

1B19 NaI ナノ結晶イオンへのメタノール分子吸着反応

(東北大院理¹・京府大人環²) 美齊津文典¹, 鶴田 護¹, 古屋亜理¹, 角山寛規¹, 大野公一¹, リントゥルオト正美²

【序】アルカリハライドクラスターは、バルク結晶の部分構造をなすことが従来の研究から知られている[1]。例えば、NaI クラスターの一価正イオンでは $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の組成のものが最も安定で、中でも $n = 14, 23, 32$ はそれぞれ $(3 \times 3 \times 3)$, $(3 \times 3 \times 5)$, $(3 \times 3 \times 7)$ 型の直方体構造として安定に存在する。したがってこのようなクラスターに対する分子吸着反応を調べることによって、バルク結晶表面への吸着反応の微視的知見を得ることができると期待される。我々は特にアルカリハライドの潮解や溶解過程を分子レベルで解明することを目的として、水やアルコール等の極性分子が吸着したナノクラスターに関する研究を行っている。今回はメタノール分子が吸着した NaI クラスターイオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の質量分析、および紫外光解離の観測を行い、密度汎関数法による理論計算と比較して考察した。その結果、分子吸着反応性のサイズ依存性および幾何構造依存性に関する新たな知見を得た。

【実験】真空中で、レーザー蒸発法で生成した Na 原子およびそのイオンとパルスバルブから噴出した CH_3I との反応によってクラスターイオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ を生成した。さらに別のパルスバルブから He で希釈したメタノール蒸気を導入し、流通セル内で衝突させて分子吸着クラスターイオンとした。これをリフレクトロン型飛行時間質量分析計に導入して観測した。光解離実験においては、最初の飛行領域で特定のイオンを選択した後、紫外レーザー光を照射して解離イオンを再び質量分離して検出した。この測定では質量分離が容易な CD_3OD を主に使用し、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ および $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$, $n = 4-6$ を対象とした。

【質量スペクトルと吸着反応性】質量スペクトルには $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 0-3$) の系列が観測された。この結果から、非反応性イオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の強度に対する CH_3OH が吸着したイオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の全強度を、サイズ n についてプロットした図を図 1 に示す。この図より、特に $n = 6, 13, 15, 19$ で分子が吸着したイオンの相対強度が大きいことがわかる。これらのうち $n = 13, 15$ は、 $n = 14$ の $(3 \times 3 \times 3)$ 型構造に欠陥が存在する構造のために反応性が高いことが以前の研究から指摘されている[1]。しかしながら、 $n = 6, 19$ はそのような直感的な理解は困難であり、理論計算による幾何構造をもとに議論する必要があると考えられる。今回は $n = 6$ 付近のサイズに関する結果を以下に述べる。

【光誘起解離とそのスペクトル】以前に $\text{Cs}_n\text{I}_{n-1}^+$ イオンで吸収が報告されている 5-6 eV の領域で光解離実験を行い、全解離イオン強度の測定から $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ および $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ の解離スペクトルを得た(図 2a-f)。このスペクトルは $\text{Cs}_n\text{I}_{n-1}^+$ イオンの報告[2]を再現し、CIS/3-21G 計算から、15p Na 3s に対応した遷移がこの領域に存在することが明らかとなった(図 2a-f の棒グラフ)。また解離イオンの質量スペクトルでは、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ イオンからは主に NaI の解離 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+ +$

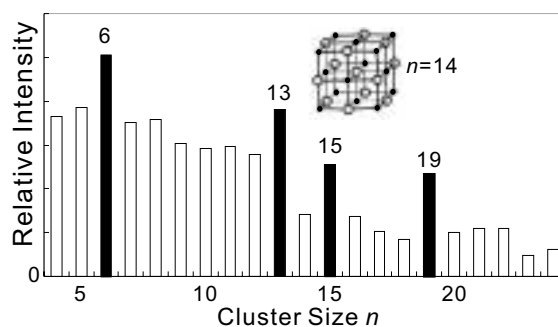


図 1. $[\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m]$ の全強度] / $[\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+]$ の強度] のサイズ依存性。挿入図は $\text{Na}_{14}\text{I}_{13}^+$ の幾何構造。

解離イオンの質量スペクトルでは、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ イオンからは主に NaI の解離 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+ +$

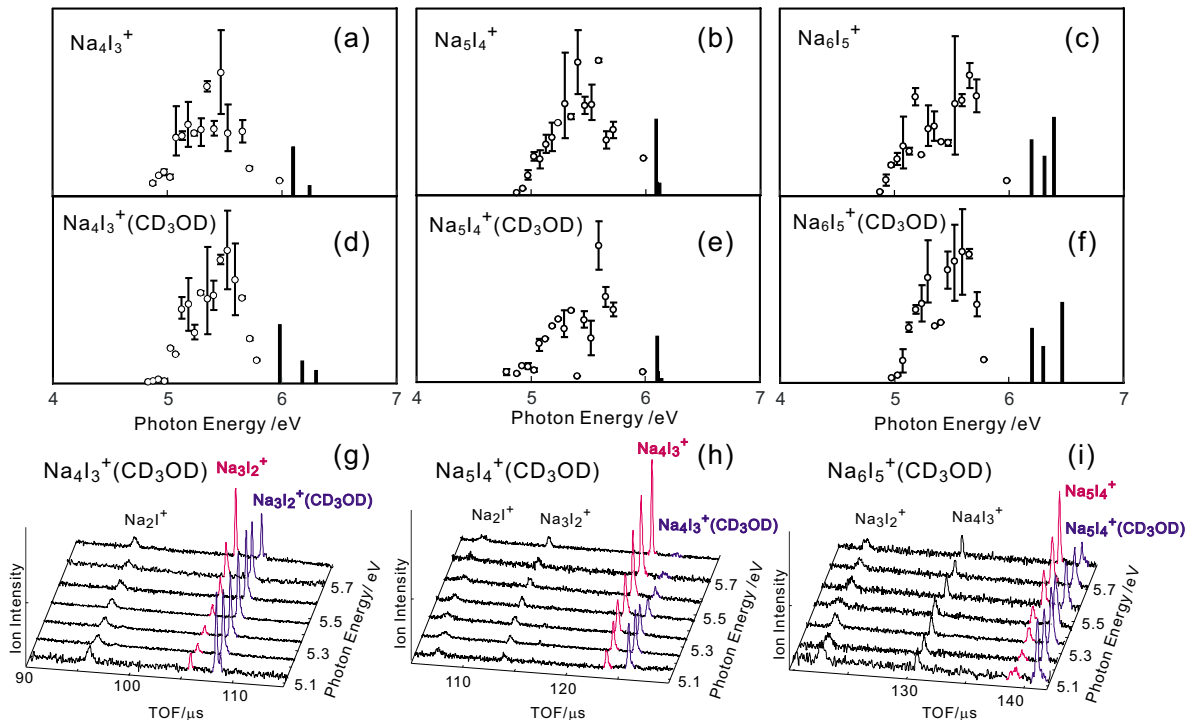
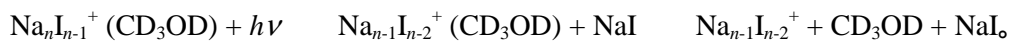
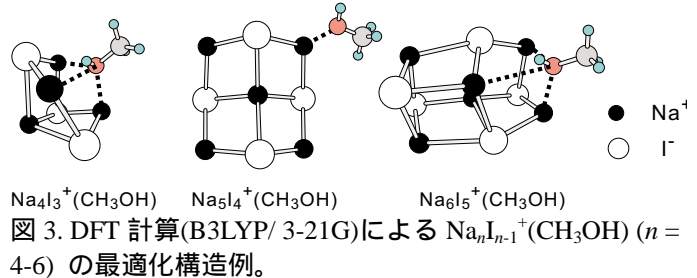


図 2. (a)-(f): $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ および $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ ($n = 4-6$) の光解離スペクトル。棒グラフは CIS/3-21G による計算スペクトル。(g)-(i): $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ ($n = 4-6$) の解離イオン質量スペクトルの励起エネルギー依存性。各質量スペクトルは全イオン強度で規格化してある。

NaI が観測された。これは上で述べた電荷移動状態への遷移の結果、クーロン引力を失った NaI を解離する経路が生じると解釈できた。一方分子吸着イオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ からは、NaI が脱離したイオン $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ と、さらに CD_3OD が脱離した $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+$ が主な解離イオンであった(図 2g-i)。したがって次に示すように、分子吸着イオンでも $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ と同様の機構で NaI がまず脱離し、その後さらに CD_3OD が熱的に解離していると考えられる。



【光誘起解離反応のサイズ依存性と吸着反応性】図 2g-i の結果から $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ から CD_3OD の脱離したイオン $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+$ を生成する割合は $n = 4, 6$ に比べて $n = 5$ で特に大きいことがわかった。これは $n = 5$ で CD_3OD の結合エネルギーが小さいことを示しており、吸着反応性が $n = 4, 6$ に比べて低いということができそうである。この結果は上で述べた質量スペクトルの観測結果とも対応している。こ



のちがいは、理論計算によって得られたこれらの分子吸着 NaI クラスタイオンの幾何構造(図 3)から定性的に説明できる。すなわち、 $n = 4, 6$ では直方体の I の欠陥の位置にメタノールの酸素原子が配位して安定化しているのに対して、 $n = 5$ では 3×3 で安定化した平面構造のクラスタにメタノールが結合しており、容易に脱離すると予想される。観測結果にはこの結合環境の違いが反映されているものと結論した。

[1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).

[2] X. Li and R. L. Whetten, *J. Chem. Phys.* **98**, 6170 (1993).