

時間分解質量分析法の開発による脱離過程の観測と機構研究

(首都大院理工) 峰岸佑樹, 森本大輔, ○藤野竜也, 松本淳, 伊永隆史, 城丸春夫, 橋本健朗

【序】生体関連物質に代表される難揮発性分子の検出法として、マトリクス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析法がある。MALDI法は有機化学や生物化学分野における物質同定において有用であるだけでなく、生物関連試料を壊さず気相中に生成させて分光等の基礎研究を行う上でも極めて重要な手法である。MALDI法にはイオン化と脱離といった重要なプロセスがあり、イオン化に関しては、(1)マトリクス分子の多光子イオン化が重要とする Ehring らによる光化学イオン化モデル、(2)エレクトロスプレーイオン化法と同様の過程でイオン化が行われるとする Karas らによるクラスターイオン化モデル、(3)マトリクスと試料の混合の過程でプロトンが移動した錯体が形成されるとする Chang らによる偽プロトン移動モデルなどが提案されている¹⁾。これらによりイオン化に関する理解が深まったが、一般的な測定では用いられない特別な条件下でのモデルであったり、マスペクトルだけをもとに議論を構築したモデルであることなどから、分子科学的な考察が不十分であることが否めない。一方、脱離過程に関しては特定のモデルは無く、照射レーザーによって蓄えられた熱による膨張や揮発といったイメージが一般に認識されているにとどまっている。今回我々は、脱離過程の実時間計測ならびに脱離プロセスのメカニズムを明らかにするために、フェムト秒の時間分解能を持つ質量分析法を新たに開発した。さらにテトラセン混合アントラセン結晶をMALDI法のモデル分子として利用することにより、テトラセンイオンの脱離過程に関する議論を行った。

【実験】テトラセン混合アントラセン結晶は、ベンゼン混合溶液からの再結晶として得られた。アントラセンとテトラセンのモル比は100:1または50:1のものを使用した。光源としては再生増幅されたTi:sapphireレーザーを用い、ポンプ光として、第二高調波の400nm、プローブ光として第三高調波の266nmを使用した。開発した時間分解型質量分析装置の時間分解能は、アゾベンゼンのS₂←S₁吸収を観測することにより、440fsと決定された。またアップコンバージョン顕微鏡²⁾を用いて、混合結晶からの時間分解蛍光を観測した。励起波長は400nmで、検出は470nm(アントラセン蛍光)と500nm(テトラセン蛍光)で行った(図1)。テトラセン混合アントラセン結晶はアントラセンからテトラセン分子へのエネルギー移動が起きる系として広く知られており、図1の結果から、アントラセン分子からテトラセン分子へのエネルギー移動が10ps以内で起きることがわかる。400nmの光励起において、テトラセン蛍光が励起光照射直後では観測されず、時間をおいて立ち上がることから、400nmにおける光励起に際して電子励

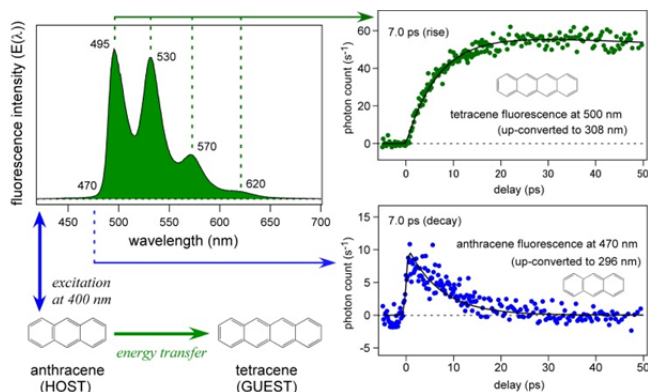


図1. テトラセン混合アントラセン結晶からの定常蛍光及び時間分解蛍光

起されるのはアントラセン分子であり、続いてテトラセン分子が、アントラセンから励起エネルギーを受け取るということが理解できる。この系を質量分子測定に応用した。400nm のポンプ（励起）光によって S_1 状態に励起されたアントラセンは約 10ps 程度の時間を経て、テトラセン分子に励起エネルギーを受け渡し S_1 状態のテトラセン分子を生成させる。その後、266nm プローブ光によって S_1 状態に励起されたテトラセン分子をイオン化させ、TOF リフレクトロン型質量分析装置によって観測した。

【結果と考察】図 2 に時間分解質量スペクトルを示した。テトラセンイオンのピーク面積を時間とともにプロットすることで、テトラセンイオンが約 95ps の時定数で立ち上がることが分かった。時間分解蛍光の結果からポンプ光照射後 10ps 程度の後であれば、テトラセンはプローブ光により直ちにイオン化されることがわかる。従って、マススペクトル上でのテトラセンイオンの遅い立ち上がりはテトラセンイオンの脱離ダイナミクスを示していると考えた。つまりテトラセンはアントラセン結晶中でイオン化され十分時間が経った後、結晶から脱離することが分かった。脱離ダイナミクスにお

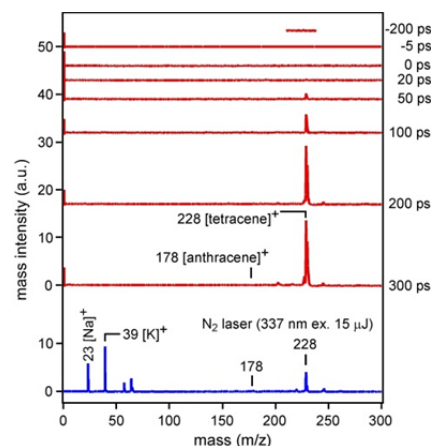


図 2. 時間分解質量スペクトル

けるポンプ光及びプローブ光の強度依存性から過去の文献を参考に 3)、以下の脱離ダイナミクスが理解された。(1)再生増幅されたポンプ光によりアントラセンの励起子が多数生成する。(2)テトラセンへ励起エネルギーを渡さないアントラセンは、励起子の対消滅により S_0 及び S_n 状態のアントラセンを生成する。(3) S_n 状態の速い励起寿命により、ほぼ等エネルギー的に電子基底状態の高振動励起状態へ遷移する。(4)電子基底状態に作られた振動余剰エネルギーが脱離に関する振動モードを励起するまでの時間が約 95ps である。表面における OH 伸縮振動の振動緩和の研究では、低い振動モードに緩和するまでの時間が約 100ps であることが報告されており 4)、本研究で観測された時定数とほぼ一致する。さらに各種ポンプ光強度で遅延時間 100ps の時に観測されたテトラセンイオンのピーク幅を比較すると、ポンプ光強度が強いほど、ピーク幅が広がっていることが分かった。マススペクトルにおけるピーク幅は TOF の時間であり、脱離種の運動エネルギーのばらつきを反映している。つまり高強度のポンプ光で励起した場合には、テトラセンイオンの運動エネルギーが幅を持っていることを示している。脱離過程に系の温度上昇が必須である場合には、ポンプ光強度が脱離を起こすための強度以上に十分であれば、マススペクトルのピーク幅はほぼ一定と考えられる。本測定のように、ポンプ光強度が大きくなるにつれてピーク幅が観測されたということは、脱離に系の温度上昇は必ずしも必要でなく、脱離に関するモードの振動励起が重要であるということを示している。

【参考文献】 1) Ehring, H.; Karas, M.; Hillenkamp, F. *Org. Mass Spectrom.* **1992**, *27*, 427., Karas, M.; Glückmann, M.; Schafer, J. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 1., Chang, W. C.; Huang, L. C. L.; Wang, Y.-S.; Peng, W.-P.; Chang, H. C.; Hsu, N. Y.; Yang, W. B.; Chen, C. H. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *582*, 1. 2) Fujino, T.; Tahara, T. *Appl. Phys. B* **2004**, *79*, 145. 3) Hosokawa, Y.; Yashiro, M.; Asahi, T.; Masuhara, H.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *142*, 197 4) Heilweil, E. J.; Casassa M.P.; Cavanagh R.R.; Stephenson J.C. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5216.