

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26870431

研究課題名(和文)氷への物質の溶解の探究

研究課題名(英文)Dissolution of molecules in ice

研究代表者

荒川 雅(Arakawa, Masashi)

九州大学・理学研究院・助教

研究者番号：10610264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：気相の孤立金属化合物クラスターと水分子との逐次反応、また、水クラスターとの反応を観測することで、水や氷への物質の溶解と引き続く反応を原子・分子スケールで探究した。アルミニウムクラスター正イオン、鉱物クラスター負イオンへの水分子吸着と反応を調べ、水和と引き続く反応のメカニズムを明らかにした。さらに、水と同様に水素結合ネットワークを形成するアンモニアに着目し、タンタルクラスター正イオンへのアンモニアの逐次的な吸着(溶媒和)と、窒化のメカニズムを解明した。

研究成果の概要(英文)：We investigated successive adsorption and reaction of gas-phase free metal cluster ions with water molecules to obtain molecular-level insight into dissolution of substances in water and ice. The mechanism of hydration and subsequent reactions were revealed by successive reactions of aluminum cluster cations and mineral cluster anions with water molecules. Furthermore, mechanism of solvation and nitridation of group 5 metals by ammonia molecules were investigated by successive adsorption (solvation) of ammonia, which forms hydrogen-bond network, to tantalum cluster cations.

研究分野：物理化学

キーワード：金属化合物クラスター 水クラスター 氷 溶媒和 水和 水 タンタル 逐次反応

1. 研究開始当初の背景

化学反応の多くはイオンの存在を媒介として水溶液中で起こるため、水への物質の溶解は様々な現象に不可欠である。しかしながら、水の固相である氷には、物質が溶解しないことが知られてきた。ところが近年、中性子回折実験による構造解析に基づき、アモルファス氷からの結晶化で氷 VII が生成する際に、多量の LiCl が結晶構造中に取り込まれることが報告された。Li 原子は水分子のサイトを置換し、Cl 原子は氷の結晶の隙間に存在する。このことから、氷と塩が固溶体を形成しないことは氷の本質的な性質ではないことが示され、氷への塩の溶解過程の解明が待たれている。さらに、氷中の水分子は流動性を持たないが、氷の結晶相の多くは水素原子が無秩序な構造を取っている。即ち、水素原子が二つの結晶サイトに等確率で存在し、サイト間を移動することが可能である。したがって、溶解した分子が氷中で反応を起こし得ると考えられ、氷中での溶質の反応も注目すべき課題である。

2. 研究の目的

以上の背景から、気相の孤立金属化合物クラスターと水分子の逐次反応、さらには水クラスターとの反応を観測することで、水や氷の物質への溶解と引き続く反応の機構を原子・分子スケールで探究することを目的とした。金属化合物クラスター上には複数の反応サイトが存在するため、溶解が起こると水一分子との反応とは異なる生成物の観測が推測されると予測し、反応物(溶質)として選んだ。

3. 研究の方法

(1) 真空中での水クラスターの生成

気相金属化合物クラスターと水クラスターの反応を観測するため、気相金属化合物クラスターを捕捉するためのイオントラップと組み合わせ使用水クラスター源を製作した。水クラスター生成部の直下に設置したファイラメントにより、電子衝撃でイオン化し、水クラスターの生成を観測した。

(2) 気相金属化合物クラスターと水分子の逐次反応

真空槽中に生成したクラスターイオンを四重極質量分析計でサイズ選別し、水分子を一定の分圧を保つよう定期的に導入した反応セルに導いた。クラスターがセルを通過する数百マイクロ秒の間に反応で生じたイオン種を第二の質量分析計で分析し、サイズ毎に生成物を同定してその収量を測定することで、気相金属化合物クラスターへの水分子の逐次吸着(水和)とそれに引き続く反応を観測した。

4. 研究成果

(1) アルミニウムクラスター正イオンの酸化、水酸化、水和過程

アルミニウムクラスター正イオンを対象に、水分子との逐次的な反応を調べた。アルミニウムは大気中で水、酸素と反応して不動態を形成するなど、反応性の高い金属であり、水からの水素発生触媒や水素貯蔵材料としても注目されている。本研究では、逐次的な水分子の吸着と、水和後の反応を観測した。

真空槽中に生成した Al_n^+ ($n=1-14$) を四重極質量分析計でサイズ選別した後、水・酸素分子を連続的に導入した反応セルに導き、反応で生じたイオン種を第二の質量分析計で分析した。その結果、 $n=1$ を除くいずれのサイズの Al_n^+ から、質量数 157, 175 の共通のイオン種が生成することが見出された。

次いで、反応生成物の組成や構造を同定するとともに反応の経路を明らかにするために、反応中間体をクラスター源で発生し、反応セルには H_2O もしくは O_2 のどちらか一方を導入して、反応を 1 段階ずつ追跡した。その結果、まず O_2 との反応で Al_n^+ から Al_2^+ および Al_2O^+ が生成することが分かった。さらに、 Al_2^+ の反応から順に反応素過程を調べ、図 1 に示す反応経路を見出した。つまり、 Al_2^+ は O_2 とは反応せず、 H_2O と反応して Al_2O^+ を生成し、 Al_2O^+ は H_2O とは反応せず、 O_2 と反応して $Al_2O_3^+$ を生成することが分かった。 $Al_2O_3^+$ は H_2O との反応を繰り返し、水酸化を経て逐次的に水和され、 $Al_2O_3(H_2O)_nH^+$ に帰属されるイオン種を生成した。ここで、これらイオン種が水を O と OH に解離していない分子の形で含むことを確認するため、アルゴン原子との衝突で弱く吸着した分子種を解離させる衝突誘起解離実験を行った。

その結果、質量数 157, 175 のイオン種は $Al_2O_6H_7^+$, $Al_2O_7H_9^+$ に帰属され、解離していない水分子を分子内にそれぞれ 2 分子、3 分子含む $Al_2O_4H_3(H_2O)_2^+$, $Al_2O_4H_3(H_2O)_3^+$ と同定した。これらの化学種の組成は天然に遍在する水和アルミナ鉱物の化学組成と類似している。したがって、天然環境においても、アルミニウムは水、酸素による酸化反応でアルミナ (Al_2O_3) へと変化し、引き続く水酸化および逐次的な水和反応で水和アルミナ化合物が生成すると推定した。

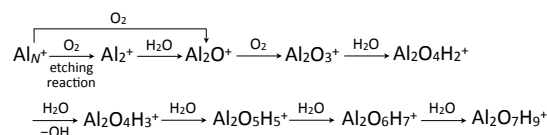


図 1. アルミニウムクラスター正イオンの酸素および水分子による酸化、水酸化、水和経路

(2) 鉱物クラスターへの水分子吸着と反応

ケイ素、酸素から成る酸化ケイ素クラスター負イオン ($Si_nO_m^-$) およびマグネシウム、ケイ素、酸素から成る珪酸塩鉱物組成クラスター ($Mg/Si_nO_m^-$) への水分子吸着と反応を観測した。

$Si_nO_m^-$ と水分子との反応では、主に水付加が観測された。 n, m が大きいほど、水付加反応の速度定数が大きい傾向にあったが、特定の

組成で反応速度が大きくなるような明瞭な傾向は見出せなかった。

H_2O の反応サイトを明らかにするために、量子化学計算により Si_nO_m^- とその水付加物 ($n = 4, 5; 2n-1 \leq m \leq 2n+1$) の構造最適化を行った。図 2 上段に Si_4O_7^- , Si_5O_m^- の最安定構造を示す。これらの構造中の Si 原子は、2 配位、平面 3 配位、三角錐型 3 配位、 SiO_4 四面体を形成する 4 配位の 4 種類に分類される。 Si_4O_7^- , Si_5O_9^- , $\text{Si}_5\text{O}_{10}^-$ (図 2a, b, c) は、三角錐型 3 配位を 1 つ持つ。一方、 $\text{Si}_5\text{O}_{11}^-$ (図 2d) は、平面 3 配位の Si 一つと SiO_4 四面体 3 つから成る。 SiO_4 四面体の内 2 つは互いに 1 つの O 原子を共有し、dangling O 原子を 1 つずつ持つ。これら dangling O 原子上の局在電荷は -0.94 であり、他の O 原子上の電荷 (-1.2 から -1.3 の範囲) と比較して例外的に高い。ここで、この dangling O 原子のペアを“DOP”と呼ぶ。図 2 中段には半占軌道 (SOMO) の等値面を示した。 Si_5O_9^- , $\text{Si}_5\text{O}_{10}^-$ (図 2a', b') では 3 配位の Si 近傍に、 $\text{Si}_5\text{O}_{11}^-$ (図 2c') では DOP 近傍に SOMO が局在している。

それぞれの Si_nO_m^- に対する H_2O 付加物の最安定構造を図 2 下段に示す。 Si_5O_m^- に対する H_2O の結合エネルギーは Si_4O_7^- と比較して大きく、実験結果と符合する。ここで、 H_2O は OH と H に解離して付加している。SOMO が三角錐型 3 配位の Si 近傍に局在したクラスター (図 2a, b, c) では OH が Si 上に付加し、H が SiO_4 四面体中の dangling O 原子に付加する。一方で、SOMO が DOP 近傍に局在したクラスター (図 2d) では、DOP の片方に OH が付加し、3 配位の Si に H が付加することが示された。いずれの場合も、 $\text{SiO}_3(\text{OH})$ 四面体を形成するように付加している。以上のように、 H_2O の吸着サイトは SOMO の位置に支配されることが示された。

次いで、 $\text{Mg/Si}_n\text{O}_m^-$ ($l = 1-3, n = 1, m = 3-6$) と H_2O との反応を観測した結果、 O_2 の生成を示す実験結果が得られた。また、反応速度定数は Mg を含まない Si_nO_m^- に比べて桁程度大きく、Mg の存在で反応性が大きく変化することが分かった。 $\text{Mg/Si}_n\text{O}_m^-$ の構造最適化により、 m が小さなクラスターでは Mg 上に、 m が大きなクラスターでは dangling O 上に SOMO

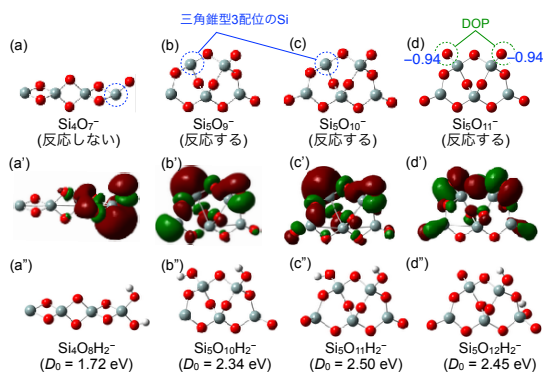


図 2. Si_4O_7^- , Si_5O_m^- の最安定構造とその SOMO の等値面および H_2O 付加物の最安定構造。

が局在することが示された。SOMO の位置と反応性に相関が見出され、 Si_nO_m^- と水分子との反応と同様、SOMO の位置が反応性を支配することが示唆された。

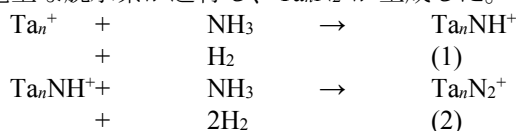
(3) 5 族元素のクラスターのアンモニアへの溶解と窒化過程

水と同様に水素結合ネットワークを形成するアンモニアへの物質の溶解と反応を探究した。真空中に生成した気相のタンタルクラスター正イオン (Ta_n^+) へのアンモニアの逐次的な吸着 (溶媒和) と、吸着に引き続く反応を観測し、そのメカニズムを解明した。

Ta_n^+ ($n = 1-10$) と比較的 low 圧の NH_3 との反応による生成イオン種の質量スペクトルを図 3 に示す。 Ta_n^+ と NH_3 との平均衝突回数、 $n = 1$ では約 20 回、それ以外は約 2 回である。横軸は反応物 Ta_n^+ との質量数の差 (ΔM) を示している。

$n = 1$ では $\Delta M = +15$ および $+30 u$ にピークが観測された。これらは、それぞれ TaNH^+ , Ta_2N_2^+ に帰属される。つまり、アンモニア分子との反応毎に 1 分子の H_2 発生を伴い、アンモニア二分子との反応で $\text{Ta}_n\text{N}_2\text{H}_2^+$ が生成することが分かった。ここで、N, H の酸化数をそれぞれ $-3, +1$ と仮定すると、 $\text{Ta}_n\text{N}_2\text{H}_2^+$ 中の Ta 原子の酸化数は $+5$ であり、Ta 原子 ($5d^3 6s^2$) が取り得る酸化数の最大値に達している。そのために、更なる脱水素を伴う窒化反応が進行しなかったと推測した。

一方 $n \geq 2$ では、 $\Delta M = +15$ および $+28 u$ にピークが観測され、それぞれ Ta_nNH^+ , Ta_nN_2^+ に帰属された。 $n = 1$ の場合とは異なり、下記の反応式の通り、アンモニア二分子との反応で完全な脱水素が進行し、 Ta_nN_2^+ が生成した。



完全に脱水素が進行するのは Ta 原子の酸化数が $+5$ に達していないためであり、 $n \geq 2$ ではさらに窒化が進行すると予測した。

そこで、 NH_3 の分圧を上げ、 m 個の NH_3 分子との反応を観測した結果を図 4 に示す。 Ta_n^+ と NH_3 との平均衝突回数は約 10 回である。 m が 1 増加するのに伴って生成物の質量数が交互に 13, 15 ずつ増えている。つまり、水素原子がクラスター上に残る場合があるものの、 NH_3 二分子との反応毎に H_2 三分子の生成を伴って窒化が進行することが分かった。ここで、いくつかのアンモニア分子との反応まで窒化が進行するかについて、 $n = 5$ を例に説明する。 $m = 8$ の $\Delta M = +112 u$ のピークは Ta_5N_8^+ に帰属され、Ta 原子の酸化数は $+5$ である。一方、 $m = 9$ では $\Delta M = +129 u$ にピークが観測され、 $m = 8$ との質量数の差は 17 であった。このピークは $\text{Ta}_5\text{N}_8(\text{NH}_3)^+$ に帰属され、脱水素を示さないことが分かった。したがって、Ta 原子の酸化数が $+5$ を超えると、脱水素を伴う窒化反応

が停止することが示された。 $n=2, 3, 4, 6$ についても実験を行い、 NH_3 の吸着に伴う窒化反応は、Ta原子の酸化数が+5に達するまで逐次的に進行することが明らかとなった。これは、+3付近の酸化数の窒化物を生成する他の5族元素(V, Nb)と対照的な結果である。

この違いを明らかにするため、量子化学計算を行った。その結果、窒素原子上の電荷密度が不足すると窒化の進行がしなくなることが分かった。5族元素の電気陰性度は $\text{V} > \text{Nb} > \text{Ta}$ の順であり、金属原子からの電子供与能は $\text{Ta} > \text{Nb} > \text{V}$ の順で大きい。したがって、5族元素の電気陰性度が窒化の程度の違いの原因であることが見出された。

以上の気相クラスター研究の結果は、バルク窒化物の組成、すなわちTaには3価(TaN)に加えて5価(Ta_5N_5)の窒化物が存在するのに対し、Nb, Vには3価(VN, NbN)のみが存在することと対応している。このことから、金属元素の電気陰性度が、バルク窒化物の組成決定に重要な因子であることが明らかとなった。

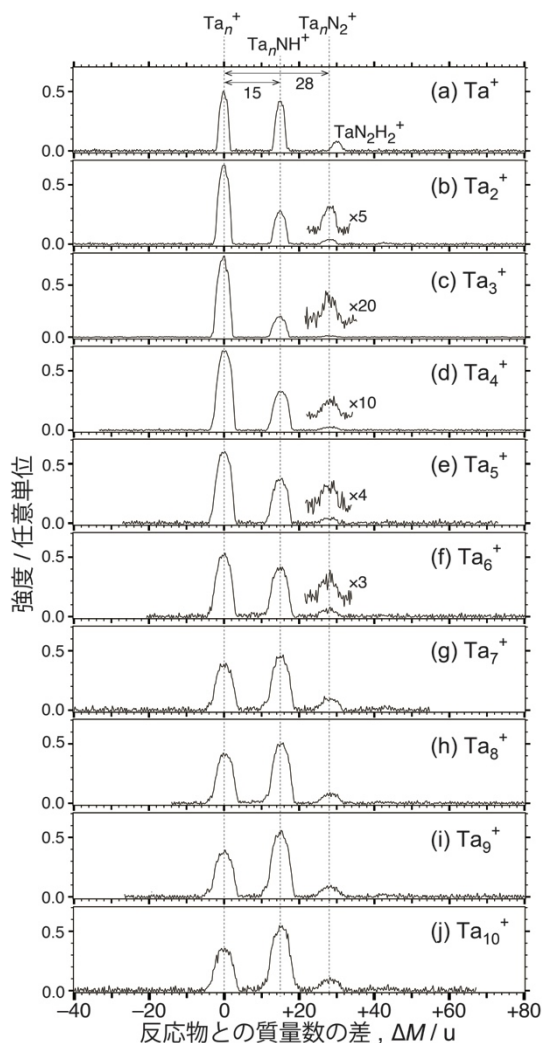


図3. タンタルクラスター正イオンとアンモニア2分子との反応における生成イオン種の質量スペクトル。

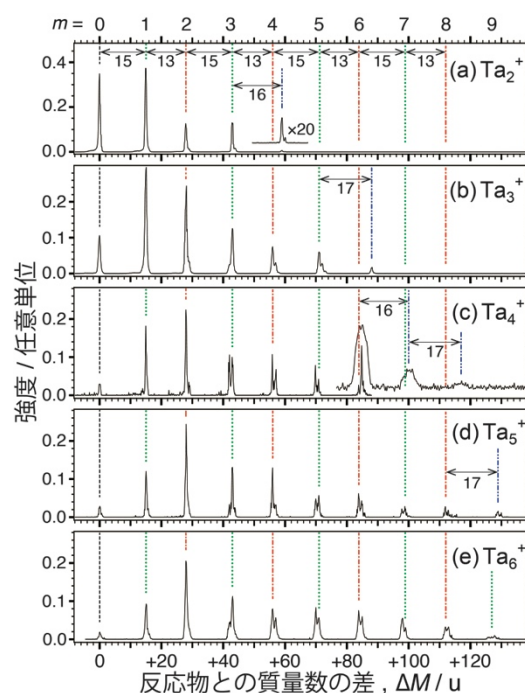


図4. タンタルクラスター正イオンとアンモニア m 分子との反応における生成イオン種の質量スペクトル。

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 5 件)

1. M. Arakawa, K. Ando, S. Fujimoto, S. Mishra, G. Naresh Patwari, and A. Terasaki
“The role of electronegativity on the extent of nitridation of group 5 metals as revealed by reactions of tantalum cluster cations with ammonia molecules”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 13972–13982 (2018). 査読有
DOI: 10.1039/C8CP00424B
2. M. Arakawa, T. Omoda, and A. Terasaki
“Adsorption and subsequent reaction of a water molecule on silicate and silica cluster anions”, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10790–10795 (2017). 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11373
3. K. Ando, M. Arakawa, and A. Terasaki
“Evaporation processes of a liquid droplet of ethylene glycol in a vacuum”, *Chem. Lett.* **45**, 961–963 (2016). 査読有
DOI: 10.1246/cl.160381
4. M. Arakawa, R. Yamane, and A. Terasaki
“Reaction sites of CO on size-selected silicon oxide cluster anions: A model study of chemistry in the interstellar environment”, *J. Phys. Chem. A* **120**, 139–144 (2016). 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b08900

5. M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki: "Reaction of aluminum cluster cations with a Mixture of O₂ and H₂O Gases: Formation of Hydrated-Alumina Clusters", *J. Phys. Chem. C* **119**, 10981–10986 (2015). 査読有
DOI: 10.1021/jp511293g
- [学会発表] (計 15 件)
1. M. Arakawa, K. Ando, S. Fujimoto, S. Mishra, G. Naresh Patwari, and A. Terasaki: "Successive nitridation of tantalum cluster cations by ammonia molecules: The origin of bulk-nitride composition of group 5 metals" 19th International Symposium on Small Particles and Inorganic Cluster (ISSPIC XIX) 2016年8月12–17日 (中国・杭州) [Hot Topic Talk]
 2. M. Arakawa, G. Naresh Patwari, and A. Terasaki: "Nitridation mechanism of tantalum cluster cations by ammonia molecules: contrast to other group 5 metals" Gas Phase Model Systems for Catalysis (GPMC 2018) 2018年6月18–20日 (ドイツ・ウルム) [Hot Topic Talk]
 3. M. Arakawa: "Reaction of silicate clusters related to chemistry in the interstellar environment" International Symposium on Molecular Science -Physical Chemistry/ Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry- 2018年3月20–23日 (千葉県・船橋市) [招待講演]
 4. 荒川雅, 安東航太, 藤本周平, Saurabh Mishra, G. Naresh Patwari, 寺寄亨: 「アンモニアとの逐次反応によるタンタルクラスター正イオンの窒化」 第11回分子科学討論会 2017年9月15–18日 (宮城県・仙台市)
 5. 安東航太, 荒川雅, 寺寄亨: 「真空中で蒸発冷却された水液滴の凍結時間のサイズ依存性」 第11回分子科学討論会 2017年9月15–18日 (宮城県・仙台市)
 6. M. Arakawa and A. Terasaki: "Adsorption and subsequent reaction of carbon monoxide and water molecules on silica and silicate cluster anions" International Symposium "Evolution of Molecules in Space", 2017年6月27–29日 (北海道・札幌市)
 7. 安東航太, 荒川雅, 寺寄亨: 「真空中で蒸発冷却された液滴の温度測定」 第10回分子科学討論会 2016年9月13–15日 (兵庫県神戸市)
 8. M. Arakawa and A. Terasaki: "Reaction of silicate clusters with CO and H₂O as a model study of chemistry in the interstellar environment" 18th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 18) 2016年8月14–19日 (フィンランド・ユヴァスキュラ)
 9. K. Ando, M. Arakawa, and A. Terasaki: "Liquid droplets in a vacuum for wet chemistry of gas-phase clusters" 18th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 18) 2016年8月14–19日 (フィンランド・ユヴァスキュラ)
 10. M. Arakawa, and A. Terasaki: "Reaction of Mg/Si_nO_m⁻ with CO and H₂O molecules: a model study of chemistry in the interstellar environments" International Symposium: Recent Progress in Molecular Spectroscopy and Dynamics, 2016年7月8日 (福岡県・福岡市)
 11. M. Arakawa, R. Yamane, and A. Terasaki: "Reaction of size-selected silicon-oxide cluster anions with CO and H₂O as a model for chemistry on mineral surfaces" The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) 2015年12月15–20日 (アメリカ・ホノルル)
 12. 荒川雅: 「鋳物組成クラスターの生成と反応: 鋳物表面反応の機構解明を目指して」 ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム「若い力が切り拓くナノサイエンス・テクノロジー」 2015年11月27日 (福岡県福岡市) [招待講演]
 13. M. Arakawa, R. Yamane, and A. Terasaki: "Reaction sites of a CO molecule on silicon-oxide cluster anions as a model of mineral surfaces" Workshop on Nanoscale Atomic and Molecular Systems, 2015年8月20日 (福岡県福岡市) [招待講演]
 14. 荒川雅: 「水和アルミナクラスターの生成過程: 鋳物表面での有機物生成反応の解明を目指して」 九重分光関連夏季セミナー, 2014年7月25–26日 (大分県・玖珠郡) [招待講演]
 15. M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki: "Dissociation, oxidation, hydroxylation, and

hydration of aluminum cluster cations upon
reaction with H₂O and O₂”
Gas Phase Model Systems for Catalysis
(GPMC 2014), 2014 年 4 月 7-9 日 (ドイ
ツ・ウルム) [Hot Topic Talk]

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒川 雅 (ARAKAWA, Masashi)
九州大学・理学研究院・助教
研究者番号：1 0 6 1 0 2 6 4

(2)研究協力者

寺崎 亨 (TERASAKI, Akira)
九州大学・理学研究院・教授
研究者番号：6 0 2 2 2 1 4 7

小原 佳 (KOHARA, Kei)
山根 峻 (YAMANE, Ryo)
重田 翼 (OMODA, Tsubasa)
安東 航太 (ANDO, Kota)
藤本 周平 (FUJIMOTO, Shuhei)