

水溶液表面におけるヨウ化ナトリウムの溶媒和構造

(東大院・総合文化) 東海林真, 鹿庭圭将, 宮島謙, 真船文隆

【序】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、近年の観測結果から、溶質によっては正反対の現象を示すものがあることが示唆されている。その一例として、対流圏大気中における、海水由来の液滴粒子である海塩粒子と気相中の分子との反応が挙げられる。一般に、液滴状態の海塩粒子と気相分子との反応は、まず気相分子と海塩粒子との衝突によって進行し、次に海塩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、海塩粒子中に含まれる Cl は気相中の OH ラジカルと反応し、液滴中に OH を生成すると同時に Cl₂ 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。

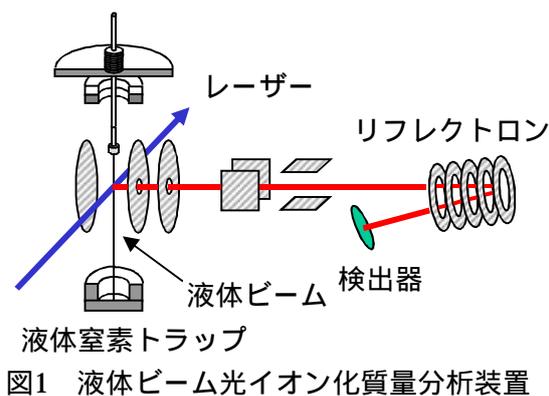
溶液表面における溶質の溶媒和構造は、理論計算や実験によって研究が進められている。第一原理計算では、水溶液表面におけるハロゲン化ナトリウムの溶媒和構造に関して、次のような結果を示している。NaF は、水溶液表面にほとんど存在しない。NaCl では、Cl が内部と同程度に表面に存在する。NaBr や NaI では、Br、I が表面に過剰に存在する。このような表面濃度の増加は、陰イオンの分極率の増加に起因すると考えられている。この理論計算による結果が事実ならば、海塩粒子中に Cl のわずか 1/600 の濃度だけ含まれる Br も、表面の反応に関与する可能性が大きい。

また、I の液体表面における電子状態についても、理論計算がなされている。I は溶液中において、電子が周りの溶媒に溶媒和している状態に遷移する CTTS バンドを持つが、溶液表面では CTTS バンドが赤方遷移するという計算結果が示されている。

一方、実験では、和周波発生による液体表面の水分子の振動分光がなされているが、いくつかのグループで異なる見解を示しており、詳しいことはわかっていない。本研究では、液体ビーム法に、レーザー光イオン化と飛行時間型質量分析器を組み合わせ用い、水溶液表面 1 nm 領域におけるヨウ化ナトリウムの溶媒和構造を実験により解明することを目的とした。

【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すると、溶媒や溶質の多光子イオン化が起こるが、溶媒和電子の平均自由行程は約 1 nm であるので、液体表面 1 nm 領域から電子及びイオンが選択的に気相中に放出される。

次に、実験装置の概略を図1に示す。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飛行時間型の質量分析器によって検出し、それらの生成量の照射レーザー波長依存性を測定した。



【結果と考察】図2に、照射レーザーの波長が220 nm のときに観測された電子の強度を、横軸をNaIの濃度としてプロットしたものを示す。図2のように、電子の強度はNaIの濃度が0.3 M 付近のときに極小値を取り、それ以降はNaIの濃度の増加に従い増加している。これは、NaIの濃度が0.3 M 付近のときに、レーザー照射時における液体ビームからの電子放出の由来が変化することを示唆している。NaIの濃度が0 M、すなわち純水の場合に電子が観測されたことから、このとき電子放出の由来は水であることがわかる。また、220 nm のレーザーはIのCTTSバンドに共鳴していることを考慮すると、NaIの濃度が0.3 M 以降のとき、電子放出の由来はIの光吸収による電子脱離であることがわかる。次に、図3は、NaIの濃度が1 M のときに観測された電子の強度を、横軸を照射レーザーの波長としてプロットしたものである。この波長依存性のプロットを2つのガウス関数を用いてフィッティングした。図2の結果から、1 M のNaI水溶液からの電子放出の由来はIの光吸収であると言える。つまり、図3における縦軸の強度は、水溶液表面領域におけるIの光吸収によって放出された電子の強度を示しているため、図3はNaI水溶液の表面の吸収スペクトルと見なすことができる。225 nm 付近に広い吸収があり、バルクのCTTSバンドと位置が一致することから、この吸収は表面領域内のバルクのCTTSバンド由来であると考えられる。一方、245 nm 付近にも吸収バンドが見られ、他の研究グループの結果から、この吸収は最外層表面のCTTSバンド由来であることが考えられる。つまり、IのCTTSバンドは液体表面において赤方遷移することがわかった。

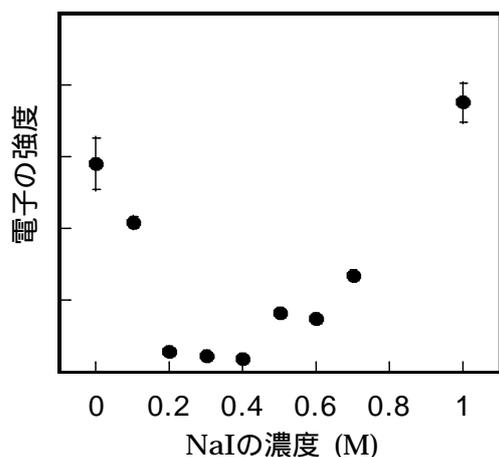


図2 電子の強度のNaI濃度依存

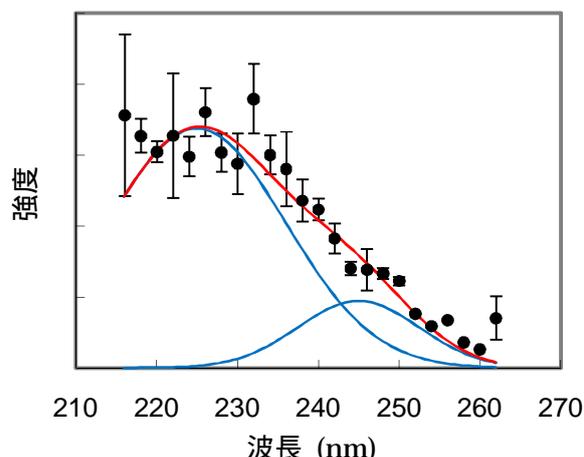


図3 電子の強度のレーザー波長依存