

真空中に単離したイオンのLIF/DF観測

兵庫県立大院・物質理

○本間 健二

LIF and DF measurements for gas-phase isolated ions.

○Kenji Honma

Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan

【Abstract】 The electrospray ionization (ESI) enables to prepare isolated ions in gas-phase. Thermally unstable biological molecular ions have become targets of the gas-phase researches by this technique. Although a number of studies using mass spectrometric detection have been carried out and provided a plenty of new information about these species under isolated condition, the combination of emission spectroscopy with the ESI is not yet fully developed because the space charge effect prevents to achieve enough density of ions for the emission detection. Here, I would like to present several new results of laser-induced fluorescence (LIF) and dispersed fluorescence (DF) measurements for gas-phase dye ions formed by the ESI and trapped in an RF ion trap. Both LIF and DF spectra of R590 and R640 were observed at shorter wavelengths compared with those in methanol solution. Ultraviolet laser excitation provided emission which were broader but at similar wavelength regions as those of visible excitation. This result suggested fast relaxation processes might proceed prior to the fluorescence.

【序】 エレクトロスプレーイオン化(ESI)法は、生体高分子など熱に対して不安定な化学種を分解することなく気相中に取り出すことができるため、溶媒効果を受けない孤立分子状態においてこれらの分子種の構造や反応を観測する手段として広く用いられている。しかし、レーザー蒸発などの方法に比べて瞬間濃度がはるかに低く、またイオンは空間電荷効果があるために、発光を観測する分光法(レーザー誘起蛍光(LIF)、分散蛍光(DF))はほとんど適用されて来なかった。一方、生体高分子などは生体中・溶液中で発光を介した方法で観測されることが一般的で、生体中・溶液中の観測と比較するためには、気相孤立分子状態における LIF や DF 観測手法を確立することが必要と考えられる。本発表では、ESI で生成したイオンを脱溶媒和した後にイオントラップに保持し、レーザー照射し LIF および DF 観測を行った結果を報告する。

【実験】 実験はすでに分子科学討論会で報告した[1]。試料溶液をエレクトロスプレーしてキャピラリーイオンファネルを通して溶媒分子を取り除き、8 極子イオンガイドを経て RF イオントラップに導き保持する。エキシマーレーザー励起色素レーザーをイオントラップ内のイオンに照射し、蛍光をフィルター光電子増倍管で観測して LIF スペクトルを得た。また、蛍光を分光器で分散し ICCD 検出器で測定して DF スペクトルを得た。保持したイオンは、ある周期で飛行時間型質量分析計へ送り込まれ質量スペクトルを観測した。

【結果・考察】 ローダミン 590(R590)溶液を ESI して得られた LIF スペクトルと DF スペクトルを Fig.1 に示す。同じ図にメタノール溶液の蛍光励起スペクトルと発光ス

ペクトルを示す。蛍光強度をイオンの積算時間に対して測定すると、10 秒程度まではほぼ単調に時間と共に増加するが、それ以降はあまり増加しないことが観測された。つまり、10 秒程度でイオントラップの中に保持できるイオン量が飽和していると考えられる。

溶液中のスペクトルは長波長側にシフトしていることがわかる。また、吸収のピークから発光のピークの差(ストークスシフト)は、気相では溶液中よりも小さくなっている。同様の結果はローダミン640(R640)でも観測された。これらの結果を下の表にまとめて示す。

| | | R6G/R590 | | | | R640 | | | |
|--------------|----------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|-----------|-------|-------------------|----------|
| | | Gas phase | Solu. | $\Delta\nu_{sol}$ | Φ_f | Gas phase | Solu. | $\Delta\nu_{sol}$ | Φ_f |
| Ex. | peak | 20500 (20305)* | 18950 (19050)* | -1550 (-1255) | 0.95 | 18300 | 17650 | -850 | 0.96 |
| | width | 1000 | 1170 | | | 1170 | 1000 | | |
| Em. | peak | 20000 (19840)* | 18050 (18250)* | -1950 (-1590) | | 17900 | 17100 | -800 | |
| | (uv ex.) | 19400 | 18050 | -1350 | | 17400 | 17100 | -300 | |
| | width | 1000 | 1000 | | | 1000 | 830 | | |
| | (uv ex.) | 1670 | 1000 | | | 1500 | 830 | | |
| Stokes shift | | -500 (-465)* | -900 (-800)* | -400 | | -400 | -550 | -150 | |

0 これらの結果は、メタノールのような極性溶媒中で、励起状態の受ける安定化が基底状態のそれよりも大きいこと、気相中では衝突による緩和をほとんど無視できるため吸収状態に近い準位から発光すること、を示していると考えられる。

興味深い結果は、紫外光 280nm で励起して観測した DF スペクトルである。溶液中では紫外光吸収による発光は可視光励起で得られるものと全く同一である。つまり、高い電子励起状態が生成しても、非常に速い内部転換の後に溶媒分子との衝突による振動緩和によって S_1 状態の最低振動状態が生成し発光するからである。しかし、イオントラップ中は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr 程度ヘリウムが存在するが、衝突頻度は発光寿命よりもはるかに低く、衝突がほとんどないと考えられる。つまり、内部転換で生成した振動エネルギーが高く励起した S_1 状態から発光している可能性が高い。

【参考文献】

[1] 本間健二, 第9回分子科学討論会, 3P13(2015).

Fig. 1. LIF and DF spectra of gas-phase R590

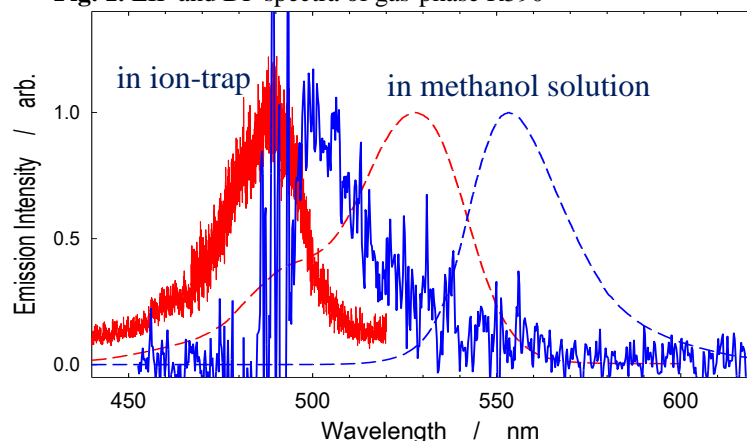


Fig. 2. DF spectra measured at two wavelengths.

