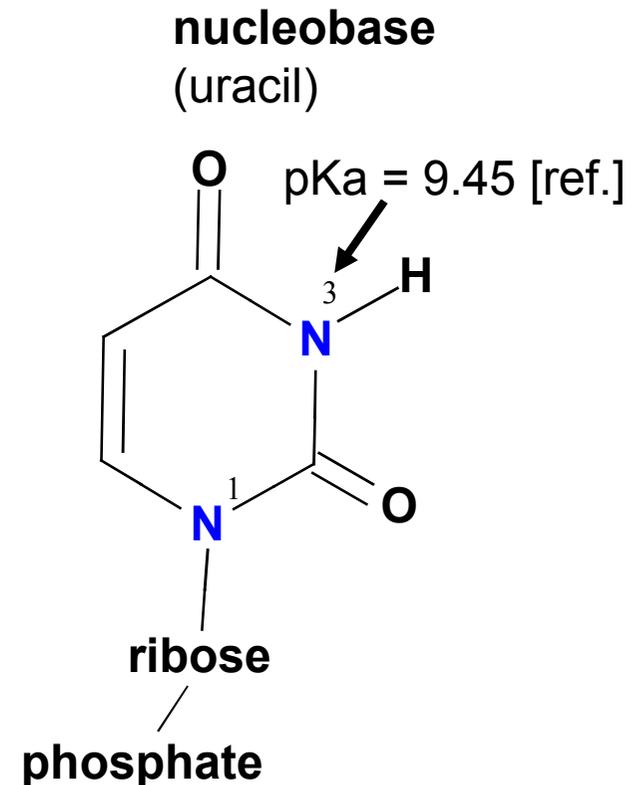
選択的に付与することが出来る
 = よく定義された反応の始状態を用意できる
 (cf. 電子線照射、 γ 線照射)

ヌクレオチド

- 核酸塩基、糖、リン酸基からなる
- N原子は塩基部位のみに存在
- 400 eV 付近の軟X線を用いて塩基部位のみを選択的にプローブ

核酸塩基

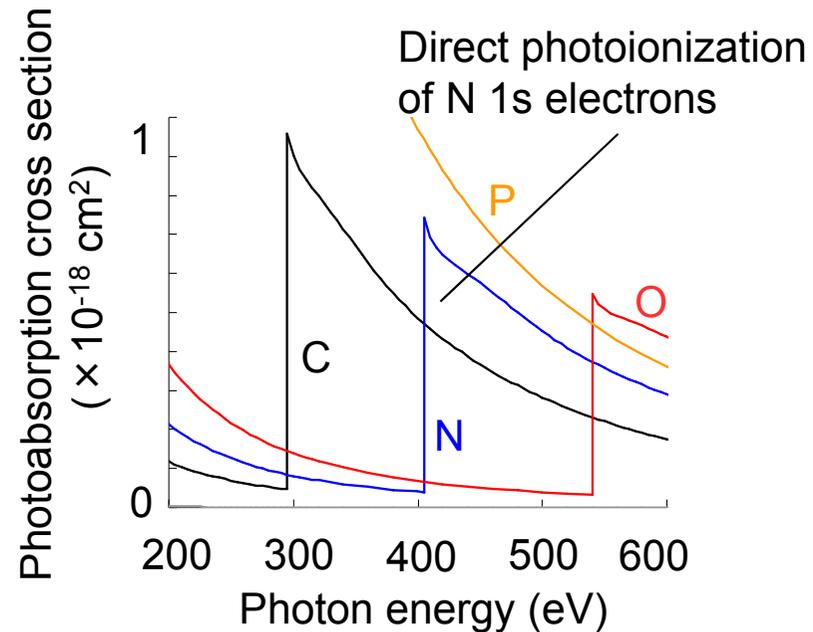
- ヘテロ原子を含む π 共役平面環状構造
- C, N, O $2p_z$ からなる π 軌道は環全体に非局在
- 強い $1s \rightarrow \pi^*$ の電子遷移



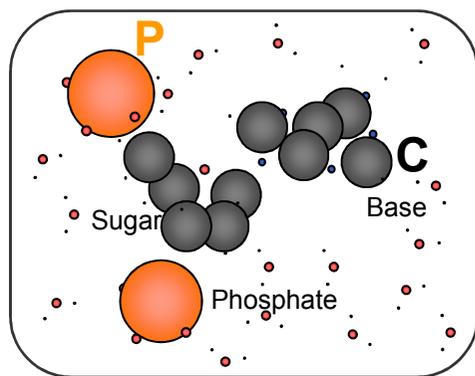
nucleotide
(uridine 5'-monophosphate)

軟X線による元素選択的エネルギー付与

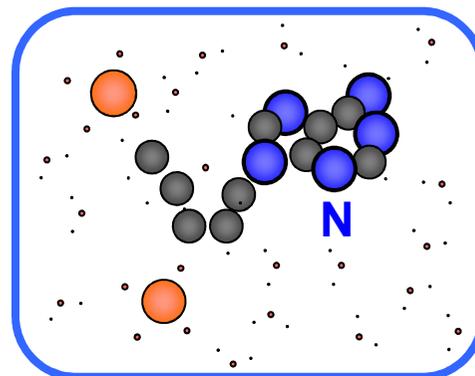
- 光吸収断面積はK殻吸収端で増大する



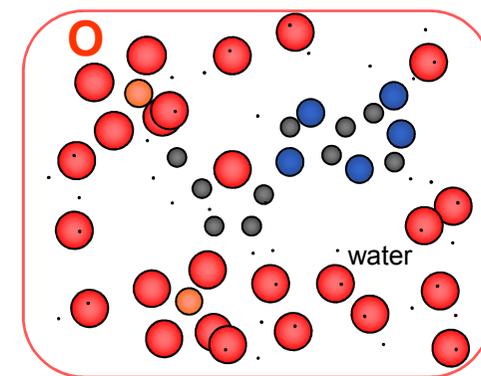
溶液構成元素の相対断面積 [島田, 鵜飼, 放射線化学 97, 3 (2014)]



~290 eV



~400 eV



~540 eV

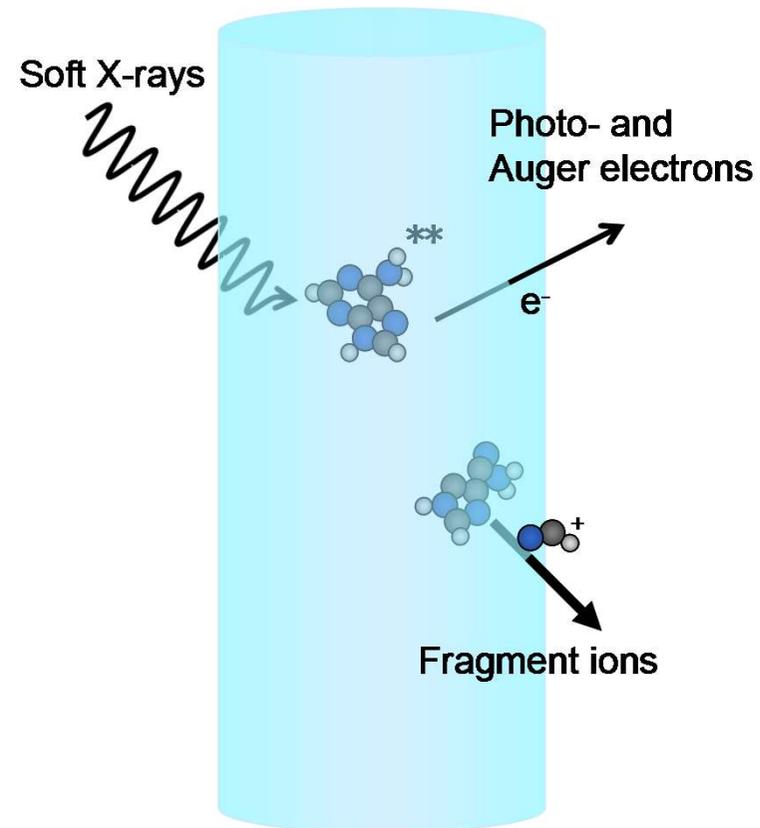
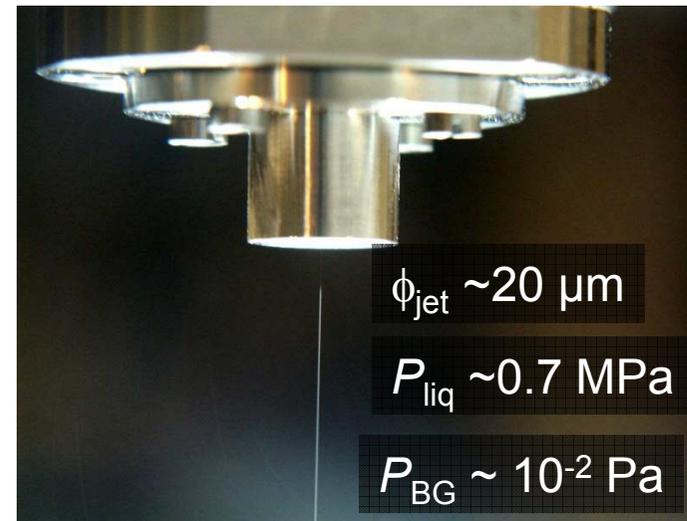
液体分子線

- 水和ターゲット
 - 生体環境を模した実験
- 単色化 波長可変 軟X線
 - 特定元素(N)の選択励起
- 荷電粒子の検出
 - 光電子、オージェ電子



液体分子線技術を用いて
水溶液を真空に導入

[Ukai *et al.*, Radiat. Phys. Chem. **78** (2009) 1202]

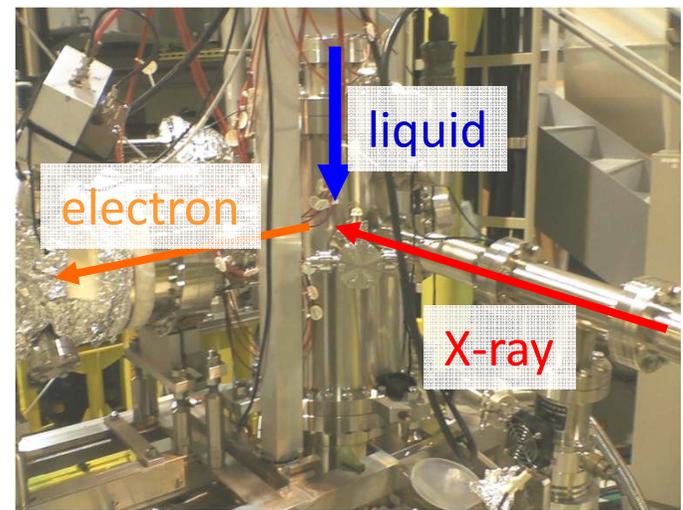
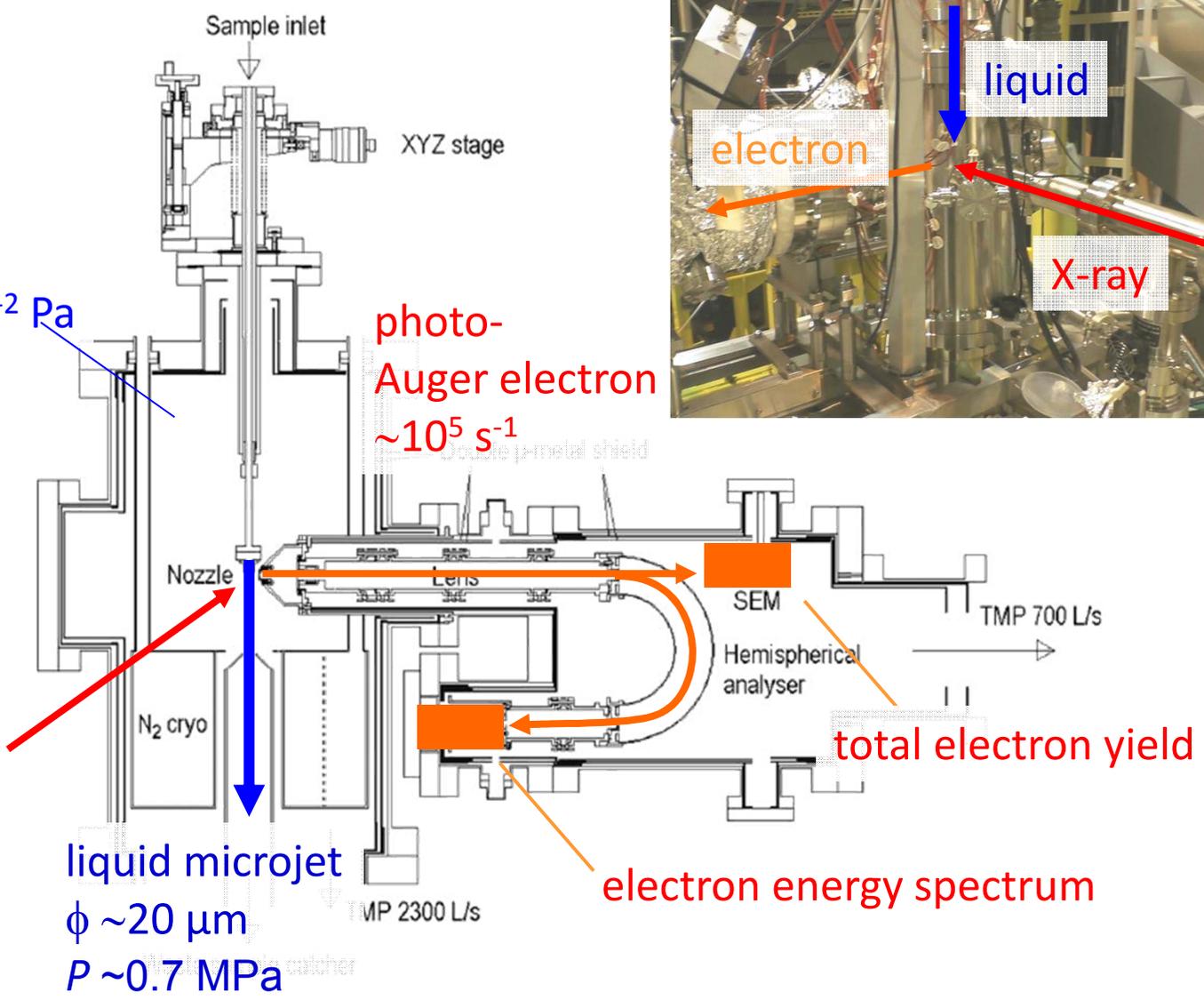


実験装置

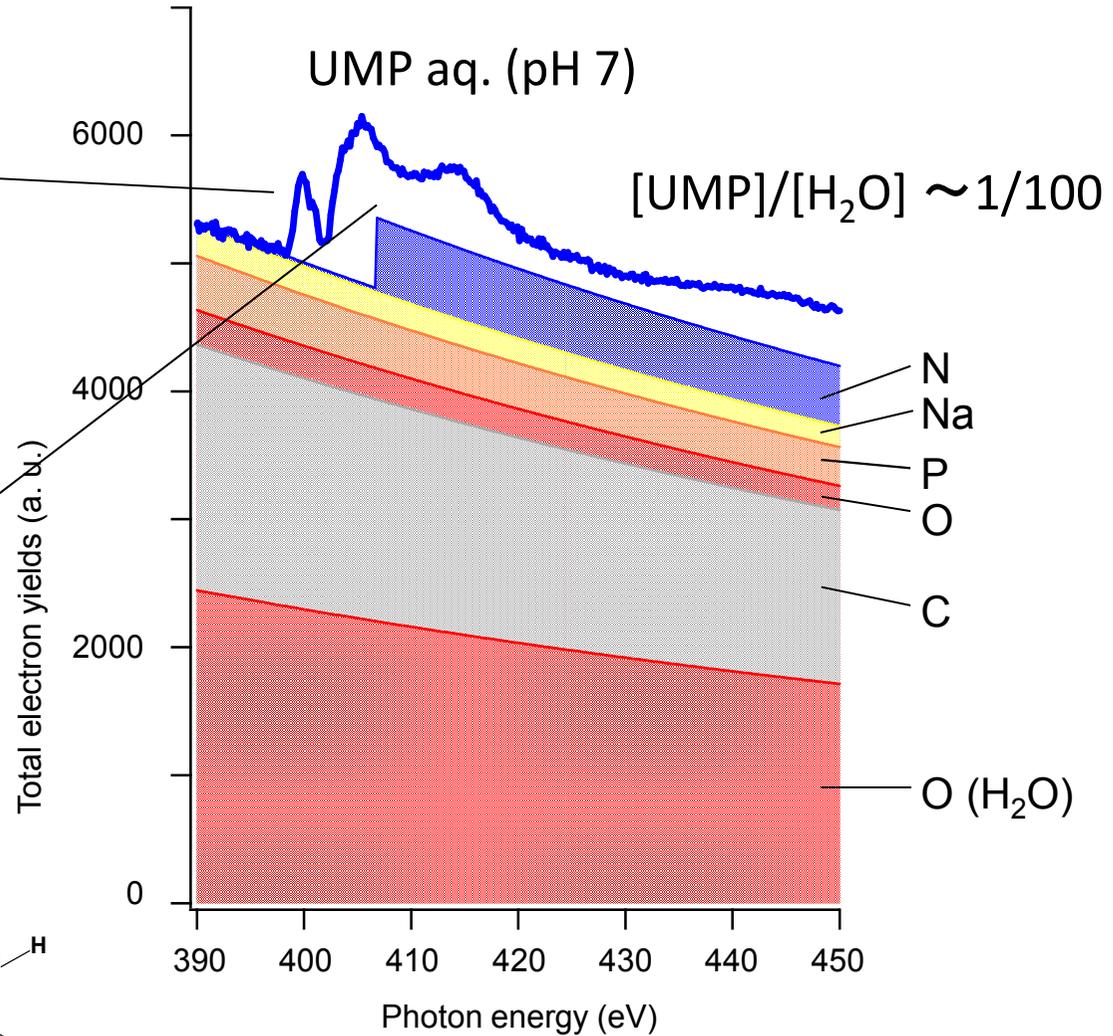
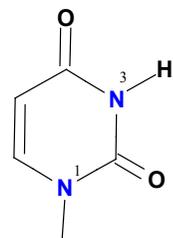
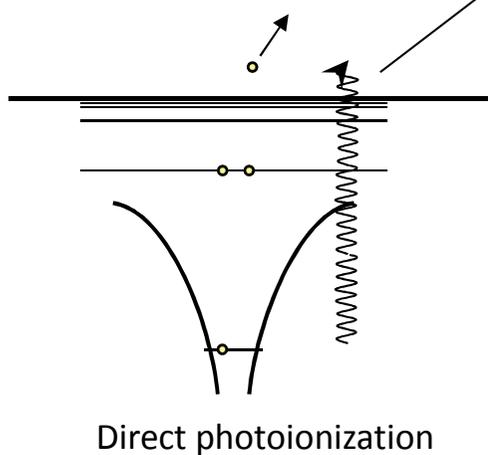
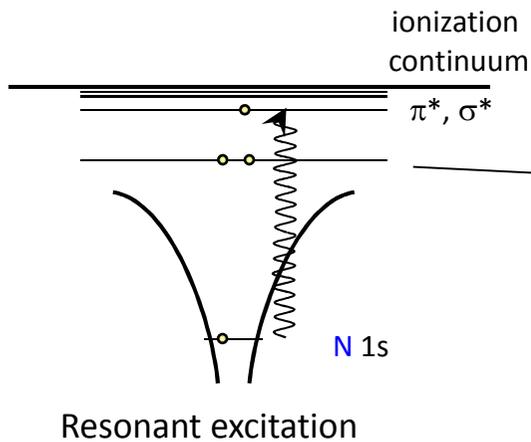
SPring-8
BL-23SU

pressure:
 $P_{BG} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa

soft X-ray
 $\phi \sim 60 \mu\text{m}$
 $E \sim 400$ eV
 $I \sim 10^{11}$ s⁻¹



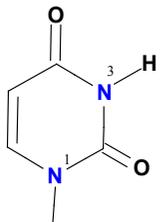
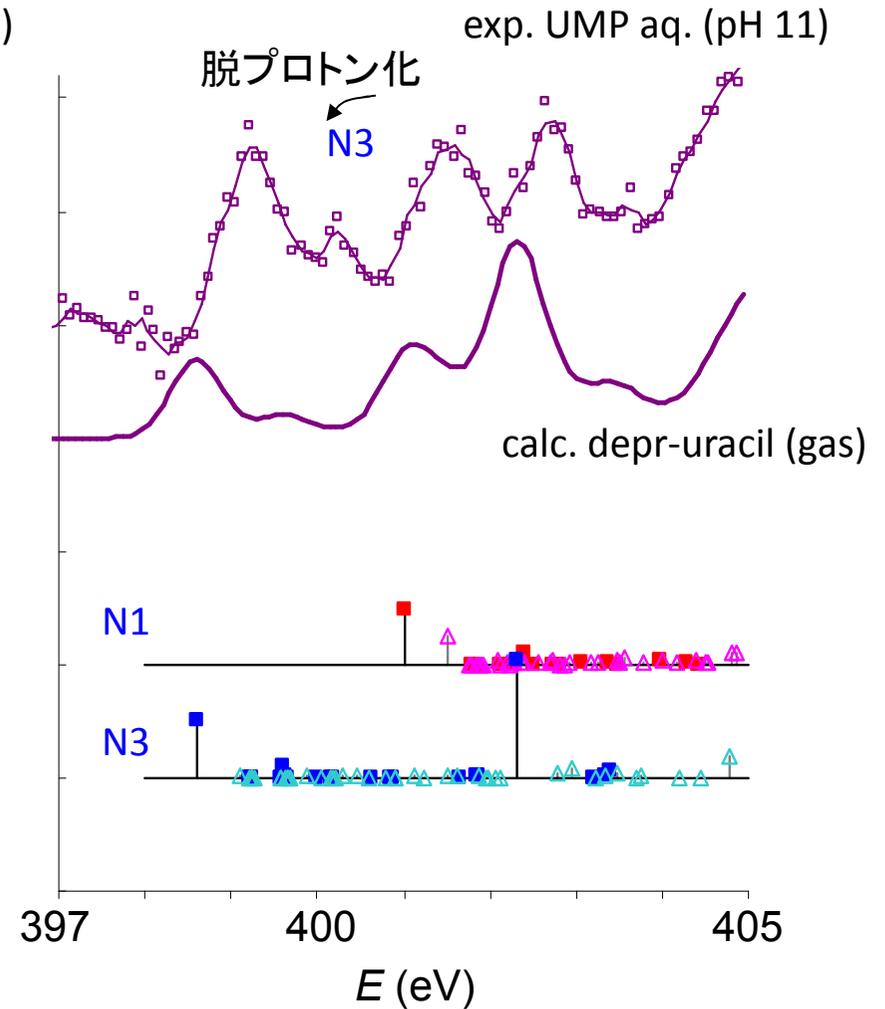
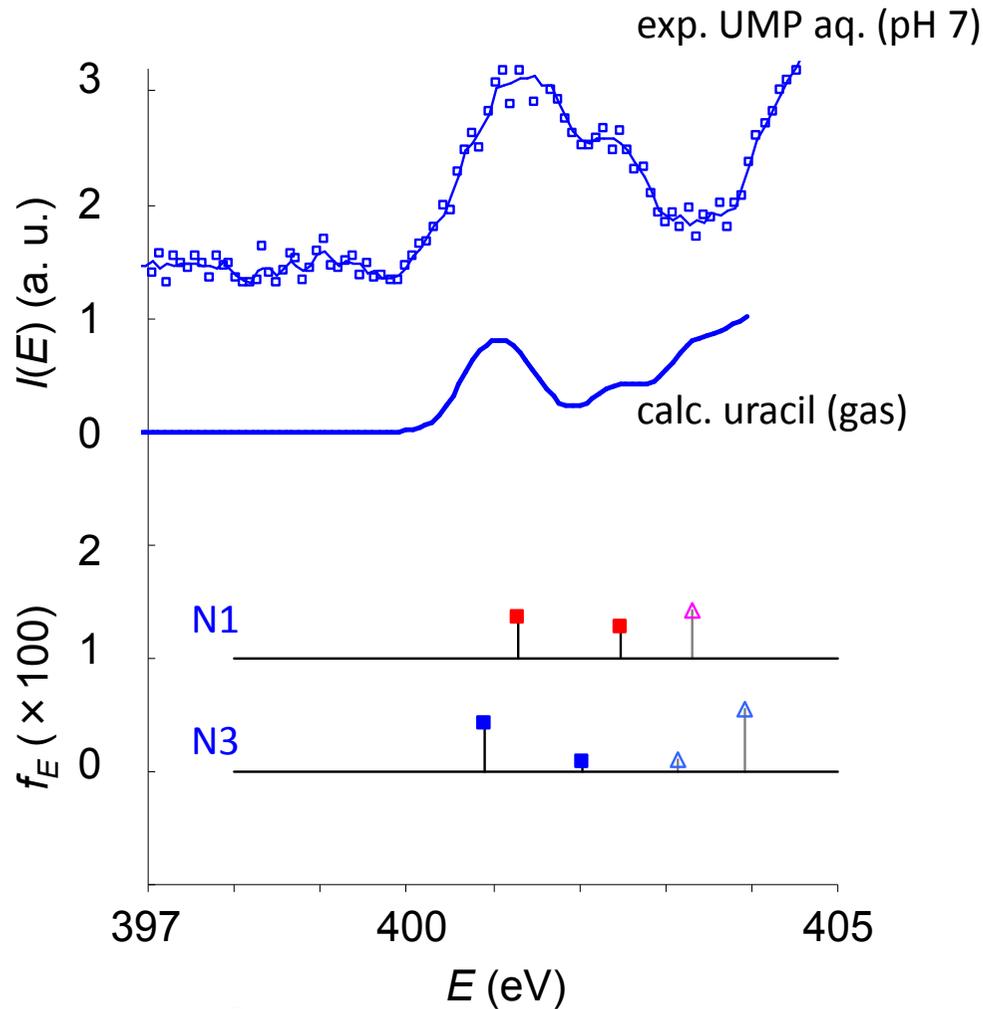
ヌクレオチド水溶液の吸収スペクトル



[H. Shimada et al., J Chem Phys 142, 175102 (2015),
H. Shimada et al., J Chem Phys 141, 055102 (2014),
H. Shimada et al., Chem Phys Lett 591, 137 (2014)]

DFT計算との比較

Transition potential + double basis set
Becke88 + Perdew86 / TZVP
Kolczewski *et al.*, J. Chem. Phys. **115**, 6426 (2001)



- N3 1s level become shallower when deprotonated

[H. Shimada *et al.*, J Chem Phys 142, 175102 (2015)]

結論

- 内殻空孔状態から始まるDNA損傷過程を調べる目的で水溶液ヌクレオチドに対する軟X線吸収分光、光電子分光、オージェ電子分光を行った。
- 窒素K殻近傍吸収スペクトル(エネルギー付与過程)は気相の電子構造+水素結合でほぼ正確に理解できたといえる。
- X線吸収後に起きるオージェ過程によって、始状態のエネルギーの大部分が放出される。その後、系は数10eVのエネルギーを持つ高励起2価イオン状態となる。