

## 液体ビーム法を用いた液体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)○鹿庭圭将, 東海林真, 平沼洋次郎, 宮島 謙, 真船文隆

【背景】大気化学の分野では、自然界に存在する液滴と気相中の分子との反応が非常に注目されている。例えば、大気中に浮遊している液滴であるエアロゾル粒子は、気相中の塩素化合物と反応し塩素分子を生成させるなど、大気中の化学種の存在量分布に大きな影響を与えている。エアロゾル粒子と気相粒子の反応は、まず互いの衝突により気相分子が液滴の内部に取り込まれ、液滴内部で反応が進むと考えられていた。しかし近年、液滴内部で反応が進むという機構では説明がつかない反応が観測されている。エアロゾル粒子の一つである海塩粒子の中に含まれる  $\text{Cl}^-$  と気相中の  $\text{OH}$  ラジカルの反応は、その反応速度定数から液体内部ではなく、液滴表面にある  $\text{Cl}^-$  が直接反応するという機構が考えられている。

水溶液の表面分子に関して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に関して、次のような結果を示されている。NaF では  $\text{F}^-$  は水溶液表面にはほとんど存在しない。NaCl では  $\text{Cl}^-$  が内部と同程度に表面に存在し、NaBr や NaI では  $\text{Br}^-$  や  $\text{I}^-$  が表面に過剰に存在する。また  $\text{I}^-$  の水溶液表面における電子状態についても理論計算がなされており、 $\text{I}^-$  は電子が周りの溶媒に溶媒和された状態に遷移する CTTS バンドを持つが、水溶液表面では 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が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、水溶液表面における溶媒和構造を直接観測できる液体ビーム法を用い、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。

【実験方法】まず液体ビームについて説明する。液体ビームは、真空中を流れる連続液体流である。直径 20  $\mu\text{m}$  の小孔があいたアパーチャーが取り付けられたノズルから、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、ノズルの先端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 程度に保つことができる。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、電子の平均自由行程が約 1 nm であるので、液体表面 1 nm 以内の領域から電子およ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

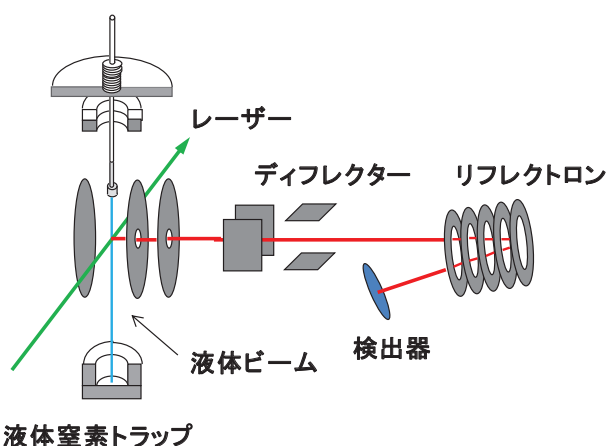


図 1 液体ビーム光イオン化質量分析装置

方へ向かって導入した。真空中の導入された液体は、液体窒素トラップによって凍結捕捉した。真空容器全体は油拡散ポンプによって排気した。この液体ビームに対して、水平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やイオンを飛行時間型の質量分析器により検出し、それらの強度の照射レーザー波長依存性を測定した。

【電子検出による表面  $I^-$  の有無について】 図 2 は NaI の濃度が 1 M のときに観測された電子の強度を、照射レーザーの波長に対してプロットしたものである。得られた曲線は 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。まず 225 nm 付近を中心として広い吸収帯がある。これはバルクの CTTS バンド（赤線）と一致する。この吸収は表面の深いところに存在する  $I^-$  の吸収スペクトルであるといえる。また、バルクの CTTS バンドより長波長側にも吸収帯が見られ、これは他のグループの研究結果を考慮すると、表面域由来の CTTS バンドであるといえる。つまり、 $I^-$  は表面域に存在し、その  $I^-$  由来の CTTS バンドは赤方遷移することがわかった。

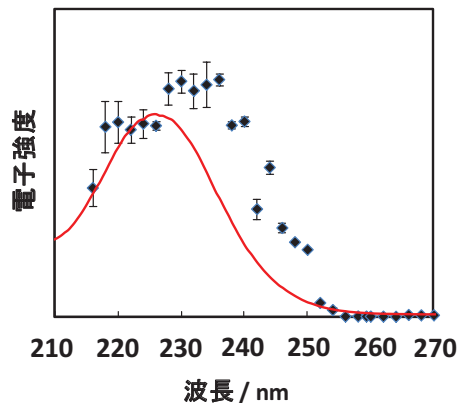


図 2 電子強度の照射レーザー波長依存性

【正イオン検出による表面  $Na^+$  の有無について】 光照射において、電子脱離により表面の負電荷が減少することで、クーロン反発により表面から正イオンが放出されることがある。本研究の場合、 $Na^+(H_2O)_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) と  $Na^+(NaOH)(H_2O)_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) が主に観測された。以降、これらをまとめて正イオンとする。図 3 は NaI の濃度が 1 M の時に観測された正イオンの強度の合計を照射レーザーの波長に対してプロットしたものである。まず 225 nm 付近に広い吸収帯がある。これは電子の時の結果と同じであり、バルクの CTTS バンド（赤線）と一致する。この吸収は、表面の深いところに存在する  $I^-$  からの電子脱離により負電荷が減少することで、その付近に存在する正イオンがクーロン反発により放出されたものであると考えられる。つまり表面の深いところに正イオンが存在するということが考えられる。しかし、電子の場合に見られたバルクの CTTS バンドより長波長側の吸収帯が正イオンの結果では見られないことがわかる。これは、表面域  $I^-$  からの電子脱離により負電荷が減少するが、その付近に正イオンが存在せず、その結果クーロン反発による放出が起らないと考えられる。つまり、正イオンは表面の深いところには存在するが、表面域には存在しないと考えられる。

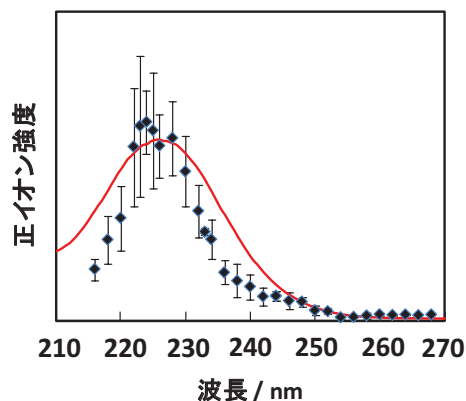


図 3 正イオン強度の照射レーザー波長依存性

【結論】 表面領域 1 nm 以内において、 $I^-$  は表面域にも表面の深いところにも存在するが、 $Na^+$  は表面域には存在せず、表面の深いところに存在するということを実験的に確認した。