

## 静電型イオン蓄積リングを用いたメチレンブルーカチオンの レーザー誘起反応

○座間優, 森本大輔, 後藤基, 松本淳, 城丸春夫, 阿知波洋次, 間嶋拓也,  
田沼肇, 東俊行\* (首都大院理工/理研\*)

### 【序論】

静電型イオン蓄積リング(TMU E-ring)を用い、レーザー脱着イオン化(LDI)法及び、マトリックス支援レーザー脱着イオン化(MALDI)法で生成したメチレンブルーカチオン( $\text{MB}^+$ )のレーザー誘起反応を測定した。一般に、LDI法と比べてMALDI法の方が、内部エネルギーの低い分子を生成すると考えられているが、本研究ではこれを定量的に検証することを最終的な目標としている。今回は励起スペクトルの測定と、内部エネルギーの差分測定結果について報告する。

### 【実験】

MALDI法ではマトリックスとして2,5-ジヒドロキシ安息香酸(DHB)を用いた。水/アセトニトリル混合溶媒にMB, DHBをそれぞれ溶かし、サンプルホルダー上で混合・乾燥させた。LDI法ではMBのみサンプルホルダーに塗布した。これらに窒素レーザーを照射し、生成した $\text{MB}^+$ (質量数 284 Da)をパルスビームとして、TMU E-ringに入射・蓄積した。イオン源ではフラグメント等の不純物イオンが生成されるので、イオンの周回と同期して蓄積時間 0.2 - 3.2 ms の間にリング内の上下偏向電極にパルス電圧を6回印加することによって、不純物イオンを除去した。その様子を図1に示す。この質量選別されたイオンビームにパルスレーザーを照射し、誘起された分子イオンの遅延解離で生成した中性粒子を検出した。蓄積時間 0 - 20 ms における典型的な中性粒子観測の時間スペクトルを図2に示す。この図から、レーザー照射直後、2ヶタ近く中性粒子の信号が増大し、その後数

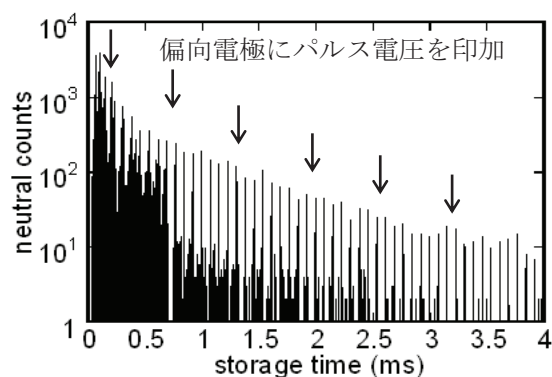


図1 中性粒子観測の時間スペクトル。質量選別され、3.2 ms 以降は $\text{MB}^+$ のみの解離信号を観測している。

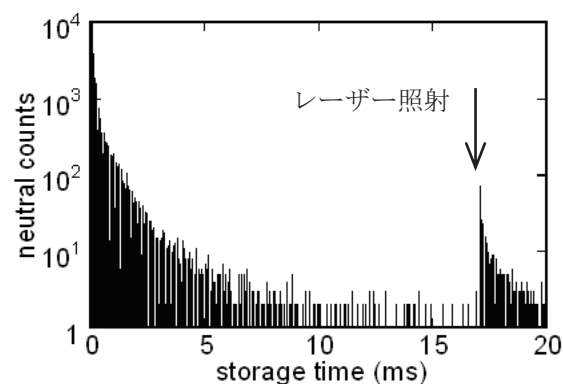


図2 中性粒子観測の時間スペクトル。蓄積直後からの減衰は高温分子イオンの自発的解離。その後 17 ms においてレーザー照射し、誘起された分子が遅延過程を経て解離している。

ms にわたって、中性粒子由来の信号が観測されていることが分かる。

分子イオンの吸収帯では共鳴的にこのレーザー誘起信号強度が増大するので、解離生成物の励起スペクトルは  $\text{MB}^+$  の吸収スペクトルに対応する。本研究では異なるイオン化法で生成した  $\text{MB}^+$  の励起スペクトルを測定した。また、パルスレーザー強度の関数として解離の収量を測定して解離に必要な光子数を求めることにより、内部エネルギーの相対値を得た。

### 【結果】

図 3 に蓄積時間 17 ms における励起スペクトルと、水溶液中の吸収スペクトルを示す。励起スペクトルと水中の  $\text{MB}^+$  の吸収スペクトルと比較すると、吸収帯の波長領域がほぼ同じであることから、どちらのイオン源でも、イオン化の時点における異性化の寄与は小さいと考えられる。また、水中では極大吸収波長が大きくレッドシフトしていることが分かった。しかし、イオン化法の違いによるスペクトルの変化は観測されなかった。次に、図 4 に蓄積時間 17 ms、励起波長 620 nm における解離収量の励起光強度依存性を示す。傾きは遅延解離反応がリング実験で観測されるために必要な光子数を表している [1]。この図から、解離に必要な光子数は MALDI 法で生成した  $\text{MB}^+$  は 1.4 光子、LDI 法で生成した  $\text{MB}^+$  は 1.0 光子ということが分かる。信号を与える  $\text{MB}^+$  の内部エネルギーが等しいとすると、イオン生成後 17 ms 経過した時点で MALDI 法で生成した分子イオンは LDI で生成した分子イオンに比べて内部エネルギーが 0.8 eV 低いことが分かった。

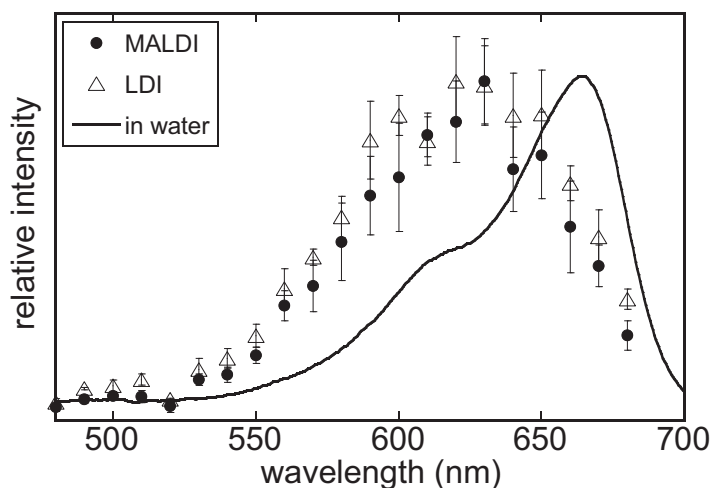


図 3 蓄積時間 17 ms における励起スペクトル。MALDI 法で生成した  $\text{MB}^+$  (●)、LDI 法で生成した  $\text{MB}^+$  (△) 極大吸収波長は 620 nm、と水中での吸収スペクトル(実線)極大吸収波長は 660nm。水中のスペクトルの 620 nm 付近の肩は 2 量体の寄与によるもの。

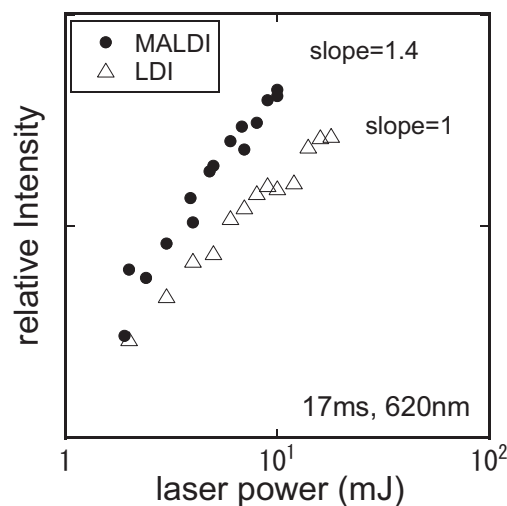


図 4 蓄積時間 17 ms、励起波長 620nm における中性粒子収量の励起光強度依存性。(両対数プロット)

[1] M, Goto *et al.*, Chem. Phys. Lett. **460**, 46 (2008).