

アミノ酸の強レーザー場誘起解離性イオン化過程

(新潟薬科大学薬学部) 柘植雅士、相川祐貴、伊藤佑介、星名賢之助

【序】強レーザー場中における分子の特異的な振る舞いが明らかになってきた。特に、比較的サイズの小さな分子に関してはクーロン爆発、選択的結合解離、超高速水素移動反応などの反応ダイナミクスが明らかになり、光による反応制御が現実のものとなってきた。生体分子のような機能性分子へ拡張するためには、その Building block であるアミノ酸、ペプチド、糖類などの光応答を調べることが必要である。フェムト秒レーザーを用いたアミノ酸のイオン化は Vorsa らにより 195 及び 260 nm 光によるイオン化のみが報告されているが[1]、強レーザー場によるイオン化については全く知られていない。本研究では 795 nm 光を用いることで、強レーザー場中での解離性イオン化過程に着目した。

【実験】ポリイミド製のノズル内で加熱 (~ 200) 気化させたアミノ酸を連続分子線としてリニア型飛行時間型質量分析計のイオン化部へ導入した。イオン化光源として Ti:Sapphire レーザー再生増幅システムの出光 (795 nm, 100 fs, ~ 7 mJ/pulse) を使い、レンズ ($f = 250$) で集光し分子線と交差させた。レーザー強度、偏光方向はそれぞれ ND フィルター、 $\lambda/2$ 板で調整した。ガウシアンビームを仮定し電場強度を見積もると、レーザーエネルギー 1 mJ/pulse で 3.3×10^{14} W/cm² となった。空間電荷効果を見積もる条件にするため、スペクトル測定時のイオン化部圧力を 2×10^{-5} Pa 程度とした。

【結果と考察】図 1 にフェムト秒レーザー (795 nm, 100 fs, 2×10^{14} W/cm²) をアミノ酸に照射して得られた質量スペクトルを示す。3 種のアミノ酸すべてにおいて $[M-COOH]^+$ が最も強く観測され基準ピークとなり、電子衝撃イオン化(EI)によるスペクトル[2]と同様に、

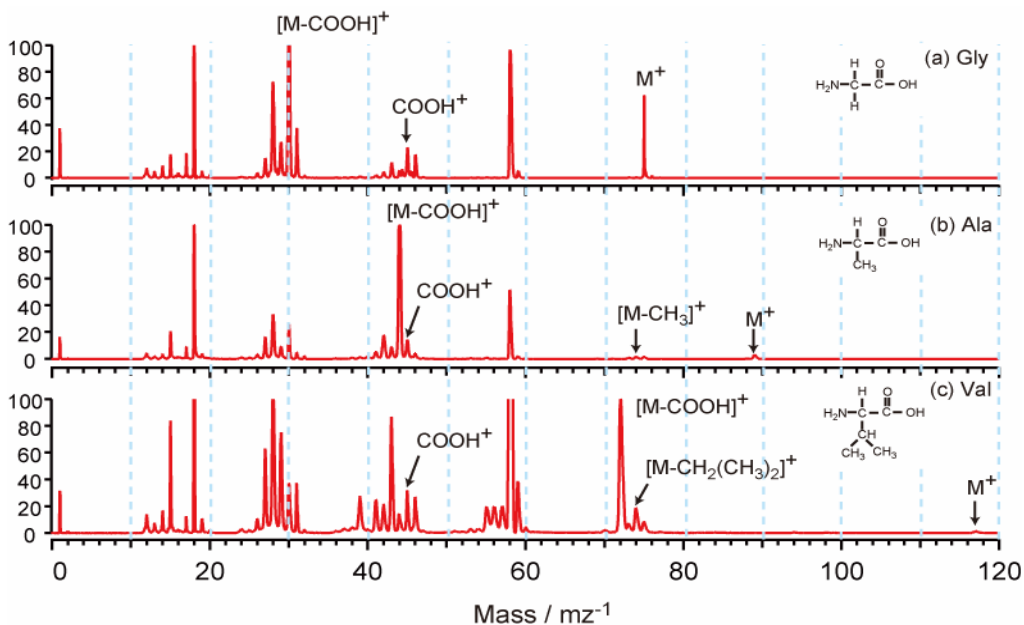
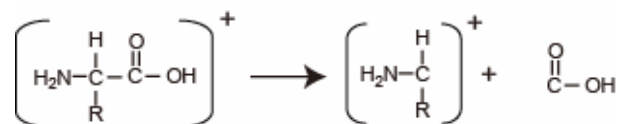


図1 アミノ酸(a)グリシン、(b)アラニン、(c)バリンのフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル。 $m/z = 58$ のピークは加熱に用いたヒーターから発生する不純物によるもの。



という解離反応が優勢であることがわかった。また、(b)アラニン、(c)バリンでは側鎖 (R) が脱離する解離反応、



に由来するピークも帰属された。他のフラグメントパターンも EI によるスペクトルと類似しており、強レーザー場イオン化に特異的なフラグメントイオンは観測されなかった。親イオンの基準ピークに対する強度を比較すると(表 1) 表1 親イオン強度 ($M^+/[M-\text{COOH}]^+ \times 100$)

	This work		Ref. 3	Ref. 2
	795 nm	398 nm	118 nm	EI
グリシン	75	16	11	3.7
アラニン	2.7	1.2	-	0.2
バリン	1.2	0	0.6	0.3

グリシン、アラニンの質量スペクトルにおいて、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}^+$ および COOH^+ ピークにクーロン爆発に特徴的なサイドピークが見られた。図 2 にグリシンから生成した $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2^+$ 、 COOH^+ イオンの運動量スペクトルを示す。それぞれのイオンの運動量が一致していることからこれらのサイドバンドはクーロン爆発 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}^{2+} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2^+ + \text{COOH}^+$ に由来していることがわかる。クーロン

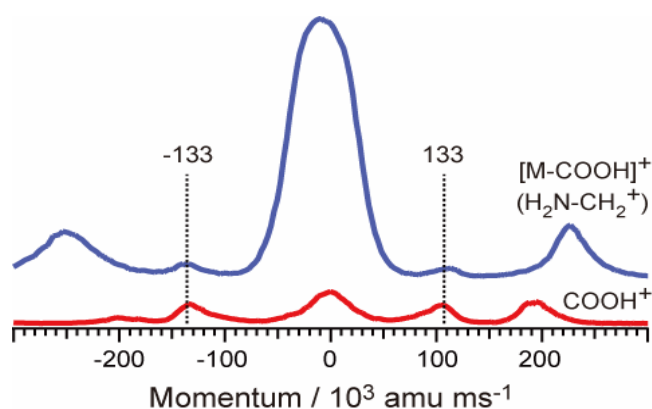


図2 グリシンのクーロン爆発フラグメントの運動量スペクトル

爆発に伴う解放エネルギーは 5.1 eV と見積もられ、フラグメント間に働く力を純粋なクーロン力で近似することにより得られる解離直前の電荷中心間距離は 2.83 となる。この距離は量子化学計算 (B3LYP/6-31++G(d,p)) により見積もられる中性グリシン分子の結合長 $R(\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{COOH})=1.52$ と比べて 1.9 倍であり、大幅な結合長の伸長が見られた。このような現象は 2 原子分子を始めとして、比較的大きな分子であるエタノールにおいても見出されており[4]、電場イオン化モデルにより説明されている[5]。バリン分子でクーロン爆発過程が観測されなかったことから、バリンでは二価イオンの生成が抑制されていることがわかった。

【参考文献】

- [1] V. Vorsa *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7889 (1999).
- [2] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [3] 中永、永井、鈴木、野中 第一回分子科学討論会、仙台、2007 年 9 月、2P130.
- [4] R. Itakura and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **119**, 4179 (2003).
- [5] 例えば、T. Seideman, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2819(1995).