

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, 真船文隆

【序】海水から気相中に舞い上げられた液滴粒子のことを海塩粒子という。対流圏大気中、特に海上空では、この海塩粒子が気相中の分子と反応して、大気中での化学種の存在量分布に影響を与えていることが知られている。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、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いくつかの反応がある。例えば、NaCl水溶液の液滴とOHラジカルとの反応は、その反応速度定数から、液滴内部ではなく液滴表面にあるClが直接反応し、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という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、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。またこの実験は、水溶液表面における溶媒の溶質との相互作用を観測しているため、溶質の溶媒和構造を直接観測できるような実験が重要となる。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、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、液体表面から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。液体ビームは真

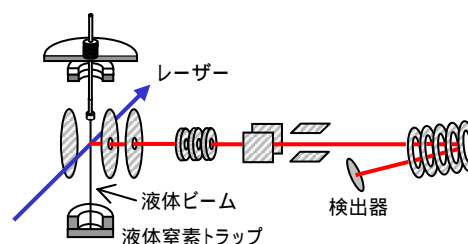


図1 液体ビーム光イオン化質量分析装置

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Nd:YAGレーザーの4倍波(266 nm)を照射し、液体表面から放出されたイオンをパルス電場によって引き出すことにより、飛行時間型の質量分析器によって検出し、その質量スペクトルを測定した。

【結果と考察】NaIの濃度が0.1 M、1 Mのときに得られた質量スペクトルをそれぞれ図2、図3に示す。0.1 Mのときは $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n (n=0,1,2,\dots)$ と $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n (n=1,2,3,\dots)$ が、1 Mのときは $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n (n=0,1,2,\dots)$ と $\text{Na}^+(\text{NaOH})(\text{H}_2\text{O})_n (n=1,2,3,\dots)$ が、主に観測された。

$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は、液体表面でのIの2光子吸収による気相中への電子の放出、表面での負電荷の減少、 Na^+ によるクーロン放出により生成すると考えられる。よって $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の観測は、少なくとも表面にNaIが存在することを示唆している。

また、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は、 H_2O の多光子吸収によってできた H_2O^+ と、周りの水分子とのイオン-分子反応により生成されたと考えられ、これは水由来のクラスターイオンである。図3に示すように、このイオンは1 Mでは観測されていない。これは、光照射によってできた $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ が、近傍にあるIとの電荷移動反応によりお互いに中性化された方が安定であり、その反応によって観測されなくなるためだと考えられる。このことは、0.1 Mで $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ が観測されたことを考え合わせると、NaIのバルクでの濃度の増加によりNaIの表面濃度が増加することを示唆している。

一方、 $\text{Na}^+(\text{NaOH})(\text{H}_2\text{O})_n$ のNaOHは、Iの光吸収によって生成した溶媒和電子が水に付着し、HとOHに解離した生成物OHと Na^+ の結合によって生成されたと考えられる。この仮定は、 $\text{Na}^+(\text{NaOH})(\text{H}_2\text{O})_n$ の強度がNaIの表面濃度を反映している可能性を示しており、今後、バルクのNaIの濃度に対して表面濃度がどのように増加するのかを定量的に求める必要がある。

また、NaIの濃度が1.5 Mの場合は、NaIを含むクラスターイオン $\text{Na}^+(\text{NaI})(\text{H}_2\text{O})_n (n=0,1,2,\dots)$ が観測された。これは、NaIの濃度がある値を超えると、表面で Na^+ とIがイオン対を形成することを示唆している。

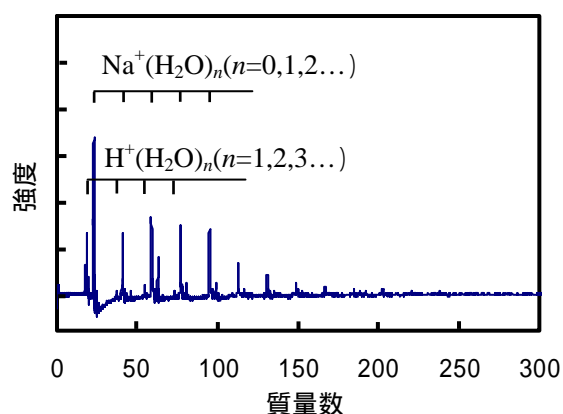


図2 0.1 M NaI水溶液の質量スペクトル

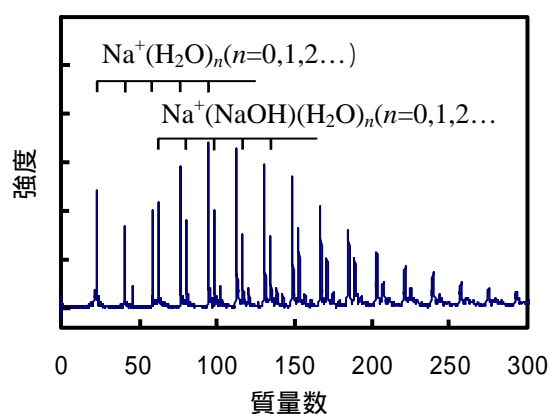


図3 1 M NaI水溶液の質量スペクトル