

冷却イオントラップに捕捉した極低温イオンのための IR-IRイオンディップ分光法の開発

¹東工大・化生研, ²東工大院・生命理工, ³東理大
○笠井賢一^{1,2}, 石内俊一^{1,2}, 築山光一³, 藤井正明^{1,2}

Development of IR-IR ion dip spectroscopy for ultra-cold ions in a cryogenic ion trap

○Ken-ichi Kasai^{1,2}, Shun-ichi Ishiuchi^{1,2}, Koichi Tsukiyama³, Masaaki Fujii^{1,2}

¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

²School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

³Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Electrospray (ESI)/ cryogenic ion trap technique enables high-resolution spectroscopy on large biomolecular ions. In addition, conformer-selected spectroscopies are available by using double resonance laser spectroscopic techniques. In this work, we developed a new double resonance technique, IR-IR ion dip spectroscopy, which can measure conformer-selected IR spectra of ions in ESI cold ion trap. To demonstrate this technique, we applied it to Ar-tagged protonated tryptophan and confirmed the coexistence of two isomers.

【序】 エレクトロスプレー法(ESI)により、従来の気相分光では扱えなかった大きな生体分子イオンを非破壊的に気相中に導入することができるようになった[1]。これに冷却イオントラップを組み合わせることで、構造の揺らぎを凍結させ、高分解能なスペクトル測定が可能である。複数の異性体が共存する場合、2台の波長可変レーザーを用いる二重共鳴分光法により、異性体ごとのスペクトルを分離して測定できる。従来、この二重共鳴分光法として、赤外光と紫外光を用いる IR-UV 二重共鳴分光法が用いられてきた (Fig. 1a) [2]。この方法では、紫外レーザー v_{UV} の波長を特定の異性体の電子遷移エネルギーに固定し、電子励起に伴う前期解離で生成したフラグメントイオンを検出する。このとき検出されるフラグメント量は特定の異性体の基底状態の分子数に比例する。ここに波長可変赤外レーザー v_{IR} を照射し波長掃引をする。赤外光が特定の異性体を振動励起すると基底状態の分子数が減少するためフラグメントイオン量も減少し、結果として赤外吸収をフラグメントイオン量の減少として観測できる。しかし、この方法は、1) 紫外吸収をもち、2) それに伴う光解離を観測することができ、かつ3) 異性体を個別に励起できるシャープな紫外スペクトルを示す分子にしか適用できない。生体分子の様な柔らかく大きな分子では、これらの条件を全て満たすことは稀である。そこで本研

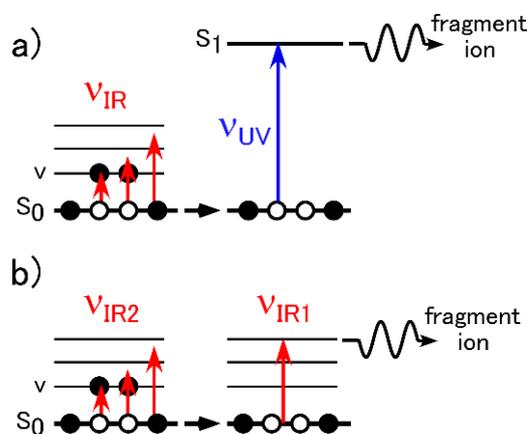


Fig.1 Conformer-selected IR spectroscopy

a) IR-UV and b) IR-IR ion dip spectroscopies

究では、異性体選別に電子遷移ではなく振動遷移を用いる IR-IR イオンディップ (IR-IR ion dip) 分光法を開発することを目的とした。この方法では、上述の紫外光の代わりに赤外光を用いて、振動前期解離によって生じるフラグメントイオンを検出する (Fig. 1b)。方法論の検証のために、プロトン付加トリプトファン (TrpH^+) を測定対象とした。 TrpH^+ はブロードな電子スペクトルを与えるため[3]、従来の IR-UV 二重共鳴分光法では異性体選別した赤外スペクトルを測定することが困難である。

【実験方法】 Fig. 2 に実験装置を示す。ESI 法で TrpH^+ を生成し真空中に導入した。 TrpH^+ は $3 \mu\text{m}$ 程度の赤外光 1 光子では解離しないので、結合エネルギーの小さい Ar 原子 (タグあるいはメッセンジャーと呼ばれる) を付着させ、Ar 原子の振動前期解離を観測することで赤外吸収を検出することとした。そのために、 TrpH^+ をまず 40 K に保たれたクラスター生成トラップ (8 極子線形イオントラップ) に捕捉し、Ar/He ガスを導入することで Ar クラスター ($\text{TrpH}^+ \cdot \text{Ar}$) を生成した。これを冷却イオントラップ (3D-四重極イオントラップ) に捕捉して 10K 程度に冷却した。ここに異性体選別用の赤外レーザー (ν_{IR1}) を導入し、振動前期解離で生成した TrpH^+ を飛行時間型質量分析器で検出した。

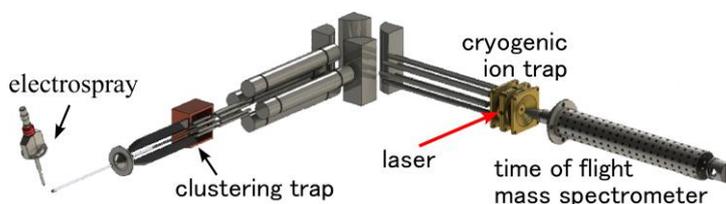


Fig.2 Experimental setup

ν_{IR1} よりも時間的前に分光測定用の波長可変赤外レーザー (ν_{IR2}) を照射し、波長掃引することによって異性体選別した IR-IR ion dip スペクトルを測定した。ディップスペクトルを測定するためには ν_{IR1} のみが生成する TrpH^+ をプローブしなければならないが、 ν_{IR2} も TrpH^+ を生成するため、両者を区別する必要がある。 ν_{IR2} によって生成した TrpH^+ はイオントラップに捕捉されたままなので、ここに ν_{IR1} を照射すると、それぞれの生成する TrpH^+ を区別することができない。そこで、 ν_{IR1} を照射する前に、イオントラップ中で周期運動する TrpH^+ の固有周波数に共鳴した交流パルス (tickle RF[1,4]) をイオントラップ電極に印加し、 TrpH^+ のみをイオントラップから排除した。

【結果・考察】 Fig. 3a, b に $\text{TrpH}^+ \cdot \text{Ar}$ の IR-IR ion dip スペクトルを示す。比較のため、 ν_{IR1} のみを照射・波長掃引して得られた赤外光解離 (IRPD) スペクトルを Fig. 3c に示す。矢印は IR-IR ion dip スペクトル測定に際して ν_{IR1} を固定したバンドである。IRPD スペクトルに観測されたすべてのバンドは 2 つの IR-IR ion dip スペクトルのいずれかに観測されており、 $\text{TrpH}^+ \cdot \text{Ar}$ には二つの異性体が共存していることが明らかになった。講演では実験の詳細と、他のタグを用いた結果について報告する。

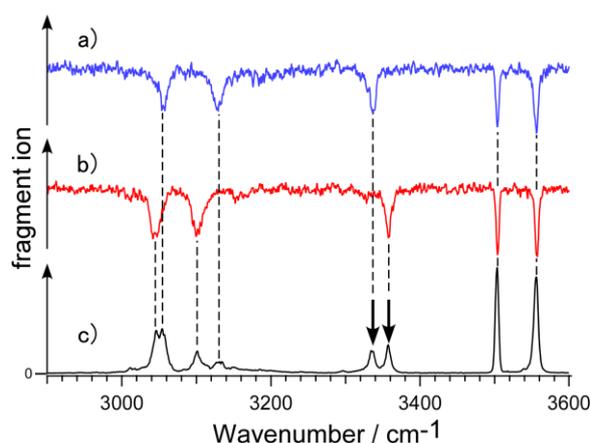


Fig.3 a) and b) IR-IR ion dip spectra and c) IRPD spectrum of $\text{TrpH}^+ \cdot \text{Ar}$

【参考文献】

[1] S. Ishiuchi, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **332**, 45(2017).
 [2] H. Wako, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 10777 (2017).
 [3] O. V. Boyarkin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2816, (2006).
 [4] H. Kang, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2760 (2014).