

助成番号 0616

## 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<sup>1</sup>, リントウルオト 正美<sup>2</sup>, 鶴田 護<sup>1</sup>, 古屋 亜理<sup>1</sup>, 大野 公一<sup>1</sup><sup>1</sup>東北大学大学院理学研究科化学専攻, <sup>2</sup>京都府立大学人間環境学部

**概要** アルカリハライド結晶表面への水分子吸着反応は、溶解・潮解初期過程の理解や大気中のエアロゾル生成過程の解明、接触電位法を用いた海水塩分離法の開発といった種々の分野から注目を集めてきた。一方、この結晶のクラスター、例えば NaF クラスターは、正イオン Na<sup>+</sup> と負イオン F<sup>-</sup> から構成され、バルク結晶における面心立方格子構造の部分構造をとることが知られている。そのためにこのクラスターはナノ結晶とも呼ばれ、正イオン Na<sub>n</sub>F<sub>n-1</sub><sup>+</sup> の場合クラスターサイズ  $n = 14, 23, 32$  においてそれぞれ (3×3×3), (3×3×5), (3×3×7) 型の直方体構造となって安定に存在する。したがってクラスターに対する吸着反応を調べることによって、バルク結晶表面に対応した微視的知見を得ることができると期待される。

本研究では Na<sub>n</sub>X<sub>n-1</sub><sup>+</sup> (X = F, I) を対象として ROH 分子 [ROH = H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH] の吸着反応を質量分析、光誘起解離、理論計算を用いて調べることに、上で述べた物理化学現象の微視的知見を得ることを目的としている。前 1 回の助成では、Na<sub>n</sub>I<sub>n-1</sub><sup>+</sup> へのメタノール (CH<sub>3</sub>OH) 分子吸着反応性がナノ結晶の幾何構造とうまく対応していることを、 $n = 4-6$  の領域について明らかにした<sup>[1]</sup>。そこで今回は、ナノ結晶の構造がよりバルクの部分構造に近い領域、すなわちサイズ  $n$  がさらに大きい領域に対象を拡張して研究を行った。

質量スペクトルから、 $n = 10-17$  の領域で Na<sub>n</sub>X<sub>n-1</sub><sup>+</sup> に対する水分子の吸着反応性を求めたところ、 $n = 13$  で反応性が非常に大きくなる傾向が見られた。これは、(3×3×3) の立方体 ( $n = 14$ ) から NaX 一分子が脱離したことによって生じる欠陥構造に、水分子が吸着しやすいためであると考えられる。しかしながら置換基 R が大きくなるにつれて、 $n = 13$  の高い反応性が失われる (目立たなくなる) 傾向が見られた。これは、 $n = 13$  での吸着サイトを形成する欠陥構造についての知見を与えてくれている。このサイズの構造としては、立方体の周縁から NaX が抜けた「周縁欠陥構造」、内部から抜けた「かご構造」、表面から抜けた「表面欠陥構造」の三つが考えられる。理論計算の結果から、これらの構造のうち、かご構造の場合にのみ、ROH 分子が大きくなると吸着しにくくなる傾向を持つことがわかった。つまり、水のような小さな分子ではかご内部に吸着可能だが、R が大きくなるとその立体障害によって吸着できなくなるということである。以上の結果から、 $n = 13$  への ROH 分子吸着において、かご構造の寄与が大きいということが明らかとなった。

[1] F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto, *J. Chem. Phys.* **123**, 161101 (2005).

## 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・潮解初期過程の理解や大気中のエアロゾル生成過程の解明<sup>[1]</sup>、接触電位法を用いた海水塩分離法の開発<sup>[2]</sup>といったさまざまな面から注目を集めてきた。特に最近では電子顕微鏡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いる<sup>[3,4]</sup>。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。これらの吸着構造を微視的に理解するた

めに、気相に取り出した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) の研究が、情報を与えることができると期待されている。

イオン結合性結晶であるアルカリハライドのクラスターに関しては、吸着反応に関する実験的研究<sup>[5-11]</sup>や理論的研究<sup>[12-15]</sup>に加えて、種々の性質に関して 30 年以上前から各種分光法を中心とした研究が行われてきた<sup>[5,16-32]</sup>。その結果、このクラスターはバルク結晶の一部を切り出した構造を形成して安定化していることが明らかとなった。具体的には、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。例えば NaF クラスタは正イオン  $\text{Na}^+$  と負イオン  $\text{F}^-$  から構成され、それらが交互に並んだ配列をとることが知られている。そのためにこのクラスタはナノ結晶とも呼ばれ、一価正イオン  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$  の場合  $n = 14, 23, 32$  においてそれぞれ  $(3 \times 3 \times 3)$ ,  $(3 \times 3 \times 5)$ ,  $(3 \times 3 \times 7)$  型の直方体構造となって安定に存在する。したがってクラスタに対する吸着反応を調べることによって、バルク結晶表面に対応した微視的知見を得ることができると期待される。本研究では  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{I}$ ) を対象として、ROH 分子 [ $\text{ROH} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ] の吸着反応を質量分析、光誘起解離、理論計算を用いて調べ、そのクラスタサイズ(構成粒子数)依存性を詳細に検討している。それぞれのサイズにおける吸着構造を溶解や潮解過程のスナップショットとしてとらえることによって、その動的過程の微視的な解明を目指している。本年度は特に  $(3 \times 3 \times 3)$  の直方体 ( $n = 14$ ) から NaX 一分子が脱離した  $n = 13$  のサイズにおける欠陥構造を議論した。

## 2. 研究方法

詳細は既に公表されている論文<sup>[33,34]</sup>および昨年度の助成研究報告<sup>[35]</sup>に記している通りである。三段に差動排気された自作のステンレス製真空槽を用いてすべての実験(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。

この装置の第一段の真空室内に、レーザー蒸発型のアルカリハライドナノ結晶生成装置および流通セル型反応装置を設置して、分子吸着アルカリハライドナノ結晶イオンを生成した。レーザー蒸発部では、パルス Nd:YAG レーザーの二倍波 (532 nm) の光を Na 金属ロッドに集光・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 (General Valve, Series 9) から噴出した  $\text{CH}_3\text{I}$  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イオン  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$  を生成した。この手法は、NaI 結晶固体に対するレーザー蒸発による直接生成法に比べて、安定で強力なナノ結晶イオンビームを得ることができ、我々はこの手法が最適であるとの結論を得た。さらに別のパルスバルブ (General Valve, Series 9) から He で希釈した ROH 分子蒸気を導入し、上の方法で得た  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$  イオンビームと流通セル内で衝突させて分子吸着クラスタイオンとした。

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第二の真空室に導入した。この真空室にはリフレクトロン型飛行時間質量分析計の加速電極を設置してある。この加速電極群として Wiley-McLaren 型<sup>[36]</sup>と呼ばれる二種類の加速電場を印加できるものを使用し、高い質量分解能を得ることが可能である。ここでイオンパルスの到着のタイミングに合わせて電極に高電圧パルス印加して、約 1 keV のエネルギーに加速した。

さらに、イオンレンズや偏向板によってこのイオンビームの集束や方向を修正し、第三の真空室に導入した。この部分には定電圧を印加した反射電極およびマイクロチャンネルプレート検出器 (浜松ホトニクス, F1552-21S) を設置してある。入射したイオンビームは反射電極で反射させ後に検出器に導入して電流信号としてデジタルストレージオシロスコープ (LeCroy 社, 9344C 型) 上で検出した。これらのパルス実験はすべて 10 Hz で行い、イオン強度の観測では、最低 1,000 回の積算を行って得た質量スペクトルを利用した。

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  $\text{CD}_3\text{OD}$  を主に使用し、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$  および  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  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<sup>[37]</sup>、クラスタの構造最適化、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<sup>[38]</sup>を行った。これらの計算はすべて Gaussian03 プログラムパッケージ<sup>[39]</sup>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計算科学研究センターの高速演算サーバシステムによって行った。

## 3. 研究結果および考察

### 3.1 $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$ イオンの欠陥構造

1. 研究目的の部分で述べたように、 $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}^+$  イオンは  $(3 \times 3 \times 3)$  の立方体構造をとって安定化している。このことは実験的にも  $\text{NH}_3$  や  $\text{H}_2\text{O}$  分子の吸着反応性がこのサイズで低下していることから理解できる<sup>[5-8,33]</sup>。一方  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$  では、 $(3 \times 3 \times 3)$  の直方体から NaF 一分子が脱離することによって欠陥を持った結晶構造が予想される。実際に米国の Whetten らのグループによる  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$  への  $\text{NH}_3$  分子吸着反応の研究では、立方体の中心方向の

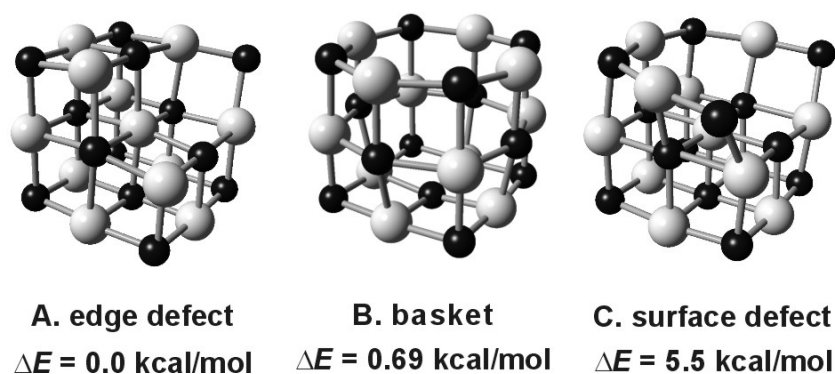


Fig. 1 Optimized structures of  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$  clusters (black;  $\text{Na}^+$ , white;  $\text{F}^-$ ) and relative energies. A; edge-defect, B; basket, and C; surface-defect structures.

$\text{NaF}$  が脱離した「かご構造」を持つことがモンテカルロシミュレーション計算の結果から指摘されている<sup>[6]</sup>。しかしながら、立方体の表面から  $\text{NaF}$  が脱離する箇所としては他にも最低二つは予想することができ、計三つの構造を予測することができる。Fig. 1 は、我々の密度汎関数法に基づいた量子化学計算によって  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$  の三つの最適化構造を示したものである。このうち、構造 A は立方体の周縁から  $\text{NaF}$  が抜けた構造(周縁欠陥構造, edge-defect structure)、構造 B は Whetten らが予測したかご型構造(basket structure)、構造 C は立方体の一つの表面上の  $\text{NaF}$  が脱離した構造(表面欠陥構造, surface-defect structure)である。計算結果からは、このうちの構造 A が最も安定であり、ついで B、C の順となることがわかった。この傾向は  $\text{NaI}$  の場合も同様であった。これらの異性体構造のエネルギー差から、温度 300K でのかご構造 B の最安定構造 A に対する存在比を求めると、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$  で 8.3%、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$  で 0.1%以下となる。したがって  $\text{NH}_3$  吸着で予想されているようなかご構造への吸着が優先的に起こること<sup>[6]</sup>は自明とはいえないことがわかる。そこで本研究では、ROH 型分子一分子が  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ 、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$  に吸着する反応性の系統的な変化から、このサイズにおけるかご構造の寄与の大きさについて考察することとした。

### 3.2 ROH 一分子吸着反応性の R による変化

置換基 R がさまざまな実効的大きさを持つように、吸着分子 ROH として  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  を選んだ。その結果、 $n = 10-17$  の  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$  について、一分子が吸着したイオン  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+(\text{ROH})$  と非反応性のイオン  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$  のイオン強度の比  $[\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+(\text{ROH})/\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+]$  を質量スペクトルから得た。その結果を Fig. 2 に示す。この縦軸は吸着反応性の指

標と考えることができ、 $n = 10-12$  のサイズで平均化した値を各 ROH に対する図で同じになるように定数倍する(規格化する)ことによって、異なる R に対して比較可能としている。

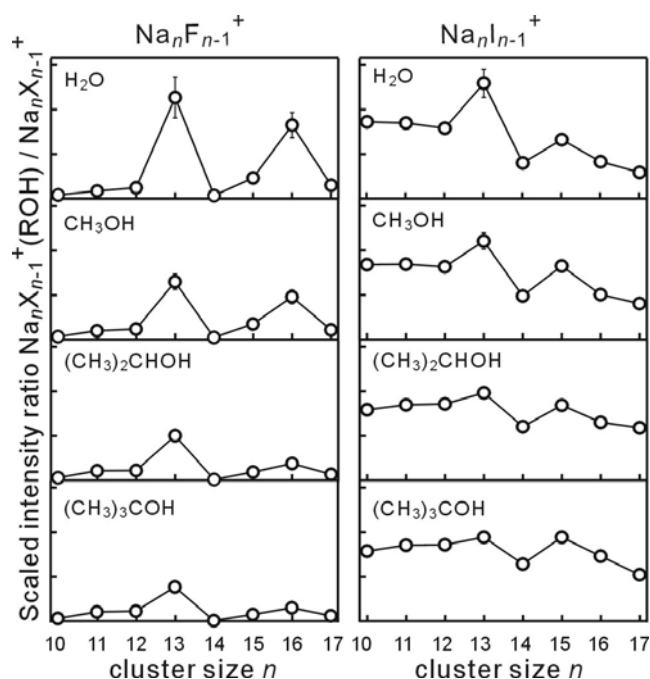


Fig. 2 Scaled ratios of the ion intensities  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+(\text{ROH})/\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$  and  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{ROH})/\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$  as a function of  $n$  ( $10 \leq n \leq 17$ ) for ROH =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , and  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ . Ratios of each species are normalized at the averaged values for  $n = 10-12$ .

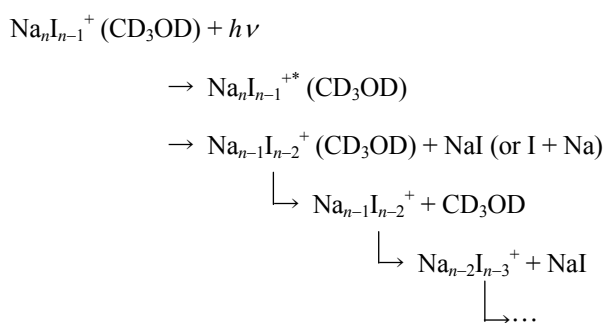
この図を見ると、まず  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$  に対する反応性の場合、以前の報告のとおり  $\text{H}_2\text{O}$  の吸着反応性は  $n = 13$  で非常に高く 14 で極めて低くなっている。これは以前に報告された  $\text{NH}_3$  に対する吸着反応性の傾向とも一致している。ところが R が H から  $\text{CH}_3$  に変化した形の

CH<sub>3</sub>OH の吸着では、水分子の吸着で見られた  $n = 13$  の高い反応性が急速に失われていることがわかる。さらに R が大きくなるにつれて、 $n = 13$  の反応性はますます目立たなくなるが、H<sub>2</sub>O から CH<sub>3</sub>OH への変化ほどその差は大きくないことが明らかとなった。また、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$  に対する水分子吸着反応性についても、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$  の場合と同様に  $n = 13$  が特に大きくなっている。この場合でも R が次第に大きくなるにつれて  $n = 13$  の高い吸着反応性は失われる傾向が見られた。

### 3.3 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ の光解離による安定性のサイズ依存性

$\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$  に対する ROH 分子の高い吸着反応性が、生成する  $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+(\text{ROH})$  の安定性と対応していることを確認するために、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  を試料としてその紫外光解離質量分析を行った。この重メタノール吸着 NaI ナノ結晶イオンの光解離過程と幾何構造については、 $n = 4-6$  の領域について昨年の本報告書および報文にて報告済みである<sup>[33,35]</sup>。それによると、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  に 5-6 eV の領域の紫外光を照射することによって解離が観測され、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+$ 、 $\text{Na}_{n-2}\text{I}_{n-3}^+$  等のイオンが観測された。また、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$  は観測されなかった。この観測結果と量子化学計算の結果から以下の光励起-解離過程が起こっていると結論した。

(1)  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  は 5-6 eV の領域に  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$  の電荷移動状態 (I 5p → Na 3s の電子励起に対応した状態) に起因した多数の励起状態を持つ。(2) この励起状態ではひとつの NaI 分子 (あるいは独立した Na 原子と I 原子) が中性化されて他のイオンからのクーロン引力を失うために解離すると考えられる。(3) さらに熱解離によって CD<sub>3</sub>OD が脱離したり他の NaI ユニットが解離する過程が観測された。(1)-(3) の過程は以下のように表される。



以上の結果を基にして、 $n = 13-15$  の領域で波長 220 nm (エネルギー 5.64 eV) の紫外光を照射して光解離質量スペクトルを観測した。その結果を Fig. 3 に示す。

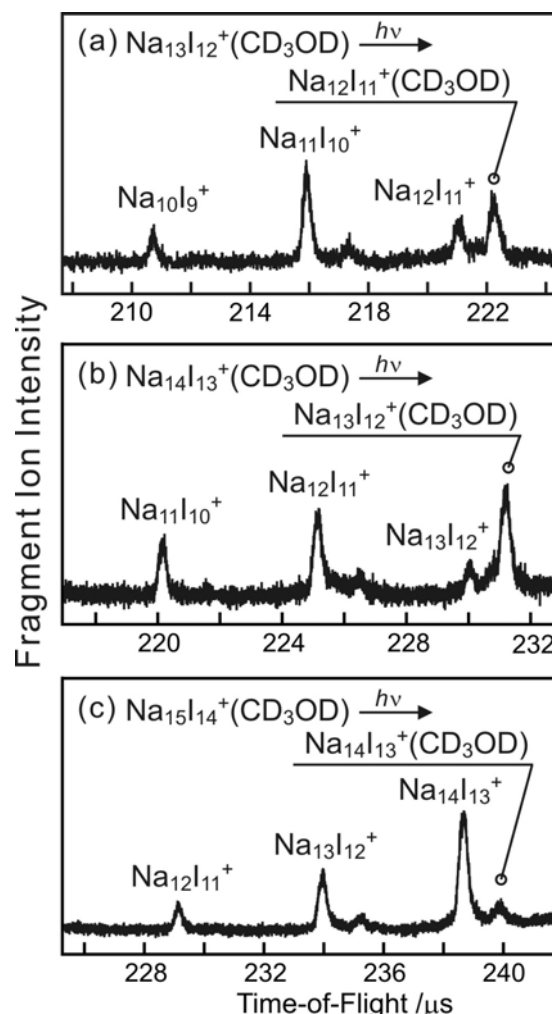


Fig. 3 Typical time-of-flight mass spectra of photofragment ions from  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  for (a)  $n = 13$ , (b) 14, and (c) 15 at a photolysis laser energy of 5.64 eV (wavelength of 220 nm).

この図を見ると、確かに上の解離過程で生成するイオンが現れている。しかしながらそれらの解離イオンの強度分布は  $n$  によって大きく異なっている。例えば、 $\text{Na}_{15}\text{I}_{14}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  からは、NaI ユニットとメタノール一分子が脱離した  $\text{Na}_{14}\text{I}_{13}^+$  が最も強く観測されている [Fig. 3(c)] のに対して、 $\text{Na}_{14}\text{I}_{13}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  からは  $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$  よりも  $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  の方が強く現れている [Fig. 3(b)]。この結果は、安定な解離イオンほど光解離質量スペクトル中に確かに強く現れていることを示していると考えられる。すなわち、立方体構造の  $\text{Na}_{14}\text{I}_{13}^+$  と同

様に、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )は安定構造を形成していると予想することができる。

### 3. 4 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ (ROH)の幾何構造と吸着反応における立体障害

3. 2に述べた  $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$  の ROH 分子吸着反応性の R による変化を説明するために、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ に対して以下の量子化学計算を行った。まず、Fig. 1 で示した三つの予想される欠陥構造の周囲に  $\text{H}_2\text{O}$  分子を配置して、構造最適化を行った。その結果、Fig. 4 右側の図に示したように、それぞれの欠陥位置に水分子がそれぞれ置かれた最適化構造が得られた。これらのどの場合も 1.2-1.4 eV という同程度の吸着エネルギーを持つことがわかった。これらの吸着エネルギーは、欠陥位置以外への吸着 (0.6-0.8 eV) に比べてかなり大きい。すなわち従来の予測どおり、欠陥位置への吸着が優先的に起こっていると考えることができる。このために、欠陥位置の存在する  $n = 13$  で反応性が高く、立方体構造で欠陥のない  $n = 14$  で反応性が小さいと考えられる。また、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )が  $\text{Na}_{14}\text{I}_{13}^+$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )に比べて安定に存在するという、光解離実験結果からの予想とも矛盾しない。

続いて残りの吸着種  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ についても同様の構造最適化計算を行った。さらに得られた最適化構造を出発点として、ROH 分子をナノ結晶から引き離すことによって、Fig. 4 左に示したポテンシャルエネルギー曲線を得た。この図で横軸の  $r$  は Fig. 4 右の図中の矢印で示した軸を表している。実際には、最適化構造 (このとき  $r = 0$ ) から、ROH と  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ の構造を保ったままこの軸に沿って分子を動かしてエネルギーを計算した。この結果を見ると、構造 A, C ではともに類似のポテンシャルが得られ、R が変わってもポテンシャルエネルギー曲線の変化は小さい。これは、最近われわれが  $\text{CH}_3\text{OH}$  の吸着反応について報告した<sup>[33]</sup>ように、吸着種 ROH の O 原子が F の欠陥に位置して吸着するために、R によるエネルギーの違いが小さいためである。それに対して、B で示したかご構造では置換基 R が変わるとポテンシャルに大きな変化が見られた。 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})$ では、 $r = 1.5\text{\AA}$  付近に 0.7 eV の障壁が見られた。これは水分子と結晶イオンとの間の反発がかごの入り口で最大になっていることを示している。一方メタノール分子の吸着では、吸着エネルギー (結合エネルギー) が -0.2 eV と負にな

り、障壁の高さも約 1.5 eV となった。これは R が H から  $\text{CH}_3$ へと大きくなったことによって、かご構造を形成する  $\text{Na}^+$ , F<sup>-</sup>と吸着種との間の立体反発が増加したためである。さらに大きな ROH になると、内部への吸着構造は得られなかった。このため、B のポテン

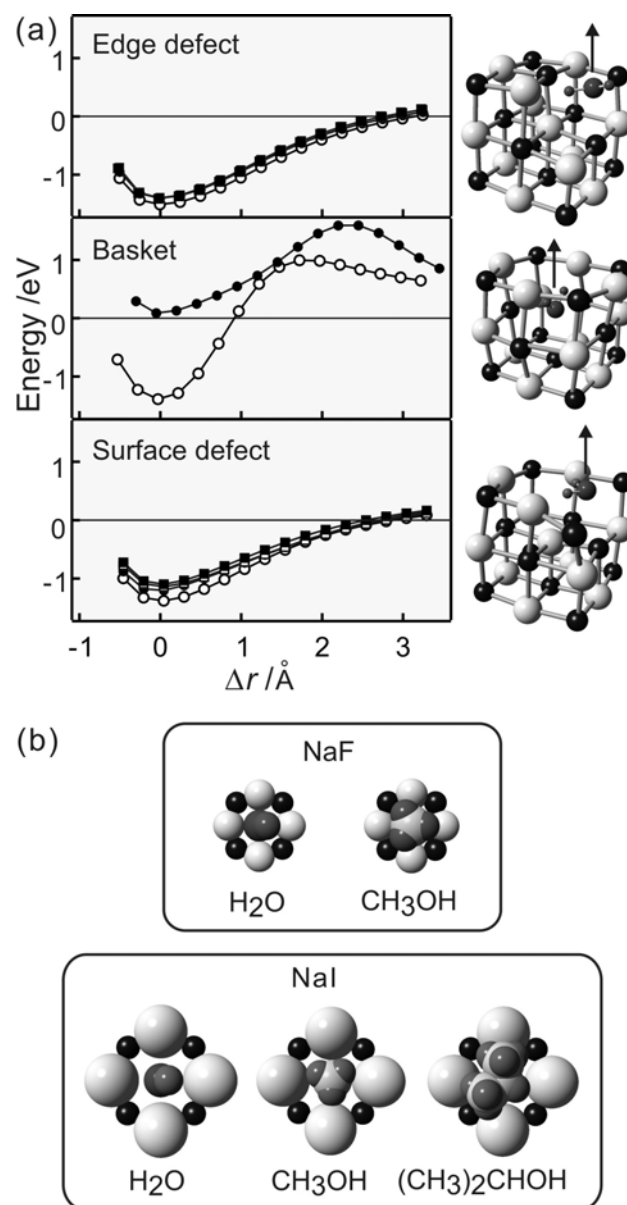


Fig. 4 (a) Potential energy curves along molecular desorption from three types of optimized structures of  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+(\text{ROH})$  (examples of water adsorbate are shown in the right), calculated by B3LYP/6-311G [ROH =  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\circ$ ),  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\bullet$ ),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  ( $\square$ ), and  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  ( $\blacksquare$ )]. (b) Schematic views from the opening surface of  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$  /  $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$  basket structures and adsorbate molecules located at the surface. The  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ , and  $\text{I}^-$  radii correspond to their ion radii, 1.02, 1.33, and 2.20  $\text{\AA}$ , respectively [ref]. Atoms in the adsorbate species have radii proportional to their van der Waals radii [H; 1.20, C; 1.70, O; 1.40  $\text{\AA}$ ].

シャル曲線は $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_3\text{OH}$ のものだけを示してある。すなわちこの計算結果から、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ に対するROH分子の吸着反応では(1) 欠陥位置への吸着が優先的に起こる、(2) 構造A, CではRの大きさの変化が吸着エネルギーに及ぼす影響は小さい、(3) 構造Bでは立体反発のために $\text{H}_2\text{O}$ の場合だけ内部への吸着が可能、ということが予測された。再びFig. 2の実験結果を見ると、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ における縦軸の反応性の指標は、 $\text{H}_2\text{O}$ 吸着の場合に比べて $\text{CH}_3\text{OH}$ では約1/2となり、急激な減少を示している。すなわち、 $\text{H}_2\text{O}$ におけるかご構造内部への吸着反応が $\text{CH}_3\text{OH}$ では不可能であるという違いが、この変化に反映されていると考えられる。

以上のように、かご構造への内部吸着が主に立体障害に起因していることは、ナノ結晶のそれぞれのイオンのイオン半径<sup>[40]</sup>と吸着種のvan der Waals半径<sup>[41]</sup>を用いた考察からも確認することができた。Fig. 4(b)はそれを示した図であり、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ と $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ のかご構造の異性体において、かご入り口の $\text{Na}^+$ , Fイオンとその面上に置かれた吸着種をそれぞれの半径を考慮して配置したものである。これを見ると、NaFの場合には $\text{H}_2\text{O}$ 分子のみがかごの入り口を通過でき、上で述べた吸着反応性の観測結果と対応していることが明らかになった。ただし、これらのイオン半径やvan der Waals半径は厳密に決めることのできない量である上、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ への $\text{NH}_3$ の吸着反応における理論計算の報告でも指摘されている<sup>[14]</sup>ように、分子の接近に伴って、結晶構造が変化することにも注意しておく必要がある。しかしながらこのような単純な考察によって、半定量的に実験結果と一致していることは注目すべきである。また、同様の考察によって、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ に対しては $\text{H}_2\text{O}$ に加えて $\text{CH}_3\text{OH}$ もかご構造内部に吸着可能であると推測することができた。

#### 4. 結論および今後の課題

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 $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ に対するROH型分子吸着反応と幾何構造(特に結晶の欠陥構造)との間の関係を調べる目的で、 $n = 13$ 付近でいくつかのROH分子吸着反応性のサイズ依存性を調べた。その結果、実験と計算の双方からRが小さな分子ではかご構造内部への吸着反応が起こっていることが明らかになった。特に $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ に対しては水分子のみが内部に吸着し、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ では水、メタノールが内部吸着可

能であると考えられる。さらに一般的には、欠陥サイトへの分子吸着エネルギーが非欠陥サイトへのエネルギーに比べて大きいことが理論計算から得られた。このことから、食塩への水分子吸着である潮解過程において、結晶の欠陥構造が重要な役割を果たしていることが推察できた。

今後の研究方向の一つとして、さらに大きなサイズに対して同様の研究を進める予定である。特に我々はすでに、 $n = 19$ において高いメタノール分子吸着反応性を見出している<sup>[33,35]</sup>。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ことによる。このサイズ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。しかしながら今回の $n = 13$ の研究から類推すると、このサイズではナノ結晶の異なる2箇所に欠陥を持つ構造が重要なのではないかと推測している<sup>[42]</sup>。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さらに目指す。またこの研究と並行して、異なる幾何構造異性体を分離検出するイオン移動度分析法の開発を進め、アルカリハライドナノ結晶への適用を行っていく予定である。

#### 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. Jouvét,

- 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] 美齊津、リントウルオト他、ソルト・サイエンス研究財団 2005 年度助成研究報告書、No. 0508.
- [36] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [38] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [39] M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [40] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- [41] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960).
- [42] M. Lintuluoto, M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, and F. Misaizu, unpublished.

No. 0616

## 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 on alkali halide clusters gives a model of initial stage of dissolution or deliquescence of bulk salt crystals. We have examined adsorption reaction of polar molecules having hydroxyl group, ROH, on two sodium halide cluster ions,  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$  and  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ , by mass spectrometry coupled with a laser photodissociation technique in the ultraviolet region and also by theoretical calculations based on density functional theory.

The reactivity has a maximum at  $n = 13$  for water ( $\text{R}=\text{H}$ ), which suggests the role of some defect site, because the  $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{I}$ ) ion has structures with one defect site from the stable cubic  $3\times 3\times 3$  structure of  $\text{Na}_{14}\text{X}_{13}^+$ . From the theoretical calculations, three possible isomeric structures were expected to coexist for  $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$  in the beam; edge-defect, basket, and surface-defect structures. Among these isomers, the edge-defect structure is the most stable, although only the basket isomer was considered in the study of ammonia adsorption on  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$  nanocrystals by Whetten and his coworkers. In the present measurement, we have also found that the “magic” reactivity at  $n = 13$  diminishes with increasing bulk size of adsorbates ROH from  $\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , and  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ . This observation implies that the basket structure of  $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$  has higher adsorption reactivity than others, in which the ROH molecules are adsorbed predominantly on the inside site. In other words, the adsorption reactivity is dominated by the steric hindrance in the adsorption at the inner defect site of the basket structure. This observation was also supported by DFT calculations, photofragment ion distribution from  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$  nanocrystal ions, and also by the simple estimation of inner space of the basket structure using atomic-ion radii for the alkali and halogen ions and van der Waals radii for adsorbates. Dependence of the reactivity on the basket size is also deduced from the experiment and theoretical calculations by comparing the results of  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$  and  $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ .