

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007 年 ～ 2009 年

課題番号：19350005

研究課題名（和文）気体—液体界面におけるヨウ化物イオンの溶媒和構造と不均一反応の解明

研究課題名（英文）Solvation structure of iodide on an aqueous solution surface and relevant heterogeneous chemical reactions

研究代表者 真船文隆（MAFUNÉ FUMITAKA）

東京大学・大学院総合文化研究科 准教授

研究者番号：50262142

研究成果の概要（和文）：

液体表面（気液界面）は、内側には溶媒が無限に存在する一方、気相側には溶媒分子がほとんど存在しないという極めて特異な微視的環境を形成する。このような不均一な溶媒和環境で、ハロゲンイオンがどのような溶媒和構造をとるかを明らかにすることを目的とした。第一原理計算によると、ヨウ化物イオンは水溶液の表面にも存在する一方、塩化物イオンは内部に存在すると考えられている。我々は、水溶液表面のヨウ化物イオンの吸収スペクトルを測定した。NaI 溶液を液体ビームとし、これに対して紫外線を照射すると、ヨウ化物イオンが CTTS 状態を経由して光脱離によって電子を放出する。電子の放出深さは 1 nm 程度であるので、液体表面付近から放出される電子を検出することが可能である。光脱離スペクトルから、NaI の濃度が低いときには、ヨウ化物イオンは内部に存在し、濃度が高いときには表面に存在することがわかった。また、表面から生成するイオンを検出することで、Na<sup>+</sup>イオンの溶媒和構造を調べた。その結果、Na<sup>+</sup>イオンは濃度によらずに表面の内部に存在することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Specific interaction of ions with solvent molecules on a solution surface causes characteristic solvation structures of ions. As solvation structures of halogen ions relate to the heterogeneous chemical reaction of OH radicals in the atmosphere, it is very important to elucidate the solvation structures. First-principles molecular dynamics simulation suggests that iodide ions tend to locate near the surface, whereas chloride ions prefer to be located deep inside the surface.

We measured absorption spectrum of iodide ions in the vicinity of the aqueous solution surface: When a NaI aqueous solution is irradiated with a UV light, I<sup>-</sup> is excited to the CTTS (charge transfer to solvent) state. Then, it is further excited by absorbing another photon and the electron is released from I<sup>-</sup>. As the electron escape depth from the solution surface is in the order of 1 nm, we are able to detect electrons originating from I<sup>-</sup> located in the vicinity of the surface by the gas phase method. We measured a signal intensity of the electrons as a function of the wavelength of the laser, and found out that I<sup>-</sup> tends to be located inside the solution at the lower NaI concentration, starting to appear on the surface at the higher NaI concentration. We examined the solvation structures of Na<sup>+</sup> by detecting ions from the surface. It was found that Na<sup>+</sup> tends to be inside the solution regardless of the concentration of NaI.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 10,700,000 | 3,210,000 | 13,910,000 |
| 2008年度 | 4,400,000  | 1,320,000 | 5,720,000  |
| 2009年度 | 2,400,000  | 720,000   | 3,120,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 17,500,000 | 5,250,000 | 22,750,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：気液界面、ヨウ化物イオン、不均一反応、液体ビーム、光脱離スペクトル、質量分析法、吸収スペクトル

1. 研究開始当初の背景

液体表面（気液界面）は、内側には溶媒が無限に存在する一方、気相側には溶媒分子がほとんど存在しないという極めて特異な微視的環境を形成する。「このような不均一な溶媒和環境で、分子やイオンがどのような溶媒和構造をとるか」という点が我々の第一の興味であった。ハロゲン化ナトリウム  $\text{NaX}$  を水溶液に溶解し、水溶液表面における  $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{X}^-$  イオンの溶媒和構造を観測したとする。化学的な直感では、溶媒和可能な分子数が不足した液体表面では、イオン対解離は起こらない、またイオンと分子の電荷—双極子相互作用の観点から考えれば、そのような構造はエネルギー的に不利であるので、イオンは表面には存在せず、水溶液内部に多く存在するはずである。実際に、Jungwirthらは、 $\text{NaX}$ のうちフッ化ナトリウムは水溶液表面にほとんど存在しないことを第一原理計算によって示した[2]。一方、驚くべきことに同じハロゲン化物イオンの系列の臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウムでは、 $\text{X}^-$  イオンが液体表面に主に存在し、 $\text{Na}^+$  イオンは表面に存在しないことが同じグループによって示唆されている。これは、以下のような分子間相互作用によると考

えられる。液体表面に存在する  $\text{X}^-$  イオンは液体内部からのみ溶媒和される。球状のイオンに対して一方向からのみ相互作用する溶媒分子は実効的に大きな双極子モーメントを形成する。この大きな双極子モーメントが、分極率の大きなイオンに対して双極子を誘起し、双極子—誘起双極子相互作用によって  $\text{X}^-$  イオンを安定化する。したがって、分極率の大きなイオンが選択的に表面に存在するというのが、理論計算の結果である。

この理論計算に対して、いくつかの実験的な検証がなされた。Allen らは、非線形分光（和周波発生 SFG）によって、ヨウ化ナトリウム水溶液表面の水分子の振動分光を行った[3]。その結果、 $\text{I}^-$  近傍の水分子に帰属される振動スペクトルを観測し、さらにその強度が  $\text{I}^-$  の濃度の増加に対して増加するという事実から、Jungwirth らの計算結果を支持した。一方、Richmond らは、同様の実験を行ったが、ハロゲン化物イオン近傍の溶媒水分子の振動ピークのシフトが観測されなかったとし、水溶液における不均一な溶媒和構造はないと結論付けた。これらの実験結果は、実験的には殆ど同一であるにもかかわらずお互いに相反する結論を示しており、実験的な検証

の難しさを示唆している。

気液の界面は極限条件によって初めて実現されるようなものではなく、常温常圧下で実現されている。広くは海洋と大気の間であり、小さな領域ではエアロゾルの表面に現れる。対流圏大気中には、海水由来で海水と同じ組成を持つ液滴（海塩粒子）が存在し、気相中の分子と反応（不均一反応）して、大気中の化学種分布に大きな影響を及ぼすことが知られている。一般に、海塩粒子と気相分子との反応は、気相分子の海塩粒子への衝突、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、の順で反応が進行すると考えられている。しかし、液滴内部の拡散では説明できない、いくつかの反応がある。例えば、NaClの液滴とOHの反応では、液滴表面にあるCl<sup>-</sup>が直接反応に関与し、液滴中にOH<sup>-</sup>を生成し、同時にCl<sub>2</sub>が気相中に放出されると考えられている。このように化学反応が液体表面で進行する場合は、液体表面の構造やイオン分布が非常に重要になる。

## 2. 研究の目的

以上のような状況を踏まえて、水溶液表面のイオンの電子スペクトル測定を行い、表面イオンの溶媒和構造を明らかにすることを目的とした。本研究は2つの相補的な実験よりなる。第一に、水溶液表面に光を照射し、負イオンの光脱離によって液体表面から真空中に放出される電子を検出する。照射するレーザーの波長を掃引し、光脱離スペクトルを求め、水溶液表面に存在するイオンの電子構造および存在濃度を明らかにする。（陰イオンの溶媒和構造）また、水溶液表面に対して、特定の波長の光を照射し、水溶液表面から直接陽イオンを取り出し、質量分析することにより水溶液表面に存在する分子・陽イオン種

を同定する。（陽イオンの溶媒和構造）さらにこれらイオン強度の励起波長依存性を求め、水溶液表面イオンの吸収スペクトルを観測する。これらの実験データを集積することにより表面における分子—分子、分子—イオン間の弱い相互作用を明らかにする。

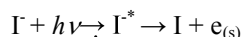
## 3. 研究の方法

本研究の鍵となる液体ビームは、真空中を流れる直径20 μmの「フィラメント状の連続液体流」である。表面積が小さいために、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<sup>-6</sup> Torr程度に抑えることができる。液体ビームに対してレーザーを照射し、液体表面領域から選択的に気相中に放出されるイオンや電子を観測した。観測される電子およびイオン種の強度分布から、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を解明した。

ハロゲン化ナトリウム水溶液中に存在するハロゲン化物イオンは、紫外～真空紫外領域に光吸収帯（CTTS (Charge Transfer To Solvent) バンド) をもつ。例えばヨウ化物イオンは、5.6 eVの領域にCTTSバンドをもつが、その吸収スペクトルは220 nm付近にピークをもち長波長側にすそを引いた形になる。理論計算によると、水溶液表面ではこの吸収が長波長側に0.3 eV程度シフトすると予想されている。これは、基底状態のI<sup>-</sup>の溶媒和の度合いは水溶液中でも表面でも殆ど変化しないが、励起状態のI<sup>-\*</sup>は液体表面でより安定化されるためである。

本研究では、共鳴多光子電子脱離スペクトルを測定することで、水溶液表面のI<sup>-</sup>の光吸収スペクトルを求め、水溶液内部および理論計算の結果と比較した。ハロゲン化ナトリウ

ム水溶液の液体ビームに対して、215-290 nm のパルスレーザーを照射した。I<sup>-</sup> の CTTS バンドを励起することより、



の反応が進行し、中性の I 原子と溶媒和電子が生成される。さらにこの溶媒和電子がさらに光子を吸収して励起されることにより、液体表面から電子が放出される。溶媒和電子が水溶液表面から脱離するのに必要なエネルギーは 3 eV 程度であり、2 光子目の光吸収には顕著な波長依存性がない。したがって、光脱離の効率は 1 光子目の吸収、すなわち I<sup>-</sup> の CTTS バンド励起で決まることになる。また液体表面付近からは電子が気相中に放出されるが、液体内部で脱離した電子は溶媒和電子、負イオンなどの形で液体中にとどまる。電子の放出深さは 1 nm 以下である。

液体表面からの電子脱離によって液体表面は正に電荷を帯びる。その電荷量が十分に多い場合は、液体表面から正イオンが放出される。これらのイオンを飛行時間型の質量分析器で検出することにより、水溶液表面の Na<sup>+</sup> の溶媒和に関する情報を得た。

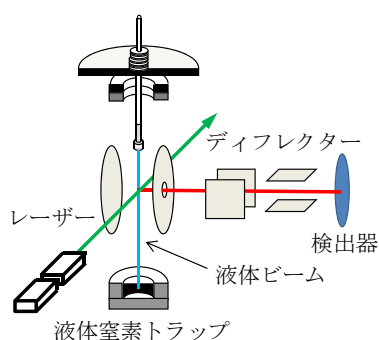


図 1 液体ビーム光脱離分光装置の概略

#### 4. 研究成果

(1) 水溶液表面におけるヨウ化物イオンの溶媒和構造

図 2 は NaI の水溶液に対して紫外領域の光を照射し、観測された電子の強度を、照射レー

ザーの波長に対してプロットした光脱離スペクトルである。濃度はそれぞれ (a) 0.5 M、(b) 1.0 M、(c) 2.0 M であり、点線は NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルを示す。いずれの濃度においても 225 nm 付近を中心として強度が強くなっている。NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルも 225 nm 付近に強い吸収帯 (CTTS バンド) があることから、この吸収は表面領域 1 nm 以内で内部に近い領域に存在する I<sup>-</sup> の CTTS バンドであると考えられる。電子放出のメカニズムおよび実測されたスペクトルから、光脱離によって得られるスペクトルは、溶液表面の I<sup>-</sup> の光吸収スペクトルに相当するといえる。

長波長側では、(a) 0.5 M においては、NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルとほぼ一致しているが、(b) 1.0 M、(c) 2.0 M と濃度が高くなるに伴って、長波長側に吸収が強くなる表れることがわかる。この吸収は、表面最外層に存在する I<sup>-</sup> に由来すると帰属される。つまり、I<sup>-</sup> は表面領域 1 nm 以内においてバルク寄りにも表面最外層にも存在し、最外層に存在する割合は濃度を上げるにつれて高くなることが明らかになった。

さらに、異種の塩の添加効果を明らかにするために、NaI 0.5 M に NaBr 0.5 M を、あるいは NaCl 0.5 M を添加し、スペクトルの変化を観測した。純粋は NaI 水溶液の場合と比較すると、長波長側に吸収が強くなる表れることがわかった。これは、Br<sup>-</sup> や Cl<sup>-</sup> が存在すると、より分極率の高い I<sup>-</sup> が水溶液表面に分布する傾向があることを示している。

(2) 水溶液表面のナトリウムイオンの溶媒和構造

光脱離スペクトルの測定により、液体表面から深さ 1 nm の領域でも、表面付近の I<sup>-</sup> は長波長側に吸収を持ち、内部に近い I<sup>-</sup> は 220

nm 付近に吸収を持つことがわかった。そこで、今度はイオンを検出しながら、その波長依存性を測定し、光脱離スペクトルと比較した。図 3 は、0.5 M の NaI 水溶液に対して紫外レーザーを照射した結果放出されるイオン強度の波長依存性である。このアクションスペクトルは、電子の光脱離スペクトルとほぼ一致している。つまり、イオン放出のためには、 $I^-$  の光励起を経ていることが分かる。また、1.5 M の NaI 水溶液に対するアクションスペクトルも 0.5 M の場合とほとんど変化がなかった。この結果は、電子を検出した場合の光脱離スペクトルとは全く異なる。この結果は次のように説明される。1.5 M の場合には、 $I^-$  が表面に存在し、これらは 250 nm 付近に強い吸収を持つはずである。250 nm 付近の紫外レーザーを照射した場合、 $I^-$  から電子脱離が進行するが、表面には  $Na^+$  が存在しないため、正イオンとして検出されない。

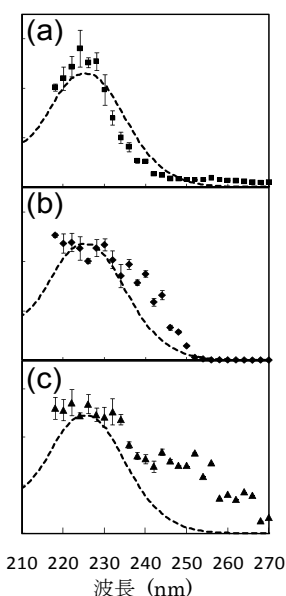


図 2 光脱離スペクトル (a) 0.5 M NaI 溶液 (b) 1.0 M NaI 溶液 (c) 2.0 M NaI 水溶液

実際に質量スペクトルに現れるイオン種を調べると、220 nm 付近を光励起した場合の質量スペクトルには、 $Na^+(NaOH)_n(H_2O)_m$  が多く

観測された。一方 250 nm 付近を光励起した場合には、 $Na^+(H_2O)_m$  が多く観測され、クラスターに含まれる  $Na^+$  の割合が著しく異なることがわかった。

以上の結果から、水溶液表面の NaI の溶媒和構造は次のようにまとめることができる。 $I^-$  は理論計算が予測したように、表面に存在する。しかし、濃度に強く依存し、濃度が高い場合には表面に多く存在する。 $Na^+$  は、濃度の依存せずにほとんど表面には存在しない。これらの違いは、イオンの分極率の大小と溶媒和エネルギーの関係で説明できる。

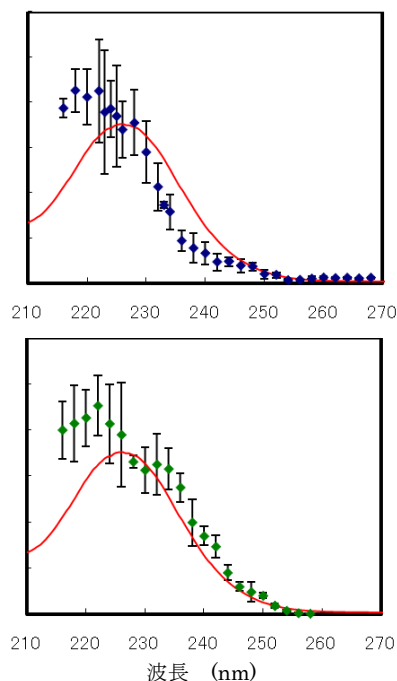


図 3 液体表面から生成するイオンの総量の波長依存性 (上) 0.5 M NaI 溶液 (下) 1.5 M NaI 溶液

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

① Thermionic Emission of Electrons from Gold Nanoparticles by Nanosecond Pulse-Laser Excitation of Interband, K. Yamada, K. Miyajima, F. Mafuné, J. Phys. Chem. C 111, 11246 (2007).

② Estimation of Surface Oxide on Surfactant-Free Gold Nanoparticles

Laser-Ablated in Water, H. Muto, K. Yamada, K. Miyajima, F. Mafuné, J. Phys. Chem. C. 111 17221-17226, 2007.

③ Ionization of gold nanoparticles in solution by pulse laser excitation as studied by mass spectrometric detection of gold cluster ions, M. Shoji, K. Miyajima, F. Mafuné, J. Phys. Chem. C. 112, 1929, 2008.

④ Mechanism of laser induced size-reduction of gold nanoparticles as studied by single and double laser pulse excitation, H. Muto, K. Miyajima, F. Mafuné, J. Phys. Chem. C. 112, 5810, 2008.

⑤ Uptake of Gas-Phase Nitrous Acid by pH-Controlled Aqueous Solution Studied by a Wetted Wall Flow Tube, J. Hirokawa, T. Kato, F. Mafuné, J. Phys. Chem. A 112, 12143-12150, 2008.

⑥ In Situ Measurements of Atmospheric Nitrous Acid by Chemical Ionization Mass Spectrometry Using Chloride Ion Transfer Reactions, Jun Hirokawa, Takehiro Kato, Fumitaka Mafuné, Anal. Chem. 81, 8380 (2009)

[学会発表] (計 25 件)

① Combinatorial Chemistry for Ultrafast Search of Reactive Metal Clusters in the Gas Phase, F. Mafuné, The 13th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Taiwan, 2009.3.17-21. (invited)

② Laser synthesis and manipulation of gold nanomaterials, F. Mafuné, LAMP2009, Kobe, 2009.6.30 (invited)

③ Breakdown of Hume-Rothery Rules in a Sub-Nanometer Sized Bi-metallic Clusters, F. Mafuné, Canada-Japan workshop, Tokyo, 2009.7.3 (invited)

④ 東海林真、真船文隆  
「レーザー照射による金ナノ粒子の微小化のメカニズム」 分子科学会、東北大学、仙台、2007年9月

⑤ 廣川淳、加藤雄大、真船文隆  
「亜硝酸気体の酸性溶液による取り込み過程」第23回化学反応討論会(神戸、6月)

⑥ 東海林真、宮島謙、真船文隆  
「液体ビーム法を用いた金イオンの高感度な選択的検出による金ナノ粒子のイオン化のメカニズムの解明」日本化学会春季年会、

立教大学、東京、2008年3月

⑦ 東海林真、鹿庭圭将、宮島謙、真船文隆  
「水溶液表面におけるヨウ化ナトリウムの溶媒和構造」  
第2回分子科学討論会、福岡国際会議場、福岡、2008年9月27日

⑧ 鹿庭圭将、東海林真、平沼洋次郎、宮島謙、真船文隆  
「液体ビーム法を用いた液体表面におけるヨウ化ナトリウムの溶媒和構造」  
第3回分子科学会2009、名古屋大学、名古屋、平成21年9月24日

⑨ 平沼洋次郎、鹿庭圭将、宮島謙、真船文隆  
「Solvation structure of ions on the surface of sodium halide solution studied by using liquid beam technique」  
化学反応討論会、広島大学、広島、平成22年6月4日(ベストポスター賞)

[図書] (計2件)

① 「量子化学入門」真船文隆、化学同人、2008年1月

② 「高校生のための東大授業ライブ」東京大学教養学部編、真船文隆共著 東京大学出版会、2010年4月。

[その他]

ホームページ等

<http://maildbs.c.u-tokyo.ac.jp/~mafune/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

真船文隆 (MAFUNÉ FUMITAKA)  
東京大学大学院総合文化研究科  
准教授  
研究者番号: 50262142

### (2) 研究分担者

廣川淳 (HIROKAWA JUN)  
北海道大学大学院地球環境科学研究院  
准教授  
研究者番号: 20262115

宮島謙 (MIYAZIMA KEN)  
東京大学大学院総合文化研究科  
助教  
研究者番号: 20365456