

特異値分解法を用いた有機化合物の吸収スペクトル解析

Analysis of UV-vis spectra for organic composites with singular value decomposition

応用化学生物学科 川辺豊 (Yutaka KAWABE)

In order to decompose spectral data of mixed materials into those for constituents, singular value decomposition has been widely used. However, it is impossible to reconstruct spectra of each component only from experimental data, so some constraint conditions should be introduced to extract original spectra. We applied a method to obtain all positive valued spectra which can reproduce experimental results uniquely when the sample was made by two components. The method was successfully applied to analyze cis-trans isomerization, degradation of laser dyes, and coupling of hemicyanine dyes to DNA.

複数の混合物からなる吸収スペクトルデータを構成成分に分離する手法として、特異値分解 (SVD) が広く用いられている。しかしながら有機化合物の UV 可視スペクトルのように広帯域かつ相互の重なりが大きい場合、適当な仮定なくしてはデータから元のスペクトルを完全に復元することは不可能である。われわれは、2 成分から構成される多数のスペクトルデータから、2 つのスペクトル要素を SVD によって抽出し、それらの線形結合として最適な構成成分のスペクトルを復元するアルゴリズムを提案した。それを高分子中のアゾカルバゾール化合物において、光照射後のトランス体とシス体の混合物のスペクトル分離に適用し、シス体のスペクトルを決定することができた [1,2]。

さらに本手法を、DNA 複合体中の色素の劣化解析や、DNA 水溶液中で相互作用するヘミシアニン色素に適用した。後者においては、水溶液中のヘミシアニンの吸収スペクトルと蛍光強度が DNA と共存することで大きく変化することから、両者の相関を検討するために吸収スペクトルの解析を行ったものである。Fig.1(a) に 4-[4-(dimethylamino)stylyl]-1-methyl pyridinium iodide (pHemi1) 水溶液 (10^{-5}M) 中に DNA を加えた際の吸収スペクトルの一部を示す。DNA により長波長化と浅色化が起きていることが示されている。このデータより構成成分を抽出したものが Fig.1(b) であるが、実験データはこの両者の線形結合でほぼ再現でき、蛍光強度が成分 1 の重みに概ね相関していることも確かめられた。この場合は等吸収点と比較的明らかなのでやや自明ではあるものの、溶液中で DNA と結合した発光性の分子と自由な状態の非発光分子が平衡していることが確認できた。

本研究において解析法の主要部分は吉川俊雄特別研究員によってなされ、実験データの取得は大学院生鈴木優稀によってなされたものである。

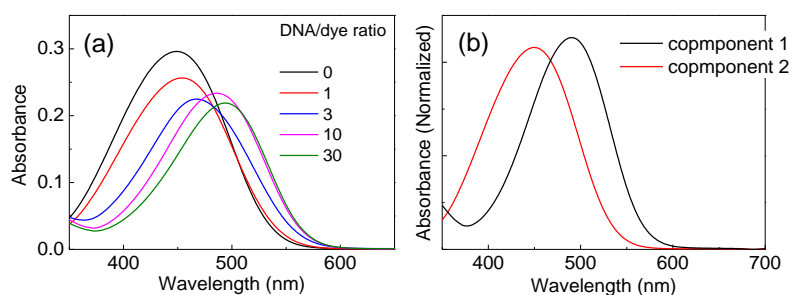


Fig.1 (a) Change of absorption spectra of p-Hemi1 by addition of DNA. (b) Two spectral components extracted from multiple spectra by SVD method.

[1] T. Yoshikawa et al. J. Opt. Soc. Am. B, **32** (4), 622–627 (2015).

[2] Y. Kawabe, et al. Proc. SPIE **9652**, 96520V (2015).