

食塩ナノ結晶の吸湿反応過程の研究

美齊津 文典, 大下 慶次郎, 高橋 亨, 森山 遼一

東北大学大学院理学研究科

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・潮解過程の理解につながると期待される。また、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、バルクの面心立方格子結晶の部分構造をとることが知られている。そのため、このクラスターはナノ結晶と呼ばれ、正イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ では、 $n=14, 23, 38$ においてそれぞれ $(3 \times 3 \times 3)$ 、 $(3 \times 3 \times 5)$ 、 $(3 \times 5 \times 5)$ 型の直方体構造となって安定に存在する。したがって、ナノ結晶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考えられる。

本研究ではアルカリハライドナノ結晶の吸着反応研究の前段階として、 $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ ($\text{X}=\text{F}, \text{I}$)イオンの各サイズ(n)の幾何構造を、イオン移動度質量分析法と理論計算を併用して決定した。イオン移動度分析法は、不活性気体(He)が導入され、静電場の印加されているドリフトセルにイオンを入射して、そのドリフト速度の違いからイオンの衝突断面積を求める手法である。実際にはイオンがセルを抜けてくる時間(到達時間)をサイズ毎に求めて、そこから衝突断面積を算出した。さらに量子化学計算によってイオンの幾何構造候補を求め、その配向平均衝突断面積を求めた。これらの衝突断面積の実験値と理論値を比較することによって、最終的に観測されているナノ結晶イオンの幾何構造を決定した。

イオン移動度質量分析実験から、ナノ結晶のサイズと到達時間(衝突断面積に比例)に対する強度分布の2次元図を得た。その結果、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ でサイズの増加とともに断面積が増す傾向が見られた。

また、2次元図から構築した質量スペクトルには、直方体構造に対応するサイズのイオンが強く観測された。これは、イオンがドリフトセルに入射直後に衝突誘起解離を起こし、相対的に解離エネルギーの大きな安定サイズのイオンに分布することによる。

また、 $n = 5-14$ の範囲で、断面積の実験値と理論値を比較した結果、観測されたイオンは全て最も安定な構造に起因することが分かった。さらに、それらの最安定構造は、ほとんどのサイズでバルクの岩塩型構造で説明できた。ただし、 $n=7$ および10では、余剰の Na^+ イオンが格子構造に内包された特異的にコンパクトなcage構造をとることが明らかとなった。

1. 研究目的

凝縮相の一部を切り出した小集団であるクラスター(原子・分子数個・から数百個程度からなる粒子)やナノ粒子は、種々の複雑な物理・化学現象を理解する目的で、実験的にも理論的にも多くの研究がされてきた。さらに、近年ではクラスター・ナノ粒子独自の性質を生かした新規機能性物質の開発が「ナノテクノロジー」として進められている。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、幾何構造や電子・振

動・回転などの内部状態、化学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過程に関する研究^[1-39]がなされてきた。その結果、次に述べるような知見が得られている。この種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ている。そのため、クラスターの代表的な安定構造がバルクの岩塩型面心立方格子結晶の部分構造を形成する。例えば

フッ化ナトリウム NaF のクラスターは正イオン Na^+ と負イオン F^- が交互に並んだ配列をとって安定となり、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。一般にクラスターの構造は、バルク結晶の構造とは大きく異なる場合がほとんどで、アルカリハライドはその構造に近いと考えられている稀な例である。この特徴のために、このようなクラスターがバルク結晶の良いモデルと考えることができると期待され、またこのクラスターが「ナノ結晶」とも呼ばれるのもそのためである。特に、このようなバルクに類似した構造の中でも、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、最も安定となる。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 $(3 \times 3 \times 3)$, $(3 \times 3 \times 5)$, $(3 \times 5 \times 5)$ 型の直方体構造をとるのは、 $n [(j \times k \times l + 1) / 2] = 14, 23, 38$ のときとなる (Fig. 1)。実際にこれらのサイズのクラスターイオンは、後述のように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。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きている^[例えば 2,36,39]。

本研究では、アルカリハライドの様々なサイズのナノ結晶イオンについて、安定な構造異性体を分離して検出す

るとともに、最終的には水分子の吸着反応、すなわち吸湿反応を微視的に明らかにすることを目指している。その目的のために、最近助成研究者のグループが新たに開発したイオン移動度質量分析装置を用いて、ナノ結晶の構造やナノ結晶表面への水分子吸着反応の過程を実験的に明らかにするとともに、量子化学計算を行うことによって理論的にも解明しようとしている。このような水分子吸着反応は食塩結晶の溶解・潮解初期過程の理解のほかに、大気中のエアロゾル生成過程の解明^[40]、接触電位法を用いた海水塩分分離法の開発^[41]といったさまざまな面から注目を集めてきた。さらに、水分子以外の分子吸着反応についても研究が行われている^[12,19,29]。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^[42,43]。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。

この年度の研究では、開発したクラスター・ナノ粒子イオン生成 - イオン移動度質量分析装置を用いて、 $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X}=\text{F}, \text{I}$) を対象に、その幾何構造のサイズ(構成粒子数)依存性を詳細に検討した。上で述べたように、直方体を形成する特定のサイズの構造は報告されているが、それ以外の任意のサイズのイオンについてはまだ未解明の部分が多い。そこで各サイズにおける分子吸着構造を議論する前段階として、吸着前のアルカリハライドナノ結晶イオンの幾何構造を決定することを目指した。

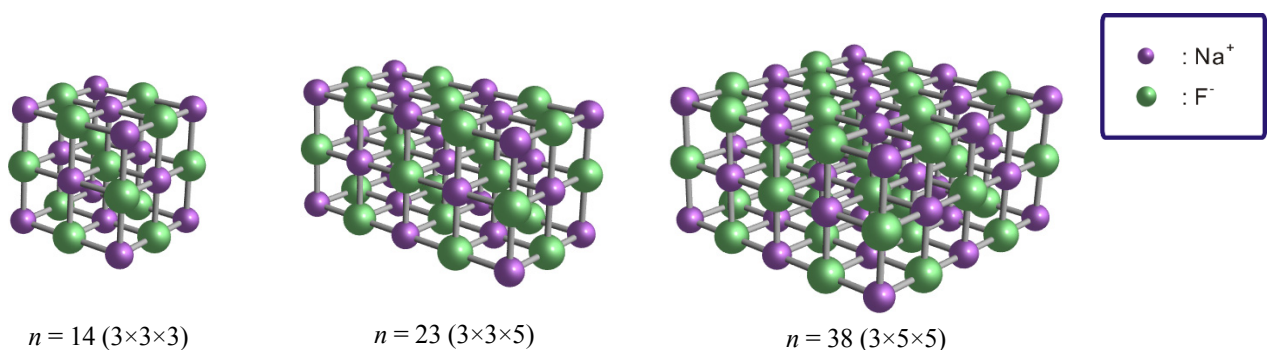


Fig. 1. Stable rock-salt type structures of sodium fluoride cluster ions $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$

2. 研究方法

2.1 イオン移動度分析法—その原理

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中性粒子—イオン間相互作用に関する研究に用いられてきた。その一方で、簡便な気相イオン分析法として分析化学分野においても開発が進められてきた。さらに、1990年代前半からはクラスターや生体関連分子に適用されて、それらのイオンの構造異性体分離法として注目を集めている。特に近年では、大気圧下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。以下に本研究で利用している本分析法の概要を述べる。この分析法の原理については、既に詳しい解説書^[44]や論文^[45]がある。また、本分析法を用いた最近の成果や研究動向については、総説^[46]、あるいは成書^[47,48]がでている。

この手法では、Fig. 2 に示すような気体セル (ドリフトセル) を用意してその中に不活性の緩衝気体 (通常は He) を導入しておく。このセルには静電場 E が印加され、パルス状に入射したイオンを下流側に移動させる。この時、イオンは電場による加速と He との衝突による減速とのバランスによって一定の速度となる。これはちょうど、高所から物体を落下させたときに、重力による加速と空気抵抗による減速のバランスによって、物体の落下速度が一定になると似ている。一定となった速度 (ドリフト速度) v_d は E に比例し、

$$v_d = KE \quad (1)$$

と書くことができる。この比例定数 K を移動度と呼ぶ。 v_d や K はイオンの衝突断面積が小さいほど大きくなる。これも、落下する物体の高張り具合が終端速度を決めているのと同様である。Fig. 2 では、断面積の大きい環状のイオンと断面積の小さい3次元型のイオンを同時に入射した際に、後者の方が v_d が大きく、早くセルを抜ける様子を示している。

移動度 K は He 圧力 P や温度 T に依存するので、一般には 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、

$$K_0 = \frac{P(\text{Torr})}{760} \frac{273.15}{T(\text{K})} K = \frac{273.15 k_B}{760} \frac{v_d}{(E/N)} \quad (2)$$

となる (k_B は Boltzmann 定数, N は He の数密度)。実際に

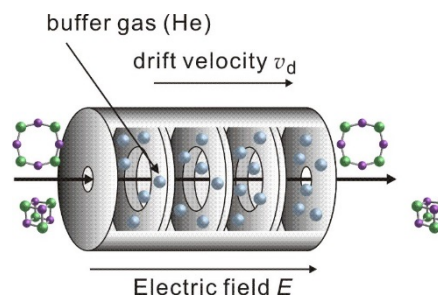


Fig. 2. Schematic drawing of a drift cell for ion mobility spectrometry

は K_0 は温度に依存するが、基本的には分子 (イオン) 固有の値と考えられる。したがって、ドリフト速度 v_d は電場—数密度比 E/N [単位 Td (タウンゼント) = 10^{-17} V cm^2] に比例して変化する。

以上が実験的に得られるイオン移動度の定義であったが、 K の大きさは理論的にも古くからイオン輸送の理論によって議論されてきた^[44,45]。それによると、低電場極限でのイオンの運動から、

$$K = \frac{3e}{16N} \left(\frac{2\pi}{k_B \mu T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega} \quad (3)$$

と書くことができる。ここで、 e は電気素量、 μ はイオンと He の系の換算質量、 Ω は衝突断面積を表し、確かに K は断面積 (嵩高さ) に反比例していることがわかる。また、 T_{eff} は有効温度と呼ばれる量で、緩衝気体の温度に衝突の効果を加えたものである。イオンは電場によって加速されて He と衝突するため、その温度 T_{eff} はセルの温度 T よりも高くなり、

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{M v_d^2}{3k_B} \quad (4)$$

となる (M は He の質量)。通常は温度を規定することが困難なビーム実験において、このように温度を決定した研究を展開できる点も、移動度分析の特長の一つである。移動度分析は質量分析と組み合わせることが容易であり、最近では移動度質量分析 (Ion Mobility Mass Spectrometry, IMMS) として用いられることが多い^[48]。

2.2 アルカリハライドナノ結晶イオン生成—イオン移動度質量分析実験^[49,50]

四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アルカリハライドナノ結晶イオンビームの生成、イオン

移動度分析、およびイオンの質量分析を行った (Fig. 3)。この装置の初段の真空槽に、レーザー蒸発型ナノ結晶イオン源を設置して、分子吸着アルカリハライドナノ結晶イオンを生成した。すなわち、Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics, New Wave Research, Polaris III) の二倍波 (532 nm) の光を金属ブロック内に設置したナトリウム金属ロッドに集光・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 , SF_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 ($Na_nF_{n-1}^+$, $Na_{n-1}F_n^-$, $Na_nI_{n-1}^+$, $Na_{n-1}I_n^-$) 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、レーザー照射時に常に新たな面が光に当たるようにロッドを回転させながら並進運動させる機構を組み込んでいる。

生成したイオンビームは、イオン源から数 cm 下流に設けた擬スキマーで切り出した後、イオン移動度分析を行うドリフトセルにパルス状に導入した。このパルス導入は、イオンゲート電極と呼ばれる電極に 200–500 V、幅 10 μs のパルス電圧を印加することによって行った (Fig. 4)。ドリフトセルは長さ 10 cm で、He を 0.8 Torr 導入して、イオンが下流に加速される向きに静電場 $E=10.0$ V/cm がかかるように、20 枚の電極に電圧を抵抗分割して印加した。セル

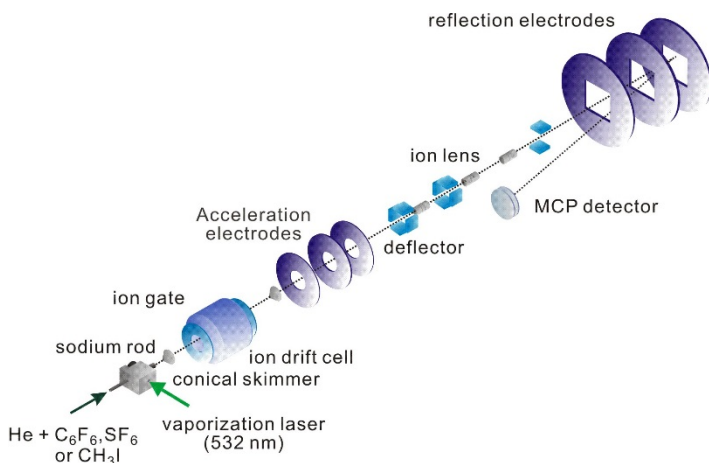


Fig. 3. Schematic view of the experimental apparatus

に入射したイオンは、He と衝突しながら静電場によって下流に導かれる。このとき、イオンの断面積の違いによってドリフトセルを抜けてくる時間に差が生じる。すなわち、コンパクトな異性体よりも嵩張った異性体の方が、ドリフトセルを抜けるのに要する時間 (到達時間) が遅くなる。実験では、セルにイオン導入するパルスをイオンゲート電極に印加する時刻とセル通過後に飛行時間質量分析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、次々に飛行時間質量スペクトルを測定することによって、得られるイオン強度を観測した。

ドリフトセルを通過して出てきたイオンは、第二の真空槽を通過して、第三・第四の真空槽に設置された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、任意のイオンパルスの到着のタイミングに同期させて第三の真空槽内にある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、第四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。入射イオンは反射電極で減速・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, WaveRunner44MXi-A 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 300 回の積算を行って得た質量スペクトルを利用した。最終的に、得られた飛行時間質量スペクトルを到達時間毎に並べることによって、到達時間–飛行時間 2次元スペクトルを得た。

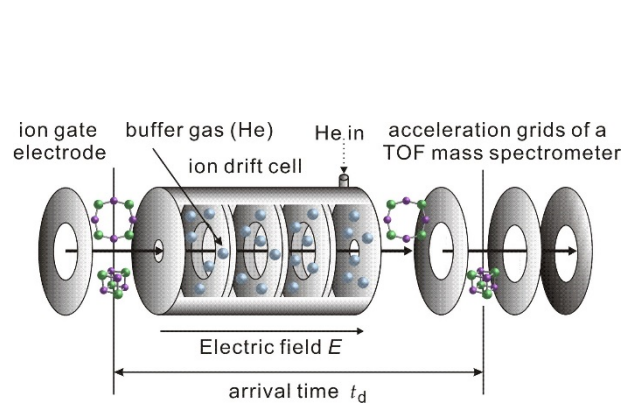


Fig. 4. View of an ion drift cell and acceleration electrodes of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer

2. 3 衝突断面積に関する実験値と理論計算値との比較による構造決定

2. 2で述べたイオン移動度質量分析実験と、それとは独立に行う理論計算の結果を比較することによって、ナノ結晶イオンの幾何構造をサイズ毎に決定した。その決定手順を Fig. 5 に示した。実験的に得られる到達時間－飛行時間2次元図から、各サイズのイオンの到達時間分布が得られる。これをもとにドリフト速度 v_d を算出して、(1), (3) 式を用いてイオンの衝突断面積を決定した (Fig. 5 左)。一方、理論的には、まず密度汎関数法に基づく量子化学計算によって、各ナノ結晶イオンの構造最適化を行った (Fig. 5 右)。この際 Gaussian09 プログラムパッケージ^[51]を使用し、NaF 系の計算では交換相関ポテンシャル M06-2X、基底関数 aug-cc-pVDZ を用いた。これによって、各サイズのイオンに対して通常複数の平衡構造が得られた。続いてこれらの構造に対して、Jarrold らが作成した MOBCAL プログラム^[52]を用いて、配向平均されたイオンと He との衝突断面積を算出した。これらの計算はすべて現有の 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。最終的に、衝突断面積の実験値と理論値を比較することによって、実際に生成しているイオンの幾何構造を同定した。

3. 研究結果および考察

3. 1 NaF ナノ結晶イオンの到達時間－飛行時間2次元図と質量分布^[49,50]

$\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ イオンについて、実験的に得られる到達時間－飛行時間2次元図を Fig. 6 に示す。横軸の飛行時間はナノ粒子のサイズ(質量)に対応し、縦軸の到達時間は衝突断面積に比例している。この図によると、サイズの増加とともに断面積も増加することがわかる。ただし、その変化は連続的ではなく、その変化の様子から構造の変化を議論することができる(3. 2参照)。また、Fig. 6 中に示した強度の大きいイオンのサイズは、Fig. 1 に示した直方体型構造をとるサイズとなっている。これをさらに見やすくするために、Fig. 6 の各サイズのイオン強度を縦方向に積算して得られる質量スペクトルを Fig. 7 に示す。この図には、 $n = 5$ ($1 \times 3 \times 3$), 14 ($3 \times 3 \times 3$), 23 ($3 \times 3 \times 5$), 32 ($3 \times 3 \times 7$), 38 ($3 \times 5 \times 5$), 53 ($3 \times 5 \times 7$), 63 ($5 \times 5 \times 5$), 88 ($5 \times 5 \times 7$)

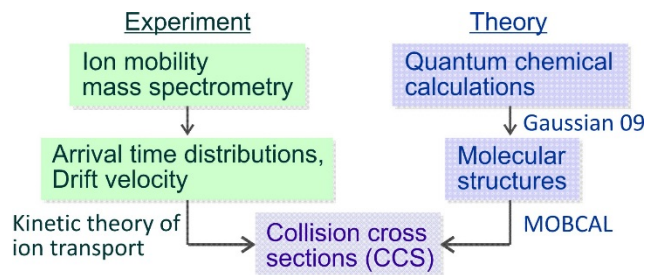


Fig. 5. Determination scheme of collision cross sections and structures of ions by comparison of ion mobility mass spectrometry experiment with theoretical calculations

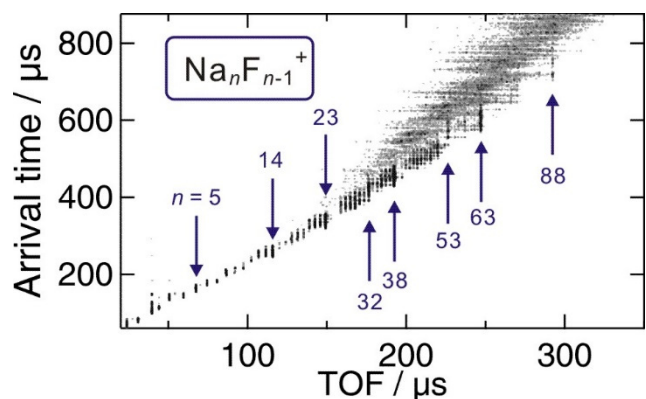


Fig. 6. Two dimensional plot of TOF vs arrival time of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ clusters for $n = 1 - 90$

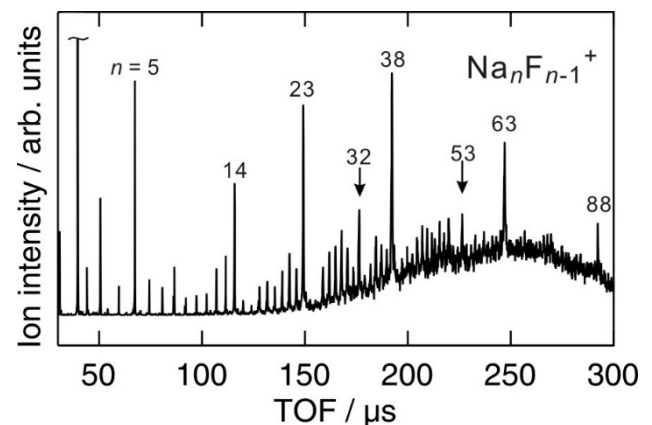


Fig. 7. Typical TOF mass spectrum of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ clusters for $n = 1 - 90$, obtained from the two dimensional plot of TOF vs arrival time (Fig. 6)

が強く現れている。これらのイオンは、ドリフトセルにイオンを入射した直後に He との衝突誘起解離反応を起こした結果として強く現れていると考えられ、解離エネルギーが相対的に大きい安定なイオンに対応している。また、それら

の中でも、 $n=32$ や 53 のように直方体の 3 辺が大きく違うものに比べて、より立方体に近い他のサイズの方が強く観測されていることが初めて明らかとなった。また、同様の飛行時間質量スペクトルは、負イオンも含めた $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ 、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ の系でも同様に得られた。これらの安定な直方体構造のイオンは従来から予測されていたが、これほど大きなサイズまで観測された例はほとんど報告されておらず、この手法が衝突誘起解離に対する安定イオンの検出に適していることを示している。

3.2 アルカリハライドナノ結晶イオン(特に $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ イオン)の幾何構造^[49]

$\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ イオンの到達時間-飛行時間2次元図 (Fig. 8a) から各イオンの到達時間のピーク値を読み取り、ドリフト速度 v_d を決定して(3)式から衝突断面積の実験値 Ω_{exp} を求めた。その結果 $n=5-23$ に対して得られた値を Fig. 8b にプロットした。これを見ると、上述のようにサイズの増加とともに断面積も増加しているが、 $n=7, 10, 14, 19, 23$ で断面積の増加が頭打ちになっている傾向が見られた。

これらの傾向を説明するために、2.3で述べた計算手法で得られた $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n=5-14$) の最安定の幾何構造に対して、He と各原子イオン間の相互作用ポテンシャルに関する既知のパラメータを用いて計算された配向平均衝突断面積 Ω_{calc} も Fig. 8 に示した。この結果を見ると、実験値と計算値は極めて良い一致を示していることがわかる。 Ω_{calc} は Ω_{exp} とは全く独立に求めており、実験値の信頼性の高さが確認できた。また、計算されたすべてのサイズで最安定の構造が観測されていることが明らかとなった。これらの構造をその断面積の値とともに Fig. 9 に示した。その結果、 $n=5-14$ の範囲で、 $n=7$ と 10 を除いてすべてバルクの岩塩型結晶構造の一部として考えられることが分かった。これに対して、 $n=7, 10$ では格子構造に一個の Na^+ イオンが内包された形をとる特異的な cage 構造が安定である。これらのサイズでは、Fig. 9 の 7C や 10C で表される岩塩型構造が cage 構造よりも大きな断面積を持ち (Fig. 8 緑色◆のプロット)、よりコンパクトな構造が安定となっていることがわかる。また、 $n=14$ での衝突断面積の増加の頭打ちは、 $n=13$ の構造が 14 の立方体構造からイオン対を一つ抜き取った安定構造をとり、両者がほぼ等しい断面積を持つためである。また同様の理由から、 $n=12, 21, 22$ においても表面に欠陥箇所を持つほぼ直方体に近い構

造を持つことがわかった。

ここで $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ イオンの構造について述べた傾向は、 $n=7, 10$ の cage 構造を除いては、他の $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ 、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ の系でも共通して観測された。cage 構造に関しては、 $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ では $n=10$ でのみ最も安定となるという結果が得られた。一方、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ では $n=7, 10$ ともに cage 構造が最安定とはならないことが分かった。これらのことから、ナノ結晶イオンの最安定構造は、ほぼ共通の岩塩型構造を反映しているが、一部ではアルカリ原子正イオンとハロゲン原子負イオンのイオン半径に依存して異なる構造をとることが明らかとなった。さらに詳細な安定構造のサイズ依存性、構成原子依存性は現在も研究を継続中である。

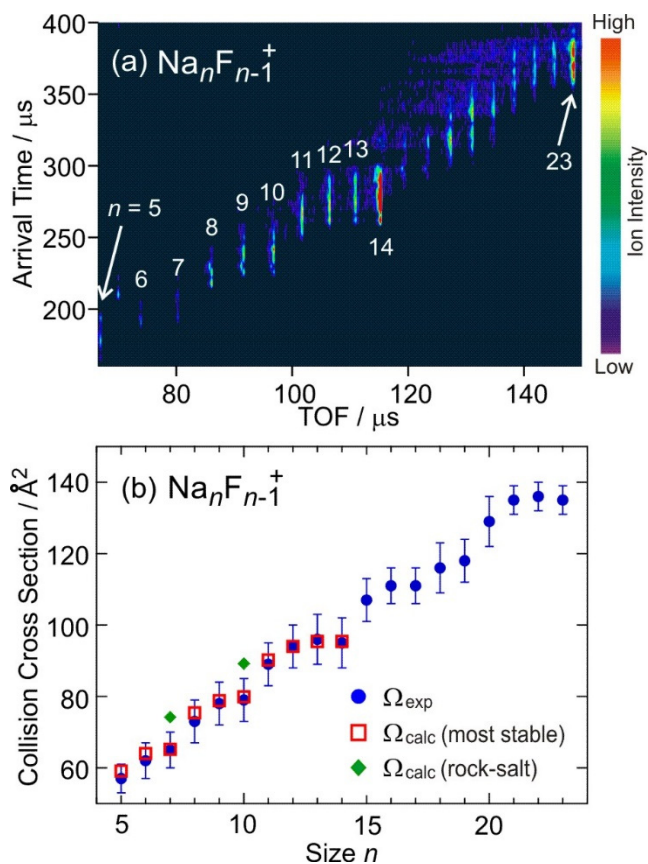


Fig. 8. (a) Two-dimensional plot of TOF vs arrival time of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n=5-23$) ions. (b) Experimental collision cross sections (Ω_{exp}) of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n=5-23$) determined from the arrival time, along with calculated ones (Ω_{calc}) of the most stable structures for $n=5-14$. For comparison, Ω_{calc} of the rock-salt type structures for $n=7$ and 10 are also shown

























n	$\Omega_{\text{exp}} / \text{\AA}^2$	$\Omega_{\text{calc}} / \text{\AA}^2$		$(\Delta E / \text{eV})$	
		Most stable structure		Stable structures	
5	59.1 ± 1.5	59.1 5A 	61.9 5B 	(0.703)	
6	64.8 ± 2.3	64.0 6A 	65.6 6B 	(0.094)	
7	67.0 ± 1.2	65.2 7A 	67.5 7B 	(0.371)	74.2 7C  (0.874)
8	76.2 ± 1.4	75.4 8A 	76.3 8B 	(0.275)	83.2 8C  (1.163)
9	80.8 ± 1.9	78.8 9A 	78.5 9B 	(0.082)	80.7 9C  (0.241)
10	82.0 ± 2.1	79.9 10A 	85.7 10B 	(0.529)	89.2 10C  (0.806)
11	92.0 ± 1.9	90.2 11A 			
12	97.3 ± 2.1	94.0 12A 	94.9 12B 	(0.135)	93.6 12C  (0.166)
13	98.9 ± 2.6	95.4 13A 	95.4 13B 	(0.040)	96.3 13C  (0.282)
14	98.3 ± 2.6	95.4 14A 			

Fig. 9. Stable structures of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n = 5-14$) ions calculated with M06-2X/aug-cc-pVDZ level, along with collision cross sections calculated by MOBCAL program (Ω_{calc}) and relative energies from the most stable structures (ΔE in parenthesis). Experimental collision cross section (Ω_{exp}) of each n is also summarized for comparison

4. 結論および今後の課題

本助成研究では、アルカリハライドナノ結晶イオンに対する水分子などの極性分子吸着反応の起こりやすさが、幾何構造にどのように依存するのかを明らかにすることを目指して、イオン移動度質量分析法による実験と量子化学計算を併用することによって、 $n = 5-14$ の範囲でその幾何構造を詳細に検討した。その結果、バルクの岩塩型結晶構造の一部となる直方体構造をとるサイズのイオンを質量スペクトル上で強く観測した。また、移動度分析と計算から得られるナノ結晶イオンの衝突断面積を比較することによって、多くのサイズで岩塩型構造が最安定となることが明らかになった。ただし、特定のサイ ($n=7$ および 10) では、余剰となる原子イオンが格子構造に内包された特異的にコンパクトな cage 構造をとって安定化していることもわかった。

今後はアルカリハライドナノ結晶のこれらの特異的な構

造をとるサイズを中心に、実際に反応性分子をドリフトセルに導入する実験を開始する。これによって、イオン移動度分析による異性体分離を行うと同時に、吸着反応速度定数の測定といった定量的反応実験が可能となる。また、さらに大きなサイズを対象とした実験を進めて、同じ岩塩型結晶由来でも、異なる異性体を分離して反応性を調べていく予定である。それらの異性体では一般的に異なる種類の表面が露出しているため、分子吸着反応の表面依存性を調べるのが可能になると考えられる。これらの実験を通して、潮解・溶解反応の初期過程に対応する吸着反応過程の分子レベルでの解明を進めていく予定である。

5. 文献等

- [1] T. P. Martin, *Phys. Rep.* **95**, 167 (1983).
 [2] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).

- [3] J. A. Taylor and J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* **74**, 229 (1978).
- [4] J. Diefenbach and T. P. Martin, *Surface Sci.* **156**, 234 (1985).
- [5] B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* **84**, 5611 (1986).
- [6] E. C. Honea, M. L. Homer, P. Labastie, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 394 (1989).
- [7] E. C. Honea, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **102**, 213 (1990).
- [8] R. D. Beck, P. St. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 122 (1991).
- [9] R. D. Beck, P. St. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Science* **253**, 879 (1991).
- [10] 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).
- [11] X. Li, R. D. Beck, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3420 (1992).
- [12] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6558 (1992).
- [13] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, and M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **45**, 1927 (1992).
- [14] R. Ahlrichs and C. Ochsenfeld, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1287 (1992).
- [15] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **26**, 201 (1993).
- [16] E. C. Honea, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. B* **47**, 7480 (1993).
- [17] X. Li and R. L. Whetten, *J. Chem. Phys.* **98**, 6170 (1993).
- [18] X. Li and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **26**, 198 (1993).
- [19] M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **99**, 7604 (1995).
- [20] R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem.* **100**, 13950 (1996).
- [21] E. V. Stefanovich and T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* **104**, 2946 (1996).
- [22] P. Dugourd, R. R. Hudgins, and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 186 (1997).
- [23] R. R. Hudgins, P. Dugourd, J. M. Tenenbaum, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4213 (1997).
- [24] M. Maier-Borst, P. Löffler, J. Petry, and D. Kreisle, *Z. Phys. D* **40**, 476 (1997).
- [25] G. Grégoire, M. Mons, C. D. Lardeux, and C. Jouvét, *Eur. Phys. J. D* **1**, 5 (1998).
- [26] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **58**, 9972 (1998).
- [27] M. Lintuluoto, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6817 (2000).
- [28] S. Yamabe, H. Kouno, and K. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10242 (2000).
- [29] M. Lintuluoto, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **540**, 177 (2001).
- [30] M. P. Ince, B. A. Perera, and M. J. Van Stipdonk, *Int. J. Mass Spectrom.* **207**, 41 (2001).
- [31] D. J. Fatemi, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. A* **66**, 013202 (2002).
- [32] N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, and H. Kudo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **577**, 55 (2002).
- [33] Q. Zhang, C. J. Carpenter, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3341 (2003).
- [34] F. K. Fatemi, A. J. Dally, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073401 (2003).
- [35] S. Zhang and N. Chen, *Physica B* **325**, 172 (2003).
- [36] F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto, *J. Chem. Phys.* **123**, 161101 (2005).
- [37] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Calvo, G. Durand, P. Feiden, J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 26 (2005).
- [38] F. A. Fernandez-Lima, C. Becker, K. Gillig, W. K. Russell, M. A. C. Nascimento, and D. H. Russell, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11061 (2008).
- [39] M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **114**, 1432 (2010).
- [40] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [41] A. Singewald and L. Ernst, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **124**, 223 (1981).
- [42] H. Shindo, M. Ohashi, O. Tateishi, and A. Seo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1169 (1997).

- [43] M. Luna, F. Rieutord, N. A. Melman, Q. Dai, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6793 (1998).
- [44] E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, Wiley (1988).
- [45] H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
- [46] T. Sugai, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **58**, 47 (2010) (in Japanese).
- [47] G. A. Eiceman and Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry* (CRC press, 2005).
- [48] C. L. Wilkins and S. Trimpin, *Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry: Theory and Applications* (CRC press, 2010).
- [49] K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9970 (2014).
- [50] K. Ohshimo, T. Komukai, T. Takahashi, N. Norimasa, J. W. J. Wu, R. Moriyama, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Mass Spectrom.* **3**, S0043 (2014). (7 pages)
- [51] M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision D.01, Gaussian: Wallingford, CT, USA, 2013.
- [52] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).

Study on Deliquescent Reaction Processes of Salt Nanocrystals

Fuminori Misaizu, Keijiro Ohshimo, Tohru Takahashi, Ryoichi Moriyama

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

Summary

Adsorption reaction of water on alkali halide nanocrystals gives a model of initial stage of dissolution or deliquescence of bulk salt crystals. In this research project, we investigate the adsorption reactions on sodium halide nanocrystal ions, for the purpose of unveiling the deliquescent reaction processes of bulk crystals. The alkali halide nanocrystals, which are composed of alkali cations and halogen anions, are known to have stable substructures of bulk rock-salt crystals. For example, the $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ions are stable at the sizes of $n = 14, 23,$ and $38,$ which have rectangular block structures of $(3 \times 3 \times 3), (3 \times 3 \times 5),$ and $(3 \times 5 \times 5),$ respectively.

In this report, before examining the reactions of nanocrystal ions with water, we have determined structures of small sodium halide nanocrystal ions, $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+,$ ($\text{X}=\text{F}, \text{I}$) by ion mobility mass spectrometry coupled with theoretical calculations. In the ion mobility spectrometry, pulsed ions are injected into a drift cell, in which He buffer gas is introduced and an electrostatic field is applied. Then collision cross section of each ion is deduced from the observed arrival time, which the ion spend in the cell. By comparing the experimental cross sections with those determined theoretically, we can determine the geometrical structures of the nanocrystal ions.

As an experimental result, we obtained a two-dimensional spectrum of nanocrystal size vs. arrival time (proportional to cross section). We also obtained mass spectrum from the two-dimensional spectrum. In the mass spectrum of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ions, cuboid ions with near regular hexahedron were predominantly observed as magic numbers. This size distribution was obtained as a result of collision induced dissociation of nanocrystal ions just after injection into the drift cell, producing stable ions with relatively high dissociation energies. By comparison of the collision cross sections obtained from the ion mobility measurements with theoretical ones for $n = 5-14,$ we have experimentally shown that all of the ions except for $n = 7$ and 10 have stable rock-salt structures. By contrast, the ion structures of $n = 7$ and 10 are found to be specific compact ones in which one sodium atom is encapsulated into the sodium fluoride cuboid lattice.