

3B10

アルカリハライドクラスターイオンの欠陥構造と極性分子吸着反応性

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

【序】 アルカリ金属正イオン M^+ とハロゲン負イオン X^- からなるアルカリハライドクラスターイオン $M_nX_{n-1}^+$ はバルク結晶と類似の格子構造をとることが知られている。例えば、NaI クラスターイオン $Na_nI_{n-1}^+$ で、 $n = 14, 23, 32$ 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[1]。このようなクラスターのサイズを変化させながらその分子吸着反応性を調べることによって、バルク結晶表面の吸着反応の微視的知見を得ることができると考えられる。我々は特にアルカリハライドの溶解・潮解過程を分子レベルで解明することを目的としており、特定のサイズで生じる欠陥構造と吸着反応性の関わりに注目している。本研究では NaI、NaF クラスターイオンに対して分子 ROH [$R = H, CH_3, (CH_3)_2CH, (CH_3)_3C$] を吸着させたときの反応性の変化を、分子吸着クラスターの紫外光解離分光法と密度汎関数法による理論計算によって比較検討した。その結果、分子の吸着構造に関して新たな知見を得た。

【実験】 レーザー蒸発によって生成した Na 蒸気と CH_3I あるいは C_6F_6 との反応によって $Na_nI_{n-1}^+$ と $Na_nF_{n-1}^+$ をそれぞれ生成した。さらにイオンを反応セルに導入して、ROH 分子と衝突させた後、反射型飛行時間質量分析計で検出した。光解離実験では、NaI クラスター系について特定のサイズのイオンを選別した後でレーザー光を照射し、解離イオンを反射電極で質量分離して検出した。解離にはアルカリハライドクラスターイオンの $I\ 5p \rightarrow Na\ 3s$ 遷移[1]に対応する 5.0-5.9 eV のレーザー光を用い、全て一光子過程で進行することを確認した。

【吸着反応性】 NaI クラスター系で反応セルに CH_3OH を導入した場合、質量スペクトルには $Na_nI_{n-1}^+(CH_3OH)_m$ ($m = 0-3$) の系列が観測された。この結果を用いて、非反応性イオン $Na_nI_{n-1}^+$ の強度に対する CH_3OH 吸着イオン $Na_nI_{n-1}^+(CH_3OH)_m$ 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。この図から、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。このうち $n = 6$ については、光解離及び理論計算の結果をもとに最近報告した[2]。また $n = 13, 15$ は、 $n = 14$ の $(3 \times 3 \times 3)$ 型構造(図 1 参照)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。特に $n = 13$ では立方体の中央に向けて欠陥のある「かご型構造」の存在が指摘されてきた[1]。今回はこの $n = 13$ 付近のサイズ領域に関する結果を報告する。

クラスターイオンへの一分子吸着反応性は $M_nX_{n-1}^+(ROH)$ と $M_nX_{n-1}^+$ のイオン強度比から見積もることができる。NaI 系においてこ

の比をクラスターサイズに対してプロットした(図 2)。この図から $n=13$ への反応性は、 H_2O では他のサイズに比べて大きい。H 原子を CH_3 基で置換するごとに減少し、 $(CH_3)_3COH$ では他のサイズと同程度となることが分かった。NaF 系でも同様の傾向が観測された。我々の理論計算 [B3LYP/6-311G(d)] では、 $Na_nI_{n-1}^+$ に対する ROH の吸着反応では OH 基の O 原子が I^- の欠陥位置に

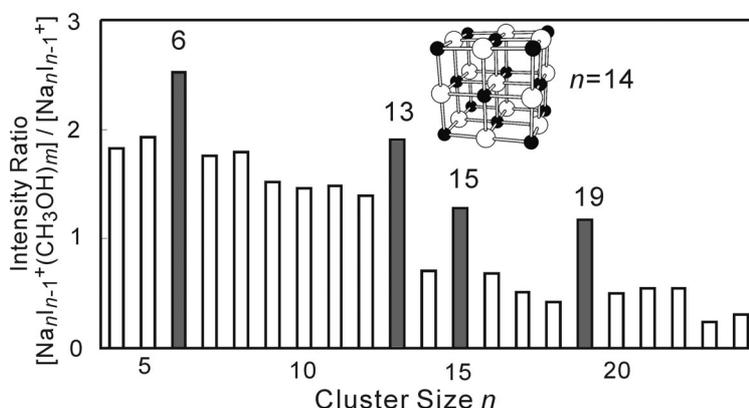
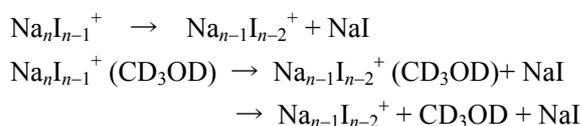


図 1. $[Na_nI_{n-1}^+(CH_3OH)_m]$ の全強度 / $[Na_nI_{n-1}^+]$ の強度] のサイズ依存性。挿入図は $Na_{14}I_{13}^+$ の幾何構造。

配位する傾向が予測されている。したがって ROH の R の部分を変えることは、単純に分子のかさ高さを変えていることに対応すると考えられる。 $n = 13$ は欠陥位置の違いなどから複数の構造異性体が考えられるが、分子が大きくなると吸着反応性が低下するという実験結果は、 $n = 13$ では以前から提案されてきたかご型構造をとっていると考えるとうまく説明できる。すなわち、 $n = 13$ への吸着はかご型構造内部への侵入による過程が多いと考えることができる。また、図 3 は理論計算による $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})$ の最安定構造であり、NaF 系ではかご内部への吸着構造がエネルギー的に最も安定であることが分かった。

【光解離実験】 図 4 に $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ および $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ を質量選別し、220 nm のレーザー光を照射したときの解離イオンの質量スペクトルを示す。以前 $n = 6$ 付近で行った光解離実験の結果[2]と同



様に以下の 2 つの解離過程が観測された。

しかしながら $n = 6$ 付近とは異なり、複数の NaI が脱離したピークも強く観測された。さらに、吸着した CD_3OD を残したまま複数の NaI が解離したイオンも、非常に弱いながらも観測されている(図 4b)の矢印の系列)。この結果は、かご構造内に CD_3OD が強く吸着されていることを示している可能性がある。また解離イオンの相対強度に注目すると、メタノールが吸着したことで明らかに解離過程に変化が見られている。つまり、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ からの解離ではわずかにしか観測されていない $\text{Na}_{11}\text{I}_{10}^+$ を生成する過程が $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ からの解離では強く観測された。今後クラスターサイズ、吸着分子および解離光波長を変化させてさらに光解離実験を行い、これらの強度分布を決定している要因および $n = 13$ のかご型構造について考察する。

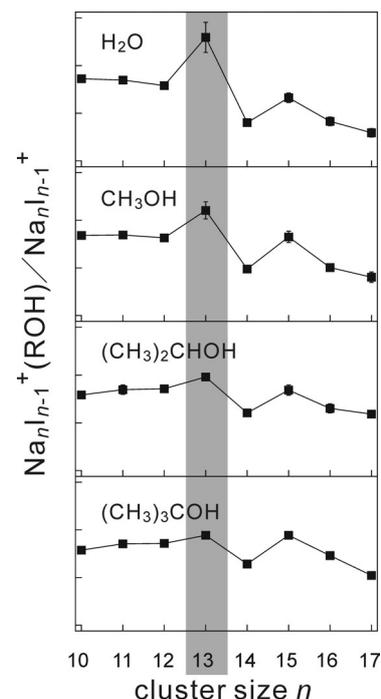


図 2. $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ に対する一分子吸着反応性

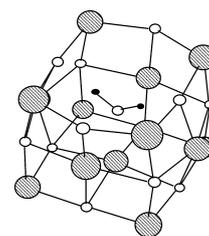


図 3. $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})$ の最安定構造 (B3LYP/6-311G)
灰丸: Na^+ 、白丸: F^-
中央: H_2O 分子

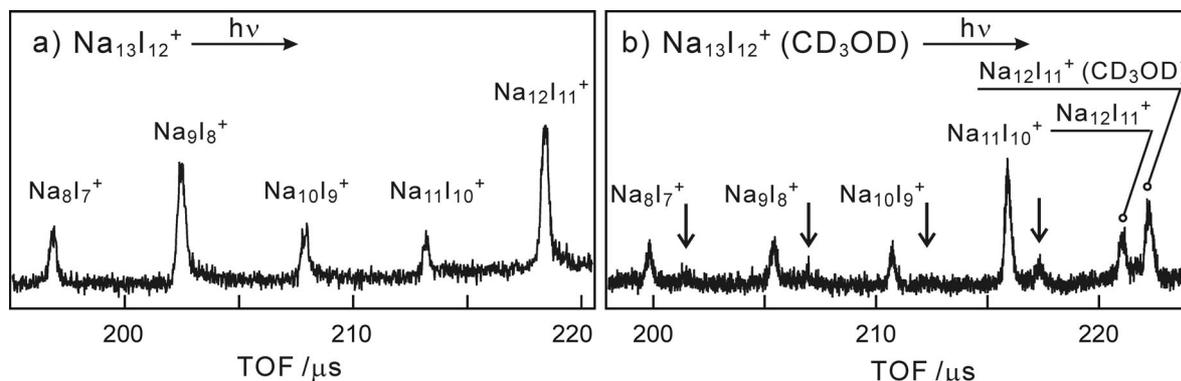


図 4. a) $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ および b) $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ へレーザー光 (220 nm) を照射したときの解離によって生成したイオンの質量スペクトル。矢印は $\text{Na}_k\text{I}_{k-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ の系列を示す。

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

[2] 鶴田他、第 21 回化学反応討論会(2005) 1P68。