

4B03 アミノ酸の超音速ジェット赤外レーザー分光

(広島大院理¹、広島大総科²) 橋本貴世¹ 高須雄一² 江幡孝之¹

【序】最近、ヨーロッパを中心に超音速ジェット分光を用いて、アミノ酸分子や核酸塩基をはじめとした生体関連分子のコンフォメーション安定性の研究や、それらの光化学反応初期過程の研究が盛んに行われている。生体関連分子のジェット分光の難しさは、多くの分子が不揮発性で、かつ高温にすると熱分解しやすい性質を持つことである。そこで本研究では、生体関連分子ジェット分光のための新規高温ノズルを開発した。開発したノズルを用いて、まず始めにアミノ酸分子の一つであるL-フェニルアラニンの超音速ジェット中の電子スペクトル及び赤外スペクトルを観測した。また、併行して *ab initio* 量子化学計算を行い、安定コンフォマー構造と赤外スペクトルを計算し、実験との比較からコンフォマー構造の特定を行った。

【実験】市販のパルスノズルを改造し、ノズルの駆動部分とサンプル加熱部分を分離し、試料が金属と接触しない新規高温ノズルを製作した。試料を 100 ~ 120 に加熱気化し、He に希釈させ超音速ジェットとして噴出した。ジェット中に生成した、気相極低温の L-フェニルアラニンを S_1 経由の共鳴イオン化で電子スペクトル(図1左参照)を観測した。次にこのイオン化信号を観測しながら赤外光を照射し波長掃引する赤外-紫外二重共鳴法で赤外スペクトル(図1右参照)を測定した。また、安定構造及び赤外スペクトルを密度汎関数法(B3LYP/6-31+G*)で計算した。

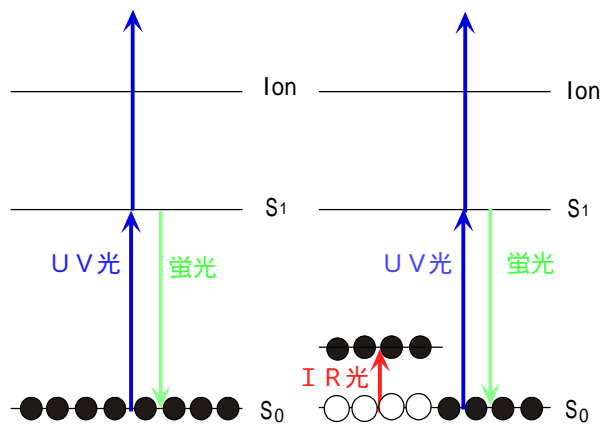


図1 (左) 1光子共鳴2光子イオン化
(右) 赤外-紫外二重共鳴

【結果】図2に超音速ジェット中のL-フェニルアラニンの $S_1 - S_0(1+1)$ 共鳴イオン化スペクトルを示す。ノズル温度は 110 と従来報告されている温度(140)よりもかなり低い温度で気化することができた。図2中のバンドA, B, C, D, E, Xは、赤外スペクトルの観測の結果、フェニルアラニンの6つの安定コンフォマーの(0,0)バンドに帰属できる。図3に6つのバンドに紫外光を固定して赤外光を波長掃引した赤外-紫外二重共鳴

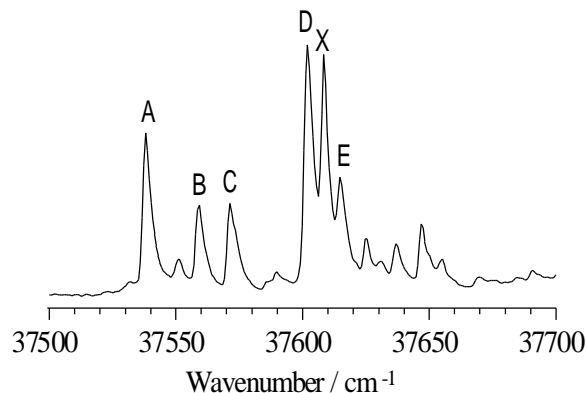


図2 超音速ジェット中のL-フェニルアラニンの $S_0 - S_1$ 1光子共鳴2光子イオン化スペクトル

スペクトルを示す。スペクトル中には、3560 ~ 3590 cm^{-1} 辺りに Free の OH 伸縮振動、3350 ~ 3450 cm^{-1} 辺りに NH_2 伸縮振動、そして、3200 ~ 3300 cm^{-1} 領域に水素結合した OH 伸縮振動のバンドが現われている。図 4 に量子化学計算において得られたコンフォメーションのうち四つを示す。L-フェニルアラニンの6つの安定な構造には、分子内で水素結合を生成するものと生成しないものの2つに大きく分けられ、それらは赤外スペクトルの観測により明確に分離できることが分る。さらに講演では、各コンフォマーの電子励起状態の寿命、及び水和クラスター形成による、双性イオン生成の可能性についても論じる。

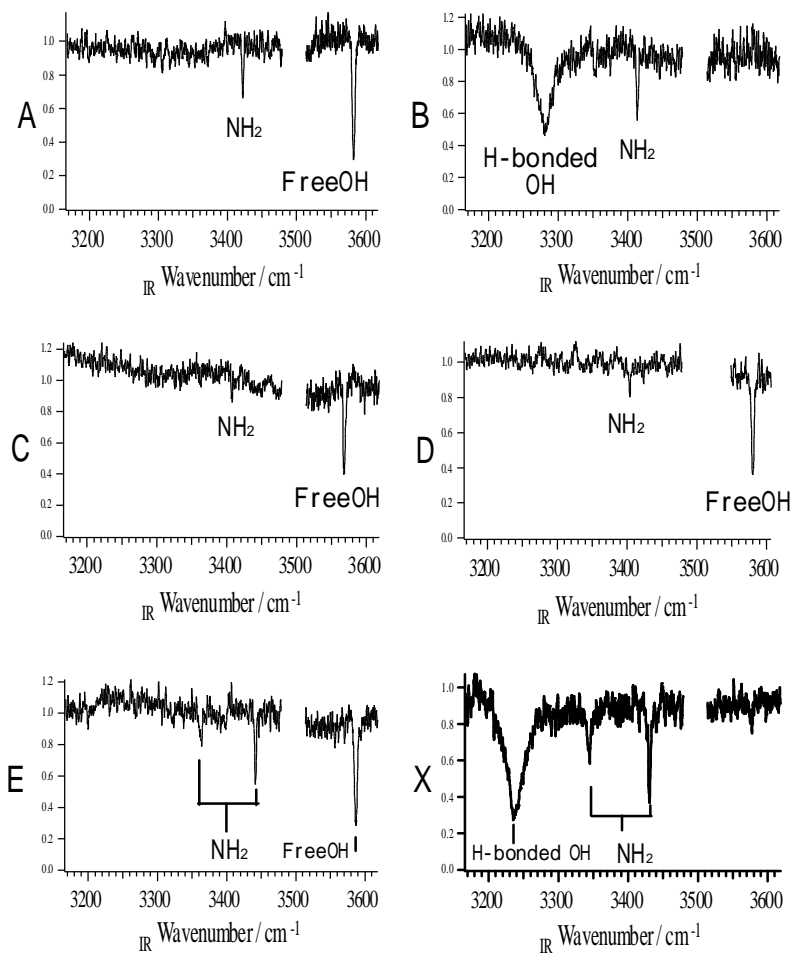


図 3 コンフォマーA, B, C, D, E, XのNH及びOH振動領域の赤外スペクトル

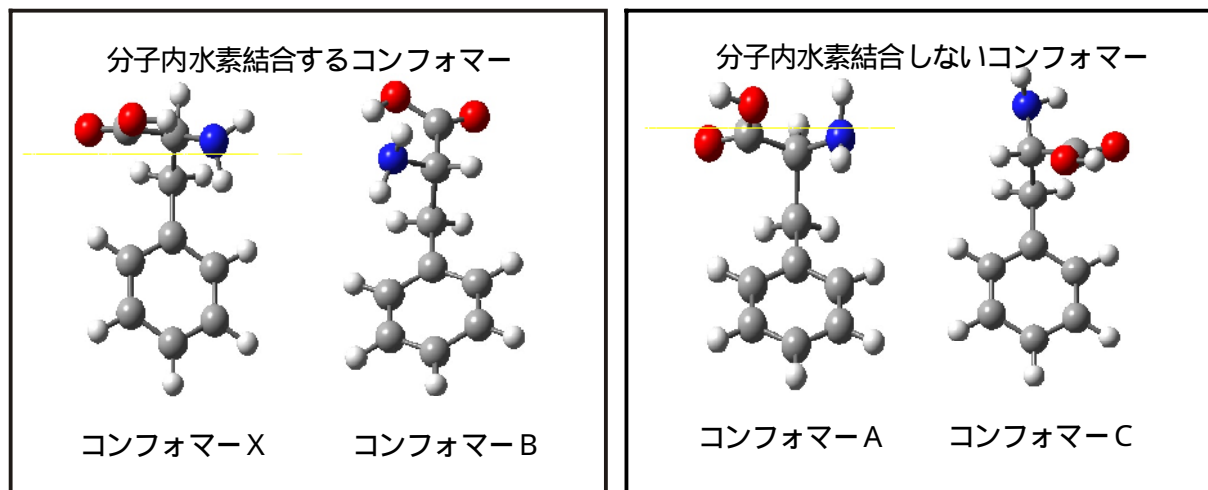


図 4 量子化学計算から得られたコンフォメーション