

## 2P038

### 異性体分離分光のための

#### イオン移動度分析—飛行時間質量分析装置の開発

(東北大院理) 美齊津 文典、堀 紀聡、鶴田 護、古屋 亜理、大野 公一

【序】 イオン移動度分析(Ion Mobility Spectrometry, IMS)法は、1960年頃の誕生当初から、原子分子物理分野における原子・分子(イオン)間相互作用に関する研究に用いられるとともに、分析化学分野において簡便な気相イオン分析法として開発が進められてきた。また1990年代前半からは気相クラスターや生体関連分子に適用されて、イオンの構造異性体分析法として注目を集めている。さらに近年では大気圧下での有力なガス分析法として、爆発性や麻薬性物質の検出手段として実用化されつつある[1]。我々は、IMS法を気相クラスターイオンの構造異性体分離に利用することによって、分離された異性体種の分光や反応性の解明を目指している。本研究では、その第一段階として、分離種濃度の向上を目指したIMS-飛行時間質量分析装置の開発を行った。さらに、本装置を用いて半導体クラスターイオン  $C_n^+$  の異性体分離を観測し、装置の性能評価を行った結果について報告する。

【実験装置】 製作した装置全体の概略図を図1に示す。装置は四段に差動排気された真空チャンバーから成り、それぞれの部屋には、(1)レーザー蒸発クラスターイオン源、(2)イオン移動度分析用ドリフトセル、(3)飛行時間質量分析計パルス加速電極、(4)リフレクトロン型飛行時間質量分析計反射・検出部が設置されている。

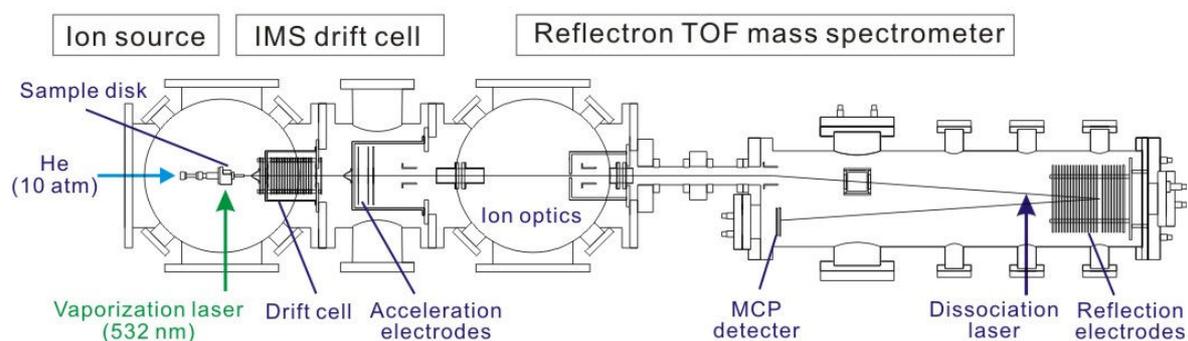


図1. 製作した装置の概略図

また、これらのうち本装置の中心部分となるクラスターイオン源からドリフトセル部分の断面図を図2に示す。レーザー蒸発イオン源から数 cm 下流に設けた擬スキマーと電極群を通して、He を 0.2–1.2 Torr 満たしたドリフトセル(長さ 10 cm, 電場  $E = 6.0\text{--}15.0\text{ V/cm}$ )に、生成したクラスターイオンを入射した。このとき、セル直前のイオンゲート電極に 200–700 V, 幅 500  $\mu\text{s}$  のパルス電圧を印

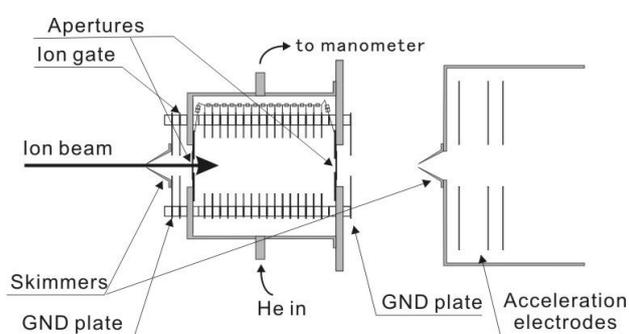


図2. ドリフトセル部分断面図

加してイオンをパルス状に導入した。セル内に入射したイオンはドリフト電場  $E$  で加速されながら He と衝突を繰り返し、最終的には一定のドリフト速度  $v_d$  に達する。このとき  $v_d$  は  $E$  に比例し、その比例定数がイオン移動度  $K$  と呼ばれる量である。He とイオンとの相互作用が大きいほど、 $K$  および  $v_d$  は小さくなる。したがってクラスターイオンにおいて、かさばった構造異性体ほどドリフトセルを抜けてくるのに要する時間(到達時間)が遅くなることになる。実験においては、セルへのイオン導入パルス発生時刻とセル通過後に飛行時間質量分析計の加速パルス印加時刻との間の時間を到達時間として掃引し、得られるイオン強度を観測した。

移動度  $K$  は He 圧力  $P$  や温度  $T$  に依存するので、通常これを 760 Torr, 273 K における換算移動度  $K_0$  を用いて表す。このとき、

$$K_0 = \frac{P(\text{Torr})}{760} \frac{273.16}{T(\text{K})} K = \frac{273.16}{760} \frac{v_d}{(E/P)}$$

となる。 $K_0$  は分子(イオン)固有の値であるので、ドリフト速度  $v_d$  は電場-圧力比  $E/P$  に比例して変化することになる。異なる移動度を持つ異性体を分離する際には、 $v_d$  および  $E/P$  が小さいほど分離性能は向上する。一方、分離異性体イオンの分光や反応性の観測を行うためには、 $v_d$ ,  $E/P$  を大きくして高いイオン強度を得る必要がある。そこで実験では、各クラスターイオンにおいて共存する代表的な異性体を分離できる  $E/P$  の上限値を決定することを試みた。実際には  $E/P$  の代わりに、より一般的な電場-数密度比  $E/N$  (単位 Td =  $10^{-17} \text{ cm}^{-2}\text{V}$ ) を用いた。

【結果と考察】 炭素クラスターイオン  $C_n^+$  の (1) 直線構造と単環構造の共存領域 ( $n = 7-10$ ) および (2) 環状構造とフラワー構造の共存領域 ( $n = 30$  前後) を中心に異性体分離条件を検討した。詳細な異性体分離の結果は、本討論会別講演に記したとおりである[2]。これらの結果を得た代表的な条件は、(1)の場合  $E = 11 \text{ V/cm}$ ,  $P = 0.6 \text{ Torr}$ 、(2)の場合  $E = 8 \text{ V/cm}$ ,  $P = 0.2 \text{ Torr}$  であった。これらの値をもとに  $E, P$  を系統的に変化させた観測結果から、(1)の場合におよそ  $E/N \leq 60 \text{ Td}$ , (2)の場合およそ  $E/N \leq 150 \text{ Td}$  で分離を観測できることがわかった。また、He との衝突回数は(1), (2)の場合ともに 1000 回程度と見積もられた。

今後は分離異性体の分光や反応観測を定量的に行うために、分離イオンの冷却が課題となる。剛体球近似のもとでは、イオンの温度  $T_{\text{eff}}$  は

$$T_{\text{eff}} = \left( 1 + \frac{Mv_d^2}{3k_B T} \right) T \quad (M; \text{He の質量}, k_B; \text{Boltzmann 定数})$$

と見積もられる。上で述べた条件下で、 $C_9^+$  の場合に  $T_{\text{eff}} = 2.0 T = 600 \text{ K}$  が得られた。この式から、He との衝突回数が増加して  $v_d$  が小さくなるほど  $T_{\text{eff}}$  は低下するので、一般に温度低下によってイオン強度が減少する傾向にある。今後は、セル全体を冷却して  $T$  自体を低下させることによって、強度を維持しつつ冷却された分離異性体イオンを得ることを目指していく。

[1] G. A. Eiceman and Z. Karpas, Ion Mobility Spectrometry, 2nd ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.

[2] 堀、古屋、美齊津、大野、本討論会講演要旨集 4B19 (2007).