

## 食塩ナノ結晶構造における不純物原子イオンの影響に関する研究

美齊津 文典, 大下 慶次郎, 永田 利明, 堀田 力, 和田 亜里斗

東北大学大学院理学研究科化学専攻

**概要** 海水から高純度な塩結晶を得る上で、結晶内へのカリウムイオン  $K^+$  や臭化物イオン  $Br^-$  の取り込みを防ぐ必要がある。このために  $NaCl$  の結晶成長への不純物イオンの影響が研究されている。そのような研究は、粒径がマイクロメートルオーダーの微粒子よりも大きな領域では詳細に行われているが、ナノ粒子以下の領域や分子レベルでの議論はされていない。そこで助成研究者らは、 $NaCl$  クラスタ(ナノ結晶)への不純物  $Br^-$  イオンの取り込みやすさがクラスタサイズ(構成粒子数)によってどのように変化するのか、また、 $Br^-$  の取り込みによって構造はどのように変化するのかを調べることを目的として本研究を行った。

具体的な手法としては、以前の助成研究で開発したアルカリハライドナノ結晶イオンに対するイオン移動度質量分析装置を用いて、食塩ナノ結晶正負イオン  $Na_nCl_{n-1}^+$ ,  $Na_{n-1}Cl_n^-$  中の一つの  $Cl^-$  が  $Br^-$  に置換されたイオン  $Na_nCl_{n-2}Br^+$ ,  $Na_{n-1}Cl_{n-1}Br^-$  の強度分布と衝突断面積を実験的に求めた。一方、密度汎関数法に基づいた量子化学計算でこれらのイオンの平衡構造を求めて、さらにその構造の理論衝突断面積を算出し、実験で得られた衝突断面積との比較からイオンの幾何構造を同定した。

正イオンにおけるイオン移動度分析実験から、 $Na_nCl_{n-2}Br^+$  では  $n = 3-14$  の範囲で  $Na_nCl_{n-1}^+$  の衝突断面積とよく似たサイズ変化を示し、 $Na_nCl_{n-1}^+$  に比べて約  $1-2 \text{ \AA}^2$  大きい断面積の値を示すことがわかった。また、量子化学計算で  $Na_nCl_{n-2}Br^+$  について得られた平衡構造は、安定性の順序も含めて  $Na_nCl_{n-1}^+$  で得られたのと同じものであった。最終的に、実験と理論で得られた衝突断面積の比較から、本実験で得られた  $Na_nCl_{n-2}Br^+$  の構造は、量子化学計算で得られた平衡構造のうちの最も安定なものであると同定することができた。負イオンについても定性的に同様の結果が得られた。

今後は、エレクトロスプレーイオン源を備えた新たな実験装置を用いて電荷状態の異なるクラスタイオンを生成して、幅広いサイズ領域に関してより高分解能の測定を行うことを計画している。

### 1. 研究目的

海水を濃縮・乾燥することによる製塩過程では、海水からイオン交換法によってかん水(濃縮された塩水)を作った後、晶析工程(加熱冷却による結晶化)を経て塩製品が得られている。この方法で高純度な塩結晶を得る上で、晶析以降の過程で結晶内へのカリウムイオン  $K^+$  や臭化物イオン  $Br^-$  といった不純物イオンの取り込みを防ぐ必要がある<sup>(1)</sup>。この目的に関連して、 $NaCl$  の結晶成長への不純物イオンの影響が研究されている<sup>(2)</sup>。具体的には結晶生成に用いる母液に  $K^+$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  などの不純物イオンを混合し、

結晶成長速度や不純物イオンの取り込み割合が調べられている。その結果、 $NaCl$  結晶成長速度が大きく、種結晶の純度が高いほど不純物イオンの取り込みが抑制されることやヨウ化物イオン  $I^-$  の方が  $Br^-$  よりも取り込まれる割合が低いことなどがわかっている。また、連続晶析槽を用いた研究では、結晶中の不純物濃度は小粒径の結晶ほど高く、粒径の増加とともに減少して  $300 \mu\text{m}$  程度で極小となり、その後再び粒径とともに高くなるという傾向が報告されている<sup>(3)</sup>。このように  $NaCl$  結晶に対する不純物イオンの取り込みに関して、粒径がマイクロメートルオーダーよりも大

きな微粒子の領域では詳しく調べられている。しかしながら、ナノ粒子以下の領域や分子レベルでの議論はまだ研究例がない。

数百個程度以下の原子・分子からなるクラスターや、さらに粒子が集まったナノ粒子と呼ばれる領域は、近年のナノサイエンス・ナノテクノロジーの隆盛とともに盛んに研究されている。純粹科学的には、気相クラスターに分子と同様の精密なレーザー分光法を適用することによって、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・化学反応性に関する知見が蓄積されてきている。また、それらの基礎研究をもとに、これらの粒子独自の性質を生かした新規機能性物質の開発研究も進められている。さらに別の側面として、クラスターやナノ粒子は凝縮相の部分構造とみなすこともできるため、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ている。

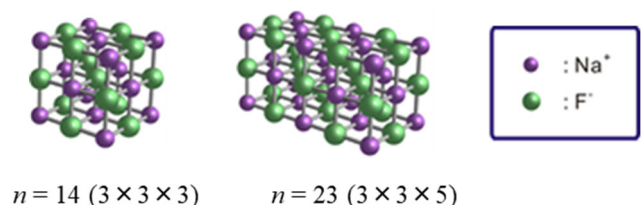
本研究で対象としている NaCl をはじめとするハロゲン化アルカリのクラスターについても、30 年以上も前から真空中での分子線実験と分光法の組合せによる構造決定や吸着反応過程に関する研究<sup>(44)</sup>が行われてきた。その結果、以下の知見が得られている。

- (1) 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る。例えば NaCl のクラスターは  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が交互に結合し、中性クラスターで  $\text{Na}_n\text{Cl}_n$ 、一価正イオンで  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ 、一価負イオンで  $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n^-$  が主な組成となる。
- (2) このクラスターは、バルクの岩塩型面心立方格子結晶の部分構造を形成して安定となる。すなわち、クラスターがバルク結晶の良いモデルと考えられる。またこのことから、このクラスターは「ナノ結晶」とも呼ばれている。
- (3) バルクに類似した構造の中で、特に閉じた格子構造(直方体構造)を形成するとナノ結晶の表面エネルギーが最小となるため最も安定となる。直方体構造は、中性クラスター  $\text{Na}_n\text{Cl}_n$  では様々なクラスターサイズ(構成粒子数,  $n$ )で取りうるが、イオンでは特定の  $n$  のみが対応する。例えば正イオン  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  では、 $\text{Na}^+$  が  $\text{Cl}^-$  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。

助成研究者らのグループは、10 年ほど前から、ハロゲン化ナトリウムのクラスターイオンについて、イオン移動度(イオンモビリティ)質量分析法による実験と量子化学計算を用いて幾何構造のサイズ依存性を詳細に検討してきた<sup>(43-48)</sup>。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、移動度分析と理論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を明らかにしてきた。

本研究では、塩ナノ結晶中への不純物イオンの取り込みやすさがサイズによってどのように変化するのか、不純物を取り込んだナノ結晶がどのような構造を取るのかを明らかにし、不純物の取り込み過程とその安定性を分子レベルで解明することを目指している<sup>(49)</sup>。そのために、塩化ナトリウムナノ結晶正イオン  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  あるいは負イオン  $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n^-$  中の  $\text{Cl}^-$  が  $\text{Br}^-$  に置換されたナノ結晶  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-k}\text{Br}_k^-$  について、イオン移動度質量分析法および量子化学計算を適用した。昨年度の報告では、 $\text{Cl}^-$  から  $\text{Br}^-$  への置換されやすさがサイズによってどのように変化するのかという組成に関する安定性を、質量スペクトルの解析から検討して明らかにした<sup>(49)</sup>。本年度は、不純物を含むイオンの構造をもとの NaCl ナノ結晶と比較して議論した結果を報告する。また、助成研究者が従来から使用してきた自作のイオン移動度質量分析装置に加えて、新たにエレクトロスプレーイオン源を有した改良型の分析装置を開発して実験を開始した。その予備的な結果も簡単に記す。



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

## 2. 研究方法

### 2.1 アルカリハライドナノ結晶イオン生成

本研究では、金属製の真空槽内でアルカリハライドナノ結晶イオンビームを生成し、その分析をイオン移動度分析法と飛行時間質量分析法を用いて行った。イオン生成法としては、昨年度までの報告書で説明してきたレーザー蒸発法に加えて、エレクトロスプレーイオン化(ESI)源を用いた装置を新たに開発した。後者の装置については 3.2 節で説明する。

装置の初段の真空槽ではレーザー蒸発型ナノ結晶イオン源によって、分子吸着アルカリハライドナノ結晶イオンを生成した。まず、窒素雰囲気にしたグローブボックス内で、金属ナトリウムで表面が覆われたステンレス棒(径 6 mm)を整形して製作した。このナトリウム金属ロッドをイオン源となる金属ブロック内にセットして装置全体を真空にした後、Nd:YAG レーザー(New Wave Research, Polaris III)の二倍波(532 nm)の光を集光・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 CBrCl<sub>3</sub> を含む He 気体を吹き出し、反応させることによって、臭化物イオン Br<sup>-</sup>を含むナノ結晶イオン Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1-k</sub>Br<sub>k</sub><sup>+</sup>, Na<sub>n-1</sub>Cl<sub>n-k</sub>Br<sub>k</sub><sup>-</sup>を生成した。

生成したイオンビームは、イオン源の下流に設けた擬スキマーで切り出し、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約 200–500 V、幅 10 μs のパルス電圧を印加することにより、入射エネルギー 50–200 eV の範囲で制御して行った(Fig. 2)。ドリフトセルは長さ 10 cm、入口・出口穴径各 1.0, 1.5 mm で、He を 2–3 Torr 導入した。

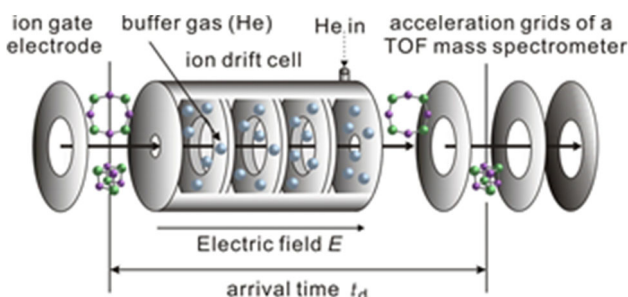


Fig. 2. The ion drift cell and acceleration electrodes of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer.

セル内では、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。この結果、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。

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。この 2 次元スペクトルから、特定の質量のイオンを選択して到達時間分布を求め、次節で述べる手順によって衝突断面積を算出して構造同定に用いた。さらに、この 2 次元スペクトルで到達時間の異なるイオン信号をすべて足し合わせるによって、飛行時間質量スペクトルを求めた。

### 2.2 イオン移動度分析によって得られる衝突断面積の決定と理論計算の併用による構造同定

2.1 で述べたイオン移動度実験において、ドリフトセル(セル長  $L$ )内でのイオンの速度(ドリフト速度)  $v_d$  は He ガス

との衝突とセル内の電場  $E$  による加速とのバランスによって一定となり、 $E$  に比例して以下のように書ける。

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

この式の比例定数  $K$  はイオン移動度と呼ばれる物理量である。 $K$  の大きさについては理論的に古くから議論され、イオン輸送の理論として確立されている<sup>(50,51)</sup>。それによると  $E$  が低く、イオンと He との衝突が剛体球同士の衝突と見なせる条件の下では

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

と書くことができる。ここで  $e$  は電気素量、 $N$  は He の数密度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\mu$  はイオンと He からなる系の換算質量、 $\Omega$  は衝突断面積である。また、 $T_{\text{eff}}$  は有効温度と呼ばれる温度で、

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

と表される。これは、セルの温度に、加速されたイオンと He との衝突の効果を加えた温度ということができる。ここで、 $T$  はセルの温度、 $M$  は He の質量である。実験の結果得られる到達時間を用いると、ドリフトセル内をイオンが通過する時間  $t$  を求めることができる。すると、 $v_d = Lt$  の関係式を用いてドリフト速度が得られ、さらに(1)式から  $K$  を求めて、その結果(2)式から  $\Omega$  を実験的に決定できる。

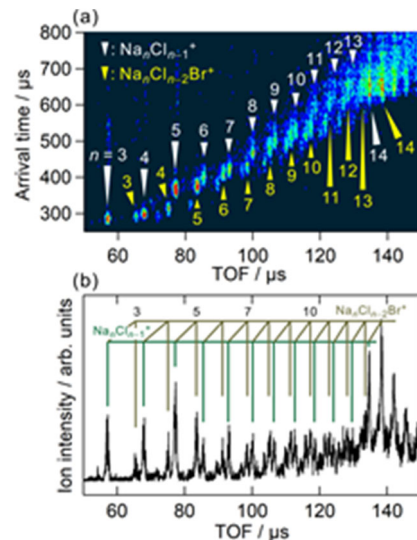
このように実験的に得られた衝突断面積  $\Omega = \Omega_{\text{exp}}$  と、量子化学計算で得られた構造に対して算出される衝突断面積  $\Omega_{\text{calc}}$  を比較することによって、クラスターイオンの構造を同定することが可能である。 $\Omega_{\text{calc}}$  を求める際には、まず Gaussian<sup>(52)</sup>などの量子化学計算プログラムを用いて、候補となる一連の安定構造を得る。それらの各構造に対して、プログラム MOBCAL<sup>(53)</sup>を用いて衝突断面積を求めることが可能である。最終的には得られた構造の安定性と衝突断面積の比較から、総合的に候補構造の中から実際の構造を同定していくことになる。

### 3. 研究結果および考察

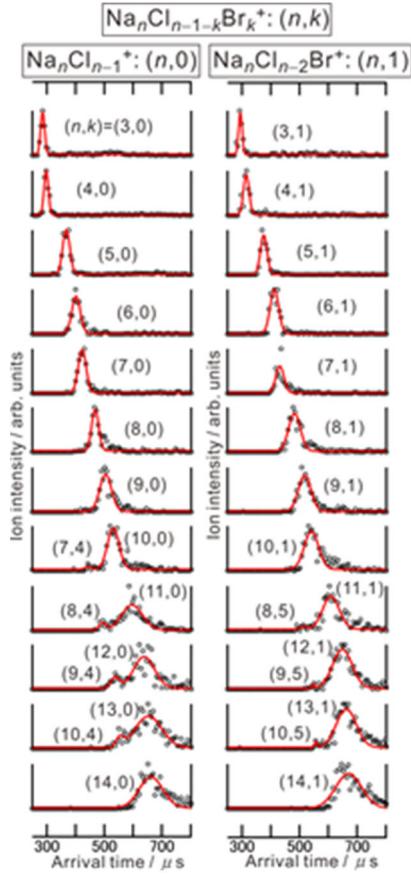
#### 3.1 不純物臭化物イオン $\text{Br}^-$ を含む食塩ナノ結晶イオンの構造同定

臭化物イオン  $\text{Br}^-$  を含むナノ結晶正負イオン  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-k}\text{Br}_k^-$  を生成してイオン移動度質量分析法を適用した。定性的には、正イオンと負イオンで類似の結果が得られたので、以下では、 $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$  イオン $[(n, k)]$ と表記する]の結果を中心に述べる。

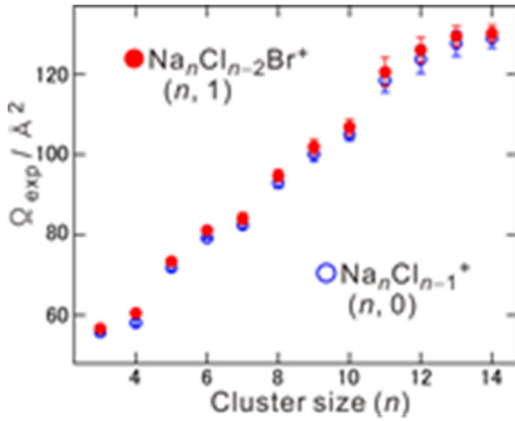
得られた到達時間－飛行時間 2 次元スペクトルと、それを縦軸方向に積算して得られる飛行時間質量スペクトルを **Fig. 3** に示した。この図から、純粋な  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  イオン $[(n, 0)]$ 、 $n = 3-14$  のほかに、 $\text{Br}^-$  を 3 個程度まで含む  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$   $[(n, k)]$ 、 $k = 1-3$  が観測されていることがわかる。さらに、**Fig. 4** に、不純物を含まないイオン  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$   $[(n, 0)]$ 、左側]および 1 個含むイオン  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$   $[(n, 1)]$ 、右側]の到達時間分布を  $n = 3-14$  の範囲でプロットした図を示した。この図を見ると、左右どちらの系列のイオンもサイズ  $n$  の増加とともに到達時間が増加しながらその分布の幅も広がっていることがわかる。しかも到達時間の変化の仕方が、 $(n, 0)$  と  $(n, 1)$  で良く似ており、後者の方が前者よりもわずかに遅い位置に現れることがわかった。このことをさらに定量的に議論し、イオンの到達時間から構造情報を得るために、2.2 節に記した手法で衝突断面積  $\Omega_{\text{exp}}$  を決定した。 $(n, 0)$  および  $(n, 1)$  の  $\Omega_{\text{exp}}$  を  $n$  に対してプロットした図を **Fig. 5** に示す。この図から二つの系列のイオンの衝突断面積が非常に似たサイズ依存性を持ち、 $(n, 1)$  の  $\Omega_{\text{exp}}$  は  $(n, 0)$  よりも約  $1-2 \text{ \AA}^2$  大きいことがわかった。



**Fig. 3.** (a) Arrival time-time-of-flight (TOF) 2-dimensional (2D) spectrum and (b) TOF mass spectrum of  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$   $[(n, k)]$  ions.



**Fig. 4.** Arrival time distributions of  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  [( $n$ , 0), left] and  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$  [( $n$ , 1), right] cations for  $n = 3-14$ . Some of the distributions contain contributions from other ( $n$ ,  $k$ ) ions with close mass-to-charge ratio, as indicated in the figure.



**Fig. 5.** Collision cross sections of  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  [( $n$ , 0)] and  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$  [( $n$ , 1)] cations for  $n = 3-14$  determined from the present measurement.

すなわち、食塩ナノ結晶の1個のClがBrに置換したイオンは、元のナノ結晶イオンと類似の構造をもち、置換

されたことによって1-2 Å<sup>2</sup>だけ衝突断面積が増加すると考えられる。

この考察は、密度汎関数法に基づいた量子化学計算(M06-2X/aug-cc-pVDZ)で予想された幾何構造に対して計算された衝突断面積 $\Omega_{\text{calc}}$ を、 $\Omega_{\text{exp}}$ と比較して最終的に同定された幾何構造からも確認できる。例として、( $n$ , 1)イオン( $n = 4-8$ )について得られた平衡構造とその衝突断面積 $\Omega_{\text{calc}}$ 、最安定構造からの相対エネルギー $DE$ を、実験で得られた断面積 $\Omega_{\text{exp}}$ とともに **Fig. 6** に示した。この図で得られた平衡構造は、その安定性の順序も含めて  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  で得られたのと同じものであった。しかもこれらの平衡構造のうち、最安定なもの $\Omega_{\text{calc}}$ が $\Omega_{\text{exp}}$ と近い値をとっており、それらの異性体構造が観測されていると同定された。また、 $n = 6, 8$  では、同じ構造の中の異なる位置のClがBrに置き換えられた構造が得られているが、そのエネルギー、断面積ともに極めて近い値であり、今回の実験の移動度分解能では分離することは困難であった。

$n$	$\Omega_{\text{exp}} / \text{Å}^2$	$\Omega_{\text{calc}} / \text{Å}^2$	$(\Delta E / \text{eV})$
4	$60.5 \pm 0.3$	4A 62.1 (0.000)	4B 64.5 (0.467)
5	$73.4 \pm 0.1$	5A 74.2 (0.000)	
6	$81.1 \pm 0.1$	6A 80.4 (0.000)	6B 80.9 (0.003)
		6C 80.6 (0.004)	
		6D 80.8 (0.006)	6E 83.8 (0.154)
7	$84.1 \pm 1.5$	7A 84.1 (0.000)	7B 85.3 (0.287)
		7C 87.6 (0.389)	
8	$94.7 \pm 1.5$	8A 92.7 (0.000)	8B 93.1 (0.015)
		8C 92.7 (0.037)	

**Fig. 6.** Optimized structures of  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$  [( $n$ , 1)] cations for  $n = 4-8$ , along with the collision cross sections  $W_{\text{exp}}$  and  $W_{\text{calc}}$  (in Å<sup>2</sup>), and relative energy  $DE$  (in eV). Purple, green, and red spheres correspond to Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>, respectively. Red circles are indicated for assigned structures from the comparison between  $W_{\text{exp}}$  and  $W_{\text{calc}}$ .

### 3. 2 エレクトロスプレーイオン化 (ESI)イオン移動度質量分析装置の開発と NaCl クラスタイオンに関する予備実験

すでに触れたように、従来のイオン移動度質量分析装置に加えて、新たに ESI 法をイオン生成源とし、移動度分解能に関して従来の約 2 倍以上を達成可能な新たな装置を開発した<sup>(54,56)</sup>。その装置の概略図の Fig. 7 に示す。

ESI 法では、アルカリハライドを含む電解質溶液を大気中で注射針から吹き出して、真空槽の末端の細孔から真空内に試料を導入する。その際、注射針と細孔の間に数 kV の高電圧を印加することによって、試料を取り巻く溶媒が脱離しつつ帯電(イオン化)される。さらに真空中に導入された試料イオンは加熱されたキャピラリーチューブ内を通過してさらに脱溶媒され、高真空領域に導かれる。本装置では、導入されたイオンはイオンファネル電極群で集束された後に四極子イオントラップに貯めこまれ、次いで移動度分析用のイオンドリフトセルに入射する。イオンドリフトセルは従来装置の 3 倍の長さ(30 cm)をもち、液体窒素による冷却効率を向上させた結果、86 K 程度まで冷却でき、移動度分解能も従来の 2 倍以上を達成できている。ドリフトセルから出てきたイオンは再びイオンファネルと八極子イオンガイドで集束された後、飛行時間質量分析計で分離検出される。

本装置を用いて 10 mM NaCl 溶液(溶媒 H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH=1:1)を試料溶液としたイオン移動度質量分析を行った結果、得られたクラスタ正イオンの到達時間-飛行時間 2 次元図を Fig. 8 に示す。この図には、イオンの電荷状態の異なる 3 つの系列が観測されている。一つはレーザー蒸発イオン源を用いた従来装置でも観測されている一価イオン Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1</sub><sup>+</sup>の系列(a)である。それに対して、よりシグナルが密集して観測されている(b), (c)は、それぞれ 2 価イオン

Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-2</sub><sup>2+</sup>, 3 価イオン Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-3</sub><sup>3+</sup>の系列と同定された。一般に ESI イオン源は溶液中のイオンを取り出して分析するのに適しているといわれる手法であるが、ハロゲン化アルカリクラスタイオンに関しては、レーザー蒸発法と比べて多価イオンに関してさまざまなイオン種を生成検出できることがわかった。

### 4. 結論および今後の課題

本助成研究では、塩化ナトリウムナノ結晶イオンに不純物の Br<sup>-</sup>イオンが取り込まれる傾向のサイズ依存性を明らかにすること、およびそのような不純物イオンが幾何構造にどのように影響を与えるのかを明らかにすることを目的とした。そのために、イオン移動度質量分析法を Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1-k</sub>Br<sub>k</sub><sup>+</sup>イオンに対して適用するとともに、量子化学計算による構造最適化と衝突断面積の理論値の算出を行い、比較に用いた。その結果、同定された構造は、純粋な Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1</sub><sup>+</sup>の安定構造の中の一つの Cl<sup>-</sup>が Br<sup>-</sup>で置換された構造と考えることができることがわかった。ただし、構造内の異なる位置の Cl<sup>-</sup>が Br<sup>-</sup>で置換された構造を区別することは現状では困難であった。

今後は、新たに開発した ESI 源を用いたクラスタ・ナノ結晶イオンのイオン移動度質量分析装置を用いて、また、Br<sup>-</sup>を含むナノ結晶正負イオン Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1-k</sub>Br<sub>k</sub><sup>+</sup>, Na<sub>n-1</sub>Cl<sub>n-k</sub>Br<sub>k</sub><sup>-</sup>に関するより高分解能な実験を行うとともに、電荷状態の異なる幅広いサイズのクラスタイオンについても適用を行う予定である。また、今回ほとんど触れなかったナノ結晶負イオンに関する解析結果をまとめ、電荷による違いやハロゲン原子数の違いによる影響を議論する予定である。最終的にこれらの研究を通して、凝縮相や微粒子での不純物イオン取り込みに関する研究結果との比較を行い、従来から知られている知見を分子レベルで説明することを目指していく。

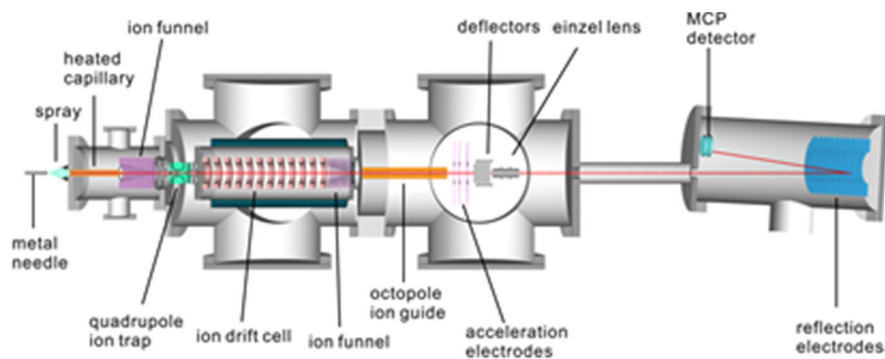
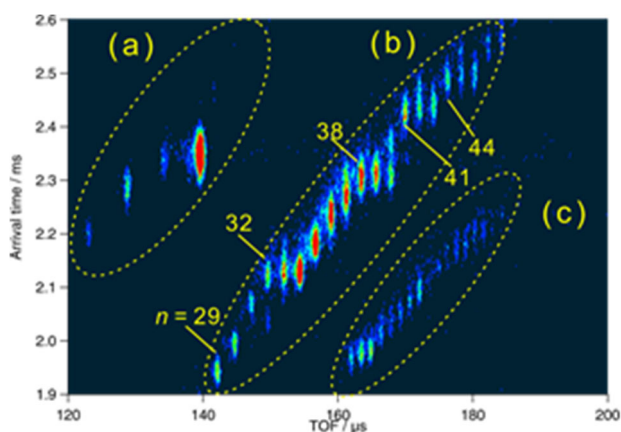


Fig. 7. Schematic view of the apparatus for electrospray ionization-ion mobility-TOF mass spectrometry measurement.



**Fig. 8.** Arrival time-TOF 2-D spectrum of NaCl cluster cations produced by ESI source. Three series with different charge states are shown in the figure; (a)  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  ions with  $n = 11-14$ , (b)  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}^{2+}$  ions with  $n = 29-48$ , and (c)  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-3}^{3+}$  ions with  $n \geq 56$ .

## 5. 謝 辞

本研究の量子化学計算は、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの計算機を利用しました。感謝いたします。

## 6. 文 献

- (1) N. Yoshikawa and T. Fuchiwaki, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 62, 79 (2008).
- (2) K. Masaoka, H. Mineo, K. Nakajima, and A. Nakamura, "Incorporation Phenomena of Impurity Ions into Sodium Chloride Crystals," *Proceeding of World Salt Symposium* (2018).
- (3) K. Maeda, K. Tojo, H. Miki, Y. Asakuma, and K. Fukui, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 60, 187 (2006).
- (4) T. P. Martin, *Phys. Rep.* 95, 167 (1983).
- (5) R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* 26, 49 (1993).
- (6) J. A. Taylor and J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* 74, 229 (1978).
- (7) J. Diefenbach and T. P. Martin, *Surface Sci.* 156, 234 (1985).
- (8) B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* 84, 5611 (1986).
- (9) E. C. Honea, M. L. Homer, P. Labastie, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 63, 394 (1989).
- (10) E. C. Honea, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 102, 213 (1990).
- (11) R. D. Beck, P. St. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* 187, 122 (1991).
- (12) R. D. Beck, P. St. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Science* 253, 879 (1991).
- (13) 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).
- (14) X. Li, R. D. Beck, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3420 (1992).
- (15) M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 6558 (1992).
- (16) J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, and M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* 45, 1927 (1992).
- (17) R. Ahlrichs and C. Ochsenfeld, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 1287 (1992).
- (18) M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* 26, 201 (1993).
- (19) E. C. Honea, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. B* 47, 7480 (1993).
- (20) X. Li and R. L. Whetten, *J. Chem. Phys.* 98, 6170 (1993).
- (21) X. Li and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* 26, 198 (1993).
- (22) M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* 99, 7604 (1995).
- (23) R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem.* 100, 13950 (1996).
- (24) E. V. Stefanovich and T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* 104, 2946 (1996).
- (25) P. Dugourd, R. R. Hudgins, and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* 267, 186 (1997).
- (26) R. R. Hudgins, P. Dugourd, J. M. Tenenbaum, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4213 (1997).
- (27) M. Maier-Borst, P. Löffler, J. Petry, and D. Kreisler, *Z. Phys. D* 40, 476 (1997).
- (28) G. Grégoire, M. Mons, C. D. Lardeux, and C. Jouvét, *Eur. Phys. J. D* 1, 5 (1998).
- (29) A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* 58, 9972 (1998).
- (30) M. Lintuluoto, *J. Phys. Chem. A* 104, 6817 (2000).
- (31) S. Yamabe, H. Kouno, and K. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* 104, 10242 (2000).
- (32) M. Lintuluoto, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 540, 177 (2001).
- (33) M. P. Ince, B. A. Perera, and M. J. Van Stipdonk, *Int. J. Mass Spectrom.* 207, 41 (2001).

- (34) D. J. Fatemi, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. A* 66, 013202 (2002).
- (35) N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, and H. Kudo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 577, 55 (2002).
- (36) Q. Zhang, C. J. Carpenter, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3341 (2003).
- (37) F. K. Fatemi, A. J. Dally, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 91, 073401 (2003).
- (38) S. Zhang and N. Chen, *Physica B* 325, 172 (2003).
- (39) F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto, *J. Chem. Phys.* 123, 161101 (2005)
- (40) C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Calvo, G. Durand, P. Feiden, J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.* 405, 26 (2005).
- (41) 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).
- (42) M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 114, 1432 (2010).
- (43) K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 118, 9970 (2014).
- (44) K. Ohshimo, T. Komukai, T. Takahashi, N. Norimasa, J. W. J. Wu, R. Moriyama, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Mass Spectrom.* 3, S0043 (2014).
- (45) K. Ohshimo, T. Takahashi, M. Nakano, and F. Misaizu, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 73, 59 (2019).
- (46) 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.
- (47) 美齊津文典他, ソルト・サイエンス研究財団 2015 年度 助成研究報告書, No. 1524.
- (48) 美齊津文典他, ソルト・サイエンス研究財団 2016 年度 助成研究報告書, No. 1621.
- (49) 美齊津文典他, ソルト・サイエンス研究財団 2019 年度 助成研究報告書, No. 1916.
- (50) E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, Wiley (1988).
- (51) H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* 47, 970 (1975)
- (52) M. J. Frisch et al., *GAUSSIAN 09*, Revision D.01, Gaussian: Wallingford, CT, USA, (2013)
- (53) M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.*, 100, 16082 (1996).
- (54) K. Ohshimo, S. Miyazaki, K. Hattori, and F. Misaizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 8164 (2020).
- (55) K. Ohshimo, R. Sato, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 124, 7999 (2020).
- (56) S. Tainaka, T. Ujihira, M. Kubo, M. Kida, D. Shimoyama, S. Muramatsu, M. Abe, T. Haino, T. Ebata, F. Misaizu, K. Ohshimo, and Y. Inokuchi, *J. Phys. Chem. A* 124, 9980 (2020)



## Effects of Impurity Atomic Ions on Salt Nanocrystal Structures

Fuminori Misaizu, Kejiro Ohshimo, Toshiaki Nagata,  
Riki Hotta, Asato Wada

Department of Chemistry, Faculty and Graduate School of Science,  
Tohoku University

### Summary

Incorporation of impurity ions such as bromide ions into sodium chloride crystals has been one of the problems in the production of highly pure salt from seawater. Several studies were reported concerning to the effects of impurity ions in the salt crystal growth. However, there was no report of molecular-level study on salt nanocrystals so far. In the present study, we have examined how the nanocrystal structures are changed by incorporation, by using ion mobility mass spectrometry combined with theoretical calculation.

In the experiment, we have examined intensity distributions and collision cross sections of Br<sup>-</sup>-incorporated salt nanocrystal positive and negative ions, Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-2</sub>Br<sup>+</sup> and Na<sub>n-1</sub>Cl<sub>n-1</sub>Br<sup>-</sup> by a home-made experimental apparatus of ion mobility-mass spectrometry, which were developed in the former research project. The equilibrium structures of these cluster ions were also determined by quantum chemical calculations based on density functional theory, and the collision cross sections of the structures were obtained theoretically. Then the observed ion structures were finally assigned by comparing the experimental cross sections with theoretical ones.

As a result of the positive ion experiment, Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-2</sub>Br<sup>+</sup> showed a size dependence of the cross sections which is similar to that of Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1</sub><sup>+</sup>, and they had cross sections with about 1-2 Å<sup>2</sup> larger than Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1</sub><sup>+</sup>. On the other hand, equilibrium structures of Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-2</sub>Br<sup>+</sup> were almost the same with those of Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-1</sub><sup>+</sup>, including the order of the stability. In conclusion, the structures of Na<sub>n</sub>Cl<sub>n-2</sub>Br<sup>+</sup> were assigned to the most stable ones from the comparison between the experimental and theoretical cross sections. We obtained the qualitatively similar results also for the negative ions.

We are now planning measurements for the cluster ions with wider sizes and different charge states, using a new apparatus with electrospray ion source.