

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350011

研究課題名(和文) エレクトロスプレー - レーザー誘起蛍光法による孤立状態イオンのダイナミクス観測

研究課題名(英文) Dynamics of isolated ions by electrospray-LIF measurement

## 研究代表者

本間 健二 (HONMA, KENJI)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：30150288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：孤立分子イオン種のレーザー誘起発光スペクトルを観測することを目指して、エレクトロスプレー - イオントラップ - レーザー励起発光観測 - 飛行時間型質量分析装置を開発し、以下の成果を上げた。(1)人工光合成系で重要な錯イオンRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>を孤立分子状態でレーザー光解離アクションスペクトルを初めて測定した。溶液中で観測されるMLCT吸収帯に対応する450nm付近の2光子で配位子の脱離が主に起こっていることが明らかになった。(2)ローダミン590色素イオンをイオントラップに保持し、レーザー誘起発光スペクトルの観測に成功した。これにより、発光を介したさまざまなイオンの観測が可能になると期待される。

研究成果の概要(英文)：Laser excited emission and dissociation spectroscopy is applied to ionic species which are formed by the electrospray ion source(ESI). Ions accumulated in an ion-trap are irradiated by a pulsed laser and fluorescence from the ions or their depletion are monitored. Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> is formed by the ESI and desolvated. The laser pulse corresponding to the MLCT(metal-ligand charge transfer) band is irradiated to the ions accumulated in the ion-trap. The depletion of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> is measured as a function of laser wavelength. The dissociation action spectrum shows the band similar but much narrower than the spectra in solutions. Rhodamin 590 is selected to measure the laser-induced fluorescence from isolated ions. Long accumulation time enable to measure the LIF spectrum, which is largely blue shifted compared to the R590 in solution. This measurement encourage to extend the LIF study to the various isolated biological ions, and comparison with the solution will provide valuable information.

研究分野：物理化学

キーワード：レーザー誘起蛍光 イオントラップ 質量分析 錯イオン

## 1. 研究開始当初の背景

エレクトロスプレーイオン化(ESI)法は、生体高分子など加熱に対して不安定な化学種を、分解せずに気相中に取り出すことのできる「ソフトなイオン化法」として、質量分析計のイオン源として広く用いられてきた。ESI法によって、初めて気相中に取り出すことのできるようになった生体高分子や錯イオンなどは、気相孤立分子状態の分光法にとって全く未知の対象であったが、レーザー光の吸収を、イオンの解離による減衰として観測する方法で、赤外～紫外領域の吸収スペクトルが測定されるなど、近年多くの成果が上げられてきた。一方、ESI法によって生成するイオンは、単位時間当たりの濃度が低く、空間電荷の影響を受けるため、真空中の孤立分子状態では、レーザー誘起蛍光(LIF)や分散蛍光法など、発光を観測する分光法はほとんど適用されてこなかった。錯イオンや生体高分子などは溶液中・生体中で主に光吸収・発光などの分光的な方法によって観測されており、これらの膨大な情報と、直接結びつく孤立分子状態での情報を得るためには、気相において吸収・発光分光法を適用することが必要になっていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、錯イオンや生体高分子イオンなどの化学種を、発光を介して観測する手法として、ESI法とLIF法を結合し、エレクトロスプレー-イオントラップ-レーザー誘起蛍光(ESI-IT-LIF)法として確立することを第一の目的としていた。更に、この方法で初めて可能となる、孤立分子状態における錯イオンや生体高分子のレーザー誘起発光スペクトルを観測し、それらのイオン種の励起状態ダイナミクスを明らかにすることを目指していた。

## 3. 研究の方法

実験方法の概略は次の通りである。試料の入った溶液からESI法でイオンを取り出し、溶媒分子を取り去る。溶媒分子の付着していないイオンをイオントラップに導き、保持し、蓄積する。この濃度を上げたイオンにレーザー照射-発光・解離観測を行う。可能ならば発光スペクトルを観測する。保持していたイオンを飛行時間型質量分析計で質量分析し、観測イオン・解離性生物イオンを同定する。これを実現するために重要な点は

(1)ESIで生成するイオンは単位時間あたりの生成量がそれほど多くないので、生成したイオンをレーザー照射観測領域に積算・保持する必要がある。このためにRFイオントラップを用いる。

(2)ESI法で生成したイオンを、効率よくイオントラップ(IT)へ導く必要がある。このために、イオンファネル(IF)-イオンガイド(OPIG)を用いる。これによって、イオントラップ内に空間電荷極限に近い濃度を実現することができる。また、イオントラップを極低温への冷却し分布する量子状態数を減らし、レーザーの観測感度を上げる。

孤立分子状態にある、錯イオンや生体高分子イオンのLIFスペクトル・DFスペクトル・発光寿命などを観測し、付着溶媒分子の効果、温度依存などを測定する。これにより、錯イオンの励起状態ダイナミクスや、生体高分子イオンの構造変化ダイナミクスを解明する。

## 4. 研究成果

(1)光解離をモニターして「吸収スペクトル」を観測する: Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>

Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>イオンは450nm付近に強い吸収帯があり、人工光合成系で重要な役割を期待されている。また、比較的高い量子効率でリン光を発することも知られている。ESI法によって孤立分子状態のRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>イオンを生成し、イオントラップに保持し照射し、それに伴う発光・解離反応を観測した。

図1に450nm付近の光を照射したときに得られる飛行時間スペクトルを示す。レーザーの無いときのスペクトルには、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  イオンだけが観測されるが、レーザー照射によってその強度は減少し、代わりに  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$  と  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})^{2+}$  が生成する。図1はいくつかの

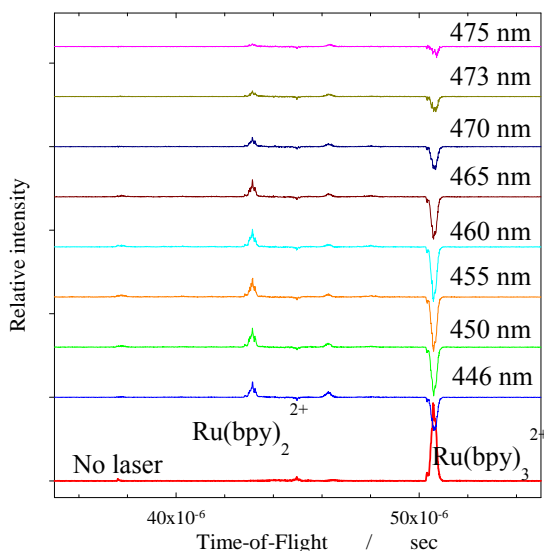


図1: 光解離レーザー入射による TOF 質量差スペクトル (レーザー照射なしのスペクトルからレーザー照射有りのスペクトルを引いたもの)

波長で、レーザーを入射した場合と入射していない場合の差スペクトルを表している。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  イオンは減少し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$  イオンは増加することを示している。それぞれの減少・増加量を観測しながらレーザー波長をスキャンして得られたアクションスペクトル

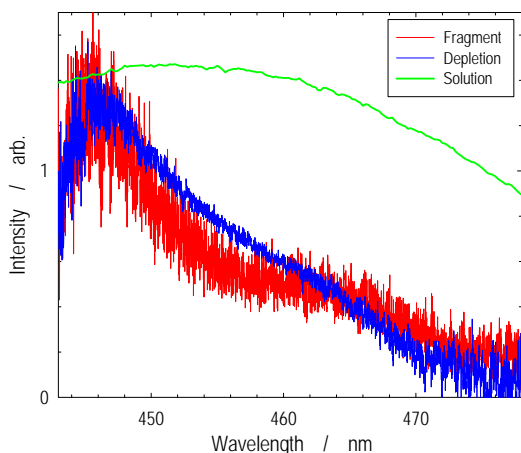
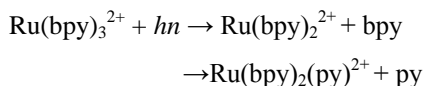
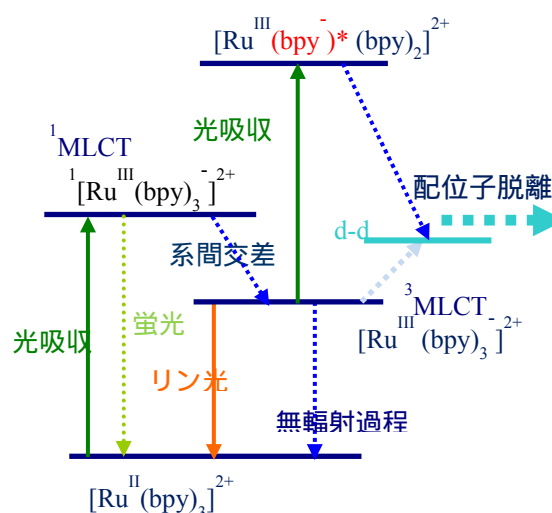


図2 光解離による減衰 (青線) および生成物の生成 (赤線) を観測して得られたアクションスペクトル

を図2に示す。両者はほぼ一致しており、この波長領域では下に式で示すように、配位子 bpy が一つ脱離する過程が主に起こっており、わずかに bpy からピリジン py が解離して生成する過程も起こっていることが明らかになった。



この光解離のレーザー強度依存性を測定すると、2 次の依存性を示していることが示された。つまり、2 光子過程で配位子の脱離が起こっていることになる。



これらの結果から考えられる反応機構を上スキームに示す。450nm 付近の光吸収は 1 重項 MLCT(金属 - 配位子電荷移動)状態を生成すると考えられている。3 重項の MLCT 状態への系間交差は非常に速く進み、溶液中ではこの 3 重状態から 700ns 程度の寿命を持つリン光が観測される。この研究で観測した孤立分子状態では、この寿命は長くなっていて、2 光子目を吸収して更に高い励起状態が生成し、その状態から配位子(bpy)脱離あるいは配位子 bpy の解離が起こると考えられる。

溶液中のスペクトル (図2中の緑の線) と比較すると、ピーク波長はほとんどシフトが見られず、スペクトル幅だけが狭くなっている。これは、MLCT 励起状態で励起した電子が非常に速い速度で 3 個の bpy に非局在化するというこれまでの研究とつじつまが合っ

ている。つまり、分極がほとんど無いために極性溶媒による安定化を受けないため、エネルギーシフトという溶媒効果は小さいと考えられる。

### (2) 孤立分子イオンの LIF 観測：R590

イオントラップに保持したイオンのレーザー誘起蛍光スペクトルを観測するために、発光の量子収率の高いレーザー色素イオンを用いた。ローダミン 590(R590)色素の水・メタノール溶液から ESI で R590 イオンを生成し、イオントラップに保持した。レーザーを照射し発光をレンズ - 光学ファイバー - 光電子増倍管で集光・観測した。その結果を図 3 に示す。

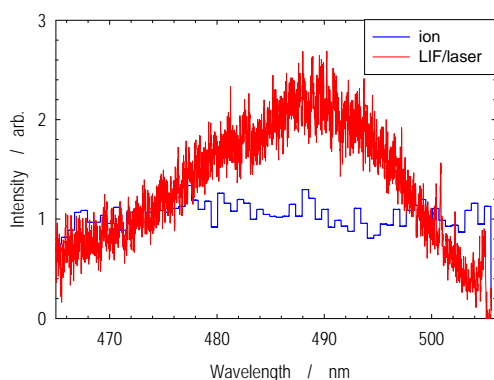


図3 イオントラップに保持した R590 色素イオンの LIF スペクトル。青線は保持しているイオン強度を表す。

ESI で生成されるイオンは数秒間イオントラップに積算し、レーザー照射 - 蛍光観測された。積算時間と共に蛍光強度は増加し、20 秒程度の積算ではまだ積算時間とともに増加する傾向が見られ、空間電荷極限には到達していないと考えられる。得られたスペクトルは、溶液中のものと比較して 50nm 程度高エネルギー側へシフトしており、大きな溶媒効果が観測された。これは、R590 イオンの発色団が極性を持っており、励起状態がメタノール・水など極性溶媒により大きな安定化を受けることで説明できる。付着した溶媒分子数を制御することで、今回観測されたスペクトルから溶液中のものへ段階的に変化していくことが観測されると期待される。一度取

り去った溶媒分子の種類を選択して付着させる手法の開発し、分子レベルの溶媒効果解明につなげたい。

### (3) 錯イオンの発光と冷却の効果：

当初の計画では、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  イオンの発光を観測すること、トラップを低温に冷やすことによって構造のはっきりしたスペクトルを取ること、を計画していた。(2)で述べた LIF 観測と同様に  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  イオンの発光観測を試みたが、イオンを積算する時間を最大限引き延ばしても発光は観測されなかった。発光の量子収率はレーザー色素に比べ桁程度小さいため、観測が難しいと考えられる。集光効率を更に上げて引き続き挑戦する予定である。イオントラップを数 10K 程度の低温に冷却し  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  イオンの光解離アクションスペクトルを観測したが、室温と大きな差は観測されなかった。冷却効率など検討を要する問題があるので、引き続き改良が必要だと考えている。

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 11 件 )

- “Excited state reaction dynamics of  $\text{Ti}(\text{a}^5\text{F}_j) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}(\text{A}^3\Phi, \text{B}^3\Pi, \text{C}^3\Delta) + \text{O}$  studied by a crossed-beam velocity map imaging technique”, Kenji Honma and Yuhki Tanaka, *J. Chem. Phys.* **142**, 154307 (7 pages) (2015). DOI 10.1063/1.4918636 査読有
- “Reaction dynamics of  $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$  studied by a crossed-beam velocity map imaging technique: Vib-rotational state selected angular-kinetic energy distribution”, Kenji Honma, Kazuki Miyashita, and Yoshiteru Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **140**, 214304(8 pages) (2014). DOI 10.1063/1.4879616 査読有

“Solvated structures of pyrrole-acetonitrile binary clusters studied by infrared cavity ringdown spectroscopy”, Jun-ichi Iwamoto, Yoshiteru Matsumoto, and Kenji Honma, *Chem. Phys.* **419**, 184-192 (2013). DOI 10.1016/j.chemphys.2013.01.032 査読有

“Laser initiated reactions in N<sub>2</sub>O clusters studied by time-sliced ion velocity imaging technique”, Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **139**, 044307(9 pages) (2013). DOI 10.1063/1.4816008 査読有

〔学会発表〕(計 35 件)

Kenji Honma , 講演題目”Laser-induced fluorescence study of isolated ions in a RF ion-trap”, 26th International Symposium on Molecular Beams, Segovia, Spain (2015 年 6 月 30 日)

Kenji Honma , 講演題目“Spectroscopy of isolated ions in a RF ion-trap”, Pacificchem 2015, Honolulu, U. S. A. (2015 年 12 月 20 日)

本間健二, 講演題目”RF イオントラップに単離されたイオンの分光観測”, 第 9 回分子科学討論会, 東京工業大学, 東京都目黒区(2015 年 9 月 18 日)

〔図書〕(計 1 件)

本間健二「原子分子ハンドブック」3.7「化学反応」(301 - 311 ページ) 朝倉書店、2012 年。

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

本間 健二 (HONMA KENJI)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授  
研究者番号：30150288

### (2) 研究分担者

松本 剛昭 (MATSUMOTO YOSHITERU)