

イオンモビリティで探る質量分析

的場史朗

立教大学先端科学計測研究センター

気相中におけるイオン移動度は、イオンと中性気体分子のポテンシャルエネルギー曲面の形状に非常に鋭敏である。イオンと中性分子の双方にキラリティがある場合、その相互作用は両者のキラリティの組み合わせにも依存するので、移動管法によってイオン移動度を測定することでキラリティを識別し、キラル有感質量分析法やキラル選択イオン分子反応実験が可能となる。

立教大学小泉研究室では、質量分析法に移動管法を組み合わせたイオン移動度質量分析法によるキラル識別を目指して装置開発を行ってきた。ソフトイオン化法である Li^+ 付着型イオン源の設計、製作から始め、2009年からはヘリウム気体中における Li^+ 付着キラル分子(ラセミ体)イオンの移動度を測定してきた[1]。本講演では、原子衝突の立場から移動管法によるキラル識別原理について解説し、我々が開発を進めている移動管キラル分離実験について紹介する。

1. はじめに

イオンの群(ion swarm)を標的粒子である分子の緩衝気体(buffer gas)で満たして、弱い均一電場がかかった管の内部で移動させ、そのふるまいから衝突過程を調べる方法を移動管法(drift tube technique)という。移動管法では主に荷電粒子の移動度・拡散係数などの輸送特性や、イオン分子反応の反応速度定数を求めることが出来る。イオン中性粒子間の結合エネルギーは、大きいものでも数百 meV 程度であり、このような系において相互作用の引力部分が関与するような 1 eV 以下の熱エネルギー衝突実験については、移動管実験に頼る所が大きい。低エネルギー領域でのイオン分子衝突実験方法としては、移動管法の他に、流動残光法、ビーム合流法、イオントラップ、ビー

ムガイド法、イオンサイクロトロン共鳴法などがある。この中で移動管法は、衝突エネルギーが数 meV から数 eV と幅広く変えられる、適応できる系にあまり制限が無い、平均値ではあるが全散乱断面積の情報を得ることが出来る等の特徴を持っている。このような利点から、多くの研究者たちによって移動管法を用いて様々な系について実験が行われてきた。

イオン移動度によって試料分子の同定や構造解析を行う手法は Ion Mobility Spectrometry (IMS)と呼ばれ、ここ数年で微量物質の検出や高分子の構造分析などに応用され大きな成果を収めつつある。イオン移動度は緩衝気体との衝突断面積によって決定されるために、質量電荷比だけでなく分子構造の違いも分離することができる。構造異性体分離では、クラスターの構造解析において多大な成果を上げてきた[2, 3]。一方、立体異性体については、質量分析法はアキラルな手法でありエナンチオマーの識別は困難であると考えられていたが、1990 年代からイオン分子反応を利用したキラル識別実験がおこなわれるようになった[4]。この手法では、速度定数の情報が必要であり、さらに定量的な分析を実現するには弹性衝突である移動管動管法の開発が重要である。高感度で光学異性体を識別できる質量分析法が開発されれば、その意義は基礎科学の分野にとどまらず産業から医療分野まで社会的な影響は大きい。

2. 移動管法によるキラル識別の原理

2-1. 移動度の定義

弱い均一電場がかかっている気体中を移動するイオンの群は、電場による加速と気体分子との衝突による減速を多数回繰り返し、電場と平行な方向と垂直な方向にそれぞれ拡散しながら一定の

移動速度(drift velocity)で電場勾配にそって進行する(図1参照). このときイオンの平均移動速度 v_d は電場の強さ E に比例することが知られている.

$$v_d = KE \quad (1)$$

ここで比例係数 K は移動度(mobility)と定義される. 移動度は気体分子の数密度 N に反比例するので, 標準状態(273.15 K, 101325 Pa)の気体密度に換算することで他の圧力の測定結果と比較することができる.

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{P}{101325} \frac{273.15}{T} K \\ &= \frac{N}{n_0} K \end{aligned} \quad (2)$$

ここで P は気体の圧力(Pa), T は緩衝気体の温度(K), n_0 は標準状態における理想気体分子の密度を表す Loschmidt 定数($2.68678 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)である. この換算移動度 K_0 を用いることで, 移動速度 v_d を電場と数密度の比 E/N に比例するものとして次式のように表すことができる.

$$v_d = n_0 K_0 \frac{E}{N} \quad (3)$$

通常, 換算電場強度 E/N の単位には Td (Townsend, 1 Td = 10^{17} Vcm^2)が用いられる. なお, これからは換算移動度 K_0 のことを単純に移動度と呼ぶことにする. 移動速度は図1のゲート間の移動時間を測定する事で実験的に求められる.

2-2. 実効温度

移動管内部におけるイオンと緩衝気体分子の平均の衝突エネルギー $\bar{\epsilon}$ は, 緩衝気体温度と移動管内部の電場の影響を考慮した実効温度 T_{eff} (effective temperature)を導入することで求められ, 次式のように定義される.

$$\frac{3}{2} k T_{\text{eff}} \equiv \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k T + \frac{1}{2} M v_d^2 \quad (4)$$

ここで k は Boltzmann 定数, M は緩衝気体分子の質量である. 実効温度は 1953 年に D. H. Wannier によって導入された[5]. $E \rightarrow 0$ の極限では右辺第二項はゼロになり, イオンが完全に熱

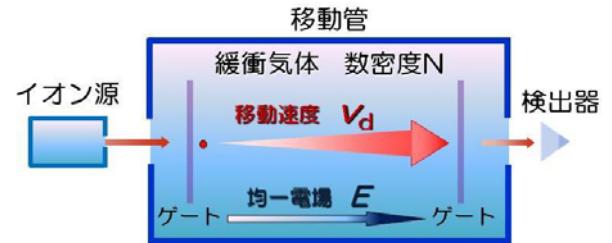


図1.移動管法の概略図.

化することを示す. 移動度を E/N の代わりに実効温度 T_{eff} の関数として表すことで, 異なる気体温度での測定値を比較することができる.

2-3. 衝突断面積と移動度

移動度は運動量移行理論[6]により次式のように表される.

$$K_0 = \frac{3e}{16n_0} \left(\frac{2\pi}{\mu T_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1+\alpha}{\Omega(T_{\text{eff}})} \quad (5)$$

ここで e はイオンの電荷, μ はイオンと緩衝気体分子の換算質量, α は補正項で通常は $\alpha \ll 1$ である. Ω は相対エネルギーの分布を考慮して運動量移行断面積 Q_D を平均した量で, 衝突積分 (collision integral) と呼ばれる. Ω は Q_D と以下の関係で結ばれている.

$$\Omega(T_{\text{eff}}) = \frac{1}{2} (kT)^{-3} \int_0^\infty Q_D(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon^2 d\varepsilon \quad (6)$$

以上から, 移動度を実効温度の関数として測定する事で, 運動量移行断面積の衝突エネルギー依存性についての情報を得られることがわかる. イオンと緩衝気体分子の相互作用が球対称ポテンシャルで表される場合(イオンと緩衝気体分子が共に单原子の場合に相当)は, 移動度は古典的軌道計算を行うことにより相互作用ポテンシャルから直接求められる. それ故, 移動度の測定によって, 低エネルギー領域における運動量移行断面積が求められるだけでなく, 遠方で働く弱い引力部分から近距離で働く強い斥力部分にわたる粒子間ポテンシャルに関する詳細な情報も得られる(図2参照). どちらかまたは共に分子の場合は, ポテンシャル曲面に異方性があり解析は困難となる. 大槻は衝突中における分子軸の回転まで考慮した移動度計

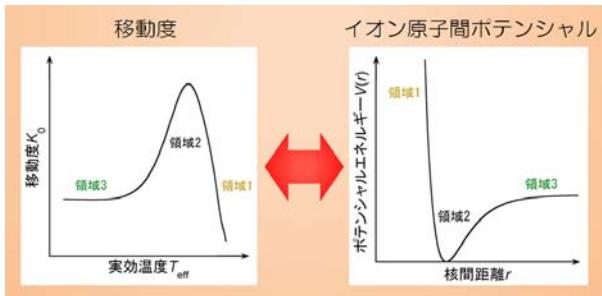


図 2. 移動度と相互作用ポテンシャルの関係.

・領域1: 高エネルギー領域の移動度

→ 近距離斥力の情報

・領域2: 中間領域の移動度

→ ポテンシャルミニマム付近の情報

・領域3: 低エネルギー領域の移動度

→ 遠距離力(分極力等)の情報

算を行い、低温 He 気体中における二原子分子イオンの移動度の実験値の再現に成功した[7]. 衝突中における内部状態変化の処理や粒子数の増加に伴う計算量の増加といった問題が解決すれば、多原子分子イオンへの適応にも期待される。

運動量移行断面積はイオンと緩衝気体分子の組み合わせによって異なるので、キラル分子イオンをキラル分子気体中でドリフトさせれば、その相互作用の違いにより、異なるキラリティを持つ分子イオンを時間的空間的に分離することが可能である。図 3 は到着時間スペクトル上におけるエナンチオマー分離のイメージである。ラセミ混合物中における入射 R^+ と S^+ 混合イオンの到着時間スペクトルでは、移動管内部においてイオンと R 体および S 体緩衝気体分子との衝突がランダムに起

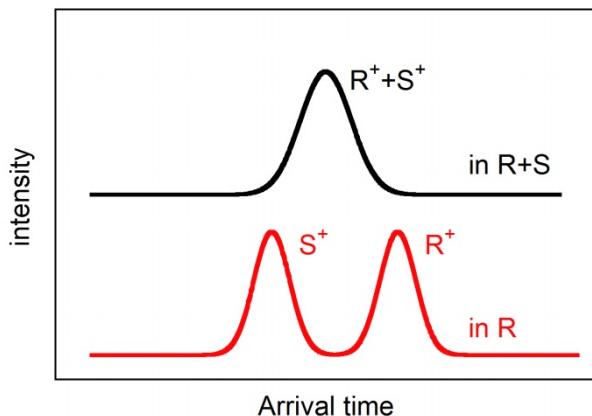


図 3. 到着時間スペクトルにおけるキラル分離の概念図.

こるためにピークの分離は観測されないが、R 体のみのエナンチオマー中では R^+ と S^+ は分離する。移動管法では、数種類の立体異性体が混在しているても、原理的にはそれらを分離して到着時間スペクトルの面積比から直接混合比を導き出せるため、適応範囲は広いと期待される。

2-4. Blanc 則

多原子分子気体中の移動度を測定する場合は、不活性ガスとの混合気体を用いることが多い。移動管法は数 Pa から数百 kPa の圧力領域において行われるので、多原子分子のみで満たされた移動管内部では緩衝気体分子との三体結合反応により入射分子イオンのほぼすべてがクラスターを形成してしまい、プライマリーイオンは検出されない。一方、緩衝気体の数密度を少なくすると入射イオンが熱化せず移動度の測定が行えない。そこで、キラル識別質量分析法においては、緩衝気体に希ガスや窒素分子等の不活性ガスとキラル分子との混合物を用いる。純粋キラル分子気体中および純粋不活性ガス中における移動度 K_1 および K_2 とすると、混合気体中における移動度 K' は Blanc 則によって次式のように書き下せる[5]。

$$\frac{1}{K'} = \frac{c_1}{K_1} + \frac{c_2}{K_2} \quad (7)$$

c_1 および c_2 は、それぞれキラル分子気体と不活性ガスの混合比率を表す。移動度は式(5)より衝突積分の逆数に比例するので、 $K \propto 1/\Omega \approx 1/Q_D$ と見なすと、式(7)は断面式の比として次式のように書き換えられる。

$$Q'_D = c_1 Q_{D1} + c_2 Q_{D2} \quad (8)$$

Q_{D1} および Q_{D2} は純粋キラル分子および不活性ガス分子の運動量移行断面積、 Q'_D は混合気体分子との実効的な運動量移行断面積である。例えば、キラル分子気体が 10 ppm の混合気体中における移動度が純粋不活性ガス中に比べて 10% の差がある場合は、 $Q_{D1}/Q_{D2} = 10^4$ となる。通常、参照分子気体の混合比率は数 ppm から 0.1% 程度である。

この手法を用いた先行研究として、Dwivedi ら

によるキラル分子イオンの移動度がキラリティによって異なる値を示す報告例がある[8]. これは移動管内でのキラリティの分離が可能であることを示したものではあるが, R⁺ in R と S⁺ in S の移動度が異なるなど不明な点も多いためさらなる検証が必要である.

3. 立教大学の移動管

図 4 は、本研究で用いた移動管装置の概略図を示している. イオン源で生成させたイオンを四重極質量選別器を通して 1 eV 程度の運動エネルギーで緩衝気体を満たした移動管に入射する. 移動管内部でイオンは緩衝気体分子(ヘリウム)との衝突を繰り返すことで熱化されて、弱い均一電場によって移動管の出口に向かって移動する. 出口を抜けてきたイオンは質量分析計によって分析された後に二次電子増倍管で検出される. 移動管内部には 2 枚のメッシュ状電極からなる電気的シャッターが 3箇所に設置されており、それぞれのシャッターから検出器までのイオンの飛行時間(到着時間)を測定し、その時間差から移動速度を求める.

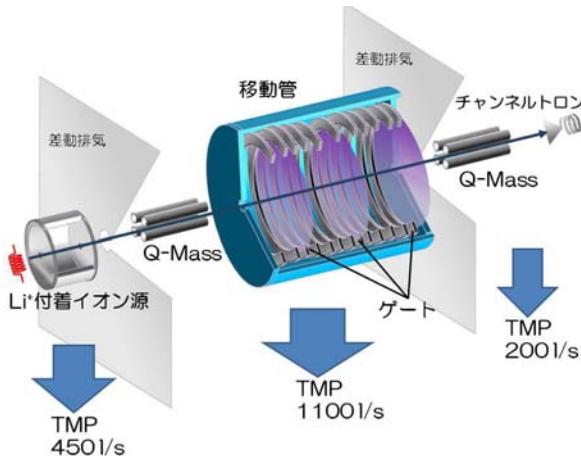
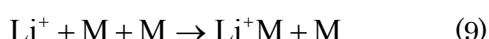


図 4. 実験装置の概略図.

イオン源には Li⁺付着イオン化法を用いている. これは、試料気体(M)を混合させたガスセル内で Li⁺との三体衝突反応



によって Li⁺を付着させてソフトイオン化を行う手法である(図 5 参照). マトリクス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)やエレクトロスプレーイオン化法(ESI)では大部分が電子や陽子移行に

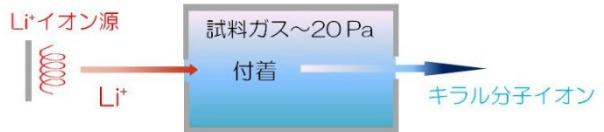


図 5. Li⁺付着イオン源の概略図.

よってイオン化させるのに対し、Li⁺は閉殻構造なので試料分子の電子状態に与える影響が少ないとされており、中性種におけるキラリティを保持しながらイオン化させることができる. 付着型イオン化ではフラグメントパターンを解析する電子衝撃イオン化と異なり、直接試料分子イオンの定量検出が可能である. なお、本研究で用いている付着イオン源では、フィラメントの熱によって分子が熱解離を起こすのを防ぎ、また、フィラメントの寿命を延ばすために Li⁺エミッターと付着領域を分離している.

実験結果

図 6 は、Li⁺-(2-Butanol)イオン(ラセミ体)を導入したときの室温ヘリウム気体中における典型的な到着時間スペクトルを示している. 到着時間が遅い方のピークが入口側の電気的ゲートから、早い方のピークが出口側ゲートからのイオンの到着時間にそれぞれ対応している. 緩衝気体がアキラルであるためピークの分裂は観測されていない. この様な到着時間スペクトルを、移動管内部の電位および緩衝気体圧力を変化させて測定し、広範

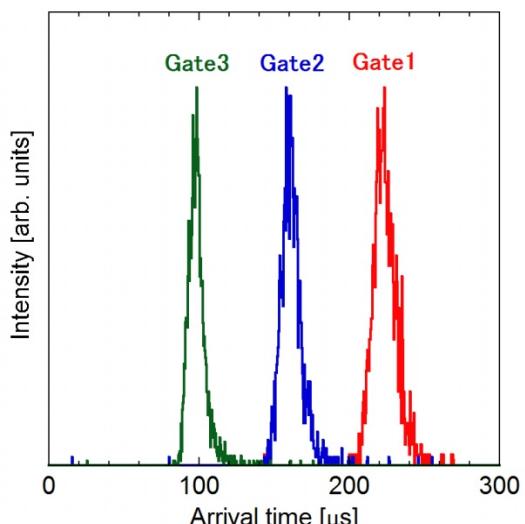


図 6. 室温ヘリウム気体中における Li⁺-(2-Butanol)イオンの到着時間スペクトル

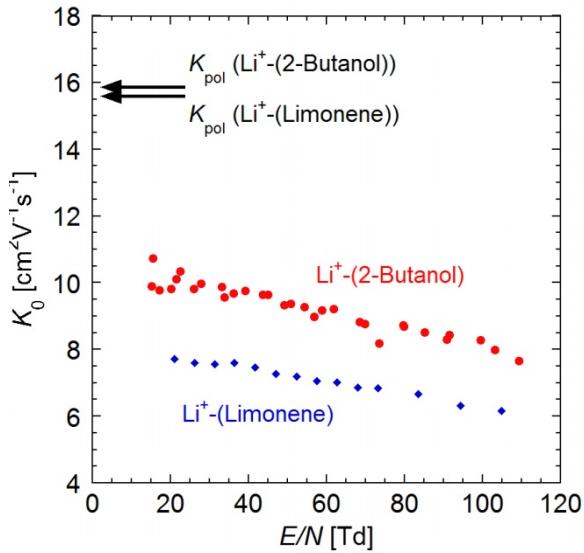


図 7. He 気体中における $\text{Li}^+ \text{-}(2\text{-Butanol})$ より $\text{Li}^+ \text{-}(\text{Limonene})$ イオンの移動度.

囲の E/N について移動度を測定した. 図 7 は、 $\text{Li}^+ \text{-}(2\text{-Butanol})$ より $\text{Li}^+ \text{-}(\text{Limonene})$ イオンの移動度を、換算電場 E/N の関数として示したものである. 測定された移動度は緩やかに単調減少し、また、古典論における $T \rightarrow 0$, $E/N \rightarrow 0$ の極限値である分極極限 $K_{\text{pol}}(\text{Li}^+ \text{-}(2\text{-Butanol})) = 15.8 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, および $K_{\text{pol}}(\text{Li}^+ \text{-}(\text{Limonene})) = 15.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を大きく下回っている.

移動度の測定値から He 原子との運動量移行断面積を導くために、核間距離の-4 乗に比例する引力(分極力)と-12 乗に比例する斥力項のみの簡単なモデルポテンシャルを仮定して、実験値の再現を試みた. 図 8 は実効温度の関数で示した移動度の計算値と実験値を比較している. 移動度は両対数グラフで示すと負の傾きを持つ直線を示しており、相互作用はポテンシャルの斥力項が支配的であることを示唆している. 図 9 は移動度の測定値を再現するモデルポテンシャルから計算された運動量移行断面積である. 室温以上のエネルギー領域(約 40 meV 以上)では、それぞれのイオンの断面積は分極相互作用から計算されるオービッティング断面積より大きく、今回測定された移動度は斥力ポテンシャルの構造を反映していることがわかる. これは幾何学的断面積が移動度を決定していることに相当している. 本研究ではモデルとして球対称ポテンシャルを仮定したが、 Li^+ 付着分子

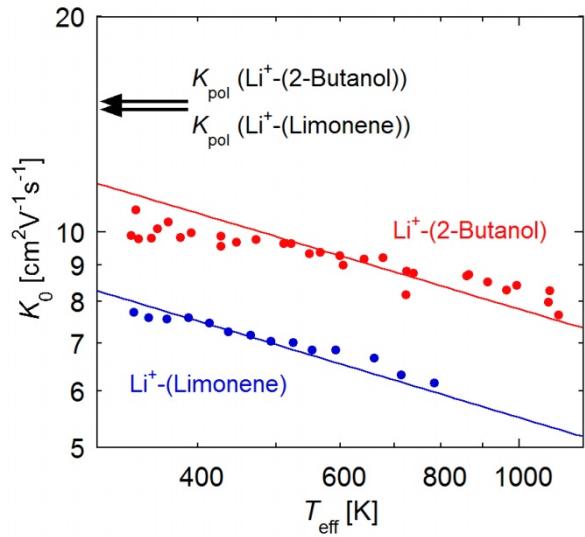


図 8. モデルポテンシャルから計算された He 気体中における $\text{Li}^+ \text{-}(2\text{-Butanol})$ より $\text{Li}^+ \text{-}(\text{Limonene})$ イオンの移動度. 横軸と縦軸は対数表示.

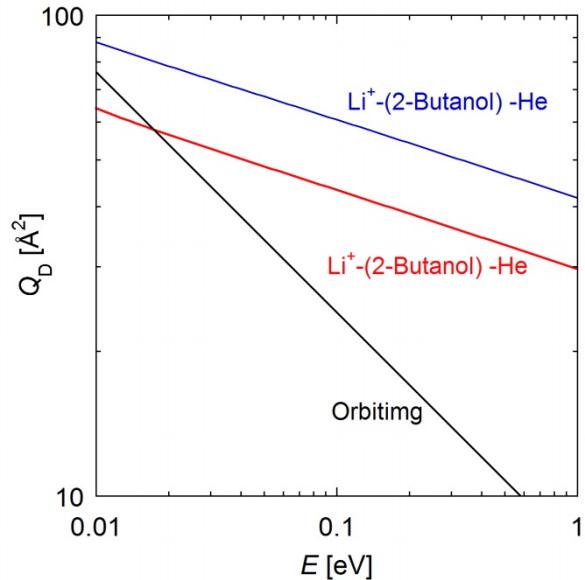


図 9. $\text{Li}^+ \text{-}(2\text{-Butanol})$ より $\text{Li}^+ \text{-}(\text{Limonene})$ イオンと He の衝突エネルギーに対する運動量移行断面積. 黒線はオービッティング断面積の計算値である.

イオンのポテンシャルは異方性が大きいと考えられる. より詳細な量子化学計算と比較されることで、熱エネルギー領域での多原子分子イオンの衝突機構の情報が得られると期待される.

まとめと展望

$\text{Li}^+ \cdot (2\text{-Butanol})$ および $\text{Li}^+ \cdot (\text{Limonene})$ イオンについて、測定された移動度からモデルポテンシャルを仮定することで、運動量移行理論における移動度と断面積の関係を用いて運動量移行断面積について情報を引き出し、室温領域では幾何学的断面積が支配的であることが示された。

現在、キラル識別に向けて混合ガス中の移動度測定のために試料ガス導入系の開発を行っている。キラル分子の立体的な構造を分離して、衝突断面積や相互作用ポテンシャル、反応機構を解明するための新しい実験手法に発展させることが最終目標である。

参考文献

[1] S. Matoba *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. 2010204 (2010) 012008.

- [2] M. F. Jarrold *et al.*, Phys. Rev. Letters 67 (1991) 2994.
- [3] M. Bowers *et al.*, J. Chem. Phys. 95 (1991) 03835.
- [4] M. Sawada, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 45 (1997) 439.
- [5] G. H. Wannier, Bell Syst. Tech. J. 32 (1953) 170.
- [6] E. A. Mason, and E. W. McDaniel, Transport Properties of ions in Gases(Wiley, New York, 1988).
- [7] K. Ohtsuki, *et al.*, Phys. Rev. Letters 95 (2005) 213201.
- [8] P. Dwivedi, *et al.*, Anal. Chem. A. 78 (2002) 8200.