

光電子スペクトル変化として検出された DNA 関連分子の軟 X 線照射効果 Effects of soft X-ray irradiation to DNA related molecules detected by changes of photoelectron spectra

小沼草太¹, 横谷明徳^{2,1}

¹茨城大学理工学研究科, 〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

²量子科学技術研究開発機構〒263-8555 千葉市稲毛区穴川 4-9-1

Sota ONUMA¹ and Akinari YOKOYA^{2*}

¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,
2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512, Japan

² Institute for Quantum Life Science, National Institutes for Quantum Sciences and
Technology, Inage-ku, Chiba 263-8555, Japan.

1 はじめに

核酸塩基は DNA の遺伝暗号を担う重要な官能基であり、その電子状態は放射線による DNA 損傷の生成プロセスに影響を与えられられる。これまでにハロゲン化ウラシルのペレット試料に対して軟 X 線光電子分光測定を実施し、重いハロゲン原子ほど価電子帯と伝導帯のエネルギーギャップが小さくなり、DNA 損傷生成を促進する可能性があることを報告してきた[1-3]。一方、通常の核酸塩基については、過去にガスや蒸着薄膜を試料とする光電子分光測定の例はあるものの、ペレットのような微結晶（固相）が集合した試料での測定例はほとんどない。ガスや蒸着薄膜とは異なり、固相では真空界面とバルクで異なる電子状態が実現している可能性がある。本研究では DNA の 4 塩基のうちのアデニンに着目し、ペレット試料を作成して光電子分光測定を行った。

2 実験

錠剤成型器を用いて、アデニン (A) の粉末 (80 mg) からペレット試料 (10 mm φ) を作成した。BL-27A の光電子分光ステーションで、2,500 eV の軟 X 線を励起源として窒素、炭素の内殻の XPS 測定を行った。その際のパスエネルギーは 44 eV に設定した。またチャージアップ防止のため、5 eV の低エネルギー電子を試料表面に照射しながら測定を行った。

また対照実験として、過去に同じ計測システムで光電子分光測定を実施してきたプロモウラシル (BrU) の粉末についても同様にペレット試料を作成し、光電子分光測定を行った。

3 結果および考察

N 1s 軌道, C 1s 軌道の光電子スペクトルを図 1 に示す。10 分ほどかけて 1 スペクトルを計測したが、計測するに従い光電子の運動エネルギーが低エネルギー側にシフトした。最初の測定と 50-60 分後の測定では、N 1s と C 1s のピークがそれぞれ約 3.0 eV と 2.0 eV シフトした。さらに半値幅は、それぞれ倍以上に広がった。また計測の途中で一度軟 X 線ビーム照射を中止し 30 分ほどおいてから計測を再開したが、シフトが戻ることはなかった。

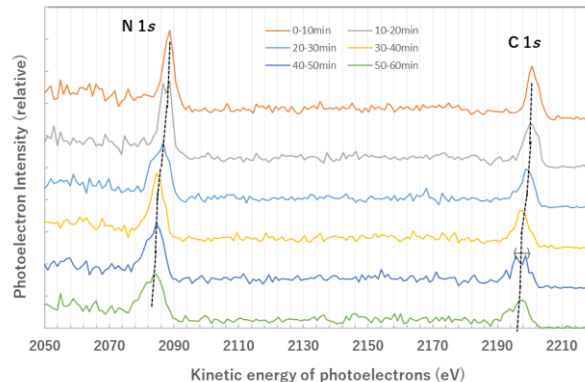


図 1 : アデニンのペレット試料の N 1s 軌道, C 1s 軌道からの光電子の運動エネルギースペクトル

一方、比較対照のために行った BrU のペレット試料では、図 2 に示すように 7 時間の繰り返し測定とその間の軟 X 線照射に対して、N 1s と C 1s それぞれのピーク位置、半値幅にほとんど変化は認められなかった。

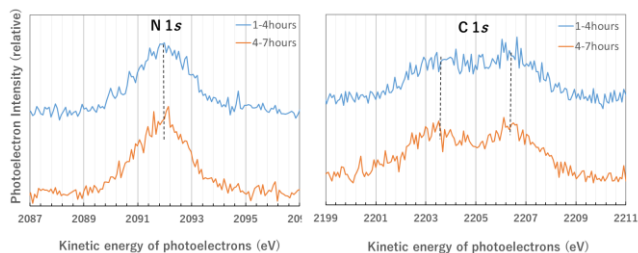


図 2 : BrU ペレット試料の N 1s 軌道 (左図) , C 1s 軌道 (右図) からの光電子の運動エネルギースペクトル。青が測定開始直後, 赤が 4-7 時間後。

以上の結果から, ビームを停止してもシフト量が変化らなかったことから光電子スペクトル変化はチャージアップによる効果でなく, アデニンは軟 X 線照射により非常に敏感に変質して行く性質があると結論づけられる。これは BrU や他のハロゲン化ウラシルでは見られない現象であり, DNA 損傷生成の物理化学的プロセスに大きく寄与している可能性がある。光電子の運動エネルギーが低エネルギー側にシフトしたことから, 結合エネルギーは大きくなったと推測される。どのような分子構造・電子状態の変化が生じたのかが興味のあるところである。また他の塩基やヌクレオシド分子, ヌクレオチド分子を系統的に調べ, 軟 X 線照射に対する分子の脆弱性を明らかにして行く必要もあると思われる。

謝辞

本研究を進めるにあたり JAEA の馬場祐治博士, QST 所属の大原麻希博士, 及び泉雄大博士には, 光電子分光測定及びそのスペクトル解析に関して大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。また本研究は, 科研費(Grant Number JP20H04338), 文科省 Q-LEAP フラッグシッププログラム (JPMXS0120330644)の支援を受けて実施しました。

参考文献

- [1] M. Hirato *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 14836-14847 (2023).
- [2] Y. Izumi *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 4422-4428 (2024)
- [2] S. Onuma *et al*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* **547**, 165225 (2024)

* yokoya.akinari@qst.go.jp