

論文の内容の要旨

論文題目

Inhomogeneous Solvation Structure of I^- and Na^+ on the Surface of NaI Aqueous Solution

(NaI 水溶液表面における I^- と Na^+ の不均一な溶媒和構造)

氏名：東海林 真

1. 序論

従来、表面張力の測定結果から、電解質水溶液の表面には溶質イオンは存在しないと考えられてきた。しかし、近年の大気化学の研究グループの実験結果から、溶質によってはイオンが表面に存在していることが示唆されている。大気中における液滴粒子と気相分子との反応は、まず気相分子と液滴粒子との衝突によって進行し、次に液滴粒子表面への気相分子の取り込み、液滴内部での拡散、液滴内部での反応の順で反応が進むと考えられている。しかし近年、液滴内部で取り込まれた分子が拡散するという機構では説明できない反応が観測されている。例えば、気相中の O_3 と NaCl 水溶液の液滴粒子の系において紫外光が照射されると、 O_3 の光分解により発生する OH ラジカルが液滴粒子中に含まれる Cl^- と反応し、液滴中に OH^- を生成すると同時に Cl_2 が気相中に放出されるが、実測された反応速度定数から、液滴内部での反応という遅い機構ではなく、液滴表面にある Cl^- が気相中の OH ラジカルと直接反応するという速い機構が考えられている。

大気化学グループの観測結果を受け、溶液表面における溶質の溶媒和構造について、理論計算や実験によって研究が進められている。第一原理計算では、水溶液表面におけるハロゲン化ナトリウムの溶媒和構造に関して、次のような結果を示している。NaF は、水溶液表面にほとんど存在しない。NaCl では、 Cl^- が内部と同程度に表面に存在する。NaBr や NaI では、 Br^- 、 I^- が表面に過剰に存在する。このような表面濃度の増加は、陰イオンの分極率の増加に起因すると考えられている。一方、実験では、和周波発生 (SFG) による振動分光、第二高調波発生 (SHG) による分光、光電子分光など、いくつかのグループによって液体表面に特有な実験がなされ、第一原理計算と同様に、陰イオンが表面に過剰に存在するという結果が多く示唆されている。しかし、液体表面を調べる実験は技術的に難しく、研究グループによっては異なる見解が示されている。特に、陽イオンの溶媒和構造についてはほとんど議論されていない。

本研究では、液体ビーム法に、光脱離分光と飛行時間型質量分析を組み合わせ用い、NaI 水溶液表面における、 I^- と Na^+ の溶媒和構造を実験により解明することを目的とした。

2. 実験

まず液体ビームについて説明する。液体ビームは、真空中を流れる直径 20 μm の連続液体流である。直径 20 μm の小孔があいたアパーチャーが取り付けられたノズルに、液体クロマトグラフ用のポンプを用いて流速 0.2 ml/min で液体を流すと、ノズルの先から液体がビーム状に放出される。表面積が小さいため、蒸発する分子数を少なく抑えることができる。実際に、常温で 20 Torr という蒸気圧の高い水の場合でも、液体ビームとして真空中に導入された場合、真空容器中の圧力を 10^{-6} Torr 程度に抑えることができる。この液体ビームに対してレーザーを照射し、液体表面から選択的に放出される電子及び陽イオンを観測する。

次に、液体ビームから電子及び陽イオンが気相中に放出される原理を説明する。本実験で用いたレーザーの波長領域は 216 ~ 280 nm であり、これは液体中の I^- の CTTS バンドに共鳴しているため、レーザーが照射されると I^- が励起し電子が溶媒和電子として溶媒和され、その後イオン化する（共鳴二光子イオン化）。液体ビームにレーザーが照射されると、液体内部では溶媒和電子はそのまま内部にとどまるが、表面領域では溶媒和電子が気相中に放出される。電子の放出による負電荷の減少により、表面領域は正に帯電し、陽イオン同士の斥力により陽イオンが気相中に放出される（クーロン放出）。

次に、実験装置の概略を図 1 に示す。図 1 (a) が光脱離分光、(b) が飛行時間型質量分析の装置である。両方の実験で、NaI 水溶液の液体ビームは真空容器の上方から下方へ向かって導入した。真空中に導入された液体は、液体窒素トラップによって凍結捕捉した。真空容器全体は汎用の油拡散ポンプによって排気され、実験中の真空度は 10^{-6} Torr 程度に抑えることができた。液体ビームに対して垂直方向からレーザーを照射し、液体表面から放出された電子及び正イオンを検出し、それらの生成量の照射レーザー波長依存性を測定した。

図 1 (a) の装置では、レーザー照射により液体ビームから気相中に放出される電子を加速し、差し込み図のような電子のシグナルを測定した。最も高いピークの強度を電子の強度とし、その照射レーザー波長依存性を調べ、光脱離スペクトルとして測定した。

図 1 (b) の装置では、レーザー照射により液体ビームから気相中に放出される陽イオンを加速し、飛行時間型の質量スペクトルとして測定した。観測されたイオンの強度・種類の照射レーザー波長依存性を調べた。

3. 結果と考察

NaI 水溶液の濃度が 0.5、1.0、1.5 及び 2.0 M のときに測定された電子の光脱離スペクトルを図 2 に示す。実線は NaI 水溶液の吸収スペクトルである。0.5 M では光脱離スペクトルと吸収スペクトルがほぼ一致しており、電子放出の由来は I^- の光吸収であることから、光脱離スペクトルは表面領域の吸収スペクトルと見なすことができる。また、1.0、1.5 及び 2.0 M では長波長側に 2 つ目のバンドがあることがわかる。他の研究グループの計算や実験で、表面で CTTS バンドが赤方遷移するという結果が得られていることから、長波長側に現れているバンドは最外層表面の CTTS バンドということができる。つまり、NaI の濃度が 0.5 M より大きくなると I^- は水溶液表面に現れ始め、それ以降はバルクの濃度の増加にしたがい表面の濃度が増加することがわかる。また、225 nm 付近のバンドは NaI 水溶液の CTTS バンドとほぼ同じ

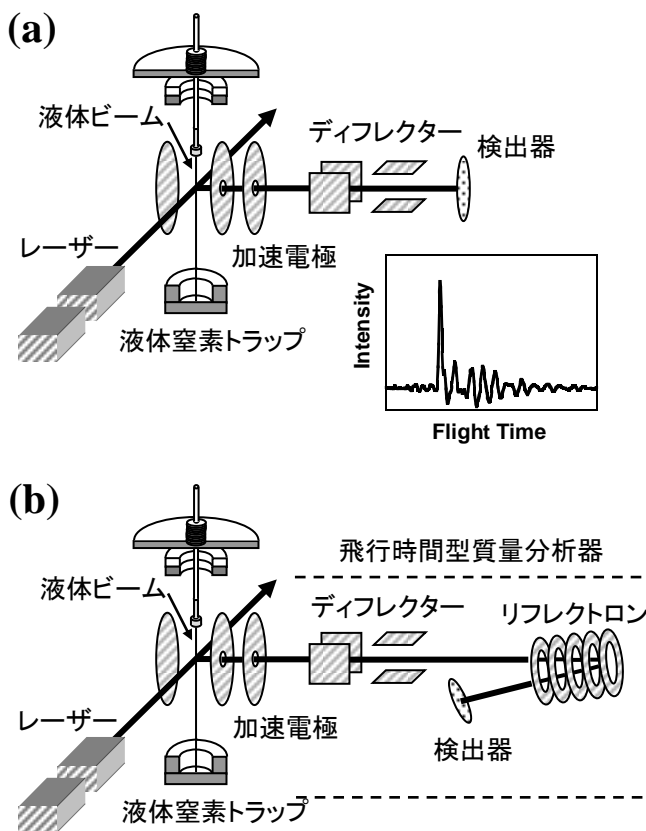


図1 (a) 液体ビーム光脱離分光装置
(b) 液体ビーム飛行時間型質量分析装置

位置であるが、電子の強度の NaI 濃度依存性がバルクと異なるという結果も得られていることから、電子状態はバルクと同じだが濃度変化がバルクと異なる領域（表面 2 nm 以下の表面下領域）の CTTS バンドであると結論付けた。

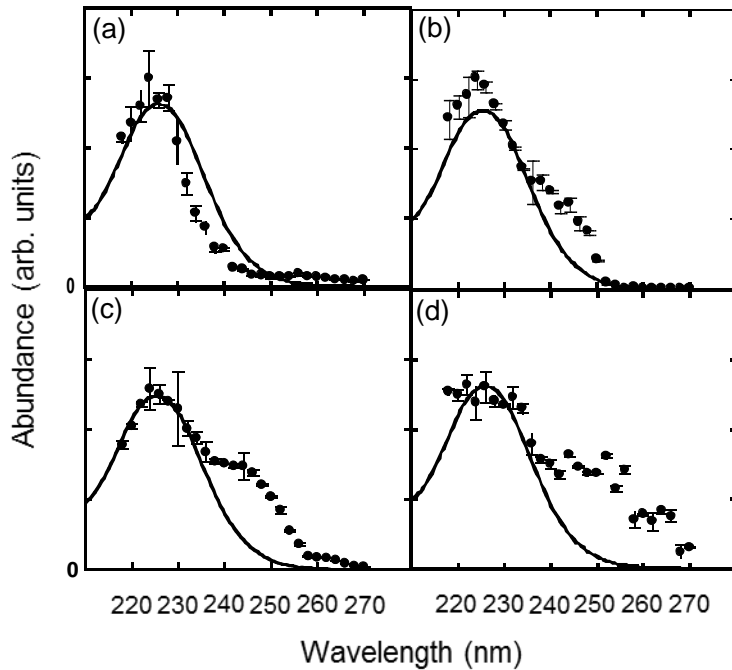


図 2 NaI 水溶液の液体ビームから得られた光脱離スペクトル (a) 0.5 M (b) 1.0 M (c) 1.5 M (d) 2.0 M

0.5 M の NaI 水溶液に 260 nm のレーザーを照射したときに得られた質量スペクトルを図 3 に示す。Na⁺ に水が付いたクラスターイオン Na⁺(H₂O)_m (m=0,1,2,...) が主に観測された。また、図 4 (a) は 0.5 M の NaI 水溶液で観測された陽イオンの全体強度の照射レーザー波長依存性を表す作用スペクトルで、同じ水溶液の光脱離スペクトルとほぼ一致していることがわかる。これは、陽イオンクラスターの放出は、表面下領域の I⁻ の CTTS バンドの励起が由来であることを示唆している。

一方、図 4 (b) が表す 1.5 M の作用スペクトルでは、同じ水溶液の光脱離スペクトルで長波長側に現れていたピークが存在しないことがわかる。光脱離スペクトルにおいて 250 nm 付近で観測されたピークは最外層表面の I⁻ に由来することから、Na⁺ は最外層表面には存在しないことを示唆している。逆に、表面下の I⁻ を励起する 220 ~ 240 nm 付近でクラスターイオンの強度が大きいことから、Na⁺ は表面 2 nm の領域には存在することを示唆している。

これまでの結果から、レーザーの波長を選ぶことにより、最外層表面の I⁻ か表面下の I⁻ を選択的に励起できることがわかる。1.5 M の NaI 水溶液に 224 nm、260 nm のレーザーを照射したときに得られた質量スペクトルをそれぞれ図 5 に示す。224 nm のとき、Na⁺(NaOH)_n (n=0,1,2,...) と Na⁺(NaOH)_n(H₂O)_m (n=0,1,2,..., m=1,2,3,...) が主に観測され、260 nm のとき、Na⁺(H₂O)_m (m=0,1,2,...) と Na⁺(NaOH)(H₂O)_m (m=0,1,2,...) が主に観測された。質量スペクトルで観測された NaOH は、I⁻ から放出された電子と Na⁺ と

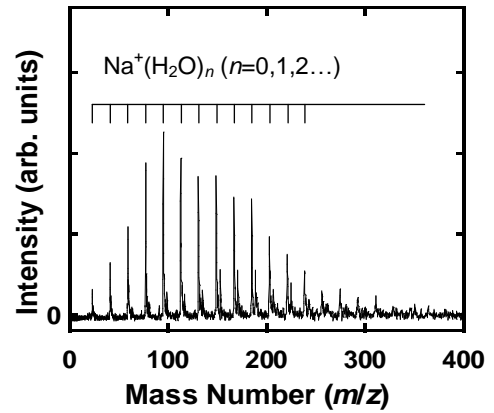


図 3 0.5 M NaI 水溶液の液体ビームに 260 nm のレーザーを照射したときに得られた質量スペクトル

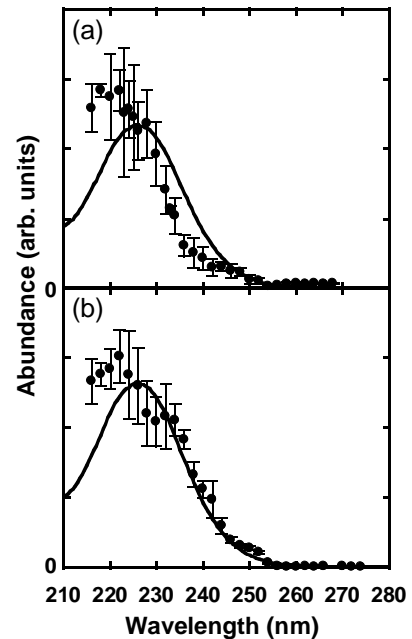


図 4 陽イオンの全体強度の照射レーザー波長依存性を表す作用スペクトル (a) 0.5 M (b) 1.5 M

の結合により生成した中性のNaがH₂Oと反応して形成されたと考えられる。すなわち、NaOHの観測は、I⁻の近傍にNa⁺が存在することを示唆している。次に、観測されたイオン種の照射レーザー波長依存性を図6に示す。図6(a)は、それぞれのnの値における、全体強度に対するNa⁺(NaOH)_n(H₂O)_m (n=0,1,2,..., m=1,2,3,...)の相対強度を表し、図6(b)は、観測されたクラスターに含まれるNa原子の数の平均を表す。図6の結果から、250 nmより長波長側ではNaOHを多く含むクラスターが急激に減少し、平均のNa原子の数も減少していることがわかる。すなわち、表面下励起である220~250 nm領域ではNaが多く観測されるのに対し、最外層表面励起である250 nmより長波長側の領域ではNaの観測量が激減する。これは、質量スペクトルで観測されるイオン種の照射レーザー波長依存性からも、NaI水溶液の最外層表面にNa⁺が存在しないことが示唆される。

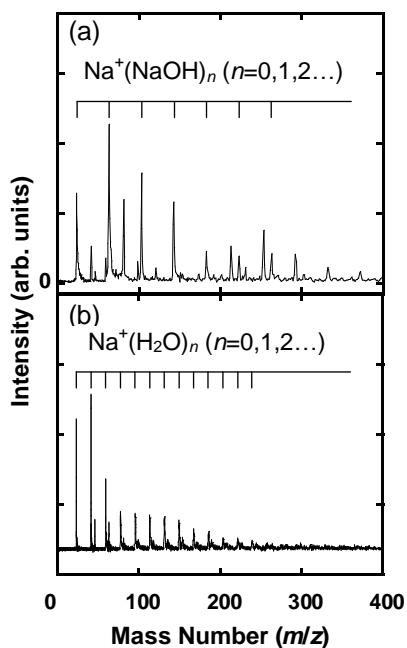


図4 1.5 MのNaI水溶液から得られた質量スペクトル
(a) 224 nm (b) 260 nm

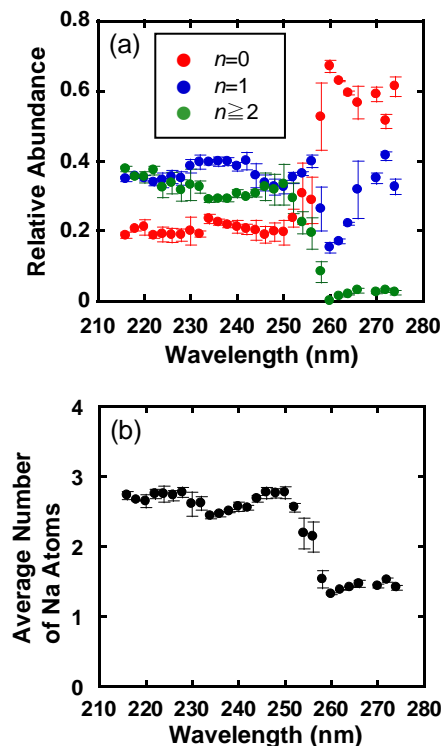


図5 (a) Na⁺(NaOH)_n(NaOH)_mの相対強度
(b) Na原子の数の平均