

RF イオントラップに単離されたイオンの分光観測

(兵庫県立大学院・物質) 本間 健二

Spectroscopy of isolated ions in a RF ion trap

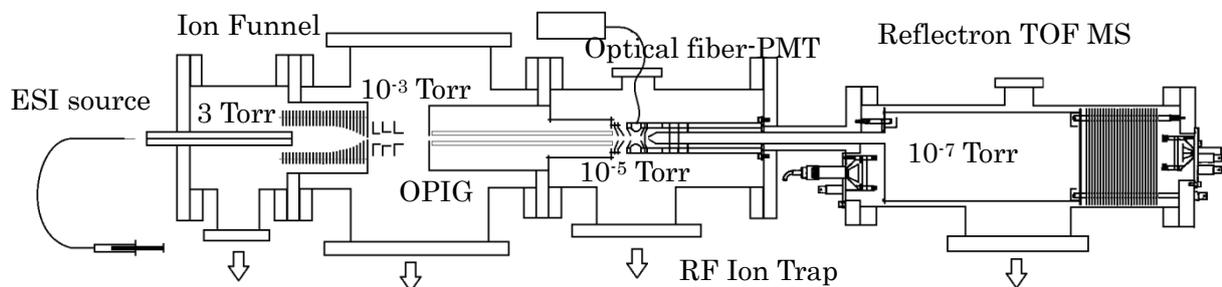
(Faculty of Material Science, Univ. of Hyogo) HONMA Kenji

【序】

エレクトロスプレーイオン化(ESI)法の開発によって、これまで真空中に取り出すことができなかった錯イオンや生体高分子を、溶媒分子の無い孤立分子状態で観測することが可能になった。定常的に生成するが瞬間濃度が低いこと、イオン特有の空間電荷効果により密度を高くできないことなどのために、これまで ESI 法によって真空中に取り出されたイオンは、主に質量分析計によって観測されてきた。しかし、生体高分子などは、生体中・溶液中で吸収・発光など光学分光法によって観測され、その性格が決定されてきたため、気相孤立分子中の情報は、そのような生体中の情報とは直接結びつけることが難しかった。本研究では、ESI 法によって生成し、真空中に単離したイオンを、吸収・発光分光法によって観測することを目標として、実験装置を開発・改良し予備的な実験を行った。ESI 法で生成し、イオントラップに保持した孤立分子イオンの発光を観測する試みは、J. Parks の先駆的な研究以来、近年いくつかの研究が行われるようになってきている。

【実験】

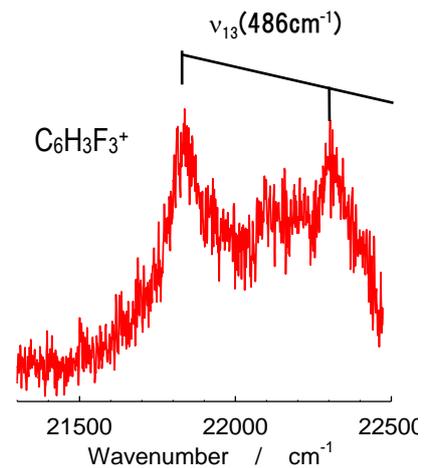
実験装置を下の図に示す。高電圧のかかった ESI ニードルから試料溶液(水・メタノール混合溶媒)を流し、スプレーを形成する。150mm のキャピラリーを通して真空中にあるイオンファネルに導入する。この領域は 2~3Torr 程度で、試料イオンは残留気体(N_2 および O_2) と多くの衝突を経て、脱溶媒化する。その後、レンズ、8 極子イオンガイド(OPIG)を経て、RF トラップに導入される。ここでイオンを蓄積し、レーザー(紙面垂直方向に進行)を照射し、イオンからの発光をレンズ-光学ファイバーからなる集光系を通して光電子増倍管(PMT)で検出する。PMT の出力をフォトンカウンターで数える。また、イオントラップの一方のエンドキャップ電極に、高電圧パルスをかけ、飛行時間型質量分析計で質量スペクトルを観測する。



【結果と考察】

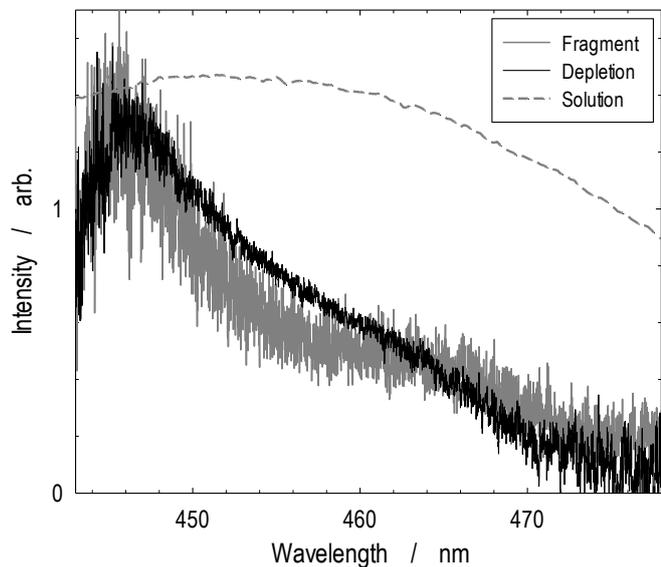
蛍光検出：イオントラップに保持されたイオンの LIF 観測を試みた。イオントラップに C_6F_6 あるいは $C_6H_3F_3$ の蒸気を導入し、YAG レーザー4 倍波(266nm)を集光しイオンを生成した。

レーザー多光子イオン化で CF^+ などのイオンが生成するが、 $10\mu\text{s}$ 程度経過すると電荷移動反応によって C_6F_6^+ あるいは $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3^+$ イオンが生成し、保持時間を長くすると、これらのイオンだけが残る。これらのイオンは 460nm 付近の光を吸収して発光することが知られている。その発光を観測して LIF スペクトルを観測した。その結果を図に示す。



ESI によって生成したイオンの検出 : ESI によって、生成したイオンをイオントラップに保持し、その蛍光観測を試みた。対象としては、蛍光の量子収率の大きいローダミン 640 を用い、YAG レーザー2 倍波(532nm)により励起し発光観測を試みた。TOF スペクトルでは $m/z=490$ 付近に親イオンのピークだけが観測されたが、蛍光は観測されなかった。イオントラップ内で多光子イオン化によってイオンを生成した場合に比べ、ESI によって生成したイオンは、はるかに濃度が低く、現段階では検出できる濃度になっていないことが考えられる。しかし、多光子イオン化の結果は、イオントラップに保持できる濃度の限界近くまで濃度を上げれば LIF 観測が可能であることを示している。

光解離をモニターした吸収スペクトルの測定 : 現在、気相イオンの吸収スペクトル観測手段として最も広く用いられている方法は、光解離による親イオンの減衰・フラグメントイオンの生成をモニターするものである。この方法を用いて、人工光合成系で重要な役割を果たす錯イオンである $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の孤立分子状態における吸収スペクトルを測定した。図中に破線で示したものは、溶液中の吸収スペクトルである。フラグメント、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$ の生成量をモニターしたスペクトルと、親イオンの減衰量によるスペクトルはほぼ一致している。レーザーの強度依存性から、この解離は 2 光子過程であると考えられる。



当初の目標に対しては、イオントラップに保持するイオン量を増やすこと、蛍光の検出感度を上げることが重要である。また、最近の研究では、CW レーザーもしくは高繰り返し短パルスレーザーを用い、吸収-発光の繰り返しを活かした測定を行っており、その方向の検討も必要だと考えられる。