

## 4B20 高分解能気相移動能測定のためのパルスイオンバルブの開発 (名大物国セ<sup>1</sup>・名大院理<sup>2</sup>・名大高等研究院<sup>3</sup>・CREST/JST<sup>4</sup>) ○菅井俊樹<sup>1</sup>、篠原久典<sup>2,3,4</sup>

### 【序】

イオン移動能測定は、フラージェン、生体分子、超微粒子、およびエアロゾルなどのナノ物質の構造測定に活用されてきた。この手法は、イオン測定であるために感度が高く、非接触のため高温・高圧という通常の顕微鏡では適用不可能な状態での測定ができることに特徴がある。最近、質量分析器と結合させることで、より高精度に測定できるようになり、新規ナノ物質の探索や構造変化などの新しい発展が期待される[1,2]。しかし、移動能測定では、大

気圧程度の比較的高圧の気体を用いるため、 $10^{-6}$  Torr 程度の高真空が必要な質量分析装置と結合することは困難である。従来は、直径 0.1mm 程度の非常に小さいイオン導出孔と 10,000 l/s 程度の大容量差動排気システムが必要であり、感度や構造分解能など様々な性能が犠牲になっていた[1]。今回我々は、この問題を解決するため、パルスイオンバルブ(PIV)を開発し、イオンを移動能測定セルから質量分析器にパルス状に導入し、ガスの流出を極限まで小さくすることにより、10 気圧以上のバッファーガス中のイオンを飛行型質量分析器に差動排気なしに直接導入することができ、フラージェン類の炭素殻異性体検出など高い構造分解能を期待できる。しかも、このことにより、瞬間的に強いイオン導入が可能となり、質量分解能と質量測定上限が高い飛行時間型質量分析器(TOF)を用いてこれまで不可能であった、やナノチューブなどの大質量粒子検出を可能にしつつある。

### 【実験】

今回開発した、PIV は、図 1 に示すように、パルスバルブを基盤としたイオン導入装置である。直径 1mm のイオン導出孔を持つ、パルスバルブに電極を組み合わせ、効率よく高圧の移動能セルから高真空の TOF にイオンを導入できる。まず、PIV のイオン導入孔のすぐ近くでレーザーを用いてバルブの大気側で空気をイオン化し、そのイオンが実際に TOF に導入され、検出できるかを確認した。さらに、レーザーイオン化で生成したイオンを移動セルで 60mm 移動させ、イオン生成から PIV を開くまでの時間差と検出されるイオンの変化を調べ、移動能測定が可能かどうかを確かめた。つぎに、レーザー脱離イオン源を PIV のイオン導入孔付近に導入し、He 中でフラージェン類をイオン化することにより、フラージェン類のイオンが PIV を通過することを確認した。このような PIV を用いて実現できる気相移動能装置の分解能を調べるために、分子動力学シュミレーションも実行し、フラージェンの構造異性体分離の可能性を調べた。

### 【結果と考察】

PIV の近傍で空気をレーザーイオン化して、生成したイオンの質量スペクトルをレーザーと図 2 に示す。このように、PIV の大気側で生成されたイオンが、PIV を通過して TOF

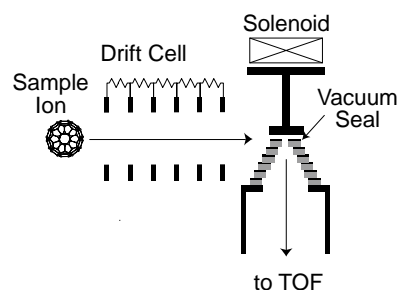


図 1 PIV の構造

で検出できた。従来の連続イオン導入に比較して、ガス漏れ量はピーク時でも 1/10 程度で、しかも瞬間的なイオン密度は 10~100 倍以上大きいと見積もられた。次に、生成したイオンを移動能セル中で 60mm 移動させた場合、電場の大きさに従って生成から 1~2ms の時間差で検出され、イオンが移動セルを移動後に検出されていることもわかった。フラーレン類のレーザー脱離イオン化により生成されたイオンも検出することができたが、バッファーガスの影響で質量スペクトルの分解能が阻害されることも明らかになった。

この PIV を活用することで移動能セルの圧力を 10 気圧と 10 倍以上に向上させることができ、この場合従来は不可能であったフラーレン異性体を分離できる。予想される性能を評価するための分子動力学シミュレーションを、金属内包フラーレンで非常によく生成される  $C_{82}$  の  $C_s(6)$ 、 $C_{3v}(8)$  および  $C_{2v}(9)$  について行った[3]。結果を図 3 に示す、ここでのシミュレーションは用いるフラーレンの構造を Gaussian03(B3LYP

3-21G)で構造最適化より求め、実際の衝突断面積を求めるために炭素と He のファンデルワールス原子半径をそれぞれ 0.17 nm、0.14 nm と設定した。これらの構造情報から圧力 10 気圧の He 中で 100kV の電場を与え 0.8 秒間 1m 移動させたときの幅 1mm の初期イオン束が異性体によってどのように変化をするかを、剛体球ポテンシャルを用いて分子運動を追跡して求めた。図 3 で示すように、移動速度は異性体によって異なり、検出器に到達する時間が異なるため、分離検出が可能である。10 気圧という高圧力のため初期イオン幅 1mm が 0.8 秒後でも 3mm 程度とほとんど変化しないこともわかる。PIV の開閉時間幅は 200~500 $\mu$ s 程度であるため、これらイオン束間に相当する時間幅 10ms に対し十分短く、PIV は移動能スペクトルに影響を与えない。二つの分子構造は極めて類似しており、従来の He 一気圧および 10kV を使用する移動能測定では分離検出は不可能であった。今後は、この予想される HPLC レベルの分解能を実現するべく、装置の改良を行い、ナノチューブなどの新規ナノ炭素物質や生体分などの巨大な分子にも適用し、その構造検出と温度変化や光反応に対応した構造変化の追跡を行う予定である。

### 【参考文献】

- [1] P. Dugard *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1122 (1997).
- [2] T. Sugai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [3] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).

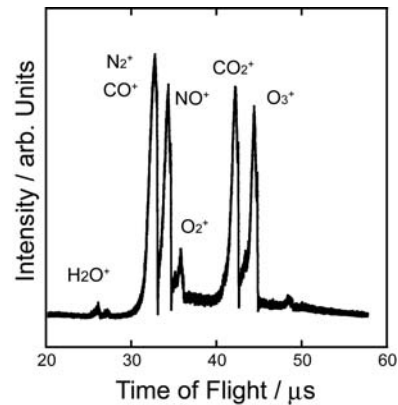


図 2 PIV を通過したイオンの TOF

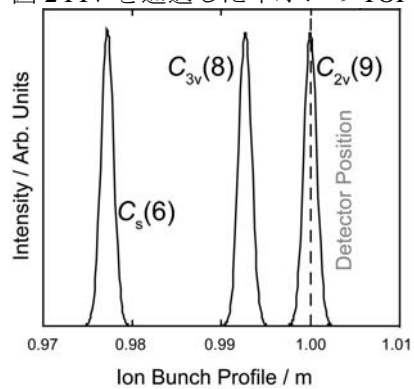


図 3  $C_{82}$  異性体の分解能シミュレーション