

イオンモビリティと質量分析 -気相移動度-

菅井俊樹

東邦大学理学部化学科

千葉県船橋市三山 2-2-1

sugai@chem.sci.toho-u.ac.jp

1 序

1.1 質量分析と気相移動度測定

質量分析を用いて得られる情報量の多さと操作の簡便性、データ解析の迅速性に由来する、波及効果と革新性は直接関連のノーベル賞を二つも輩出しているところからも、広く一般的に認められている。この質量分析法は、1856年にドイツの Geissler によって作られたガイスラー管および 1874 年と Crookes による陰極線管の発明を礎としている。このデバイスは質量分析だけでなく本稿で紹介する気相移動度にも関係が深い。この放電管の研究により、陰極線から電子の発見 (1897 年) 磁場中の陽極線からネオンの同位体の発見 (1912 年) など、英国キャベンディッシュ研究所の J.J.Thomson により質量分析に直結する重要な発見がなされている。この J.J.Thomson の弟子であった Aston により 1918 年に今日という磁場セクター型の質量分析装置が発明され、自然界に存在する元素の精密質量や同位体存在比が決定された。また最近の Fenn[1]、田中 [2] らによる 2002 年ノーベル賞の受賞理由となった、生化学や医学に対する進展は記憶に新しいところである。質量分析の高い感度と同定に強い力を発揮する点が、これらの分野において主要な測定手段となっている理由である。また質量が判明するだけでも遺伝情報などと組み合わせることで十分な情報が得られるという幸運もあり現在の隆盛を誇っている。

一方近年、質量分析法はナノ科学での応用と探索のツールとしての存在感も示している。1996 年度ノーベル化学賞は C_{60} の発見 [3] に与えられたが、

この発見の主要な測定技術は質量分析法であった。受賞者の Smalley が開発したレーザー蒸発/質量分析法 [4] による炭素クラスターの生成・同定において、質量分析の高感度、高速度、試料準備が簡単という点が遺憾なく発揮された。レーザー蒸発クラスター生成法ではごく少量しか生成物が得られないため、質量分析による高感度測定がなくては C_{60} の発見はあり得なかった。このように質量分析はナノ科学の幕開けに重要な役割も果たしている。しかし、この C_{60} 発見における質量分析の果たした役割と特徴はそのまま質量分析の弱点も同時に示している。すなわち C_{60} の存在および構造の最終的裏付けは質量分析では不可能であり、Krätchmer と Huffman による大量合成 [5] と、核磁気共鳴 (NMR) [6]、X 線 [7] などによるバルク測定を行わねば分からなかったことである。これは質量分析は既知物質の同定には絶大な威力を発揮するが、未知なものに対しては存在可能性しか示せないためである。特に C_{60} では魔法数と呼ばれる特異的に強い質量ピークが現れたため、質量分析だけでもサッカーボール構造が推定できた、極めて幸運な例である。

このように質量分析の高い感度、迅速な分析速度、簡便性はこれまで十分に生かされ重要な発見がなされてきた。しかし今後質量分析を用いて既知物質の同定だけでなく未知領域に踏み込むためには、これらの特徴を生かしつつ、より多くの情報を得る必要がある。このために現在我々を含め世界的に注目を集めているのが気相移動度測定である。以下本稿では、質量分析法の拡張としての気相移動度法について述べてみたい。気相移動度法は質量分析とは独立に発展してきた歴史の古い手法であり、高感度と簡便性など質量分析と共通

な点も多い。しかし構造検出に強い特性を持ち、分解能と物質同定力に優れた質量分析と組み合わせることで、移動度/質量分析法として新たに確立されつつある。現在この手法を用いて年間 100 報を超えるペースで論文が発表され、新しい研究分野として急速に発展している。

1.2 基本的な考え方と質量分析との違い

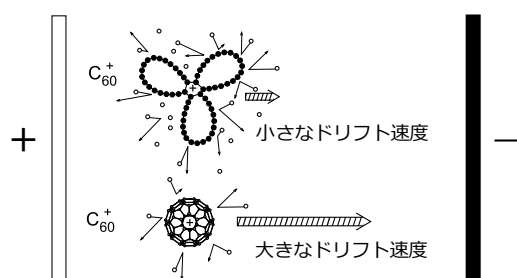


図 1: 気相移動度測定の基本的考え方。静電場下でのイオンの気体中の移動速度（ドリフト速度）を測定し、イオンの構造を解析する。クロワー型 C_{60} イオンはバッファガスとの衝突頻度すなわち衝突断面積が大きく、静電場中のドリフト速度が小さい。一方同じ炭素原子数と質量を持つフラーレン型 C_{60} イオンは、衝突頻度と衝突断面積が小さいのでドリフト速度が大きい。○はバッファガス分子を表す。

Fig. 1 に気相移動度測定の基本的な考え方を示す。ここに載せているイオンは両者とも炭素原子 60 個で構成され、同じ質量を持つが、構造が全く異なる。電場中のイオンの運動を測定することは質量分析法と同様であるが、質量分析法が真空中のイオンの運動を測定するのに対し、気相移動度測定では比較的高圧なバッファガス中のイオンの運動を測定する点に特徴がある。図中上のクロワー型 C_{60} イオンはバッファガスとの衝突頻度と衝突断面積が大きく、静電場中のドリフト速度が小さいが、下のフラーレン型 C_{60} イオンは衝突頻度と衝突断面積が小さいのでドリフト速度が大きい。バッファガス中のイオンの運動の詳細は 1.3 節で述べるが、測定対象のイオンやバッファガスをガラス玉のような剛体球に近似しても実際の測定値をよく再現する。このように、質量が同じでもドリフト速度が違うためイオンの衝突断面積とその構造を区別し推定できる。このように気相移動度測定はドリフト速度を測定し物質を検出・同定

するものであり、質量分析と類似する点が多いが、構造に直結するイオンの衝突断面積が測定できるため、構造計測法として活用されている。気相移動度測定は長い間単独で使用されてきたが近年 3 節で述べるように、質量分析を同時に行い、より詳細な情報が得られるようになってきた。

1.3 運動方程式

質量分析を理解するのに、真空・電場中のイオン運動を解析する必要があるが、気相移動度分析でも同様に、気体中のイオンの運動を理解しないといけない。[8, 9] 文献 [8] で詳しく解説されているように、基本的にイオンは古典的な力学運動を行うのであるが、イオンが中性ガスと衝突を繰り返す効果を取り入れなくてはならないのが大きな違いである。移動度測定においても質量分析と同様に基本はイオンの静電場下における運動である。質量分析と異なり気相移動度測定ではイオンの速度が遅いため、磁場の影響は電場の影響に比べ非常に小さい。質量分析では真空中で静電場下（ベクトルとして $\vec{E}$ 、絶対値として $E \equiv |\vec{E}|$ ）に質量 m のイオンをおいた場合 E/m の加速度でどんどん速度が大きくなっていくのと対照的に、気相移動度測定では $v_d(E/N)$ と表される電場 E と気体分子密度 N の比 E/N に依存した、ある一定のドリフト速度 (drift velocity) に収束することが大きな違いである。ここでは、 v_d はこのドリフト速度の大きさ（スカラー量）とする。以下、特にベクトルとして扱う場合は「 $\rightarrow$ 」を物理量につける。移動度測定のための気体（バッファガス）の密度が高い場合に現れる効果は電場を下げる効果と同様に働く。このドリフト速度の関数 $v_d(E/N)$ が分子の構造に密接に関係するため、我々は構造情報をドリフト速度測定から得ることができる。

このイオン運動とイオンの分子構造の関係式は大きく二つの場合に分類できる。まず 1. イオンの電場による加速効果が熱運動に対し無視できる場合と、2. 無視できない場合である。ドリフト速度が小さい場合、後に述べるように移動度はバッファガスと試料イオンとの衝突断面積に反比例し、イオンの大きさや構造と直接関連づけられる。この条件で作動する測定法としては、Differential Mobility Analyzer(DMA)[10] やドリフト速度測定型の移動

度測定装置 (DTIMS)[11] が挙げられる。一方熱運動速度に対しイオンのドリフト速度が無視できない高電場では、衝突断面積が電場に依存し構造と移動度は簡単に対応づけられない。[11] しかし構造と直接関連しないことは、測定対象の分子イオンの「質量」という特性と、「気相移動度」という特性が無関係になることである。このことを積極的に活用し、質量分析の前の測定イオン選別装置としてこの高電場条件の移動度を用いた、Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) などが存在する。[12] 通常の高電場条件での移動度選別では、移動度が小さいものは衝突断面積と質量が共に大きいものとなる。これでは移動度選別と質量分析の相関が強く、移動度選別後のイオン群は同じような質量分布を示す。このことから低電場条件での移動度分離では、分別後の質量スペクトルを目的とするイオンを際立たせるように選別することが困難である。高電場気相移動度測定では、3.3 項に示すように移動度と質量の相関が小さくなり、結果として目的イオン選択性能が向上する。このような低電場および高電場気相移動度測定のそれぞれ特徴を踏まえ、解析が比較的簡単な低電場極限条件（典型的には 1000 V/cm 以下）を考察する。

1.4 低電場極限:電場効果が熱運動に対し無視できるほど小さい場合

低電場極限での気相イオンの運動は、電場による影響が中性バッファースガスとの衝突の影響に比べ遙かに小さいことが特徴である。質量分析の基本となる真空中のイオンの運動が完全に電場や磁場によって支配されていることと対照的である。このような、電場が小さいか気体分子密度が高く衝突頻度が大きい場合、すなわち E/N が小さな状態の運動がどうなるかを考えてみる。[8] この場合、イオンの運動は中性バッファースガスとの衝突で支配され、電場による加速は摂動としてとらえられる。この結果、全体としてのイオンの運動は等速運動となり式 1 のように電場に比例する。

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

この K をイオンの移動度と呼ぶ。後から述べるように、この移動度はイオンの形状と密接な関係が

あることから、形状測定法に活用できる。この等速度運動は大気中での落下において、どんなに高いところから落下させても物体の落下速度が無限にはならず、空気抵抗と重力の関係により、ある最終速度 (terminal velocity) で等速運動することと対応できる。このような落下状態での空気抵抗は物体の形状と密接な関係があるところも移動度測定とよく似ている。

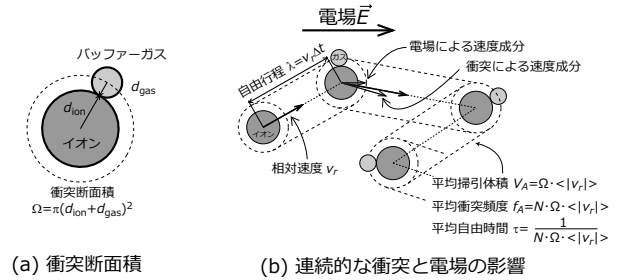


図 2: (a) イオンとバッファースガスの衝突頻度を決定する衝突断面積 $\Omega = \pi (d_{\text{ion}} + d_{\text{gas}})^2$ 。イオンとガスの距離 r が $r < d_{\text{ion}} + d_{\text{gas}}$ となれば衝突する。(b) 連続的なイオンとガスの衝突。自由行程の間に電場によってイオンは加速され、結果としてバッファースガス中を移動する。相対速度 v_r 、平均掃引体積 V_A 、平均衝突頻度 f_A 、平均自由時間 τ については本文を参照のこと。

ここで、この移動度を低電場極限でのイオンの運動から考察する。Fig. 2 に示すように、まず最も単純なシステムである、イオンとバッファースガスを剛体球近似し衝突断面積が電場や温度によらず一定の場合の衝突過程を考えてみる。イオンとバッファースガスの質量をそれぞれ m, M とする。イオンとバッファースガスの速度は衝突前後でそれぞれ $\vec{v}, \vec{V}$ から $\vec{v}', \vec{V}'$ に変化する。このイオンとガスの半径を Fig. 2(a) で示すようにそれぞれ $d_{\text{ion}}, d_{\text{gas}}$ とすると、剛体球近似では衝突断面積は

$$\Omega = \pi (d_{\text{ion}} + d_{\text{gas}})^2 \quad (2)$$

と表せ、温度や衝突速度、電場などに依存せず一定となる。Fig. 2(b) に示すように、このイオンはガスに衝突しない自由時間 Δt の間だけ電場によって加速される。加速された後、イオンは中性バッファースガスとの衝突により、様々な方向散乱されお互いの速度は完全にランダムになる。このようなガスとイオンの衝突を多数回繰り返した平均的な運動が、気相移動度測定では検出される。ここではイオンに同時に二つ以上のバッファースガス分子

が衝突するなどの多重衝突は考慮しない。ガスは基本的に希薄なので、極端に大きなサイズのイオンや高圧バッファースガスを取り扱わない場合、この条件は成立する。この加速運動を考える場合、イオンが平均として等速度運動をしていることから、電場による加速によってイオンが得る運動量変化は、平均としてすべてガスとの衝突時に失われる。これらの仮定から実際に観測されるドリフト速度 v_d は平均としてイオンがバッファースガスと衝突する間隔の時間 $\equiv$ 平均自由時間 τ を用いて、次のように記述される。[9]

$$v_d = qE\tau \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \quad (3)$$

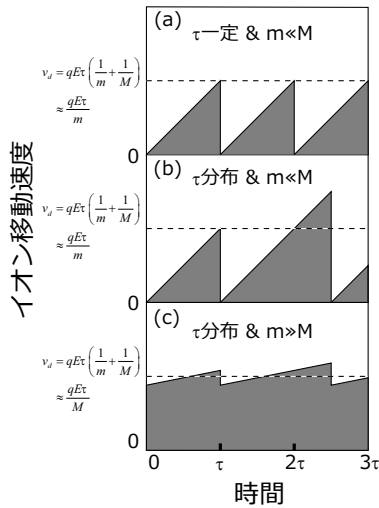


図 3: バッファースガス中のイオン速度の平均的時間変化。縦軸をイオンの速度、横軸を平均自由時間 τ を単位に示している。平均としてイオンは自由時間の間に電場によって加速され、ガス分子との衝突で速度が減少する。(a) イオン質量がバッファースガス質量よりも小さく、平均自由時間が一定の場合。(b) イオン質量がバッファースガス質量よりも小さく、平均自由時間がポアソン分布している場合。(c) イオン質量がバッファースガス質量よりも大きく、平均自由時間がポアソン分布している場合。

この式 3 の意味は次のように理解できる。[13] $m \ll M$ とイオン質量がガス質量に比べ非常に小さい場合、たとえば H^+ を Xe 中で泳動し、化学結合など特別な力が働かない場合では、式 3 より $v_d = qE\tau/m$ となる。この条件ではガスが非常に重く、軽いイオンが静電場により加速されても、衝突後にガスの速度変化が起こらない。このためイ

オンは動かない壁でランダムな方向に散乱されるように、イオンの平均速度が衝突のたびに 0 になり、再び $v_d = qE\tau/m$ になるまで加速される。この状況を Fig. 3(a), (b) に示す。Fig. 3(a) のように、毎回同じ平均自由時間 τ で衝突する場合は、ドリフト速度は $v_d = qE\tau/(2m)$ となるが、実際の自由時間の分布はよく知られているように、ポアソン分布 $p(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau)$ に従う。このため実際の速度変化は Fig. 3(b) のように表せる。ポアソン分布では二回連続した衝突間の平均時間は平均自由時間 τ と異なり 2τ であるので、ドリフト速度は $v_d = qE\tau/m$ となる。このような軽いイオンが重いガス中で運動する場合は、イオンが軽いほど電場による加速が大きくドリフト速度が増加する。

一方 $m \gg M$ とガスの質量が非常に小さくイオンの質量が非常に大きい場合、例えばタンパク質イオンを He バッファースガス中で測定を行う場合を考える。この場合は式 3 は $v_d = qE\tau/M$ となり Fig. 3(c) に対応する。この場合は電場によってもバッファースガスとの衝突によってもイオンの速度変化はほとんど起きない。最終的に平均速度がイオンの速度が一定になることは、イオンが電場から得た加速効果が中性バッファースガスとの衝突時に費やされることと理解できる。このため、式 3 はバッファースガス分子が軽いほどイオンから奪われていく運動量が小さいので、イオンのドリフト速度は増加することを示している。このように、式 3 は静電場下のイオンがどのように加速され、そしてイオンが電場から得た運動量がどのようにイオンとバッファースガスに分散され、ドリフト速度 v_d が決定されるかを示している。

これからは、この v_d をバッファースガスの温度 T 、空間密度 N および、バッファースガスとイオン間の衝突断面積 Ω の関数として実際に求めてみる。Fig. 2(c) で示してあるように、静止したバッファースガス中を相対速度 $\vec{v}_r$ でイオンが進んでいくと考えると、イオンは平均掃引体積 $V_A \equiv \Omega \cdot \langle |\vec{v}_r| \rangle$ 中にあるバッファースガスの数 $N \cdot \Omega \cdot \langle |\vec{v}_r| \rangle$ だけ単位時間に衝突すると考えられる。ここで N はバッファースガスの空間密度である。これが平均衝突頻度 f_A であるので、平均自由時間はその逆数すなわち

$$\tau = 1/f_A = \frac{1}{N \langle |\vec{v}_r| \rangle \Omega} \quad (4)$$

と求められる。[8, 14, 15] ここから、式 3 は

$$v_d = \frac{qE}{N \langle |\vec{v}_r| \rangle \Omega} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \quad (5)$$

となる。さらに、この平均絶対相対速度 $\langle |\vec{v}_r| \rangle$ とバッファースガス温度を関連づけるため平均絶対相対速度ではなく、2 乗平均相対速度を用いて近似してみる。[8, 14, 15]

$$\langle |\vec{v}_r| \rangle \approx \sqrt{\langle v_r^2 \rangle} \quad (6)$$

ここから相対速度の項は温度と質量の関係式に帰着することができ、最終的に、

$$v_d = \frac{3}{16} \frac{qE}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega} \quad (7)$$

が得られる。[8, 14, 15, 9] このドリフト速度式 7 と式 1 から、移動度 K は、

$$K = v_d/E = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega} \quad (8)$$

と得られる。このように移動度 K は低電場極限において、イオンとバッファースガスとの衝突断面積 Ω の逆数に比例し、ここから構造が推定できる。

典型的な大気圧移動度測定では、[16]300 K, 1 気圧の He をバッファースガスに、そして 158 V/cm の電場を用いている。この場合 C_{60}^+ の実測ドリフト速度が 6.97 m/s であった。衝突断面積 Ω の近似として C_{60} を実測されたように半径 $r_{C_{60}} = 3.5 \text{ \AA}$ の球、炭素と He のファンデルワールス半径をそれぞれ $r_C = 1.7 \text{ \AA}$, $r_{He} = 1.4 \text{ \AA}$ と仮定とすると、

$$\Omega = \pi \times (r_{C_{60}} + r_C + r_{He})^2 = 1.37 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (9)$$

が得られる。これらと共に実験条件と同じバッファースガスと電場の条件を式 7 に代入すると、ドリフト速度が 6.84 m/s とほぼ実測値の 6.97 m/s を再現する。このことは、式 7 の正しさと精度の高さを示していると同時に、 C_{60} の構造が予想された球構造によく近似できることも示している。このように低電場極限では移動度は分子を剛体球として取り扱って良いことと、得られた移動度から分子構造がかなり良く再現できることが示された。

1.5 イオン-ガス相互作用の影響

実際の試料であるイオンと中性バッファースガスとの相互作用は剛体球では近似できず、衝突断面積は相対衝突のエネルギーによって変化する。より正確に移動度を計算したり、測定移動度から衝突断面積を求めるためには、イオンとガスの相互作用ポテンシャルを考慮に入れる必要がある。ここでは最も簡単なイオン-ガス相互作用を考える。よく知られているように、イオンが中性ガス分子に電気双極子を誘起し、その誘起双極子とイオンが相互作用するというモデルでは、イオン-中性ガス分子間相互作用エネルギーの距離依存性 $U_{ID}(r)$ は

$$U_{ID}(r) = -\frac{q^2 \alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4} \quad (10)$$

と表される。[15] ここで α は中性ガス分子の分極率である。そのほかにも、代表的な中性分子同士の相互作用である Lennard-Jones 相互作用のポテンシャル (LJ ポテンシャル) $U_{LJ}(r)$ は

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11)$$

と表される。[15] ここで ϵ は相互作用エネルギーの大きさ、 σ は $U_{LJ}(\sigma) = 0$ となり引力と斥力が釣り合う距離、すなわち中性分子のサイズを表す定数である。引力項である $-(\sigma/r)^6$ は、誘起双極子-誘起双極子相互作用である。斥力項である $(\sigma/r)^{12}$ の 12 乗には特に意味はないが、6 乗との比が数式処理に都合が良いために選ばれている。ちなみに 1.4 項で取り扱った剛体球ポテンシャルは引力項が無く斥力項のみで表され、 $(\sigma/r)^\infty$ に相当する。

イオンのサイズとバッファースガスの温度を系統的に変化させた移動度データをみると [17, 11]、イオンが小さく低温の場合は、イオンとバッファースガスがお互いにゆっくりと接近することができるため、式 10 での r が小さくなることによる相互作用の効果が強く表れ、衝突断面積で推測される移動度よりも小さな Polarization limit が観測される。一方、イオンが大きく高温の場合は、あまり近くまで接近できないことと高速にすれ違ってしまうために、相互作用よりも衝突断面積の効果が強く表れる。このように、移動度測定はイオン-バッファースガス間の相互作用が顕著に表れるため、 E/N や温度、バッファースガスの成分などを変化させること

で、単純なイオンの衝突断面積以上の情報が得られる。このことを積極的に活用したものが、3.3 項で述べる FAIMS を用いた高電場条件での測定や 3.5 項で示すキラル物質の検出である。1.2 項で示したように、気相移動度測定では相互作用する機会が多く時間が長いため、質量分析測定などで検出されないような短寿命複合体や微少な相互作用も測定に影響する。

2 装置

2.1 概要

気相移動度測定自体の原理はそれほど複雑なものではないが、実際に測定を行う装置には、感度や分解能を向上させるための様々な工夫がされている。特に、質量分析と結合させる移動度/質量分析装置 (IMS/MS) では、比較的高圧なバッファガス中で作動する移動度測定部から高真空が必要な質量分析部にイオンを効率よく導入させるため、注意が払われている。以下に代表的な移動度測定システムとそれらの構成要素を示す。

2.2 フィルター型

一番初期に開発されたものの一つである。[10] 気相移動度測定、特に低電場状態での測定では、バッファガスとの相互作用のほうが電場との相互作用よりも大きい。このことから気流によるイオン運動が支配的で、電場による泳動が摂動として現れる。Fig. 4 に示すように気流に対し直交した電場を印加し、ある特定の移動度を持つイオンだけが装置を通過して検出されるシステムである。電場の強度や流れの強さを走査することで試料の移動度スペクトルが得られる。このタイプの装置は微分型移動度分析装置 (Differential Mobility Analyzer(DMA)) として、特にエアロゾルの分析に多用され独自の発展を遂げてきた。さらにこの装置は連続的なイオン源を用いて、分析だけでなく粒子を移動度に従って分離・選別する分級が可能であることが特徴である。移動度分析の後、電子顕微鏡などで粒子の形状や大きさを確認することもよく行われている。[11, 18, 19]

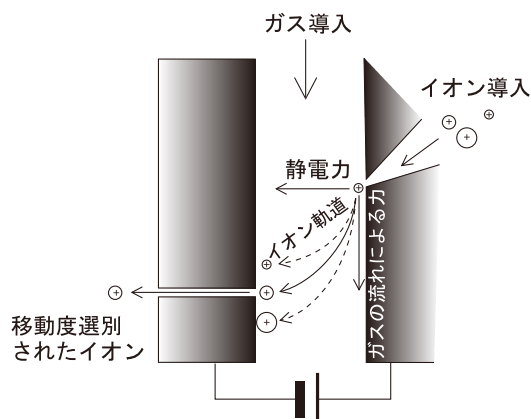


図 4: フィルター型移動度測定装置の構造。気流に対し直交した電場を印加し、移動度によってイオンの軌道が異なることを利用して測定・選別する。

2.3 ドリフト時間型

Fig. 5 に示すように、パルス状のイオン束を静電場に導入し、検出器までのドリフト時間を測定し移動度を調べる装置である。飛行時間型質量分析計と類似の構造を持ち、移動度が大きいイオンほどドリフト時間が短い。ドリフト時間とイオン強度の相関図 (ドリフトプロファイル) から、試料全体の移動度スペクトルが得られる。最も分解能が高い装置であるが、イオン検出量および感度が比較的低い。これはパルス状にイオンを導入することと、ドリフト時間が ms~sec に達するほど長くなるため、繰り返し測定の周波数が低下するためである。これを防ぐために、高周波 (RF~1 MHz) 交流電場を用いたイオン集積システムや 3.2.1 項で述べる Waters 社で開発されたイオントラップの変形版である Traveling wave システムなど様々な工夫がなされている。パルス状イオン束はイオンシャッターなどで連続イオン源からのイオンを成形するか、パルス状イオン源を用いて生成される。ドリフトセルの長さは 2~3 m の例もあり、[20, 21] ドリフト時間は数 10 ms~数秒と質量分析の飛行時間数 10 μ s~数 100 μ s に比べきわめて長い。このためイオン束の時間幅も 100 μ s 程度と飛行時間型質量分析計に比べ比較的大きい。

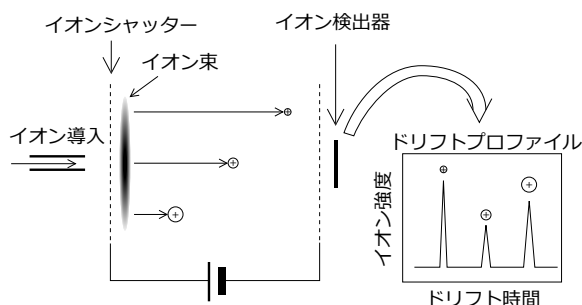


図 5: ドリフト時間型移動度測定装置の構造。イオンシャッターを用いてパルス状にしたイオン束を静電場を用いて泳動させる。移動度の違いに従ってドリフト速度が変化することを、イオン導入から検出までに必要な時間（ドリフト時間）として検出する。検出されたイオン強度のドリフト時間依存性をドリフトプロファイルとよび、ピークから試料中のイオンの移動度が得られる。

2.4 検出器

質量分析の検出器はマルチチャンネルプレートなどの電子増倍管であり、数百万倍にも上る増幅作用と高い S/N、高速度動作などの高い性能を示し、これ以外のものは一般的ではない。しかし気相移動度測定では大気中で電荷検出をする場合もあり、この場合電子増倍管は放電などにより破壊されるため使用できない。そこでファラデーカップで集めたサブ fA 程度のイオン電流を接合型電界効果型トランジスタ (JFET) 入力の増幅器で増幅することも盛んに行われてきた。これらの増幅器は数 TΩ もの入力抵抗を持つため、GΩ 程度の信号電流・電圧変換抵抗を使用することで、サブ fA のイオン電流を 1 mV 程度の電圧信号として検出できる。この電流値は 10^3 素電荷/s 程度のイオン検出量に対応する。この手法の利点は、電荷に関してはきわめて測定の確度が高く、イオンの質量や種類などによらず感度が一定であることである。

もう一つの検出法は、高エネルギー物理学で歴史的に活躍してきた霧箱と同様、荷電粒子の周りには過飽和蒸気が沈着する性質を応用した、凝集核測定器 (Single-particle-counting condensation nucleus counters: CNC) である。[22] アルコール過飽和蒸気中にイオンを導入・過飽和蒸気を凝集・沈着させ、可視光の光散乱が起こる $1\ \mu\text{m}$ 程度の大きさまで成長させた後、散乱光検出を行うものである。指向性がよく強度の強いレーザーと検出感度の高い光検出器を用いることで、単一イオン計測が可能

になりイオン電流検出に比べ飛躍的に感度が上がる。また近年では 3 節で述べるように、イオンの検出と同様に質量分析計を用いる移動度測定/質量分析 (IMS/MS) が急速に発展している。この場合のイオン検出は通常の質量分析と同様に、真空中で行われるため電子増倍管を用いることが可能である。

3 質量分析との結合

3.1 概要

気相移動度測定では直接衝突断面積が得られるため、質量分析では得られない構造に関する情報が得られる。しかし現在のところ報告されている気相移動度測定の分解能は、最高レベルで 100 程度、[16] 複数段の組み合わせで 1000 程度であり、[23] 数十万もの分解能を持つ質量分析とは比較にならない。また感度に関しても、真空中で 10^6 にも達する増幅度、高い S/N、サブ ns もしくは 100M カウント/sec の高い検出速度を持つ電子増倍管システムを活用できる質量分析が遙かに高い。このため互いの利点を生かすために、近年移動度と質量分析手法を結合したハイブリットシステムである移動度/質量分析法 (IMS/MS) が発展してきた。[24] このシステムの歴史自体は古く 1962 年には開発されていた。[25] これらのシステムでは、一般的に比較的高いバッファガス圧力を必要とする移動度測定を先に行い移動度による分離を行った後、高真空を必要とする質量分析を行う手法が一般的であるが、質量分析を行った後移動度分析を行い、再び質量分析を行う手法など、様々な組み合わせが存在する。これらの手法では移動度測定と質量分析を結合する段階で、検出するイオンが失われることを防ぐために、特に工夫が凝らされている。以下に代表的な例を示す。

3.1.1 イオン打ち込み型

この手法は Jarrold[26, 27] や Bowers[28] らにより 1980 年代末から 1990 年初頭に開発され、ナノ物質である炭素や半導体クラスターに適用された。いずれも当初は質量選別された金属や半導体などのクラスターイオンが、ドリフトセル中でどのよ

うな付加反応や解離反応を起こすかを調べる目的で開発された装置である。[29] しかしドリフトセルの圧力や印加されている電場を上げることで、クラスターの構造を移動度で測定することが可能となった。これらの装置の構成は、質量分析で言うところの質量選別衝突解離装置 (MS/CID/MS) に類似している。Bowers らのグループでは磁場電場セクター型の質量分析計を用いて質量を分離した後、数 Torr の圧力のバッファガスを保持するドリフトセル中にイオンを導入し、移動度測定を行った後セルから導出させ再び質量分析を行う。[28] Jarrold のグループでは四重極質量分析計を2台用いて、その間にドリフトセルを設置するタイプである。この手法の利点は、すでに質量がわかっているものの構造を検出できることである。これらのシステムを活用して C_{60} など炭素クラスターには、フラーレン型以外にもクローバー型やグラファイトスタッキング型など、様々な構造が存在することがわかった。炭素クラスターについては3.5.1項でも取り上げる。ここに述べた質量分析後にドリフトセルに導入するやり方以外にも、質量分析前のイオン群を真空中で加速した後、ドリフトセルに導入し、セルから導出されてくるイオンの質量分析を行う手法もよく行われている。[30, 31]

この手法は先に述べたように、衝突解離を用いた解離イオン質量分析法 (MS/CID/MS) とほとんど同じであるため、既存の質量分析システムからの発展が容易である。この手法の利点であり欠点ともなる特徴が、イオンをドリフトセルに導入する際に、数 Torr のバッファガスを持つセルから真空中へのガス流出に逆らって、イオンを打ち込まなくてはならないことである。この打ち込みには数 10 eV 以上の高い運動エネルギーが必要になることもあり、バッファガスとの衝突によりイオンが加熱される。加熱されたイオンは再びバッファガス温度まで冷却される。このことを利用するとイオンを熱緩和することが可能となり、3.5.1項で述べるように、クラスターの構造の変化を誘起したり最安定構造を探ることができる。またエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) などで生成した水和イオンを脱水することなども可能になる。この特徴は衝突誘起解離 (CID) と同等であり、イオンに与えるエネルギーを制御できることを意味している。このことを発展させて、気相移動度測定と直

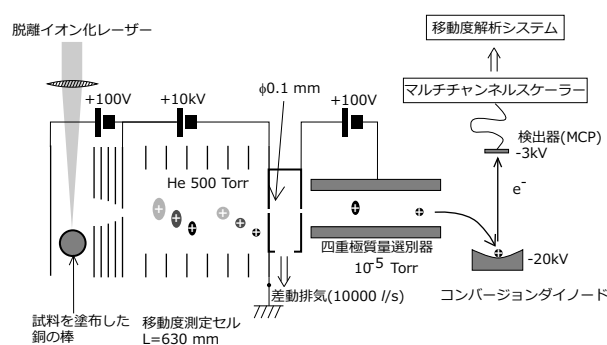


図 6: 差動排気型高分解能移動度/質量分析計の構造。レーザー脱離イオン化によるイオン源で生成したイオンを、He 500 Torr で満たされた長さ 630 mm のドリフトセルに導入する。セルを通過し、移動度に従って分離されたイオンは差動排気部を通過後、四重極質量選別される。イオン発生から検出されるまでの時間差は、ドリフトセルの通過時間であるドリフト時間とほぼ等しいため、この時間差を質量ごとに測定することで移動度/質量分析が行える。

接関係は無いが、クラスターの比熱測定なども行われている。[32] この手法ではガスが流出するドリフトセルを高真空の質量分析計内に設置し、しかもセルへのイオン導入がガス流出により阻まれることから、セルの圧力を高くすることが難しい。このことは一般的に移動度測定分解能を悪くする。このため移動度測定を質量分析の付加的な測定手段する場合ではよく採用されている。最近では移動度測定分解能をあげ主要な測定手段とするために、以下に述べる差動排気型システムが主流になりつつある。

3.2 差動排気型

前項でも述べたように、気相移動度/質量分析システムでは、移動度測定と質量分析へのイオン輸送時、それぞれのガス圧力が大きく異なるため、イオン強度が大きく損なわれる。このことを解決するために、Fig. 6で代表される差動排気型質量分析装置が開発されてきた。この装置は差動排気を用いて高分解能移動度測定と質量分析を結合した装置で、当時アメリカ・ノースウエスタン大学に所属していた Jarrold 教授が開発した。この装置はレーザー蒸発源と、イオンレンズとドリフトセル、さらにドリフトセルから排出されたイオンを質量分析する四重極質量分析計 (Q-mass) で構成されている。[33]

レーザー蒸発などで炭素クラスターを生成、ドリフトセルに導入し移動度分析した後、Q-massで質量分析を行う。このFig. 6ではレーザー蒸発イオン源との組み合わせであるが、ポリペプチドなど生体分子の測定ではESIと接続し、供給される連続イオンをイオンシャッターでパルス化した後、ドリフトセルに導入している。この装置の特徴は二つある。まず630 mmの大型移動度セルに10 kVの高電圧を印加し、しかも大気圧程度のHeを導入して、放電を防ぎつつ低電場条件を成立させ、高分解能移動度測定を可能にしたこととである。次に10000 l/s程度大容量油拡散ポンプと差動排気、および $\phi 0.1$ mmの小さなイオン導出孔を用いて、高圧のドリフトセルから高真空の質量分析へのガス流入を防ぎつつイオンを検出することを可能にしたことである。このシステムの移動度測定部と質量分析部の動作圧力はそれぞれ1気圧程度と 10^{-5} Torrであり1億倍も異なる。このような差動排気システムは、質量分析で常用されている大気圧イオン源の質量測定で一般的である。しかし、大気圧イオン源ではESIなどでnA(10^{10} イオン/sec)程度、質量分析顕微鏡や液体クロマトグラフィー-質量分析(LC/MS)などでも、イオントラップを用いてフェムトモル(10^8 イオン)程度の大量のイオンを生成し、導入できるのに対し、気相移動度測定では、それらのイオン(10^{10} 個)を一気圧程度のガスに希釈し、気相移動度分離した後、再び1億倍程度の差動排気を行わなくてはならない。このため一般の質量分析よりもイオンの検出個数は遙かに少なくなり、差動排気部には格段に効率が高いイオン捕集システムが必須である。

この装置は現在でも移動度/質量分析システムとしては最も高い気相移動度分解能を持つ装置の一つである。基本的には移動度測定の分解能はバッファーガス温度が一定の場合、ドリフトセルに印加した電圧の平方根に比例する。このような高電圧を使用しつつ、測定された移動度から衝突断面積が直接計算できる低電場極限を実現するためには、高い圧力と長いドリフトセルが必要となる。またドリフトセル内の放電を防ぎつつ高い電圧を印加するためには、高いバッファーガス圧力が必要である。この装置は、これらの条件をすべて満たした結果、世界最高レベルの移動度分解能を実現した。この装置はQ-massを用いているが、同様なドリフ

トセルを用いて、質量分析としてTOFやFTICRを活用し、質量分解能を向上させたシステムも一般的になってきた。[34, 35, 36, 37]

このような高分解能を実現した代償として、この装置ではイオンの強度が犠牲になっている。差動排気と質量分析部を大容量拡散ポンプで排気するこの装置でも、ドリフトセルからの噴出孔の大きさは直径0.1 mm程度であり、移動度測定から質量分析部への導入に際しイオン量は大きく損なわれる。このため最近では単純な差動排気だけでなく、イオントラップや多極子RFレンズ、イオンファンネル(IF)レンズを用いて、効率よく高気圧の移動度測定部から高真空の質量分析部へ導入することが試みられている。[36, 38, 20, 39] またこのシステムで移動度測定の分解能向上を目指す場合、前述したように長いドリフト距離とドリフト時間が必要となり、イオンの活用効率が悪いことが問題になる。パルス状にイオンを導入した結果、イオン総量が減少する上に泳動中はドリフトセル中に新しくイオンを導入できないため、イオン導入および測定繰り返し周波数が低下する。TOFMSではイオンの飛行速度が数10 km/sなど高速であるため、この問題は直交型TOFMSのように、導入・分析繰り返し周波数を向上させ、イオンの活用効率を0.1%から30%程度へ向上させることができる。[] しかし移動度測定ではイオンのドリフト速度が10 m/sなどきわめて低速であるため、繰り返し周波数を向上させて活用効率を向上させることが難しい。最近では高分解能測定のために長さ2~3 m程度のドリフトセルを用いる場合もあり、繰り返し周波数の低下が問題になっている。[39]

3.2.1 Travelling wave 移動度測定システム

このように気相移動度測定では検出感度の向上が大きな問題である。前3.2項で述べたように、差動排気システムに様々なイオンレンズを用いる手法以外に、この問題を解決する新しい仕組みが考案されつつある。その一つがここに示すWaters社が開発したTravelling wave 移動度測定システム(TWIMS)である。[38] これは、イオントラップとRFイオンガイドを組み合わせたような、新しいイオン導入と移動度測定手法である。このシステムでは、Fig. 7に示すように同心円状の電極を円筒

状に配置させ、隣り合う電極に 1 MHz、数 100 V 程度の高周波 (RF) 電場を与えている。この RF 電場以外にも気相移動度を測定するために、さまざまなタイミングが制御された電圧を与える電圧制御回路が組み込まれている。イオンは強い RF 電場が印加されている電極近傍から電極から遠く弱い RF 電場が印加されている中心軸に収束される。[40, 38]

このシステムでは電極軸上にトラップされたイオンが拡散しないことを活用しイオンの検出効率を向上させる。さらに TOF 型の気相移動度測定之感度向上において特に問題となっていた、集積したイオンを軸方向に薄い円盤状のパルスイオン束にすること (2.3 項) を回避し、丸ごと活用する仕組みを用いている。[38] このことは Fig. 7 のように電極に、Travelling wave (TW) と呼ばれる移動度測定のための軸方向イオン駆動電圧シーケンスを加えることで実現される。この電圧は数 10 V/cm 程度の電場が、時間によって繰り返す波のように移動することから、Travelling wave と名付けられた。この TW の電圧や速度を調整することで、波乗りするサーファーのように、移動度が大きいものは TW に従ってシステム外に効率よく排出される。しかし、移動度の小さいものは TW ではあまり動かないため、軸上のトラップにとらえられる時間が長く、システム外に排出されにくい。このように、排出されるイオン強度の時間プロファイルから移動度測定ができる。このシステムでは移動度測定をイオン束の空間分布の変化ではなく排出効率の差によって測定する。トラップの長さや TW の電圧や周波数を適度に設定することで、分解能を維持したままトラップ内のイオンをすべて活用することができ、飛躍的な検出効率の向上が図れる。[41, 42]

3.3 FAIMS

1.3 節のガス中イオンの基本運動方程式で述べたように、構造に直結する衝突断面積を調べるためには低電場極限で行うのが最も適当である。そうでない場合移動度と衝突断面積の対応が困難になる。しかし、これを積極的に活用したのが Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) である。[12, 11, 43] この手法は移動

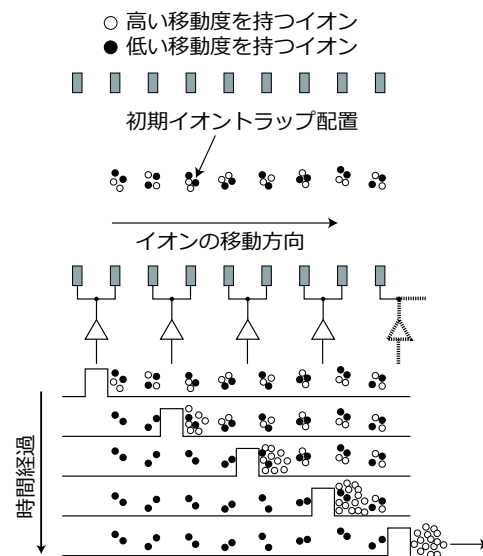


図 7: Travelling wave (TW) 移動度測定システムの動作機構。黒丸で示した移動度が低いイオンは波 (TW) に乗り損ねたサーファーのように取り残され、移動度が高い白丸のイオンは TW に従って効率よく排出される。

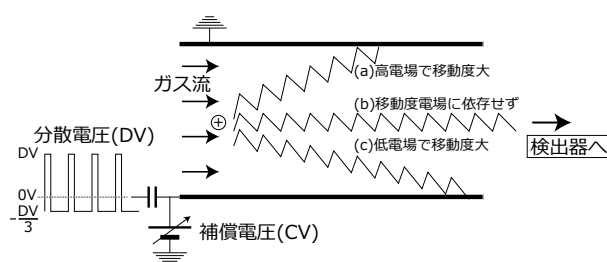


図 8: Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) システムの動作機構。時間平均は 0 となる非対称 (Asymmetric) の分散電圧 (DV) を印加し、移動度の電場依存性によってイオンが分離される。補償電圧が 0 の場合 (CV=0)、(b) のような移動度が電場依存性がないイオンのみがシステムを通過し検出される。(a) のような高電場で移動度が大きくなるイオンに関しては、負の補償電圧 (CV<0) を下側の電極に印加することにより、装置内を通過させることができる。(c) のようなイオンは正の補償電圧 (CV>0) を印加する。

度測定による構造検出ではなく、質量検出されるピークの数減少させ、スペクトルを単純化するためのフィルターとして主に活用され、通常質量分析の前段階に配置される。たとえば、MALDIなどで生成するマトリックス由来の信号、LC/MSやGC/MSでの溶媒やガスの信号、もしくは生体試料などでの目的イオン以外の信号を取り除くことに使用されている。Thermo社などから市販されているが、具体的にはFig. 8のように、平行平板電極間もしくは円柱状電極間に分散電圧として高電場、低電場を極性を変えて高周波として与える。電場の時間平均は0になるように高電場が印加される時間幅は低電場の時間幅に比べ小さくなっている。このように非対称の高周波を印加することからFAIMSという名がついた。このような電場を与え、さらにバッファガスを層流として電極間に流し、イオンをFig. 8のように移動させることが特徴である。高電場で移動度が高くなるイオンはFig. 8(a)のように高電場方向に移動し、逆に高電場で移動度が低くなるイオンは(c)のように低電場方向に移動する。(b)のように電場に移動度が依存しないイオンは移動しない。FAIMSではこの分散電圧(DV)による移動度の変化を補償電圧(CV)として与え、装置を通過するように補償する。一般的に非対称高周波を与える電極に補償電圧を印加し、対向電極は接地している場合が多い。このため(a)のイオンは $CV < 0$ の場合装置を通過し、(b), (c)のイオンはそれぞれ $CV=0$, $CV > 0$ の場合通過する。このように補償電圧の大小および極性で分離を行うため、FAIMSのスペクトルは横軸が補償電圧、縦軸がイオン強度という形で表される。イオンの運動パターンやフィルターの動作から、四重極質量分析計(Q-mass)と類似している点が多い。具体的な実験条件は、電極間距離が数mm、高電圧として数kV、周波数は数100 kHz~1 MHz程度である。

FAIMSでは低電場極限の手法とは異なり、得られる情報は衝突断面積ではなく移動度の電場依存性であるため、直接構造を判定できない。しかしこのことは逆にFAIMSは質量分析のフィルターとして、より高い目的イオン選択性能を持つことを意味する。低電場極限での移動度分離では衝突断面積の逆数に比例してドリフト速度が変化し、分離される。一般に大質量イオンは大きなサイズと

大きな衝突断面積を持つため、質量と移動度は強く相関している。このことは、目的イオンを含むように低電場極限の移動度分離した場合、分離後のイオン群も同じようなサイズと質量を持ち、質量スペクトルとしてよく似た領域に現れることを意味している。すなわち低電場極限の移動度分離は、目的イオンを選択的に質量測定するためのフィルターとしては有効に働かないことを示している。この点FAIMSでは衝突断面積とは基本的に相関がないので質量分析と直交した分離手法であるといえる。このため、FAIMSで分離したイオンの質量スペクトルは広く分布し、しかも質量パターンが大きく異なる。このようにFAIMSは質量分析のための前処理的フィルターとしては低電場移動度測定よりも有効である。

FAIMSはこのような単なる質量分析のためのフィルターだけではなく、強い電場を活用した分子イオンの構造検出や構造操作、分子間相互作用の解明などに活用されつつあり、低電場極限の移動度測定とは異なる地位を確立しつつある。[11]

3.4 応用例

3.4.1 概要

移動度測定は1節で述べたように、歴史が古く特にエアロゾルやセキュリティ関連の測定では主要な測定法として発展してきたため、様々な応用例がある。[11]しかし、ここでは移動度/質量分析法(IMS/MS)の適用例を示す。前3節で取り上げたように、移動度測定と質量分析を結合する技術的困難さから、この手法は1990年代以降に特に発展した。ここ数年適用例が急増し年間で100報を超えるペースで論文が出版されている。ここで紹介する適用例として、キラル物質の認識とナノ物質[44]を取り上げる。

3.5 キラル物質の検出

生化学にとってキラル物質(光学異性体)の検出は、その生理活性が常にこの光学異性体構造に顕著に依存することから、重要なテーマであり続けた。これは2001年度のノーベル化学賞がそのキラル物質合成技術の開発というテーマで名古屋大学

の野依教授らに与えられたことから明らかである。このように重要なキラル物質の検出自体もそれほど簡単ではなく、従来は偏光面を回転させる光学活性を調べたり、キラル物質を固定相に用いたクロマトグラフィーにより行われてきた。これらは光吸収スペクトルに基づいているため、バルク量存在する物質の検出には使用できるが、質量分析レベルの高感度キラル物質検出法は一般的ではない。実際に質量分析を用いて、キラル物質間の相互作用が対称性によって異なることを活用して検出した例がある。[45] この測定では解離スペクトルがキラル相互作用に影響されることを活用している。しかし、1.2 項で述べたように、解離スペクトルなどの質量スペクトルに変化を起こすためには、光学異性体の違いに由来する相互作用は小さすぎるため、検出が困難でこの手法は一般的にはならなかった。このため通常は質量が全く同じであるキラル物質を質量分析で区別することは非常に困難であった。しかし最近 IMS/MS を活用してキラル物質検出を行った研究例があり、IMS/MS が単なる構造検出だけではない大きな可能性を持つことを示唆している。[46]

キラル物質の発見は細菌学で有名なパスツールによって 1848 年に報告され、ラセミ体の酒石酸の結晶化において自然に R 体と S 体に分離されることから発見された。このような自然分晶によるキラル分離は、キラル物質は互いに似たキラル構造同士の相互作用が、異なるものよりも強いことを示しており、キラル物質の生理活性の違いや、クロマトグラフィー分離の基盤となっている。ここで取り上げるキラル物質の移動度検出でも、この相互作用を活用している。Hill らは簡単な有機キラル分子を大気圧窒素中の IMS/MS を用いて測定を行う際、10ppm 程度の微量の (S)-(+)-2-Butanol および (R)-(-)-2-Butanol を混入させた。この結果有機キラル分子のドリフト時間が 10% 程度増加した上に、キラル分子イオンの対称性によりドリフト時間が 1 ~ 2% 変化することが明らかになった。[46] 当然のことながら純粋窒素中での移動度は対称性によっては全く違いがない。さらに 10ppm というわずかな量だけでドリフト時間が 10% も増加することは、1.3 節で示した単なる剛体球衝突断面積では説明ができない。その上キラル分子イオンとキラル Butanol の相互作用がキラル対称性に依

存し、1 ~ 2% という大きな差となるためには、キラルイオン-Butanol 間に遠距離間で有効な、もしくは複合体形成など長時間有効なキラル依存性がある相互作用が存在することを意味している。さらに複数の不斉炭素を全て同時に反転させた単糖類なども区別が可能であり、対象物質を選ばない汎用的な手法であることが示された。

このように気相移動度測定におけるキラル物質認識は様々な活用が考えられるが、未知試料の R と S の同定、複雑で大きな分子への適用、そして気相移動度分離の機構解明と鍵となる短寿命中間種の検出と同定などはこれからの課題である。これらの結果は気相移動度測定がより繊細な物質の認識に活用しうることを示している。気相移動度測定では 1 気圧もの大量の分子が存在する室温以下のドリフトセル中で、ms~sec にもわたる長時間測定を行うことから、分子間相互作用を受ける頻度・影響・時間幅が質量分析とは桁違いに大きい。このため質量分析のみでは困難である微少な相互作用検出が移動度測定で実現できる。

3.5.1 カーボンクラスター

このカーボンクラスターに関しては、3.1.1 項および 3.2 項で述べた Bowers や Jarrod らにより開発された IMS/MS のイオン打ち込み型と差動排気型の装置が活躍した。[28, 27] Fig. 9(a) に低圧・低電圧のイオン打ち込み型 IMS/MS で測定した C_{60}^{+} 炭素クラスターのドリフトプロファイル、(b) に高圧・高電圧の差動排気型 IMS/MS で測定した C_{60}^{+} フラーレンのドリフトプロファイルを示す。Fig. 9(a), (b) の測定条件はそれぞれ、He 500 Torr, 10 kV, 630 mm のドリフトセル、He 500 Torr, 10 kV, 630 mm のドリフトセルである。横軸のドリフト時間は物質の移動度で規格化してあるため Fig 9(a), (b) で大きく異なる。Fig. 9(a) で示す炭素クラスターには、コンパクトでドリフト時間が短い構造を持つフラーレン型以外に、より大きな衝突断面積を持ちドリフト時間が長いクローバーのような多重リング構造などが存在することが分かる。[28] これはクラスターの構造解明が実験的に明らかになった最も初期の例である。炭素原子数を様々に変化させると、フラーレン構造が炭素数 30 以上でのみ現れることや、3.1.1 項で述べたように、衝突加熱

することにより、炭素数 30 以上の多重リング構造がフラレン構造に変化していくことが明らかになった。このように IMS/MS は通常の構造測定法では実現困難な炭素クラスターの構造変化を測定できることを示し、フラレンの生成過程に対する重要な情報を与えた。また Fig. 9(b) では、抽出されたフラレンからはフラレン構造のもののみ現れることと、高圧・高電圧でしかもドリフトセルが長い条件では、(a) の低圧・低電圧でしかもドリフトセルが短い条件に比べ、分解能が飛躍的に向上するが同時にドリフト時間も大幅に増加することも分かる。この手法を用いて、最近美齊津らはイオン打ち込み型の移動度測定装置で C_9^+ の環状構造と線形構造の異性体を分離し、直線構造 C_9^+ は C_6^+ に、環状構造 C_9^+ は C_7^+ にそれぞれ解離しやすいことを見いだしている。[47] クラスター科学においては質量分析が主な解析手法であったために、同質量であるが構造が異なる異性体の特性評価が困難であった。上に述べたように気相移動度を活用して構造異性体クラスターが存在することが分かってきたが、今後はさらに様々な検出手法を組み合わせ、構造に由来する電子状態や反応の違いなどが明らかになっていくと思われる。

3.6 フラレン

フラレンとは一般的に数 10 から 100 個程度の炭素原子で構成された籠状中空炭素クラスターである。極めて安定でしかも有機溶媒に可溶なため、1985 年の発見 [3] と 1990 年の大量合成以来 [5]、多くの基礎・応用研究が行われてきた。特に中空構造を生かし、内部に金属原子を封入した金属内包フラレンはユニークな磁性・光学特性を持つ人口原子としての研究が行われてきた。この金属内包フラレンの構造解析法には、NMR や X 線などさまざまな手法が適用され、いろいろな新規構造や特性 [48]、さらには医薬品への活用 [49] などが見いだされている。しかし、これらの測定には mg 程度の高純度試料が必要であり、準備に数ヶ月を要する場合もある。このように試料調製が困難であるため、サイズや構造に関し網羅的に構造解析を行うことはできなかった。また、溶媒に可溶でしかも精製できるものしか対象にできないので、有益な情報を見落としている可能性も高い。

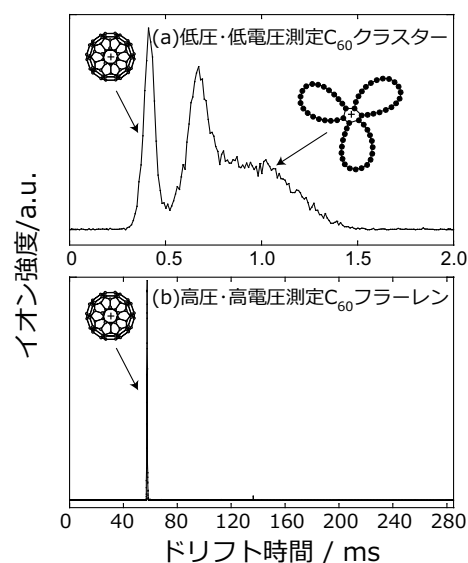


図 9: 炭素クラスターとフラレンのドリフトプロファイル。横軸はドリフトセルをイオンが通過する時間で縦軸がイオン強度である。(a) レーザー蒸発で生成した C_{60}^+ 炭素クラスターを He 4 Torr, 100V という低圧・低電圧条件で 50 mm のドリフトセルを用いて測定したもの。(b) 溶媒抽出されたフラレン C_{60}^+ を He 500 Torr, 10 kV という高圧・高電圧条件で 630 mm のドリフトセルを用いて測定したもの。炭素クラスターにのみドリフト時間が長く移動度の低い成分が見られる。高圧・高電圧条件での測定は分解能向上に有効であることも分かる。

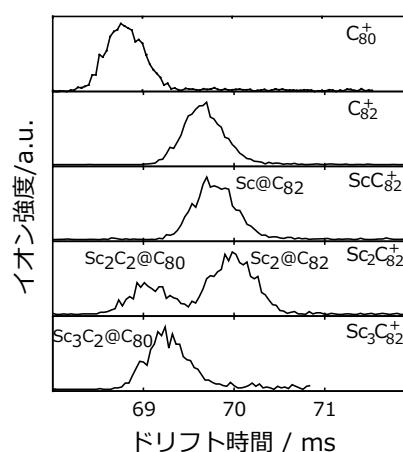


図 10: フラレン類の移動時間分布図。 $Sc_2C_{82}^+$ イオンではそれぞれ C_{80}^+ と C_{82}^+ とほぼ同じドリフト時間を持つ二つのピークが現れる。

我々は、混合物に適用可能で、高感度・迅速測定ができる IMS/MS を金属内包フラーレンの構造および反応追跡に適用した。[16]3.2 項に示した差動排気型高分解能移動度測定質量分析計を用いて、Jarrold 研究室にて測定をおこなった。試料は Sc 金属と炭素の混合棒をアーク放電を用いて蒸発、熱緩和させ炭素フラーレンと Sc 金属内包フラーレンの混合物を生成した。[48] それらをレーザー脱離イオン化した後、He 500 Torr 中で 10 kV の電圧を用いて 630 mm 泳動させ移動度測定を行い、四重極質量計で測定対象となるイオンのみを選別して測定を行った。これにより特定質量に関するイオン強度のドリフト時間依存性であるドリフトプロファイルを得た。Fig. 10 にそれぞれのフラーレンイオン強度のドリフト時間依存性 (ドリフトプロファイル) を示す。C₈₀ と C₈₂ などフラーレンは構造異性体を持つが、この測定での移動度分解能ではそれらを認識できず一本のピークとして現れている。フラーレンは炭素原子すべてが表面に現れた球殻構造をとるため、その幾何的な衝突断面積は基本的に表面積同様原子数に比例する。このことは、この実験結果のドリフト時間が C₈₀ では 68.8 ms であるのに対し、C₈₂ では 69.6 ms と増加していることに対応する。

Sc 原子を一つ含む ScC₈₂ フラーレンは、C₈₂ とほぼ同じドリフト時間に一本のピークが現れ、バッファガスとの衝突断面積は C₈₂ とほぼ同じであることが分かる。これは図に示すように、C₈₂ フラーレン殻に Sc 原子が内包された通常の Sc@C₈₂ 金属内包フラーレン構造を持つことを意味している。しかし、Sc 原子が 2 個含まれた Sc₂C₈₂ フラーレンに関しては、それぞれ C₈₀, C₈₂ に近いドリフト時間に 2 本のピークを持つドリフトプロファイルが得られた。このことは衝突断面積が C₈₀ に近い、Sc₂C₂@C₈₀ カーバイド内包フラーレン構造と、衝突断面積が C₈₂ に近い通常の Sc₂@C₈₂ 金属内包フラーレン構造の 2 種類存在することを意味している。すなわち Sc₂C₈₂ という同じ原子組成を持つ金属内包フラーレンには Sc₂C₂ というカーバイドが C₈₀ という少し小さい炭素殻に取り込まれているカーバイド型構造と、C₈₂ 殻に Sc 金属が二個取り込まれた通常型構造の二種類があることが分かった。さらに、Sc 原子が 3 個含まれた Sc₃C₈₂ フラーレンは、衝突断面積が C₈₀ に近い Sc₃C₂@C₈₀ カー

バイド内包フラーレン構造しか見いだすことができなかった。ここでは、C₈₂ 金属内包フラーレンしか示していないが、様々な炭素原子数 n を持つ一連のフラーレンで測定を行い、ScC _{n} フラーレンは通常構造、Sc₂C _{n} フラーレンはカーバイドと通常構造、Sc₃C _{n} フラーレンはカーバイドのみが測定された。このように炭素原子数に依存せず、金属原子数に強く依存する構造変化が存在することがわかった。この測定で得られた構造と強度比は、レーザー脱離・イオン化した後のものであるため、イオン化前と異なっている可能性もあるが、実際の構造と存在比を強く反映していると考えられる。すなわちカーバイド構造は特殊なものではなく普遍的であり、場合によっては主要な構造でさえあることが明らかになった。実際これらのカーバイド構造は単離され X 線構造解析により同定された。[50, 51]

さらに、脱離用レーザー強度を変化させると、Sc₂@C₈₂ のドリフトプロファイルに変化が現れ、Sc₂C₈₂ に対応するピークが減少し、Sc₂C₂@C₈₀ に対応するピークが増大した。すなわち C₈₂ 炭素殻から 2 個炭素原子が内部に引き込まれ、Sc₂C₂@C₈₀ が生成する可能性を示している。これらの金属炭化物 (カーバイド) 内包フラーレンの生成過程には、内包するカーバイドが生成しそれを炭素殻が取り囲むというものだけではなく、通常型の金属のみを内包している金属内包フラーレンが形成された後、炭素殻から炭素原子が内部に引き込まれてカーバイド構造を形成する可能性も示している。このような過程では質量が変化しないため、通常の質量分析だけでは測定できない。直接構造変化が測定できる気相移動度測定を用いて初めて可能となった。このように IMS/MS 測定により、金属内包フラーレンのサイズおよび金属個数に関し網羅的な測定を数 10 分という極めて短時間に行うことができ、しかも構造変化をとまなう化学反応を観測できた。このように、NMR や X 線など既存の手法が十分活用されてきた分野でも、IMS/MS 測定により新たな知見が得られることが示された。

3.7 まとめ

以上述べた、気相移動度測定は質量分析法では困難な構造測定に直結する衝突断面積を直接測定

することができる。また、荷電粒子を検出することなど、質量分析との親和性も高いために、気相移動度/質量分析法として発展しつつある。質量分析の高感度・高速度・高分解能という特性に、構造検出力が加わったこの手法は、新しい研究領域を構築しつつある。技術的には、多量のバッファーガス中でイオンを希釈する関係上、感度が問題である。また、分解能が高いドリフト時間型タイプでは、イオンの活用効率と測定速度が問題になっている。今後も、装置的には高感度・高速度・高分解能という基本的な性能向上を中心に、研究対象物質を広げ、また実験条件をより高温・高圧などさまざまな拡張していくと考えられる。また、この手法の主要な目的は構造を測定・推定することであるが、このためには計算機科学の活用が不可欠である。さらに、衝突断面積だけでなく、FAIMSなどで得られる、より高度な情報や分子間相互作用の測定が可能なことから、キラル認識測定など質量分析では困難な測定も実現されている。このように様々な可能性・発展性がある移動度/質量測定であるが、残念ながら、国内ではこの手法を活用している研究者も少なく、国産メーカーの製品なども存在しない。本稿が読者のこの手法に対する興味を少しでもかき立て、この手法が国内でも一般に普及することが筆者の願いである。

謝辞

本稿を記述するに当たり、名古屋大学大学院理学研究科篠原久典先生をはじめとするグループメンバーには多大な助力をいただきました。また、アメリカノースウエスタン大学、インディアナ大学のM.F.Jarrold教授および甲谷宗也博士にも多大なご支援をいただきました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Yamashita and J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88**, 4451, (1984).
- [2] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, and T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151–153, (1988).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*. **318**, 162, (1985).
- [4] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Pui, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **86**, 2556–2560, (1982).
- [5] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*. **347**, 354–358, (1990).
- [6] J. M. Hawins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, and F. J. Hollander, *Science*. **252**, 312–313, (1991).
- [7] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20**, 1423–1425, (1990).
- [8] H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970, (1975).
- [9] T. Sugai, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **58**, 47–73, (2010).
- [10] H. A. Rohmann, *Phys. Rev.* **18**, 100–101, (1921).
- [11] G. A. Eiceman and Z. Karpas, *Ion Mobility Spectroscopy*. (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [12] I. Buryakov, E. Krylov, E. Nazarov, and U. Rasulev, *Z. Phys.* **128**, 143–148, (1993).
- [13] 八田吉典, **気体放電**. (近代科学社, 東京都新宿区, 1968).
- [14] 日本機械学会, Ed., **原子・分子の流れ**. (共立出版, 東京都文京区, 1996).
- [15] R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross, *Physical Chemistry*. (Oxford University Press, New York, 2000).

- [16] T. Sugai, M. Inakuma, R. Hudgins, P. Dugourd, J. L. Fye, M. F. Jarrold, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427–6428, (2001).
- [17] C. Illenseer and H.-G. Löhmannsröben, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2388–2393, (2001).
- [18] K. S. Seol, Y. Tsutsumi, R. P. Camata, J. Yabumoto, S. Isomura, Y. Okada, K. Okuyama, and K. Takeuchi, *J. Aerosol Sci.* **31**, 1389–1385, (2000).
- [19] N. Hashimoto, H. Murayama, and H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 4777–4779, (2008).
- [20] K. Tang, A. A. Shvartsburg, H.-N. Lee, D. C. Prior, F. L. Michael A. Buschbach, A. V. Tolmachev, G. A. Anderson, and R. D. Smith, *Anal. Chem.* **77**, 3330–3339, (2005).
- [21] S. I. Merenbloom, S. L. Koeniger, S. J. Valentine, M. D. Plasencia, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **78**, 2802–2809, (2006).
- [22] P.H.McMurry, *Aerosol Sci. Techn.* **33**, 297–322, (2000).
- [23] S. I. Merenbloom, B. C. Bohrer, S. L. Koeniger, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **79**, 515–522, (2007).
- [24] A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, and J. Herbert H. Hill, *J. Mass Spectrom.* **43**, 1–22, (2008).
- [25] E. W. McDaniel, D. W. Martin, and W. S. Barnes, *Rev. Sci. Instrum.* **33**, 2–7, (1962).
- [26] Y. Kuk, M.F.Jarrold, P.J.Silverman, and J. W.L.Brown, *Phys. Rev. B.* **39**, 11168, (1989).
- [27] K. B. Shelimov and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1139–1147, (1996).
- [28] G. von Helden, M. T. Hsu, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **95**, 3835–3837, (1991).
- [29] E. R. Bernstein, Ed., *Atomic and Molecular Clusters*. (Elsevier Science Publishers B. V., New York, 1990).
- [30] B. S. Kinnear, M. R. Hartings, and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5660–5667, (2001).
- [31] M. F. Jarrold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1659–1671, (2007).
- [32] G. A. Breaux, R. C. Benirschke, T. Sugai, B. S. Kinnear, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 215508, (2003).
- [33] P. Dugourd, R. R. Hudgins, D. E. Clemmer, and M. F. Jarrold, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1122–1129, (1997).
- [34] R. Guevremont, K. W. M. Siu, J. Wang, and L. Ding, *Anal. Chem.* **69**, 3959–3965, (1997).
- [35] C. S. Hoaglund, S. J. Valentine, C. R. Spörleder, J. P. Reilly, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **70**, 2236–2242, (1998).
- [36] C. S. Hoaglund-Hyzer and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **73**, 177–184, (2001).
- [37] E. W. Robinson, D. E. Garcia, R. D. Leib, and E. R. Williams, *Anal. Chem.* **78**, 2190–2198, (2006).
- [38] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, and R. H. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**, 2401–2414, (2004).
- [39] S. L. Koeniger, S. I. Merenbloom, S. J. Valentine, M. F. Jarrold, H. R. Udseth, R. D. Smith, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **78**, 4161–4174, (2006).
- [40] A. V. Tolmachev, T. Kim, H. R. Udseth, R. D. Smith, T. H. Bailey, and J. H. Futrell, *Int. J. Mass Spectrom.* **203**, 31–47, (2000).

- [41] S. D. Pringle, K. Giles, J. L. Wildgoose, J. P. Williams, S. E. Slade, K. Thalassinou, R. H. Bateman, M. T. Bowers, and J. H. Scrivens, *Int. J. Mass Spectrom.* **261**, 1–12, (2007).
- [42] J. P. Williams and J. H. Scrivens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **22**, 187–196, (2008).
- [43] B. M. Kolakowski and Z. Mester, *Analyst.* **132**, 842–864, (2007).
- [44] 菅井俊樹, *化学と教育*. **58**, 582–585, (2010).
- [45] W. A. Tao, D. Zhang, F. Wang, P. D. Thomas, and R. G. Cooks, *Anal. Chem.* **71**, 4427–4429, (1999).
- [46] P. Dwivedi, C. Wu, L. M. Matz, B. H. Clowers, W. F. Siems, and J. Herbert H. Hill, *Anal. Chem.* **78**, 8200–8206, (2006).
- [47] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno, *Eur. J. Phys. D.* **52**, 59–62, (2009).
- [48] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843–892, (2000).
- [49] H. Kato, Y. Kanazawa, M. Okumura, A. Taninaka, T. Yokawa, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4391–4397, (2003).
- [50] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 397 – 399, (2001).
- [51] Y. Iiduka, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, A. Sakuraba, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, T. Kato, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, K. Kobayashi, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12500–12501, (2005).