

【序】アルギニンはアミノ酸の一種で、分子の両端にプロトン供与基と授与基をもち水溶液中では水分子の溶媒和エネルギーにより両性イオン状態が安定化される。一方、気-液界面はバルクの液体内部と比べて不均一であり、アルギニンのような分子内に電荷の不均一性を持つ分子は特異な溶媒和構造を持つと考えられる。本研究では、アルギニン水溶液の液体分子線に赤外レーザーを照射し、アブレーションにより液体表面から放出したイオンを検出した。気相中に取り出した水和クラスターイオンの溶媒和構造は液体表面での構造を反映している。クラスターイオンの質量スペクトルから液体表面でのアルギニンの濃縮と分子会合を議論する。

【実験】アルギニン(Arg)水溶液 (0.1~100 mM) を直径約 20  $\mu\text{m}$  の連続液体流 (液体分子線) として真空中 ( $\sim 10^{-5}$  Torr) に導入した。赤外レーザー (2600~2950 nm) を照射して液体分子線から生じるイオンを、レーザーと同期したパルス電場により加速して飛行時間型質量分析法で分離、検出した。イオンを加速する電場と検出器の電圧の極性を切り替えることにより、同じ溶液から生成する正と負のイオンの質量スペクトルを得た。

【結果】アルギニン水溶液液体分子線への赤外レーザー照射により水和クラスターイオンが生成し、アルギニンのプロトン化正イオン( $\text{H}^+\text{Arg}$ )および脱プロトン化負イオ

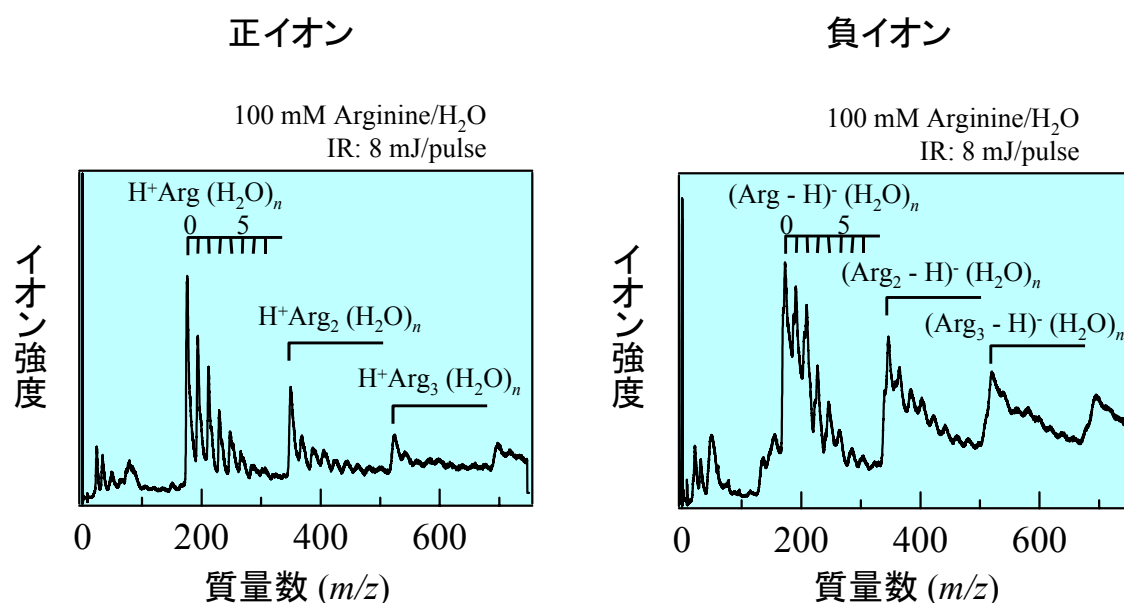


図1 IR レーザー照射により液体分子線から脱離したアルギニンクラスターイオンの質量スペクトル

\* 現所属 東京大学大学院総合文化研究科

ン((Arg-H)<sup>+</sup>)を核とする多量体水和クラスターイオン (H<sup>+</sup>Arg(Arg)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>) および (Arg-H)<sup>+</sup>(Arg)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> が観測された (図 1)。10~100 mM のアルギニン水溶液においては多量体水和クラスターイオンは最大  $n=7$  までが観測された。アルギニン会合数 ( $n$ )は、溶液濃度の増加に伴って増加し、10 mM 以上ではほぼ一定になった。さらにアルギニン単量体の水和数は溶液濃度の増加に伴って減少した。これらのイオン種のイオン強度は水溶液濃度、レーザー強度、イオンの正負によらず、赤外レーザー波長が 2800 nm 付近で極大を持った。

【考察】全生成イオンの強度が極大値を示す赤外レーザー波長が水の赤外吸収スペクトルのピーク波長に一致することから、イオン生成が水の振動励起を起源とすることがわかった。赤外レーザー照射による液体分子線からの放出過程には放出時間の異なる二つの機構が報告されている<sup>1</sup>。ひとつはアブレーションによる速い放出で、赤外レーザー照射直後に液体表面からクラスターが放出される。もうひとつは液体内部の水の蒸発による遅い放出過程である。本研究の実験条件では、レーザー照射後 2 μs 以後ではイオン強度が赤外レーザー照射からパルス電場による加速までの遅延時間によらず一定になることから、その時間領域では液体分子線から新たなイオンが生成しないことが示された。したがって、観測されたクラスターイオンはそれ以前に起こったアブレーション機構により液体表面から放出されたものと考えられる。

液体表面におけるアルギニンの濃縮を溶液濃度の関数として議論するため、H<sup>+</sup>Arg に対するアルギニン分子と水分子の溶媒和数の比を次のように求めた。

$$I_{\text{rel}} = \frac{\sum_{n,m} nI(n,m)}{\sum_{n,m} (n+m)I(n,m)}$$

ここで  $I(n,m)$ は H<sup>+</sup>Arg (Arg)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> の質量スペクトルのピーク強度を表す。図 2 に  $I_{\text{rel}}$  のバルク濃度に対する依存性を示す。 $I_{\text{rel}}$  は 1~10 mM の間で急激に上昇し 10 mM 以上では  $I_{\text{rel}} \sim 0.5$  で飽和する。脱プロトン化負イオンクラスターの場合にも同様の濃度範囲でのアルギニン多量体の生成が観測された。これらの結果は液体分子線表面ではアルギニンの濃度が増加し、さらにある一定値より大きくならないことを示している。

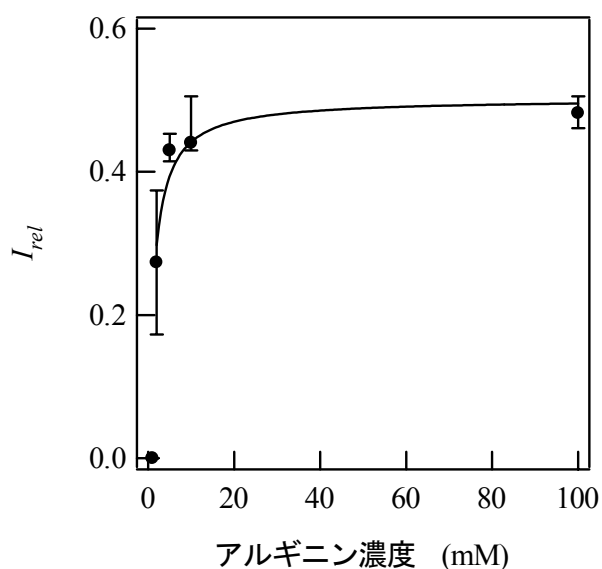


図2  $I_{\text{rel}}$  のバルク濃度依存性

<sup>1</sup> Horimoto, N., Kohno, J., Mafune, F. and Kondow, T., J. Phys. Chem. A (1999) vol.103, 9569-9572