

液滴分子線赤外レーザー蒸発法による負イオン生成過程

(学習院大学理学部) ○佐々木信輝、河野淳也

【序論】 溶液反応の詳細を明らかにするためには、反応過程にある化学種の同定が必要である。本研究は、溶媒和電子の反応などを調べるために、溶液中の負イオンを分析することを目的とした。そのために、液滴分子線赤外レーザー蒸発質量分析法を用いた。同法は、高真空中に導入した直径数 $10\ \mu\text{m}$ の液滴分子線に赤外レーザー光を照射し、溶液中の不揮発性分子やイオンを気相中に単離して分析する手法である。気相単離したイオンは飛行時間型質量分析計で測定を行う。本研究では、反応研究展開への基礎とするため、液滴分子線赤外レーザー蒸発法により生成する負イオンがどのように観測されるかを調べた。本研究の発展として、ヨウ化物イオン(I^-)の紫外光励起による溶媒和電子生成と、後続の化学反応過程の観測を予定している。そのため、溶液としてヨウ化カリウム(KI)水溶液を用いた。また、溶媒和電子との反応物として系にはジクロロメタン(CH_2Cl_2)を加えた。

【実験】 実験装置の概略図を図1に示す。試料として、KI と CH_2Cl_2 の濃度がともに $4\ \text{mM}$ の水溶液を用いた。圧電素子駆動のノズルを用いて、直径約 $70\ \mu\text{m}$ の試料液滴を大気中に生成した。生成した液滴を3段階の差動排気を用いて高真空下($1.2 \times 10^{-6}\ \text{Torr}$)に導入し、液滴分子線とした。飛行時間型質量分析計(TOF-MS)の加速領域に到達した液滴に、溶媒である水のO—H結合の伸縮振動に共鳴する $3586\ \text{cm}^{-1}$ の赤外レーザー光($6\ \text{mJ pulse}^{-1}$)を集光して照射し、溶液中のイオンを気相単離した。赤外レーザー照射から一定の遅延時間(加速遅延時間)の後にイオンを加速し、飛行時間質量分析を行った。TOF-MS 加速領域の概略図とパルス加速条件を図2に示す。使用したTOF-MSには、2段加速に用いる3枚の加速電極の前に、もう1枚の電極を配置した。これは、真空槽の壁

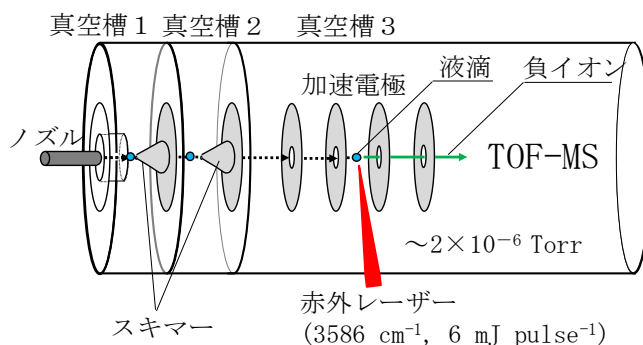


図1 液滴分子線赤外レーザー蒸発装置の概略図

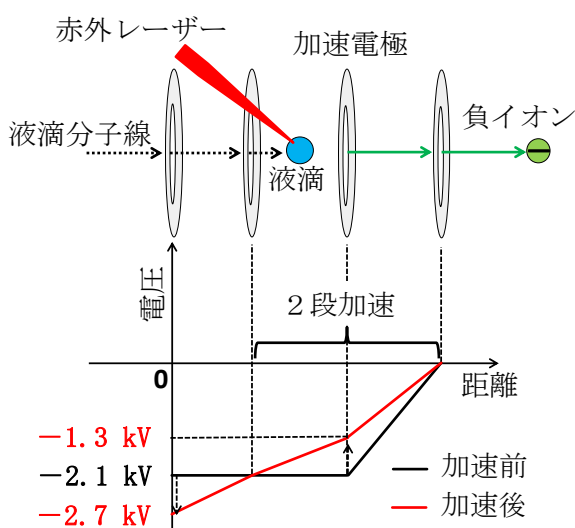


図2 飛行時間型質量分析計の概略図とパルス加速条件

の接地電位による加速領域の電場の乱れを防ぐためである。

[結果] (4 mM KI + 4 mM CH₂Cl₂)水溶液から得られた質量スペクトルを図3に示す。スペクトル中のピークは H⁻、OH⁻、I⁻(H₂O)_k (0 ≤ k ≤ 7)、I⁻(KI) に帰属することができた。CH₂Cl₂ 由来の負イオンは観測されなかった。加速遅延時間をおくと、質量スペクトルのピークの幅が減少した。また、OH⁻ および I⁻(H₂O)_k のピークは、加速遅延時間が 1.5 μs 以上のとき 2 つに分裂する。この分裂の幅は 0.4 μs 程度であり、加速遅延時間と無関係に一定であった。

[考察] 加速遅延時間をおくことによってピークの幅が細くなるのは、以下のように説明できる。液滴の赤外レーザー蒸発の際、運動エネルギー (KE) の大きなイオンが生成する。KE の異なるイオンは、検出器までの飛行時間が異なるため、KE の分布は TOF-MS のピーク幅の増加を招く。一方、加速遅延時間の間に KE の大きなイオンは TOF-MS の加速領域から散逸する。

その結果、KE の小さなイオンのみが加速領域に残り、KE に由来する飛行時間の広がり少ないスペクトルを与える。

加速遅延時間によるピークの分裂については、以下のように考えることができる。液滴への赤外レーザー照射によって I⁻(H₂O)_N が生成し、TOF-MS の加速領域において、そこから H₂O 分子が蒸発すると考える。このとき、蒸発を経て生成したイオンは、同じ質量で蒸発を経ないイオンよりも小さな運動エネルギーをもつため、速度が遅くなる。このため、蒸発過程の有無により、飛行時間の長短がそれぞれ生まれる。加速遅延時間が 1.5 μs 以上のときにピークの分裂が観測されるため、H₂O 分子の蒸発過程は 1.5 μs 程度を要すると考えられる。

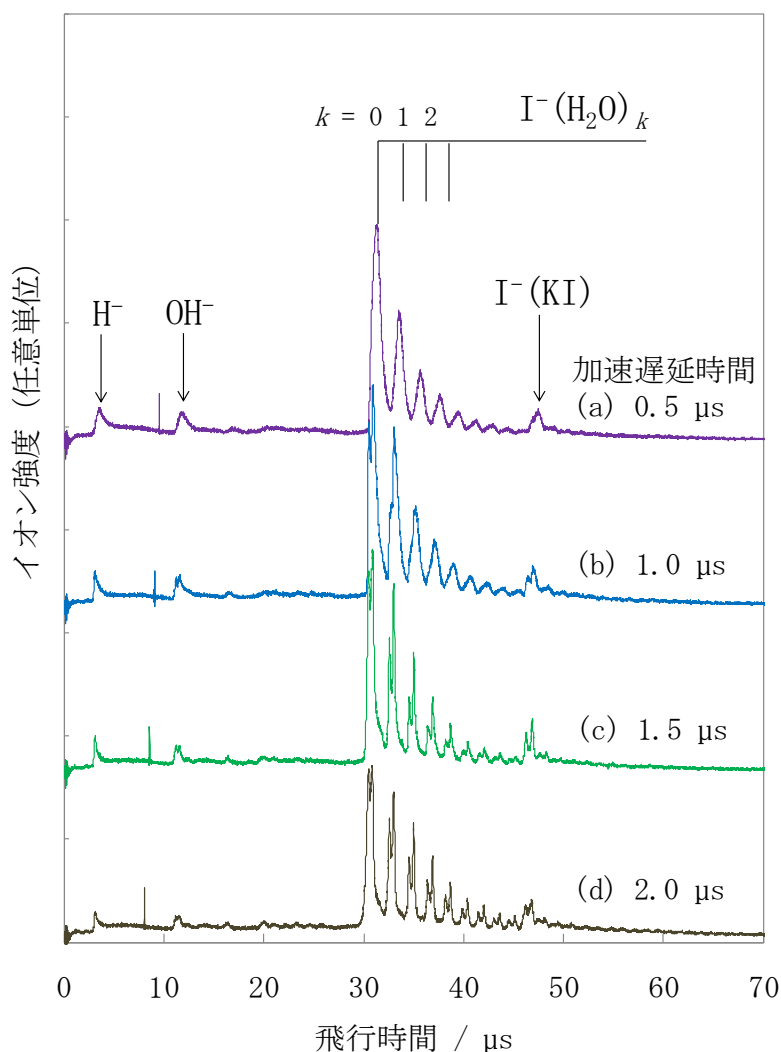


図3 (4 mM KI + 4 mM CH₂Cl₂)水溶液より得られた飛行時間型質量スペクトル。加速遅延時間は(a) 0.5 μs, (b) 1.0 μs, (c) 1.5 μs, (d) 2.0 μs である。加速遅延時間をおくと、I(H₂O)_k のピークの分裂が生じる。