

シート状ナノ秒紫外レーザー光によるMALDIイオンパケット の生成・伝搬追跡

(新潟薬大・薬) ○城田起郎, 横沢沙紀, 川島千花, 森山高宏, 星名賢之助

Tracing ejection and propagation of ion packets in the MALDI process probed by sheet-like nanosecond UV laser light

(*Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences*) ○Tatsuro Shirota, Saki Yokozawa, Chika
Kawashima, Takahiro Moriyama, Kennosuke Hoshina

【Abstract】 A sheet-like UV probe laser was used to study the ejection and propagation of ion packets of matrix CHCA, which were produced by matrix-assisted laser desorption and ionization (MALDI). Using this method, we investigated the influence of accelerated electric field on propagation for $(\text{CHCA})\text{H}^+$ and $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$. As a result, it was found that the central part of ion packets of $(\text{CHCA})\text{H}^+$ begin to eject 45 ns and that of ion packets of $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ begin to eject 90 ns after MALDI laser irradiation. Also it was found that the magnitude of acceleration electric field has no effect on the ejection time.

【序】 MALDI 法におけるイオン生成は、レーザー光を吸収したマトリックス剤から生成されたプロトン化マトリックス(MH^+)から試料へのプロトン移動反応が進行することにより、プロトン化試料(AH^+)が生成される反応が主過程である。このような光化学過程は、レーザー照射により MALDI 試料が急激に温度上昇し形成された MALDI プルームの断熱膨張によりイオン種や中性分子種が拡散していく光物理過程の中で進行するが、この光化学過程が具体的にどのような時空間分布で進行するかは明らかとなっていない。これを調べるための一つの実験アプローチとしては、MALDI イオン群中の時空間的な化学組成を調べる方法が挙げられる。この手法が実現すれば、昇温蒸発の過程と MALDI イオン化に関連する化学反応の時間スケールの相関が分かるはずである。R.Knochenmuss は MALDI イオン生成における光化学過程、光物理過程を考慮したシミュレーションにより、マトリックス剤の DHB イオンの生成は、数十 ns の時間スケールで起こることを予想している[1]。しかしながら、先行研究では、MALDI イオンの伝搬を μs スケールで追跡した報告のみであり、ns スケールで MALDI イオンの伝搬を実験的に可視化した報告はない[2-3]。そこで本研究では、マトリックス剤である α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA)を用いて、MALDI 過程により生成する、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ 、 $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ などのイオンが、プローブレーザー光として照射した UV ns-レーザー(355 ns) によりフラグメンテーションを引き起こし、各イオンのスペクトル形状が変化する現象を利用し、これらのイオンパケットの生成及び時空間分布を ns スケールで追跡した。

【実験】 Fig.1 に本研究の実験スキームを示す。MALDI イオンパケットは、MALDI 試料に、入射角 30° で Q-sw Nd : YAG レーザー光の第3次高調波 (LASER-1、355nm、5ns、10Hz、 $7.0\text{-}7.5\text{mJ}/\text{cm}^2$) を照射して生成させた。また、 Δt 秒後に LASER-1 と同期した YAG レーザー光の第3次高調波 (LASER-2、355nm、5ns、10Hz、 $100\text{-}115\text{mJ}/\text{cm}^2$) を幅 1mm のスリットによりシート状 ($1\text{mm} \times 7\text{mm}$) にし MALDI イオンパケットに照射し、イオンをリニア型 TOF-MS で検出した。なお、MALDI 試料は、0.1%トリフルオロ酢酸を含むアセトニトリルと超純水で溶解し $50\mu\text{mol}/\text{ml}$ に調製した CHCA を dried-droplet 法により結晶化し用いた。

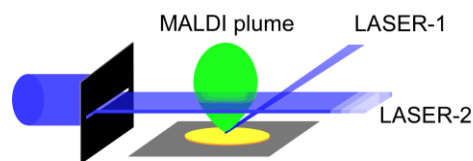


Fig. 1. Experimental scheme

【結果・考察】 Fig.2 は、加速電圧が +3.5 kV, +4.5 kV, +5.5 kV において、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ イオンパケットの中央部の欠損が観測される Δt (LASER-1 と LASER-2 の遅延時間) と z (MALDI プレートからの伝搬距離) をプロットしたものである。 $z=4.5\text{mm}$ における Δt は、+3.5 kV では約 300ns、+4.5 kV では約 270ns、+5.5 kV では約 240ns であり、加速電圧が大きいほどイオン速度が速い様子がわかる。 Δt における z は式 (1) で表される。

$$z = v_0(\Delta t - t_E) + \frac{eE}{2m}(\Delta t - t_E)^2 \dots (1)$$

ここで、 t_E は LASER-1 を照射してから $(\text{CHCA})\text{H}^+$ イオンパケットの中央部が脱離する時間、 v_0 はイオンの初速度、 m は質量、 E は加速電場である。(1) 式に基づくシミュレーションにより実験結果を再現すると、 $v_0=500\text{ m/s}$ とし、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ の t_E を 45 ns とした場合に、Fig.2 の実線で示すように、3 つの加速電圧の結果を良く再現することができた。同様に、 $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ についても、 t_E を約 90 ns とした場合にシミュレーションが、3 つの加速電圧における実験結果をほぼ再現した。すなわち、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ 、 $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ イオンパケットの射出の時間は、加速電場の影響をほとんど受けないことが分かった。このことは、イオン生成と射出は、熱的な過程が支配的であることを示している。

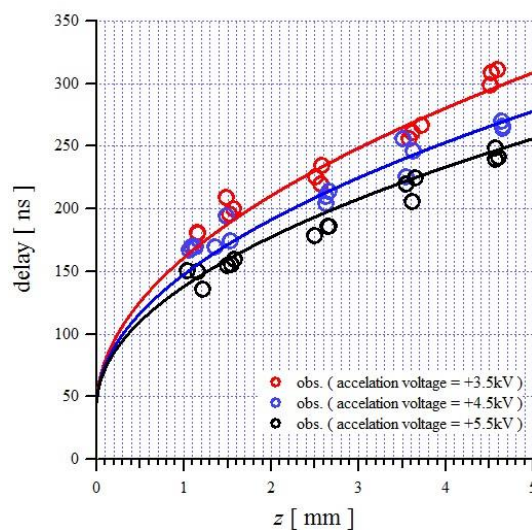


Fig.2. Propagation of $(\text{CHCA})\text{H}^+$ ion packets

【参考文献】 [1] R. Knochenmuss. *J. Mass. Spectrom.* **37**, 867 (2002). [2] A. A. Puretzky *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **286**, 425 (1998). [3] V. Bokelmann *et al.* *Eur. J. Mass Spectrom.* **1**, 81 (1995).