

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、 Na^+ と 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。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、 $n = 14, 23$ においてそれぞれ $(3 \times 3 \times 3)$, $(3 \times 3 \times 5)$ 型の直方体構造として安定に存在する。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られると考えられる。

助成研究者らは前 2 回の助成で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、ナノ結晶イオン $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X}=\text{F}, \text{I}; n = 2-14$) 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によって決定した。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。その結果、観測されたイオンの最安定構造は、ほとんどのサイズでバルクの岩塩型構造で説明できた。

引き続き、水やメタノール分子の $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ イオンに対する吸着反応を観測するために、上記のイオン移動度分析用のドリフトセル中に He に微量の反応分子を混合して導入した。その結果、一部のサイズで分子吸着イオンが観測された。特に、岩塩型構造によって直方体が完成する 14, 23 よりも、 n が 1 から 3 程度小さなサイズで分子吸着イオンが強く観測された。さらに、 $n = 13$ への水分子吸着イオンよりもメタノール分子吸着イオンの方が、立方体構造の $n = 14$ のイオンと比較して断面積が大きくなっている傾向が見られた。

さらに上記の実験と並行して、エレクトロスプレーイオン化法で生成した水和ナノ結晶イオンのための移動度質量分析装置を開発し、NaF 水溶液から生成したクラスター正負イオンの質量分析を行った。その結果、 Na^+ と F からなるイオンとして、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ に加えて、正イオンでは Na^+ が一個多い $\text{Na}_n\text{F}_{n-2}^{2+}$ 型の二価イオンを観測した。

1. 研究目的

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るようになった。その結果、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、クラスターやナノ粒子は、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た。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化学反応性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ハロゲン化ナトリウムなどのイオン結合性化学種のクラスターについても、30 年以上前から真空中での分子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。その結果として、アルカリハライドクラスターについては以下のような知見が得られてきている。

(1) 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。例えばフッ化ナトリウム NaF のク

ラスタは正イオン 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 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ 、一価負イオンで $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ という組成が主となる。

- (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することによって、クラスターは安定となる。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。またこのために、このクラスターは「ナノ結晶」とも呼ばれている。
- (3) 上記のような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)を形成した場合に、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 のみが対応する。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(構成粒子数)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。
- (4) 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、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

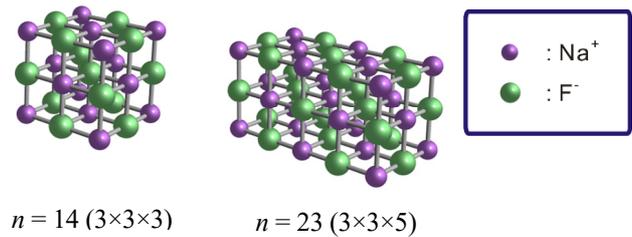


Fig. 1. Stable complete cubic structures of rock-salt type sodium fluoride cluster ions $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ for $n = 14$ and 23

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。

昨年度までの研究報告では、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ 、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ($n = 5-14$) の 4 種類のイオンについて、イオン移動度質量分析法による実験と量子化学計算を用いて幾何構造のサイズ依存性を詳細に検討した^(44,45)。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、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ 、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 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、 $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ では余剰原子イオン I^- のイオン半径が大きいため、少し歪んだ構造をとることがわかった。今年度は、水やメタノールといった反応性分子を移動度分析用のドリフトセル内に導入して、反応生成物イオンの移動度質量分析を行った。さらに、今まで進めてきた、ナトリウム金属蒸気と有機分子との反応によるクラスター生成法に加えて、アルカリハライド水溶液のエレクトロスプレーイオン化 (Electrospray Ionization, ESI) 法⁽⁴⁶⁾によって生成した水和アルカリハライドクラスターイオンの移動度質量分析に向けた研究も開始した。これらの研究の目的は、水和クラスターイオンの生成しやすさや幾何構造・異性体が、サイズによってどのように変化するかといった情報を得ることである。その結果、バルクの食塩結晶に対する潮解・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目指している。

2. 研究方法

2.1 アルカリハライドナノ結晶イオン生成ーイオン移動度・反応質量分析実験^(47,48)

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)からなる真空槽内に、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う装置を設置して実験を行った(Fig. 2a)。この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SF₆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}⁺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。

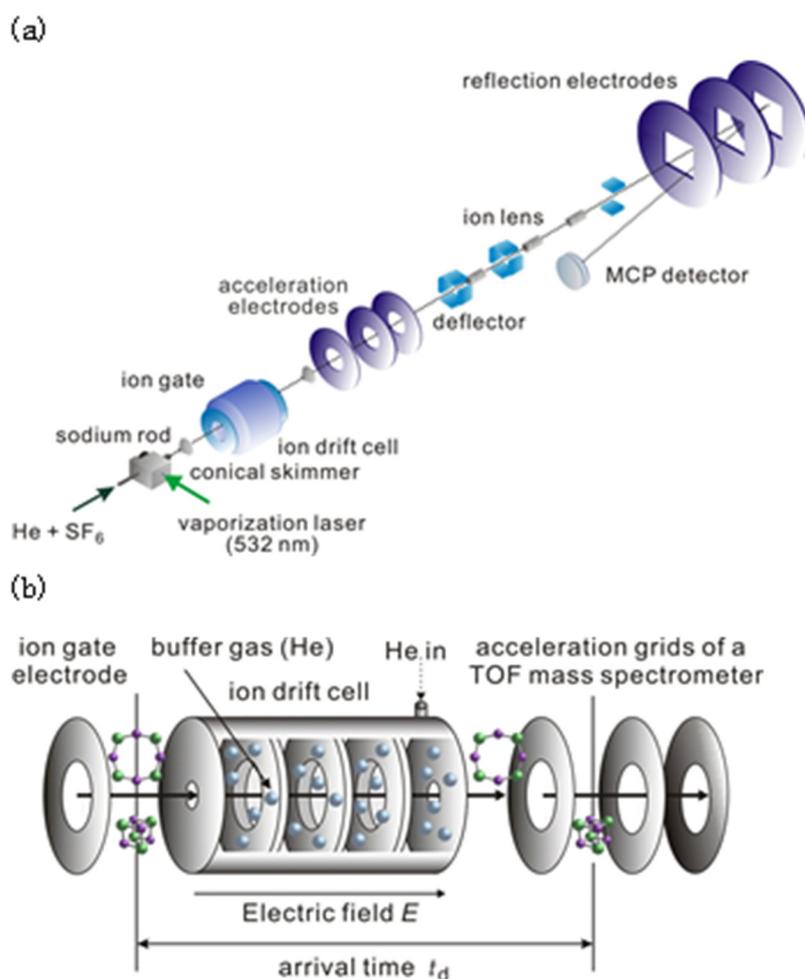


Fig. 2. (a) Schematic view of the experimental apparatus. (b) The ion drift cell and acceleration electrodes of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer

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 200–500 V、幅 10 μ s のパルス電圧を印加して行った (Fig. 2b)。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、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。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。

アルカリハライドナノ結晶イオンと水分子やメタノール分子との化学反応を観測する際には、He に反応分子を一

定量混合させてドリフトセルに導入した。その結果、移動度分析を行うと同時に、反応によって生成したイオンを質量分析して観測した。

2.2 アルカリハライド水溶液からのエレクトロスプレーイオン化(ESI)法による水和クラスターイオンのイオン移動度質量分析実験装置の開発と予備実験

2.1 で使用している装置では、レーザー蒸発法で発生させたアルカリ金属蒸気とハロゲンを含む分子との反応によって、アルカリハライドクラスターイオンを生成している。この手法では、厳密に純粋なアルカリハライドナノ結晶イオンが生成されているのかという問題がある。また、本研究で水和されたナノ結晶イオンを生成する必要がある場合、上記のレーザー蒸発法ではさらに水分子と反応させる必要があり、その効率的生成は困難さを伴っている。そこで、バルクで水和されたアルカリハライド結晶に近いナノ結晶イオンを効率よく真空中に生成する手法として、アルカリハライド水溶液からのエレクトロスプレーイオン化法⁽⁴⁶⁾を用いたイオン移動度質量分析装置の開発を進めている。実験装置の概略図を Fig. 3 に示す。このイオン源では、液体を注射針から吹き出して、真空チャンバーの入り口に設置した細孔 (ヒートキャピラリー) を通して試料を導入する。その際に、注射針と細孔との間に 3.5 kV 程度の電圧を印加して溶液の噴霧化と同時にイオン生成を行っている。導入したイオンをさらに四極子イオントラップを用いてイオンを蓄積した後、長さ 30 cm のイオンドリフトセルにパルス的に導入する。ドリフトセルを抜けたイオンは八極子イオンガイドで導かれて、最終的に飛行時間型質量分析計で分析されて検出される。昨年度は、この装置を用いた測定の前段階として、移動度分析用ドリフトセルを使用しない ESI-QIT-TOFMS 装置によって、フッ化ナトリウム水溶液を試料として水和ナノ結晶イオンの飛行時間質量スペクトルを得た。

3. 研究結果および考察

3.1 ナノ結晶イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ と水分子、メタノール分子との反応

アルカリハライドナノ結晶イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ と水分子、メタノール分子をそれぞれドリフトセル内で反応させた場合の到達時間–飛行時間2次元図を Fig. 4 に示した。さらに、これらの図から得られる質量スペクトルを、反応分子を導

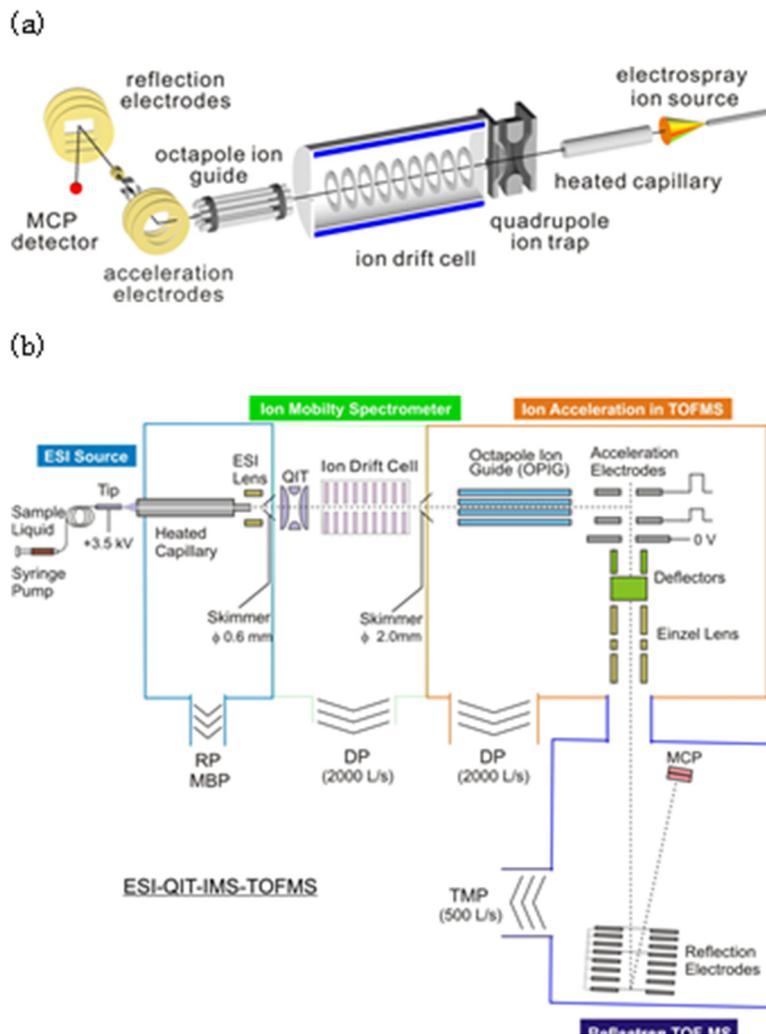


Fig. 3. Schematic drawings with (a) a bird's eye view and (b) top view of the experimental apparatus of electrospray ionization (ESI)-quadrupole ion trap (QIT)-ion mobility spectrometer (IMS)-time-of-flight mass spectrometer (TOFMS)

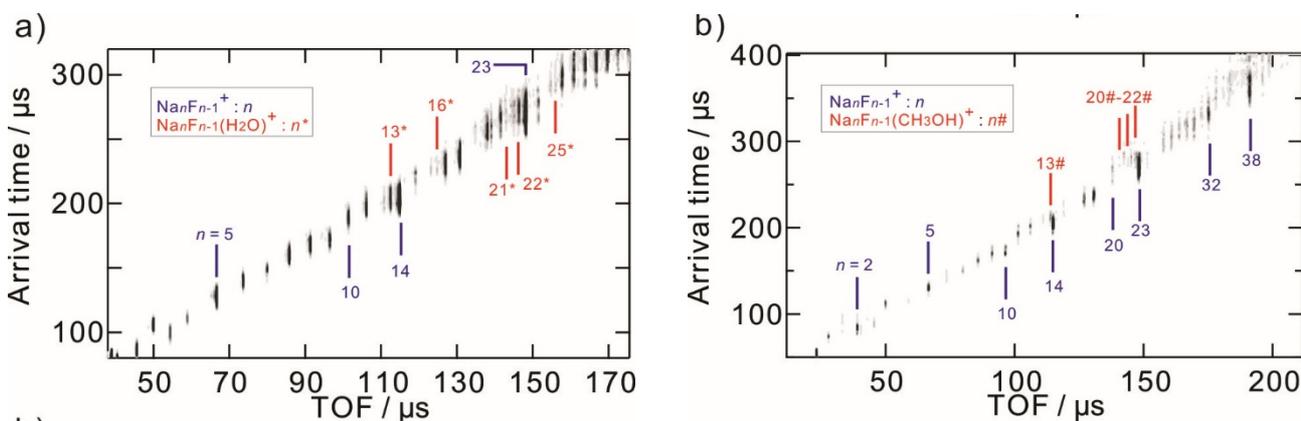


Fig. 4. 2D plot of TOF [proportional to $(\text{mass})^{1/2}$] vs arrival time (proportional to cross section) of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ reacted with (a) H_2O and (b) CH_3OH . The cluster size n range were (a) $n = 3-31$ and (b) $n = 2-41$. Bare (blue) and molecular- adsorbed ions (red) were indicated for several sizes

入しない場合と比較して **Fig. 5** (水分子との反応), **Fig. 6** (メタノール分子との反応) に示した。 **Fig. 4-6** からまずわかることは, ここでも直方体を形成するクラスターサイズのイオン, 特に $n = 5$ ($1 \times 3 \times 3$), 14 ($3 \times 3 \times 3$), 23 ($3 \times 3 \times 5$) が強く観測されていることである。さらに, これらのイオンに隣接する n の小さなイオンでは, 水分子やメタノール分子の吸着されたイオンが強く観測されることがわかった。この結果は, 以前の我々の報告^(36,39)や, その他の反応性の報告でもすでに知られている傾向である。

今回のこの結果から新たに得られた知見としては, (1) $n = 13$ の周辺では, それよりも一つサイズの小さな $n = 12$ のイオンのみが水やメタノールに対する反応性が高くなっているのに対して, $n = 23$ 近傍に関しては, $n = 20-22$ の広い領域で反応性が上がっていること, (2) $n = 19$ においても極性分子との反応性が高くなっていること, (3) 分子吸着ナノ結晶イオンの衝突断面積を定量的に議論することは困難であるが, **Fig. 4** の(a)と(b)を比較すると, 確かに $n = 13$ へのメタノール分子吸着イオンの方が水分子吸着イオンよりも, 立方体構造の $n = 14$ のイオンと比較して断面積が大きくなっている傾向が見られたこと, が上げられる。これらの傾向のうち, (2)については, すでに以前の我々の報告⁽³⁹⁾でも触れているが, 今回は水分子の場合には3分子の吸着生成物が観測されている。メタノールの場合にはまだ正確な同定はできていないが, このナノ結晶イオンの強度は減少しているので, 複数分子の吸着が起きていることは確かであるといえる。また, (3)については, 今後より定量的な議論が可能となるような実験を計画中であるが, 吸着分子がナノ結晶の欠陥部分にどのように吸着するのかという問題と関連して重要な知見であるといえることができる。さらに今後は, ドリフトセル内に導入する水やメタノールの He への混合比を制御することによって, 吸着反応の速度定数の決定を目指している。このようなドリフトセル内の吸着反応速度定数の決定実験は, 金属酸化物クラスターイオンに対する一酸化炭素分子吸着反応について, 酸化触媒反応機構の解明と関連させてすでに我々の研究グループで報告している⁽⁴⁹⁾。

3. 2 ESI 法による NaF 水溶液から生成した正負クラスターイオンの質量分析

フッ化ナトリウム水溶液を用いて, エレクトロスプレーイオン化法で生成したクラスター正負イオンの質量スペクト

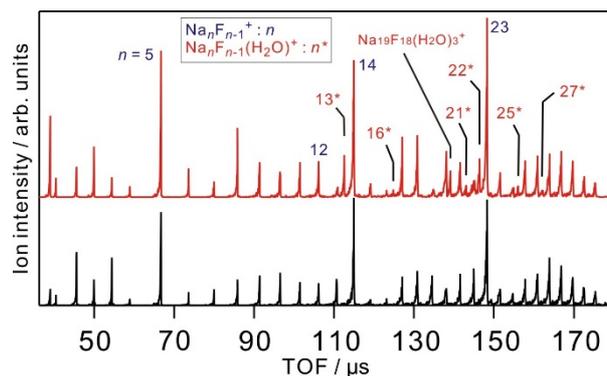


Fig.5. TOF mass spectra of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ (lower black) and $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ reacted with H_2O (upper red). Bare (blue) and molecular- adsorbed ions (red) were indicated for several sizes

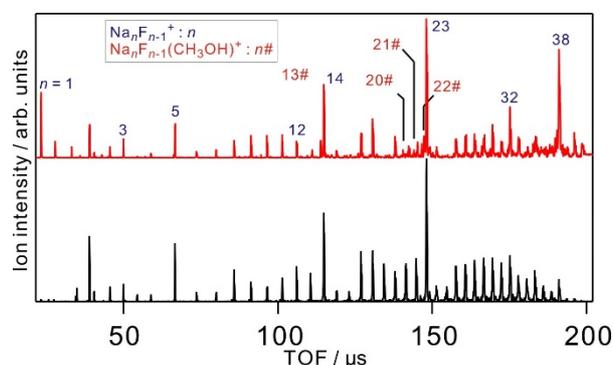


Fig.6. TOF mass spectra of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ (lower black) and $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ reacted with CH_3OH (upper red). Bare (blue) and molecular- adsorbed ions (red) were indicated for several sizes

ルを観測した。この実験では, 2. 2で紹介した新たに製作した装置のうち, イオン移動度分析用のドリフトセル部分を使用せずに利用した。得られた飛行時間質量スペクトルを **Fig. 7(a)** (正イオン), **7(b)** (負イオン) に示す。

これらの質量スペクトルには, 1. 研究目的で述べたような Na^+ と F^- からなるイオンが現れており, 正イオンでは $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$, 負イオンでは $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ が主な組成となっている。その中でも, 直方体を形成するナノ結晶イオン $n = 5$ ($1 \times 3 \times 3$) と 14 ($3 \times 3 \times 3$) が強く観測された。これらの傾向は, レーザー蒸発法で観測されたイオンの傾向と一致している。ただし, 正イオンでは通常の $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ 型のイオンのほかに Na^+ が一個多い $\text{Na}_n\text{F}_{n-2}^{2+}$ 型の二価イオンも観測されている。これらのイオンは, n : 偶数の場合は一価のイ

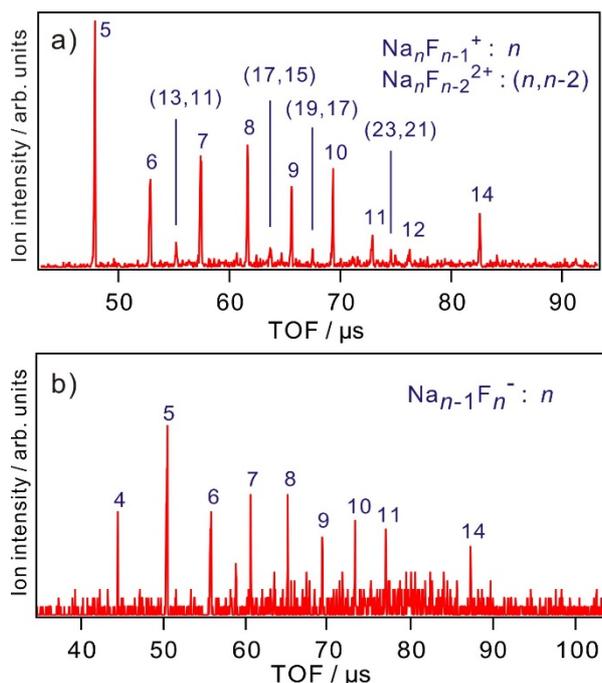


Fig.7. Typical TOF mass spectra of (a) positive and (b) negative cluster ions obtained by electrospray ionization of NaF solution. Solution: (a) 10 mM NaF in CH₃OH:H₂O = 1:2, (b) 10 mM NaF in CH₃OH:H₂O = 1:1

オンとピークが重なって区別がつかないため、奇数の場合のみ示してある。このような二価イオンの生成が、レーザー蒸発法の場合との大きな違いということができる。また、この予備測定では水やメタノールで溶媒和されたイオンはまったく観測できていない。これらもイオン源の条件の最適化によって、効率的に生成することを目指していく。

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。そのために、イオン移動度質量分析法による水分子やメタノール分子の吸着反応実験を $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ イオンに対して行った。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に比べてサイズの小さな、欠陥構造をもつイオンについて吸着反応性が高いことを質量スペクトル上で確認した。また、NaF水溶液からのエレクトロスプレーイオン化によって、水和ナノ結晶イオンを生成してイオン移動度質量分析を行える装置の開発・製作を行い、質量分析実験を開始することが

できた。

今後は分子吸着ナノ結晶イオンの衝突断面積をイオン移動度分析法によって実験し、これによって、ナノ結晶イオンの欠陥構造にどのように分子が吸着していくのかを明らかにする予定である。さらに、反応分子濃度を変化させた観測を行うことによって、吸着反応速度定数の実験的決定も目指す。これらの観測と並行して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. 謝辞

本研究の実験実施においては、東北大学理学部化学科の堀田力君、宮崎舜君に協力していただきました。感謝いたします。

6. 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. Kreisler, *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) 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) 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.
- (46) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **246**, 64 (1989).
- (47) K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9970 (2014).
- (48) K. Ohshimo, T. Komukai, T. Takahashi, N. Norimasa, J. W. J. Wu, R. Moriyama, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Mass Spectrom.* **3**, S0043 (2014).
- (49) K. Ohshimo, S. Azuma, T. Komukai, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11014 (2015).

Study on Molecular Adsorption and Deliquescent Reaction Processes of Salt Nanocrystals

Fuminori Misaizu, Keijiro Ohshimo, Motoyoshi Nakano

Tohoku University

Summary

Adsorption reactions of water on alkali halide nanocrystals gives a model of deliquescence of bulk salts. In this research, we investigate the adsorption 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, have stable substructures of bulk rock-salt crystals. For example, the $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ions are stable at $n = 14$ and 23 , which have rectangular block structures of $(3 \times 3 \times 3)$ and $(3 \times 3 \times 5)$, respectively.

In the past two years, structures of $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ and $\text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X}=\text{F}, \text{I}; n = 2-14$) were assigned by ion mobility mass spectrometry. In this method, a collision cross section of an ion is determined from an ion velocity in an ion drift cell, in which He buffer gas was introduced and an electrostatic field was applied. As a result, we found that most of the nanocrystal ions have rock-salt structures.

This year, adsorption reactions of water or methanol on the $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ions were observed, by mixing small amount of the reactant gas with He buffer gas in the ion drift cell. We detected molecular-adsorbed nanocrystal ions for some cluster size. In particular, the molecular-adsorbed ions were observed for the cluster ions with $n = 1$ to 3 sizes smaller than $n = 14$ and 23 having rectangular block structures. Also the cross section of $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ was larger than that of the bare $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}^+$ ion, whereas the cross section of water-adsorbed $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})$ was comparable with that of $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}^+$.

We have also developed a new apparatus for electrospray ionization-ion mobility mass spectrometry for hydrated nanocrystal ions. In a measurement of positive and negative ion mass spectra, we detected a doubly-charged $\text{Na}_n\text{F}_{n-2}^{2+}$ ion series in addition to $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ and $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ monocations.