

## 4D17

### 液体ビーム法を用いた電解質水溶液表面におけるイオンの存在状態と異種イオンの効果の解明

(東大院・総合)○平沼 洋次郎, 鹿庭 圭将, 東海林 真, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】 対流圏大気中では、エアロゾル粒子である海塩粒子と、気相分子とが反応し、 $\text{Cl}_2$  が放出されることが報告されている。電解質水溶液の表面には溶質イオンは存在しないため、その反応は粒子内部で進行すると考えられてきた。近年になって溶質イオンの持つ分極率を考慮した理論計算に基づいて、溶質イオンによっては水溶液表面にも存在し、表面領域において反応が進行するという考えが提案された。この反応過程を解明するためには、水溶液表面における溶質イオンの存在状態の理解が重要であり、理論計算および実験の両面から研究が進められている。理論計算では、水溶液表面におけるハロゲン化ナトリウムに関して、 $\text{F}^-$  は水溶液表面にはほとんど存在せず、 $\text{Cl}^-$  は内部と同程度に表面に存在し、 $\text{Br}^-$  や  $\text{I}^-$  は表面に過剰に存在するという報告がされている。つまり、水溶液に複数のイオンが存在する場合、分極率の大きいイオンが優先して水溶液表面に分布することが示されている。

さらに、 $\text{I}^-$  の水溶液表面における電子状態についても理論計算が行われており、 $\text{I}^-$  は水溶液中において放出される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 (Charge Transfer To Solvent) を持つが、水溶液表面最外層では CTTS バンドが赤方遷移するという結果が示されている<sup>1)</sup>。本研究では、水溶液表面における溶媒和構造を直接観測するために、液体ビーム法とレーザー光を NaI 水溶液の CTTS バンドに共鳴させる光イオン化法を組み合わせ、ハロゲン化ナトリウム水溶液表面から 1 nm の領域におけるイオンの存在状態を実験によって解明することを目的とした。

【実験】 実験装置の概略を図 1 に示す。液体ビームは、真空中を流れる連続液体流である。白金アパーチャーを用いた直径 20  $\mu\text{m}$  の穴をもつノズルから、液体クロマトグラフ用のポンプを用いて液体を流すと、液体がビーム状に放出される。液体ビームは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、真空容器中の圧力を  $10^{-6}$  Torr 程度に保つことができる。この液体ビームに対して真空中で NaI 水溶液を導入し、レーザーを照射した。

Neumark らは試料の種類、濃度を変え、特定のレーザー波長を照射したところ、試料に関わらず電子の結合エネルギーが同じであることを示し、 $\text{I}^-$  の電子は 1 光子を吸収することで溶媒和電子となり、もう 1 光子吸収することで電子が気相中に放出されるという 2 光子イオン化が起こることを明らかにした<sup>2)</sup>。電子の平均自由行程が約 1 nm であることから、気相中に放出された電子は水溶液表面 1 nm 領域における  $\text{I}^-$  の電子である。我々は、照射レーザー波長依存性を測定することで、表面 1 nm 領域の  $\text{I}^-$  の吸収スペクトルを得た。さらに、電子が放出されると液体内は正に帯電し、クーロン反発を受けて正イオンが放出される。この観測される正イオン強度の照射レーザー波長依存性についても測定を行った。

【結果と考察】 図 2 は NaI の濃度がそれぞれ (a) 0.5 M、(b) 1.0 M、(c) 1.5 M、(d) 2.0 M のときに

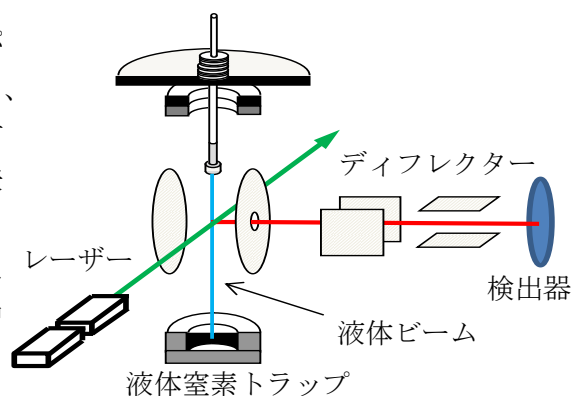


図 1 液体ビーム光イオン化装置

観測された電子の信号強度を、照射レーザーの波長に対してプロットしたもの(フォトエミッションスペクトル)である。点線は NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルである。いずれの濃度においても 225 nm 付近を中心として信号強度が強くなっている。NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルも 225 nm 付近に強い吸収帯である CTTS バンドがあることから、表面領域 1 nm 以内のバルクの CTTS バンド由来であると考えられる。次に、長波長側を見ると、(a) 0.5 M においては、NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルとほぼ一致しているが、(b) 1.0 M、(c) 1.5 M、(d) 2.0 M と濃度が高くなるに伴って、長波長側にピークをもつようになることがわかる。この電子は他のグループの研究結果を考慮すると、表面最外層に存在する  $I^-$  に由来するといえる。つまり、 $I^-$  は表面領域 1 nm 以内においてバルク寄りにも表面最外層にも存在し、濃度を上げるにつれて最外層に存在する割合は高くなることが明らかになった。

図 3 (a) は NaI の濃度がそれぞれ(a) 0.5 M、(b) 1.5 M のときに観測された正イオンの信号強度を、照射レーザーの波長に対してプロットしたものである。0.5 M の NaI の傾向は、図 2 (a) NaI 0.5 M のフォトエミッションスペクトルの傾向とほぼ一致していることが分かる。一方、NaI 1.5 M の傾向は、図 2 (c) NaI 1.5 M のフォトエミッションスペクトルでは観測された長波長側の吸収が観測されず違いが見られた。正イオン放出の過程は、液体にレーザーを照射し、液体内の  $I^-$  の電子が脱離することによって液体内が正に帯電し、そこでクーロン反発が生じて液体外に正イオンが放出されるものであり、その正イオンを検出していると考えられる。イオン検出の際には長波長側での強い正イオンの信号強度が検出されなかったことから、表面最外層には  $I^-$  が存在し、 $Na^+$  は液体表面には存在していないことが明らかになった。

図 4 (a) は NaI 水溶液 1.5 M に対してレーザー波長(a) 224 nm、(b) 260 nm を照射した際の質量スペクトルである。表面最外層に存在する  $I^-$  の CTTS バンドに共鳴する長波長側の(b) 260 nm では  $H_2O$  のみが付いたクラスターが多く検出されている一方、バルクに存在する  $I^-$  の CTTS バンドに共鳴する短波長側の(a) 224 nm を照射すると、NaOH が付いたクラスターが検出されている。NaOH の生成は  $Na^+$  と  $I^-$  に由来すると考えられる。以上の結果からも、 $Na^+$  は液体表面には存在せず内部に存在していることが明らかになった。

【文献】 1) P. Jungwirth, D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6361.

2) A. T. Shreve, T. A. Yen, D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 216.

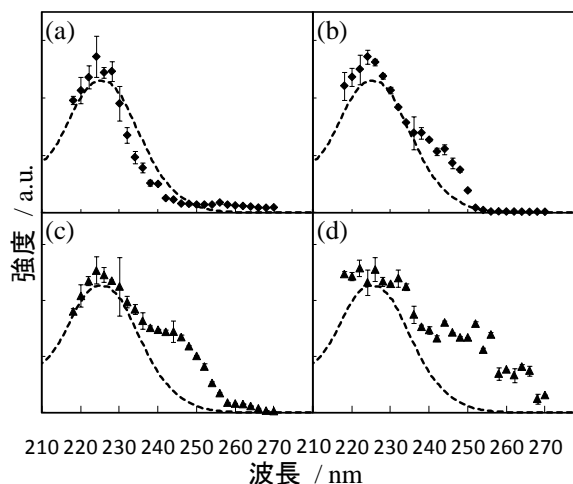


図 2 NaI 水溶液の濃度 (a) 0.5 M (b) 1.0 M (c) 1.5 M (d) 2.0 M における電子信号強度の照射レーザー波長依存性

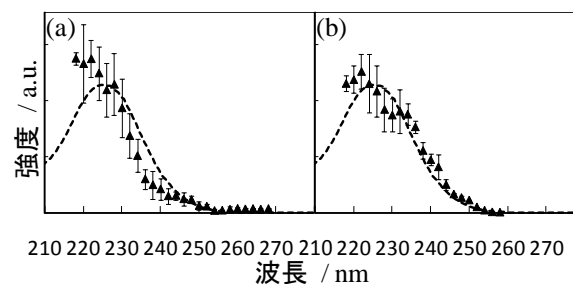


図 3 NaI 水溶液の濃度 (a) 0.5 M (b) 1.5 M における正イオン信号強度の照射レーザー波長依存性

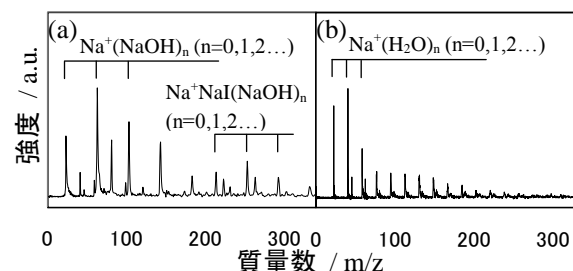


図 4 NaI 水溶液 1.5 M に対してレーザー波長 (a) 224 nm (b) 260 nm を照射した際の質量スペクトル