

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, 中野 元善, 永田 利明, 堀田 力

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、まず食塩ナノ結晶イオン $Na_nCl_{n-1}^+$ の幾何構造を $n = 3 - 14$ のサイズ領域で同定した。続いて、 $Na_nCl_{n-1}^+$ 中の Cl^- が Br^- に置換されたイオン $Na_nCl_{n-1-k}Br_k^+$ の強度分布と衝突断面積を実験的に求めた。一方、量子化学計算で $Na_nCl_{n-1-k}Br_k^+$ 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することを目指した。

$Na_nCl_{n-1}^+$ に対するイオン移動度分析実験から、 $n = 3 - 14$ の全てのサイズで $Na_nF_{n-1}^+$ 、 $Na_nI_{n-1}^+$ で得られた構造と一致することがわかった。特に $n = 7, 10$ ではかご構造、それ以外では岩塩型と同定した。続いて Br^- を含むイオンを生成する実験条件では、 Br^- を3個程度まで含む $Na_nCl_{n-1-k}Br_k^+$ ($k = 1 - 3$) が観測された。このうち $k = 1$ のイオンの、 $Na_nCl_{n-1}^+$ に対する相対強度をハロゲン1サイト当たり規格化した指標を用いて、 Br^- の取り込まれやすさを考察した。 Br^- と Cl^- の供給比率から予想される値よりも実験で得られた指標の値が低く、 Br^- が含まれにくいことが分かった。この結果は、置換反応 $Na_nCl_{n-1}^+ + Br^- \rightarrow Na_nCl_{n-2}Br^+ + Cl^-$ が、量子化学計算から吸熱(Br^- を含む方が不安定)となるという結果が得られたことと対応している。イオン移動度分析による詳細な構造同定は現在進行中である。

1. 研究目的

我が国では従来から海水を濃縮・乾燥することによって塩が製造されてきた。特に近年の製塩過程では、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)を経て塩製品を得ている。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^- の取り込みを防ぐ必要があるという点が長年の問題となっている⁽¹⁾。この問題に関連して、 $NaCl$ 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 $300 \mu m$ 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⁽³⁾。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の微粒子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なされた例がないのが現状である。

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 NaCl などのアルカリハライドクラスターについても、30 年以上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^(4,42)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 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 $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ 、一価負イオンで $\text{Na}_{n-1}\text{Cl}_n^-$ 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。またこのために、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り最も安定となる。直方体構造は、中性クラスター Na_nCl_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、 Na^+ が 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。

また、助成研究者らは最近、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ($n = 5 - 14$) 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⁽⁴³⁻⁴⁸⁾。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 ($n = 7, 10$) 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 Γ 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 (Fig. 2)。

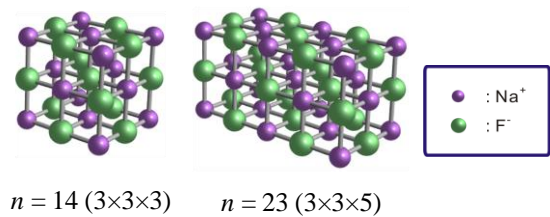


Fig. 1. Stable complete cubic structures of rock-salt type sodium fluoride cluster ions $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ for $n = 14$ and 23 .

sodium halides	$n = 7$	$n = 10$
$\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$	Cage	Cage
$\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$	Cage	Cage
$\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$	Cage	Cage
$\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$	Distorted cage	Distorted cage

Fig. 2. Assigned structures of sodium halide cluster ions for $n = 7$ and 10 .

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す。そのために、本年度は塩化ナトリウムナノ結晶正イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ 中の Cl^- が Br^- に置換されたナノ結晶 $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ 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。

本報告では、まず予備段階として $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ の構造同定の結果をまず述べて、その後 Cl^- から 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を、質量スペクトルの解析から検討した結果を述べる。

2. 研究方法

2.1 アルカリハライドナノ結晶イオン生成—イオン移動度質量分実験^(46,47)

金属製の真空槽内に、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た実験装置を自作して実験を行った (Fig. 3a)。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 CHCl_3 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 $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ を生成した。また、臭化物イオン Br^- を含むナノ結晶イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ を生成する場合には、 CBrCl_3 を用いた。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。

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. 3b)。ドリフトセルは長さ 10 cm、入口・出口孔径各 1.0, 1.5 mm で、He を 2 - 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、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。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、2.2 で述べる手順によって衝突断面積を算出して構造同定

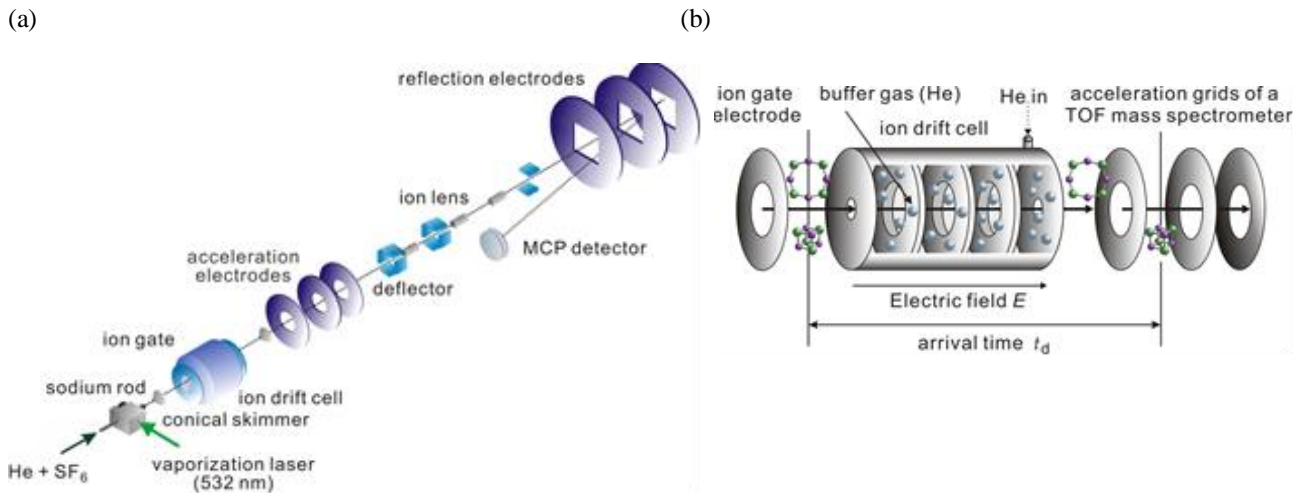


Fig. 3. (a) Schematic view of the experimental apparatus. (b) The ion drift cell and acceleration electrodes of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer.

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。

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^(49,50)。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、 μ はイオンと He からなる系の換算質量、 Ω 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、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、 $v_d = L/t$ 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 Ω 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 Ω_{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。 Ω_{calc} を求める際には、まず Gaussian⁽⁵¹⁾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⁽⁵²⁾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

3.1 予備実験としてのナノ結晶イオン Na_nCl_{n-1}⁺ ($n = 3 - 14$) の構造同定

すでに 1 章で述べた通り、従来の我々の研究から 4 種類のナノ結晶正負イオン Na_nF_{n-1}⁺、Na_{n-1}F_n⁻、Na_nI_{n-1}⁺、Na_{n-1}I_n⁻ ($n = 5 - 14$) の構造を報告してきた⁽⁴³⁻⁴⁸⁾。本研究では Na_nCl_{n-1}⁺ 中の Cl が Br⁻ で置換されたイオンを対象とするため、まず、純粋な Na_nCl_{n-1}⁺ の幾何構造をイオン移

動度質量分析法によって調べて、他のハロゲン系の構造との比較を行った。

得られた結果を **Fig. 4 - 6** に示す。得られた到達時間－飛行時間2次元スペクトル (**Fig. 4**) を同じ TOF に表れるイオン種ごとに縦に切り出すことによって到達時間分布を得た。その分布のピーク値からドリフト速度を求め、2.2 節(1), (2)式に従って He との間の衝突断面積 (Collision Cross Section, CCS, Ω_{exp}) を求めた。サイズ $n = 3 - 14$ の範囲で得られた Ω_{exp} を **Fig. 5** に示す (赤丸)。図に見られるように、サイズの増加とともに Ω_{exp} は増加するが、 $n = 4 - 5, 7 - 8, 10 - 11$ の間で大きい変化があり、さらに $n = 12 - 14$ ではほぼ頭打ちとなる傾向がみられた。一方、2.2 節後半に示した手順に従って衝突断面積の理論値 Ω_{calc} を各サイズの各候補構造に対して得た。ただし、構造最適化には Gaussian09 プログラムを用い、密度汎関数法を用いた (M06-2X/aug-cc-pVDZ)。そのうち、全サイズで岩塩型と見なすことができた構造の断面積 (□) と $n = 7, 10$ で得られたかご構造の断面積 (△) を **Fig. 5** 内に示した。これら断面積の実験値と理論値の比較から、このサイズ範囲での $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ の幾何構造として、 $n = 7, 10$ ではかご構造、それ以外では岩塩型と同定した。これらの構造はほぼすべて計算された最安定構造に対応している。また、 $n = 7, 10$ におけるかご構造 (**Fig. 6**) を含めて、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ で得られた構造とよく一致していることが明らかとなった。

3. 2 食塩ナノ結晶イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ への不純物臭化物イオン Br^- の置換されやすさのサイズ依存性

2.1 で述べたようにクラスターイオン源のハロゲン供給試料として CBrCl_3 を用いることによって、臭化物イオン Br^- を含むナノ結晶イオン $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ を生成してイオン移動度質量分析法を適用した。得られた到達時間－飛行時間2次元スペクトルと、その図から得られる飛行時間質量スペクトルを **Fig. 7** に示した。2次元スペクトルでは、純粋な $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ イオン ($n = 3 - 14$) のほかに、 Br^- を3個程度まで含む $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ ($k = 1 - 3$) が観測されている。

以下では1個の Br^- が混合する場合 ($k = 1$) について得られた結果を述べる。まず Br^- の混合割合の指標を

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

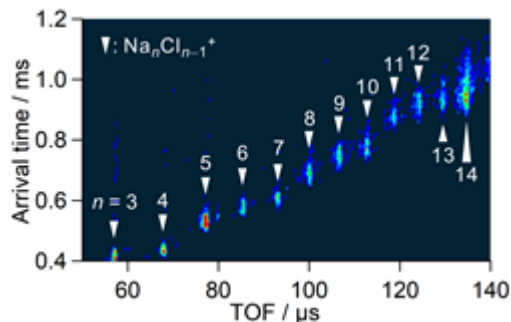


Fig. 4. Arrival time-time-of-flight (TOF) 2-dimensional spectrum of $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ cluster ions.

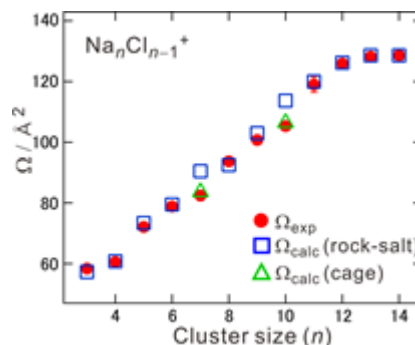


Fig. 5. Collision cross sections of $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ with He obtained from experiment (●) and calculations (□ and △).

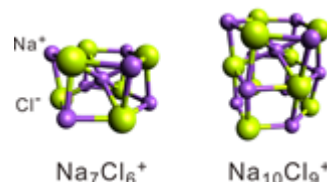


Fig. 6. Assigned structures of $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ for $n = 7$ and 10 .

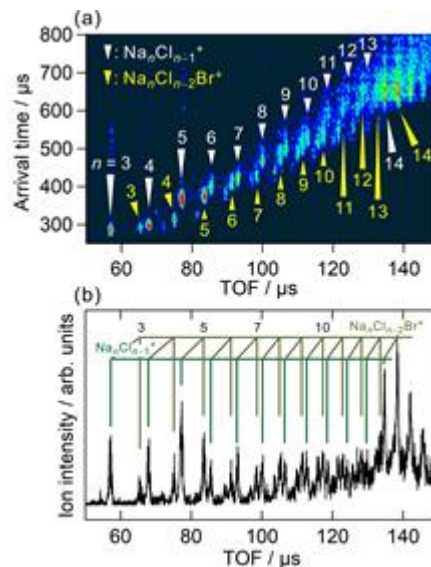


Fig. 7. (a) Arrival time-time-of-flight (TOF) 2-dimensional spectrum and (b) TOF mass spectrum of $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ ions

と定義した。ここで I は括弧内のイオンの強度を表す。この指標はハロゲン 1 サイト当たりの Br^- の混合割合を示している。上記のようにクラスター源に CBrCl_3 を用いたことから、もし 2 個以上の Br^- を含むイオンを無視できるならば、単純に Br と Cl の供給比率 1:3 から $R = 0.33$ と予想される。実際、 $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ ($k = 2, 3$) のイオンの強度は、 $n = 3 - 7$ の範囲では $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$ に比べて十分に小さい (約 20% 以下) ので、それらの強度を無視して考えることができる。Fig. 8 にサイズ $n = 3 - 14$ における R の測定結果を示す。この図から、正イオンではサイズの増加とともに $R = 0.2$ 程度から徐々に減少する傾向がみられた。この結果から、ナノ結晶イオンへの Br^- の取り込みの確率は単純なイオンの供給比率よりも低い、すなわち Cl^- に比べて Br^- の方が取り込まれにくいことがわかった。ただし $n = 8$ 以上では Br^- を 2 個以上含むイオンの影響が出ている可能性がある。

以上の実験結果は、置換反応



におけるエネルギー差 ΔE_{Br} (反応熱に相当) を量子化学計算から見積もった結果から説明できる。まず量子化学計算 (M06-2X/aug-cc-pVDZ) によって $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$ ($n = 3 - 14$) イオンの構造最適化を行った。その結果の詳細は省略するが、 Br^- を一つ含むイオンの幾何構造は、ほぼ純粋な $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ の中の一つの Cl が Br^- で置換された構造と考えることができることが分かった。また、置換される Cl のサイト位置によるエネルギー差はほとんどみられなかった。これらの計算で得られた対応する構造の $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$ のエネルギーを用いて ΔE_{Br} を求めた結果を Fig. 9 に示す。 Cl が Br^- で置換されるサイトの違いによって ΔE_{Br} は 0.32 - 0.46 eV の範囲でばらついてはいるが、すべて正の値となった。すなわち反応 (5) が吸熱であり、 Cl^- に比べて Br^- を取り込んだ方がエネルギー的に不利となっていることが分かった。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と対応している。なお、 Cl^- に比べて Br^- を含むイオンが不安定となるのは、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ゆがみが生じるためと考えられる。

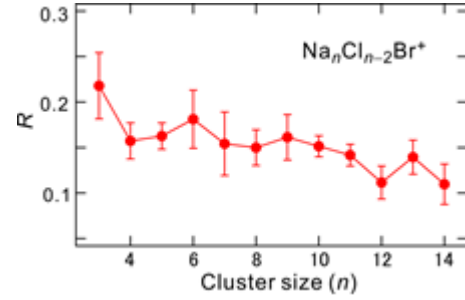


Fig. 8. Index R , which shows intensity fractions of $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+$ vs. $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ normalized by the number of halogen sites.

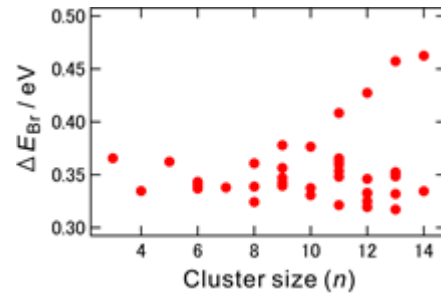


Fig. 9. Endothermic energy ΔE_{Br} for halogen exchange reaction (5) calculated at M06-2X/aug-cc-pVDZ level.

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^- 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 $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1-k}\text{Br}_k^+$ 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、一般に対象とした小さなクラスターサイズ領域では Br^- イオンは Cl^- に比べて取り込まれにくいことが分かった。また、幾何構造に関しては、純粋な $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ の中の一つの Cl が Br^- で置換された構造と考えることができることが分かった。

今後は、衝突断面積の実験値と理論値の詳細な比較を各サイズに対して行う。Fig. 7 に示した 2 次元スペクトルからは、異なる Cl のサイトが Br^- で置換されることによる衝突断面積の違いを分解することはできない。ただし量子化学計算の結果を用いて、異なる Cl のサイトの置換に伴う構造や安定性の違いをさらに詳しく考察する予定である。また、今回はナノ結晶正イオンについての結果を報告したが、同様の測定を負イオンに対しても行い、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。

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. Kreisle, *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. Bréchnignac, 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) 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.
- (44) 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.
- (45) 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.
- (46) K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* 118, 9970 (2014).
- (47) K. Ohshimo, T. Komukai, T. Takahashi, N. Norimasa, J. W. J. Wu, R. Moriyama, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Mass Spectrom.* 3, S0043 (2014).
- (48) K. Ohshimo, T. Takahashi, M. Nakano, and F. Misaizu, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 73, 59 (2019).
- (49) E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, Wiley (1988).
- (50) H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* 47, 970 (1975).
- (51) M. J. Frisch et al., *GAUSSIAN 09*, Revision D.01, Gaussian: Wallingford, CT, USA, (2013)
- (52) M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz and M. F. Jarrold, *Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential*, *J. Phys. Chem.*, 100, 16082-16086 (1996)

Effects of Impurity Atomic Ions on Salt Nanocrystal Structures

Fuminori Misaizu, Keijiro Ohshimo, Motoyoshi Nakano,
Toshiaki Nagata, Riki Hotta

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

Summary

Incorporation of impurity ions such as potassium and bromide ions into sodium chloride crystals is one of the problems in the production of highly pure salt from seawater. Several studies were reported concerning to 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 extent of incorporation of Br^- impurity ion into NaCl nanocrystal ions depends on the 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 assigned structures of pure sodium chloride nanocrystal ions $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ with $n = 3 - 14$. As a result, all structures were found to be almost the same with those of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ and $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ reported previously by the authors. In particular, cage-like structures were assigned for $n = 7$ and 10, whereas rock-salt-like, face-centered-cubic structures were attributed to other sizes. Next, Br^- -incorporated salt nanocrystal ions $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-k}\text{Br}_k^+$ were produced and detected up to $k = 3$. Among these nanocrystal ions with impurities, we examined the probability of incorporation of one Br^- ion as a function of cluster size n , by plotting the intensity ratios between the ions $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+ / \text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$ normalized by the number of halogen sites. From the experiment, we found that the probabilities were lower than the value expected from the supplied halogen concentration ratio, i.e., the Br^- ion was found to be less incorporated than Cl^- to the nanocrystals. This result is consistent with the calculation result that the exchange reaction $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{Na}_n\text{Cl}_{n-2}\text{Br}^+ + \text{Cl}^-$ is endothermic for all sizes examined in the present study. The detailed structure assignments are now under study for the nanocrystal ions with Br^- impurity ions.