

REVIEW

基礎から学ぶマススペクトロメトリー／質量分析の源流
第6回 気相移動度Fundamentals of Mass Spectrometry
—Ion Mobility Spectrometry—菅井俊樹
Toshiki SUGAI東邦大学理学部化学科 *Department of Chemistry, Toho University, Funabashi, CHIBA, JAPAN*

Ion mobility spectrometry (IMS) has the same long history as mass spectrometry (MS). The method detects charged molecules not in vacuum but in buffer gas. Through the interaction between the charged molecules and the buffer gas, unique properties like structures, chiralities, and hydrophilicity of molecules can be observed by IMS. However, the resolution and the sensitivity of IMS are far less than those of MS limiting the applications of IMS. Those disadvantages have been resolved by the recent development of the ion and the vacuum handling techniques, which leads to hybrid spectrometry of IMS/MS (ion mobility spectrometry/mass spectrometry). Here we show the concept and recent progress on IMS, especially on IMS/MS, which have been opening new field in nano, bio, and environment sciences.

(Received May 25, 2009; Accepted July 8, 2009)

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本シリーズ「基礎から学ぶマススペクトロメトリー／質量分析の源流」全編を通じて述べられている。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、それらは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年の 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記述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年に今日で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。その後の発展は本シリーズで詳しく述べられている。この黎明期の質量分析で

すら元素の質量欠損の発見など、相対論や核物理学の発展、そして核兵器開発に重要な役割を果たした¹⁾。さらに周期律表の検証や未知同位体の発見など化学的にもその波及効果は非常に大きい¹⁾。最近の Fenn²⁾、田中³⁾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、近年で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されている。1996年度ノーベル化学賞は C₆₀ の発見⁴⁾ 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⁵⁾ 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 C₆₀ の発見はありえなかった。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 C₆₀ 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 C₆₀ の存在および構造の最終的裏づけは質量分析では不可能であり、Krätchmer と Huffman による大量合成⁶⁾ と、核磁気共鳴 (NMR: nucle-

Correspondence to: Toshiki SUGAI, *Department of Chemistry, Toho University, Miyama 2-2-1, Funabashi, Chiba 274-8510, JAPAN*, e-mail: sugai@chem.sci.toho-u.ac.jp
菅井俊樹, 東邦大学理学部化学科, 〒274-8510 船橋市三山2-2-1

ar magnetic resonance)⁷⁾, X線⁸⁾などによるバルク測定を行わねばわ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の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活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、これらの特徴を活かしつつ、より多くの情報を得る必要がある。このために現在われわれ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。以下この回では、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もち、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。

気相移動度測定は前述したように、質量分析法と同じくガイスラ管などの気体放電管に源流をもつ。この放電管を真空にしてイオンを静電場下で慣性運動させたものが質量分析計、同じく静電場下の気体中でイオンを等速運動させたものが気相移動度測定装置といえる。この気体を封入したまま放電する気体放電管は、後の蛍光灯や放電レーザーなどの発光デバイス、サイラトロンや水銀整流など気体電力デバイスとしての独自の発展を遂げた⁹⁾。この気体放電管の黎明期の研究を支えたのが、J. J. Thomson の弟子であった Townsend である。彼とその共同研究者たちは、放電管中の現象の理解のために気相中のイオンの移動度の精密測定を系統的に行った。これらの情報は、現代の基盤技術である高電圧工学、蛍光灯やネオン管、アーク放電、放射線化学、プラズマ工学に多大な影響を与えている。この功績をたたえ2節で示すように、彼の名前は気相移動度測定において重要な指標となる電場強度と気体密度比の基本的単位に取り入れられている。近年では真空を必要としない簡便性と装置の簡単さ、さらに測定法としての高感度と簡便性を活かし、爆発物、毒物、麻薬類検出など空港や軍事関連におけるセキュリティのためのデバイスとして、また大気サンプルを有効に活用できることからエアロゾルの分析手法として活用されている^{9)~11)}。

1.2 基本的な考え方と質量分析との違い

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、同じ質量をもつが、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

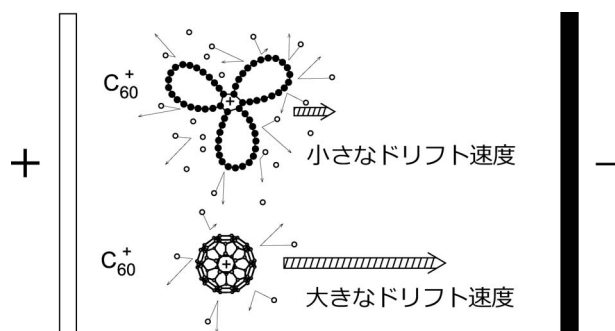


Fig. 1. 気相移動度測定の基本的考え方。静電場下でのイオンの気体中の移動速度(ドリフト速度)を測定し、イオンの構造を解析する。クローバー型 C_{60} イオンはバッファガスとの衝突頻度すなわち衝突断面積が大きく、静電場中のドリフト速度が小さい。一方、同じ炭素原子数と質量をもつフラーレン型 C_{60} イオンは、衝突頻度と衝突断面積が小さいのでドリフト速度が大きい。○はバッファガス分子を表す。

の運動を測定する点に特徴がある。上のクローバー型 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2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異なる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4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。

しかしこれらの手法の間には異なる点も数多く存在する。特に Fig. 2 で示したように、両手法には検出に必要な時間、イオンのエネルギー、衝突頻度の点で数桁異なる現象を基盤としているために、イオンと物質との相互作用および検出される対象が大きく異なる。Fig. 2(a) では飛行時間型質量分析を示しているが、質量分析では方式によらずイオンが真空中で高エネルギー(数十eV~keV)で加速運動する。一つの質量をもったイオンであると認識するためには、この加速の間(μs)無衝突でしかも安定に存在していなくてはならない。この運動中に物質と衝突すると解離反応など、collision induced dissociation (CID) などとして知られている比較的高いエネルギー反応が起こる。このCIDなど、質量分析だけでイオンと物質の相互作用を測定する場合、比較的高いものを測定することが一般的である。熱エネルギー以下の弱い相互作用や、それをもつイオンを検出するためには、このイオンを生成するため超音速分子線などで極低温などに冷却し質量分析した後、光吸収などで解離させるなど、質量分析法以外の手法を併用する

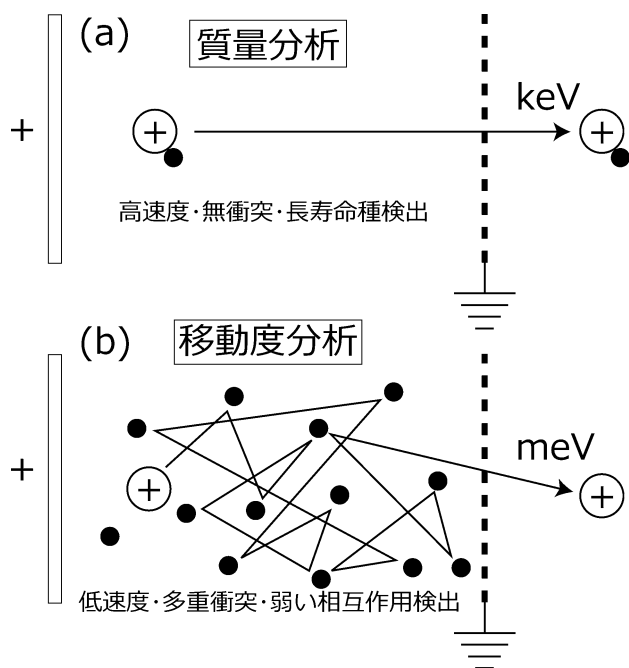


Fig. 2. (a) 質量分析と (b) 気相移動度測定の違い。ここでは飛行時間型質量分析を示しているが質量分析は方式によらず真空中での高速 (数十 eV~keV) な加速運動を基本としている。一般的に分子は μs 程度安定に存在しないと検出できない。一方、気相移動度では高圧バッファガス中での低速 (meV~1 eV) な多重衝突運動を長時間 (ms~s) 測定する。このため、分子間相互作用は弱く寿命が μs よりもはるかに短寿命の不安定種しか形成していない場合でも、衝突頻度すなわち不安定種形成機会の多さと長時間測定から、その影響を検出できる。

必要がある。

これに対し Fig. 2(b) で示した気相移動度測定ではイオンは高圧バッファガス中で低エネルギー熱運動を行い、非常に多くの回数、バッファガスなどと衝突する。気相移動度ではイオンと物質との相互作用が弱くて長時間存在できない場合でも、その相互作用の影響は移動速度の減少などでとらえられ、しかも衝突回数が極めて多いので、その影響は室温でも十分に大きく測定できる。このような弱い相互作用の検出は、分子錯体、クラスター、生体分子などで特に重要である。本シリーズの他の回でも解説されているが、平岡らの高圧質量分析などの研究がよく知られている¹²⁾。移動度測定による弱い相互作用や不安定種の検出は、2.4 項、4.5 項および 5.3 項などで例を示したように、キラル物質認識などにまで発展している。このように現在気相移動度測定は単なる構造推定法を超えた、物質間相互作用の測定法として活用されつつある。さらに移動度で分離した後、分光学的手法などを活用してより詳細な情報を得ることも試みられている。

気相移動度測定はこのように質量分析と類似している点も多いが、質量分析では測定困難な構造および弱い相互作用に関する情報が得られる。しかし質量分析と比較すると感度や分解能は数桁悪いので、近年質量分析と結合した移動度/質量分析 (IMS/MS: ion mobility spectrometry/

mass spectrometry) が盛んになってきた。本稿ではこの移動度/質量分析を軸に、他の手法との比較、基礎的な数値的取り扱いや装置の概略、そしてその応用例を述べてみたい。

1.3 他の測定手法との比較

一般的な構造測定法として、Table 1 に極めて主観的であるが特徴をまとめてみた。移動度測定は X 線や核磁気共鳴 (NMR)、分光法ほど分子構造を直接解明することはできないが、混合物での測定、高感度、そして本書の主題である質量分析や理論計算との組み合わせにより、分子構造を推定する有力な情報を与える。さらに、高速高感度でしかも混合物の構造測定に強い利点を活かすことで、従来の手法では困難である未知物質の探索や微量物質の検出と同定に、存在感を示しつつある。今後とも、分解能や感度といった利点を武器に、さまざまな分野に活用されると期待される。

他の手法の中で分光手法は分子構造解明手法として最も古い歴史をもつものの一つである。用いる電磁波の波長を電波から X 線まで変化させ、レーザーや放射光などの高輝度・高出力・高速度光源の開発とともに、物理定数の検定などの超高精度測定や化学反応などの超高速測定などに適用され膨大な成果を上げている。しかし一般的に分子の量子状態の状態間遷移に基づく手法のため、対象分子のサイズが大きくなって状態が複雑になったり、高温のため量子状態が多重平均化されると、スペクトルから分子構造を導き出すことが困難になる。後者の温度効果を取り除くためには測定対象によっては液体ヘリウム温度以下が必要な場合がある。また基本的に検出を行う手法であり、物質分離を分光学的手法で行うのは困難である。例えば ^{235}U のレーザー濃縮のように分光学的手法で選択的に ^{235}U の電子状態を励起し、化学反応性を変えるなど複雑な手順を踏まなくてはならない。このため、混合物のスペクトルからそれらの成分となる物質を割り出すことも困難で、質量分析やクロマトグラフィー法などで分子を分離してから分光する手法が一般的である。

X 線などの回折手法は汎用的に原子座標を決定できる手法であるが、試料として純物質結晶が必要である。核磁気共鳴は Wüthrich が 2002 年度のノーベル化学賞を生体分子の測定法というテーマで、先に挙げた Fenn, 田中らと同時受賞したように、生体分子など巨大分子にも適用できる高い構造解析力がある。しかし試料として一般的に純物質溶液を必要とし混合物に適用できない。電子・プローブ顕微鏡は混合物中の 1 分子の構造を調べられるが、試料として安定な分子が必要であり、しかも統計的に一つの構造が現れる割合などを示すことが困難である。その他の光散乱、ガス吸着、サイズ排除カラムはナノ粒子のサイズを解析する程度の分解能しかもたないが、あらゆる種類の物質に適用できる点に特徴がある。

このように気相移動度測定は万能ではないが、感度と汎用性を活かし新しい構造測定法として新たに発展しつつある。特に生体物質関連分野で、分子の一次構造が質量分析

Table 1. 種々の構造測定法とその特徴

測定法	利 点	欠 点
質量分析	高速・高感度・高分解能 混合物測定, 同定能力	分子構造測定不可
移動度測定	高速・高感度, 混合物測定 分子構造測定	分子構造は推定
X線・電子線・ 中性子回折	原子座標決定	純物質結晶 低速・低感度
分光	超高速・高感度 電子状態解明 超高精度構造測定	低分子サイズ 混合物困難
核磁気共鳴	原子結合パターン解明	純物質溶液 低速・低感度
電子顕微鏡	一分子実構造測定 混合物測定	統計分布測定困難 高真空, 低速
プローブ 顕微鏡	一分子実構造測定 混合物測定	統計分布測定困難 低速
光散乱	統計的サイズ分布測定 気相・液相可, 高速	nm以下のサイズは測定困難 分散試料必要
ガス吸着	表面積測定 構造欠陥検出	分子構造測定困難 試料量が必要, 低速
サイズ排除 カラム	統計的サイズ分布測定 液相, 試料分離	分子構造測定困難 分散試料必要, 低速

によって判明しさえすればよかった時代が現在終焉に向かいつつある。このため生体分子の高次構造を明らかにできる移動度測定の価値は高い。また本質的に混合物しか生成できないナノ物質の構造解明や構造制御法の開発には、混合物の高感度構造測定が可能である点と、高温・高圧などナノ物質生成のその場測定が可能である点を活かし、今後主要な測定手法となる可能性もある。

2. 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くてはならない¹³⁾。文献13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「→」を物理量につける。移動度

測定のための気体(バッファーガス)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、われわれ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ー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)^{14), 15)}やドリフト速度測定型の移動度測定(DTIMS: drift time ion mobility spectrometry)⁹⁾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⁹⁾。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¹⁶⁾。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様な質量分布を示し、目的とするイオンのみを選別することが困難で

ある。高電場気相移動度測定では、4.5 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の特徴を踏まえ、まず解析が比較的簡単な低電場極限条件（典型的には 1,000 V/cm 以下）を考察し、その後高電場条件（同 10,000 V/cm 以上）を考える。

2.1 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ガスとの衝突の影響に比べはる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¹³⁾。この場合、イオンの運動は中性バッファ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。

$$v_d = KE \tag{1}$$

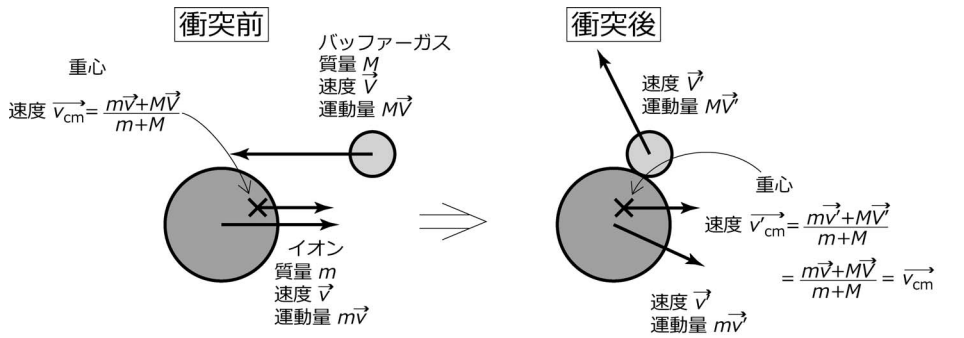
この K をイオンの移動度と呼ぶ。後から述べるように、この移動度はイオンの形状と密接な関係があることから、形

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。

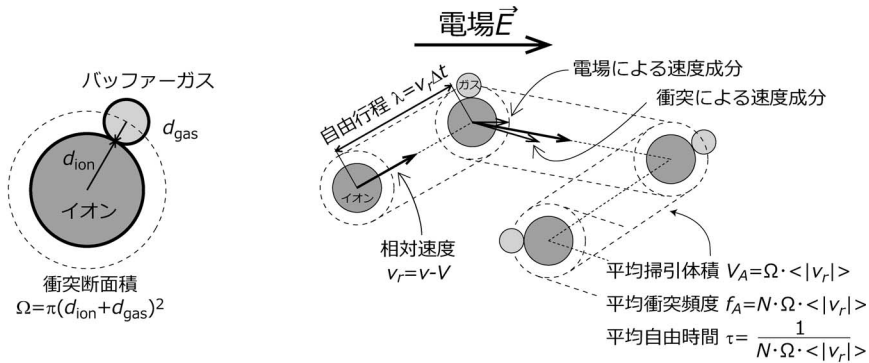
ここで、この移動度を低電場極限でのイオンの運動から考察する。Fig. 3 に示すように、まず最も単純なシステムである、イオンとバッファガスを剛体球近似し衝突断面積が電場や温度によらず一定の場合の衝突過程を考えてみる。Fig. 3(a) で示すように、イオンとバッファガスの質量をそれぞれ m, M とする。イオンとバッファガスの速度は衝突前後でそれぞれ \vec{v}, \vec{V} から \vec{v}', \vec{V}' に変化する。それぞれの運動量もその速度変化に対応して変化するが、重心速度 \vec{v}_{cm} は変化しない。このイオンとガスの半径を Fig. 3(b) で示すようにそれぞれ d_{ion}, d_{gas} とすると、剛体球近似では衝突断面積は

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

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. 3(c) 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ガスとの衝突により、さまざ



(a) 衝突前後の状態変化



(b) 衝突断面積

(c) 連続的な衝突と電場の影響

Fig. 3. (a) イオンとバッファガスの衝突前後の物理状態。イオンとガスの速度 \vec{v}, \vec{V} はそれぞれ \vec{v}', \vec{V}' と変化するが、重心速度 \vec{v}_{cm} は変化しない。(b) イオンとバッファガスの衝突頻度を決定する衝突断面積 $\Omega = \pi(d_{ion} + d_{gas})^2$ 。イオンとガスの距離 r が $r < d_{ion} + d_{gas}$ となれば衝突する。(c) 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。

まな方向に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。この運動量変化を解析する。Fig. 3(c) で示してある平均としてイオンがバッファーガスと衝突する間隔の時間=平均自由時間 τ を用いて、イオンに与えられた力積は $\vec{F} \times \tau = q\vec{E}\tau$ と表せる。さらに力積=運動量変化の関係式から

$$M\langle\vec{V}' - \vec{V}\rangle = M\langle\vec{V}'\rangle - M\langle\vec{V}\rangle = q\vec{E}\tau \quad (3)$$

の関係が得られる。ここで、 $\langle \rangle$ は全分子の平均という意味であり、 \vec{V} , \vec{V}' はそれぞれ、衝突直前、衝突直後のバッファーガス速度である。また、ガスはマクロスケールでは動いていない場合を考えており、しかも大量にあるため、イオン-ガスの衝突頻度よりもはるかに多い頻度でガス-ガス衝突が起こり、ランダムな運動量交換を行っている。このため衝突直前のガスの平均的な速度は 0 となる。よって衝突直後のガスの平均速度は式 (3) から

$$\langle\vec{V}'\rangle = 0 \Leftrightarrow M\langle\vec{V}'\rangle = q\vec{E}\tau \quad (4)$$

と衝突直後のガス分子の平均速度が得られる。さらにガスとイオンの衝突時における運動量保存則と、イオンの衝突前後の平均速度 $\langle\vec{v}\rangle$, $\langle\vec{v}'\rangle$ を用いて

$$m\langle\vec{v}'\rangle + M\langle\vec{V}'\rangle = m\langle\vec{v}\rangle + M\langle\vec{V}\rangle \quad (5)$$

という関係も得られる。ここで、ガスとイオンの相対速度を考える。Fig. 3(c) のように衝突直後の相対速度

$$\vec{v}'_r \equiv \vec{v}' - \vec{V}' \quad (6)$$

は衝突によってイオンとガスのそれぞれの速度成分が完全にランダムになるので¹⁷⁾, $\langle\vec{v}'_r\rangle = 0$. すなわち

$$\begin{aligned} \langle\vec{v}' - \vec{V}'\rangle &= 0 \\ \therefore \langle\vec{v}'\rangle &= \langle\vec{V}'\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

このように、衝突直後は、イオンとガスの平均速度は等しくなる。

これら式 (4), (5), (7) を用いると、衝突前の速度 $\langle\vec{v}\rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle\vec{v}\rangle &= \left(1 + \frac{M}{m}\right)\langle\vec{V}'\rangle \\ &= q\vec{E}\tau \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

と得られる。この式 (8) において得られた、衝突直前の平均速度 $\langle\vec{v}\rangle$ と、実際に観測されるドリフト速度 v_d は次のように互いに等しくなることがわかっている。

$$v_d \equiv |\langle\vec{v}\rangle| = qE\tau \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \quad (9)$$

この理由については後述する。

この式 (9) の意味を考えてみよう¹⁸⁾. $m \ll M$ 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

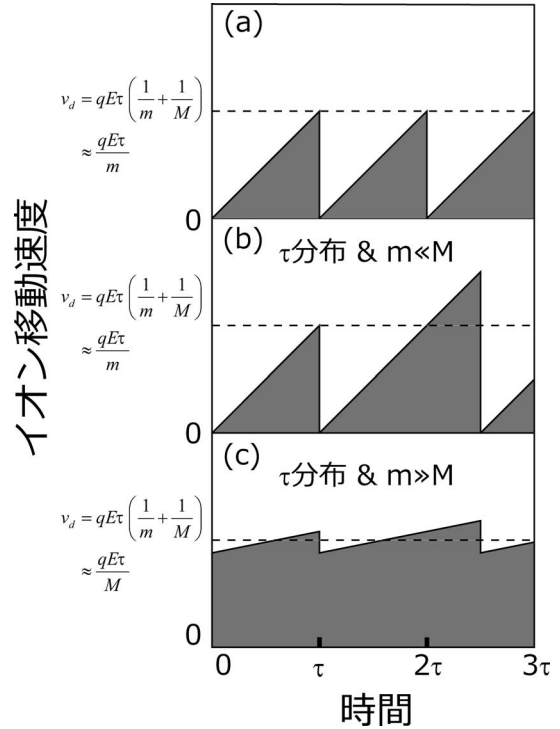


Fig. 4. バッファーガス中のイオン速度の平均的時間変化。縦軸をイオンの速度、横軸を平均自由時間 τ を単位に示している。平均としてイオンは自由時間の間に電場によって加速され、ガス分子との衝突で速度が減少する。(a) イオン質量がバッファーガス質量よりも小さく、平均自由時間が一定の場合。(b) イオン質量がバッファーガス質量よりも小さく、平均自由時間がポアソン分布している場合。(c) イオン質量がバッファーガス質量よりも大きく、平均自由時間がポアソン分布している場合。

は、式 (9) 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。このため式 (7) より $\langle\vec{v}'\rangle = \langle\vec{V}'\rangle = 0$ となり、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、散乱後の平均速度が 0 となる。これは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と理解できる。この状況を Fig. 4(a), (b) に示す。Fig. 4(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 $p(t) = (1/\tau) \exp(-t/\tau)$ に従う。このため実際の変化は Fig. 4(b) のように表せる。ポアソン分布では 2 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 バッファーガス中で測定を行う場合を考える。この場合は式 (9) は $v_d = qE\tau/M$ となり Fig. 4(c) に対応する。この場合は電場によってもバッファーガスとの衝突によってもイオ

の速度変化はほとんど起きない。このため式(7)から $\langle \vec{v}' \rangle = \langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{V}' \rangle = q\vec{E}\tau/M$ となる。これはバッファガスの平均速度が式(4)で表されるように、衝突前の $\langle \vec{V} \rangle = 0$ から衝突後の $\langle \vec{V}' \rangle = q\vec{E}\tau/M$ に加速されることを意味している。移動度測定状態は時間変動のない平衡状態であり、イオン速度の平均は時間によらず常に一定である。このため、バッファガスが衝突によって得た運動量は、イオンがガス分子との衝突で失う、電場から与えられた運動量を示している。この場合はバッファガス分子が軽いほどイオンが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。このように、式(9)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 をバッファガスの温度 T 、空間密度 N 、およびバッファ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. 3(c) で示してあるように、静止したバッファガス中を相対速度 \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

$$\tau = \frac{1}{f_A} = \frac{1}{N \langle |\vec{v}_r| \rangle \Omega} \quad (10)$$

と求められる^{13), 17), 19)}。ここから、式(9)は

$$v_d = \frac{qE}{N \langle |\vec{v}_r| \rangle \Omega} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \quad (11)$$

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^{13), 17), 19)}。

$$\langle |\vec{v}_r| \rangle \approx \sqrt{\langle v_r^2 \rangle} \quad (12)$$

この2乗平均相対速度は

$$\begin{aligned} \langle v_r^2 \rangle &= \langle (\vec{v} - \vec{V})^2 \rangle = \langle v^2 \rangle + \langle V^2 \rangle - 2\langle \vec{v} \cdot \vec{V} \rangle \\ &= \langle v^2 \rangle + \langle V^2 \rangle \\ &= \frac{3k_B T}{m} + \frac{3k_B T}{M} \end{aligned} \quad (13)$$

とイオンとバッファガスの2乗平均速度および温度を用いて記述できる^{13), 17), 19)}。ここで、式(4)の $\langle \vec{V} \rangle = 0$ より、 $\langle \vec{v} \cdot \vec{V} \rangle = 0$ となることを用いた。また式(13)の最終行は、低電場極限においてイオンの静電場による加速が十分に小さい場合、イオンとバッファガスの平均速度が熱運動のみで表せるため、

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (14)$$

$$\frac{1}{2} M \langle V^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (15)$$

であることを用いている。式(12), (13), (14), (15)を式(11)に代入すると、ドリフト速度 v_d は

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

と表せる。この式はドリフト速度が E/N の関数で表せ、ガス密度上昇および $T^{-1/2}$ で示されるように温度上昇とともに小さくなっていくことを示している。これは平均自由時間がガス密度と温度の平方根、それぞれに反比例するためである。またお互いの質量が小さいほど熱運動速度が上がってドリフト速度が小さくなる。式(16)では剛体球近似を行う以外に、平均自由行程を求める際、熱運動速度から近似的に割り出している。厳密な取り扱いをすると

$$v_d = \frac{3}{16} \frac{qE}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega} \quad (17)$$

が得られる^{13), 17), 19)}。式(16)と式(17)を比較すると、それぞれの係数は $1/\sqrt{3}$, $3\sqrt{2\pi}/16$ であり、式(17)が20%ほど小さいが関数型や要素は全く同じである。このドリフト速度式(17)と式(1)から、移動度 K は、

$$K = v_d/E = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega} \quad (18)$$

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²⁰⁾、300 K、1気圧のHeをバッファガスに、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 $r_C = 1.7 \text{ \AA}$, $r_{He} = 1.4 \text{ \AA}$ と仮定すると、

$$\Omega = \pi \times (r_{C_{60}} + r_C + r_{He})^2 = 1.37 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (19)$$

が得られる。これらとともに実験条件と同じバッファガスと電場の条件を式(16), (17)に代入すると、ドリフト速度がそれぞれ8.40 m/s, 6.84 m/s とほぼ実測値の6.97 m/sを再現した。このことは、式(16), (17)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よいことと、得られた移動度から分子構造がかなりよく再現できることが示された。

2.2 高電場条件：電場効果が熱運動に匹敵する場合

ここまでの議論では、低電場極限すなわち電場によるイオンの加速は熱運動に比べ小さく無視できることを前提にしてきた。ここからは高電場条件や低ガス密度条件など、電場によるイオンの泳動効果が熱運動に対して無視できない場合を考える¹³⁾。このような場合、2.1項で示した運動量変化を中心とした解析だけでなく、エネルギー変化も考慮する必要がある。

気相移動度測定時には、平均自由時間 τ の間イオンが電場によって加速されるが、増加した並進運動エネルギーはバッファガスの衝突ですべてバッファガスに与えられる。ドリフト速度は一定なのでイオンは並進エネルギーに関しても一定であり、自由行程の間に与えられたエネルギーはバッファガスとの衝突に際し、バッファガスの運動エネルギーに変換される。また剛体球近似に基づき回

転や振動などの内部エネルギーなどには変換されないため、衝突前後の運動エネルギー変化は次のように記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \langle v^2 - v'^2 \rangle &= \frac{1}{2} M \langle V'^2 - V^2 \rangle \\ &= qE v_d \tau = \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{-1} v_d^2 \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、1行目は衝突前後でイオンが失う運動エネルギーとバッファースガスが得る運動エネルギーを示しており、2行目第1項は $F \times \Delta s = qE \times v_d \tau$ と示される電場からイオンに対してなされる仕事を意味している。また、2行目最後の項は $qE v_d \tau$ を式(9)を用いて v_d で表している。

この式(20)で表される、電場からイオンが得るエネルギーと v_d の関係をもう少し詳しく調べるため、衝突前後のイオンの速度と、相対速度、重心速度、およびエネルギーの関係を考える。式(13)を用いて、相対速度の2乗平均は $\langle v_r^2 \rangle$ は $\langle v_r^2 \rangle = \langle v^2 \rangle + \langle V^2 \rangle$ と記述できる。また、重心速度は Fig. 3(a) で示したように

$$\vec{v}_{\text{cm}} \equiv \frac{m\vec{v} + M\vec{V}}{m + M} \quad (21)$$

であり、衝突前後で変化しない。

これらの速度を用いて、衝突前後のイオンの衝突前後の速度 v, v' を表してみる^{13), 17), 19)}。まず、イオンの速度 \vec{v}, \vec{v}' は

$$\vec{v} = \vec{v}_{\text{cm}} + \frac{M}{m + M} \vec{v}_r \quad (22)$$

$$\vec{v}' = \vec{v}_{\text{cm}} + \frac{M}{m + M} \vec{v}'_r \quad (23)$$

のように、重心速度と相対速度を用いて示すことができる。ここから、衝突前後でイオンが失う運動エネルギーに対応する $\langle v^2 \rangle - \langle v'^2 \rangle$ を求める。剛体球の衝突では常に弾性散乱が起こるため相対速度の2乗は変化しない ($v_r^2 = v_r'^2$)、また式(7)から $\langle v_r \rangle = 0$ 、さらに式(4)から $\langle V \rangle = 0$ などがわかっている。これらの条件から

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle - \langle v'^2 \rangle &= \left\langle \left(\vec{v}_{\text{cm}} + \frac{M}{m + M} \vec{v}_r \right)^2 \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \left(\vec{v}_{\text{cm}} + \frac{M}{m + M} \vec{v}'_r \right)^2 \right\rangle \\ &= 2 \left\langle \vec{v}_{\text{cm}} \cdot \frac{M}{m + M} \vec{v}_r \right\rangle \\ &= \frac{2M}{(m + M)^2} \langle m v^2 - M V^2 \rangle \end{aligned} \quad (24)$$

と表される。この式と先ほど得られた式(20)から

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle - \langle v'^2 \rangle &= \frac{2M}{m + M} v_d^2 = \frac{2M}{(m + M)^2} (\langle m v^2 \rangle - \langle M V^2 \rangle) \\ \therefore \langle m v^2 \rangle - \langle M V^2 \rangle &= (m + M) v_d^2 \end{aligned} \quad (25)$$

という関係が得られる。ここから、

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle V^2 \rangle + \frac{1}{2} m v_d^2 + \frac{1}{2} M v_d^2 \quad (26)$$

のように、イオンの高電場下での平均運動エネルギーを表すことができた。式(26)は、

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} m \langle v_d^2 \rangle + E_{\text{rnd}} \quad (27)$$

という形にすることもでき、高電場下のイオンのもつ平均運動エネルギーが、熱エネルギー、泳動による運動エネルギー、そしてバッファースガスに分散された E_{rnd} の和であると示すことができる。

このような高電場での泳動では、ドリフト速度は低電場極限の式(16)で表すことはできず、バッファースガスの温度だけでは記述できない。平均自由時間 τ を決定するイオンとバッファースガスとの相対速度 v_r が、電場による加速により熱運動の場合よりも増加しているからである。相対速度に対するこの影響の程度は、式(26)の結果を用いるとバッファースガス速度の2乗平均 $\langle V^2 \rangle$ はバッファースガス温度 T から $3k_B T/M$ と表せるため

$$\begin{aligned} \langle v_r^2 \rangle &= \langle v^2 \rangle + \langle V^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} + v_d^2 + \frac{M}{m} v_d^2 + \frac{3k_B T}{M} \\ &= \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) 3k_B T + \left(1 + \frac{M}{m} \right) v_d^2 \\ &= \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) (3k_B T + M v_d^2) \end{aligned} \quad (28)$$

と示すことができる。低電場極限の相対速度の式(13)と比較すると熱運動のときのみよりも $M v_d^2$ の分だけ増加している。実効的にこの増加をイオンがもつ熱運動エネルギーが増加したと考え、

$$T_{\text{eff}} \equiv T + \frac{M v_d^2}{3k_B} > T \quad (29)$$

と記述される実効温度 T_{eff} を導入すると、ドリフト速度は

$$\begin{aligned} v_d &= \frac{qE}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{3k_B T + M v_d^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega} \\ &= \frac{qE}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{3k_B T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega} \end{aligned} \quad (30)$$

と熱運動の場合よりも減少し、移動度 K も低電場条件よりも減少する。

このように、電場の効果が無視できる低電場条件とは、 $T_{\text{eff}} \approx T$ すなわち、

$$\begin{aligned} \frac{3k_B T}{M} \gg v_d^2 &= \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \left(\frac{1}{3k_B T} \right) \left(\frac{qE}{N\Omega} \right)^2 \\ \therefore \frac{E}{N} &\ll \frac{3k_B T \Omega}{q} \left(\frac{m}{m + M} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (31)$$

の条件が成立している場合である。このように E/N は移動度において重要な指標である。移動度研究における Townsend の功績をたたえ、この指標 E/N は $10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2 \equiv 1 \text{ Td}$ という単位で表される。 E/N が $2 \sim 6 \text{ Td}$ 以下であればほぼ低電場条件であり、 E/N が 100 Td を超えるようであると移動度の電場依存性が無視できなくなる^{9), 21)~23)}。これは、典型的な測定条件である1気圧、300 K のバッファースガス中の電場に換算すると $1,000 \text{ V/cm}$ 以下が低電場条件、 $10,000 \text{ V/cm}$ 以上が高電場条件に対応する。2.1項で述べた測定の場合²⁰⁾、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ため、この E/N は 0.65 Td となる。この場合、式

(19) で示した C_{60} の近似衝突断面積を用いると, C_{60}^+ のドリフト速度は式 (16) の剛体球近似式から $v_d=8.4$ m/s と得られる. この速度は He の 300 K での熱運動速度 ($\sqrt{3k_B T/M}=1,370$ m/s) よりも圧倒的に小さく, $T_{\text{eff}}=300.1$ K $\approx T$ と低電場極限条件が成立している²⁰⁾. 一方, 高電場条件である 100 Td (電場 24,500 V/cm, 300 K, 1 気圧 He) において, C_{60} の衝突断面積などが電場や温度によって変化しないと仮定すると, 式 (30) からドリフト速度は 1,030 m/s, $T_{\text{eff}}=470$ K と求められる. このドリフト速度はバッファースガスの熱運動速度に匹敵し, しかもかなりの高温で C_{60} と He が衝突する条件になることがわかる. このように高電場条件では, ドリフト速度がバッファースガスの熱運動速度に匹敵するほど大きくなり衝突頻度が大きく向上する結果, ドリフト速度は減少し単純に電場の大きさに比例したドリフト速度 1,300 m/s にはならない.

これまでの議論では, イオンとバッファースガスとの相互作用が剛体球で近似できると仮定して計算した. この場合温度や電場, ドリフト速度などで衝突断面積は変化しない. しかし実際の相互作用は, 2.4 項で述べるように, イオン-誘起双極子相互作用などより長距離間相互作用が無視できない. このため, より低い電場とドリフト速度の条件でも移動度は顕著に電場に依存し, しかも有効温度 T_{eff} だけでは説明ができない依存性を示す. 例えば電場の上昇とともに移動度が増加し, また増加した後減少する場合もある^{9), 21)~23)}.

2.1 項と 2.2 項で述べてきたように, バッファースガス中のイオンの運動は電場とバッファースガス密度の比 E/N に支配されている. このことはさまざまなイオンで, 電場強度とバッファースガス密度を同時に変化させた実験で確かめられている^{9), 22), 23)}. 特に低電場極限では電場強度に対する移動度の依存性はなく, 式 (1) のように移動度は定数で記述できるが, 本項のように電場が大きくなると

$$K(E)=K(0)[1+\alpha(E/N)] \\ \approx K(0)[1+\alpha_2(E/N)^2+\alpha_4(E/N)^4+\dots] \quad (32)$$

と移動度は露わに電場とガス密度比に依存し, 級数展開できる. ここで偶数項しか現れない理由は, 移動度は電場の大きさが同じ場合, 符号を反転させても常に同じ値にならなくてはならない要請からである¹³⁾. ここに現れる, パラメーター α_2, α_4 などの符号や大きさは, 測定されるイオンとバッファースガス, またはイオンとバッファースガス中の反応ガスとの相互作用に依存し, 温度やガス圧力そして E/N 依存性が現れる. これらのパラメーターの意味や実験結果については 4.5 項で示す.

また, 移動度だけでなく実際のイオンやバッファースガスは剛体球と異なり内部自由度をもつため, 内部エネルギーと温度も重要になる. ここで示した T_{eff} は剛体球近似でのバッファースガスとの衝突頻度を表すものであるが, 実際のイオンの内部自由度に対する温度も, 高電場条件では大きなドリフト速度に従い, 高くなることが予想される. 上に示した 100 Td での C_{60} の運動では, ドリフト速度は 1,030 m/s であった. これに対応する温度は $T_{\text{kin}}=(mV^2/$

$3k_B)=3.1 \times 10^4$ K と極めて高温である. この高い並進運動エネルギーに対応し, 内部エネルギーおよび内部自由度に対応する温度が高温となり, 解離反応などを起こす場合がある^{9), 21)~23)}. ここで示した並進運動に対応する温度 T_{kin} は内部自由度に対応する温度 T_{int} とは一般的に異なる. T_{kin} と T_{int} の関係は, 周囲に大量にあるバッファースガスとの衝突による冷却など, さまざまな条件によって決定される. さらに移動度と直接関係はないが, 4.2 項や 5.4 項で取り上げるように, 真空中で加速されたイオンのように極めて高速度 (\sim 数十 km/s) のイオンをバッファースガスに衝突させる場合は, これまで取り扱ったようにイオン全体とバッファースガスとの衝突と考えるよりは, イオンを構成する個々の原子とガスの衝突として考えたほうが実験をよく再現することも知られている^{24), 25)}.

2.3 分解能

ここでは 3.3 項で後述する TOF (time-of-flight) 型の質量分析計のように, パルス状のイオン束を泳動させ, ドリフト時間を測定するドリフト時間型 IMS の分解能を考えてみよう. 泳動している間, イオン束はバッファースガス中で拡散し, 電場によって泳動されつつイオン束の幅が広がる. 移動度測定での分解能はこれらのイオン束を空間的にどの程度分離できるかを表す指標であり, 拡散によるイオン束幅の増加よりも泳動によるイオン束の移動が大きい場合, 高い分解能をもつことになる. イオンの拡散はイオン濃度が薄くイオン間相互作用が無視できる場合, イオンの座標を x , 経過時間を t として次のようにガウシアン関数で記述できる.

$$n(x, t) = \frac{I_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x_d)^2}{4Dt}\right) \quad (33)$$

ここで, I_0 はイオン総量, x_d はドリフトによる移動したイオン束の中心座標, D はイオンのバッファースガス中での拡散係数である. 時間 t において, このイオン束のいわゆる空間半値幅 $w_{1/2}$ は

$$n\left(x_d \pm \frac{w_{1/2}}{2}, t\right) / n(x_d, t) = 0.5 \\ \therefore w_{1/2} = 4\sqrt{Dt \ln 2} \quad (34)$$

である. 拡散係数 D が大きいとイオン束が速く広がる. この拡散係数はアインシュタインの関係式

$$D = Kk_B T / q \quad (35)$$

で知られているように, 移動度と温度の積に比例する^{17), 19)}. ここで, 拡散によるイオン束の広がりドリフトによるイオン束の分離の関係から, 装置分解能を示す. この分解能は, TOF 型の質量分析計と同様に分解能 R として $R=x_d/w_{1/2}$, すなわちピーク高さの半分の高さ位置で分解できるという半値幅分解能を考える. 長さ L , 電場 E , 電圧 $E \times L = V$ のドリフトセルをもつ移動度測定装置の分解能を計算してみる. 電場による泳動で移動する距離が $x_d=v_d t=KEt=L$, ドリフトセルへの印加電圧が $V=E \times L=KE^2 t$, そして式 (34), (35) から

$$\frac{L}{w_{1/2}} = \frac{KEt}{4\sqrt{Dt \ln 2}} = \frac{KEt\sqrt{q}}{4\sqrt{Kk_B T t \ln 2}}$$

$$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{Vq}{k_B T \ln 2}} \quad (36)$$

とイオンのドリフト距離やイオンの移動度などに依存せず、装置の電圧とバッファガス温度の比 $\sqrt{V/T}$ のみに依存することがわかる。これは、拡散速度が大きいものほどドリフト速度が大きく、お互いに効果を補償するからである。熱運動による拡散よりも、電場による泳動が大きいほうが分解能が向上することが、式 (36) から読み取れる。式 (36) は半値幅での計算であるが、ピークがベースラインまできっちりと分解できるという全幅分解能は、この半分の値になる。実際にドリフトセルへの印加電圧が一定の場合、分解能がそれほど顕著に圧力に依存しないことが確かめられている^{22), 23)}。しかし、高分解能を実現するために高電圧を用いるには、パッシュェン (Paschen) の法則¹⁸⁾ で示されるように、バッファガスの絶縁破壊による放電を防ぐため、高いバッファガス圧力が必要である。またイオンの大きさの違いによる移動度の差は、2.1 項で述べたように、なるべくサイズの小さい He のようなバッファガスなどのほうが差が出やすく、電圧と温度だけでは分解能は決まらない。ちなみにパッシュェンの法則とは Townsend が気体中の電子やイオンの移動度を解析して理論的背景を明らかにした法則であり、イオン打ち込み型の移動度測定条件で用いられる数 Torr 付近が一番放電破壊電圧が低く、後に述べる 1 気圧程度の高分解能移動度測定条件では気圧に比例して放電破壊電圧が上昇していくことが示されている¹⁸⁾。

2.4 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

$$U_{ID}(r) = -\frac{q^2 \alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4} \quad (37)$$

と表される¹⁹⁾。ここで α は中性ガス分子の分極率である。この式で相互作用エネルギーが -4 乗に比例する理由を考える。イオンにより生じる電場 E が $E \propto r^{-1}$ と r^{-1} に比例し、さらにこの電場によりガス分子に誘起される双極子モーメント α も $\alpha \propto E \propto r^{-1}$ と r^{-1} に比例する。双極子とイオンの相互作用ポテンシャルは r^{-3} に比例するため、全体のイオン-中性バッファガス分子相互作用のエネルギー $U_{ID}(r)$ は、式 (37) のように $U_{ID}(r) \propto r^{-4}$ と r の -4 乗に比例する。また分極率 α は、分子を半径 a 、誘電率 ϵ の誘電体球と考えると

$$\alpha = 4\pi\epsilon \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} a^3 = 4\pi\epsilon_0 \alpha' \quad (38)$$

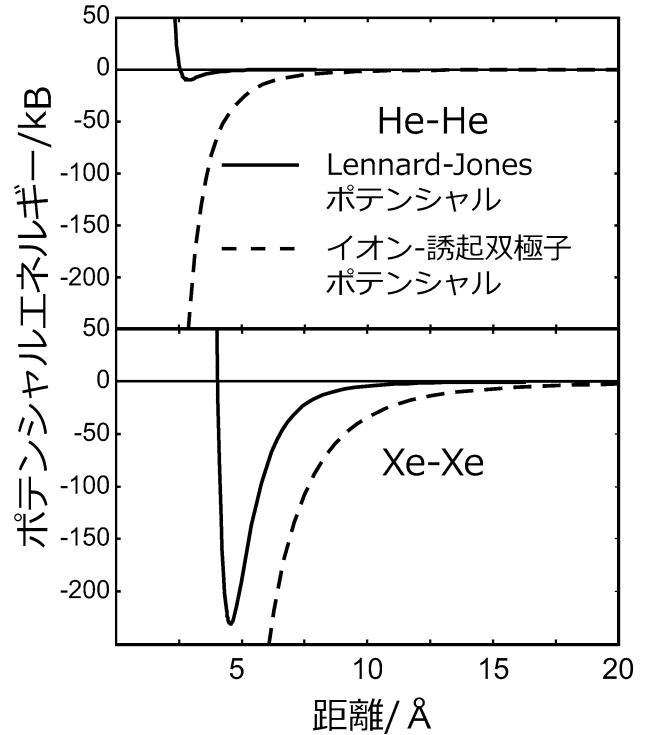


Fig. 5. (a) He-He 間および (b) Xe-Xe 間 Lennard-Jones ポテンシャル (実線) とイオン-誘起双極子ポテンシャル (点線). 横軸は距離を \AA を単位として、縦軸はエネルギーをボルツマン定数 (k_B) を単位として表している。

と体積に比例するように表される²⁶⁾。ここで ϵ_0 は真空の誘電率である。

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

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (39)$$

と表される¹⁹⁾。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よいために選ばれている。ちなみに 2.1 項で取り扱った剛体球ポテンシャルは $(\sigma/r)^\infty$ に相当する。Fig. 5 にこれらのポテンシャルを横軸を \AA 、縦軸をボルツマン定数 (k_B) 単位で示す。このような U_{ID} , U_{LJ} が働くことで、剛体球モデルと異なり、移動度測定における衝突断面積は温度やドリフト速度、およびバッファガスの種類に依存する。

Fig. 5 からイオン-誘起双極子ポテンシャル U_{ID} や LJ ポテンシャル U_{LJ} の引力項は LJ ポテンシャルの斥力項よりも遠方まで影響することがわかる。これは距離に対する依存性がそれぞれ r^{-4} , r^{-6} , r^{-12} と大きく異なり、斥力項のべき数 (-12) が引力項のべき数 (-4 , -6) に比べ負に大きく r が増加したときの減衰が大きいためである。こ

のため引力相互作用は斥力相互作用よりも遠方まで到達し、特に U_{ID} が最も遠方まで影響を及ぼす。Fig. 5 で示してある LJ ポテンシャルは、中性 He-He, Xe-Xe 間のものでありイオンに対しての LJ ポテンシャルとは異なる可能性が高いが、Xe のほうが He よりも遠方まで LJ ポテンシャルが影響することがわかる。Fig. 5 にはイオン-誘起双極子ポテンシャルも併せて示してある。これは点電荷に対するものであるが、イオンが十分小さく、しかも遠方でのポテンシャルを考慮する場合イオンの種類に依存しないと考えられる。このように He, Xe とともに U_{ID} が遠方に影響を及ぼし、後で述べるように、低温での移動度に与える影響が大きい。しかし Xe では U_{LJ} と U_{ID} の引力項は距離が 5 \AA よりも大きいところではほぼ同程度であるから、 U_{LJ} も衝突断面積に重要な働きをする。一般にイオンやバッファースの分子量が増加すると、 U_{ID} だけでなく U_{LJ} が重要になってくる。

Fig. 5 から、イオン分子間相互作用が働くときの衝突断面積の温度依存性も推測できる。Fig. 5 の縦軸はエネルギーを k_B 単位で表したものであるため、縦軸の目盛り 50 は、33 K での分子の熱運動並進エネルギー ($(3/2)k_B T$) と対応している。移動度測定で重要になるイオンとバッファースの熱運動による衝突過程は、2.1 項で示したように、衝突によってイオンとガスのそれぞれの速度成分が完全にランダムになる過程、すなわち式 (7) が成立する過程である。これは衝突によってお互いの運動が大きく変化する過程であり、運動エネルギーに比べポテンシャルエネルギーの絶対値が同程度以上の大きさをもつ場合起こりうる。このため熱運動エネルギーが極めて小さい絶対零度付近では、ポテンシャルの絶対値は小さいが、影響が遠距離まで到達するイオン-双極子相互作用 U_{ID} が重要である。 U_{ID} の絶対値と熱運動エネルギーが等しくなる距離よりもイオンとガスが接近すれば式 (7) が成立する散乱が起こると考えられる。この場合衝突断面積 Ω は、

$$\left| -\frac{q^2\alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r_{ID}^4} \right| = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\therefore \lim_{T \rightarrow 0} \Omega = \pi r_{ID}^2 = \frac{q}{4\epsilon_0} \sqrt{\frac{\alpha}{3k_B T}} \quad (40)$$

と得られる。最終的な移動度 K は

$$\lim_{T \rightarrow 0} K(T) \equiv K_{pol}$$

$$= \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\frac{q}{4\epsilon_0} \sqrt{\frac{\alpha}{3k_B T}}}$$

$$= \frac{3\epsilon_0 \sqrt{6}}{4N} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \quad (41)$$

とバッファース密度とイオンおよびガスの質量が決定されると、温度に依存せず一定値 K_{pol} に収束する。ここで N とし 0°C , 1 気圧の理想気体密度 $N = 2.69 \times 10^{19} \text{ 個/cm}^3$, $((1/m) + (1/M)) \equiv 1/\mu$ (μ : 換算質量) とし原子質量単位、 α とし式 (38) より $4\pi\epsilon_0\alpha'$ の α' を \AA^3 を単位にそれぞれ用い、より精密に計算すると、この移動度の低温極限値 K_{pol} は

$$K_{pol} = \frac{13.88}{\sqrt{\mu\alpha'}} [\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})] \quad (42)$$

と、Polarization limit¹³⁾ になることが知られている。ちなみに、式 (41) からは $25/\sqrt{\mu\alpha'}$ 程度と算出される。この移動度の単位は通常 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ がよく使用されている。温度が上昇してイオンとバッファースガスの衝突エネルギーが大きくなると、引力より強い斥力相互作用が働くときのみ、衝突時にイオンの運動量が大きく変化する。このため高温になると引力ポテンシャルではなく斥力ポテンシャルが関与し、近接距離までイオンとバッファースガスが接近する衝突が重要になる。例えば Fig. 5 では He の場合 3 \AA 以下、Xe の場合 4 \AA 以下の距離に接近する衝突である。この場合衝突断面積は小さくなるので、温度を上昇させる場合、移動度が大きくなる効果も知られている。しかし、最終的な高温極限では式 (18) で予想されるように、衝突頻度が \sqrt{T} で上昇し、平均自由時間 τ が減少するため、移動度は $1/\sqrt{T}$ で 0 に漸近していく。

サイズを系統的に変化させたイオンの移動度データをみると^{9), 27)}、イオンが小さく、またサイズが小さい He などをバッファースガスに用いた場合は、この K_{pol} に近い値が得られ、 E/N を等しくした場合、温度依存性はほとんどない。しかし、イオンサイズが大きくなったり、バッファースガスサイズが大きくなると K_{pol} よりも小さな移動度が得られ、強い温度変化が観測される。文献 27 では、1 気圧の N_2 中 300 V/cm 程度の電場条件で、サイズの大きい C_{60}^+ はこの polarization limit の半分以下の移動度であり、衝突断面積が移動度を決定しているが、サイズの小さなベンゼンイオンではほとんど polarization limit に等しい値が得られている。

今回はイオン-バッファースガス相互作用として、特にイオン-誘起双極子相互作用に着目したが、実際のイオンは点電荷としてイオンの中心に存在するのではなく、分子全体に電荷が分散している。このため、 C_{60} フラーレンなど特に大きなサイズのイオンに関し、点電荷よりもより弱いイオン-誘起双極子相互作用が働くことも知られている^{28), 29)}。このような場合は、バッファースガスとイオンの相互作用はイオン-誘起双極子相互作用よりも LJ 相互作用のほうが支配的になる。さらに、高励起準安定状態の遷移金属原子の移動度測定では^{30)~32)}、Ti 以外のほとんどの遷移金属原子イオンで高励起状態のほうが He 中の移動度が大きい結果も得られている。このことも単なるイオン半径ではない、バッファースガスとの総合的な相互作用が測定に大きく影響を与えることを示している。高励起状態のほうが一般には電子雲が外側に広がり、電子の存在確率としてのイオン半径は大きくなる傾向が一般的であり¹⁹⁾、通常高励起状態では移動度が小さくなると考えられるからである。

このように、イオン、バッファースガス間の相互作用として、イオン-誘起双極子相互作用、Lennard-Jones 相互作用などを取り上げたが、これらの効果によりバッファースガスが He から Xe などに変わると、分極率やファンデル

ワールス半径が大きくなり、衝突断面積が増加する。これは衝突断面積におけるイオンの構造の寄与が小さくなることを意味しており、イオン構造を解析する能力が下がる可能性が高い。2.3 項では剛体球近似において分解能に影響を与えるものはドリフト電圧とバッファガス温度の比しか存在しないことを示した。しかし実際の相互作用を考慮に入れると、バッファガスとしては He など分子の大きさが小さく、しかも分極率が小さいものが構造分解能の向上に適している可能性が高い。実際に、さまざまなポリペプチドイオンの移動度を He, Ar, CH₄, N₂ 中で測定しバッファガスの分極率との関連が調べられている³³⁾。式 (18) のバッファガスのファンデルワールス半径、分極率、質量の効果だけでは単純には説明できない相互作用が、移動度やイオン強度に表れている。この実験では、 E/N として 60~280 Td とかなり高い電場を用いているため、式 (18) が直接使える条件ではないが、バッファガスとイオンとの相互作用が重要であることを示している。

このように、移動度測定はイオン-バッファ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、4.5 項で述べる点電場条件での測定や 5.3 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。

3. 装 置

3.1 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さまざま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 (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。

3.2 フィルター型

一番初期に開発されたものの一つである^{14), 15)}。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ある。これらから気流の運動を基本として、電場による泳動が摂動として行われる。Fig. 6 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も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³⁴⁾。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

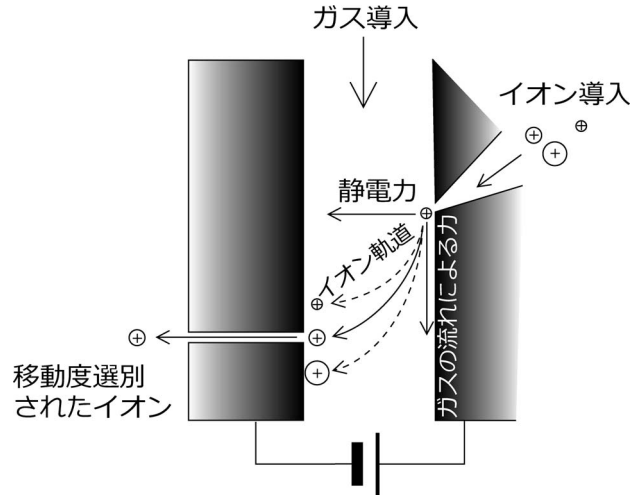


Fig. 6. フィルター型移動度測定装置の構造。気流に対し直交した電場を印加し、移動度によってイオンの軌道が異なることを利用して測定・選別する。

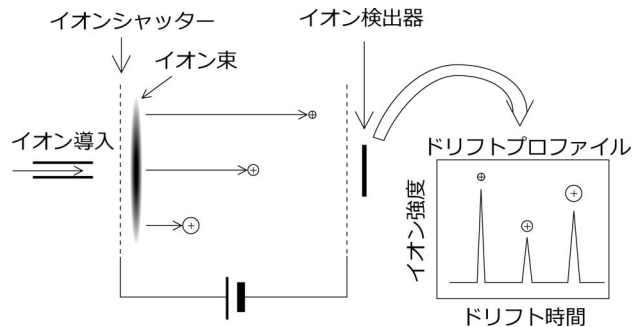


Fig. 7. ドリフト時間型移動度測定装置の構造。イオンシャッターを用いてパルス状にしたイオン束を静電場を用いて泳動させる。移動度の違いによってドリフト速度が変化することを、イオン導入から検出までに必要な時間（ドリフト時間）として検出する。検出されたイオン強度のドリフト時間依存性をドリフトプロファイルと呼び、ピークから試料中のイオンの移動度が得られる。

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^{9), 34), 35)}。

3.3 ドリフト時間型

Fig. 7 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もち、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~s 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、3.5 項で述べる高周波 (RF: radio frequency~1 MHz) 交流電場を用いたイオン集積システムや 4.4 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 システムなどさまざま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³⁶⁾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^{37), 38)}、ドリフト時間は数十 ms~数秒と質量分析の飛行時間数十 μs ~数百 μs に比べ極めて長い。このためイオン束の時間幅も 100 μs 程度と飛行時間型質量分析計に比べ比較的大きい。

3.4 電場と電極

移動度分離で用いる電場は一般的に平行電場もしくはそれに類するものであり、円盤状平行電極を多数積層するか、円柱状電極を用いて作成している。質量分析と同様に、均一な電場を与えることも重要であるが、気体による拡散を防ぎイオン強度を増大させるために円盤状平行電極にイオン収束効果を与えた例もある³⁹⁾。この装置では、円盤状平行電極のイオンが通過する内径が 7.94 mm とかなり小さいにもかかわらず、電極厚さとその間隔を 6.35 mm と極めて厚く密集した電極配置をもつ。また導電性ガラスなどを使用して、より均一な平行電場を与えると分解能などが向上するという報告もある⁴⁰⁾。一般的に移動度測定では遅い運動を取り扱うため、一般的にイオンシャッターなど以外には、静電場を用いることが多い⁹⁾。しかし移動度測定と質量分析を結合したシステム (IMS/MS) では、イオン検出効率を向上させるため、4.4 項や 4.5 項で述べる新しい仕組みが開発されている。それらの新しい試みでは、移動度セル内で効率よく移動度選別したり、質量分析部へ効率よくイオンを搬送するために、1 MHz 程度の高周波交流高電圧 (RF) や特殊な電圧シーケンスを用いている。これらの電場は複数の電極を抵抗分割して与えるだけではなく、カップリングコンデンサーやトランス、ローパスインダクターなどを用いて、電極に与えられている。

3.5 イオンレンズ

移動度測定は気相中のイオンを取り扱うため、バッファガスとイオンの相互作用が大きく影響する。この相互作用は常にイオンの散乱や拡散を引き起こすため、イオン運動を制御し検出効率を向上するためには、イオン収束デバイスが特に重要になる。このようなガス中のイオンの制御と収束には、通常質量分析において大気圧イオン化された試料の導入で開発された手法がそのまま適用されている。四重極、八重極など多極 RF レンズなどが代表的である。これは本シリーズの他の回で詳しく取り上げられているので、ここではイオンファンネル (IF: ion funnel)^{41), 42)} について解説する。IF は Fig. 8 のように、その名のとおりイオンの通る軌道が漏斗状にイオン排出孔に向かって収束されていくように、サイズがしだいに小さくなるイオン通過孔をもつ円盤状電極を積層した構造をもつ。これらの電極には、まず隣り合う電極間に 100 V、1 MHz 程度の RF 電場を、さらに全体として漏斗の先にイオンを泳動させるような直流電場 (数 V/cm) を併せて印加する。図中の点線枠内に拡大表示してあるように、電極のイオン通過孔の縁近傍にあるイオンは強い RF 電場の影響を受け

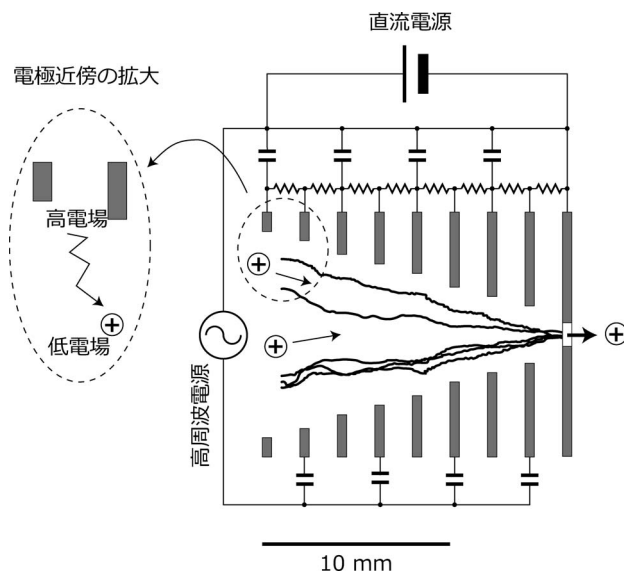


Fig. 8. イオンファンネルの構造と C_{60}^+ イオンの運動シミュレーション。等間隔に並べられた円盤状電極は大きさがイオンの入り口から出口に向かって径が小さくなるようなイオン導入・排出孔をもつ。この漏斗状の構造に従って、導入時に空間的に広がったイオンは漏斗の先端の細いイオン排出孔に収束される。これらの電極にはイオンを収束するように、直流および 1 MHz 程度の交流電場を印加している。電極近傍の拡大図では、イオンの局所的運動を示している。交流電場の周波数は十分に高く、イオンが電極間を大きく振動し電極に衝突することはない。このためイオンは細かい振動運動をしながら、高電場の電極付近から電極から遠く低電場の装置の中心軸上にイオンは収束される。

隣り合う電極間を往復するような運動をする。しかしガス中のイオンの移動速度は小さく、しかも RF 電場の周波数が十分に高いため、この振動運動の振幅は小さい。このため、小さい往復振動を繰り返しながら、電極近傍の強い電場が印加されているところから、電極から最も遠く弱い電場が印加されている電極中心軸上の領域に押し出されていく。この結果、イオンは RF 電場により電極近傍から中心軸上に収束される。さらにこの RF 電場に加え、IF ではイオンを漏斗の先に導く直流電場を加えているため、装置全体として Fig. 8 の左側のガス中で広がっているイオンを収束し右側の小さい穴から効率よく排出することができる。条件にもよるが IF のイオン透過率は数十%にも上る^{37), 43)}。この収束効果は、4 節で後述する質量分析との結合で特に重要となる。この場合、高いガス圧力で作動する移動度測定部から高真空中で作動する質量分析部へのイオン通過孔を、ガスの流失を防ぐため、できるだけ小さくしなくてはならない。この IF を用いることで、移動度測定部から質量分析部へのイオン輸送効率を高く保ったまま、イオン通過孔を非常に小さくし、ガスの流出を防ぐことが可能になる^{37), 43)}。Fig. 8 で示してあるイオン運動の軌跡は、電場計算プログラム SimIon8.0 および、公開されているガス中イオンの移動を計算する HS-1 計算モジュール⁴⁴⁾ を使用して、300 K の He 1 Torr 中の C_{60}^+ イオンの軌道を

計算したものである。RF 電場は 1 MHz, 50 V であり、静電場は左から右に 2 kV/m 程度を用いた。この条件でイオンが装置を通過するのに 100 μ s 程度かかる。このように IF と RF 電場を活用することで、気相移動度測定で特に問題となるガス中のイオンの拡散を防ぎ、収束させることができる。このイオンファンネルは移動度測定において、イオン集束レンズとして活用されているだけでなく、4.4 項で取り上げる traveling wave という新しい移動度測定システムの基礎となっている。

3.6 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暗電流増加、雪崩現象、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: junction field effect transistor) 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 T Ω もの入力抵抗をもつため、G Ω 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 10³ 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、電荷に関しては極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。Fig. 9 のような構造をもち^{45), 46)}、アルコール過飽和蒸気中

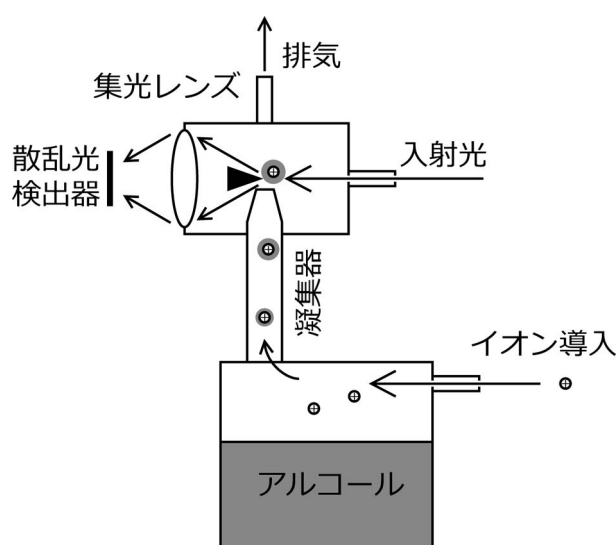


Fig. 9. 凝集核測定器 (CNC) の構造。アルコール蒸気などをイオンに付着させ、光散乱が可能な 1 μ s 程度の大きさまで成長させ光散乱検出する。ここでは散乱光の入射光に対する角度が比較的小さい小角光散乱を用いているが、高角光散乱で検出する場合もある。

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 μ 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。この Fig. 9 では散乱光の入射光に対する角度が比較的小さい小角光散乱を検出しているが、高角光散乱光を検出する場合もある。装置や測定条件依存性はもちろん、イオンの電荷数や大きさ、種類により検出感度は大きく変化するので、異なる検出法による感度補正は必須である⁴⁶⁾。また近年では 4 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。

4. 質量分析との結合

4.1 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²⁰⁾、複数段の組み合わせで 1,000 程度であり⁴⁷⁾、数十万もの分解能をも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 10⁶ にも達する増幅度、高い S/N, サブ ns もしくは 100 M カウント/s の高い検出速度をもつ電子増倍管システムを活用できる質量分析ははるかに高い。このため互いの利点を活かすために、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⁴⁸⁾。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⁴⁹⁾。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、さまざま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。

4.2 イオン打ち込み型

この手法は Jarrold^{50), 51)} や Bowers^{52), 53)} 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⁵⁴⁾。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、質量分析でいうところの質量選別衝突解離装置に類似している。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^{52), 53)}。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C₆₀など炭素クラスターには、フラ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、さまざま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5.4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^{55), 56)}。

この手法は先に述べたように、衝突解離を用いたMS/MS (mass spectrometry/mass spectrometry) 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のバッファガスをも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十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、5.4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: electrospray ionization) 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

定と直接関係はないが、クラスターの比熱測定なども行われている²⁴⁾。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とする場合にはよく採用されている。最近では移動度測定分解能を上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。

4.3 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. 10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・ノースウェ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 (QMS: quadrupole mass spectrometer) で構成されている⁵⁷⁾。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、QMSで質量分析を行う。このFig. 10ではレーザー蒸発イオン源との組み合わせであるが、5.2項で述べる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である。次に10,000 L/s程度大容量油拡散ポンプと差動排気、および

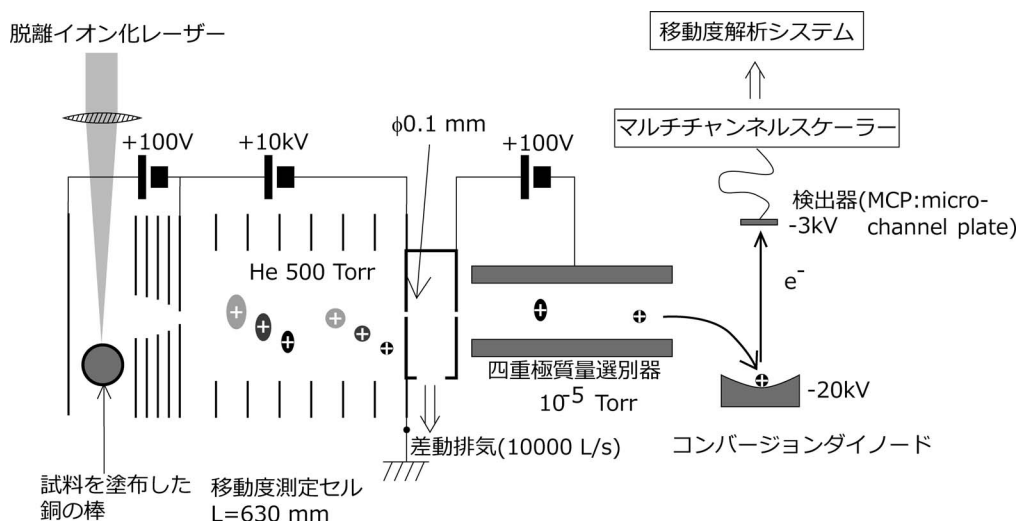


Fig. 10. 差動排気型高分解能移動度/質量分析計の構造。レーザー脱離イオン化によるイオン源で生成したイオンを、He 500 Torrで満たされた長さ630 mmのドリフトセルに導入する。セルを通過し、移動度によって分離されたイオンは差動排気部を通過後、四重極質量選別される。イオン発生から検出されるまでの時間差は、ドリフトセルの通過時間であるドリフト時間とほぼ等しいため、この時間差を質量ごとに測定することで移動度/質量分析が行える。

$\phi 0.1$ 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 nA (10^{10} イオン/s) 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: liquid chromatography/mass spectrometry) 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1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はるかに少なくなり、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もつ装置の一つである。2.3項において式 (36) に示したように、基本的には移動度測定の分解能はバッファ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、パッシュェンの法則¹⁸⁾で示されるように高いバッファ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 QMS 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 (Fourier transform ion

cyclotron resonance) 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^{58)~61)}。

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^{37), 43), 60), 62)}。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うえ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 (time-of-flight mass spectrometer) ではイオンの飛行速度が数十 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 など極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⁴³⁾。

4.4 Traveling 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 4.3 項で述べたように、差動排気システムにさまざまなイオンレンズを用いる手法以外に、この問題

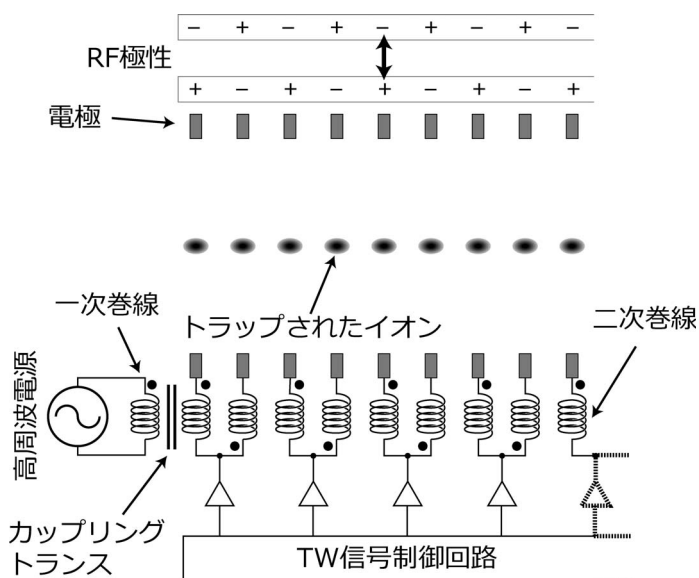


Fig. 11. Traveling wave 移動度測定システムの構成と電圧制御回路。高周波電圧が隣り合う同心円盤状電極ごとにカップリングトランスを通じて加えられる。隣り合う電極が対となり、traveling wave 信号が与えられる。イオンは軸方向にも半径方向にもトラップされる。

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 traveling wave 移動度測定システム (TWIMS: traveling wave ion mobility spectrometry) である⁶²⁾。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、まず 3.5 項で述べたイオンファンネル (IF) の形状を変化させ、漏斗状の電極構造ではなく Fig. 11 に示すように同心円状の電極を円筒状に配置させている。IF と同様に隣り合う電極に 1 MHz、数百 V 程度の高周波 (RF) 電場がトランスを介して与えられている。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。この RF 周波数は IF と同様に十分高く設定し、イオンが RF 電場と同じ周波数で電極間を大きく往復運動し、結果として電極に衝突・消失することを防いでいる。3.5 項で述べた IF と同様、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^{42), 62)}。このように、このシステムは他の回でも取り上げられている多極子リニアイオントラップ (LIT: linear ion trap) と同様な動作をする。LIT と異なる点は主に 2 点存在し、まず気相移動度測定のために必須である軸方向のイオン移動が、この TWIMS では軸方向に垂直に配置してある多数の電極を用いて容易に行える点である。LIT では電極は軸方向に平行に配置され、軸に垂直な電極は通常存在しないため、このように移動度測定に必要な軸方向のイオン移動が困難である。さらに、LIT では半径方向に関しては中心軸にトラップさせるポテンシャルが働くのに対し、軸方向に関しては装置上もポテンシャル上も、位置依存性が全くない。しかし、この TWIMS では前述した半径方向のトラップポテンシャルに加え、軸方向に対しても電極間隔で sin 波状のポテンシャルが存在することが大きな違いである⁴²⁾。このポテンシャルは 1 eV 程度にも達し、熱運動エネルギーよりもはるかに大きくなる場合がある。このため、TWIMS ではバッファガス中のイオンは、RF 電場だけが電極にかかっている場合は、半径方向に対しても軸方向に対しても Fig. 11 のようにそれぞれの同心円盤状電極の中心位置にトラップされる。

このシステムでは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の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 (3.3 項) を回避し、丸ごと活用する仕組みを用いている⁶²⁾。このことは Fig. 12 のように電極に、traveling 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。この電圧は数十 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、traveling wave と名づけられた。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、

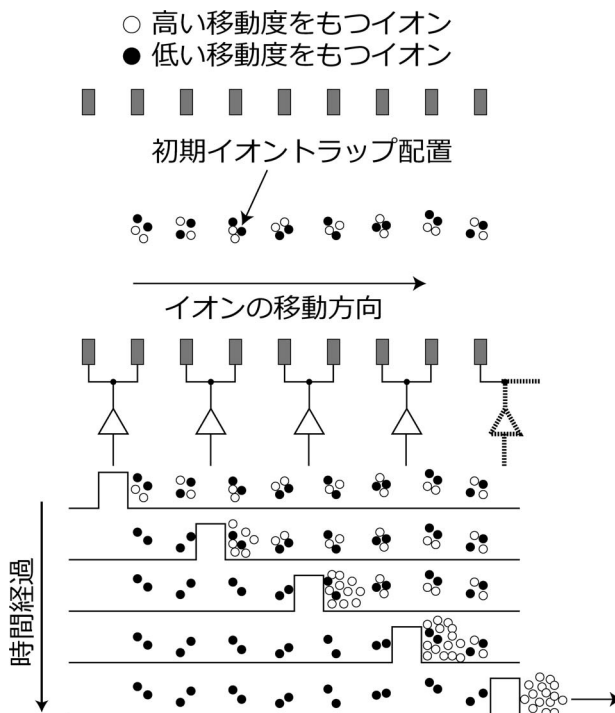


Fig. 12. Traveling wave (TW) 移動度測定システムの動作機構。黒丸で示した移動度が低いイオンは波 (TW) に乗り損ねたサーファーのように取り残され、移動度が高い白丸のイオンは TW に従って効率よく排出される。

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。TW の電圧操作が数十～数百 kHz 程度であり、正確な電圧を制御する必要性から TW 電圧は 10 V 程度がよく使われている。この結果 TW の電場も数十 V/cm 程度とそれほど高くできない。さらにバッファガス圧力は 1 Torr 程度であり、現在のところ高感度測定に注力した結果、分解能はそれほど高い手法ではない^{63), 64)}。このように TWIMS は直流電場を用いた TOF 型 IMS を交流電場を活用して発展させたものであり、得られる移動度や衝突断面積も直流電場移動度測定とほぼ同程度であることが知られている⁶⁴⁾。

4.5 FAIMS

2 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、有効温度 T_{eff} の上昇や、イオンとバッファガス間の相互作用による衝突断面積の電場依存性から、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

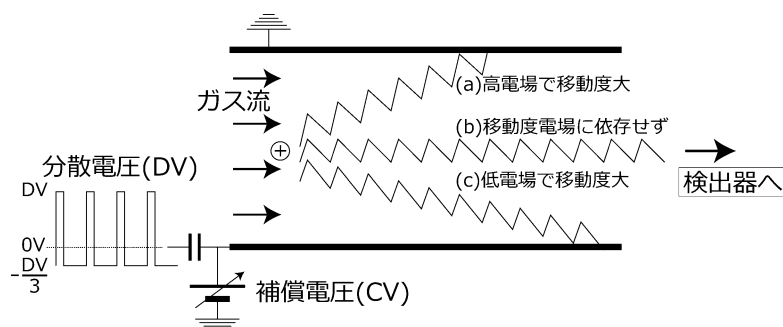


Fig. 13. Field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) システムの動作機構. 時間平均は 0 となる非対称 (asymmetric) の分散電圧 (DV) を印加し, 移動度の電場依存性に従ってイオンが分離される. 補償電圧が 0 の場合 ($CV=0$), (b) のような移動度が電場依存性がないイオンのみがシステムを通過し検出される. (a) のような高電場で移動度が大きくなるイオンに関しては, 負の補償電圧 ($CV < 0$) を下側の電極に印加することにより, 装置内を通過させることができる. (c) のようなイオンは正の補償電圧 ($CV > 0$) を印加する.

asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) である^{9), 16), 65)}. この手法は移動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. 例えば, MALDIなどで生成するマトリックス由来の信号, LC/MSやGC/MS (gas chromatography/mass spectrometry)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. 13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. 13 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. 13(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, 他の回で詳しく解説されている四重極質量分析計 (QMS) 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, 周波数は数百 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もつことを意味する. 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もつため, 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もち, 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⁹⁾. FAIMS での分離原理についても数理的解析がなされている^{66)~68)}. まず 2.2 項の式 (32) に示したように高い電場を与えた場合, 移動度は一定でなく $K(E/N)$ と電場に依存する. また FAIMS のように電場が時間によって変化する場合は, ドリフト速度は平均として得られる. これらの関係から 2.1 項の式 (1) を拡張して,

$$\langle v_d \rangle = \left[\int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} K(E_{DV}/N) E_{DV}(t) dt \right] / \Delta t \quad (43)$$

と記述できる. ここでは E_{DV} は分散電圧 (DV) による電場を示し, 時間変化 $t_0 \sim (t_0 + \Delta t)$ はこの分散電圧としての非対称高周波の周期よりもはるかに長い時間範囲 Δt を考えている. この $K(E_{DV}/N)$ は式 (32) のように電場に依存するため,

$$\langle v_d \rangle = K(0)$$

$$\times \left[\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} E_{DV}(t)dt + \frac{\alpha_2}{N^2} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} E_{DV}^3(t)dt + \dots \right] / \Delta t \quad (44)$$

と展開できる。\$E_{DV}/N\$ が小さい低電場極限状態では、式(44)の最初の項だけが現れ、\$t_0 \sim (t_0 + \Delta t)\$ の平均電場を \$E_{ave} \equiv [\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} E_{DV}(t)dt] / \Delta t\$ とすると

$$\langle v_d \rangle = K(0) \times E_{ave} \quad (45)$$

と式(1)と全く同じものが得られる。これが通常の低電場極限の気相移動度測定である。一方、FAIMSでは時間平均をとると0になる分散電場、すなわち \$E_{ave} = 0\$ となる非対称高周波電場 \$E_{DV}\$ を与えているので、式(44)の初項は0になり2項目以降が現れる。よって式(44)は

$$\langle v_d \rangle \approx K(0) \left[\frac{\alpha_2}{N^2} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} E_{DV}^3(t)dt \right] / \Delta t \quad (46)$$

と記述できる。ここでは \$E_{DV}/N\$ がそれほど大きくなく \$\alpha_2\$ の項だけが寄与すると仮定している。これが分散電圧(DV)によるFAIMS内部の Fig. 13 の上下方向への正味のドリフト速度となる。実際には小さな補償電圧(CV)による直流電場(\$E_{CV}\$)を加えて、このDVによるドリフト速度を0にして検出させるため、

$$\begin{aligned} \langle v_d \rangle &= v_{cv} + v_{DV} \\ &= K(0)E_{CV} + K(0) \left[\frac{\alpha_2}{N^2} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} E_{DV}^3(t)dt \right] / \Delta t \\ &= 0 \end{aligned} \quad (47)$$

ここから、

$$E_{CV} = - \left[\frac{\alpha_2}{N^2} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} E_{DV}^3(t)dt \right] / \Delta t \quad (48)$$

と補償電圧と分散電圧によってもたらされる電場 \$E_{CV}\$ と \$E_{DV}\$ の関係式が得られる。分散電場(\$E_{DV}\$)を Fig. 13 のように、+DVの高電圧を時間1単位与え、-DV/3の低電圧を時間3単位与える、ステップ状電圧の場合は、\$\alpha_2\$ が定数である条件で、式(48)は

$$\begin{aligned} E_{CV} &= - \frac{\alpha_2}{N^2} E_{DV}^3 (1 \times 1/4 - 1/27 \times 3/4) \\ &= - \frac{2\alpha_2 E_{DV}^3}{9N^2} \end{aligned} \quad (49)$$

と計算され、イオンを通過させるために必要な補償電圧による電場は分散電圧による電場の3乗に比例することがわかる。このことは、さまざまな物質に関して当てはまる事が確認されている^{66), 67)}。さらに高次の項 \$\alpha_4, \alpha_6, \dots\$ なども活用することも研究されている⁶⁸⁾。

このようにFAIMSにおける、補償電圧と分散電圧、およびイオン強度の相関スペクトルは、移動度の電場依存性における高次項に密接に関連することが明らかになった。しかしどのような相互作用や構造によりこれらの高次項が決定されるか、またこの相関スペクトルに現れるピークがどのような意味をもちどのような構造に対応するかについては、現在も完全には解明されていない。まず衝突断面積が電場に依存しない場合は、すべてのイオンが Fig. 13(c) のように高電場で移動度が減少するが(2.2項参照)、かなりの種類のイオンが、特にサイズの小さなイオンで、Fig. 13(a) のように移動度が電場とともに増加することが知ら

れている^{9), 67)}。これらは次のようなモデルで説明されている。まずイオンとバッファガス中に混入した水などの物質がクラスターを形成する結果、衝突断面積が増大し、移動度が低下する。このクラスターは低電場では電場によってもたらされる温度上昇が少ないために安定に存在する結果、移動度が小さい。対照的に高電場では電場によりクラスター温度が上昇し、クラスターが破壊され、衝突断面積が減少・移動度の増加が起こるといふモデルである。この現象には1.2項で示した移動度測定ではイオンと物質の衝突する機会が多いことと、測定時間が長いことから、弱い物質間相互作用を感度よく検出できることと、2.2項で示した高電場測定によりイオン温度が上昇することが現れている。移動度/質量分析測定で実際にこれらのクラスターが観測されたり、不純物の水やアルコールの濃度を増加させることで分散電圧や補償電圧依存性がより顕著になるなど、FAIMSの分離特性が変化することからも確かめられている。また、プロトン付加イオンなどで、2量体を形成するとイオンに付加する水が減少し、電圧依存性がなくなることとも知られている。さらに、バッファガスの温度を上昇させることでもこれらのクラスター形成を抑制し、電圧依存性が少なくなることも明らかになっている^{21)~23), 69)~71)}。特に文献23では、\$E/N\$ を250 Tdまで変化させ、移動度の\$E/N\$変化依存性を調べている。\$E/N\$が増加し、イオン温度が上昇する結果、100 Td付近で methyl salicylate の負イオンの化学種が、\$M \cdot O_2^-\$ から、\$(M-H)^-\$ に変化することも観測されている。これらの現象は電圧や圧力を独立に変化させても、\$E/N\$ が等しければ、ほぼ同様に観測されたことから、2節で示したモデルが実際に妥当であることを示している。

このように、FAIMSは物質間の相互作用を解明する活用法として盛んに応用されており、同じ物質でもイオンの極性によって大きく移動度の補償電圧依存性が変化することなども見いだされている⁷²⁾。また、FAIMSで構造を解明しようとする試みも盛んであり、高分子のポリエチレングリコールの異性体を分離した研究もある^{61), 73)}。さらに、FAIMSをIMS/MSと結合したFAIMS/IMS/MSシステムなども開発され⁷⁴⁾、FAIMSでの分離は質量だけでなく、衝突断面積とも相関が少ない手法であることが確認されたり、5.2項で解説するように、FAIMS内でのイオンの構造変化も観測され、FAIMSが単なる質量分析のフィルターではなく、大きな可能性をもった測定法であることを実証しつつある。FAIMSで得られる移動度の電場依存性は、イオンの振動励起や構造変化の起こりやすさなどと関連が深いことが知られており⁷⁵⁾、今後これらの結果を解析する計算科学が発展すると、さらに重要になっていくと考えられる。

5. 応用例

5.1 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ー関連の測定では主要な測定法とし

て発展してきたため、さまざまな応用例がある⁹⁾。しかし、本書は質量分析を主題としているため、ここでは移動度/質量分析法 (IMS/MS) の適用例を示す。前4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、質量分析単独でも重要な測定対象となっている、生体分子とナノ物質を取り上げた。これら二つは科学的に波及効果が大きい重要な物質であることと、物質の質量とともに構造が生理活性や物性などに強く影響を与えるなど、気相移動度測定が有効に活用できる。さらに構造変化が大きく気相移動度の分解能でも明らかにできることが多いことも、測定対象として適当である理由の一つである。

まず生体分子は試料そのものが多くの場合混合物であり、これらの混合試料から既知物質を同定するため、物質同定に直結する分解能と感度が優れている質量分析は、不可欠な技術となっている。しかし質量分析で解明できるのは基本的に一次構造だけであり、生理活性に重要な働きをもつ高次構造や異常型プリオンタンパク質の同定など、分子構造は測定できない。これらの構造情報が得られる気相移動度測定は生体分子にとって極めて有用であり、IMS/MSでは初期から重要測定対象の一つである。また近年1節で述べたように、気相移動度測定が弱い物質間相互作用を検出できる利点を活かし、生体分子でも重要であるケラル分子の検出が試みられている。

次にナノ物質であるが、これらは分子と固体や液体の境界領域の物質であり、構造や質量に強く依存した新規物性を示すことが特徴である。有用な電子物性や触媒活性などが明らかにされ、物質科学の主要な研究対象となりつつある。これらは気相凝集、液相凝集など物理的かつ制御が困難な手法で生成させることが一般的であり、しかも通常不安定である。このためさまざまな物質が混合状態で生成し、さらに生成直後から融合などを行い変化していくために、精製することも困難である。このことから純物質が試料として必須であるX線やNMRなど、既存の手法を用いて構造分析を行うことは難しい。これまで原子・分子構造レベルで構造が明らかになっているナノ物質はたいへん少なく、特異的に安定でしかも溶媒抽出可能なフラレン^{6)~8)}や金クラスター⁷⁶⁾などや、特異的な構造から顕微鏡での構造選択と確認が容易なナノチューブ⁷⁷⁾などのみである。より一般的なナノ物質に適用可能で、しかも質量分析のような高速・高感度、しかも混合試料に対して網羅的に構造解析を行う手法が待ち望まれていた。IMS/MSはこれらの特性をもつうえ、化学変化や生成過程など単なる構造解析以上の可能性をもつ測定手法として期待されている。ここで取り上げるナノ物質としては炭素で構成されたナノ炭素物質、すなわち炭素クラスター、フラレン、ナノチューブなどを主に取り上げる。これらはナノ物質の優れた特性に加え、安定かつ大量合成されているものもあるため、次世代を支える基盤物質として期待されている。ま

たサイズに従って球状、棒状、多層構造など大きく構造変化することも、気相移動による構造測定の研究対象として適当である理由である。大量に合成されているが、自発的組織化により構造が形成されるため、構造が制御できず常に混合物として得られる。基礎科学的にも応用の面からも構造制御や生成過程の解明が重要であり、これらに直結する情報がIMS/MSにより得られつつある。

5.2 生体分子の構造測定

ポリペプチドとタンパク質の移動度測定に関しては、優れた総説があるので詳しくはそちらを参照していただきたい^{56), 78), 79)}。まず生体物質を質量分析する場合に、IMS/MSが直ちに役に立つものが多価イオンの判別である。ESIなどでイオン化した場合、プロトンなどが付加することにより多価イオンが生成し、質量スペクトルの同定が困難になる場合があるが、多価イオンは一般的に電荷数に従って構造を変えるため、質量スペクトルで同じ m/z に観測されたイオンがドリフト時間では全く異なる場所に現れる^{48), 56), 63), 80)}。

これらのポリペプチドとタンパク質の構造として移動度測定で確認されているものは、Fig. 14に示すような(a) Globule, (b) Helix, (c) Extended 構造である。溶液中の構造は(a)に近いとされている。Fig. 14(a)から(c)の順番で衝突断面積が大きくなり、移動度が小さくなる。また電荷状態にもよるが(a)から(c)の順番でエネルギーが高くなる。このほか移動度測定で孤立したピークとしてさまざまな構造が観測・認識されているが、構造を確定するまでには至らず、計算機による分子動力学シミュレーションなどでその微細構造が探索されている^{56), 78), 79)}。

Helix 構造はエネルギーはGlobule型に比べ、一般的に高く不安定である。しかしポリペプチドが電荷を帯びたり、水和をしていない状態で気相移動度測定すると、条件によってはHelix構造が現れるなど、気相中のポリペプチドは水溶液中とは構造や特性が異なることがわかっている。例えばアラニン(A)は水溶液中ではHelix構造を作りやすいが、気相中のアラニンポリペプチドイオン A_n^+ は、ほぼ完全にGlobule構造である^{56), 81)}。このような違いは

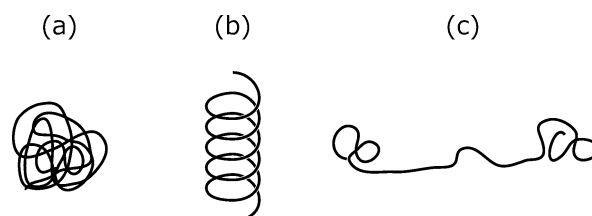


Fig. 14. 気相移動度測定によって確認されているタンパク質・ポリペプチドの (a) Globule, (b) Helix, (c) Extended 構造。 (a) から (c) の順番で衝突断面積が大きくなり、移動度が小さくなる。また、電荷状態にもよるが、(a) から (c) の順番でエネルギーが高くなる。溶液中の構造は (a) に近いとされている。これらが pH, 温度, 電荷数, アミノ酸や金属イオンそして溶媒の種類に依存した構造変化を行うことが気相移動度測定で明らかになっている。

電荷とアミノ酸の種類によって現れるが、特に N 末端をアセチル基 (Ac)≡C(=O)CH₃ で保護し、反対側の C 末端側にプロトンが付加しやすい構造をもつポリペプチドの場合、C 末端のみの制御でポリペプチド全体の構造制御が可能になる^{56), 81)}。アミノ酸の種類としてアラニン (A) に加えリシン (K) を用いて C 末端を制御すると、AcA₁₅K-H⁺ はほぼ 100% Helix 構造をとるが、AcKA₁₅-H⁺ は 100% Globule 型である。これは C 末端のリシン (K) にプロトンが付加する場合、荷電されリシンが基点となって Helix 構造を作るが、アラニン (A) が荷電されても Helix 構造の基点とはならないためと考えられる。この C 末端の制御はプロトンの代わりにアルカリ金属イオンを付加した場合でも同様に実現できる⁸²⁾。この場合は、イオンサイズの小さいプロトンと Li⁺ は Helix 構造を形成する作用が小さく Globule 構造が現れるが、サイズの大きな Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ は Helix 構造のみが現れる。これらのアミノ酸やアルカリ金属イオンの種類による依存性は、適当な構造やサイズをもつイオンがポリペプチド末端に付加した場合、Helix 構造に結びつくポリペプチド内の分子内水素結合を促進する結果、Helix 構造が安定化するためであると考えられている^{56), 78), 79)}。一度形成された Helix 構造は比較的安定であり、725 K に加熱しても、Globule 型や Extended 型に変化しなかった⁸³⁾。サイズの大きな Cytochrome *c* などは電荷数を +15 以上に増加させていくと、電荷の反発により Globule 型から Extended 型などへ変化することも観測されている⁷⁸⁾。これらの生体分子の構造と物質の相互作用についても、溶媒との相互作用などが測定され、水が Helix 構造に付加しにくいことや⁸⁴⁾、ESI イオン化の試料の pH の変化で構造が変化することが見だされている⁸⁵⁾。

最近ではこのようなポリペプチドやタンパク質以外に DNA の構造分離検出もされている。A 型らせん構造や B 型らせん構造の検出と、それらの塩基配列依存性が調べられた⁸⁶⁾。さらに特定の塩基配列と符合する DNA 関連物質が複合体を形成することが見いだされ、バイオセンサーとして活用できることも指摘されている⁸⁷⁾。また質量分析顕微鏡と同様に、構造と質量を同時に測定できる IMS/MS 顕微鏡を開発し、ラットの脳の組織の二次元スキャンを行った研究もある⁸⁸⁾。病変した組織などの診断や原因解明と、生体物質の構造の関連性を目指している。3.2 項に示したフィルター型の DMA 測定で 80 nm もの大きさのウイルスのサイズ測定をやっている例もある⁸⁹⁾。このように IMS/MS にとって生体分子測定は大きな可能性をもち、最も活発に活用されている分野である。

生体分子の測定も重要であるが、これらの生体分子をモデル物質として新しい IMS/MS の可能性も探索されている。IMS/MS をほかの手法と組み合わせる新しい情報を引き出そうとするものである。4.5 項で述べた、FAIMS を IMS/MS と組み合わせた FAIMS/IMS/MS 手法は⁷⁴⁾、FAIMS の特性を知るだけでなく、FAIMS と IMS の二次元測定から IMS/MS 測定だけでは検出できなかった新し

いタンパク質構造を見いだしている⁹⁰⁾。この研究では FAIMS と IMS との相関が小さく、構造に関する実効的な分解能を向上させている。さらに FAIMS で得られた結果を IMS のみの結果と比較することで、FAIMS 内部の高電場とこの電場由来する 75 K 程度の加熱により、タンパク質が変性し Globule 構造から Extended 構造へ変化したことを示した⁷⁵⁾。この現象はイオントラップ (IT: ion trap) 内部でも起こることが IT/IMS/MS (ion trap/ion mobility spectrometry/mass spectrometry) で明らかになり⁹¹⁾、今後さらなる研究が必要と思われる。これはタンパク質やポリペプチドのような柔らかく変形しやすい分子は、サンプリング、イオン化そして測定を注意して行わないと IMS の実験結果と分子構造が再現されないことを示している。今後は質量分析では問題とならなかった、構造を保ったままイオン化することや気相脱離すること、すなわち新しい「ソフトイオン化」手法の開発が移動度測定では重要になる。

IMS を複数個組み合わせた測定も進展しており⁴³⁾、IMS で構造を選別してから高電場による加熱を用いた、生体分子の構造変化測定例がある⁹²⁾。これらの複数段 IMS 測定では、一度構造選別すると後段の IMS で測定してもイオンの衝突断面積や構造変化が起こらなかった。このため見かけ上の分解能が 1 段の IMS 測定では 60~80 程度であったものが、2 段階測定を行うことで 480~1,360 と 1 桁向上することが示されている。これは分解能を決めているのが測定装置ではなく、装置内の生体分子の構造変化であることを示唆しており^{47), 93)}、質量分析レベルの高分解能移動度測定ができる可能性が示されている。

5.3 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⁹⁴⁾。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

可能性をもつことを示唆している^{95)~97)}。

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室素中のIMS/MSを用いて測定を行う際、10 ppm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%程度増加したうえに、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⁹⁵⁾。当然のことながら純粋室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10 ppm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、2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。そのうえ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すべ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。

興味深いことに、D体のmethionineイオンを(S)-(+)-2-butanolを用いて測定した場合とL体のmethionineイオンを(R)-(-)-2-butanolで測定した場合のドリフト時間が異なる。これはキラル分子同士の相互作用で気相移動度測定中に生成する短寿命種が、キラル分子同士の簡単な組み合わせではなく、複雑な構造をもつことを示唆している。このようなキラル分子検出は4.5項を用いても実現され⁹⁷⁾、キラル物質検出が装置や方式によらず有効であることを示している。ちなみに糖類など複数の不斉炭素をもつ物質において、一つだけ対称性を入れ替えたものは立体異性体であり、ほとんど性質が変わらない光学異性体に比べれば、大きく構造や性質に差がある。このためキラル物質を用いなくても、通常のバッファガスのみで移動度測定で異なる物質として認識できる⁹⁸⁾。しかし移動度測定ではなく質量分析での判別を考えた場合、これらの物質は同じ質量をもち、しかも結合エネルギーなどの特性もほぼ同一であるため、質量分析だけでは判別は困難である。このように気相移動度測定におけるキラル物質認識はさまざま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。

キラル物質の検出とは少し異なるが、Clemmerらはキラルアミノ酸であるprolineクラスター($[\text{Pro}_x + n\text{H}]^{m+}$, $x=40\sim 100$, $n=4, 5$)で、先に述べたようにパスツールが

発見したキラル物質の自然分晶を気相移動度測定を用いて観測した⁹⁶⁾。この測定例では、純粋なD-prolineもしくはL-prolineなど同じ対称性をもつ物質のみを出発材料に用いる場合、らせん構造をもった棒状クラスターが生成する。これに対しD-prolineとL-prolineの混合物では棒状構造を形成せず、球状のクラスターしか現れない。D体で形成された棒状構造とL体で形成された棒状構造の移動度に違いはなく、完全に対称性だけが異なるキラルな集合体構造が現れたと考えられる。棒状クラスターを結晶と見立てることができ、自然分晶と同様に同じ対称性をもつproline分子が集合し、棒状クラスターを形成したことを示している。実際には棒状構造よりも球状構造のほうがエネルギー的に安定であるために、最安定構造であるバルク結晶とこれらのクラスター構造を同列に扱うことはできない。しかし、キラル物質の対称性とその集合体全体の構造に影響を与えることが、サイズや電荷の依存性などを含めて解明できたことは、前述したキラル物質測定と併せて、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~s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、そして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された。分光法などを併用しない場合、質量分析で検出できる相互作用はCIDやイオン化効率の違いに現れる。このため微少な分子間相互作用を検出しにくい。

5.4 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、4.2項および4.3項で述べたBowersやJarrold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^{51)~53)}。Fig. 15(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} フラレーンのドリフトプロファイルを示す。Fig. 15(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. 15(a), (b)で大きく異なる。Fig. 15(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もつフラレーン型以外に、より大きな衝突断面積をも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わかる^{52), 53)}。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。炭素原子数をさまざまに変化させると、フラレーン構造が炭素数30以上でのみ現れることや、4.2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ー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、フラレーンの生成過程に対する重要

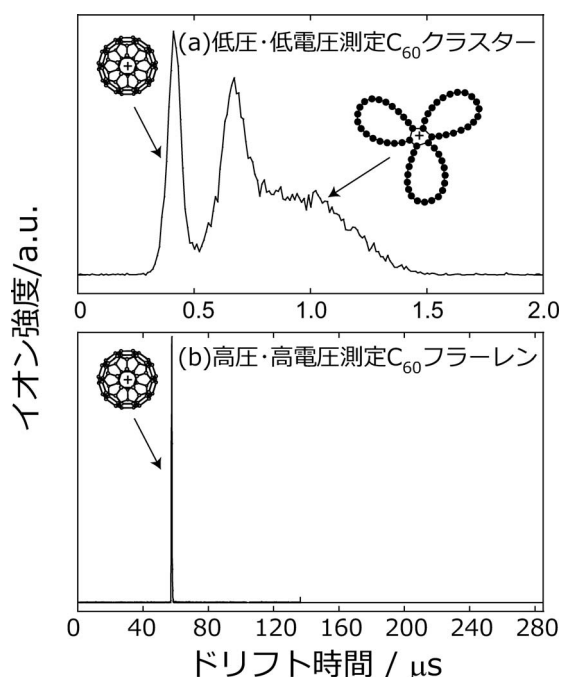


Fig. 15. 炭素クラスターとフラーレンのドリフトプロファイル。横軸はドリフトセルをイオンが通過する時間で縦軸がイオン強度である。(a) レーザー蒸発で生成した C_{60} 炭素クラスターを He 4 Torr, 100 V という低圧・低電圧条件で 50 mm のドリフトセルを用いて測定したもの。(b) 溶媒抽出されたフラーレン C_{60} を He 500 Torr, 10 kV という高圧・高電圧条件で 630 mm のドリフトセルを用いて測定したもの。炭素クラスターにのみドリフト時間が長く移動度の低い成分が見られる。高圧・高電圧条件での測定は分解能向上に有効であることもわかる。

な情報を与えた。また Fig. 15(b) では、抽出されたフラーレンからはフラー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わかる。

この手法を用いて、ランタノイド金属内包フラーレン、さらにはランタノイド以外のニオブやケイ素などヘテロ元素フラーレン類の構造測定が行われている^{51), 99), 100)}。ランタノイド金属フラーレンの場合金属原子がフラーレン殻に内包された構造をとるが、ニオブや珪素などは内包されずそれらの原子が炭素とともにフラーレン殻を構成することがわかった。このように金属と炭素の相互作用は元素によって異なり、結果として構造が異なる。この金属炭素相互作用は最安定構造を決定するだけでなく、構造変化にも重要な働きを示す。ランタノイド炭素クラスターの多重リング構造を加熱するとフラーレン構造が効率よく生成し、その生成効率が純粋炭素クラスターよりも高いことが明らかになり、ランタノイドには炭素クラスターの構造変化を促進する触媒作用があることも明らかになった⁵¹⁾。これは金属が触媒となって、アモルファス炭素が、ナノチューブに構造変化する過程とその構造制御に重要な指針を示して

いる。また C_{300} という大きなサイズの炭素クラスターは C_{240} では観測されなかった多層フラーレンともいえるオニオン¹⁰¹⁾ の構造をもつことも確認された¹⁰²⁾。また、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_{57} の環状構造と線形構造の異性体を分離し、直線構造 C_{57} は C_{64} に、環状構造 C_{57} は C_{74} にそれぞれ解離しやすいことを見いだしている¹⁰³⁾。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わかってきたが、今後はさらにさまざま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。

5.5 フラーレン

フラーレンとは一般的に数十から 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⁴⁾ と 1990 年の大量合成以来⁶⁾、多くの基礎・応用研究が行われてきた。特に中空構造を活かし、内部に金属原子を封入した金属内包フラーレンはユニークな磁性・光学特性をもつ人工原子としての研究が行われてきた¹⁰⁴⁾。この金属内包フラーレンの構造解析法には、NMR⁷⁾、X 線⁸⁾ 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¹⁰⁴⁾、さらには医薬品への活用¹⁰⁵⁾ 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、準備に数カ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。

われわれは、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²⁰⁾。4.3 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 研究室にて測定を行った。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¹⁰⁴⁾。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. 16 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。 C_{80} と C_{82} などフラーレンは構造異性体をもつが、この測定での移動度分解能ではそれらを認識できず 1 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 C_{80} では 68.8 ms であるのに対し、 C_{82} では 69.6 ms と増加していることに対応する。この増加割合は、幾何的な予想値であ

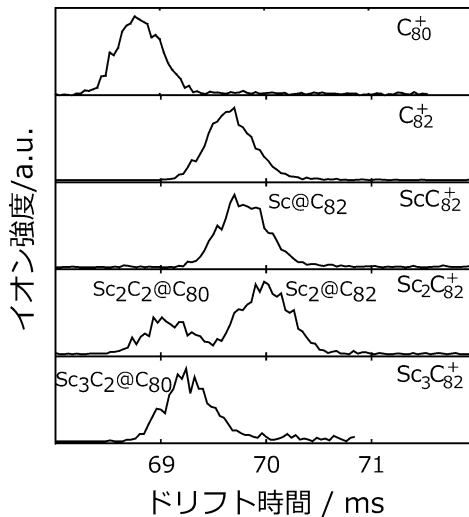


Fig. 16. フラーレン類の移動時間分布図。Sc₂C₈₂⁺ イオンではそれぞれ C₈₀⁺ と C₈₂⁺ とほぼ同じドリフト時間をもつ二つのピークが現れる。

る 2.5% と異なり、1.2% 程度になったが、これはフラーレンが完全な球ではなく 5 員環や 6 員環で構成されていること、2.4 項で示したように、バッファガスとフラーレンイオンとのイオン中性相互作用がフラーレンサイズが大きくなると、弱くなる傾向があることに関連していると考えられる。

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 1 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わかる。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も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 本のピークをも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も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 2 個取り込まれた通常型構造の 2 種類があることがわかった。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、さまざまな炭素原子数 n をも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^{106)~109)}。

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 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十分という極めて短時間に行うことができ、しかも構造変化を伴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 により新たな知見が得られることが示された。

5.6 ナノチューブや他のナノ物質

ナノチューブに関する移動度研究も行われている¹¹⁰⁾。ナノチューブはフラーレンと同程度の太さと mm にも達する長さをもつ、新規ナノ炭素物質である^{77), 111), 112)}。高強度繊維やセンサーおよび電子デバイスなどに活用される可能性をもち注目されている^{113)~115)}。このナノチューブの IMS/MS 測定では、単層ナノチューブをレーザー脱離イオン化し、 $m/z=10,000$ までのイオンを 4.3 項に示した差動排気型 IMS/MS を用いている¹¹⁰⁾。測定前は通常のナノチューブであるが、レーザー脱離後は長軸・短軸の比が 5 程度の細長いフラーレンになることが明らかになった。これはレーザー照射により高温にさらされ、構造変化が起こったと考えられる。このような熱変化や化学変化に対応する構造変化を測定できることが、既存の手法にはない気相移動度測定の利点であるが、質量分析法以上にイオン化や試料調製法によりイオンに変化がないか注意する必要性を示している。これらの実験条件は質量分析法においても重要であるが、質量に加え構造という情報が得られる IMS/MS では、さらに精密な実験条件制御が必要である。直接質量分析とは関係ないが、ナノチューブの太さや長さなどの構造制御に関しても、気相移動度分析は触媒調製や分析に活用され今後の発展が期待できる^{116), 117)}。ナノチューブ以外にもさまざまなナノ物質の分析に活用されている^{35), 118)~124)}。文献 122 では、質量分析を用いず移動度だけの測定であるが、多環芳香族分子のクラスターを測定し、芳香族分子が大きくなるにつれて 2 量体の構造が変化することを見いだしている。結果からはクラスターが分子

面をあわせたサンドイッチ型から、分子面を垂直に立てた T 型構造に変化した。またサンドイッチ型を拡張した積み木のような構造から、一部 T 型が混じる構造に変化することも見いだされた。これらの測定は、移動度測定がナノ物質の構造探索に関して大きな可能性をもっていることと、質量分析や分光学、そして顕微鏡技術と組み合わせることで、ナノ科学においても主要な測定手段になりうることを示している。

6. 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、生体分子やナノ物質の分野でさまざまな新規知見を見だし、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、ドリフト時間が長くなり、イオンの活用効率と低速度化が問題になっている。これらを解決するために、さまざまな手法が開発され、測定機器の市販化も海外メーカーを中心に行われてきているので、より一般的な手法として普及すると期待される。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、低電場条件から衝突断面積を推定するだけでなく、FAIMS など高電場条件から測定物質の構造の強固さなどより高度な情報が得られる。そして、質量分析に比べ低い温度とエネルギー状態、および長時間の弱い分子間相互作用の測定が可能なることから、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。このようにさまざまな可能性・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 本稿を記述するにあたり、名古屋大学大学院理学研究科の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、アメリカノースウェスタン大学、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。また、本文内容について山梨大学の平岡賢三先生ならびに東北大学の美齊津文典先生に貴重なご助言をいただきました。重ねて感謝いたします。

文 献

- 1) R. Rhodes; 渋谷泰一訳, “原子爆弾の誕生”, 紀伊國屋書店, 東京 (1995).
- 2) M. Yamashita and J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1984).
- 3) K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, and T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2**, 151 (1988).
- 4) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 5) D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Puiui, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2556 (1982).
- 6) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- 7) J. M. Hawins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, and F. J. Hollander, *Science*, **252**, 312 (1991).
- 8) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **20**, 1423 (1990).
- 9) G. A. Eiceman and Z. Karpas, “Ion Mobility Spectroscopy,” CRC Press, Boca Raton (2005).
- 10) A. B. Kanu and H. H. Hill, Jr., *Talanta*, **73**, 692 (2007).
- 11) H. Lai, P. Guerra, M. Joshi, and J. R. Almirall, *J. Sep. Sci.*, **31**, 402 (2008).
- 12) K. Hiraoka, S. Fujimaki, and K. Aruga, *J. Chem. Phys.*, **95**, 8413 (1991).
- 13) H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.*, **47**, 970 (1975).
- 14) H. A. Rohmann, *Phys. Rev.*, **18**, 100 (1921).
- 15) H. Rohmann, *Z. Phys.*, **17**, 253 (1923).
- 16) I. Buryakov, E. Krylov, E. Nazarov, and U. Rasulev, *Z. Phys.*, **128**, 143 (1993).
- 17) 日本機械学会編, “原子・分子の流れ”, 共立出版, 東京 (1996).
- 18) 八田吉典, “気体放電”, 近代科学社, 東京 (1968).
- 19) R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross, “Physical Chemistry,” Oxford University Press, New York (2000).
- 20) T. Sugai, M. Inakuma, R. Hudgins, P. Dugourd, J. L. Fye, M. F. Jarrold, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6427 (2001).
- 21) E. Krylov, E. G. Nazarov, R. A. Miller, B. Tadjikov, and G. A. Eiceman, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5437 (2002).
- 22) M. Tabrizchi and F. Rouholahnejad, *Talanta*, **69**, 87 (2006).
- 23) E. G. Nazarov, S. L. Coy, E. V. Krylov, R. A. Miller, and G. A. Eiceman, *Anal. Chem.*, **78**, 7697 (2006).
- 24) G. A. Breaux, R. C. Benirschke, T. Sugai, B. S. Kinnear, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 215508 (2003).
- 25) D. E. Clemmer and M. F. Jarrold, *Int. J. Mass Spectrom.*, **32**, 577 (1997).
- 26) 山口重雄, “屈折率”, 共立出版, 東京 (1981).
- 27) C. Illenseer and H.-G. Löhmannsroben, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2388 (2001).
- 28) M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.*, **100**, 16082 (1996).
- 29) T. Wyttenbach, G. von Helden, J. Joseph, J. Batka, D. Carlat, and M. T. Bowers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **8**, 275 (1997).
- 30) P. R. Kemper and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3231 (1990).
- 31) P. R. Kemper and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5134 (1991).
- 32) Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, R. Mabrouki, E. X. Paul Momoh, and M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1112 (2008).
- 33) B. T. Ruotolo, J. A. McLean, K. J. Gillig, and D. H. Russell,

- J. Mass Spectrom.*, **39**, 361 (2004).
- 34) K. S. Seol, Y. Tsutatani, R. P. Camata, J. Yabumoto, S. Isomura, Y. Okada, K. Okuyama, and K. Takeuchi, *J. Aerosol Sci.*, **31**, 1389 (2000).
 - 35) N. Hashimoto, H. Murayama, and H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4777 (2008).
 - 36) N. E. Bradbury and R. A. Nielson, *Phys. Rev.*, **49**, 388 (1936).
 - 37) 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 (2005).
 - 38) S. I. Merenbloom, S. L. Koeniger, S. J. Valentine, M. D. Plasencia, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.*, **78**, 2802 (2006).
 - 39) K. J. Gillig, B. T. Ruotolo, E. G. Stone, and D. H. Russell, *Int. J. Mass Spectrom.*, **239**, 43 (2004).
 - 40) M. Kwasnik, K. Fuhrer, M. Gonin, K. Barbeau, and F. M. Fernández, *Anal. Chem.*, **79**, 7782 (2007).
 - 41) S. Shaffer, K. Tang, G. Anderson, D. Prior, H. Udseth, and R. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 1813 (1997).
 - 42) A. V. Tolmachev, T. Kim, H. R. Udseth, R. D. Smith, T. H. Bailey, and J. H. Futrell, *Int. J. Mass Spectrom.*, **203**, 31 (2000).
 - 43) 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 (2006).
 - 44) A. D. Appelhans and D. A. Dahl, *Int. J. Mass Spectrom.*, **244**, 1 (2005).
 - 45) P. J. Nolan and L. W. Pollak, *Proc. R. Irish Acad.*, **51-A**, 9 (1946).
 - 46) P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, **33**, 297 (2000).
 - 47) S. I. Merenbloom, B. C. Bohrer, S. L. Koeniger, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.*, **79**, 515 (2007).
 - 48) A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, and J. Herbert, H. Hill, *J. Mass Spectrom.*, **43**, 1 (2008).
 - 49) E. W. McDaniel, D. W. Martin, and W. S. Barnes, *Rev. Sci. Instrum.*, **33**, 2 (1962).
 - 50) Y. Kuk, M. F. Jarrold, P. J. Silverman, and J. W. L. Brown, *Phys. Rev. B*, **39**, 11168 (1989).
 - 51) K. B. Shelimov and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1139 (1996).
 - 52) G. von Helden, M. T. Hsu, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835 (1991).
 - 53) G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8182 (1993).
 - 54) E. R. Bernstein, Ed., "Atomic and Molecular Clusters," Elsevier Science Publishers B. V., New York (1990).
 - 55) B. S. Kinnear, M. R. Hartings, and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5660 (2001).
 - 56) M. F. Jarrold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1659 (2007).
 - 57) P. Dugourd, R. R. Hudgins, D. E. Clemmer, and M. F. Jarrold, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1122 (1997).
 - 58) R. Guevremont, K. W. M. Siu, J. Wang, and L. Ding, *Anal. Chem.*, **69**, 3959 (1997).
 - 59) C. S. Hoaglund, S. J. Valentine, C. R. Sporleder, J. P. Reilly, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.*, **70**, 2236 (1998).
 - 60) C. S. Hoaglund-Hyzer and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.*, **73**, 177 (2001).
 - 61) E. W. Robinson, D. E. Garcia, R. D. Leib, and E. R. Williams, *Anal. Chem.*, **78**, 2190 (2006).
 - 62) K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, and R. H. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 2401 (2004).
 - 63) 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 (2007).
 - 64) J. P. Williams and J. H. Scrivens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**, 187 (2008).
 - 65) B. M. Kolakowski and Z. Mester, *Analyst*, **132**, 842 (2007).
 - 66) G. E. Spangler and R. A. Miller, *Int. J. Mass Spectrom.*, **214**, 95 (2002).
 - 67) A. A. Shvartsburg, T. Bryskiewicz, R. W. Purves, K. Tang, R. Guevremont, and R. D. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21966 (2006).
 - 68) A. A. Shvartsburg, S. V. Mashkevich, and R. D. Smith, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2663 (2006).
 - 69) D. S. Levin, R. A. Miller, E. G. Nazarov, and P. Vouros, *Anal. Chem.*, **78**, 5443 (2006).
 - 70) D. A. Barnett, M. Belford, J.-J. Dunyach, and R. W. Purves, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 1653 (2007).
 - 71) S. K. Ross, G. McDonald, and S. Marchant, *Analyst*, **133**, 602 (2008).
 - 72) G. A. Eiceman, E. V. Krylov, B. Tadjikov, R. G. Ewing, E. G. Nazarov, and R. A. Miller, *Analyst*, **129**, 297 (2004).
 - 73) E. W. Robinson, R. E. Sellon, and E. R. Williams, *J. Mass Spectrom.*, **259**, 87 (2007).
 - 74) K. Tang, F. Li, A. A. Shvartsburg, E. F. Strittmatter, and R. D. Smith, *Anal. Chem.*, **77**, 6381 (2005).
 - 75) A. A. Shvartsburg, F. Li, K. Tang, and R. D. Smith, *Anal. Chem.*, **79**, 1523 (2007).
 - 76) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6518 (2004).
 - 77) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **354**, 56 (1991).
 - 78) M. F. Jarrold, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 179 (2000).
 - 79) T. Wyttenbach and M. T. Bowers, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 511 (2007).
 - 80) S. Trimpin, M. Plasencia, D. Isailovic, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.*, **79**, 7965 (2007).
 - 81) R. R. Hudgins, M. A. Ratner, and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12974 (1998).
 - 82) M. Kohtani, B. S. Kinnear, and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12377 (2000).
 - 83) M. Kohtani, T. C. Jones, J. E. Schneider, and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7420 (2004).
 - 84) M. Kohtani and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11148 (2002).
 - 85) D. P. Smith, K. Giles, R. H. Bateman, S. E. Radford, and A. E. Ashcroft, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 2180 (2007).
 - 86) E. S. Baker and M. T. Bowers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 1188 (2007).
 - 87) E. S. Baker, J. W. Hong, B. S. Gaylord, G. C. Bazan, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8484 (2006).
 - 88) J. A. M. W. B. Ridenour and R. M. Caprioli, *J. Mass Spectrom.*, **19**, 1099 (2007).
 - 89) J. J. Thomas, B. Bothner, J. Traina, W. H. Benner, and G. Siuzdak, *Spectroscopy*, **18**, 31 (2004).
 - 90) A. A. Shvartsburg, F. Li, K. Tang, and R. D. Smith, *Anal. Chem.*, **78**, 3304 (2006).
 - 91) E. R. Badman, S. Myung, and D. E. Clemmer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **16**, 1493 (2005).
 - 92) S. L. Koeniger, S. I. Merenbloom, S. Sevugarajan, and D. E. Clemmer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 2180 (2007).
 - 93) S. L. Koeniger, S. I. Merenbloom, and D. E. Clemmer, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7017 (2006).
 - 94) W. A. Tao, D. Zhang, F. Wang, P. D. Thomas, and R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **71**, 4427 (1999).
 - 95) P. Dwivedi, C. Wu, L. M. Matz, B. H. Clowers, W. F. Siems, J. Herbert, and H. Hill, *Anal. Chem.*, **78**, 8200 (2006).
 - 96) S. Myung, M. Fioroni, R. R. Julian, S. L. Koeniger, M.-H. Baik, and D. E. Clemmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10833 (2006).

- 97) A. Mie, M. Jörntén-Karlsson, B.-O. Axelsson, A. Ray, and C. T. Reimann, *Anal. Chem.*, **79**, 2850 (2007).
- 98) P. Dwivedi, B. Bendiak, B. H. Clowers, and H. H. Hill, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 1163 (2007).
- 99) J. L. Fye and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1836 (1997).
- 100) D. E. Clemmer and M. F. Jarrold, *Int. J. Mass Spectrom.*, **185–187**, 507 (1999).
- 101) D. Ugarte, *Nature*, **359**, 707 (1992).
- 102) J. M. Hunter and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10317 (1995).
- 103) F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno, *Eur. J. Phys. D*, **52**, 59 (2009).
- 104) H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000).
- 105) H. Kato, Y. Kanazawa, M. Okumura, A. Taninaka, T. Yokawa, and H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4391 (2003).
- 106) 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 (2001).
- 107) Y. Iiduka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12500 (2005).
- 108) E. Nishibori, M. Ishihara, M. Takata, M. Sakata, Y. Ito, T. Inoue, and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.*, **433**, 120 (2006).
- 109) E. Nishibori, I. Terauchi, M. Sakata, M. Takata, Y. Ito, T. Sugai, and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19215 (2006).
- 110) C. D. Scott, M. Ugarov, R. H. Hauge, E. D. Sosa, S. Arepalli, J. A. Schultz, and L. Yowell, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 36 (2007).
- 111) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 112) R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes," Imperial College Press, London (1998).
- 113) M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552 (2000).
- 114) T. Shimada, T. Sugai, Y. Ohno, S. Kishimoto, T. Mizutani, H. Yoshida, T. Okazaki, and H. Shinohara, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2412 (2004).
- 115) S. Kuwahara, S. Akita, M. Shirakihara, T. Sugai, Y. Nakayama, and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 581 (2006).
- 116) S. Sato, A. Kawabata, M. Nihei, and Y. Awano, *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 361 (2003).
- 117) A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, *Carbon*, **43**, 2251 (2005).
- 118) T. Seto, M. Shimada, and K. Okuyama, *Aerosol Sci. Technol.*, **23**, 183 (1995).
- 119) P. Dugourd, R. R. Hudgins, and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 186 (1997).
- 120) R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold, and P. Dugourd, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7865 (1999).
- 121) P. Weis, *J. Mass Spectrom.*, **245**, 1 (2005).
- 122) T. Beitz, R. Laudien, C. Illenseer, H.-G. Löhmannsröben, and B. Kallies, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3514 (2006).
- 123) S. H. Kim, G. W. Mulholland, and M. R. Zachariah, *J. Aerosol Sci.*, **38**, 823 (2007).
- 124) D.-H. Tsai, R. A. Zangmeister, L. F. Pease, III, M. J. Tarlov, and M. R. Zachariah, *Lagmuir*, **24**, 8483 (2008).

Keywords: Ion mobility spectrometry, Nano-science, Collision dynamics, Molecular interaction, Bio-science