

助成番号 0710

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¹, リントウルオト 正美², 鶴田 護¹堀 紀聡¹, 古屋 亜理¹, 大野 公一¹¹東北大学大学院理学研究科化学専攻, ²京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⁺ と負イオン F⁻ 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_nF_{n-1}⁺ 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_nX_{n-1}⁺ (X = F, I)を対象として ROH 分子 [ROH=H₂O, CH₃OH, (CH₃)₂CHOH, (CH₃)₃COH] 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よって、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2回の助成では、Na_nI_{n-1}⁺ への ROH 型極性分子の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、さらに $n = 13$ では立方体構造から NaX が抜けた三種類の欠陥構造のうちで、かご構造に対する吸着反応性が高いことを見出した。今回は、 $n = 13$ のかご構造の高い吸着反応性の原因を考察するとともに、 $n = 19$ において見られた高い吸着反応性を理論計算から得られる幾何構造をもとに考察した。

Maxwell-Boltzmann 分布から予想される、最安定構造に対するかご構造の比率は、300K で Na₁₃F₁₂⁺ で 8.3%、Na₁₃I₁₂⁺ で 0.1%以下となる。一方前回の報告から分子吸着イオンのうちでかご構造が占める割合は Na₁₃F₁₂⁺ で約 60%、Na₁₃I₁₂⁺ で約 20%と見積もられた。したがって、かご構造では正味の吸着速度がほかの構造の 10 倍から数十倍程度大きいことになる。これは、吸着反応障壁が大きく、かご内部に侵入した分子が脱離する前にエネルギー緩和によりトラップされる過程を考えると説明できる。また、 $n = 19$ では前々回の分子吸着イオンの質量スペクトルの解析結果から、ROH 分子二個の吸着が優先的に起こっていることがわかった。そこで理論計算によって安定構造を求めたところ、二つのかご状サイトに水分子が一つずつ吸着された構造を見出した。さらに今後の展開に向けて、ナノ結晶の幾何構造を分離した反応研究のための「イオン移動度分析装置」を含む新たな装置の開発を行った。その結果、炭素クラスターイオン C_n⁺ において、 n の増加に伴う直線構造、環状構造、フラレン構造の分離を確認した。

1. 研究目的

凝縮相における種々の物理・化学現象を理解する上で、その一部を切り出した小集団であるナノ粒子やマイクロクラスター(原子・分子数個から数十個程度のユニット)が、実験的にも理論的にも注目を集めてきた。特に気相クラスターについては、気相分子と同様の精密な分光法が適用可能であるために、構造や内部状態、反応性などの知見

が近年蓄積されてきている。本研究で対象とし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の場合にも、30 年以上前から分光学による構造決定や吸着反応素過程に関する研究^[1-28] がなされてきた。その結果、以下のような知見が得られてきている。まずこのクラスターの安定構造は、バルク結晶の部分構造を保っていることが最大の特徴である。すなわち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 Na^+ と負イオン F^- が交互に並んだ配列をとり、中性クラスターで Na_nF_n 、一価正イオンで $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ 、一価負イオンで $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ という組成が主となる。一般にバルク結晶の構造とマイクロクラスターの構造は大きく異なる系が多く、アルカリハライド系はその構造が保存される希少な例である。このような特徴のためにこのクラスターはナノ結晶とも呼ばれ、クラスターがバルク結晶の良いモデルとなると期待できる。さて、このような安定構造の中で、特に閉じた格子構造(直方体構造)を形成すると表面エネルギーが最小となり、より安定となる。このような直方体構造は、中性クラスター Na_nF_n では様々な n の値が対応するが、イオンの場合には限定された n のみが対応する。例えば一価正イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ の場合に、 Na^+ が F^- よりも1個多い直方体(各辺の原子数 $j \times k \times l$) を形成する条件は、「 j, k, l がすべて奇数である」ことである。したがって、これを満たす $(3 \times 3 \times 3)$ 、 $(3 \times 3 \times 5)$ 、 $(3 \times 3 \times 7)$ 型の直方体構造をとるのは、 $n [= (j \times k \times l + 1) / 2] = 14, 23, 32$ のときとなる。実際にこれらのサイズのクラスターイオンは、質量スペクトル中でほかのサイズよりも強く観測される(Fig. 1)。また、クラスターに対する吸着反応の研究からは、特に直方体構造よりも n が1小

さいサイズにおいて反応性が高いことが報告されており、ナノ結晶表面上の欠陥構造が関係していると考えられている^[1, 12-28]。

本研究ではアルカリハライド結晶表面への水分子吸着反応を微視的に明らかにすることを目指して、ナノ結晶を対象とした研究を進めてきた。この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^[29]、接触電位法を用いた海水塩分離法の開発^[30]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^[31, 32]。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。そこで、過去二年と同様に、 $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) 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、そのクラスターサイズ(構成粒子数)依存性を詳細に検討した。特に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。本年度は昨年度に引き続き、 $(3 \times 3 \times 3)$ の直方体

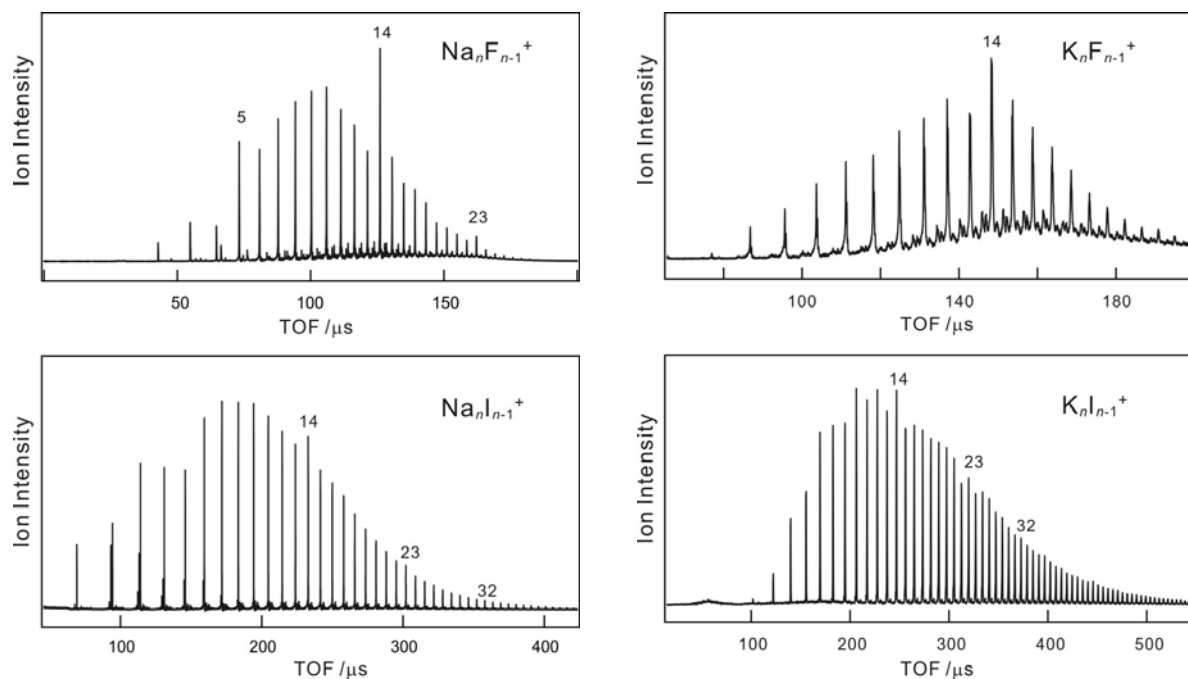


Fig. 1. Time-of-flight mass spectra of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, $\text{K}_n\text{F}_{n-1}^+$, and $\text{K}_n\text{I}_{n-1}^+$

($n = 14$) 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するとともに、 $n = 19$ での欠陥構造についても考察した。さらにこれまでの研究から、ナノ結晶の構造情報を敏感に分析する必要性を認識した。これをふまえて、本年度は衝突断面積の差を利用した幾何構造異性体分離手法である、イオン移動度分析装置の開発を進めてきた。その経過についても報告する。

2. 研究方法

2.1 アルカリハライドナノ結晶イオン生成—反応—質量分析実験

この実験手法についての詳細は、既報の発表論文^[33,34] および昨年度までの助成研究報告^[35,36] に記した。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。この装置の初段の真空槽に、アルカリハライドナノ結晶イオン源および極性分子との反応のための流通セルを設置して、分子吸着アルカリハライドナノ結晶イオンを生成した。イオン源では、レーザー蒸発法による微粒子生成とイオン化を行った。すなわち、Nd:YAGレーザー (Spectra-Physics, GCR150 or New Wave Research, Tempest20) の二倍波 (532 nm) の光をアルカリ金属 (Na, K) ロッドに集光・照射し、金属原子、イオン、電子などからなるプラズマ蒸気を生成した。この蒸気を発生させた金属ブロック中の狭い空間内に、パルスバルブ (General Valve, Series 9) から有機分子 (C_6F_6 or CH_3I) を含む He 気体を吹き出し、反応させることによってクラスターイオン ($Na_nF_{n-1}^+$, $Na_nI_{n-1}^+$, $K_nF_{n-1}^+$, $K_nI_{n-1}^+$) を生成した。この手法は、アルカリハライド結晶固体 (窓板材) 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る。なお、アルカリ金属ロッドはあらかじめ窒素ガスで置換したグローブボックス (United Instruments, UN-650F) 内でステンレス製の芯棒上に整形して製作したものを用いた。生成したイオンビームは、すぐに反応流通セルに導入した。ここには別のパルスバルブ (General Valve, Series 9) から He で希釈した ROH 分子蒸気が導入され、アルカリハライドイオンビームとの衝突によって分子吸着クラスターイオンを生成した。

このイオンビームを差動排気された第二の真空槽に導

入し、反射型飛行時間質量分析計 (リフレクトロン) によって質量分布を観測した。まずイオンパルスの到着のタイミングに同期させてイオン加速電極に高電圧パルスを印加し、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でビームの集束や方向を修正した後、第三の真空槽に導入した。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。入射ビームは反射電極で減速・反射された後に検出器に入射させて増幅し、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) 上で観測した。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 CD_3OD を主に使用し、 $Na_nI_{n-1}^+$ および $Na_nI_{n-1}^+$ (CD_3OD) を対象とした。これは、アルカリハライド結晶の光吸収波長のデータによると、現在のところレーザー発振が容易な 210 nm よりも長波長の光を吸収するアルカリハライドには、NaI (ピーク波長 220 nm)、KI (211 nm)、CsI (213 nm) がある。NaI はその中でも最も長波長の光を吸収するので観測が容易であると予想されるためである。理論計算においては、交換相関ポテンシャル B3LYP、基底関数 6-311G(d) を用いて^[37]、クラスターの構造最適化、零点エネルギー補正を含む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^[38] 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^[39] 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。

2.2 原子・分子・クラスターイオンに対するイオン移動度分析—質量分析装置の開発

イオン移動度分析 (Ion Mobility Spectrometry, IMS) 法は、1960 年頃の誕生当初から、原子分子物理分野における原子・分子 (イオン) 間相互作用に関する研究に用いられるとともに、分析化学分野において簡便な気相イオン分析法として開発が進められてきた。また 1990 年代前半からは気相クラスターや生体関連分子に適用されて、イオンの

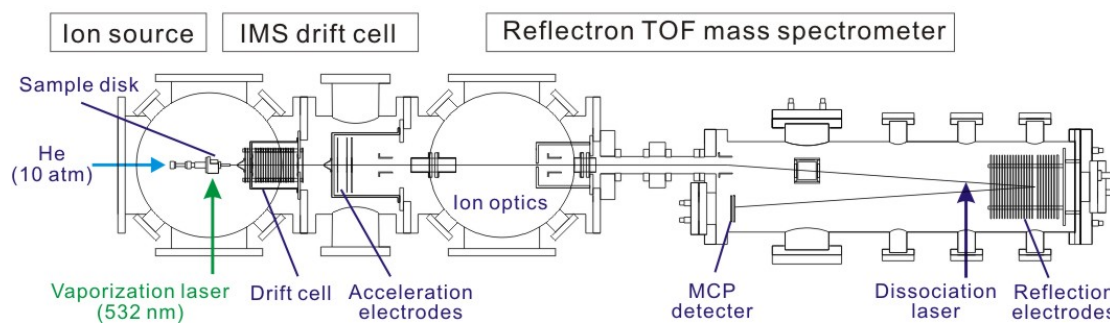


Fig. 2. Schematic view of the apparatus developed for isomer-selected photoexcitation measurement of nanocrystal ions by ion-mobility spectrometry coupled with reflectron time-of-flight mass spectrometry

構造異性体分析法として注目を集めている。さらに近年では大気圧下での有力なガス分析法として、爆発性や麻薬性物質の検出手段として実用化されつつある^[40]。我々は、IMS法を気相クラスターイオンの構造異性体分離に利用することによって、分離された異性体種の分光や反応性の解明を目指している。すなわち、本手法によって、同じサイズではあるが様々な幾何構造をもつアルカリハライドクラスターイオンを分離して、その水分子吸着反応性を研究することが可能となると考えられる。本研究では、その第一段階として、分離種濃度の向上を目指したIMS-飛行時間質量分析装置の開発を行った。さらに、本装置を用いて半導体クラスターイオン C_n^+ の異性体分離を観測し、装置の性能評価を行った。

製作した装置全体の概略図を Fig. 2 に示す。装置は四段に差動排気された真空チャンバーから成り、それぞれの部屋には、(1)レーザー蒸発クラスターイオン源、(2)イオン移動度分析用ドリフトセル、(3)飛行時間質量分析計パルス加速電極、(4)リフレクトロン型飛行時間質量分析計反射・検出部が設置されている。

また、これらのうち本装置の中心部分となるクラスターイオン源からドリフトセル部分の断面図を Fig. 3 に示す。レーザー蒸発イオン源から数 cm 下流に設けた擬スキマーと電極群を通して、He を 0.2 - 1.2 Torr 満たしたドリフトセル(長さ 10 cm, 電場 $E = 6.0 - 15.0$ V/cm)に、生成したクラスターイオンを入射した。このとき、セル直前のイオンゲート電極に 200 - 700 V、幅 500 μ s のパルス電圧を印加してイオンをパルス状に導入した。セル内に入射したイオンはドリフト電場 E で加速されながら He と衝突を繰り返し、最終的には一定のドリフト速度 v_d に達する。このとき v_d は E に比例し、

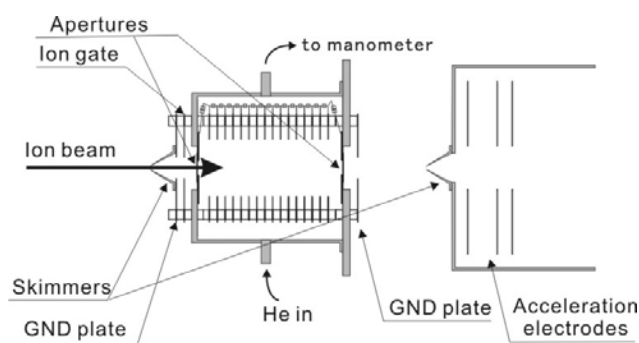


Fig. 3. Cross sectional view of the ion-drift tube for ion-mobility spectrometry

その比例定数がイオン移動度 K と呼ばれる量である。He とイオンとの相互作用が大きいほど、 K および v_d は小さくなる。したがってクラスターイオンにおいて、かさばった構造異性体ほどドリフトセルを抜けてくるのに要する時間(到達時間)が遅くなることになる。実験においては、セルへのイオン導入パルス発生時刻とセル通過後に飛行時間質量分析計の加速パルス印加時刻との間の時間を到達時間として掃引し、得られるイオン強度を観測した。

移動度 K は He 圧力 P や温度 T に依存するので、通常これを 760 Torr、273 K における換算移動度 K_0 を用いて表す。このとき、

$$K_0 = \frac{P(\text{Torr})}{760} \frac{273.16}{T(\text{K})} K = \frac{273.16}{760} \frac{v_d}{(E/P)}$$

となる^[40]。 K_0 は分子(イオン)固有の値であるので、ドリフト速度 v_d は電場-圧力比 E/P に比例して変化することになる。異なる移動度を持つ異性体を分離する際には、 v_d および E/P が小さいほど分離性能は向上する。一方、分離異

性体イオンの分光や反応性の観測を行うためには、 v_d , E/P を大きくして高いイオン強度を得る必要がある。そこで実験では、各クラスターイオンにおいて共存する代表的な異性体を分離できる E/P の上限値を決定することを試みた。実際には E/P の代わりに、より一般的な電場-数密度比 E/N (単位 $\text{Td} = 10^{-17} \text{ cm}^{-2} \text{ V}$) を用いた。

3. 研究結果および考察

3.1 $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$ イオンのかご構造異性体への吸着反応性

昨年の助成研究報告^[36]において、 $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$ イオンの量子化学計算から得られる三つの幾何構造異性体 (Fig. 4) のうちで、二番目に安定な「かご構造」が ROH 型極性分子の吸着反応において重要であることを報告した。まずその実験結果と議論の概要を以下に述べる。

$n = 10 - 17$ の $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ について、一分子が吸着したイオン $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ (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。ここで、置換基 R がさまざまな実効の大きさを持つように、吸着分子 ROH として H_2O , CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ を選んだ。得られるイオン強度の比 $[\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+(\text{ROH}) / \text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+]$ 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 に対して同じになるように規格化して、異なる R に対する吸着反応性を比較した。その結果、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 H_2O の吸着反応性は $n = 13$ で非常に高く 14 で極めて低くなった。ところが CH_3OH 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、さらに R が大きくなるにつれて、ますます目立たなくなることがわかった。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 が大きくなるにつれて $n = 13$ の高い吸着反応性は次第に失われる傾向が見られた。さらに理論計算によって、各異性体に対する ROH 分子吸着サイトを予測した。その結果、R の増加に対して失われた反応性は、かご構造の内部吸着が不可能となることに対応すると考えることができた。実験から得られたイオン強度比から、かご構造吸着の分率は $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ で全吸着反応の約 60%、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ の場合約 20% と見積もることができた。

一方、ビーム内で Maxwell-Boltzmann 分布に従う熱分布が達成されていると仮定し、Fig. 4 に示した異性体構造のエネルギー差を用いてかご構造 B の最安定構造 A に対する存在比を見積もった。その結果、温度 300K でかご構造 B は最安定構造 A に対して、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ で 8.3%、 $\text{Na}_{13}\text{I}_{12}^+$ で 0.1% 以下しか存在していないことがわかった。すなわち、かご構造ではほかの構造に比べて、正味の吸着反応速度が十倍から数十倍程度大きくなっていることを示している。これは、ほかの異性体構造への吸着反応と比べて、かご構造ナノ結晶表面への吸着に大きな反応障壁が存在することに起因していると考えられる。すなわちかご構造内に侵入した ROH 分子は、障壁を越えるのに必要な運動エネルギーがナノ結晶内の様々な振動エネルギーへの緩和によって失われるために、再び脱離されずに内部にトラップされる。一方ほかの構造への吸着では、障壁がほとんどないために吸着された分子の脱離が効率よく起こって平衡に達していると考えられる。

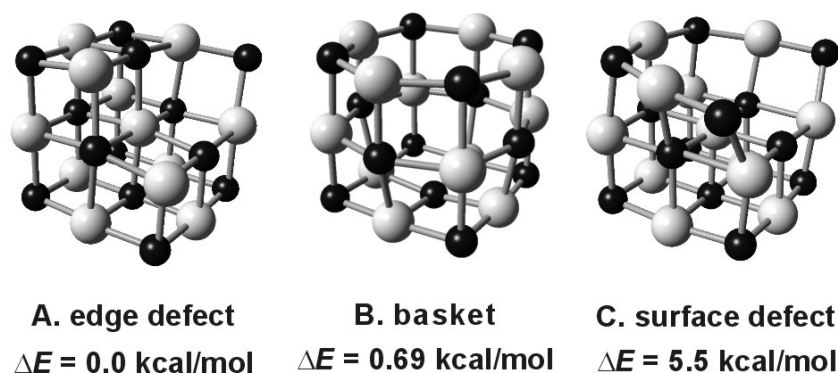


Fig. 4. Optimized structures of $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ clusters (black; Na^+ , white; F) and relative energies. A; edge-defect, B; basket, and C; surface-defect structures.

3. 2 Na₁₉X₁₈⁺イオンにおける吸着反応性とかご構造

昨年度までの報告^[35,36]において、質量スペクトルからNa_nX_{n-1}⁺に対するROH分子の吸着反応性がサイズnにどのように依存するのかを議論してきた。その中で、特にn = 6, 13, 15, 19でROH分子の吸着反応性が高くなることを報告した。さらに、これらのうちn = 6, 13, 15は、n = 5の(3×3×3)型構造や、n = 14の(3×3×3)型構造に欠陥が存在する構造のために反応性が高くなることを議論した。しかしながら、n = 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。このサイズについて、現在までに得られた結果を報告する。

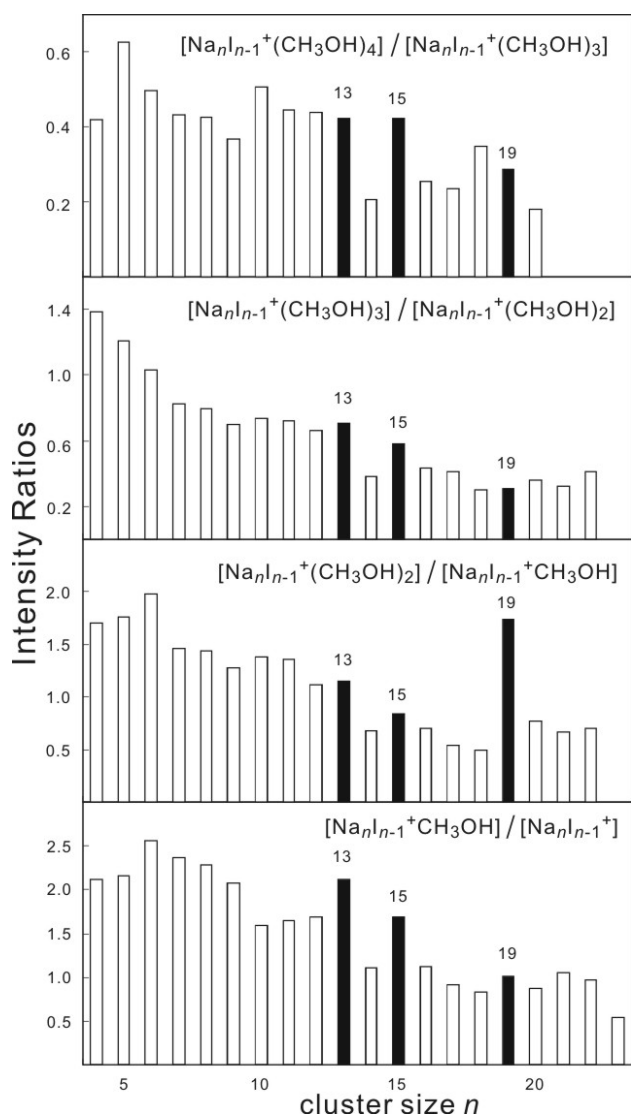


Fig. 5. Intensities of Na_nI_{n-1}⁺(CH₃OH)_k ions (k = 1 - 3) relative to those of Na_nI_{n-1}⁺(CH₃OH)_{k-1} as a function of n for 4 - 24

前回までに報告した吸着反応性の議論では、吸着分子数については質量スペクトル上に現れるピークをすべて考慮していた。ここではまず吸着分子数について考察する。Fig. 5にはNa_nI_{n-1}⁺に対するCH₃OH分子の吸着反応で、一分子ずつメタノールが吸着していく過程を考慮して、それぞれ吸着分子が一つ異なるイオンの比を示したものである。これを見ると、n = 13, 15では特に一分子吸着イオンが強く表れていることを示しているのに対して、19では二分子吸着イオンが高い反応性の原因となっていることがわかる。そこで、n = 19に水二分子を吸着させた系について、様々な構造を初期構造としてその安定構造を求める量子化学計算を行った。ここでは予備的計算として、Na₁₉F₁₈⁺ + 2H₂Oを吸着させた系で得られた構造例をFig. 6に示す。

この結果を見ると、n = 19では確かにかご状の吸着サイトが二か所ある構造が存在していることがわかる。したがってこのサイズの場合にも、3. 1に述べたNa₁₃X₁₂⁺のROH分子吸着反応性で行ったのと同様の実験によって、そのかご構造吸着反応を検証することが可能であると予想できる。この実験については、将来の課題としたい。

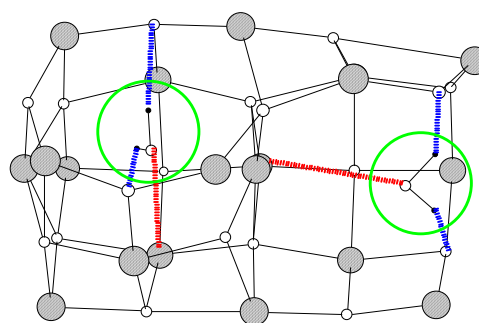


Fig. 6. One of the optimized structures of Na₁₉F₁₈⁺(H₂O)₂ ions obtained by B3LYP/6-311G calculation

3. 3 分子吸着イオン Na_nX_{n-1}⁺(ROH)_mの構造と潮解反応に関する研究の展望—幾何構造を分離したイオンの反応性の研究—イオン移動度分析法の適用

過去二年間の研究成果から、ROH型分子吸着反応に対してアルカリハライドナノ結晶イオンNa_nX_{n-1}⁺の幾何構造がどのように関係するのかを調べてきた。その結果、直方体構造とそれに対する欠陥サイトのような、大きな構造の違いに対する吸着反応性については、実験的にもある程度知見が得られてきた。しかしながらナノ結晶の様々な

幾何構造の違いによる反応性の変化の評価は、理論計算に頼らざるを得ない部分が多い。そこで、実験的にさまざまな異性体を分離して吸着反応を調べることができれば、その議論が大きく進展することが期待できる。このような動機から、イオン移動度分析を用いた分離を含む実験装置を開発することとした。さらにこの装置の完成後、以前に幾何構造が系統的に変化することが知られている炭素クラスターイオン C_n^+ を用いて、装置の性能評価を行った。ここではその結果について報告する。

炭素クラスターは、古くから星間分子研究の立場から研究されてきたが、1985年のフラーレン構造 C_{60} の発見^[41]とその後の単離技術の発見^[42]などによって、飛躍的に研究が進められてきた。その結果、その一価イオン C_n^+ の安定構造は、 $n=10$ 程度以下では直線構造、 $n=10-30$ では環状構造、 $n \geq 30$ ではコンパクトなフラーレン構造となることが明らかとなってきた^[43]。そこでこれらの構造変化を製作した装置で検証した。その結果を Fig. 7 に示す。

この図で、横軸は飛行時間質量分析計内の飛行時間で、クラスターイオンの質量に対応し、図中にクラスターサ

イズ n を数字で示してある。一方、縦軸はドリフトセル内の通過時間(質量分析計加速部分までの到達時間)であり、かさばったイオン(断面積の大きいイオン、イオン移動度の小さなイオン)ほど大きな値となる。(a)では、 $n=4-15$ の領域でのイオン分布の変化を表している。一般に n が増すほど断面積は増加して縦軸も大きな値となる。さらに詳しく見ると、 $n=4-6$ で単調に到達時間が増加しているが、 $n=7-9$ で到達時間の小さい部分に分布が現れ、 $n=10$ 以上で完全にその分布に移行している。すなわち、この結果は、 $n=4-6$ では完全に直線構造、 $n=10$ 以上で完全に環状(単環)構造、その間では二つの構造が共存していることを示している。一方(b)では、 $n=21-35$ 程度まで単調に到達時間が増加していくが、32から突然非常に短い領域に分布が現れ始める。これはフラーレン構造の出現を示している。以前の研究から、偶数サイズのクラスターが特に安定であることが、フラーレン構造の代表的な特徴の一つであることが知られている。Fig. 7(b)では、 $n=32$ 以上で現れた新たな分布は偶数の n のみに現れており、確かにフラーレン構造であることを示している。現在、イオン源やイオン光学系を改良して、検出感度のさらなる向上を図っており、今後の吸着反応研究の準備を進めている。

4. 結論および今後の課題

本助成研究では、三年間にわたってアルカリハライドクラスター(ナノ結晶)イオン $Na_nX_{n-1}^+$ 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)との間の関係を明らかにすることを目指して、 $n=20$ 程度以下のいくつかの ROH 分子吸着反応性のサイズ依存性を調べてきた。その結果、直方体構造から生じた欠陥が吸着反応の中心的役割を果たしていることが、実験と計算の双方から、明らかになってきた。特に $Na_{13}X_{12}^+$ においては、かご構造異性体が重要であって、その内部への吸着反応が起こっていると考えられた。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を明らかにすることができた。

今後の研究方向の一つとして、3.3で述べたような、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

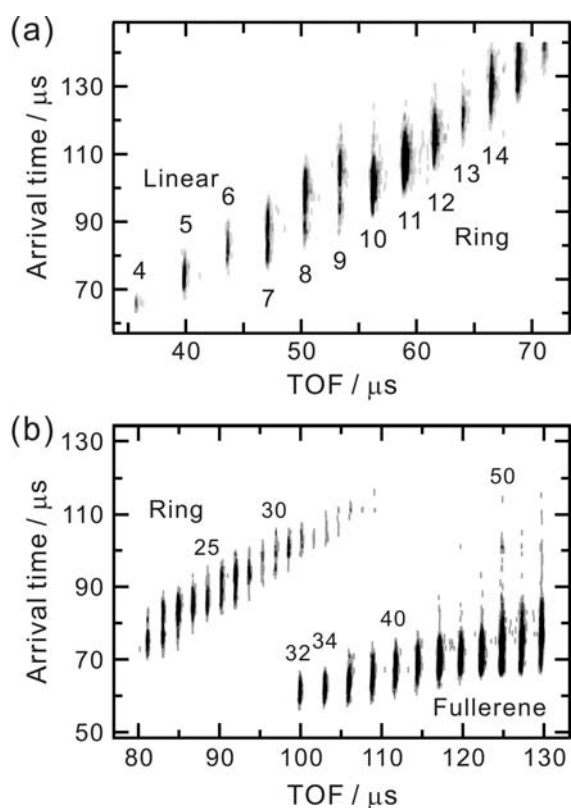


Fig. 7. Arrival time distributions of C_n^+ . a) $n=4-15$, b) $n=21-54$.

の適用を進めることによって、アルカリハライドナノ結晶のより微細な構造変化が吸着反応にもたらす役割を明らかにしていく予定である。また、より高感度な分光手法である赤外レーザー光解離分光法を適用することによって、吸着構造の実験的決定も進めていくことを計画している。さらに、可視紫外レーザー光照射によって、潮解・溶解過程に直接対応した反応過程と考えられるイオン性解離反応の観測も進めていく予定である。

文献等

- [1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* 26, 49 (1993).
- [2] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 6558 (1992).
- [3] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* 26, 201 (1993).
- [4] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* 99, 7604 (1995).
- [5] G. Grégoire, M. Mons, C. D. Lardeux, and C. Jovet, *Eur. Phys. J. D* 1, 5 (1998).
- [6] D. J. Fatemi, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. A* 66, 013202 (2002).
- [7] Q. Zhang, C. J. Carpenter, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3341 (2003).
- [8] R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem.* 100, 13950 (1996).
- [9] E. V. Stefanovich and T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* 104, 2946 (1996).
- [10] M. Lintuluoto, *J. Phys. Chem. A* 104, 6817 (2000).
- [11] S. Yamabe, H. Kouno, and K. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* 104, 10242 (2000).
- [12] T. P. Martin, *Phys. Rep.* 95, 167 (1983).
- [13] E. C. Honea, M. L. Homer, P. Labastie, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 63, 394 (1989).
- [14] E. C. Honea, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 102, 213 (1990).
- [15] R. D. Beck, P. St. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* 187, 122 (1991).
- [16] 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).
- [17] X. Li, R. D. Beck, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3420 (1992).
- [18] X. Li and R. L. Whetten, *J. Chem. Phys.* 98, 6170 (1993).
- [19] X. Li and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* 26, 198 (1993).
- [20] F. K. Fatemi, A. J. Dally, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 91, 073401 (2003).
- [21] J. Diefenbach and T. P. Martin, *Surface Sci.* 156, 234 (1985).
- [22] B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* 84, 5611 (1986).
- [23] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, and M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* 45, 1927 (1992).
- [24] R. Ahlrichs and C. Ochsenfeld, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 1287 (1992).
- [25] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* 58, 9972 (1998).
- [26] M. Lintuluoto, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 540, 177 (2001).
- [27] N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, H. Kudo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 577, 55 (2002).
- [28] S. Zhang and N. Chen, *Physica B* 325, 172 (2003).
- [29] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [30] A. Singewald and L. Ernst, *Z. Phys. Chem. Neue Forge* 124, 223 (1981).
- [31] H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi, and A. Seo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 1169 (1997).
- [32] M. Luna, F. Rieutord, N. A. Melman, Q. Dai, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. A* 102, 6793 (1998).
- [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] 美齊津、リントウルオト他、ソルト・サイエンス研究財団 2006 年度助成研究報告書、No. 0616.
- [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] G. A. Eiceman and Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, 2nd ed. (Taylor & Francis, Boca Raton, 2005).
- [41] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [42] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990).
- [43] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M.T. Bowers, *J. Phys. Chem.* 97, 8182 (1993).

No. 0710

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

Fuminori Misaizu, Mamoru Tsuruta, Noriaki Hori, 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 nanocrystals gives a model of initial stage of dissolution or deliquescence of bulk salt crystals. We have investigated for three years how the adsorption reactivity of polar molecules, ROH, on sodium halide cluster ions, $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ and $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, depends upon their sizes and geometrical structures by mass spectrometry coupled with a laser photodissociation technique in the ultraviolet region and also by theoretical calculations based on density functional theory. This year we discussed on the reactivity of $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$ and $\text{Na}_{19}\text{X}_{18}^+$, in which the extraordinary reactivity was observed in the adsorption mass spectrometry. Also we have developed an experimental apparatus for adsorption reactions of isomer-separated cluster ions.

In our report about $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$ reactivity last year, we found that the “net” adsorption reaction rate is ten to several tens higher for basket isomer than those for the other isomers. From the consideration of the potential energy surfaces along the adsorption reaction coordinate, this anomalous reactivity is presumably due to the existence of the reaction barrier. Once an adsorbate molecule enter the basket, the kinetic energy is dissipated to the vibrational modes of the nanocrystals. Thus the molecule is efficiently trapped inside without desorption. For $\text{Na}_{19}\text{X}_{18}^+$ ions, we observed high adsorption reactivity of two ROH molecules in the mass spectrometric measurement. This time we obtained an optimized structure of $\text{Na}_{19}\text{F}_{18}^+$ with two H_2O molecules trapped inside of two different cage sites.

Finally we have also developed an apparatus for the next stage of this research project, isomer-resolved reactivity measurements, by using an ion-mobility spectrometer coupled with reflectron-type time-of-flight mass spectrometer. With this new machine, we checked the performance of the instrument by observing the well-known structural change in carbon cluster ions C_n^+ , from linear to cyclic at around $n=7-10$, and from cyclic to fullerene at around $n=30$.