REGULAR PAPER

扇形磁場を用いた飛行時間型質量分析計の開発と
クラスター分裂の観測Development of a TOF Mass Spectrometer Using a Sector Magnet
and Detection of Cluster Dissociations富江 諭^{a)}・真部善宏^{b)}・榮 欧樹^{b)}・佐藤貴弥^{b)}・豊田岐聡^{b)}・市原敏雄^{b)}・交久瀬五雄^{*b)}Satoshi TOMIE, Yoshihiro MANABE, Hiroki SAKAE, Takaya SATOH,
Michisato TOYODA, Toshio ICHIHARA, and Itsuo KATAKUSE

(Received December 10, 2001; Accepted June 10, 2002)

In the studies on dissociation patterns of clusters using a single focusing mass spectrometer, product ions decomposed between a main slit and an entrance of a magnet appear in mass spectra at mass $M_{ap} = M_{pro}^2 / M_{pre}$, where M_{pro} denotes the mass of product ions and M_{pre} ; mass of precursor ions. In the case of decomposition from cluster size n to $n-m$ ($n > m$), the product ions appear at size of $(n-m)^2/n$. When n is much larger than m , $(n-m)^2/n$ is very close to $(n-2m)$, and it is difficult to resolve the dissociated n and undissociated $(n-2m)$ cluster ions. In order to study on decomposition patterns of clusters, we attached the TOF function to the sector type mass spectrometer and detected product ions. We attached the chopper in front of the main slit to get the pulsed beam and use silver clusters as the sample.

1. はじめに

磁場型単収束質量分析計¹⁾はその原理から運動量分析器といえる。このために磁場に入る前に分裂したイオンの運動量が、分裂しない別種のイオンの運動量と同じになれば、たとえ質量が異なってもスペクトル上で同じイオンとして検出される。一般的にイオンが質量分析計中を飛行しているときに分裂すると、ピーク幅の広いメタステーブルイオンとして観測される。

ここで、質量 m 、価数 z のプレカーサーイオンが加速電圧 V で加速された後、磁場に入射する前に分裂したとする。そのプロダクトイオンで、質量 m^* 、価数 z^* のイオンに注目する。加速エネルギーに比べて分裂の際のエネルギー放出が十分小さい場合、分裂の前後で速さは変わらないと見なせるので、 m, m^* のイオンとも速さは $v = \sqrt{2zeV/m}$ である。運動エネルギーは質量に応じて比例配分されるので、分裂後のイオンの運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{m^*}{m} zeV \quad e: \text{電荷素量} \quad (1)$$

となる。磁場中ではイオンはローレンツ力により円運動するので、

$$\frac{m^* v^2}{R} = z^* e v B \quad B: \text{磁場中での軌道半径} \\ R: \text{磁束密度} \quad (2)$$

となる。

これらより

$$\frac{m^*}{m} \cdot \frac{z}{z^*} = \frac{eB^2 R^2}{2V} \quad (3)$$

となる。例えば 2 価の正イオンが電子を捕獲し 1 価の正イオンになった場合、見かけ上プレカーサーイオンの 2 倍の質量をもつイオンとして検出される。分裂によって価数が変わらず質量のみ変化した場合、見かけ上 m^{*2}/m の質量をもつイオンとして検出される。磁場を出た後で分裂が起きた場合は、もとの質量をもつイオンとして検出される。また磁場中で分裂が起きた場合は、 m^{*2}/m と m の間で検出される。

一方、直線型飛行時間型質量分析計 (TOF-MS)²⁾ は、イオンに一定の運動エネルギーを与え、一定距離の自由空間を検出器に向かって飛行させ、その飛行時間を測定する装置である。加速領域を出た後で分裂が起きた場合、運動エネルギーは質量に比例配分されるが、その速さは変わらないので、飛行時間はプレカーサーイオンと同じになる。つまり加速領域を出たときの情報を得ることになる。

磁場型質量分析計に飛行時間測定機能を付け加えること

^{a)} 富士通デジタル・テクノロジー(株)横浜事業所 (本社) (〒222-0033 横浜市港北区新横浜 2-3-9 新横浜金子ビル)
Development and Design of LSI for Communications Systems (3-9 Shinyokohama 2-chome, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 222-0033, Japan)

^{*b)} 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 (〒560-0043 豊中市待兼山町 1-16)
Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University (1-16 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan)

によって、価数もしくは質量が変化したイオンは、その飛行時間からプレカーサーイオンの質量がわかり、磁場の強度から見かけの質量がわかる。したがって、プロダクトイオンの質量は(3)式から一義的にわかる。

今回、磁場に入る前に分裂してその運動量が分裂しなかった別種のイオンの運動量と同じか、ほとんど等しいため、単収束質量分析計では一つのピークにしか見えないピークの分解を試みた。単収束質量分析計に飛行時間測定機能を追加して、運動量が同じ（またはほとんど等しい）イオンを飛行時間軸で分けた。飛行時間機能をもたせるため、単収束質量分析計のイオン源の出口に偏向パルス場を設け、イオンをパルス化した。これにより従来の磁場スキャンによる測定に加えて、飛行時間の測定も可能となった。ある一定の m/z のイオンが通るように磁場強度を固定し、飛行時間測定を行うことで、分裂経路が決定できるようになった。

2. 実験

サンプルイオンとして銀クラスターイオンを用いた。銀クラスターは銀板をエネルギー約 10 keV の Xe イオン（一次イオン）で衝撃して生成した。試料表面をある程度研磨し、その後数十分間スパッターすることにより、表面の酸化物を取り除いた。1 次イオンの生成には放電型イオン源^{3), 4)}を用いた。銀板上の 1 次イオンのビーム径は約 0.5 mm、電流は約 10 μ A であった。スパッター法によって生成されたクラスターイオンは内部エネルギーが大きいので自発的に分裂をするものがある。

分析には単収束質量分析計（磁場半径 1.1 m、偏向角 100°）を用い、検出器には 16 段の二次電子増倍管を用いた。磁場の真空は 1.7×10^{-4} Pa、イオン源の真空は 2.1×10^{-3} Pa であった。

飛行時間を測定するためにビームをパルス化する必要があるが、今回偏向パルス法により実現した。加速領域の出口にビームチョッパーを取り付け、チョッパー電極に電圧 150 V をかけることによりイオンビームを偏向させスリットで切り、電圧 0 V のときにビームを通す方法でパルス化した。パルス幅は 1.5 μ s とした。Fig. 1 にイオン源の模式図を示す。チョッパーの大きさは長さ 10 mm、ギャップ 2.5 mm である (Fig. 2)。

飛行時間測定時には、ある m/z のイオンが通るように磁場強度を固定をした。そして二次電子増倍管からの出力をデジタルオシロスコープ (LECROY 社製: LT364) に直接入力し、GPIB インターフェース (Interface 社製: PCI-4301) を介してオシロスコープからパソコン (PC) にデータを取り込んだ。TTL 信号をトリガにして 1 回の測定を行い、データはその都度 PC へと転送した。測定モードとして、しきい値を設定しその値を超えるデータを 1 としてカウントするパルスカウントモードを用いた。1 回の測定でイオンは 0 個か 1 個しか到着していないので、定量性に問題はない。PC 上で数千回積算したものを最終的なスペクトルとした。オシロスコープのサンプリングレートは

Fig. 1. Schematic diagram of a whole assembly of the ion source and the ion beam chopper.

Fig. 2. Cross-section of the ion beam chopper and the main slit.

500 MHz である。

磁場スキャン測定時にはチョッパー電極にパルス電圧はかけず、磁場強度を時間に対して一定の割合で変化させた。データは二次電子増倍管からの出力を DC アンプによって増幅した後、PC の A/D 変換ボード (DATA-TRANSLATION 社製: DT34EZ) を介して、記録した。データの A/D 変換時のサンプリングレートは 1 kHz である。

3. 測定結果と考察

3.1 磁場スキャン測定によって得られた質量スペクトル

今回用いた単収束質量分析計で磁場スキャン測定を行ったスペクトルを次に示す。Fig. 3(a) は、銀クラスターイオンの加速電圧を 5 kV、二次電子増倍管の印加電圧を 1.2 kV とした（増倍率約 5×10^3 ）ときのスペクトル ($m/z = \sim 3,000$) である。Fig. 3(b) は、銀クラスターイオンの加速電圧を 5 kV、二次電子増倍管の印加電圧を 2 kV としたとき（増倍率約 1×10^6 ）のスペクトル ($m/z = 1,200 \sim 6,500$) である。スパッター法によって生成されたクラスターイオンのほとんどが 1 価であるので、以下 1 価のイオンについて論議する。このスペクトルの特徴は、強度がサイズの増加とともに指数関数的に減少していくが、マジック数のところでその変化が不連続になっていることである⁵⁾。クラ

Fig. 3. Mass spectra of silver clusters obtained by magnet scanning. (a) Spectrum of low mass region ($m/z \sim 3,000$). (b) Spectrum of high mass region ($m/z = 1,200 \sim 6,500$)

スターサイズ $n=3, 9, 19, 21, 35, 41$ のところでイオン強度が大きく変化して, $n=4, 10, 22, 36, 42$ のところは同程度のサイズのもの比べて強度が小さい. サイズ n の正の銀クラスターイオンは価電子を $n-1$ 個もつ. ゆえに $n=3, 9, 19, 21, 35, 41 \dots$ のサイズのクラスターは閉殻構造となり, クラスターが安定に存在することができるので, 強度が大きくなっていると説明がされている.

またサイズが 40 くらいまでは, クラスターサイズが奇数のほうが偶数のものよりも強度が大きい偶奇性を見ることができる. しかし, サイズが大きいくところでは偶奇の差がなくなっている.

単収束質量分析計による測定では, サイズ n から $n-m$ ($n > m$) に分裂したものは見かけ上, $(n-m)^2/n$ のサイズのクラスターイオンとして検出される. サイズの小さいところでは, 分裂したクラスターと分裂しなかったクラスターとがスペクトル上で重なることはないが, サイズが大きくなってくると見かけのサイズが $(n-m)^2/n \sim n-2m$ となり, サイズ $n-2m$ のピークと重なってしまう. その様子を Fig. 4 に示す. これは Fig. 3(a) の $n=4 \sim 10$ の範囲を拡大したものである. イオン強度が大きく等間隔に並んでいるのが分裂せずに到着した $n=4 \sim 10$ のピークで, このピークの間に分裂したクラスターが観測されている. $n=6$ が

Fig. 4. Enlarged mass spectrum of Fig. 3(a). Dissociated clusters and undissociated clusters are seen. Large peaks labeled by figures 4–9 are undissociated cluster peaks and small peaks shown by arrows are dissociated cluster peaks.

ら 5 に分裂したクラスターは $n=4$ のクラスターとは完全に区別できるが $n=9$ から 8 に分裂したクラスターのピークは $n=7$ の大きなピークの裾にわずかに認められる. しかし $n=10$ から 9 に分裂したクラスターのピークは $n=8.1$ に出るはずであるが, 完全に $n=8$ のピークと重なっている.

3.2 分裂クラスターイオンの測定

分裂しなかったクラスターと分裂したクラスターが, 磁場スキャンの測定では 1 本のピークとして観測される場合でも, 飛行時間スペクトル上で分離して測定されている様子を Ag_{19}^+ の測定結果より示す.

Fig. 3(a) より, 磁場スキャン測定における Ag_{19}^+ のピークは 1 本に見える. Ag_{19}^+ のピークと重なると予想されるクラスターイオンは,

という分裂後のクラスター (Ag_{20}^+ , Ag_{21}^+) である.

そこで, 磁場強度を Ag_{19}^+ が通るように固定し, 飛行時間を測定した. 銀クラスターイオンの加速電圧を 5 kV, 二次電子増倍管の印加電圧を 3 kV (増倍率約 4×10^7) とし, 5,000 回積算し平均をとった. その結果を Fig. 5 に示す.

飛行時間の速いほうから, サイズ $n=19$ の分裂しなかったクラスター, $n=21$ から 20, $n=23$ から 21 に分裂したクラスターである. また, $n=19$ のピークと $n=21$ から 20 に分裂したイオンのピークとの間に現れている少しの盛り上がりは, 磁場中で $n=20$ から 19 に分裂したクラスターである. 磁場スキャンで測定した Ag_{19}^+ のピークには, これらの分裂したクラスターが重なって 1 本に見えていたということがわかった.

これまで磁場スキャン測定では, 分裂したイオンが分裂せずに到着したクラスターのピークと重なってしまうために, クラスターイオンの強度のサイズ依存性を正確には求めることができなかった. しかし今回の装置改良による飛行時間測定により求めることができることがわかった.

Fig. 5. Time of flight mass spectrum when the magnetic strength set at the undissociated Ag_{19}^+ . The observed peaks are Ag_{19}^+ clusters and dissociated clusters Ag_{20}^+ and Ag_{21}^+ from Ag_{21}^+ and Ag_{23}^+ .

Fig. 6. Size distribution of $(\text{Ag})_n^+$ clusters from $n=31$ to $n=38$. Solid circles show the size distribution observed with the single focusing mass spectrometer. Solid triangles show the size distribution of survived clusters obtained by the present work. Open squares show the distribution from the double focusing mass spectrometer.

3.3 銀クラスターイオンの強度のサイズ依存性

磁場スキャン測定でのスペクトルではマジック数をはっきりと確認できなかったクラスターも、飛行時間測定を行うことにより明確になると考えられる。

実際に、銀クラスターイオンのサイズ $n=31\sim 38$ について飛行時間測定を行い、分裂しなかったクラスターの強

度のサイズ分布を求めた。Fig. 6 は $n=35$ の強度を 1 としたときの、磁場スキャンと飛行時間測定によるサイズの相対強度を示したものである。マジック数のところでの強度変化やクラスターサイズの偶奇による強度変化が、補正前より顕著に現れるようになり、2 重収束質量分析計による測定結果とよく似た分布を示している。2 重収束質量分析計では、電場がエネルギーフィルター役目を果たし、エネルギーの小さいプロダクトイオンは電場を通ることができない。

単収束質量分析計で得られた磁場スキャン測定のスペクトルでは $n=57, 58$ で強度が強く、 59 の強度は弱くなっている。(Fig. 3(b)). しかし、報告されているマジック数は 59 である²⁾。この理由について考察した。サイズごとに分裂する割合 (I_a/I_b I_a : 磁場入射前に分裂したイオン強度, I_b : 分裂せずに到着したイオン強度) を調べると、 $n=9$ は 0.14 , $n=20$ は 0.25 , $n=37$ は 1.5 であった。分裂する割合はサイズが大きくなるに従って多くなっている。よって $n=59$ 付近は分裂したクラスターイオンが多いことが予想される。 $n=57, 58$ の強度が強いのは、 $n=61 \rightarrow 59, n=60 \rightarrow 59$ への分裂が多いためであると考えられる。 $n=59$ の強度が弱いのは $61 \rightarrow 60$ への分裂が少ないためであると考えられる。

4. ま と め

既存の単収束質量分析計に、新たに取り付けたイオンビームチョッパーにより、飛行時間型質量分析計として機能させることができた。そして、これまでスペクトル上で区別できなかった分裂したクラスターを、飛行時間を測定することにより分離測定することが可能となった。

References

- 1) 松田 久編, “マスマススペクトロメトリー”, 朝倉書店 (1983).
- 2) 早川滋雄, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*, **41**, 121 (1993).
- 3) 交久瀬五雄, 市原敏雄, 仲伏広光, 松尾武清, 松田 久, 質量分析, **31**, 111 (1983).
- 4) 交久瀬五雄, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 67 (1994).
- 5) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, and H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **67**, 229 (1985).

Keywords: Ag clusters, Dissociation of clusters, TOF mass spectrometer, Single focusing mass spectrometer