

ESI 法を用いたアルカリハライドクラスターの生成と構造に関する研究

(横浜市大・国際総合) ○小口豊, 深瀬智史, 野々瀬真司

【序】本研究では、クラスターの質量サイズと構造について調べるため、金属を含む化合物として比較的構造が簡単なアルカリハライドを用いて実験を行った。アルカリハライドクラスターの構造は、理論的な計算やレーザー脱離法やエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法を用いた研究が報告されているが、小さい質量サイズに限定されており、サイズの大きいクラスターに関してはほとんど報告されていない。

そこで本研究では、高濃度のアルカリハライド試料溶液を用いて、ESI 法により広い範囲の質量サイズの異なるクラスターの生成を試みた。生成されたクラスターは、飛行時間型質量分析計を用いてマスペクトルを測定し、アルカリハライドクラスターの構造と安定性について検討した。

【実験】アルカリハライドクラスターの生成と質量分析では、ESI イオン源を備え付けた質量分析装置を用いた。この装置の ESI イオン源で生成されたクラスターは、真空中へ導入され脱溶媒和された後、イオンガイド、イオントラップを経て飛行時間型質量分析計で検出される。

1. アルカリハライドクラスターの生成

ヨウ化ナトリウム (NaI) およびヨウ化セシウム (CsI) にメタノールを加えて、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 3 \text{ mol/L}$ に調整したものをアルカリハライド試料溶液とした。

調整したアルカリハライド試料溶液は通常エレクトロスプレーで用いられる濃度の 100~1000 倍の高濃度に設定し、クラスターの生成を試みた。この試料溶液をシリンジポンプによって流量 0.003 mL/min で ESI イオン源へと供給した。

ESI イオン源では、エレクトロスプレー先端

のノズルに 6~8kV の高電圧の電圧を印加して、荷電液滴を噴霧させた。通常の ESI においては試料濃度が $1.0 \times 10^{-4} \sim 6 \text{ mol/L}$ であり、この場合にはスプレーから放出される荷電液滴には、正イオンのみが含まれる。しかしながら、試料濃度を通常の 100~1000 倍にすると、荷電液滴には負イオン (この場合にはハロゲンイオン) も含有されるようになる。

噴霧させた荷電液滴は、乾燥窒素ガスを流すことで、液滴から溶媒のメタノール分子の蒸発を促進させた。メタノール分子が蒸発するに伴い、アルカリイオンとハロゲンイオンが凝集してクラスターを形成する。

2. アルカリハライドクラスターの質量分析

生成したアルカリハライドクラスターイオン $\text{Na}(\text{NaI})_n^+$ および $\text{Cs}(\text{CsI})_n^+$ は、四重極のイオンガイドを通過した後、ヘリウムの充填された八極子イオントラップで補足される。その後、一定時間補足されたイオンはパルス電圧で加速され、リフレクトロンを用いた飛行時間質量分析計で質量分析し、ダリー検出管で検出しマスペクトルを得た。広い質量範囲で分解能の高いマスペクトルを得るため、イオントラップ内のイオンの滞在時間やパルス電圧の間隔は適切な条件に調整して測定を行った。

【結果と考察】ESI 法によって得られた NaI および CsI クラスターのマスペクトルを図 1, 2 に示す。縦軸は相対イオン強度、横軸は質量 [amu] を示し、 n はクラスターの質量サイズを表している。図 1, 2 より、アルカリハライド試料溶液の濃度を濃くすることで、最高数千ダルトンまでアルカリハライドクラスターの生成および質量分析をすることができた。それぞれのピークをアサイメントした結果、一価のクラ

スターイオンのみが検出され、多価イオンの存在は確認できなかった。検出された一価のイオンである $\text{Na}(\text{NaI})_n^+$ クラスタでは、質量サイズ $n=13, 22, 37, 62$ に特に強度の大きいピークが得られた。 $\text{Cs}(\text{CsI})_n^+$ クラスタでも同様の傾向が見られた。これらのマジックナンバーにおけるピークは他の質量サイズのクラスタと比べて安定な構造をして存在していることが考えられる。

図3に質量サイズから予想される安定なアルカリハライドクラスタの構造について示す。図3から質量サイズ $n=13$ のとき、クラスタは $3 \times 3 \times 3$ の立方体構造を示し、 $n=22$ のとき $3 \times 3 \times 5$ の直方体構造をしており、 $n=37, 62$ についても図のような直方体構造が示唆された。一般的に通常のアリカリハライド結晶の構造は、 NaI が岩塩構造、 CsI が CsCl 型構造をそれぞれ構成して存在していることが知られているが、本研究で使用した2つのアルカリハライドクラスタは、両方とも NaCl 結晶の様な直方体の岩塩構造を成していることが推測された。

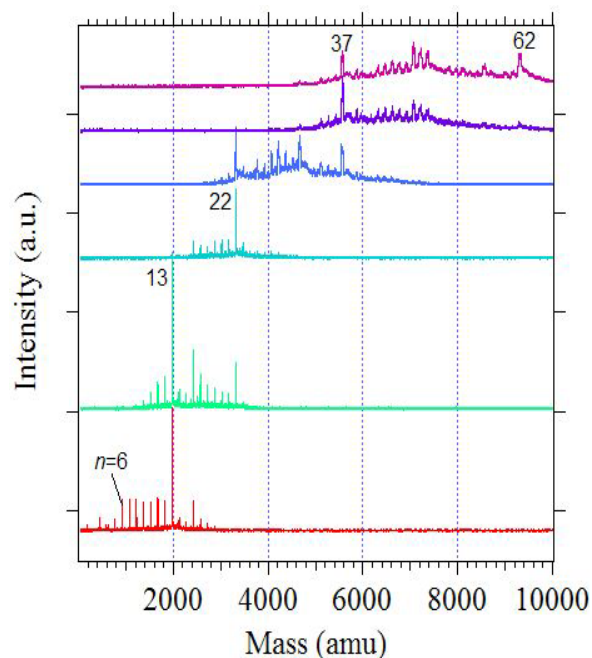


図1 ESI法によって生成した $\text{Na}(\text{NaI})_n^+$ クラスタの飛行時間型質量スペクトル ($n=0-62, V_{\text{ESI}}=8\text{kV}$)

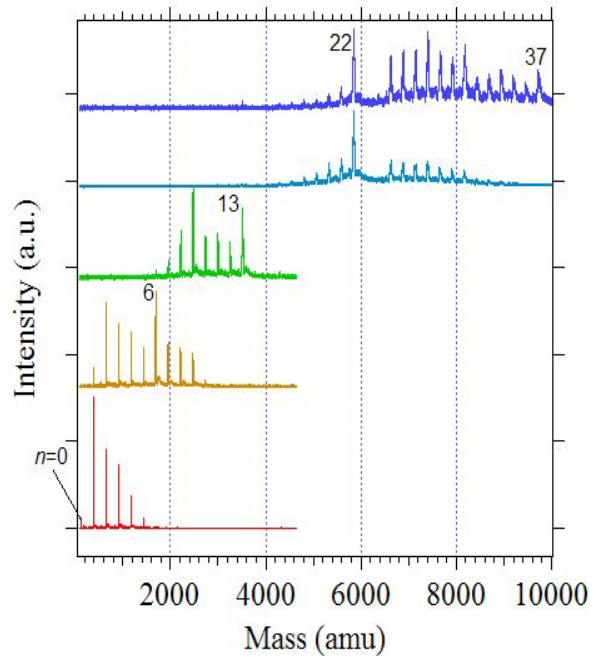


図2 ESI法によって生成した $\text{Cs}(\text{CsI})_n^+$ クラスタの飛行時間型質量スペクトル ($n=0-37, V_{\text{ESI}}=8\text{kV}$)

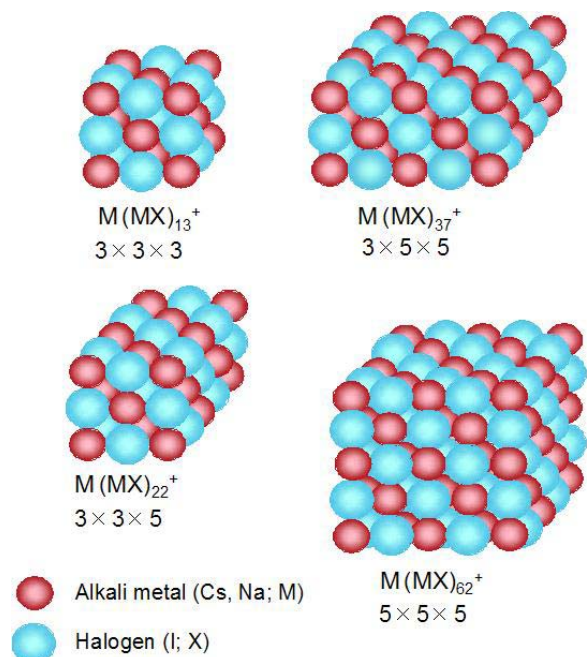


図3 マジックナンバーにおけるアルカリハライドクラスタの構造 ($n=13, 22, 37, 62$)