

助成番号 0508

塩ナノ結晶の溶解・潮解過程の分子機構の解明

美齊津 文典 (東北大学大学院理学研究科化学専攻)
 リントゥルオト 正美 (京都府立大学人間環境学部)
 鶴田 護 (東北大学大学院理学研究科化学専攻)
 古屋 亜理 (東北大学大学院理学研究科化学専攻)
 大野 公一 (東北大学大学院理学研究科化学専攻)

1. 研究目的

アルカリハライド結晶表面への水分子吸着反応は食塩結晶の溶解や潮解現象の最も初期の過程と考えられ、現在まで多くの研究がなされてきた。これはその反応自体の基礎的重要性とともに、大気中のエアロゾル生成現象の解明^[1]や接触電位法を用いた海水塩分離法の開発^[2]といった応用面からも注目を集めてきたためである。特に近年は発展の著しい顕微鏡技術を用いてアルカリハライド表面の吸着構造が研究され、特に結晶内の欠陥との関連性が議論されてきた^[3,4]。そのような欠陥箇所の大きさや周りの環境はアルカリ原子とハロゲン原子の種類に依存し、そのために吸着反応性はアルカリハライドの種類に依存することが期待される。問題とする吸着構造の微視的な理解の上で、アルカリハライドのマイクロクラスター(アルカリハライドの数個から数十個程度のユニットからなる小集団)の研究も寄与しうると考えられる。

アルカリハライドクラスターに関しては、吸着反応に関する実験的研究^[5-11]および理論的研究^[12-15]のほか、それ以外の種々の性質に関しても30年以上前から種々の分光法を中心とした研究が展開されてきた^[16-32]。その結果、このクラスターはアルカリ原子正イオンとハロゲン原子負イオンから構成された面心立方格子部分構造をとって安定化することが明らかとなっている。たとえばヨウ化ナトリウム NaI のクラスターでは Na^+ と I^- 交互に配列して直方体構造をとるクラスターサイズ(構成粒子数)が安定となる。このとき、直方体の各辺が l, m, n 個の原子からなる場合、 l, m, n のいずれかが偶数ならば全体として Na^+ と I^- 数は等しくなり中性クラスターとして安定化する。また、 l, m, n がすべて奇数ならば Na^+ と I^- の一方の原子が一つ余分となり、一価の正イオンまたは負イオンとして安定に存在することになる。本研究ではこのうち $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の形で表される一価正イオンを対象とするが、直方体構造をとって安定化する代表的なサイズには $n = 14$ [$(l \times m \times n) = (3 \times 3 \times 3)$], 23 ($3 \times 3 \times 5$), 32 ($3 \times 3 \times 7$) がある (Fig. 1)。このようにクラスターのかなり小さなサイズ領域において、す

にバルク結晶の部分構造に類似した構造をとることがわかる。このことから、クラスターにおける吸着反応性の知見がかなり忠実にバルク結晶に反映されることが期待できる。

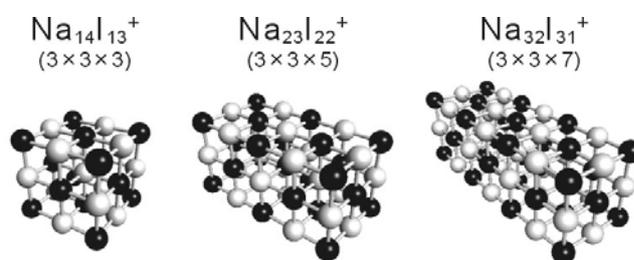


Fig. 1 Schematic cubic geometries of sodium iodide nanocrystal ions.

本研究では、 $n = 10$ 程度までのヨウ化ナトリウムクラスターイオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ に対して、水分子やメタノールなどの水酸基を有する極性分子を反応させて、その吸着反応性がクラスターのサイズや構造にどのように依存するかを明らかにすることを目的とした。具体的には、真空中でアルカリハライドイオンビームを発生させ、試料気体セル中で極性分子と衝突させることによって得られるイオンを質量分析して検出した。さらに特定のイオンを選択して波長可変レーザー光を照射し、光励起によって誘起された解離反応を観測することによって、吸着構造の安定性を調べた。さらに、密度汎関数法に基づく量子化学計算を併用することによって、実験結果との比較を行った。本年度は、特に実験条件の設定が容易なメタノールを吸着分子として選び、 $n = 6$ 付近の小さなクラスターサイズでの吸着反応性がサイズによってどのように変化するかを調べ、考察した^[33]。

2. 研究方法

小さな孔を通して連結された三つのステンレス製真空槽のそれぞれを別の真空ポンプで排気(差動排気)し、そ

の内部に Fig. 2 に示すような部品を製作・設置した^[34]。

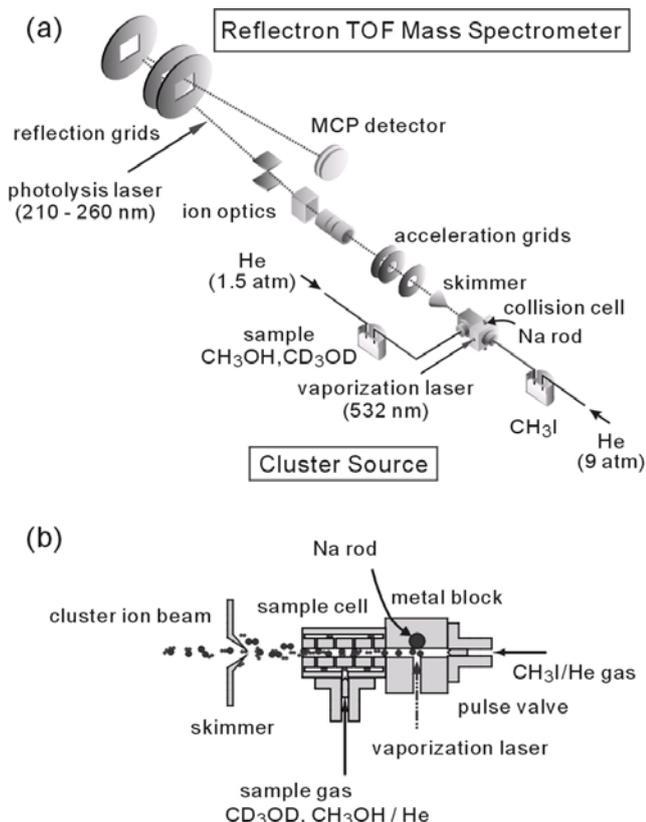


Fig. 2 Schematic drawing of the apparatus. (a) Overall apparatus composed of a cluster source and a reflectron time-of-flight (TOF) mass spectrometer. (b) Part of the cluster ion source.

この装置を用いてナノ結晶イオンの生成と極性分子との反応、生成イオンの質量分析、および光誘起解離に関する測定を行った。パルスNd:YAGレーザーの二倍波 (532 nm) の光を集光して真空中に設置した Na 金属ロッドに照射し、Na 原子あるいはそのイオンを生成した。この蒸気とパルスバルブから噴出した CH₃I とを、金属ブロックの狭い空間内で反応させることによってクラスターイオン Na_nI_{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。このイオンパルスビームをコーン状のスキマーを通して別の真空室に導入し、リフレクトロン型飛行時間質量分析計の加速部分に導入した。ここでイオンパルスの到着のタイミングに合わせて平行平板電極に高電圧パルスを印加して、約 1 keV のエネルギーに加速した。このイオンビームをイオンレンズや偏光板等のイオン光学系に通したのち、定電圧を印加した反射電極で一旦反射させて検出器に導入し

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 CD₃OD を主に使用し、Na_nI_{n-1}⁺ および Na_nI_{n-1}⁺(CD₃OD), n = 4-6 を対象とした。理論計算は、交換相関ポテンシャル B3LYP, 基底関数 6-311G(d) を用いて^[35]、クラスターの構造最適化、零点エネルギー補正を行ったエネルギー計算による安定性の評価および吸着エネルギーの算出、Natural Population 解析 (NPA) による電荷分布の見積もり^[36]を行った。さらにこの方法で求めた幾何構造を用いて励起状態のエネルギー計算を Configuration Interaction Singles (CIS) 法^[37]によって行った。これらの計算はすべて Gaussian03 プログラムパッケージ^[38]を使用し、現有の PC ワークステーションまたは自然科学研究機構の高速演算サーバシステム (富士通、VPP5000) によって行った。

3. 研究結果および考察

3.1 分子吸着イオンのサイズ分布

Fig. 3 に吸着分子を導入しない場合 (a) とメタノール分子を導入した場合 (b) の飛行時間質量スペクトルを示す。

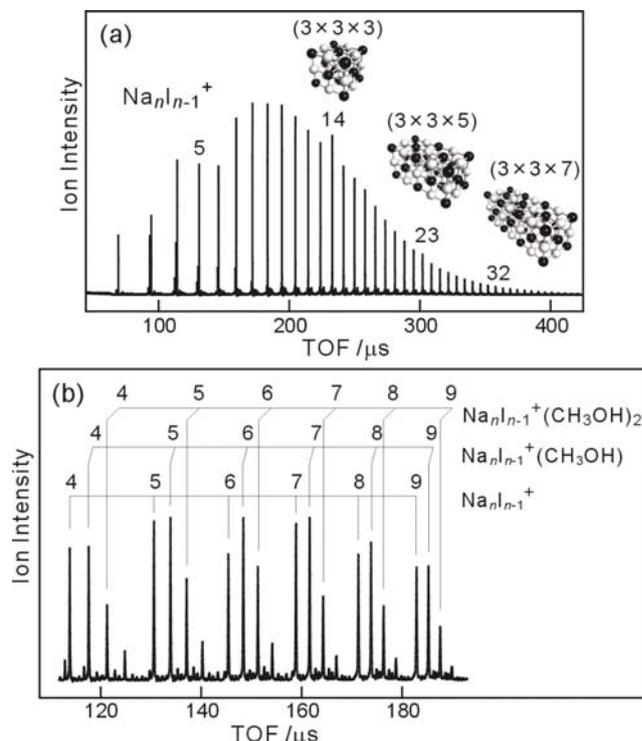


Fig. 3 Typical Time-of-Flight (TOF) mass spectra of (a) sodium-iodide and (b) methanol-adsorbed sodium-iodide cluster ions. The cubic structures of (3x3x3) [Na₁₄I₁₃⁺], (3x3x5) [Na₂₃I₂₂⁺], and (3x3x7) [Na₃₂I₃₁⁺] are shown schematically.

(a)においては $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 、(b)では $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 0-3$)の系列が観測されている。Fig. 3 (a) では、安定な直方体構造となる $n = 14, 23, 32$ のサイズが示してある。もし十分に解離過程を起こしうる程度的高温条件下でクラスターイオンが生成する場合には、これらの安定なサイズで解離過程が停止する確率が高くなり、結果的に安定サイズのイオンが特異的に大きな強度を示す(魔法数と呼ばれる)ことになる。しかしながら Fig. 3 (a) でこれらのサイズのイオンがそれほど強く観測されていないのは、イオン生成条件がある程度低温であることを示していると考えられる。Fig. 3 (a), (b) の結果を用いて、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 に対してプロットした図を Fig. 4 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。すなわちこれらのサイズでメタノール分子の吸着反応性が高いといえる。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アンモニア分子の吸着反応の研究から指摘されている^[5-8]。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。

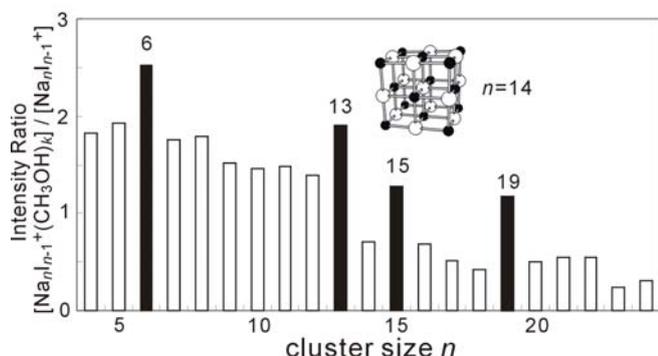


Fig. 4. Intensities of $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})_k$ ions ($k=1-3$) relative to those of $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ as a function of n for 4-24.

The $(3 \times 3 \times 3)$ cubic structure of $\text{Na}_{14}\text{I}_{13}^+$ is shown schematically.

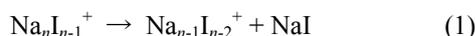
3. 2 光励起と解離過程

以前に $\text{Cs}_n\text{I}_{n-1}^+$ イオンで光吸収スペクトルの報告例^[21-23]がある 4.8–6 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 $n = 4-6$ に対して $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 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 (Fig. 5)。このスペクトルはいずれも 5.5 eV 付近にピークを持つ単一のバンドからなり、 $\text{Cs}_n\text{I}_{n-1}^+$ イオンの報告^[21-23]を再現して

いる。この光解離において解離効率の励起光波長依存性が小さいと仮定すると、得られた解離スペクトルは各クラスターイオンの紫外吸収スペクトルとみなすことができる。得られたスペクトルでメタノール吸着によるバンドの変化がみられないことから、この励起は塩ナノ結晶に起因したものであると考えられる。

実際 CIS//B3LYP/6-311G(d) 計算から、 $\text{I } 5p \rightarrow \text{Na } 3s$ の電子励起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 (Fig. 5 の棒グラフ)。すなわちここで観測された励起電子状態は、ヨウ素原子負イオンの余剰電子がナトリウム原子正イオンに移動した電荷移動状態の性格を持つと考えることができる。理論計算から得られた励起状態は励起されるイオンの幾何学的位置の違いによって 6–9 eV の範囲に広がっており、実験で観測されたバンド位置よりもかなり高エネルギー側にシフトしている。これは、電荷移動状態が実際よりも高エネルギー側に計算される傾向を持つ^[39,40]とされる CIS 計算の特徴に起因していると考えられる。

また Fig. 5 のスペクトルを得る際に、解離イオンの質量スペクトルを各励起光波長に対して測定して、解離イオン強度を求めている。その例として、 Na_5I_4^+ および $\text{Na}_5\text{I}_4^+(\text{CD}_3\text{OD})$ に紫外レーザー光を照射して得られた解離質量スペクトルを Fig. 6 に示す。これらは解離レーザー光 on と off の差によって得られており、下向きのピークは解離前のイオン (親イオン) の減少を示し、上向きのピークは解離によるフラグメントイオン (娘イオン) の生成を表している。また $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ の $n = 3-8$ の親イオンに対して、この図と同様の解離質量スペクトルが得られた。つまりこの結果をまとめると、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ イオンの光解離では主に NaI の解離



が観測されたといえる。この光解離は Fig. 7 に示した過程によって起こっていると考えられる。すなわち、まず上で述べた電荷移動状態への遷移 (関与する分子軌道の例を Fig. 7 の左側に模式的に示した) の結果、中性化された Na と I 原子の対ができる。この Na–I 対は結晶を構成している他のイオンとの間でクーロン引力を失うことになる。その結果これらが解離する経路が生じると解釈できた。さらに、いくつかの NaI が脱離した娘イオンが Fig. 6 a) に現れているが、これらは Fig. 7 で示した解離過程の後に余剰のエネルギーを散逸する熱過程として起こると予想した。

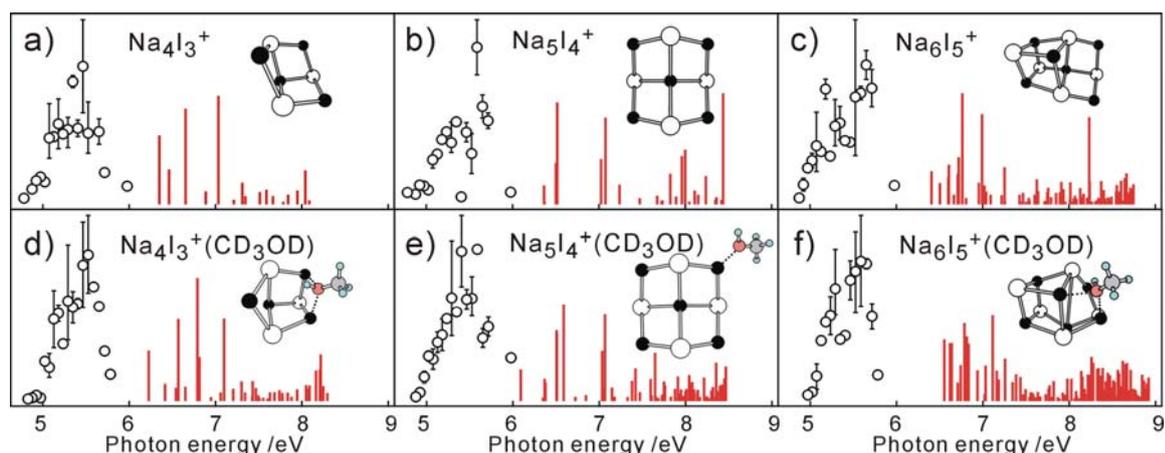


Fig. 5 Photodissociation spectra of $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ and $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ for $n=4-6$ in the excitation energy of 4.8-6.0 eV. Calculated spectra by CIS//B3LYP/6-311G(d) are also shown by stick bars in the range up to 9 eV. Insets are the optimized structures of the ions by the DFT calculations with the same functional/basis sets.

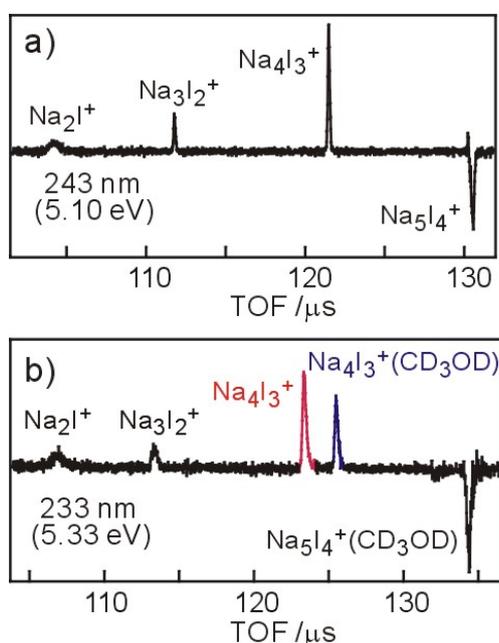


Fig. 6 Photodissociation mass spectra of (a) Na_5I_4^+ and (b) $\text{Na}_5\text{I}_4^+(\text{CD}_3\text{OD})$, obtained by the difference between the photolysis laser on and off. The wavelengths of the photolysis laser were 243 nm (5.10 eV) for Na_5I_4^+ and 233 nm (5.33 eV) for $\text{Na}_5\text{I}_4^+(\text{CD}_3\text{OD})$.

一方、分子吸着イオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ の光解離では、 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 [Fig. 6 b]。ここで、通常分子吸着イオンの解離過程で生成することが予想される分子脱離イオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ は全く観測されていない。したがって分子吸着イオンでも

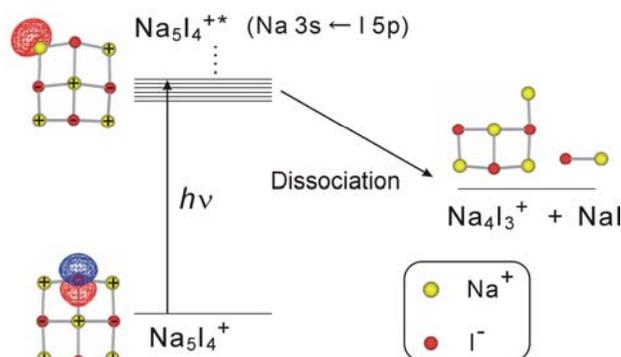


Fig. 7 Photoexcitation and dissociation scheme of Na_5I_4^+ . Left figures are the schematic view of the molecular orbitals which concern with the transitions; I 5p (lower) and Na 3s (upper).

$\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 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。このことは最初の光励起がナノ結晶側に局在していることを示しており、分子吸着イオンの光解離スペクトル [Fig. 5 d-f] が元のナノ結晶イオンのスペクトル [Fig. 5 a-c] とほとんど変わらないことと対応している。結局この場合の光誘起

ながらその強度分布は、励起光波長とサイズに依存して大きく変化することがわかった。Fig. 8 に $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ (CD_3OD), $n=4-6$ の光解離質量スペクトルを励起光エネルギー 5.1-5.8 eV で測定した結果を示す(ただし、各質量スペクトルには解離イオンのみが現れており、縦軸は全解離イオン強度で規格化されている)。

この図を見るとどのサイズにおいても、励起光エネルギーが高くなるにつれて、上の反応(2)で生成する $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+$ (CD_3OD) の強度に比べて、さらに反応(3)を経て生成する $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+$ の強度が増加している。

さらに、 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 $n=4, 6$ に比べて低いといえる。この結果は3. 1節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、3. 3節で述べた分子吸着 NaI クラスターイオンの幾何構造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ーの外側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。

4. 今後の課題

本研究ではアルカリハライドクラスター(ナノ結晶)イオン $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ に対する水分子吸着反応研究の最初の段階として、小さなクラスターサイズ領域におけるメタノール吸着反応性のサイズ依存性を調べた。質量スペクトルから $n=6, 13, 15, 19$ の各サイズで特に反応性が高くなることが明らかとなった。さらに、これらのサイズのうち、 $n=6$ を中心とした領域について分子吸着イオンの光解離分光実験と量子化学計算を行った。その結果、解離イオンの相対強度比の励起光波長依存性が $n=5$ と $n=4, 6$ とで異なる結果が得られ、前者で分子吸着反応性が低い傾向が現れた。この結果は、これらのサイズにおいて理論計算から得られたメタノール分子の吸着位置の違いによって説明することができた。

今後の展開として、同様の観測と計算を水分子吸着反応にも適用する。今回は導入する水蒸気圧力を十分に制御できず予備的な結果しかえられなかったが、全体的な傾向は水分子の場合もメタノール分子の吸着の場合と同じであることが確認されている^[44]。この点についてはさらに観測の信頼度を向上させてから報告する予定である。さらに、 $n=6$ 以外で反応性が特異的に大きい傾

向を示した $n=13, 15, 19$ に関しても、吸着構造との相関を検討していく予定である。このうち $n=13, 15$ は3. 1節で述べたように、直方体構造からの欠陥によってその高い反応性が予測されているが、欠陥構造の具体的な位置についてまだ議論が残されている。例えば $n=13$ に対するアンモニア分子吸着では、 $(3\times 3\times 3)$ の立方体の中心に欠陥があるかご型構造内部への吸着の可能性が指摘されている^[8]。しかしながら他の欠陥構造を除外することもできないと考えられるため、さらに検討の余地がある。最後に $n=19$ については従来までに高い吸着反応性の報告例はなく、幾何構造とどのように関連するのかはまだ明らかではない。ただし今回の観測から、この高い反応性は主にメタノール2分子吸着の割合が多いためであることがわかっている。したがって、このサイズではナノ結晶の異なる2箇所欠陥を持つ構造が重要なのではないかと推測している^[44]。これらの点を明らかにしつつ、これらの研究から極性分子の吸着反応性と幾何構造の関連、およびそのクラスターサイズ依存性から、実際のバルク結晶で起こっている潮解過程すなわち水分子吸着とそれに伴う構造変化に関して、分子レベルでの知見を蓄積していくことを目指していく。

文献等

- [1] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [2] A. Singewald and L. Ernst, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **124**, 223 (1981).
- [3] H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi, and A. Seo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1169 (1997).
- [4] M. Luna, F. Rieutord, N. A. Melman, Q. Dai, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6793 (1998).
- [5] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).
- [6] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6558 (1992).
- [7] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **26**, 201 (1993).
- [8] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **99**, 7604 (1995).
- [9] G. Grégoire, M. Mons, C. D. Lardeux, and C. Jouvet, *Eur. Phys. J. D* **1**, 5 (1998).
- [10] D. J. Fatemi, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. A* **66**, 013202 (2002).
- [11] Q. Zhang, C. J. Carpenter, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3341 (2003).

- [12] R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem.* **100**, 13950 (1996).
- [13] E. V. Stefanovich and T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* **104**, 2946 (1996).
- [14] M. Lintuluoto, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6817 (2000).
- [15] S. Yamabe, H. Kouno, and K. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10242 (2000).
- [16] T. P. Martin, *Phys. Rep.* **95**, 167 (1983).
- [17] E. C. Honea, M. L. Homer, P. Labastie, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 394 (1989).
- [18] E. C. Honea, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **102**, 213 (1990).
- [19] R. D. Beck, P. St. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 122 (1991).
- [20] R. L. Whetten, M. L. Homer, X. Li, F. E. Livingston, P. M. St. John, and R. D. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 112 (1992).
- [21] X. Li, R. D. Beck, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3420 (1992).
- [22] X. Li and R. L. Whetten, *J. Chem. Phys.* **98**, 6170 (1993).
- [23] X. Li and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **26**, 198 (1993).
- [24] F. K. Fatemi, A. J. Dally, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073401 (2003).
- [25] J. Diefenbach and T. P. Martin, *Surface Sci.* **156**, 234 (1985).
- [26] B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* **84**, 5611 (1986).
- [27] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, and M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **45**, 1927 (1992).
- [28] R. Ahlrichs and C. Ochsenfeld, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1287 (1992).
- [29] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **58**, 9972 (1998).
- [30] M. Lintuluoto, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **540**, 177 (2001).
- [31] N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, H. Kudo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **577**, 55 (2002).
- [32] S. Zhang and N. Chen, *Physica B* **325**, 172 (2003).
- [33] F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto, *J. Chem. Phys.* **123**, 161101 (2005).
- [34] K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **117**, 5209 (2002).
- [35] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [36] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [37] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).
- [38] M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [39] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4007 (2004).
- [40] A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 2943 (2004).
- [41] A. Schmid, P. Bräunlich, and P. K. Rol, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1382 (1975).
- [42] M. Szymonski, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, A. Poradzisz, N. H. Tolk, and J. Fine, *Phys. Rev. Lett.* **67** 1906 (1991).
- [43] M. Szymonski, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Korecki, P. Piatkowski, Z. Postawa, M. Piacentini, and N. Zema, *Surface Sci.* **363** 229 (1996).
- [44] M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu (unpublished).

0508

Study on Molecular Mechanisms in Dissolution and Deliquescence Processes of Salt Nanocrystals

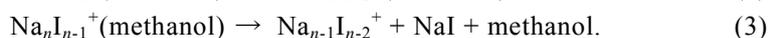
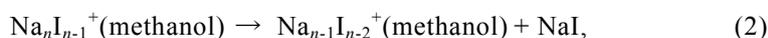
Fuminori Misaizu, Mamoru Tsuruta, Ari Furuya, Koichi Ohno,
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University
and Masami Lintuluoto
Department of Environmental Information, Kyoto Prefectural University

Summary

Adsorption reaction of water or methanol on alkali halide (AH) clusters gives a model of initial stage of dissolution or deliquescence of bulk AH solid. We have examined structures and stability of AH clusters adsorbed with methanol by a photodissociation technique of mass-selected cluster ions and by theoretical calculations based on density functional theory. In a mass spectrum of $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ with methanol, the cluster ions $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ with $n = 6, 13, 15, 19$ were more efficiently observed than other n . In the photodissociation measurements, we first examined the photolysis of bare $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ in the excitation energy of 4.8-6.0 eV. A neutral NaI molecule is found to be dissociated from the $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ ions for $n=3-8$;



From the theoretical calculation, we found excited states predominantly due to the electron excitation of $\text{I } 5p \rightarrow \text{Na } 3s$. This electron transfer weakens the interatomic Coulomb attraction, and thus the neutralized NaI is ejected from the cluster ions. In the photodissociation of $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{methanol})$, following two reactions were mainly observed;



However, elimination of only methanol was scarcely observed in this experiment. Therefore we concluded that NaI is firstly ejected from the cluster ions via the excited states as in $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, and the methanol molecule is subsequently dissociated by consuming the residual excess energy.

From the size dependence of the obtained photofragment ion intensities, we found that the methanol loss (3) is more efficient from $n=5$ cluster ion than from neighboring sizes. These results imply that the adsorption reactivity is higher for $n=4$ and 6 than for $n=5$. This observation can be qualitatively explained by the calculated stable structures of $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ for $n=4-6$; the bare $n=5$ ion has a compact crystal structure ($3 \times 3 \times 1$ sheet), and thus CH_3OH may ligate to the ion weakly. By contrast, the methanol adsorbed on the $n=4$ and 6 probably have higher binding energies, in which the O atoms of the molecule are located at defect sites of the AH cluster ions.