

食塩ナノ結晶の分子吸着・吸湿反応過程の研究

美齊津 文典¹, 大下 慶次郎², 中野 元善¹, 高橋 亨¹, 森山 遼一¹¹東北大学大学院理学研究科, ²東北大学高度教養教育学生支援機構

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 Na_nF_{n-1}⁺では、 $n = 14, 23$ においてそれぞれ(3×3×3), (3×3×5) 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基礎として、Na_nX_{n-1}⁺, Na_{n-1}X_n⁻ (X = F, I; $n = 2 \sim 14$) の4種類のイオンの系において、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)に対するイオン強度分布の2次元図を得た。その結果、どの系でも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。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、余剰原子イオンが格子に内包されたコンパクトな cage 構造をとることがわかった。なお、Na_{n-1}I_n⁻の場合には、余剰イオン I⁻のサイズが大きいため、他の系とは異なる歪んだ構造をとることが明らかとなった。

1. 研究目的

クラスター(数百個程度までの原子・分子からなる粒子)やナノ粒子は、凝縮相の一部を切り出した小集団とみなすことができ、種々の複雑な物理・化学現象を分子論的に理解するために現在までに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も進められている。気相クラスターについては、分子と同様の精密な分光法が適用可能であることを利用して、幾何構造や電子・振動・回転などの内部状態や化学反応の機構や反応断面積(反応の起こりやすさの指標)などに関する知見が蓄積されてきている。

本研究で対象としているアルカリハライドをはじめとするイオン結合性化学種のクラスターについても、30年以上前からビーム実験と分光法の組合せ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、アルカリハライドクラスターについては以下に述べる知見が得られている。こ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、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ことによって、クラスターは安定となる。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り、中性クラスターで Na_nF_n、一価正イオンで Na_nF_{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。一般にほとんどの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のに対して、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、クラスターがバルク結晶の良いモデルと考えられると期待され、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。このように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、ナノ結晶の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 のみに対応する。例えば正イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ 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 $(3 \times 3 \times 3)$, $(3 \times 3 \times 5)$ 型の直方体構造をとるのは、 $n = [(j \times k \times l + 1) / 2] = 14, 23$ 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、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^[2,36,39]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。

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離法の開発^[41]といった面からも注目を集めてきた。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

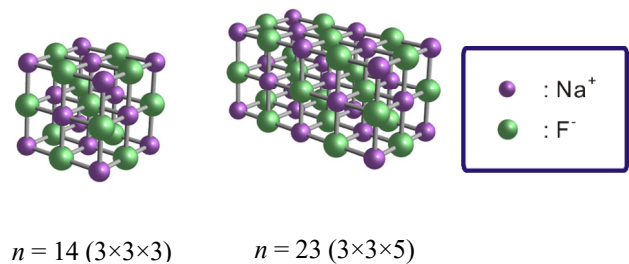


Fig. 1. Stable complete cubic structures of rock-salt type sodium fluoride cluster ions $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ for $n = 14$ and 23

種類に依存することが期待される。

昨年度の研究報告では、主に $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n = 5 \sim 14$) について、開発したクラスター・ナノ粒子イオン生成ーイオン移動度質量分析装置を用いて得られた幾何構造のサイズ(構成粒子数)依存性を詳細に検討した^[44]。その結果、 $n = 7$ と 10 以外のイオンは、すべてバルクの岩塩型結晶の一部を切り出した構造が最も安定であり、移動度分析実験でも現れていることが分かった。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 構造が安定であった。今年度は、ハロゲン原子の種類を変えた $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ の 3 種類のイオン系を対象に同様の幾何構造の検討を行い、それぞれのサイズ依存性の違いを検討した。これらの研究の目的は、これらのアルカリハライドナノ結晶イオンの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、吸着前の結晶イオンの幾何構造を決定することである。特に、直方体を形成する特定のサイズ以外の任意のサイズのイオンの構造について、構成するアルカリ金属原子とハロゲン原子の種類に対する依存性、および全体の電荷に対する依存性を明らかにすることを目指している。

2. 研究方法

2.1 イオン移動度分析法の原理

イオン移動度分析法 (Ion Mobility Spectrometry) は、1960 年頃の誕生当初から、原子分子物理分野で中性粒子ーイオン間相互作用の研究に用いられてきた。その一方で、簡便な気相イオン分離分析法として分析化学分野で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、複雑な高分子イオンの構造異性体分離法として注目されている。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^[45-47]や論文^[48]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^[49-56]、あるいは成書^[57,58]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(嵩高さ)が小さいほど大きくなる。これも、落下する物体の嵩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、質量が同じで、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、

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

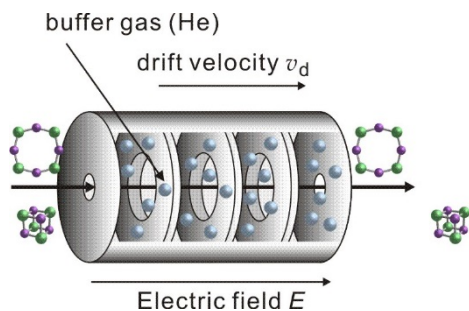


Fig. 2. Schematic drawing of a drift cell for ion mobility spectrometry

となる(k_B は Boltzmann 定数, N は He の数密度)。実際には 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 cm²] 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^[45-48]。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て移動度質量分析(Ion Mobility Mass Spectrometry, IMMS)として用いられることが多く^[58]、本研究でもその手法を用いている。

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^[59,60]

それぞれ別々の真空ポンプを用いて排気された四室(各室は小さな穴でつながっている)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、および質量分析を行った(**Fig. 3a**)。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(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、イオン源の 5 mm～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

$10 \mu s$ のパルス電圧を印加することによって行った (Fig. 3b)。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 $E = 10.0 \text{ V/cm}$ 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、「イオンをドリフトセルへ導入するパルスを入射電極に印加する時刻と、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、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。

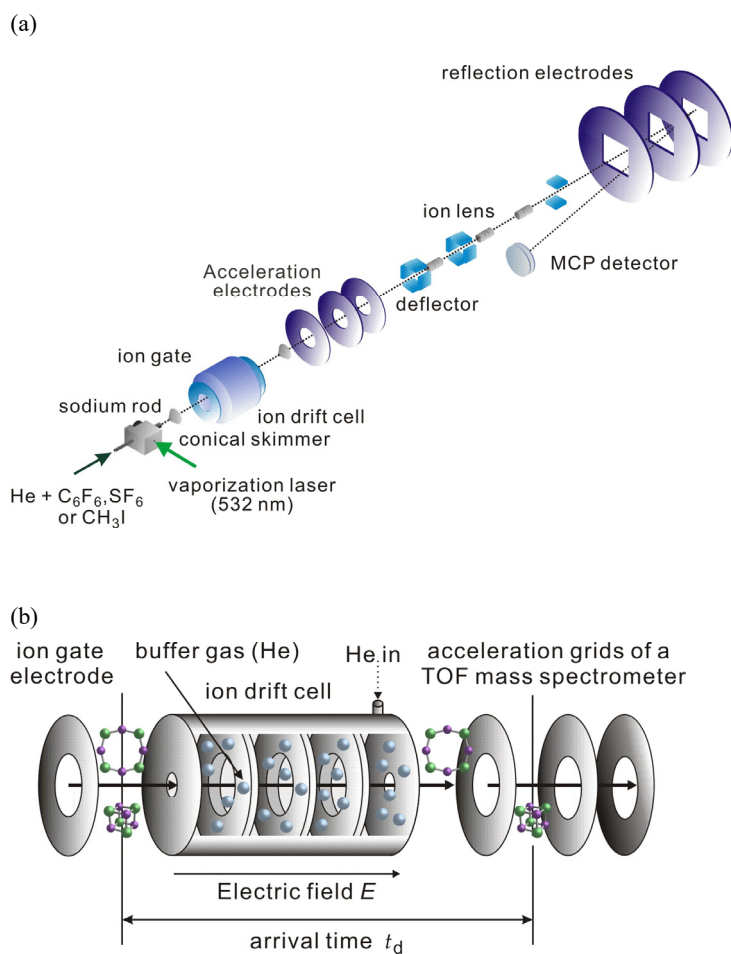


Fig. 3. (a) Schematic view of the experimental apparatus. (b) The ion drift cell and acceleration electrodes of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer

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。

2.3 衝突断面積の実験値と理論計算による値との比較による構造同定

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。すでに述べたように、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。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。この際、Gaussian09 プログラムパッケージ^[61]における交換相関ポテンシャル M06-2X による計算を行った。基底関数は、Na, F 原子については aug-cc-pVDZ, I 原子については aug-cc-pVDZ-pp 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^[62]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 ナノ結晶イオン $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ の幾何構造と $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ との比較

表記の 3 種類のアルカリハライドナノ結晶イオンの到達時間-飛行時間 2 次元図を Fig. 4 に示した。さらにこの図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

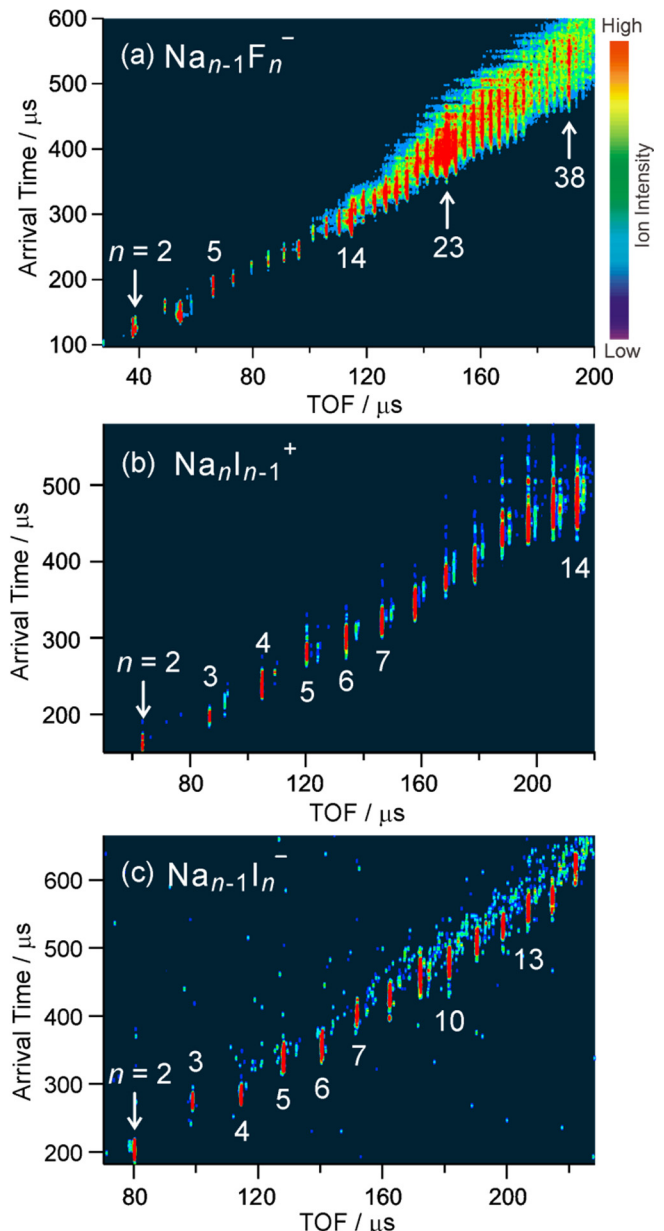


Fig. 4. Two-dimensional plot of TOF [proportional to $(\text{mass})^{1/2}$] vs arrival time (proportional to cross section) of (a) $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ ($n = 2\sim 41$), (b) $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ ($n = 2\sim 14$), and (c) $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ($n = 2\sim 15$) ions

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。その結果得られた値を Fig. 5 にプロットした。これらの図によると、以下のような特徴が見られる。(1)どの系でもサイズの増加とともに衝突断面積も増加している。ただし、その増加の詳細な傾向は系によって異なる。(2) $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ (Fig. 5a) では、 $n = 7, 10, 14, 19$ で断面積の増加が頭打ちになっている傾向が見られた。これは、昨年報告した $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ において見られたのと全く同じ挙動である^[44,59]。(3)NaI の系 (Fig. 5b,c) では、NaF で見られた傾向は顕著ではなくなっている。ただし、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ では、 $n = 7, 10$ での頭打ちの傾向は観測されている (Fig. 5b)。(4) $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ (Fig. 5c) では、他の系で見られた $n = 7, 10$ での増加の変化の傾向は見られない。

これらの特徴を幾何構造と関連づけて説明するために、2. 3で述べた計算手法で得られた $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ($n = 5 \sim 14$) 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. 5 に示した。この結果を見ると、 $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$, $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ では実験値と計算値は極めて良い一致を示している。また $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ については、実験値と計算値の間にずれはあるが、サイズの増加に対する変化の傾向は一致していることがわかる。これらの結果から、計算された全てのイオンの全てのサイズで、最安定の構造が観測されていることがわかった。また、 Ω_{calc} は Ω_{exp} とは全く独立に求めており、得られた実験値の信頼性が高いことが確認できた。

得られた構造のうち、昨年の $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ に関する報告で特異な cage 構造に帰属された $n = 7, 10$ について、4 種類のアルカリハライドについてまとめたものを Fig. 6 に示した。その結果、 $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ では、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ と同様に $n = 7, 10$ で格子構造に一個の 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。これらは、他のサイズのイオンと比べてコンパクトな構造となっており、そのために断面積の不連続性が観測されたといえることができる。これに対して、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ では、比較的類似した cage 構造をとるが、かなり歪んだ構造となることが明らかとなった。この構造は他のサイズと比較してコンパクトとはいえない。このような $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ の系が他のイオン系と異なるのは、中心に内包される I のイオン半径が、他のイオンと比べて大きいことに起因していると考えられる。実際、Fig. 6 に示したとお

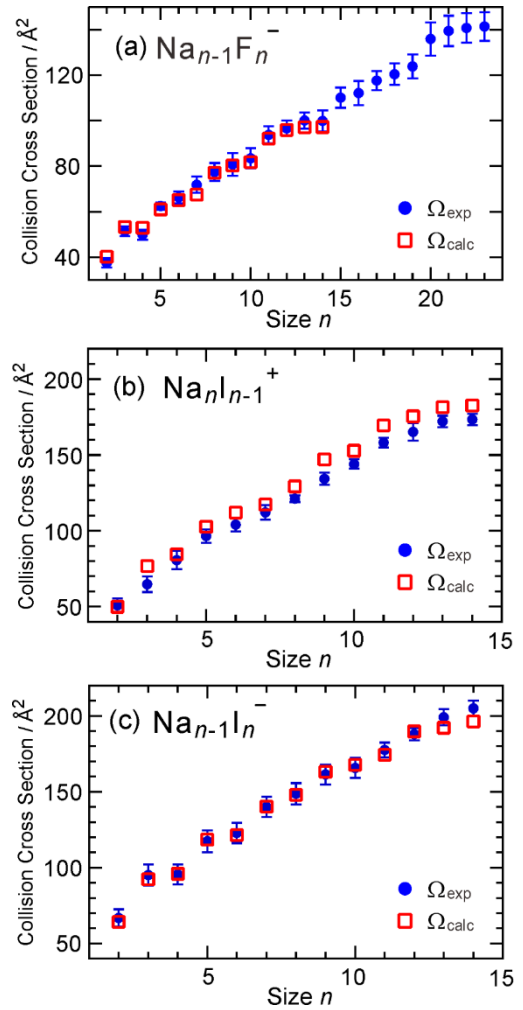


Fig. 5. Experimental collision cross sections (Ω_{exp}) of (a) $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ ($n = 2 \sim 23$), (b) $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ ($n = 2 \sim 14$), and (c) $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ($n = 2 \sim 14$) ions, determined from the arrival time. Calculated cross sections (Ω_{calc}) of the most stable structures for $n = 2 \sim 14$ of all cluster ion systems are also shown

alkali halides	ionic radii of excess atoms	$n = 7$	$n = 10$
$\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$	1.16 Å (Na^+)	Cage	Cage
$\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$	1.19 Å (F^-)	Cage	Cage
$\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$	1.16 Å (Na^+)	Cage	Cage
$\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$	2.06 Å (I^-)	Distorted cage	Distorted cage

Fig. 6. Comparison of stable structures of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, and $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ for $n = 7$ and 10 calculated with M06-2X/aug-cc-pVDZ level, along with ionic radii of the excess atomic ion

り, I⁻のイオン半径は 2.06 Å と報告されており, Na⁺ (1.16 Å) や F⁻ (1.19 Å) の 2 倍近い値である^[63].

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いる。その前段階として, 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して, Na_nF_{n-1}⁺, Na_{n-1}F_n⁻, Na_nI_{n-1}⁺, Na_{n-1}I_n⁻ の 4 種類のイオンについて $n = 2 \sim 14$ 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。また, Na_nF_{n-1}⁺, Na_{n-1}F_n⁻, Na_nI_{n-1}⁺ では, 特定のサイズ ($n = 7$ および 10) で, 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 構造をとるのに対して, Na_{n-1}I_n⁻ では余剰原子イオン I⁻ のイオン半径が大きいために, 少し歪んだ構造をとることがわかった。

今後はこれらのアルカリハライドナノ結晶に対して, 反応性分子をドリフトセル内で反応させる実験を開始する。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を行う。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。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こと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。

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. Jouvet,

- 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] 美齊津文典他, ソルト・サイエンス研究財団 2014 年度助成研究報告書, No. 1418.
- [45] E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, Wiley (1988).
- [46] 田沼肇, 日本物理学会誌, **59**, 883 (2004).
- [47] 田沼肇, しょうとつ **11**, 18 (2014).
- [48] H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
- [49] T. Sugai, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **58**, 47 (2010) (in Japanese).
- [50] 美齊津文典, 小安喜一郎, *エアロゾル研究* **28**, 113 (2013).
- [51] 田沼肇, 美齊津文典, しょうとつ **11**, 104 (2014).
- [52] 岩本賢一, しょうとつ **11**, 125 (2014).
- [53] 大下慶次郎, 美齊津文典, しょうとつ **11**, 148 (2014).
- [54] 小安喜一郎, 美齊津文典, しょうとつ **12**, 27 (2015).
- [55] 菅井俊樹, しょうとつ **12**, 101 (2015).
- [56] 大下慶次郎, 美齊津文典, *分光研究* **64**, 480 (2015).
- [57] G. A. Eiceman and Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry* (CRC press, 2005).
- [58] C. L. Wilkins and S. Trimpin, *Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry: Theory and Applications* (CRC press, 2010).
- [59] K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9970 (2014).
- [60] 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)
- [61] M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision D.01, Gaussian: Wallingford, CT, USA, 2013.
- [62] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).
- [63] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).

Study on Molecular Adsorption and Deliquescent Reaction Processes of Salt Nanocrystals

Fuminori Misaizu, Keijiro Ohshimo, Motoyoshi Nakano, Tohru Takahashi, Ryoichi Moriyama

Tohoku University

Summary

Adsorption reaction of water on alkali halide nanocrystals gives a model of deliquescence of bulk salts. In this research, we investigate the adsorption reactions of water on sodium halide nanocrystal ions, for the purpose of unveiling the deliquescent processes of bulk crystals. The 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 $n = 14$ and 23 , which have rectangular block structures of $(3 \times 3 \times 3)$ and $(3 \times 3 \times 5)$, respectively.

In this report, before examining the reactions of nanocrystal ions with water, we have determined structures of the four sodium halide nanocrystal ion systems, $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ and $\text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X}=\text{F}, \text{I}; n = 2\sim 14$) 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. Collision cross section of each ion is deduced from the observed arrival time which the injected ion spend in the cell. By comparing the experimental cross sections with those predicted theoretically, the geometrical structures of the nanocrystal ions were determined.

As an experimental result, we obtained a two-dimensional spectrum of nanocrystal size vs. arrival time (proportional to cross section). For all ion systems, the cross section increases with cluster size, n . By comparison of the cross sections obtained from the measurements with theoretical ones for $n = 2\sim 14$, all of the ions were found to have most stable structures obtained in the calculation. In particular, those ions have rock-salt structures except for $n = 7$ and 10 , which have specific compact structures in which one excess atom is encapsulated into the sodium halide cuboid lattice. However, the $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ions have distorted structures at $n = 7$ and 10 , because of the large size of the excess I^- ion.