

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（c）
研究期間：2007～2008
課題番号：19540513
研究課題名（和文） 星間空間に類似した極低温状態のアミノ酸分子の真空紫外光照射による解離
研究課題名（英文） Ultraviolet photodissociation of ultra cold amino acid in interstellar analogy
研究代表者 岩本 賢一（IWAMOTO KENICHI） 大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教 研究者番号：00295734

研究成果の概要：

イオントラップ中でのアミノ酸の光解離を高精度で測定する、イオントラップ/飛行時間型質量分析装置を作製し、論文発表を行った。また、現有しているポールイオントラップよりも、より多くのイオンが蓄積できる新規なリニアイオントラップを考案した。新たな電極をリニアイオントラップに設置し、排出効率が100%となる新規な手法を見出した。イオンの光解離過程を議論するためには、解離前のイオンの電子状態が選択されている必要がある。従来のイオン化法では困難である、基底状態だけのイオンを生成するペニングイオン化装置を作製し、学会発表を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：基礎化学（物理化学）

科研ひの分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：質量分析・光解離反応・星間分子・イオン分子反応

1. 研究開始当初の背景

電波天文学の発達により星間分子雲の中で水、酢酸など120種を超える分子が星間空間に存在することが確認されている。しかしながら、生体の基本分子であるアミノ酸は観測されていない。この観測結果は①アミノ酸分子の生成自体が星間空間では困難であること、あるいは②生成されたアミノ酸が星間空間では分解されるという2つの可能性が示唆される。

最近、星間空間の極低温条件下でアミノ酸が生成可能であることを示すいくつかの論文が報告された。バーンステイン（米国）らは15Kの低温マトリックス（ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{HCN}$ ）に紫外線を照射することで、アミノ酸の前駆体が生成されることを見出した。また、小林（横浜国大）らは77Kのマトリックス（ $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ 混合物）にγ線や紫外線を照射することで、アミノ酸の前駆体が生成することを見出した。これらの結果より、星間空間において、アミノ酸

は生成可能であると考えられる。

そこで、本研究では、上記②に示したような、アミノ酸分子が星間空間では分解されやすいという可能性を調査する。

2. 研究の目的

星間空間の分子雲の中では、水、酢酸など120種を超える分子が存在することが確認されている。しかしながら、生体の基本分子であるアミノ酸は観測されていない。また、星間空間の温度条件(15K)において、アミノ酸の前駆体が生成する実験結果が報告された。この事実は、生成されたアミノ酸が星間空間では分解されやすいという2つの可能性を示唆していると考えられる。星間空間での分子の分解に必要なエネルギー源として、真空紫外光が関与していると考えられる。そこで、宇宙空間に似た極低温の環境をつくり、アミノ酸に真空紫外光を照射し、光解離の詳細な過程を明らかにすることとした。

また、バーンステイン(米国)らは低温マトリックス存在下のアミノ酸とシアノ化合物(グリシン： $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ とアミノアセトニトリル： $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$)に紫外線を照射し、 COOH 基を持つ分子は CN 基を持つ分子より不安定であることを示し、アミノ酸は分解されやすいことを示唆した。しかし、彼らは、分解物についての定量的な解析はしていない。本研究では、光分解物の定量を行なうために、新規なイオントラップ/質量分析装置を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

光解離を観測するために、必要な実験装置をして、イオンを蓄積するためのイオントラップ、イオンの温度を極低温にするための冷凍機、真空紫外光の光源、光解離物を高精度で測定するための飛行時間型質量分析装置がある。これらの装置をすべて組み合わせることにより、初めて実験が可能となる。

(1) 極低温イオントラップ/飛行時間型質量分析装置の作製

光解離物の質量分析には飛行時間型質量分析計(TOF-MS)を使用する。本研究室で用いる飛行時間型質量分析計は $m/z=1000$ 程度の分子に対して、分子量が1異なる分子を識別することが必要である。初めに、ポール型イオントラップとTOF-MSを組み合わせた装置を開発する。

イオントラップ質量分析計を極低温(20K以下)のコールドヘッドに取り付け、蓄積したイオンを極低温にするイオントラップ蓄積装置を作製する。アミノ酸は従来の電子イオン化法、エレクトロスプレー法、

高速原子衝突(FAB)法により生成する。また、新規なイオン化法として、ペニングイオン化法を使用する。光解離実験を行うためには、生成したイオンの電子状態が決定している必要がある。ペニングイオン化法は、励起原子を選択することで、基底状態のみのイオンの生成が可能となる。

(2) 真空紫外光源とイオントラップの開発

イオントラップ中で光解離実験を行うためには、光源の光子の数とイオンの蓄積量が多ければより詳細な実験が可能となる。そのため、新たな真空紫外光の光源とイオントラップを開発する。上記のイオン源の中のペニングイオン源は、その励起種を選択することで、取り出せる光は真空紫外領域となる。また、ペニングイオン源からは励起粒子が打ち込まれているが、レンズで粒子を遮断し、集光することで、光解離源として利用できる。また、投入する電力により、光の数が制御できる利点もある。

イオンの蓄積量を増加させるために、現有しているポール型イオントラップを改良し、リニア型イオントラップを作製する。リニア型イオントラップはゲーリッヒ(ドイツ)らが、22極型のイオントラップを使用して20Kにおけるイオン分子反応を報告しており、この装置を改良した極低温イオントラップを作製する。リニアイオントラップはイオンの入射効率が100%であると報告されているため、イオン源より生成されたイオンをすべてイオントラップに蓄積することができる。リニア型イオントラップとTOFを組み合わせた装置はイオントラップからのイオンを出射する効率は10%程度であるため、種々の工夫が必要である。リニア型イオントラップの出射効率を向上させる新たな手法は特許申請をすでに行っている。

(3) 紫外光照射による解離物の量子化学計算を用いた構造解析

解離物の質量分析結果から構造を決定するために、解離物の量子化学計算を行う。気相中のカチオン分子は分子内でのプロトン移動や、環状を經由した解離など、中性分子にはない解離物が得られる場合がある。このため、解離物の構造を計算結果だけから推定することは困難であるが、得られた実験結果をもとに、量子化学計算を行うことにより、解離物の構造を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 新規なイオントラップ/質量分析装置

の開発

光解離を行うための新規なイオントラップ/飛行時間型質量分析装置を開発した。イオントラップは高周波を利用して、イオンを蓄積しているため、種々のエネルギーを持っている。飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) は、一度に全てのイオンが測定できるため、測定効率が高くイオントラップと組み合わせた場合、トラップ中の微弱なイオンの検出に適している。また、飛行距離を伸ばすことで、高分解能での測定が可能となる利点がある。しかしながら、TOFはイオンのエネルギーのばらつきが大きい場合、分解能が悪くなる。このため本装置は、イオントラップの高周波を停止し、イオンをTOFに払い出した。また、TOFは高質量のイオンを測定する場合、高いイオンのエネルギーが必要となる。このため、イオントラップから払い出されるイオンの運動エネルギーを大きくする必要がある。本装置ではポテンシャルリフトを採用し、イオントラップとTOFを組み合わせた。またTOFには同じ軌道を何周も周回させられるマルチターン飛行時間型質量分析装置を使用した。これらの新規な技術を組み合わせた装置 (図1) を作製し、論文発表した。(発表論文2)

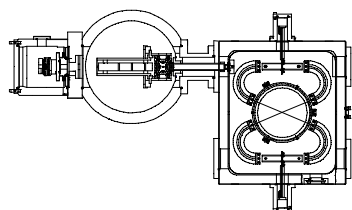


図1 新規に作製したイオントラップ質量分析装置

イオントラップとマルチターン質量分析計を組み合わせた、新規な装置の性能評価を図2に示す。周回させない場合、分解能は500であるのに対し、9周周回させることで、分解能が4400と飛躍的に増加した。これにより、本装置の目的とする性能が得られた。

現在、このイオントラップを極低温のワールドヘッドに取り付け、低温領域の測定を可能とする改良を検討している。イオンの温度はイオントラップのバッファーガスの温度となるため、バッファーガスの流出が少ない、機密性の高いイオントラップが必要となる。

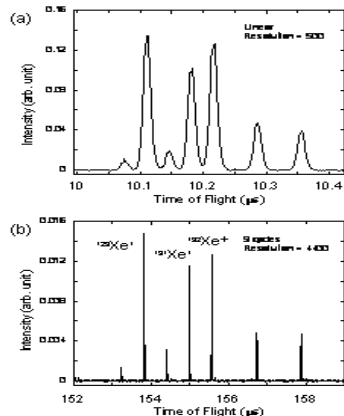


Figure 10.

図2 キセノンイオンの質量スペクトル (上図: マルチターン質量分析計を使用しない場合、下図: 9周周回後のスペクトル)

(2) 真空紫外光源とイオントラップの開発

新たな真空紫外光源を開発することを目的として、ペニングイオン源を開発した。放電により、励起状態の原子を作り出し、イオン源に打ち込むことにより、イオン化に利用できる。また、放電領域から光のみを集光させれば、新たな真空紫外光源として利用できる。本研究では、先ず初めに、励起原子をイオン源に打ち込み、励起状態の原子が生成しているかどうかを検証した。その結果を図3に示す。

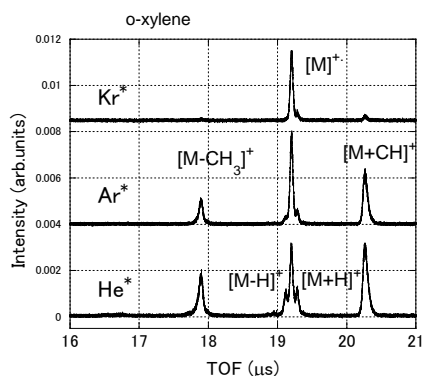


図3 キシレン分子と励起希ガスの衝突によるペニングイオン化スペクトル。

全ての希ガスにおいて、イオン化スペクトルが得られているため、放電により、励起原子が生成していることがわかる。また、クリプトン原子を用いた場合、解離イオンは観測さ

れず、分子イオンのみが生成している。このことは、基底状態のみのキシレンイオンが生成していることを示しており、光解離に用いるためのイオンとしては最適な電子状態を規定したイオンが生成できた。

真空紫外光の光源をして利用するために、集光レンズを装着し、光解離実験を行う予定である。

紫外光照射による解離物の量子化学計算を用いた構造解析については、光解離実験の結果が得られていないため、現在、解離物を予想した構造計算を準備している

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1) K. Iwamoto, H. Nagao and M. Toyoda,
Development of an ion trap/multi-turn
time-of-flight mass spectrometer with
potential-lift,
European Journal Mass Spectrometry, 15,
249-260 (2009). 査読 有

2) H. Nagao, K. Awazu, S. Hayakawa,
K. Iwamoto, M. Toyoda, and T. Ichihara,
Dissociation channels of silver bromide
cluster Ag_2Br , silver cluster Ag_3 and their
ions studied by using alkali metal target,
THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL
D, 45 279-287 (2007). 査読 有

[学会発表] (計 3 件)

1) 岩本賢一, 豊田岐聡、イオントラップ中でのペニングイオン化、原子衝突研究協会 2008 年 8 月 5 日、札幌市 (北海道大学)

2) 岩本賢一, 豊田岐聡、イオントラップを用いたペニングイオン化、日本質量分析学会、2008 年 5 月 16 日、つくば市 (筑波国際会議場エポカル)

3) H. Nagao, S. Hayakawa, K. Iwamoto, M. Toyoda, K. Awazu, 電荷逆転質量分析法を用いた中性臭化銀クラスター Ag_2Br と銀クラスター Ag_3 の解離, 日本質量分析学会, 2007 年 5 月 15 日, 広島市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩本 賢一 (IWAMOTO KENICHI)
大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号: 00295734

(3) 連携研究者

豊田 岐聡 (TOYODA MICHISATO)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 80283828