

食塩ナノ結晶への不純物原子イオンの取り込み易さに関する研究

美齊津 文典, 大下 慶次郎, 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 海水から塩結晶を得る上で、結晶内への不純物イオン(K^+ や Br^- など)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 μm 程度より大きな粒子では詳細に行われているが、ナノ粒子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、 $NaCl$ クラスター(ナノ結晶)への不純物イオンの取り込み易さがクラスターサイズ(構成粒子数)によってどう変化するのか、また、不純物イオンの取り込みによって構造はどう変化するのかを調べることを目的とした。

具体的には、まず、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 $Na_nCl_{n-2}Br^+$, $Na_{n-1}Cl_{n-1}Br^-$ の強度分布をサイズ n 毎に決定し、 Br と Cl の供給濃度比率との比較から Br の取り込み易さを議論した。その結果、正イオンでは一貫して供給濃度比率よりも取り込み比率は低いものに対して、負イオンでは小さいイオンでは取り込み比率は高く、サイズ増加とともに減少して正イオンの傾向に近づくことがわかった。この傾向は、量子化学計算から求めた Cl から Br への置換反応の反応エネルギーの大小から説明することができた。さらに、正イオンよりも負イオンで取り込みが起りやすい傾向は、ナノ結晶内の結合距離の傾向から説明できた。

また、不純物が取り込まれたイオンの衝突断面積を実験から決定した。さらに量子化学計算でこれらのイオンの平衡構造とそ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。その結果、実験で得られた $Na_nCl_{n-2}Br^+$, $Na_{n-1}Cl_{n-1}Br^-$, $Na_nCl_{n-1-k}I_k^+$ イオンの構造は、どれも量子化学計算で得られた最安定構造に同定することができた。すなわち、同定された構造は、純粋な $Na_nCl_{n-1}^+$, $Na_{n-1}Cl_n^-$ の安定構造の中の一つの Cl が Br や I で置換された構造と考えることができた。ただし、構造内の異なる位置の Cl が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、エレクトロスプレーイオン源を用いたイオン移動度質量分析装置を用いて、 Br , I , K^+ を含むナノ結晶正負イオンについて従来よりも高分解能な実験を行うとともに、電荷状態の異なるイオンに関しても適用を行う。将来的には、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さらに分子レベルで解明することを目指す。

1. 研究目的

近年になってナノサイエンス・ナノテクノロジーの分野が盛んになるとともに、数百個程度までの原子・分子からなるクラスターやより大きなナノ粒子の領域が詳しく研究されてきた。特に物理化学における実験研究では、気相で冷却されたクラスターに対して分子と同様の精密なレーザー分光法と質量分析法を適用することによって、幾何構造

や内部状態(電子・振動・回転構造)、さらに化学反応の起り易さとその機構に関する知見が蓄積されてきている⁽¹⁾。また、それらの研究をもとに、より幅広い化学・材料科学分野でクラスター・ナノ粒子の性質に基づいた新規機能性物質への適用の可能性も探られている。

上記の研究とは異なる側面として、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ができ、そのために

凝縮相における複雑な物理・化学現象を分子論的に理解するために多くの研究がされてきている。本研究は、製塩過程で問題となる塩化ナトリウム結晶への不純物イオンの取り込み現象を、部分構造であるクラスターを対象として分子論的に議論するものである。海水を濃縮・乾燥して塩を製造する過程では、海水からかん水(濃縮された塩水)を作り、その後晶析工程(加熱冷却による結晶化)を経て高純度な塩結晶が得られる。このうち、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⁽²⁾。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⁽³⁾。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。このような不純物イオンの取り込みに関して、粒径が μm オーダーよりも大きな領域では詳しく調べられているが、ナノ粒子以下の領域や分子レベルでの議論はまだ研究例がない。

本研究で対象としている $NaCl$ などのハロゲン化アルカリのクラスターについては、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⁽⁴⁻²⁷⁾が行われてきた。その結果、以下の知見が得られている。

- (1) $NaCl$ のクラスターは Na^+ と Cl^- が交互に結合し、中性クラスターで Na_nCl_n 、一価正イオンで $Na_nCl_{n-1}^+$ 、一価負イオンで $Na_{n-1}Cl_n^-$ が主な組成となる。
- (2) このクラスターは、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なるため、このクラスターは「ナノ結晶」とも呼ばれている。

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⁽²⁸⁻³³⁾。特に、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も安定に存在す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易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^(34, 35)。そのために、塩化ナトリウムナノ結晶正イオン $Na_nCl_{n-1}^+$ あるいは負イオン $Na_{n-1}Cl_n^-$ 中の Cl^- が Br^- に置換されたナノ結晶 $Na_nCl_{n-1-k}Br_k^+$, $Na_{n-1}Cl_{n-k}Br_k^-$ 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。昨年度までの報告では、 Cl^- から Br^- への置換され易さのサイズ(n)依存性⁽³⁴⁾、および置換されたナノ結晶イオンの構造⁽³⁵⁾を明らかにした。本年度は、 Cl^- から I^- への置換についても検討するとともに、現在までに得られた知見を整理して報告する。さらに、より大きなナノ結晶や K^+ を取り込んだ系の研究を容易に可能にするエレクトロスプレーイオン源を用いた分析装置を用いて得られた、多価食塩ナノ結晶正イオンの構造研究の結果についても述べる。

2. 研究方法

2.1 レーザー蒸発法による食塩ナノ結晶イオン生成およびイオン移動度質量分析実験

本研究では、金属製の真空槽内で食塩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、従来使用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て使用した。後者の装置については2.2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、食塩ナノ結晶イオンを生成した。まず、窒素雰囲気下の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ロッド(棒)を整形・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真空排気し、Nd:YAG レーザーの二倍波(532 nm)の光を集光・照射し、 Na 原子、 Na^+ 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、パルスバルブから $CBrCl_3$ または CH_2Cl_2 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^- あるいはヨウ化物イオン I^- を含むナノ

結晶イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-k}\text{Br}_k^-$, $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{I}_k^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-k}\text{I}_k^-$ を生成した。

生成したイオンビームは、イオンゲート電極と呼ばれる電極にパルス電圧を印加することにより、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 (Fig. 1)。ドリフトセルは長さ 10 cm で、He を 3 Torr 導入した。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、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、コンパクトな異性体イオンよりも嵩張った異性体イオンの方が、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、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て、セルを抜けて到達したイオンを加速した。その後、加速されたイオンは、定電圧を印加した反射電極で減速・反射され、マイクロチャンネルプレート検出器で検出した。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、2.3 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ことによって、飛行時間質量スペクトルを求めた。

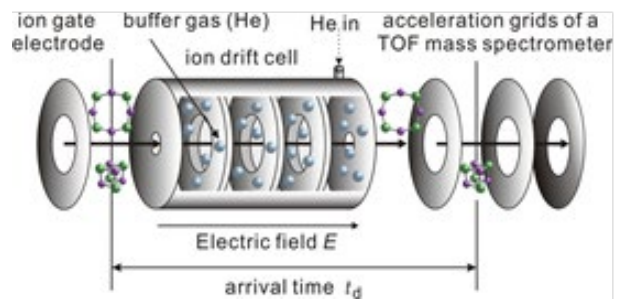


Fig. 1. The ion drift cell and acceleration electrodes of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer.

2.2 エレクトロスプレーイオン化 (ESI) による食塩結晶イオン生成およびイオン移動度質量分析実験

ESI-イオン移動度質量分析装置 (36-40) の概略図を Fig. 2 に示す。この装置では、10 mM NaCl 溶液 (溶媒 $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$) 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した。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。その結果、レーザー蒸発によって生成するイオンよりも大きな食塩ナノ結晶イオンや、多価イオンを生成することができる。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 倍以上を達成できた。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した。

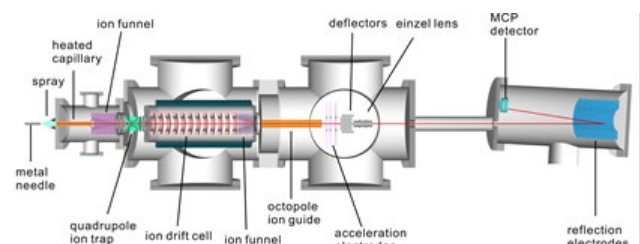


Fig. 2. Schematic view of the apparatus for electrospray ionization-ion mobility-TOF mass spectrometry measurement.

2. 3 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, 2. 2節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 ガスとの衝突による減速とセル内の電場 E による加速とが釣り合うこと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り、その大きさはイオン輸送の理論において表現されている^(41,42)。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

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

となる。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、 m はイオンと He からなる系の換算質量、 W は衝突断面積である。また、 T_{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。これはいわば、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である。ここで、 T はセルの温度、 M は He の質量である。実験から得られる到達時間から、ドリフトセル内をイオンが通過する時間 t が得られる。すると、 $v_d = L/t$ 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 W 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 $W = W_{\text{exp}}$ 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 W_{calc} を比較することによって、イオンの構造を同定することが可能である。 W_{calc} を求めるには、まず Gaussian⁽⁴³⁾ などの量子化学計算プログラムで候補となる一連の安定構造を得る。それらの各構造について、MOBCAL プログラム⁽⁴⁴⁾など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 食塩ナノ結晶イオンへの不純物負イオン Br, I の取り込み現象(まとめ)

3. 1. 1 食塩ナノ結晶イオンへの Br, I の取り込まれ易さのサイズ依存性

ここでは、まず食塩ナノ結晶の正負イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n^-$ の中の一個の Cl が Br で置換されたイオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-1}\text{Br}^-$ の生成され易さがクラスターサイズ n にどのように依存するのかを議論する。そのために、ハロゲン 1 サイト当たりの Br の混合割合の指標として、混合前後の強度比を Cl のサイト数で除した値 $R^+(n)$ 、 $R^-(n)$ を用いた。すなわち、

$$R^+(n) = \frac{1}{n-1} \frac{I(\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+)}{I(\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+)} \quad (4)$$

$$R^-(n) = \frac{1}{n} \frac{I(\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-1}\text{Br}^-)}{I(\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n^-)} \quad (5)$$

$n = 3-14$ について求めた結果を **Fig. 3** に示す。この結果から得られる結論は以下の通りである。

- (1) 正イオンでは、Cl に比べて Br の方が取り込まれにくく、その傾向は全てのサイズでほぼ同程度である。
- (2) 負イオンでは、 $n = 3$ では Br の取り込み比率は濃度比から予想される値より高いが、サイズの増加とともに急速に減少して $n = 10$ で正イオンの値に近づいていく。

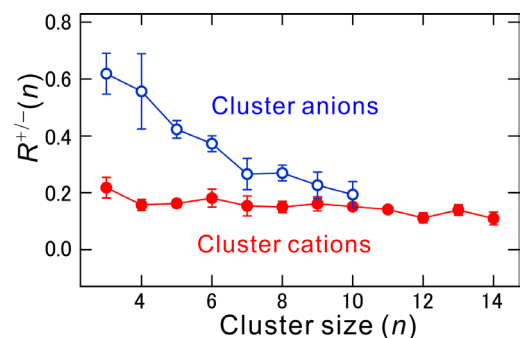
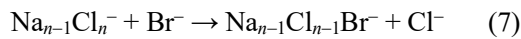
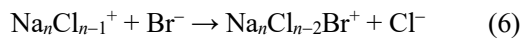


Fig. 3. Indices $R^+(n)$ and $R^-(n)$ indicating one Br--mixing fractions per Cl site in NaCl cluster cations and anions plotted vs n , for $n = 3-14$ (cations) and $3-10$ (anions).

クラスター源に CBrCl_3 を用いているため、2 個以上の Br を含むイオンを無視すると、単純に Br と Cl の供給比率 1:3 から $R^+(n)$, $R^-(n) = 0.33$ と予想される。実際の観測結果は、正イオンの場合、 $R^+(3) = 0.22$ から $R^+(14) = 0.12$ まで徐々に減少するが、その変化は負イオンに比べて小さい。いずれにしても単純な供給濃度比に比べて Br の取り込まれたイオンが生成する割合は小さく(1)の結論が得られた。一方、負イオンの場合には、 $R^-(3) = 0.61$ から $R^-(10) = 0.22$ に急速に減少している。すなわち、小さいサイズでは Br の取り込まれる比率は濃度比に比べて高いが、 $n = 10$ 程度では濃度比よりも低くなり、正イオンと同程度になることがわかった。

これらの結果は置換反応



における反応前後のエネルギー差(反応熱) $\Delta E_{\text{Br}^\pm}(n)$, $\Delta E_{\text{Br}^+}(n)$ を、量子化学計算(M06-2X/aug-cc-pVDZ による構造最適化計算)を用いて見積もることによって説明することができる。構造の詳細については次項で述べるが、得られる構造には Cl が Br で置換されるサイト位置によってエネルギーの近い複数の異性体が生じる。それらのエネルギーを用いて $\Delta E_{\text{Br}^\pm}(n)$, $\Delta E_{\text{Br}^\pm}(n)$ を $n = 3-10$ の範囲で求めた結果を Fig. 4 に示す。

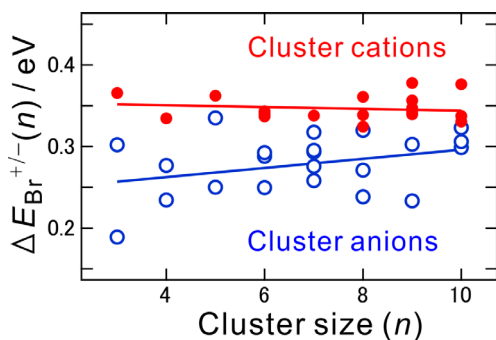


Fig. 4. Calculated energies, $\Delta E_{\text{Br}^\pm}(n)$ and $\Delta E_{\text{Br}^\pm}(n)$ for one Br -substitution reaction for NaCl cluster cations and anions with $n = 3-10$. Averaged straight lines are also shown.

正イオンでは $\Delta E_{\text{Br}^+}(n)$ は $0.32 - 0.38$ eV の範囲となり、すべて正の値でサイズ依存性がほぼなかった。すなわち反応(6)が吸熱であり、 Br を取り込むと不安定化することが分かった。このことは、 Cl に比べて Br の方が取り込まれにくいという上記の実験結果(1)と対応している。一方、負イオンの場合には $\Delta E_{\text{Br}^-}(3) = 0.19, 0.30$ eV, 平均して 0.25 eV 程度の値が得られており、そこから n が増加するにつれて徐々に大きくなって $\Delta E_{\text{Br}^-}(10) = 0.31$ eV 程度となっている。すなわち、負イオンの場合も $\Delta E_{\text{Br}^-}(n)$ は正の値で吸熱反応であるが、その大きさは n が小さいサイズでは正イオンよりも小さく、 $n = 10$ で同程度となる。実験で得られる $R^-(n)$ が、 $n = 6$ 以下で供給される Br と Cl の濃度比率から予想される値(0.33)よりも高い値となる理由は説明できないが、 n の増加とともに減少して正イオンと同じ程度の比率となる傾向は $\Delta E_{\text{Br}^\pm}(n)$ の n に対する変化と対応している。

$\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n^-$ に対する I の取り込み効果についても、同様のイオン移動度質量分析実験を行っている。その結果、 Cl が I に置換されたイオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{I}_k^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n-k\text{I}_k^-$ を観測している。ただしハロゲン供給化合物として CH_2ClI を使用しており、 I と Cl の供給比率が 1:1 と I の比率が Br の場合よりもかなり高いことから、 I が 2 個以上取り込まれたイオンも高い比率で観測されている。このため、 Br の結果との比較は現在のところ困難である。今後、 I の比率の低いハロゲン化炭化水素を用いた実験を行う予定である。

3. 1. 2 Br , I を含む食塩ナノ結晶イオンの幾何構造

イオン移動度質量分析によって得られる各イオンの衝突断面積と、量子化学計算から得られる構造に対して求められる衝突断面積の理論値を比較することによって、観測されているイオンの幾何構造を同定した。その結果をまとめると以下の通りである。

- (3) 食塩ナノ結晶の 1 個の Cl が Br に置換したイオンは、正負イオンともに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 $1-2 \text{ \AA}^2$ だけ衝突断面積が増加する。
- (4) Cl が Br に置換するサイトの位置が異なる異性体間の衝突断面積の差は 1 \AA^2 以下であり、それらの分離や半別は実験的には難しい。
- (5) Cl が I に置換したイオンについても、 Br の場合とほぼ同様、元のナノ結晶イオンと類似の構造をもつことがわかった。ただし、置換されたことによって $2-6 \text{ \AA}^2$ 程度衝突断

面積が増加する。これはIのイオン半径がBrに比べてさらに大きくなるために、より歪んだ構造となることによる。

一例として、 $n = 4$ における幾何構造、衝突断面積、相対エネルギーを、正イオン Na_4Cl_3^+ , $\text{Na}_4\text{Cl}_2\text{Br}^+$, $\text{Na}_4\text{Cl}_2\text{I}^+$ については **Fig. 5** に、負イオン Na_3Cl_4^- , $\text{Na}_3\text{Cl}_3\text{Br}^-$ については **Fig. 6** に示す。この結果を見ると、 Na_4Cl_3^+ , $\text{Na}_4\text{Cl}_2\text{Br}^+$, $\text{Na}_4\text{Cl}_2\text{I}^+$ の構造の類似性、および Na_3Cl_4^- と $\text{Na}_3\text{Cl}_3\text{Br}^-$ の構造の類似性が明らかである。ただし、Br, I によって置換されると構造が歪むとともに(少なくとも理論計算上は)衝突断面積の増加がみられる。

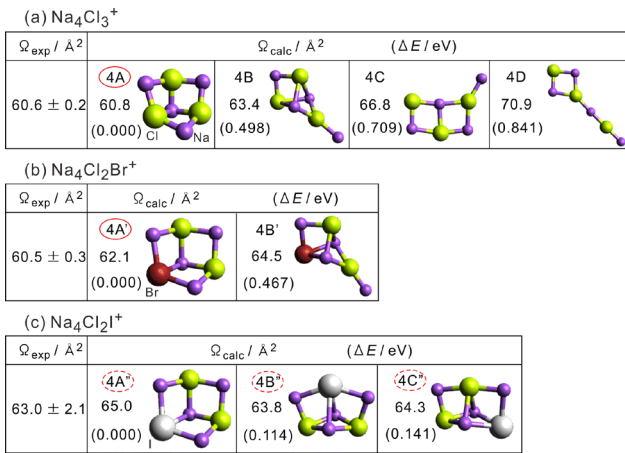


Fig. 5. Optimized structures of (a) Na_4Cl_3^+ , (b) $\text{Na}_4\text{Cl}_2\text{Br}^+$, and (c) $\text{Na}_4\text{Cl}_2\text{I}^+$, along with the collision cross sections Ω_{exp} and Ω_{calc} (in \AA^2), and relative energy ΔE (in eV). Purple, green, red, white spheres correspond to Na^+ , Cl, Br, and I, respectively. Red circles are indicated for assigned structures from the comparison between Ω_{exp} and Ω_{calc} .

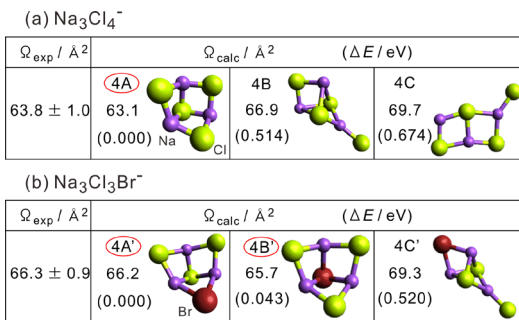


Fig. 6. Optimized structures of (a) Na_3Cl_4^- and (b) $\text{Na}_3\text{Cl}_3\text{Br}^-$, along with the collision cross sections Ω_{exp} and Ω_{calc} (in \AA^2), and relative energy ΔE (in eV). Purple, green, red spheres correspond to Na^+ , Cl, and Br, respectively. Red circles are indicated for assigned structures from the comparison between Ω_{exp} and Ω_{calc} .

このことから、前項3. 1. 1で Clに比べて Brを含むイオンが不安定($\Delta E_{\text{Br}^+}(n) > 0$, $\Delta E_{\text{Br}^-}(n) > 0$)となる結果が得られた理由が説明できる。すなわち、イオン半径の大きいBrが一個含まれることによって結晶格子の歪みが生じるためと考えられる。

また、正イオンと負イオンの衝突断面積を比較すると、負イオンの方が大きいことがわかる。これは Na-Cl 平均結合長の違いにも表れており、例えば、 $n = 4$ の場合の平均結合長は、正イオンで 2.603 \AA , 負イオンで 2.617 \AA であった。これは全電子数の差によるものと考えられる。したがって、負イオンの方がイオン半径の大きい Brが置換されて取り込まれても結晶のゆがみは小さく、不安定化が小さいと予想される。前項で n が小さい領域で $\Delta E_{\text{Br}^-}(n)$ が $\Delta E_{\text{Br}^+}(n)$ よりも小さいのはそのためであり、それによって負イオンの方が Brの取り込み指標が $R^+(n)$ よりも $R^-(n)$ の方が大きい値となる結果となったと考えられる。

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によるNaCl ナノ結晶多価正イオンの観測と構造同定

NaCl 試料溶液に対する ESI-イオン移動度質量分析を行って得られたクラスター正イオンの到達時間-飛行時間 2次元スペクトルを **Fig. 7** に示す。イオンの電荷状態の異なる以下の 3 つの系列が観測された。すなわち、(a) 1 価イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, (b) 2 価イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}^{2+}$, (c) 3 価イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-3}^{3+}$ である。また、これらのイオン系列毎に抽出した質量スペクトルを **Fig. 8** に示す。

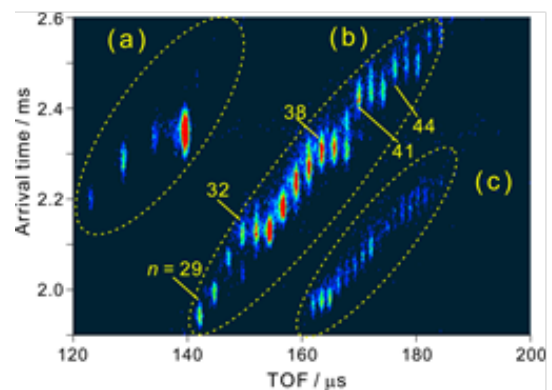


Fig. 7. Arrival time-TOF 2D spectrum of NaCl cluster cations produced by ESI source. Three series with different charge states are shown: (a) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ ions with $n = 11-14$, (b) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}^{2+}$ ions with $n = 29-48$, and (c) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-3}^{3+}$ ions with $n \geq 56$.

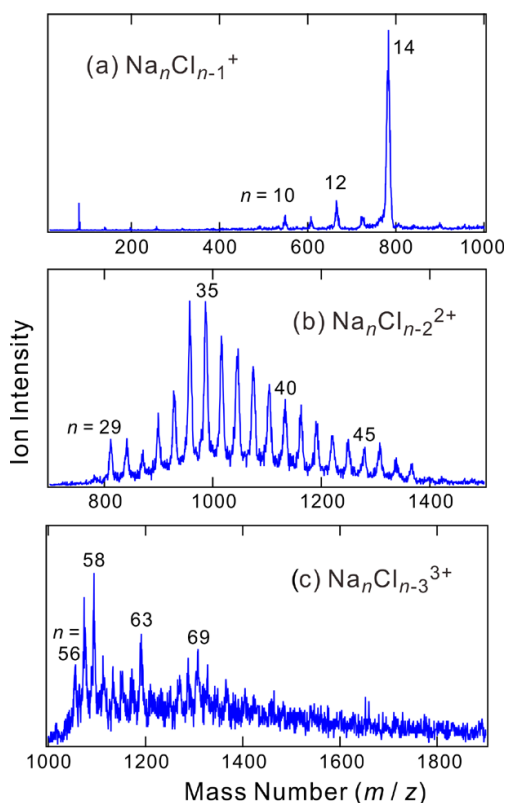


Fig. 8. Mass spectra of (a) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, (b) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}^{2+}$, and (c) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-3}^{3+}$ ions extracted from the arrival time-TOF 2D spectrum (Fig.7).

この結果から、(a) では各辺の原子数が $3 \times 3 \times 3$ の立方体構造のイオンである $n = 14$ が強く観測された。また、(b) では $n = 29, 34$, (c) では $n = 56-58, 63, 69$ が強く観測され、安定化していると考えられる。これらのサイズの安定化の理由は現在検討中である。ただし、これらのうち (b) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}^{2+}$ の $n = 31-36$ について、衝突断面積の実験値 (Ω_{exp}) と計算値 (Ω_{calc})、およびその代表的な推定構造を Fig. 9 にまとめて示した。このように直方体に近い構造のナノ結晶が生成していると予想される。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、NaCl ナノ結晶に関して、多価イオンを含む種々のイオンを生成検出でき、より大きなナノ結晶での不純物取り込み効果の研究が可能であることがわかった。

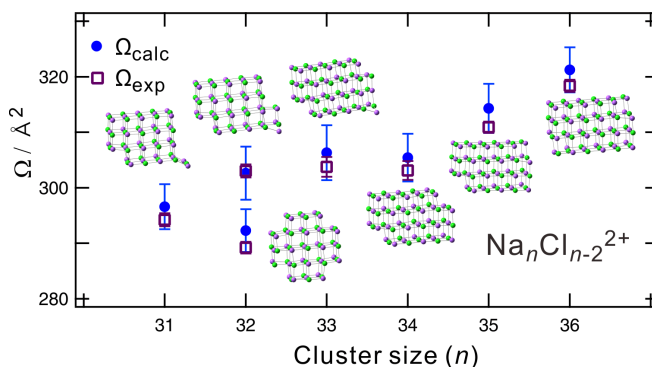


Fig. 9. Experimental and calculated cross sections, Ω_{exp} and Ω_{calc} , and representative optimized structures of $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}^{2+}$ for $n=31-36$.

4. 結論

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^- , I^- 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。 Br^- の取り込み易さのサイズ依存性については、正イオンでは一貫して供給濃度比率よりも取り込み比率は低いものに対して、負イオンでは小さいイオンでは取り込み比率は高く、サイズ増加とともに急速に減少して正イオンの傾向に近づくことがわかった。これらは置換反応の反応エネルギーの大小とナノ結晶内の結合距離の傾向からほぼ説明できた。幾何構造に関しては、イオン移動度質量分析法を $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-k}\text{Br}_k^-$, $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{I}_k^+$ イオンに対して適用し、さら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、比較した。その結果、同定された構造は、純粋な $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n^-$ の安定構造の中の一つの Cl^- が Br^- や I^- 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^- が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。

今後の展望としては、新たに開発した ESI 源を用いたクラスター・ナノ結晶イオンのイオン移動度質量分析装置を用いて、 Br^- , I^- , K^+ を含むナノ結晶正負イオンについて従来よりも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ーイオンについても適用を行う予定である。将来的には、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さらに分子レベルで明らかにしていくことを目指す。

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。

5. 文献

- (1) H. Haberland ed, "Clusters of Atoms and Molecules I and II," (Springer, Berlin 1994).
- (2) N. Yoshikawa and T. Fuchiwaki, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 62, 79 (2008).
- (3) K. Masaoka, H. Mineo, K. Nakajima, and A. Nakamura, "Incorporation Phenomena of Impurity Ions into Sodium Chloride Crystals," *Proceeding of World Salt Symposium* (2018).
- (4) T. P. Martin, *Phys. Rep.* 95, 167 (1983).
- (5) R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* 26, 49 (1993).
- (6) E. C. Honea, M. L. Homer, P. Labastie, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 63, 394 (1989).
- (7) R. D. Beck, P. St. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Science* 253, 879 (1991).
- (8) X. Li, R. D. Beck, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3420 (1992).
- (9) M. L. Homer, F. E. Livingston, and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 6558 (1992).
- (10) R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem.* 100, 13950 (1996).
- (11) E. V. Stefanovich and T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* 104, 2946 (1996).
- (12) R. R. Hudgins, P. Dugourd, J. M. Tenenbaum, and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4213 (1997).
- (13) M. Maier-Borst, P. Löffler, J. Petry, and D. Kreisle, *Z. Phys. D* 40, 476 (1997).
- (14) G. Grégoire, M. Mons, C. D. Lardeux, and C. Jouvét, *Eur. Phys. J. D* 1, 5 (1998).
- (15) A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* 58, 9972 (1998).
- (16) M. Lintuluoto, *J. Phys. Chem. A* 104, 6817 (2000).
- (17) S. Yamabe, H. Kouno, and K. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* 104, 10242 (2000).
- (18) M. P. Ince, B. A. Perera, and M. J. Van Stipdonk, *Int. J. Mass Spectrom.* 207, 41 (2001).
- (19) N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, and H. Kudo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 577, 55 (2002).
- (20) Q. Zhang, C. J. Carpenter, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3341 (2003).
- (21) F. K. Fatemi, A. J. Dally, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 91, 073401 (2003).
- (22) S. Zhang and N. Chen, *Physica B* 325, 172 (2003).
- (23) F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto, *J. Chem. Phys.* 123, 161101 (2005).
- (24) C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Calvo, G. Durand, P. Feiden, J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.* 405, 26 (2005).
- (25) 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).
- (26) M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 114, 1432 (2010).
- (27) K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 118, 9970 (2014).
- (28) K. Ohshimo, T. Komukai, T. Takahashi, N. Norimasa, J. W. J. Wu, R. Moriyama, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Mass Spectrom.* 3, S0043 (2014).
- (29) K. Ohshimo, T. Takahashi, M. Nakano, and F. Misaizu, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 73, 59 (2019).
- (30) 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.
- (31) 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.
- (32) 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.
- (33) 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.
- (34) 美齊津文典他, ソルト・サイエンス研究財団 2020 年度助成研究報告書, No. 2022.
- (35) K. Ohshimo, S. Miyazaki, K. Hattori, and F. Misaizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 8164 (2020).
- (36) K. Ohshimo, R. Sato, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 124, 7999 (2020).
- (37) 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).
- (39) K. Ohshimo, X. He, R. Ito, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 125, 3718 (2021).
- (40) R. Ito, K. Ohshimo, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* 794, 139510 (2022).
- (41) E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, Wiley (1988).
- (42) H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* 47, 970 (1975).
- (43) M. J. Frisch et al., *GAUSSIAN 16*, Revision C.01, Gaussian: Wallingford, CT, USA, (2019).
- (44) M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.*, 100, 16082 (1996).

Study of Incorporation of Impurity Atomic Ions into Salt Nanocrystals

Fuminori Misaizu, Kejiro Ohshimo, Riki Hotta, Asato Wada

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

Summary

Incorporation of impurity ions such as potassium, bromide, and iodide ions into sodium chloride crystals has been one of the problems in the production of highly pure salt from seawater. Several studies were already reported concerning to this problem. However, there have been no molecular-level studies about the incorporation phenomenon so far. In the present study, we have examined how efficiently the incorporation proceeds as a function of nanocrystal size and how the nanocrystal structures are changed by incorporation, by using ion mobility mass spectrometry combined with theoretical calculation.

In the experiment, we firstly examined intensities of Br^- -incorporated salt nanocrystal positive and negative ions, $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$ and $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_{n-1}\text{Br}^-$ in the mass spectra. Then we compared the intensities with the expected intensities which were estimated from the relative concentrations of Br and Cl supplied in the sample. As a result, we found that the incorporation probabilities were lower than the expected value for all size (n) of positive ions. On the other hand, for the small size of negative ions, it was found that the probabilities were higher than expected, and that they decreased rapidly with n . These findings were explained by the energies for the substitution reaction of Cl with Br, and also by the averaged bond lengths in the nanocrystals.

The equilibrium structures of Br^- - or I^- -incorporated salt nanocrystal ions were also discussed from the comparison between collision cross sections determined by ion mobility measurement and those obtained by quantum chemical calculations. The ion structures were finally assigned to be the most stable structures, in which one of the Cl^- in the salt nanocrystal was replaced with Br^- or I^- .

We are now planning ion mobility measurements with higher resolution for the nanocrystal ions with wider sizes and different charge states, using a new apparatus with electrospray ionization source. Then we are further aiming at unveiling the bulk phenomena at the molecular level.