

3P024 移動度分析法による遷移金属原子イオンの電子状態分離の観測

(東北大院理・東北大理) 小松 邦彦、田中 宏規、美齊津 文典、大野 公一

【序】 不活性緩衝気体との相互作用の大きさの違いを利用して、気相イオンの構造を分析するイオン移動度分析法が、近年様々な分子やクラスターのイオンに適用され、異性体分離や構造決定に利用されている。さらにこの手法は大気圧下での有力なガス分析法として、爆発性・麻薬性物質の検出手段として実用化されている[1]。このような化学分析の分野での展開とともに、原子衝突分野での孤立原子イオンの電子状態分離手法としてのイオン移動度分析も近年注目されている[2]。特に遷移金属原子一価イオンでは、 md^n 型と $md^{n-1}(m+1)s^1$ 型の二つの電子配置に基づく電子状態は互いに光学的に禁制であるので、それぞれが共存する条件を容易につくることができる。特に簡便な金属クラスター生成法の一つであるレーザー蒸発法では、レーザー照射に伴うプラズマ生成を利用しており、励起状態が効率よく生成すると考えられている。我々は金属原子を含むクラスターイオンにおける高効率な異性体分離手法の確立を目指している。本研究ではその前段階として、 V^+ ($3d^4, 3d^34s$)、 Ni^+ ($3d^9, 3d^84s$)、 Nb^+ ($4d^4, 4d^35s$) の各イオンに対して移動度分析を適用し、その電子状態分離条件の検討を行った。

【実験】 レーザー蒸発クラスター源で生成した金属イオンを、イオン移動度分析用ドリフトセルに導入後、リフレクトロン型飛行時間質量分析計で検出した。ドリフトセル(長さ 10 cm)内には He を 0.2–1.2 Torr 満たし、 $E = 5.2$ V/cm の静電場でイオンを進行させた。このとき、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。また今回は、液体窒素によって約 170 K まで冷却可能とした。装置の詳細は本討論会別講演[3]参照。

【結果と考察】 1. 換算移動度と電場数密度比 セル内でのイオンドリフト速度 v_d は電場 E に比例し、その比例定数がイオン移動度 K である。 K はセル内の He 圧力 P 、温度 T に依存するので、通常これを 760 Torr, 273.15 K に換算した値 (換算移動度 K_0) を用いる。すなわち、

$$K_0 = \frac{P(\text{Torr})}{760} \frac{273.15}{T(\text{K})} K = \frac{273.15}{760k_B} \frac{v_d}{(E/N)}$$

と書ける。ここで N は He の数密度である。 K_0 はイオン固有の値であるので、 v_d は電場-数密度比 E/N (単位 $\text{Td} = 10^{-17} \text{ cm}^2\text{V}$) 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/N を大きくして高いイオン強度を得る必要がある。そこで本研究では、各イオンにおいて異なる状態を分離できる E/N の上限値を決定することを試みた。

2. V^+ 、 Nb^+ イオンの電子状態分離 図 1 にセル温度 170 K, He 圧力 0.60–0.80 Torr で得られた V^+ 、 Nb^+ の到達時間分布を示す。He 圧力を上げていくと、 V^+ で 0.60 Torr 以上、 Nb^+ で 0.70 Torr 以上の条件で移動度の異なるバンドに分離の様子が観測された。最近報告された移動度分析の結果[4]によると、 V^+ については三つのバンド I~III が現れ、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 ($K_0 = 16 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); $3d^4$

型状態と帰属されている。実際に図 1 に観測されたバンドもこれらに対応しており、その帰属は図 1 左最下部に示したとおりである。また各バンドの強度も、文献 4 の結果をほぼ再現している。一方、 Nb^+ の場合には二つのバンドが見られ、I ($K_0 = 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); $4d^35s$ 型状態, II ($K_0 = 16 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); $4d^4$ 型状態と帰属されている。これらに関してもほぼ再現する結果が得られた。一般にイオンの移動度を決定しているのはイオン-He 間の長距離引力相互作用である。したがって、遷移金属原子イオンの $md^{n-1}(m+1)s^1$ 型状態では、 $(m+1)s$ 電子と He の $1s^2$ 電子との間の反発のために md^n 型状態に比べて引力相互作用が低下し、結果的に大きな移動度を持つことになると考えられる[2]。本研究の結果、これらの電子状態分離が観測される E/N の上限は、 V^+ の場合に 15 Td, Nb^+ の場合に 13 Td 程度であることがわかった。これらの値は、文献 4 の典型的条件での値 $E/N = 5 \text{ Td}$ と比べて充分大きな値といえることができる。

3. Ni^+ イオンの電子状態分離条件について V^+ , Nb^+ と同様に電子状態分離の報告されている

Ni^+ イオンについて、分離条件の最適化を行った。このイオンでは $3d^84s$, $3d^9$ 型状態について、それぞれ $K_0 = 24, 16 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という値が報告されており、上で示したイオンよりも分離が容易であると予想された。しかしながら、本装置で得られる E/N の下限値 約 7 Td まで下げても、分離は観測されなかった。この結果は、化学種によって異性体分離可能となる条件に多様性があることを示している。

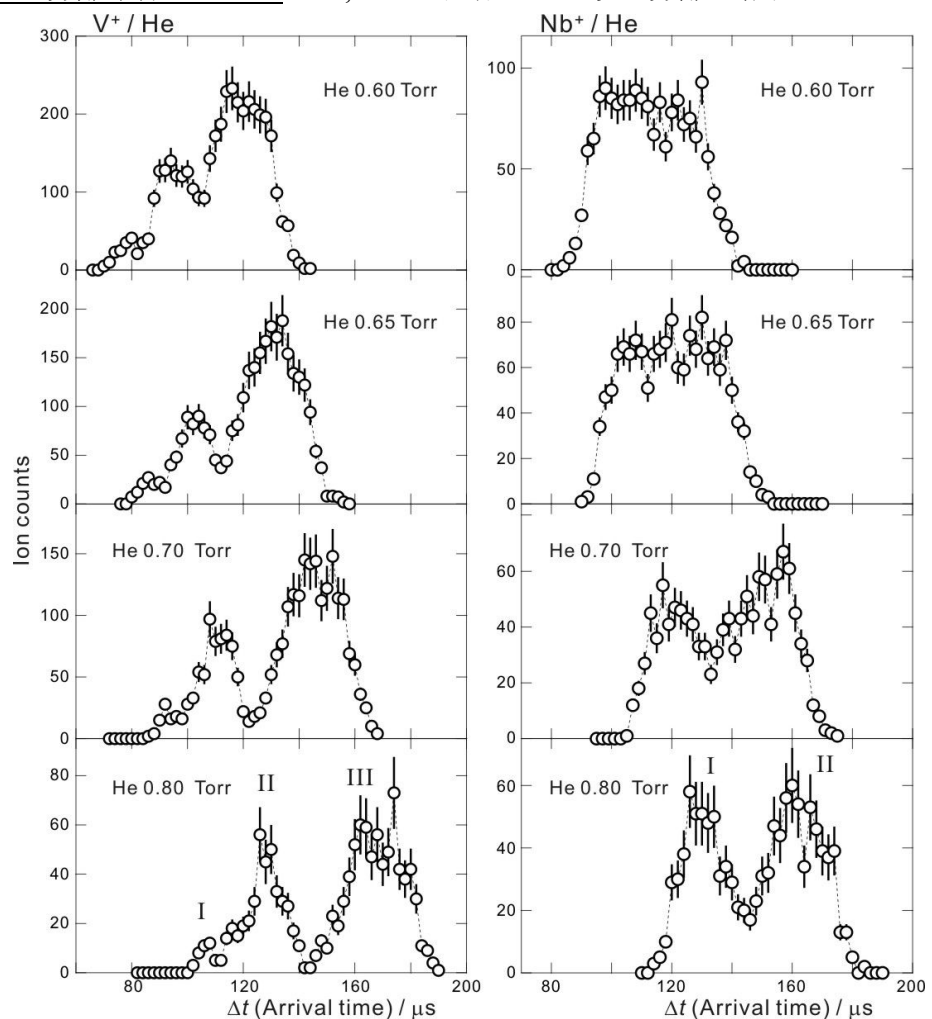


図 1. V^+ (左)および Nb^+ (右)の到達時間分布のセル内 He 圧力依存性。
 $T = 170\text{K}, E = 5.3 \text{ V}$ 。

- [1] G. A. Eiceman and Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, 2nd ed., Taylor & Francis, 2005.
- [2] M. T. Bowers, P. R. Kemper, G. von Helden, and P. A. M. van Koppen, *Science* **260**, 1446 (1993).
- [3] 美齊津、小松、田中、大野、本討論会講演要旨集 3B11 (2008).
- [4] Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, R. Mabrouki, P. Momoh, E. Xie, and M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1112 (2008).