

食塩ナノ結晶構造における不純物イオンの取り込みの影響評価に関する研究

美齊津 文典¹, 大下 慶次郎¹, 上岡 俊介¹, 岸 天翔²

¹ 東北大学大学院理学研究科化学専攻, ² 東北大学理学部化学科

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 $NaCl$ の結晶成長に対する不純物イオンの影響の研究が行われているが、それらは粒径が μm 程度より大きな粒子を対象としており、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(ナノ結晶)への不純物イオンの取り込み易さがクラスタサイズ(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。

そのために、助成研究者らは自ら製作した装置を用いて、ナノ結晶イオンの組成(質量, 構成粒子数, クラスタサイズ)と幾何構造の情報(嵩張り具合, 衝突断面積)の双方をイオン移動度質量分析法によって調べている。この研究におけるナノ結晶イオンの生成導入方法として、化合物水溶液からのエレクトロスプレーイオン化(ESI)による手法を試みてきた。しかしながら、通常の ESI 源では安定してクラスタイオンを生成することが困難であるという問題があった。そこで本年度からは、新たに高圧エレクトロスプレーイオン源を用いた分析装置による実験を行った。その結果、従来の手法では生成することが困難であったサイズ領域のナノ結晶イオンを安定して生成することに成功した。さらに、このイオン源を使用して、アルカリ金属正イオンを Na^+ から K^+ に置換した効果について検討を開始した。

最初に塩化ナトリウム, 塩化カリウムのそれぞれのナノ結晶正イオンの実験から、一価正イオン $Na_nCl_{n-1}^+$, $K_nCl_{n-1}^+$, 二価正イオン $Na_nCl_{n-2}^{2+}$, $K_nCl_{n-2}^{2+}$ の生成を確認した。さらにそれらのイオンの衝突断面積のクラスタサイズ依存性から、幾何構造変化の様子を考察した。また、 $NaCl$ に KCl を 1% 混合した試料を用いて、 $NaCl$ ナノ結晶イオンの一部の Na^+ イオンが K^+ で置換されたイオンを観測した。今後は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ていく。将来的には、これらの研究を通して、凝縮相や微粒子で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

過去 30 年ほどにわたって、数百個程度までの原子・分子からなるクラスタやより大きなナノ粒子の物理化学的性質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に対して分子と同様の精密なレーザー分光法や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), さらに化学反応性や反応速度, およびその機構に関する知見が蓄積されてきている。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・ナノ粒子の性質に基づいた新たな機能性物質の開発の可能性も探索されている。

また、上記のようなサブナノ・ナノ粒子の新規機能に関する研究とは別に、これらの粒子は凝縮相の部分構造とみなすことができるため、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のモデルとしての考え方からも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モデル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¹。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²。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 mm 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³⁻²⁴ が行われてきた。その結果、本研究までの基礎的知見として、以下のような事項がある。

- (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(Ion Mobility-Mass Spectrometry, IM-MS)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²⁵⁻³⁰。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。

我々の最近の研究では、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³¹⁻³³。そのために、以前の助成研究では、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。その際の報告では、 Cl^- から Br^- への置換され易さのサイズ(n)依存性³¹、および置換されたナノ結晶イオンの構造^{32, 33}を明らかにした。これらの研究の後半では、不純物イオンの導入を容易に行うために、化合物水溶液からのエレクトロスプレーイオン化(Electrospray ionization, ESI)によるクラスターイオン生成を試みた。しかしながら、通常 ESI 源では安定してクラスターイオンを生成することが困難であるという問題があった。そこで本年度からは、新たに高圧エレクトロスプレーイオン源を用いた分析装置による実験を行った。さらに、このイオン源を使用して、ハロゲン負イオンに代えて、アルカリ金属正イオンを Na^+ から K^+ に置換した効果について検討を開始した。その研究の結果と経過について述べる。

2. 研究方法

2.1 高圧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

Fig. 1 に本研究で使用した高圧 ESI 源(山梨大学工学部・チェン博士製作)の概略図を示す³⁴。このイオン源はアルミニウム製容器と絶縁材料フランジからなる高圧容器内で、乾燥窒素 0.3 MPa の雰囲気下に設置されている。スプレーの出口(エミッター)にはマイクロピペットチップ(エッペンドルフ社製)が使用され、試料溶液を封入した。その内部に白金ワイヤー電極を挿入し、この電極に数 kV の電圧を印加した。この条件で溶液がエミッターから噴き出されると、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、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。実際に結果に示すように、本イオン源を使用すると、従来使用していた通常の ESI 源に比べて、安定にクラスターイオンを生成できることがわかった。

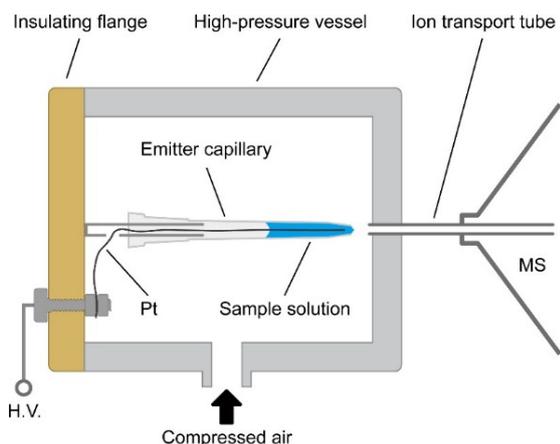


Fig. 1 Schematic view of the high-pressure electrospray ionization (ESI) source. Reprinted (adapted) with permission from ref. 34. Copyright 2023 American Chemical Society

2. 2 低温イオン移動度質量分析

2. 2. 1 イオン移動度分析の原理

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³⁵や論文³⁶がある。

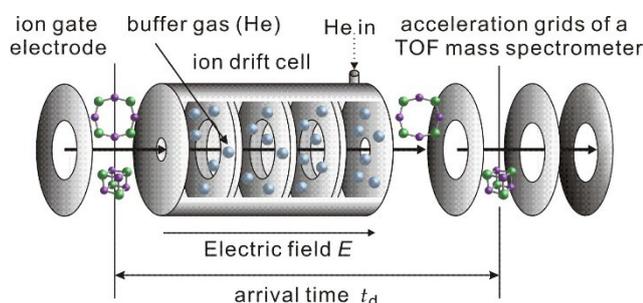


Fig. 2 Schematic illustration of the ion-mobility mass spectrometry. The ion drift cell and acceleration electrodes of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer.

ここでは、本研究で使用しているドリフトチューブ型イオン移動度分析の原理を簡単に述べる。この手法では、**Fig. 2** に示すようなドリフトセル (ドリフトチューブ) 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のと似ている。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 をイオン移動度と呼ぶ。 v_d や K はイオンの衝突断面積 (collision cross section, CCS) 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、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^{35,36}。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、 m はイオンと He の系の換算質量、 W は CCS を表し、確かに K は CCS

(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 IM-MS 法として用いられることが多い。

2. 2. 2 使用している装置の概要と実験概要

本研究で使用した温度可変低温 IM-MS 装置の概略図を Fig. 3 に示す。装置の詳細は、最近報告した論文³⁷に記してある。装置は差動排気された 4 個の真空チャンバーからなり、それぞれのチャンバーには、(1) ESI を用いたイオン源、イオンを集束する機能を持つイオンファネル (漏斗) 電極群、(2) 四重極イオントラップ (QIT)、低温イオン移動管とイオンファネル、(3) 八重極イオンガイドと飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) 用イオン加速電極、(4) TOF-MS の飛行管と反射電極および MCP イオン検出器が設置されている。本研究では、図中の(1)の通常の ESI イオン源の代わりに、2. 1で述べた高圧 ESI 源から NaCl 等を含む水溶液を吹き出して、真空槽の末端の細孔から真空内に試料を導入した。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、次いでパルス電場 E_1 を用いて移動度分析用のイオンドリフトセルに入射した。入射時のイオンの運動エネルギーは実験室系で 30 eV とした。ドリフトセルにはマスフローコントローラーを用いて緩衝気体の He を連続的に導入した。ドリフトセルと He 緩衝気体は液体窒素により冷却されている。また有効温度 T_{eff} は緩衝気体温度との差は 10 K 以下であった。その後、イオンを TOF-MS の加速電極へと導き、パルス電場 E_2 を加速電極に印加することで、イオンをリフレクトロン型 TOF-MS へと導入し質量分析して検出した。

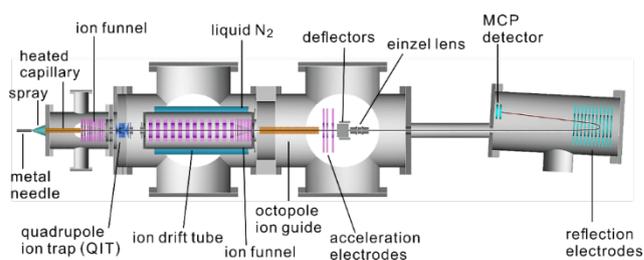


Fig. 3 Cross-sectional view of the experimental apparatus used in this study. High-pressure electrospray ionization (ESI) source (Fig. 1) was used instead of the normal ESI source shown here.

本装置では、2 個のパルス電場 E_1, E_2 が印加される時刻の差 Dt を到達時間として定義した。さらに、イオンの運動を古典力学で計算して、到達時間からドリフトセル内をイオンが通過するのに要した時間 (t_d , ドリフト時間) を計算した。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。最終的に Dt を掃引しながら次々に TOF-MS スペクトルを取得し、飛行時間 (TOF)-到達時間 (Dt) 2 次元プロットを得た。

実験から得られドリフト時間 t_d から、 $v_d = L/t$ 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(3)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 CCS , $W = W_{\text{exp}}$ と、量子化学計算で得られた構造に対して算出される CCS , 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 Gaussian³⁸ 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、MOBCAL³⁹ や IMoS プログラム⁴⁰ などを用いて CCS 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 CCS 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

3. 1 NaCl クラスタイオン

Fig. 4a に純粋な NaCl 水溶液を ESI によって真空中に導入した後、IM-MS によって得られた飛行時間-到達時間 2 次元プロットを示す。すでに述べたように横軸の飛行時間はイオンの質量に対応し、縦軸の到達時間はほぼイオンと緩衝気体 (He) との CCS に比例する。一般的に質量の増加とともに CCS も増加するので、同じ系列のクラスタイオンは右上がりの傾向を示す。この図からはそのよう

な系列が2つ見られている。このうち、CCSの大きい上方の系列はクラスター一価イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ に対応し、下方の系列は二価イオン $\text{Na}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$ である(以下ではクラスター中の Na 原子数について、一価イオンで n 、二価イオンでは n' と表す)。このように同定されることは、(1) この図の横軸が (m/z) に比例するために、横方向において二価イオンでは一価イオンのほぼ倍の密度でイオンが現れること、および(2) IMS では縦軸の到達時間は電荷 z に反比例すること、から理解できる。またこれらのイオンの中で、一価イオンでは $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}^+$ 、 $\text{Na}_{17}\text{Cl}_{16}^+ \sim \text{Na}_{20}\text{Cl}_{19}^+$ 、 $\text{Na}_{23}\text{Cl}_{22}^+$ 、二価イオンでは $\text{Na}_{34}\text{Cl}_{32}^+ \sim \text{Na}_{38}\text{Cl}_{36}^+$ が強く観測されている。特にこれらのイオンの中で、一価イオン $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}^+$ は直方体の各辺の原子数が $3 \times 3 \times 3$ 、 $\text{Na}_{23}\text{Cl}_{22}^+$ は $3 \times 3 \times 5$ となって安定化することが知られている、代表的な直方体型イオンである。

Fig. 4a の二価イオンに着目し、その中で強く観測された $n'=34-40$ について、各イオンの到達時間分布(**Fig. 4a**)の特定の飛行時間のイオン毎に、到達時間に対するイオン強度を切り出したものを **Fig. 5a** に示した。このうち偶数の n' のイオンは $n = n'/2$ の一価イオンと飛行時間がほぼ一致するためにその一価イオンの到達時間分布が遅い領域に現れている。この結果を見ると、二価イオンの到達時間はおよそ 2.2 から 2.6 ms の間に分布しており、 n' の増加とともに増加している。また、ほとんどのピークが理論的に予測された幅を持つ一つのガウス分布で表されると考えられるのに対して、 $n'=34, 35, 40$ では2つ以上のガウス分布で表されている。これは、後者のイオンでは2つ以上の CCS の異なる異性体が共存していることを示している。

3. 2 KCl クラスタイオン

前節の NaCl と同様に、純粋な KCl 水溶液に対する ESI-IM-MS で得られた飛行時間-到達時間プロットを **Fig. 4b** に示す。NaCl の場合と同様に、一価クラスターイオン $\text{K}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ と二価クラスターイオン $\text{K}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$ に対応した二つの系列が観測された。このうち強く観測されたイオンは、一価イオンでは NaCl と同様のサイズ [$\text{K}_{14}\text{Cl}_{13}^+$ 、 $\text{K}_{17}\text{Cl}_{16}^+ \sim \text{K}_{20}\text{Cl}_{19}^+$ 、 $\text{K}_{23}\text{Cl}_{22}^+$] であるが、二価イオンでは $\text{K}_{29}\text{Cl}_{27}^{2+}$ 、 $\text{K}_{30}\text{Cl}_{28}^+$ 、 $\text{K}_{34}\text{Cl}_{32}^+$ であった(NaCl と観測しているクラスターサイズの領域が若干異なることに注意する必要がある)。

また、**Fig. 5b** に、前節と同様に二価クラスターイオン $\text{K}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$ ($n' = 34-40$) の到達時間分布を示した。これらの二価イオンの分布はおよそ 2.5 から 2.8 ms の間にあり、NaCl クラスタよりも遅い領域である。また、 $n' = 38, 40$ で2つ以上のガウス分布で表されることが分かった。

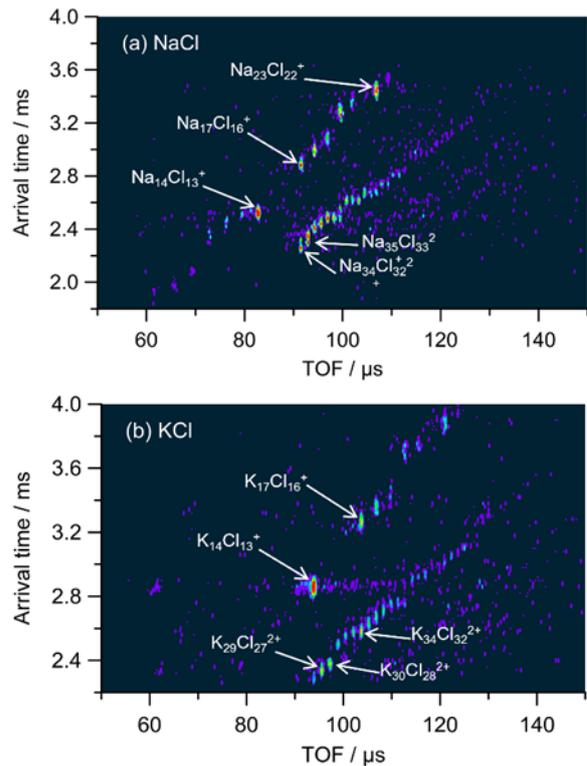


Fig. 4 Time-of-flight (TOF)-arrival time 2D plot of (a) NaCl and (b) KCl cluster ions obtained in the ion mobility-mass spectrometry (IM-MS) measurement.

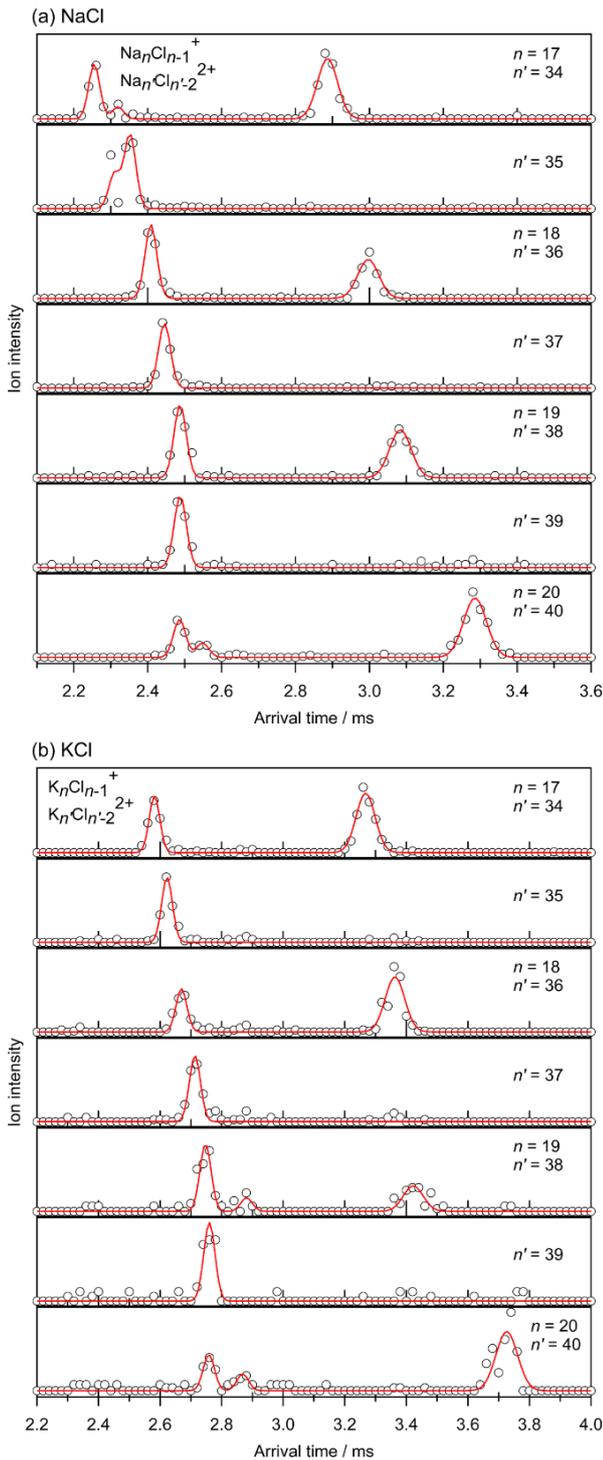


Fig. 5 Arrival time distributions of (a) NaCl and (b) KCl cluster ions.

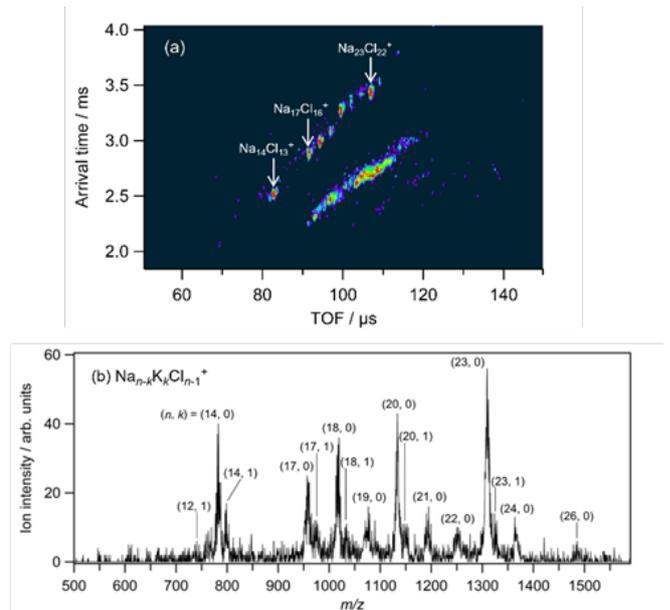


Fig. 6 (a) Time-of-flight (TOF)-arrival time 2D plot and (b) mass spectrum of cluster ions obtained from an aqueous solution of NaCl with 1% KCl. (n, k) denotes the ion peak of $\text{Na}_{n-k}\text{K}_k\text{Cl}_{n-1}^+$.

3. 3 K 原子がドーピングされた NaCl クラスターイオン

続いて、10 mM NaCl 水溶液に 10 mM KCl 水溶液を 1% 加えた試料に対して、ESI-IM-MS 実験を行った。その結果得られた飛行時間-到達時間 2 次元プロットを **Fig. 6a** に示す。この図には主に純粋な NaCl クラスターイオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}^{2+}$ が観測されているが、K 原子を含むイオン $\text{Na}_{n-k}\text{K}_k\text{Cl}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-k}\text{K}_k\text{Cl}_{n-2}^{2+}$ が含まれていると考えられる。そこで、K 原子がドーピングされた NaCl クラスターイオンの信号を確認するために、この図の一価イオンの領域について、同じ飛行時間のすべての到達時間イオンを足し合わせて質量スペクトルを得た。その図を **Fig. 6b** に示す。ここで $\text{Na}_{n-k}\text{K}_k\text{Cl}_{n-1}^+$ を (n, k) と表記した。これを見ると、3. 1 節で強く観測されたクラスターサイズ $n = 14, 17, 18, 20, 23$ で K 原子を一つ含むイオンの信号が確認された。また、KCl 濃度を高めた試料を ESI イオン源に用いると、K 原子が 2 個以上含まれるイオンも観測された。

4. 考察

前節で得られた IM-MS 実験の結果をもとに、いくつかのクラスターイオンの CCS を得ることができた。そのうち、一価イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, $\text{K}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ ($n = 14-23$) の結果を Fig. 7a に、二価イオン $\text{Na}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$, $\text{K}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$ ($n' = 28-46$) の結果を Fig. 7b に示す。これらのクラスターイオンは従来の筆者らのグループの研究では観測が困難であった大きなサイズの領域のイオンであり、多くのサイズで CCS の実験値が初めて得られた。この図を見ると、NaCl よりも KCl の方が大きな値をとっているが、互いに同様のサイズ依存性を示していることがわかる。さらに、一価イオンでは、すでに述べたように $n = 14, 23$ では直方体を形成してコンパクトな(相対的に CCS の小さな)構造をとっているのに対して、他のイオンもそれと同程度の CCS を持っていることがわかった。特に、 $n = 19$ は相対的にコンパクトな構造となっていると考えられ、理論計算による構造同定を今後進めていく予定である。一方、二価イオンについては、サイズの増加に対して一価イオンよりも不規則な CCS の変化を示している。特に、 $n' = 34, 39, 40$ では CCS が小さな値を示しており、構造同定を進める必要がある。さらに、NaCl で $n' = 34, 35, 40$, KCl で $n' = 38, 40$ では CCS の異なる異性体の存在が予測されており、これらの構造同定を現在進めている。これらの結果から、ナノ結晶イオンの構造に対する構成粒子の偏りや電荷の効果について知見を得ることができると期待される。

5. 今後の課題

前節の最後に述べたように、まず純粋な $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, $\text{K}_n\text{Cl}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$, $\text{K}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$ についての理論計算を進めて CCS の理論値を得て、実験値との比較から構造同定を進める予定である。それらの構造同定が完了した後に、さらに K 原子がドーピングされた NaCl クラスターイオンについても、CCS の実験値と理論値の比較を進めて構造を決定していく。これらの結果から、アルカリ金属イオンのドーピングによる構造変化のサイズ依存性について知見を得ていく予定である。

最後に、高圧 ESI 源をお貸し下さった山梨大学工学部准教授のチェン リーチュイン博士に感謝いたします。

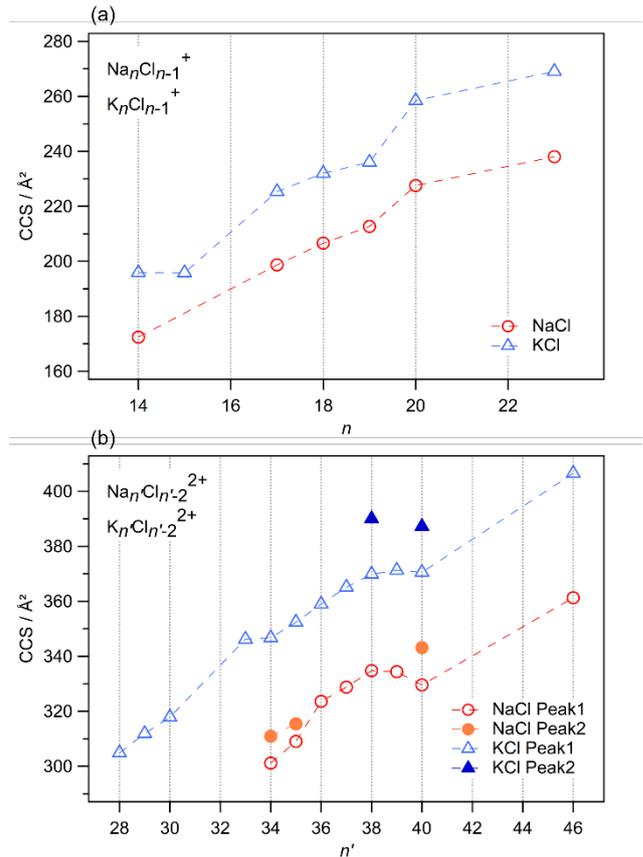


Fig. 7 Collision cross sections of NaCl and KCl cluster ions with He determined from the ion mobility-mass spectrometry (IM-MS) experiment.

(a) $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ and $\text{K}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ ($n = 14-23$),
(b) $\text{Na}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$ and $\text{K}_{n'}\text{Cl}_{n'-2}^{2+}$ ($n' = 28-46$).

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. T. P. Martin, *Phys. Rep.* **95**, 167 (1983).
4. R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).
5. B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys.* **84**, 5611 (1986).
6. R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem.* **100**, 13950 (1996).
7. E. V. Stefanovich and T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* **104**, 2946 (1996).
8. P. Dugourd, R. R. Hudgins, and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 186 (1997).

9. M. Maier-Borst, P. Löffler, J. Petry, and D. Kreisler, *Z. Phys. D* **40**, 476 (1997).
10. G. Grégoire, M. Mons, C. D. Lardeux, and C. Jouvét, *Eur. Phys. J. D* **1**, 5 (1998).
11. A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **58**, 9972 (1998).
12. M. Lintuluoto, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6817 (2000).
13. S. Yamabe, H. Kouno, and K. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10242 (2000).
14. M. Lintuluoto, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **540**, 177 (2001).
15. M. P. Ince, B. A. Perera, and M. J. Van Stipdonk, *Int. J. Mass Spectrom.* **207**, 41 (2001).
16. D. J. Fatemi, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. A* **66**, 013202 (2002).
17. N. Haketa, K. Yokoyama, H. Tanaka, and H. Kudo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **577**, 55 (2002).
18. Q. Zhang, C. J. Carpenter, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3341 (2003).
19. F. K. Fatemi, A. J. Dally, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073401 (2003).
20. S. Zhang and N. Chen, *Physica B* **325**, 172 (2003).
21. F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto, *J. Chem. Phys.* **123**, 161101 (2005).
22. C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, F. Calvo, G. Durand, P. Feiden, J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 26 (2005).
23. 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).
24. M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **114**, 1432 (2010).
25. K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9970 (2014).
26. K. Ohshimo, T. Komukai, T. Takahashi, N. Norimasa, J. W. J. Wu, R. Moriyama, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Mass Spectrom.* **3**, S0043 (2014).
27. K. Ohshimo, T. Takahashi, M. Nakano, and F. Misaizu, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* **73**, 59 (2019).
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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. 2116.
34. Z. Han, N. Omata, and L. C. Chen, *Anal. Chem.* **95**, 14816 (2023).
35. E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, Wiley (1988).
36. H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
37. K. Ohshimo, X. He, R. Ito, K. Tsunoda, S. Tainaka, and F. Misaizu, *EPJ Techn. Instrum.* **10**, 11 (2023).
38. M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision D.01, Gaussian: Wallingford, CT, USA, (2013)
39. M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).
40. V. Shrivastav, M. Nahin, C. J. Hogan, and C. Larriba-Andaluz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **28**, 1540 (2017).

Study of the Incorporation Effects of Impurity Ions into Salt Nanocrystals

Fuminori Misaizu, Keijiro Ohshimo, Shunsuke Kamioka, Tensho Kishi

Graduate School of Science, Tohoku University

Summary

In order to obtain salt crystals from seawater, it is necessary to prevent the incorporation of impurity ions such as K^+ and Br^- into the crystals. For this reason, studies on the influence of impurity ions on the crystal growth of NaCl have been conducted. However, those studies have been targeted at particles with a particle size larger than μm , and have not been discussed at the nanoparticle or molecular level. Therefore, we aimed to investigate how the uptake of impurity ions into NaCl clusters (nanocrystals) changes with the cluster size (number of constituent particles) and how the structure changes with the incorporation of impurity ions. To this end, we are using a home-made equipment to investigate both the composition (mass, number of constituent particles, cluster size) and geometric structure information (bulkiness, collisional cross-section) of nanocrystalline ions by ion mobility-mass spectrometry. As a method for the generation and introduction of nanocrystalline ions in this study, we have been using an electrospray ionization (ESI) from an aqueous compound solution. However, there is a problem that it is difficult to stably generate cluster ions with ordinary ESI sources. Therefore, from this year, we conducted a new experiment using a high-pressure electrospray ion source. As a result, we succeeded in producing nanocrystalline ions stably in the size region which were difficult to generate by a conventional ESI source. Furthermore, we began to investigate the effect of replacing alkali metal positive ions with K^+ instead of Na^+ using this ion source. First of all, the generation of monovalent positive ions, $Na_nCl_{n-1}^+$, $K_nCl_{n-1}^+$, and divalent positive ions, $Na_nCl_{n-2}^{2+}$, $K_nCl_{n-2}^{2+}$, was found to be generated from the experiments of nanocrystalline positive ions of sodium chloride and potassium chloride. Next, the geometric structure change was discussed from the dependence of the collision cross section of these ions on the cluster size. Finally, we observed ions in which some Na^+ ions of NaCl nanocrystalline ions were replaced with K^+ , using a NaCl sample mixed with 1% KCl. We will obtain the equilibrium structures and their collision cross sections of the ions by quantum chemical calculations, and identify the geometric structures of the ions by comparing them with those obtained in the experiment.