



# 不揮発性固体試料のための 質量選別分光装置の開発

(分子研・九大院理)

井口佳哉、日野和之、西信之

# はじめに

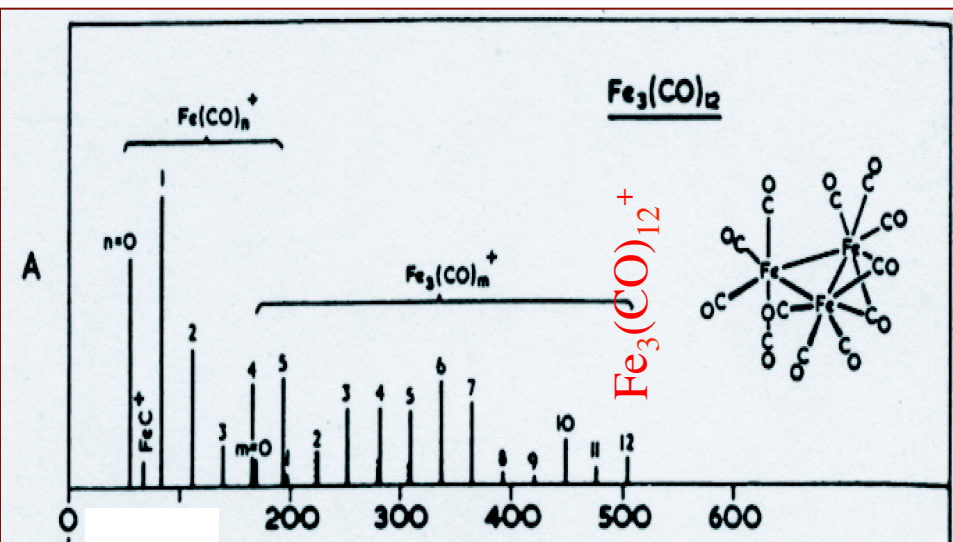
## 不揮発性固体試料の質量選別分光を行うためには

- 不揮発性固体試料の質量分析 →  
真空中において気化、イオン化させることが必要  
レーザー蒸発法が有効
- Air-sensitiveな固体試料 →  
大気に接触させることなく真空中に導入することが必要  
液体ビーム法による導入が有効
- 特殊な機能を持つナノサイズクラスターの設計開発 →  
サイズを規定して各種測定を行うことが必要  
質量選別分光が有効

これらの方法が可能な真空装置の開発が、ナノサイズクラスターの研究を進める上で必要不可欠である

# 複数のイオン化法の適用の有効性

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ の質量スペクトルを比較してみる

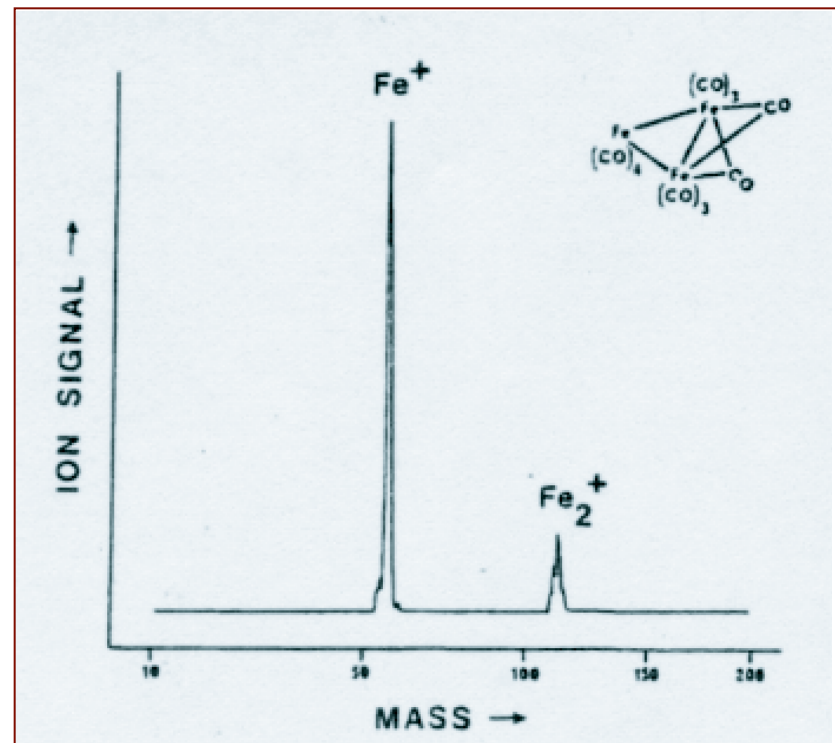


$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  電子衝撃イオン化

Lewis and Johnson, *Acc. Chem. Res.* 1968, 1, 245

電子衝撃法では親イオンを観測

多光子イオン化法では金属骨格のみを観測



$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  多光子イオン化

Leopold and Vaida, *JACS* 1983, 105, 6809

複数のイオン化法の適用により、クラスターの全体構造(全体の質量)および部分構造の両方が解明される可能性がある

# 本研究

- MALDI、電子衝撃、多光子の各イオン化法が適用可能な不揮発性固体試料のための質量分析装置を製作
- 溶液中に生成する有機金属クラスターの、MALDI法による質量分析を試みた

# 実験装置の概要

以下の機能をもつ真空装置を開発した

## ■ 固体試料導入

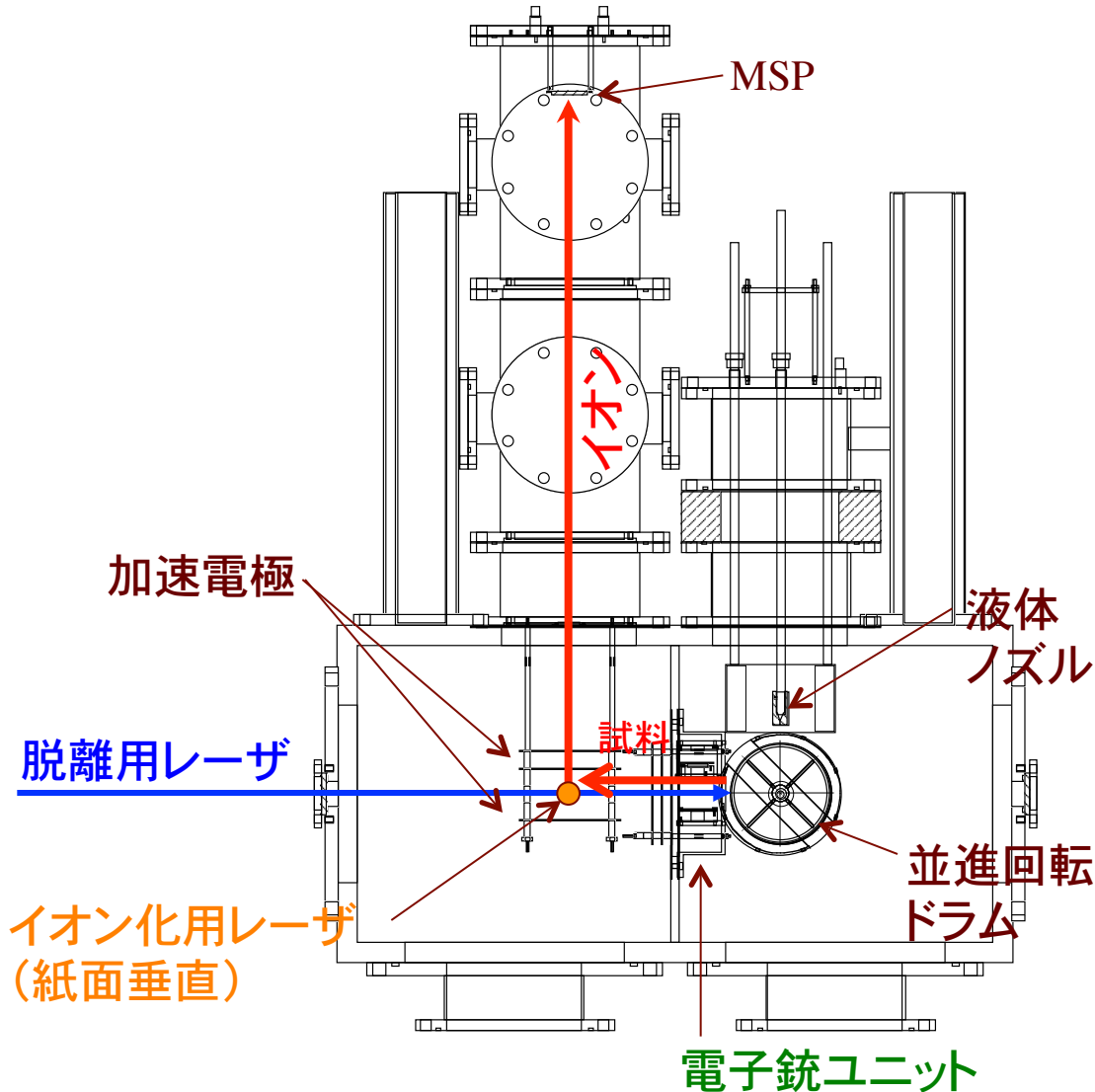
- 溶液を液体ノズルにより直接導入。並進回転ドラム上に固定
- 又はチャンバー外でサンプルプレートに直接塗布、乾燥の後導入
- 金属表面に固定された試料をレーザーにより脱離させる

## ■ イオン化法

- **MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)**
- 多光子イオン化法
- 電子衝撃法

## ■ 飛行時間型質量分析

# 実験装置図



固体試料の溶解した溶液を液体ノズルを通して真空中に導入

固体試料のみが並進回転ドラム上に固定される

(ドラムの位置に固定式のサンプルプレートを装着することも可能)

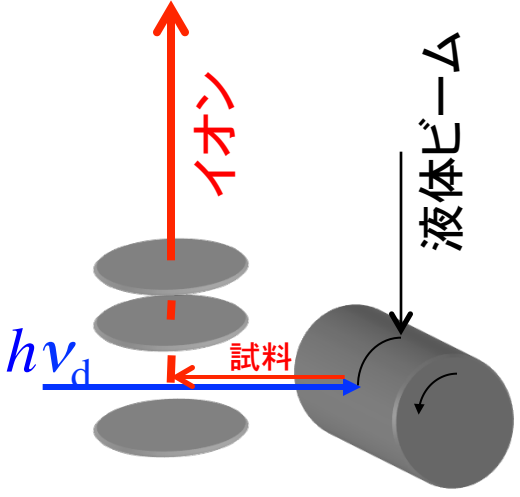
ドラムが1/4回転した地点でレーザー照射 試料が表面より脱離

気化した試料はMALDI、電子衝撃、多光子イオン化のいずれかによりイオン化

飛行時間型質量分析計により質量選別される

# イオン化法

3種類の方法で試料のイオン化が可能である



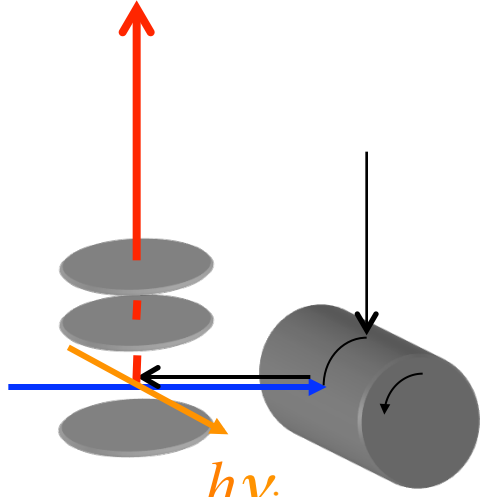
The diagram illustrates the MALDI ionization process. A cylindrical nozzle is shown on the right, with a black arrow labeled '液体ビーム' (liquid beam) pointing towards a sample plate. A blue arrow labeled  $h\nu_d$  points from the nozzle to the sample plate. A red arrow labeled 'イオン' (ion) points upwards from the sample plate. A red arrow labeled '試料' (sample) points from the sample plate to the nozzle. Below the main diagram is a smaller circular inset showing a sample plate with the text '(試料溶液を塗布乾燥させたプレートの使用も可)' (Use of a plate coated and dried with a sample solution is also possible).

(試料溶液を塗布乾燥させたプレートの使用も可)

## MALDI

(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization)

$h\nu_d$ を吸収したマトリックス分子からのエネルギー移動による、表面脱離およびイオン化

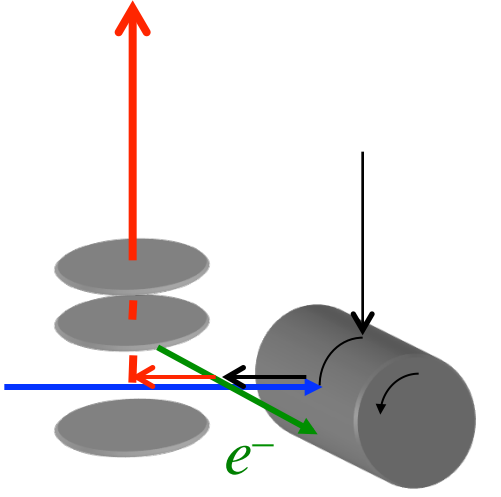


The diagram illustrates the MPI ionization process. A cylindrical nozzle is shown on the right, with a black arrow pointing towards a sample plate. A blue arrow labeled  $h\nu_d$  points from the nozzle to the sample plate. A red arrow points upwards from the sample plate. An orange arrow labeled  $h\nu_i$  points from the sample plate to the nozzle.

## MPI

(Multiphoton Ionization)

$h\nu_d$ で表面から脱離した中性試料を $h\nu_i$ にて多光子イオン化



The diagram illustrates the EI ionization process. A cylindrical nozzle is shown on the right, with a black arrow pointing towards a sample plate. A blue arrow labeled  $h\nu_d$  points from the nozzle to the sample plate. A red arrow points upwards from the sample plate. A green arrow labeled  $e^-$  points from the nozzle to the sample plate.

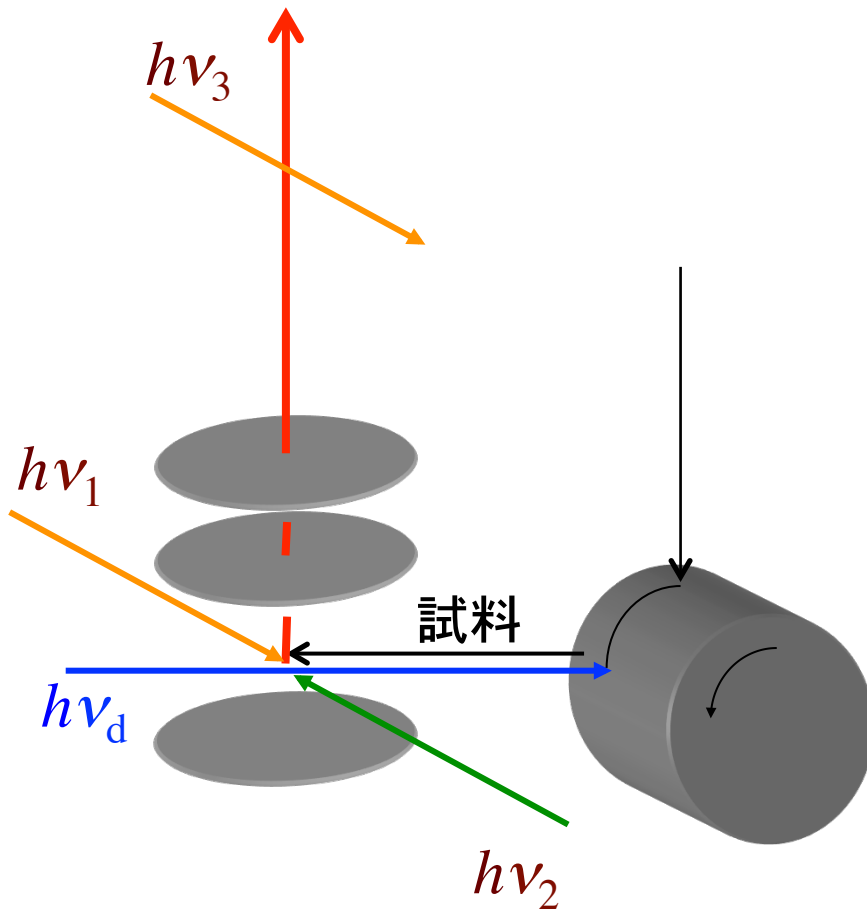
## EI

(Electron Impact Ionization)

$h\nu_d$ で表面から脱離した中性試料を電子衝撃( $e^-$ )にてイオン化

# 可能になる質量選別分光測定

不揮発性固体試料を真空中で気化できれば、以下のような質量選別分光測定が可能である



## ■励起スペクトル

- イオン化レーザーの波長掃引によるMPIスペクトル

## ■二重共鳴分光

- 複数本のレーザーの導入が容易
- ホールバーニングスペクトル
- 赤外ディップスペクトル

## ■光解離スペクトル

- ドリフト領域にて質量選別したイオンを光解離
- イオンの電子・振動スペクトルの観測が可能

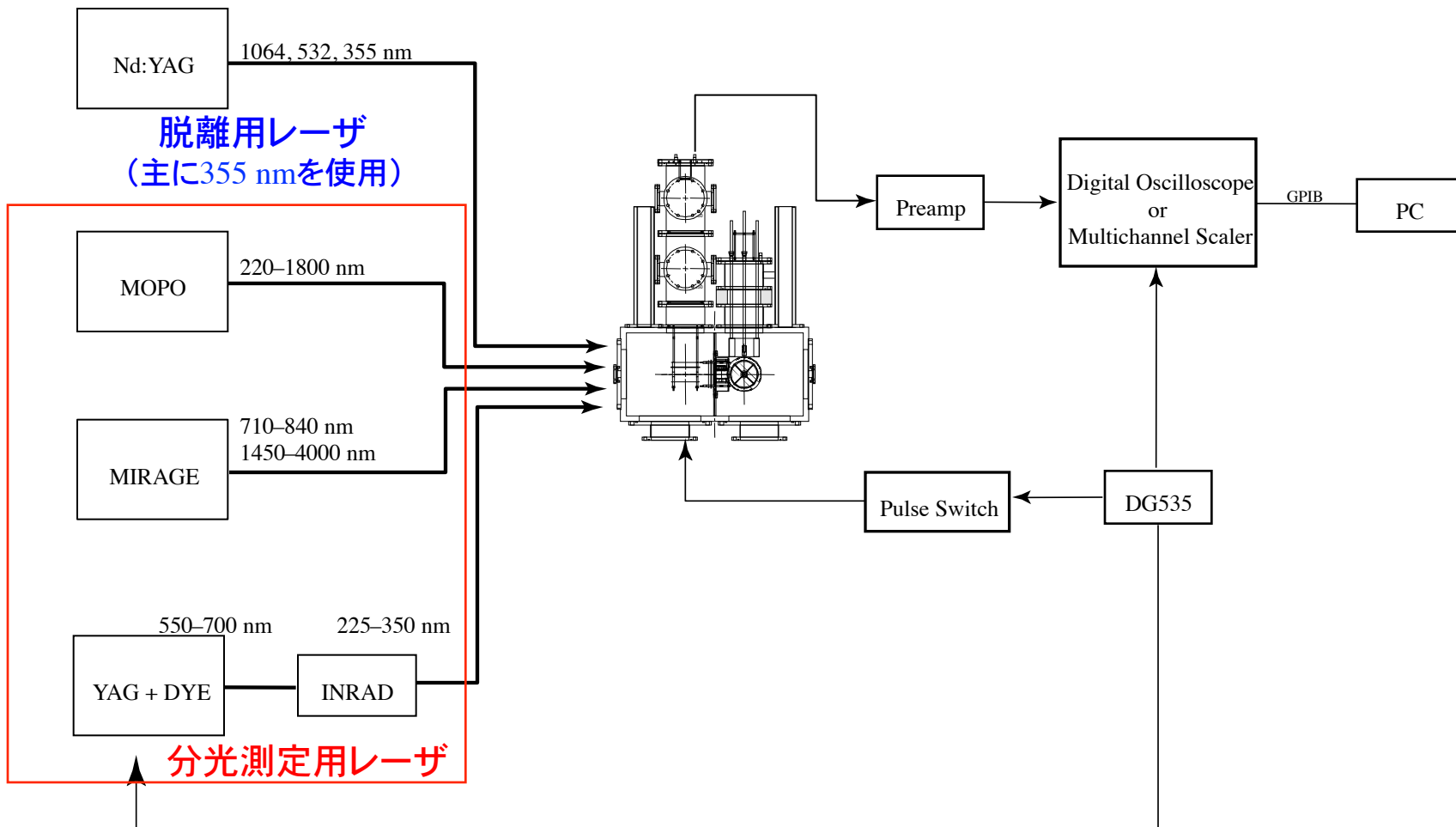
## ■光電子分光



# 測定システム

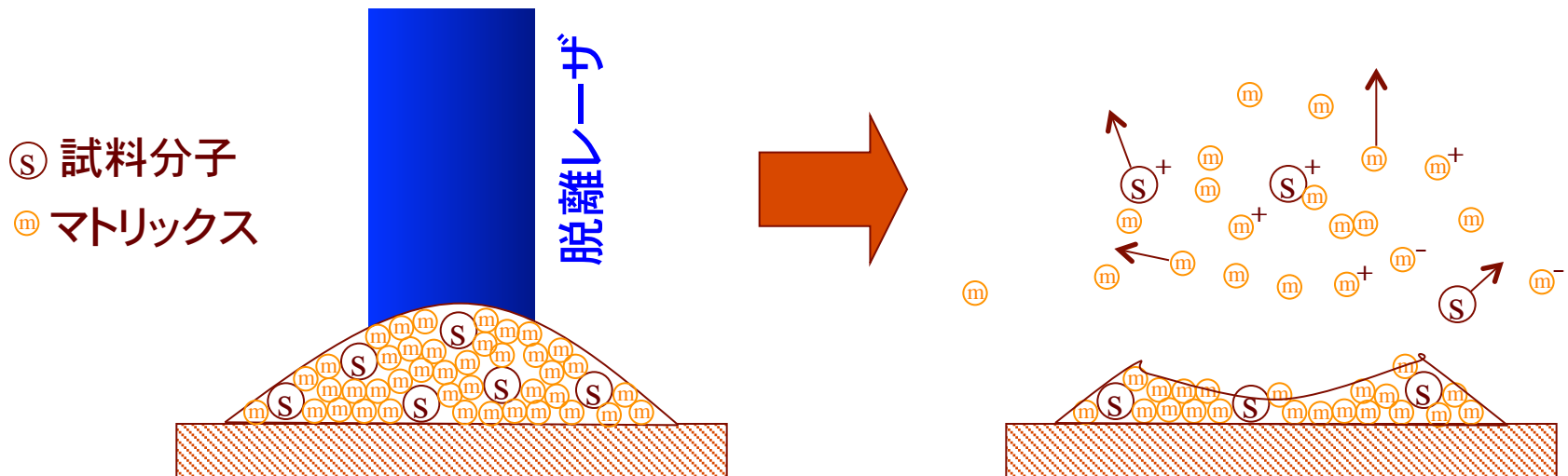
## レーザシステム

## TOFスペクトル観測系

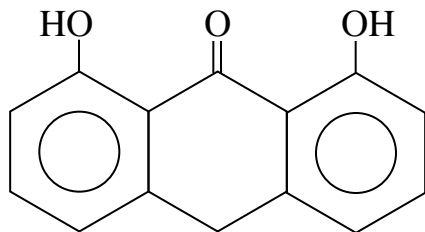


# MALDI法について

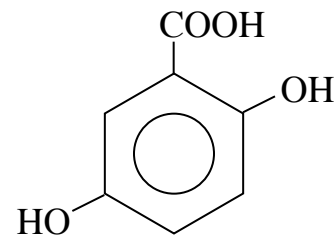
- 試料は多量のマトリックスと均一に混合された状態にある
- ここに紫外光レーザー(本研究では355 nm)を照射するとマトリックスはこの光を吸収して熱エネルギーに変換  
混合した試料の脱離・イオン化を行う



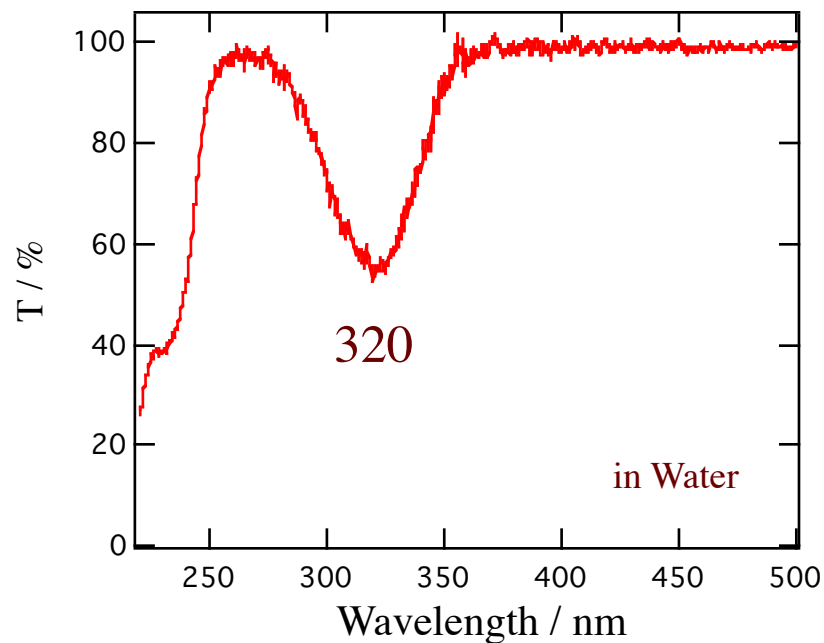
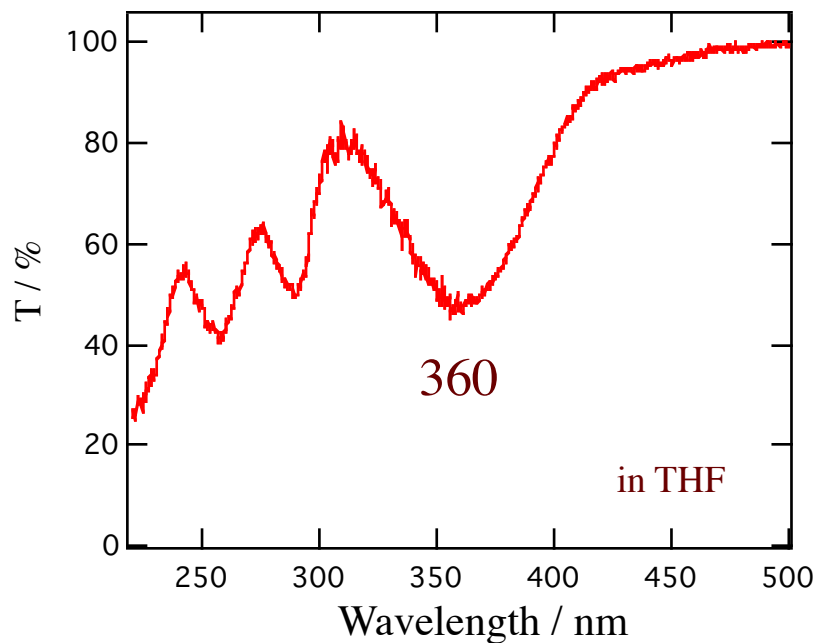
# 使用したマトリックスについて



Dithranol



2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB)



# 測定手順

## ■マトリックス溶液

- 10 g/l の濃度の溶液を調製

- 溶媒

水/エタノール 9:1 (DHB)

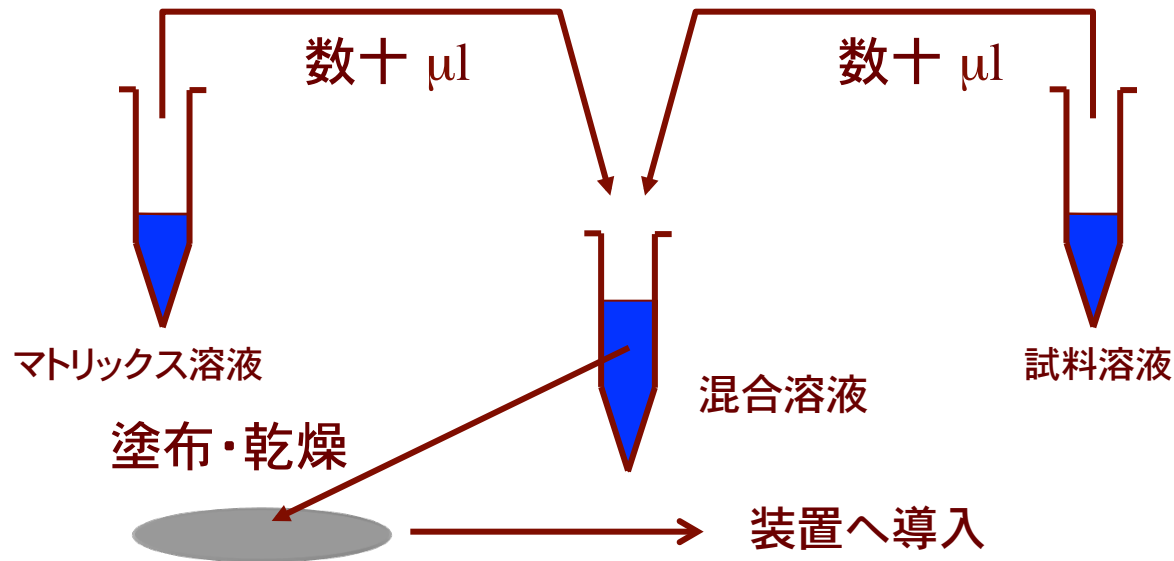
テトラヒドロフラン (Dithranol)

## ■試料溶液

- 1 g/l 程度の濃度の溶液を調製

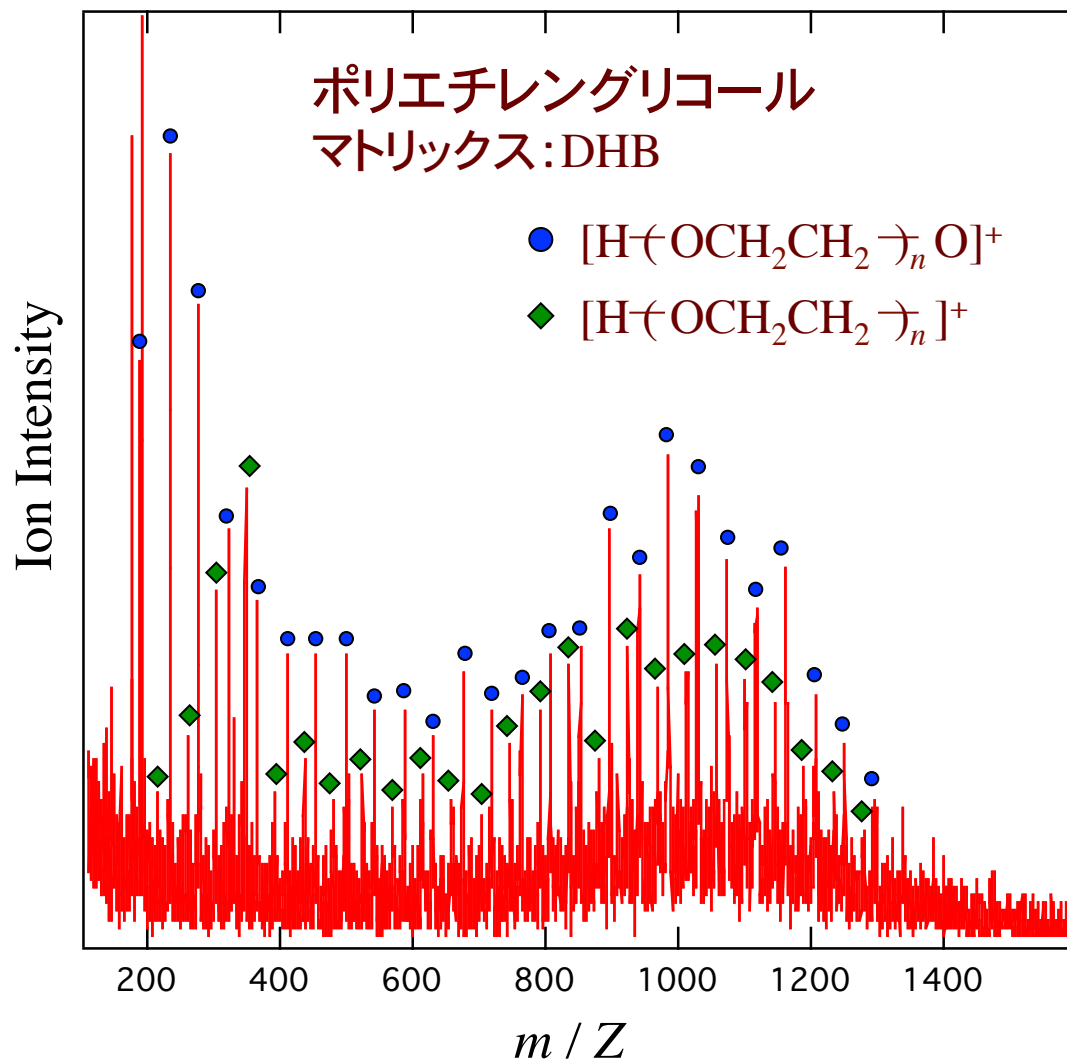
- 溶媒

使用するマトリックスと同じ溶媒を使用



(今回はドラムではなくサンプルプレートを使用)

# 実際の測定結果について(1)



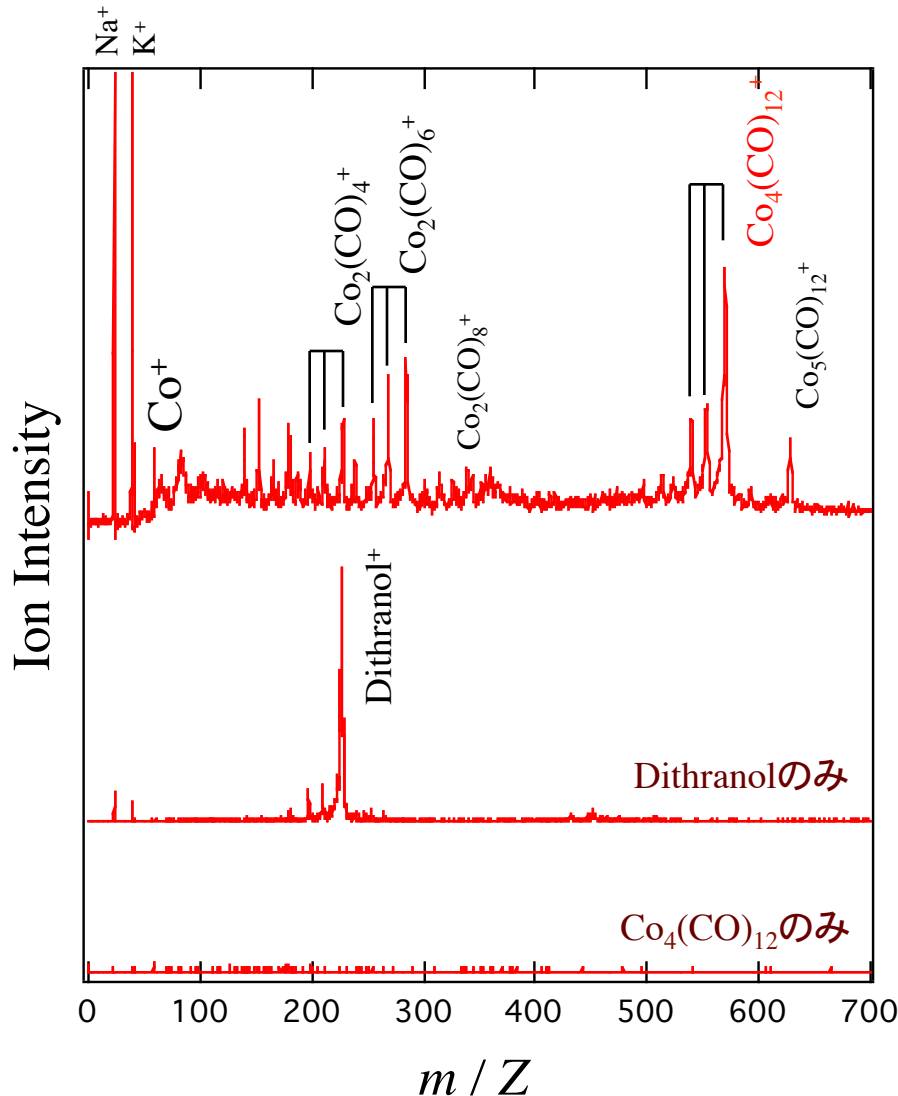
■ ポリエチレングリコールの質量スペクトルの観測に成功した

■ エチレングリコールユニットの質量間隔( $m/Z=44$ )で分布する信号を完全に分離して観測

■ ポリマー中の切断箇所の異なる、2種類のイオン系列を観測した

# 実際の測定結果について(2)

## 金属カルボニル錯体の質量スペクトルの観測を試みる



■  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

マトリックス: Dithranol

■ 解離していない親イオンの観測に成功

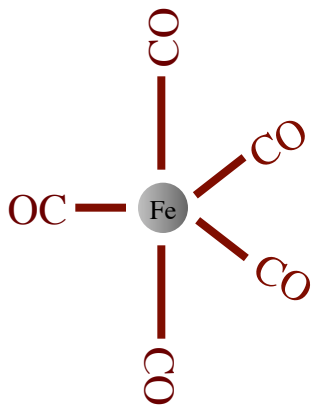
■ サンプル存在下ではマトリックスの信号はほとんど観測されず、サンプルのみではイオンが観測されない



マトリックスからサンプルへのエネルギー移動、電荷移動が有効に作用している

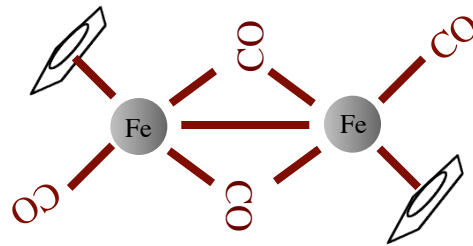
# フェロセンオリゴマー

液相中におけるフェロセンオリゴマーの生成とその各サイズごとの分離を試みた

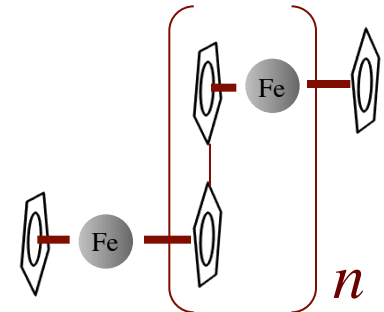
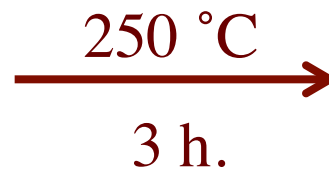


黄色液体

+



赤紫色結晶

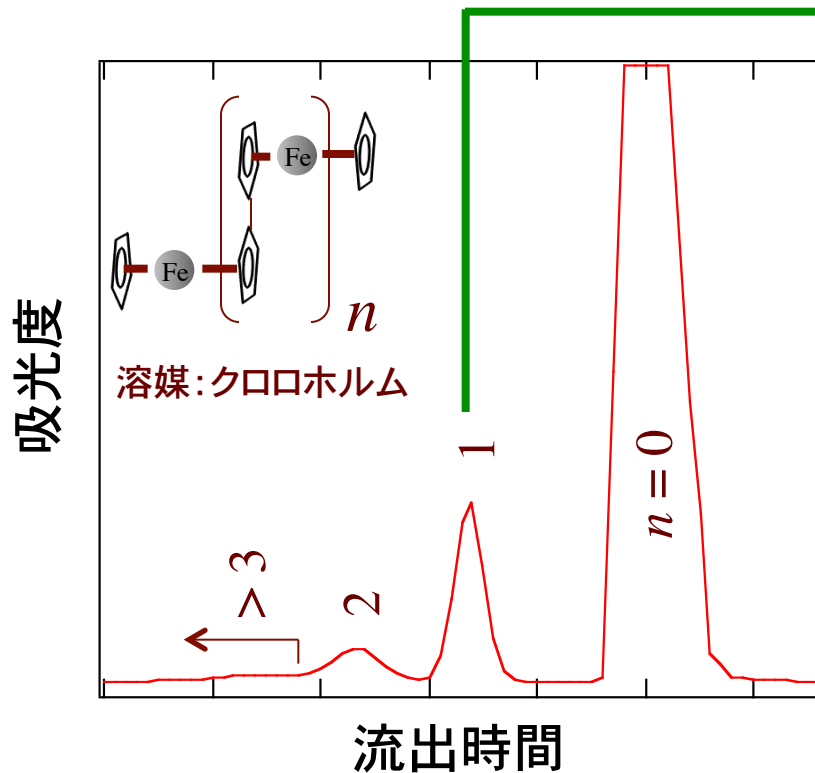


黒色固体

# フェロセンオリゴマー 解析結果

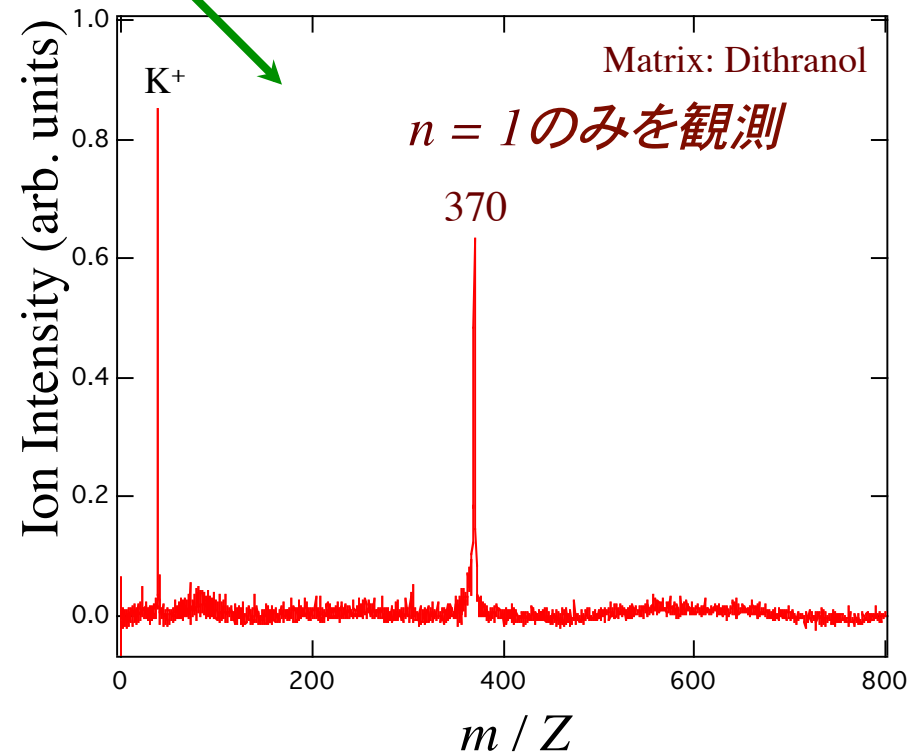
## ■ HPLC

反応によって生成したフェロセンオリゴマーの各サイズへの分離を試みた



## ■ 質量スペクトル

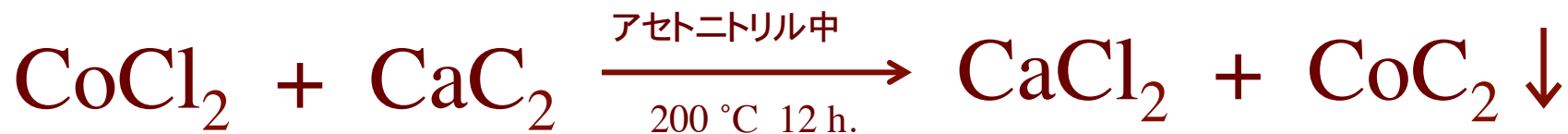
HPLCによって分離された  $n=1$  と考えられる試料の質量スペクトルを観測



溶液中で生成したオリゴマーのサイズごとの分離とその質量スペクトルの観測に成功した。



# 炭化コバルト $\text{CoC}_2$

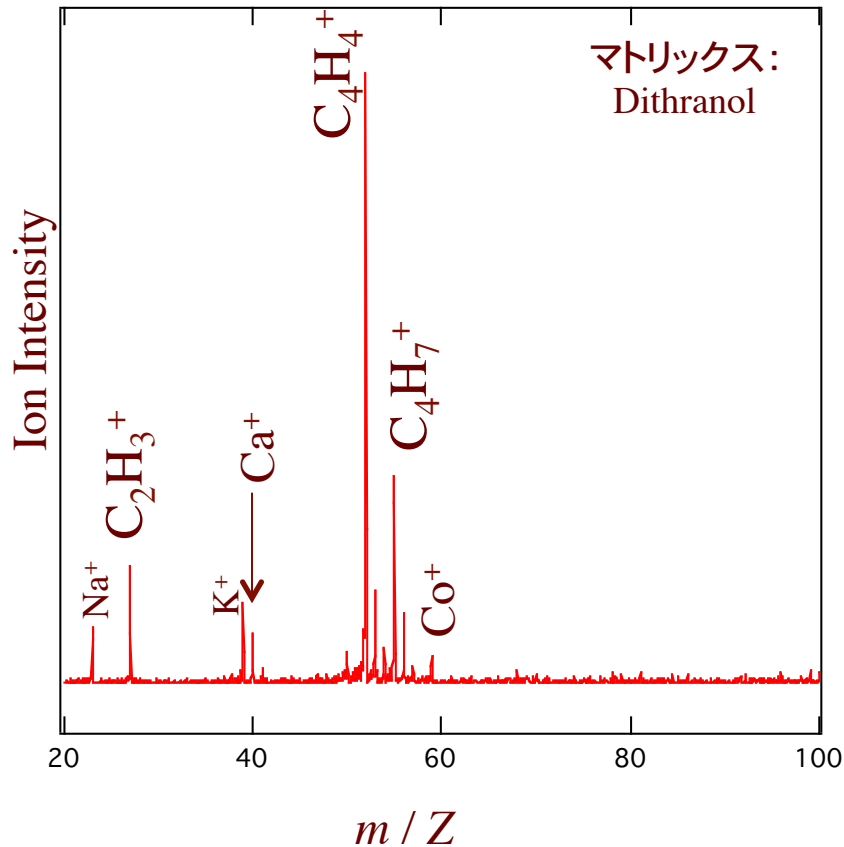


反応物を水洗して、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaC}_2$ を除去



$\text{CoC}_2$ を $100^\circ\text{C}$ にて乾燥

# CoC<sub>2</sub> 質量スペクトル



- 親イオン (CoC<sub>2</sub><sup>+</sup>,  $m/Z=83$ )は観測されず  
→ 高イオン化ポテンシャル、不溶の影響?
- 除去されているはずのカルシウムが残留
- 炭化水素 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>など)を強く観測  
→ 副反応として、反応過程で生成するC<sub>2</sub>の水素移動および重合反応が発生

# まとめ

- 3種類のイオン化法が適用可能な、不揮発性固体試料のための質量分析装置を製作した
- ポリエチレングリコールおよび金属カルボニル錯体の質量スペクトルの測定を行った
- 溶液中で生成したオリゴフェロセンをサイズ別に分離し、その質量スペクトルの測定に成功した

# 今後の課題

- 溶液中に生成するナノサイズクラスターの質量分析法の開発、およびその質量選別分光を行う
- 1つの試料に対して複数のイオン化法を適用することによる、クラスター構造の決定
- 測定可能質量領域の拡大 ( $> 10$  kDa) および高分解能化  
加速電圧を上げる、リフレクトロンの装着など