

3B11 遷移金属原子およびその溶媒和クラスターのイオン移動度分析

(東北大院理・東北大理) ○美齊津 文典、小松 邦彦、田中 宏規、大野 公一

【序】 イオン移動度分析(Ion Mobility Spectrometry, IMS)法は、静電場を印加したドリフトセル内でのイオンと緩衝気体との相互作用の大きさの差を利用した分析法である。以前からこの方法は、原子分子物理分野における中性粒子-イオン間相互作用に関する研究手法や、分析化学分野における簡便な気相イオン分析法として利用されてきた。さらに最近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[1]。我々は、この手法によって分離されたクラスターイオンの各異性体に対して、分光法や反応性研究を適用することを目指している。特に今回は、金属原子イオンを含む分子クラスター系への適用の前段階として、遷移金属原子イオンへの適用を行った。この系では、イオンの電子状態によって原子との相互作用の大きさが異なることを利用した分離が可能である。特に第4周期遷移金属原子一価イオンでは、通常 $3d^n$ 型と $3d^{n-1}4s$ 型の二つの状態が存在する。He を緩衝気体としたこれらの金属イオンの IMS の結果、 $3d^n$ 型状態は電荷-誘起双極子相互作用に基づいた Langevin 移動度 K_L に近い値を持つのに対し、 $3d^{n-1}4s$ では $4s$ 電子と He の $1s^2$ 電子との間の反発による引力相互作用の低下によって K_L のおよそ 1.5 倍程度の移動度を持つことが報告されている[2]。本研究では、 V^+ ($3d^4, 3d^34s$)イオンの分離結果とともに、 VAr_n^+ 型のクラスターについての観測結果についても報告する。

【実験】 四段に差動排気された真空槽内に (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)リフレクトロン型飛行時間質量分析計を設置して使用した。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, 静電場 $E=5.3$ V/cm)に、生成したクラスターイオンを入射した。このとき、セル直前の電極に 300V のパルス電圧を印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、セル通過後に入射する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。また今回は、液体窒素を循環させたチューブでドリフトセルを取り囲むことによって、約 170 K まで冷却可能とした。これによって、セル内の He 圧力を上げることなく、イオンの冷却および、到達

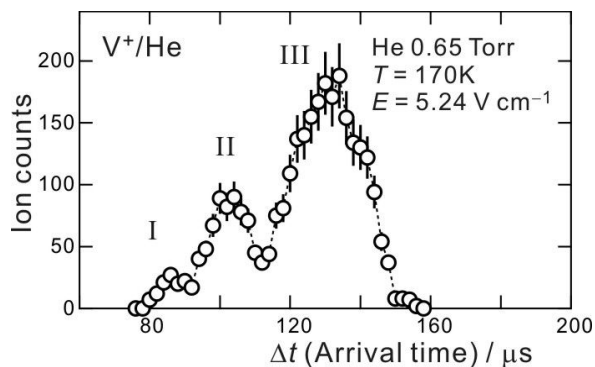


図 1. V^+ イオン(キャリアーガス;He)の到達時間分布。

時間増大と到達時間分布幅減少に伴う移動度分離能の向上を期待できる。

【結果と考察】 1. V^+ イオンの電子状態分離 図1にセル内圧力 0.65 Torr, セル温度 170 K で得られた V^+ の到達時間分布を示す。図に示したように、三つのバンド I~III が現れ、これらは圧力を変化させても再現性よく観測された。このバンドの特徴は、最近報告された移動度分析の結果[3]を再現しており、次のように同定されている[2]。I (標準状態での換算移動度 $K_0 = 25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); 高い励起状態, II ($K_0 = 22 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); $3d^34s$ 型状態, III ($K_0 = 16 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); $3d^4$ 型状態。バンド II, III に対応する状態は光学的に互いに孤立しているが、セル内で He 原子と衝突を繰り返してもその強度比はほとんど維持され、異なる電子配置に基づく状態間の緩和の影響が小さいと考えられる。

2. $V^+\text{Ar}_n$ クラスターイオンの観測とセル内の

解離

レーザー蒸発源のキャリアーガスとして Ar を用いた場合も、He の場合と同様の V^+ イオンの電子状態分離が観測された(図 2)。ただし、 $150\mu\text{s}$ 以上の大きな到達時間領域にも弱くイオンが観測される点が異なっている。そこで到達時間分布を得る元データである到達時間(Δt)–飛行時間(質量)二次元スペクトル(図 3)を参照すると、 Ar_n^+ , VAr_n^+ 型のクラスターイオンが生成していることがわかった。 VAr_n^+ 型の到達時間分布は V^+ における電子状態に対応した複数の分布は観測されず、衝突によって緩和が起こっていることを示している。また、 V^+ の到達時間分布の遅い領域に見られた幅広い分布は VAr^+ の到達分布と対応している。すなわち、観測された V^+ の中には、ドリフトセル内で Ar とのクラスターイオンからの解離によって生成したイオンが混在していることがわかった。

[1] C. S. Creaser, J. R. Griffiths, C. J. Bramwell, S. Noreen, C. A. Hill, and C. L. P. Thomas, *Analyst* **129**, 984 (2004).

[2] P. R. Kemper and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **95**, 5134 (1991).

[3] Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, R. Mabrouki, P. Momoh, E. Xie, and M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1112 (2008).

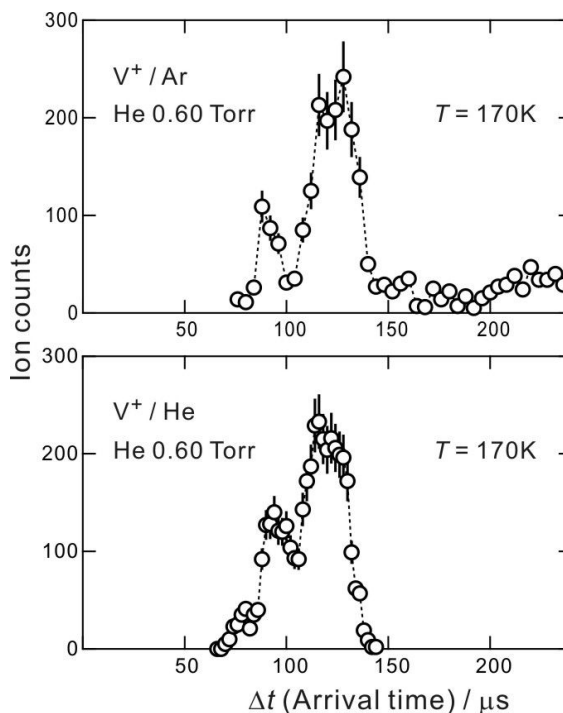


図 2. V^+ イオン(キャリアーガス 上; Ar, 下; He,)の到達時間分布。

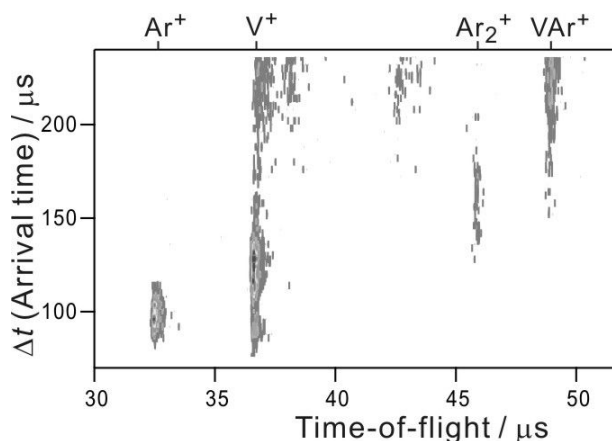


図 3. V^+ -Ar (キャリアーガス)の到達時間(Δt)–飛行時間(質量)二次元スペクトル。色の濃い部分ほどイオン強度が大きい。