

不揮発性分子のレーザー蒸発/レーザー分光の装置開発

(広島大院・理¹, 横浜市大²) ○吉川 竜一¹, 片桐 勇志¹,
江幡 孝之¹, 井口 佳哉¹, 三枝 洋之²

【序】

昨年の討論会において我々は、不揮発性分子の超音速ジェットレーザー分光のためのレーザー蒸発/レーザー分光法の装置開発について述べた[1]。本研究ではさらに装置の改良を行い、チャンネル型に加えてフロント照射型レーザー蒸発ノズルを開発した。この2つのノズルを用いて、不揮発性の生体関連分子である tyramine や L-Tyrosine(L-Tyr)、包接化合物(カリックスアレン)について、レーザー蒸発(Laser Desorption : LD)/レーザー分光を行った。これまでに得た結果を報告する。

【実験】

図1に実験装置全体図およびパルスノズル部拡大図を示す。

実験装置全体図：試料とグラファイトを 9:1 の比で混合して 1000kg/cm² の圧力で押し固め成型したペレットに蒸発レーザー(Nd:YAG レーザーの基本波 1064nm または 2 倍波 532nm, laser power 2~30mJ) をレンズ(f=1m / 500mm / 300mm)で集光して照射し、試料を蒸発させる。キャリアガス(Ne / Ar at 5atm) と共に蒸発気化した試料を真空チャンバー内に噴出し、紫外光で共鳴2光子イオン化(R2PI)した。イオン化後、TOF 質量分析器を用いて質量選別し、イオン強度をモニターした。

パルスノズル部拡大図：(a)チャンネル型および(b)フロント照射型ノズルの拡大図を示す。

- ・チャンネル型ノズルはペレットを回転させ、蒸発レーザーの照射位置をショット毎に変えることでイオン強度のショット毎の変動を抑えた。またスキマーを取り付け超音速分子線とした。
- ・フロント照射型ノズルでは超音速ジェットに向かい合う方向から石英窓を通して蒸発レーザーを照射し、ペレットをレーザー蒸発させた。気化試料はキャリアガスと混合し、石英窓の中心の 1mm の穴から超音速ジェットとして噴出させた。また①蒸発レーザーのスポット径を 1mm にしてノズルを回転させた場合と、②蒸発レーザーのスポット径を 6mm としノズルを回転させない場合、の 2 つの実験条件で測定した。

測定試料は包接化合物のカリックスアレン (C4A)、生体関連分子の L-Tyr, tyramine を使用した。

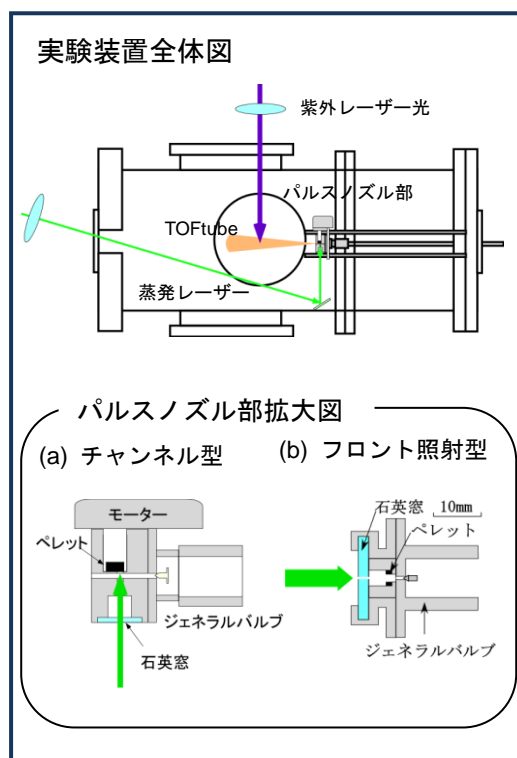


図1 実験装置図

【結果と考察】

フロント照射型ノズル

図2(a)(b)にC4AとL-TyrのLD/UVイオン化質量スペクトルを示す。図2(a)では、フェノールとメチレン基が切れたフラグメントが生成している。また図2(b)では、p-ヒドロキシベンジルラジカル($m/z=107$)や $m/z=120$ のフラグメントが生成している。C4Aの方がL-Tyrに比べて親イオンのフラグメントイオンに対する強度が低い。つまりC4Aの様な包接化合物はレーザー蒸発による分子の分解が起こりにくいことが分かる。またC4Aのイオン強度の安定性をモニターしたところ、条件①では回転由来の周期的なピークの揺らぎが観測されたが、条件②では5000秒以上安定したイオン強度を得ることが出来た。このため10nm程度の波長掃引が可能となった。

今後は測定条件の最適化、内部温度の冷却およびスキマーを導入し分子線とする事で様々な分子の電子スペクトルを取る予定である。

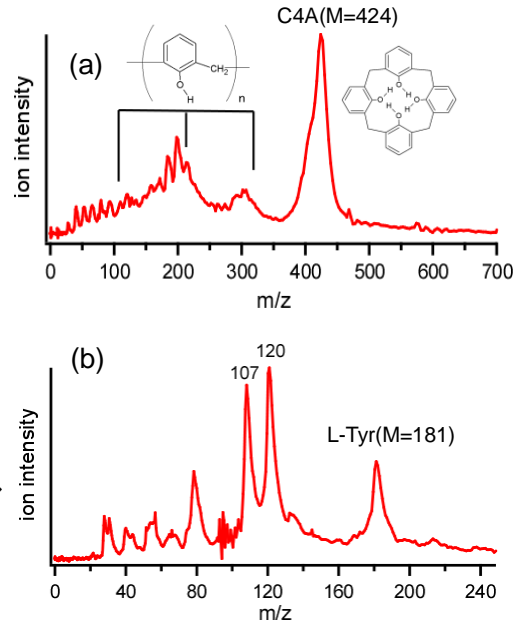


図2 (a) C4A (b) L-Tyr の LD/UV イオン化質量スペクトル

チャンネル型ノズル

図3に(a) tyramine と(b) L-Tyr のLD/UVイオン化質量スペクトルを示す。青色の質量スペクトルは蒸発レーザー(LD)off、緑色のスペクトルはUVレーザーoffの条件で測定した質量スペクトルである。図3からチャンネル型の場合でも測定試料をレーザー蒸発法で気化、UVでイオン化し十分な強度のイオン信号を検出できているのがわかる。フラグメントピークの $m/z=107$ はp-ヒドロキシベンジルラジカル、 $m/z=30$ は NH_2CH_2^+ である。

図4に(a) tyramine を加熱気化して得たLIFスペクトルおよび(b)レーザー蒸発共鳴イオン化(LD/UVR2PI)して得たスペクトルを示す。レーザー蒸発/共鳴イオン化して得たスペクトルは、加熱気化して得たLIFスペクトルに比べ、バンドの幅が広く内部温度が高い。今後ジェット冷却の効率を上げる改善を要することがわかった。

またグラファイト以外のmatrixを使用したペレット等を用いた様々な不揮発性分子の電子スペクトル観測について述べる予定である。

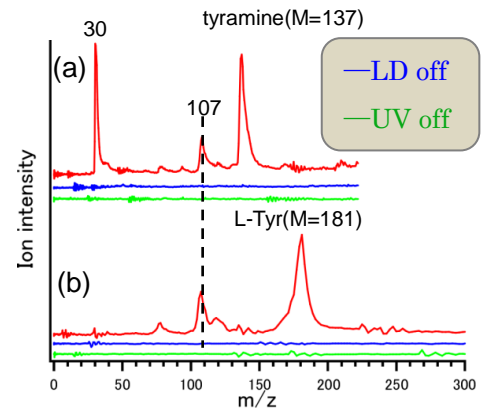


図3 (a) tyramine (b) L-Tyr LD/UV イオン化質量スペクトル

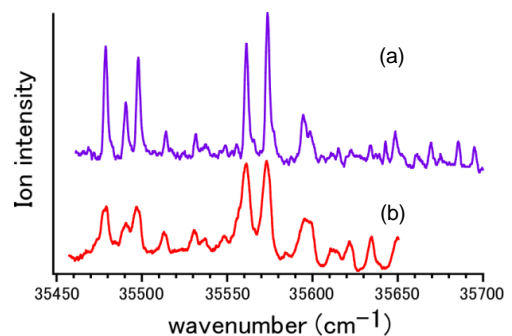


図4 (a) 加熱気化による tyramine の超音速ジェット LIF スペクトル (b) LD による tyramine の超音速ジェット R2PI スペクトル

【参考文献】 [1] 2009 分子科学討論会 2P017