

異性体分離分光のための二重リフレクトロン型
イオン移動度 質量分析装置の開発

(東北大院理) ○小安 喜一郎, 大滝 智広, 美齊津 文典

【序】 イオン移動度分析法は、気相イオンの構造異性体を直接分離するための強力な手法であり、1990年代前半から気相クラスターや生体関連分子に適用されてきた[1]。この手法による異性体分離では、ドリフトセルに満たされた緩衝気体に対するイオンの衝突断面積の違いが利用されている。一方で、気相イオンの構造については光解離や衝突誘起解離を適用した研究からも知見が得られてきた。特に蛋白質では、解離生成物の質量分布から安定ユニットについて検討されている。以上のように、気相イオンの構造異性体の分離および同定に関する研究が進められている。

我々はこれまでに、イオン移動度分析法を適用した異性体分離装置を開発してきた[2]。この装置では構造異性体分離後に解離実験を適用し、サイズや構造と反応性の関係を明らかにすることを目的としている。異性体分離後の分光実験において問題となるのはドリフトセルにおけるイオン強度の減少である。我々はイオン強度の減少を抑制して、異性体に依存した C_n^+ の解離生成物の違いを観測した[2,3]。しかし、フラーレンを始めとする大サイズクラスターの解離実験においては、飛行時間の重なりが大きな問題となった。これは、クラスターイオンの時間的収束(イオン進行方向に対する収束)が検出器の位置に最適化されているために、光解離点での飛行時間分解能が不十分なためであった。

この問題を解決するために我々は、二重リフレクトロン装置を導入したイオン移動度-質量分析装置を開発した。二重リフレクトロン型質量分析装置の解離実験への適用は既にいくつか報告されている。これは、光解離実験や衝突誘起解離実験において、一段のリフレクトロンを用いた装置よりも化合物選択性が高く、構造に関する情報が多く得られるためである[4,5]。この装置では、一段目のリフレクトロンで光解離点へとイオンを収束させて解離効率を向上させることが可能である。さらに解離点でのイオン検出が可能のように設計し、対象イオンの飛行時間を明確に決定した上でパルスマスゲートによって目的のサイズを選択することが可能である。解離イオンは、親イオンとともに二段目のリフレクトロンによって検出器上へと収束させる。

今回は、本装置を用いてサイズの大きいフラーレン構造の炭素クラスター C_n^+ ($n \geq 32$) の異性体分離、ならびに光解離実験を観測して装置の性能評価を行った。

【実験装置】 本研究で製作した二重リフレクトロン型質量分析装置の概略図(平面図)を図1に示す。入射イオンビーム(A)を避けるため、分子線の折り返し平面は水平から45°傾けてある。イオンを左側上部から入射して、一段目の反射電極(B)で折り返すことによって、解離領域(D)へとイオンを収束させることが可能である。折り返し角度(α)は10°とした。このときイオンの反射方向を調整するため、イオン分子線に対する反射電極の偏向角を調整可能にした。折り返されたイオンのうち、イオンビーム進行方向に対して解離点より手前120 mmに設置したパルスマスゲート[6](C)を用いて、目的とするイオンのみを通過させることが可能である。解離点(D)には可動式の検出器を設置して、解離レーザー照射前にイオンの収束条件(加速電場や反射電極における折り返し電場)を検討し、解離反応の効率を向上させた。解離生成物は、親イオンとともに二段目の反射電極(E)で折り返し、MCP検出器(F)へと収束させて質量スペクトルを測定した。

二重リフレクトロン型質量分析計では、イオン透過領域にメッシュを用いない反射電極も利用されている[5]。メッシュを用いない場合には調整が複雑になる一方で、メッシュによる

イオン透過量の減少や電場の微細な乱れが抑制できるという利点がある[7]。加えて、リフレクトロンの電場によるレンズ効果も期待できる。メッシュを用いない場合には、電極リングの周辺では電場が歪むことが示されている[8]。そこで、イオン透過領域に対する電場の歪みの影響が小さくなるように、推定されるイオン透過領域 $\phi 30\text{ mm}$ に対して、電極リング内径を $\phi 100\text{ mm}$ として設計した。

今回は、これを以下の 3 つの部分で構成される移動度分析装置に導入した: (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)飛行時間型質量分析計パルス加速電極。また、今回対象とした炭素クラスターイオンはレーザー蒸発法を用いて生成させ、ドリフトセルへと入射してイオン移動度分析を行った後、二重リフレクトロン装置を用いて解離イオンの生成分布について検討した。

【結果と考察】 炭素クラスター C_n^+ のうち、サイズの大きいフラレーン構造($n \geq 60$)に対して光解離実験を行い、装置性能を評価した。図 2 に示すように、 C_2 の連続脱離反応による C_{n-2}^+ 系列のピークが観測された。また C_{62}^+ および C_{64}^+ の解離反応では、解離生成物のうちで安定な C_{60}^+ が特に顕著に生成することが観測された。このサイズ領域に対する光解離については以前から多くの研究が行われており[9]、本研究の結果は以前の結果を再現している。このように本研究においては、装置改良によって光解離およびパルスマスゲート適用箇所での収束が可能であり、解離生成物に対して明確な議論が可能となった。講演では、異性体分離後の光解離実験も含めて議論する。

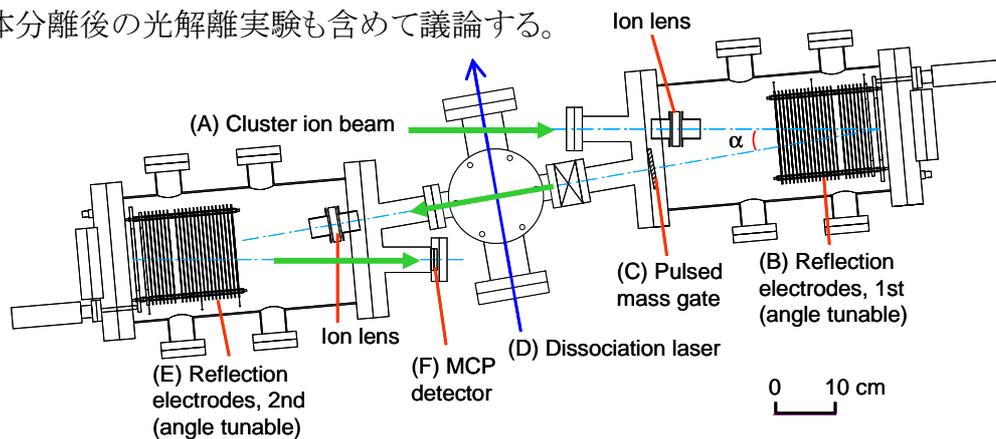


図1 二重リフレクトロン型質量分析計の概略図

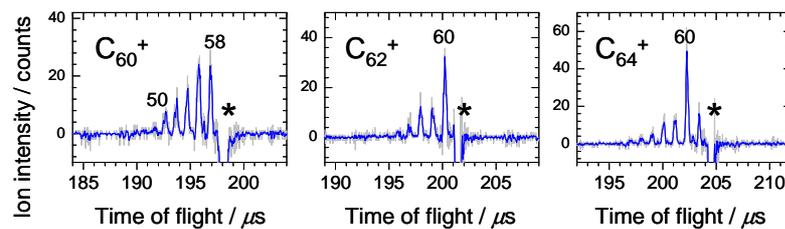


図2 C_{60}^+ , C_{62}^+ , C_{64}^+ の解離生成物の差質量スペクトル。*は親イオン。光照射前後の差スペクトルであるため、親イオンのピークが負となる。

【参考文献】

[1] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8182.
 [2] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D*, **2009**, 52, 59.
 [3] 大滝, 小安, 美齊津, 本討論会講演要旨集 4D02 (2010).
 [4] D. J. Beussman, P. R. Vlasak, R. D. McLane, M. A. Seeterlin, C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3952.
 [5] A. E. Giannakopoulos, B. Thomas, P. J. Derrick *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **2002**, 73, 2115.
 [6] P. Weis, S. Gilb, P. Gerhardt and M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 216, 59.
 [7] T. Bergmann, T. P. Martin, and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.*, **1989**, 60, 347.
 [8] P. R. Vlasak, D. J. Beussman, Q. Ji, and C. G. Enke, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1996**, 7, 1002.
 [9] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 220.