

原子衝突学会誌

しょうとつ

第 11 巻
第 5 号
2014 年

シリーズ 「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」
第 3 回 イオン-分子反応を利用したイオン移動度実験
岩本賢一

キーワード オルソ/パラ水素 小田切丈



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<http://journals.iop.org/>

アステック株式会社

ASTECH
CORPORATION

<http://www.astechcorp.co.jp/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社

ADCAP

<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

キャンベラジャパン株式会社

A
CANBERRA

<http://www.canberra.com/jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enagoTM

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

 **Spectra-Physics**
A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社

THORLABS

<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社

TSUJICON
ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ

TII TOKYO INSTRUMENTS, INC.

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社東和計測

 **Touwa Keisoku**

<http://www.touwakeisoku.co.jp/>

株式会社トヤマ

 **TOYAMA**
サイエンスをかたちにするテクノロジー

<http://www.toyama-jp.com/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む
Navatec

<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社パルスパワー技術研究所



<http://www.myppj.com>

丸善株式会社



<http://kw.maruzen.co.jp/>

丸菱実業株式会社

丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

しょうとつ

第 11 巻 第 5 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

シリーズ「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」 第 3 回 イオン-分子反応を利用したイオン移動度実験	岩本賢一	...125
原子衝突のキーワード オルソ/パラ水素	小田切丈	...135
原子衝突学会第 39 回年会プログラム	行事委員会委員長	...136
第 41 回定期総会開催のお知らせ	庶務委員会委員長	...137
2014 年度 第 5 回運営委員会(文書持回)報告	庶務委員会委員長	...137
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ	顕彰委員会委員長	...138
国際会議発表奨励事業による会議報告 ■国際会議参加報告(ICACS-26) ■国際会議参加報告(ICACS26 に参加して) ■ICACS26 参加報告	南川英輝 平野貴美 海岸美華	...139 ...139 ...140
原子衝突若手の会 第 35 回秋の学校開催のお知らせ	第 35 回秋の学校 開催事務局	...141
学会協賛学術会合のご案内 ■第 55 回 真空に関する連合講演会 ■第 13 回 スパッタリングおよびプラズマプロセスに関する国際シンポジウム	庶務委員会	...141 ...142
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	...142
ユーザー名とパスワード		...142

移動管法を使った原子分子科学とその周辺 第3回 イオン-分子反応を利用したイオン移動度実験

岩本賢一

大阪府立大学 大学院理学系研究科 分子科学専攻 〒 599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1

iwamoto@c.s.osakafu-u.ac.jp

平成 26 年 7 月 15 日原稿受付

本稿ではイオン-分子反応を利用したイオン移動度実験の具体例について紹介する。移動管は種々の反応の反応室として利用されており、分析化学的な測定事例、イオン-分子反応の速度定数の衝突エネルギー依存性の測定、平衡状態の観測について紹介する。また、個々の事例に対応した装置についても述べたい。

1. はじめに

これまでの移動管シリーズでは移動度の理論、原子衝突分野の移動度を中心に紹介されてきたが、今回は、イオン移動度分析の応用例として、イオン-分子反応を研究した例を紹介する。イオン移動度分析は緩衝ガスとイオンの相互作用を利用した分析手法である。緩衝ガス中に他の分子が存在した場合、移動管内部では三体衝突のイオン-分子反応が起こる。また、移動管の圧力、電場を変化させることで、衝突エネルギーを変えた現象が容易に観測できる。始めに、高い電場/気体密度比 (E/N) の移動管内部にサンプル空気を導入することで、大気中の微量分子の同定とその濃度測定を行う分析装置を紹介する。次に、移動管単体ではないが、flow tube と drift tube を組み合わせた flow drift tube 装置を用い、イオン-分子反応の速度定数の衝突エネルギーの依存性について測定した例について紹介する。最後に、温度可変な移動管を用い、平衡観測による熱力学データの取得と associative charge transfer (ACT) 反応を測定した結果について紹介する。ここでの移動管は、一様電場を作製するためのガードリング電極と、数 torr 程度のガス圧力下で動作する管で構成された装置とする。いずれの場合も、移動管をイオン-分子反応をおこさせる反応室として捉えた研究例を取り上げた。

イオン-分子反応の重要なパラメータである速

度定数については、移動管以外にもイオンサイクロトロン質量分析計、イオントラップ、flow tube など種々な装置を用いた測定結果が報告されている。速度定数について、網羅したデータ集[1]があるため、こちらも合わせて参照していただきたい。また、プロトン親和力、イオン化エネルギー、標準生成熱などの物理量は NIST から簡単に検索できる。イオン-分子反応については、優れた著書、文献[2,3]があるため、こちらも合わせて参照していただきたい。

2. Proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)

ここでは、分析化学的な移動管の利用例について紹介する。揮発性有機化合物 (volatile organic compounds: VOCs) は大気中での浮遊粒子状物質および光化学オキシダントの原因の一つと考えられており、これらの物質の環境分析は重要である。大気中に存在する多様な VOCs を高感度、リアルタイムで測定するための分析装置の一つに、W. Lindinger らが開発した proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) がある [4]。プロトン移動反応は質量分析計のイオン化法として広く知られており、化学イオン化 (chemical ionization: CI) と呼ばれている。CI 法は、解離が起こりにくいソフトなイオン化法である。多くの場合、 CH_4 やイソブタン等から反応イオン

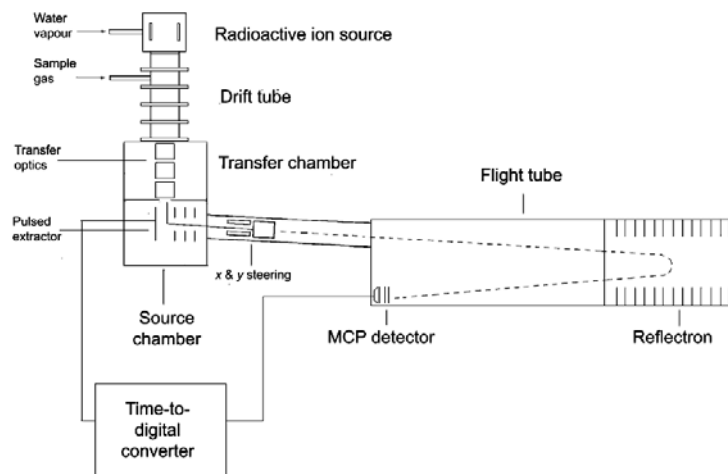
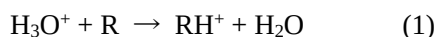


図 1: PTR-MS の概略図. (Reprinted with permission from ref.[5]. Copyright 2004, American Chemical Society)

を生成させ、プロトン源としているが、PTR-MS 装置は H_3O^+ を利用することで、多くの VOCs が解離を伴わずにイオン化できる。移動管はプロトン移動反応を起こさせる反応室であり、イオン源的な使い方をされている。移動管と飛行時間型質量分析計と接続した PTR-MS 装置[5]を図 1 に示す。この他にも、イオントラップや四重極質量分析計など様々な質量分析計を用いた装置が開発されている [6]。これらの装置のプロトン源としては H_3O^+ が用いられている。 H_3O^+ はイオン化室に水分子を導入し、radioactive source や hollow cathode discharge source を用いて生成される。大気中に存在しているガス種 R を分析するためには、移動管にサンプル空気を導入し、式(1)のプロトン移動反応によりガス種 R をイオン化した後、質量分析を行う。



式(1)で観測できるガス種 R は、その proton affinity (PA) が H_2O の PA 値より高くなくてはならない。なぜなら、式(1)は発熱反応の必要があるからである。

また、移動管内部に存在する水分子により $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ や $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ などの水クラスターが容易に形成される。これらの水クラスターイオンは PTR-MS において、質量分析結果の解釈を困難にさせる場合がある。この水クラスターの影響を減らすために、100-200 Td の高電場条件の移動管を利用している (1 Td = 1 townsend = 10^{-17} V

cm^2)。図 2 は移動管の電場強度/気体数密度比 (Td) と水クラスターイオンの生成比率の関係を示している [5]。100 Td を超える条件の移動管を用いた場合、水クラスターの生成が抑制され、 H_3O^+ の存在量が高まっていることがわかる。これにより式(1)のプロトン移動反応の効率を高めている。

ガス種 R の同定は、プロトン移動反応によりガス種 R の m/z が +1 増加した $(\text{R}+\text{H})^+$ イオンを利用する。ガス種 R の濃度測定については、イオン-分子反応の速度定数 k とイオン強度を利用する。この反応は擬一次反応として考えられ、移動管の滞在時間を t とすると、 H_3O^+ の濃度と R の関係は式(2)で表される。

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \exp(-k[\text{R}]t) \quad (2)$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ は移動管に打ち込まれたイオン量、 k は

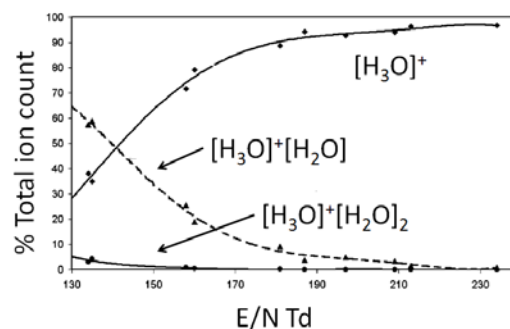


図 2: 移動管の Td に対する水和イオンの強度比. (Reprinted with permission from ref.[5]. Copyright 2004, American Chemical Society)

プロトン移動反応の速度定数, $[R]$ は測定分子の濃度を表す. 多くの反応について k の値は非常に高く, $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ オーダーを有している. 式(1)で生成した RH^+ の濃度は式(3)で表される.

$$[\text{RH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 (1 - \exp(-k[R]t))$$

$$\approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 k[R]t \quad (3)$$

移動管の全長が既知であるため, 反応時間 t は移動度を利用して求められる. また, $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ は検出される $[\text{H}_3\text{O}^+]$ とほぼ等しいと考えられる. ガス種 R の濃度は, 式(3)と検出される $[\text{RH}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+]$ から求められる. このとき, 質量分析計の透過係数の補正を行ったイオン量を使用する. ガス種 R の濃度のオーダーは ppbv から pptv と非常に微量な量の検出が可能となっている. また, 移動管の滞在時間は百マイクロ秒程度であり, 質量分析計を利用しても全測定時間がミリ秒程度と他の分析手法と比べて非常に短いため, リアルタイム測定が可能である.

3. Selected ion flow drift tube (SIFDT) 装置を用いた速度定数の測定

反応障壁のないイオン-分子反応は, 星間空間での重要な反応[7]と考えられており, 数多くの反応系について報告されている. 極低温領域でのイオン-分子反応を測定するために, 22 極イオントラップ[8]やペニングイオントラップ[9], FT-ICR[10]等が用いられており, 極低温領域の

二体衝突の速度定数の測定に威力を発揮している. また, 速度定数値はデータベース化されており, 多くの分野に利用されている [1].

大気化学など三体衝突が関与するイオン-分子反応を研究するための装置として *flowing afterglow*, *selected ion flow tube* (SIFT) や *drift tube* (DT) があり, 多様な反応系の測定結果が報告されている. SIFT 装置[11]はガスの流れを利用した装置であり, 非常に多くの系についての速度定数の測定に用いられている. SIFT 装置の緩衝ガスには不活性な He を用いることが多く, 反応ガスの流量を変化させることで He との混合比を自由に変化させることができる. 反応ガスの正確な添加量に対するイオン強度の変化を観測することで, 正確な速度定数を求めることができる. この三体衝突実験で得られた速度定数を二体衝突の速度定数に換算した値が報告されている. SIFT 装置を用いた報告例は非常に多いが, 速度定数の衝突エネルギー依存性の報告例はほとんどない. SIFT 装置は電場によるエネルギー利得がないため, 衝突エネルギーを変えるためには, 装置の温度を変化させる必要がある. そのため, 高い衝突エネルギーの実験は困難である.

イオン-分子反応の速度定数の衝突エネルギー依存性は, 反応経路や存在比を考える上で必要な情報である. しかしながら, 多くの装置が室温または固定した温度条件でイオン-分子反応を測定しているため, 衝突エネルギーの変化量

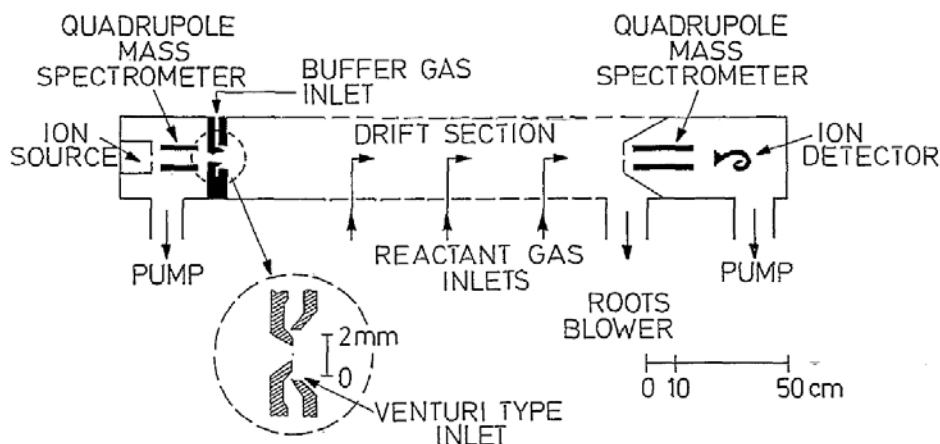


図 3: SIFDT 装置の概略図. (Reprinted with permission from ref.[12]. Copyright 1993, AIP Publishing LLC.)

の可変領域範囲が狭く、衝突エネルギーが 1 eV 程度の実験を行うことは困難である。SIFT と DT 装置を組み合わせた selected ion flow drift tube (SIFDT) 装置[12,13]を用いることで、広い衝突エネルギーの範囲における速度定数が測定できる。

W. Lindinger らが用いた SIFDT 装置[12]の概略図を図 3 に示す。イオン源で生成したイオンを四重極質量分析計を用いて選択し、flow tube の中に導入する。flow tube の後段に接続された移動管 (DT) にイオンが導かれる。移動管の電場を変えることで、 E/N を 0 から 200 Td まで変化させることができる。このように SIFDT 装置は無電場から電場を印加した状態の連続的なデータが得られる特徴がある。移動管領域で生成した種々のイオンは、下流に設置した四重極質量分析計で観測する。速度定数の測定精度は $\pm 30\%$ と報告されている。

移動管内部では、緩衝ガス中のイオンのドリフト速度 v_d は電場 E と緩衝ガスの密度 N に依存し、イオンの移動度 K は $v_d = KE$ という関係がある。また、Wannier の式を適用することで、緩衝ガス中のイオンの平均運動エネルギーは式(4)で表される。

$$E_{ion} = \langle \epsilon_{ion} \rangle = \frac{3}{2} k_B T_g + \frac{1}{2} (M_B + M_{ion}) v_d^2 \quad (4)$$

ここでは、 k_B はボルツマン定数、 T_g はガスの温度、 M_B は緩衝ガスの質量、 M_{ion} はイオンの質量である。

イオンが反応ガスと衝突するときの相対速度の二乗平均は $\langle v_r^2 \rangle = \langle v_{ion}^2 \rangle + \langle v_R^2 \rangle$ で表される[14]。このとき、イオンと反応ガスの二乗平均速度は、それぞれ、 $\langle v_{ion}^2 \rangle = \frac{2\langle \epsilon_{ion} \rangle}{M_{ion}}$ 、 $\langle v_R^2 \rangle = \frac{3k_B T_g}{M_R}$ である。 M_R は反応ガスの質量を示す。イオンと反応ガスの重心系での平均運動エネルギーは式(5)で表される。

$$\begin{aligned} E_{c.m.} &= \langle \epsilon_{c.m.} \rangle = \frac{1}{2} \mu \langle v_r^2 \rangle \\ &= \frac{3}{2} k_B T_g + \frac{1}{2} M_R \left(\frac{M_B + M_{ion}}{M_R + M_{ion}} \right) v_d^2 \end{aligned} \quad (5)$$

ただし、 μ は換算質量 $\mu = M_{ion} M_R / (M_{ion} + M_R)$ である。(ここでは、参考文献[12,15,16]の表記を次のように変更した。 $KE_{ion} = E_{ion}$, $KE_{c.m.} = E_{c.m.}$)

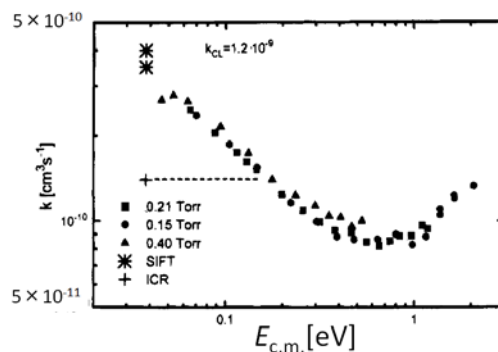
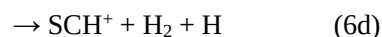
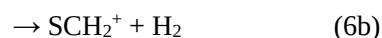
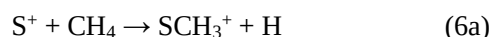


図 4: $S^+ + CH_4$ の $E_{c.m.}$ に対する k の測定結果. 異なる緩衝ガス圧での実験値. (Reprinted with permission from ref.[16]. Copyright 1995, American Chemical Society)

移動管は E/N を変えることにより、 $E_{c.m.}$ を大きく変化させることが可能となる。また、SIFDT 装置は SIFT 装置と同等の混合ガスを作製できるため、反応物の濃度を正確に見積もることができる。反応ガス導入の位置を変えられるため、反応領域長を変化させた測定も可能である。一般的に、速度定数 k は、反応ガスの添加量に対する入射イオン強度の減少量を測定することによって得られる。また、速度定数が非常に小さい場合、生成イオンの強度変化から速度定数を測定する場合もある。(反応領域を変化させることでも速度定数を求めることができる。)

W. Lindinger らは SIFDT 装置を用い、多くの系について報告している [15]。ここでは、星間雲の中で重要と考えられている硫黄イオンと CH_4 についての $E_{c.m.}$ に対する速度定数 k (反応全体の速度定数) と生成物の分布を求めた例を紹介する [16]。

S^+ イオンは H_2S の電子衝撃から生成されるが、 $S^+(^4S)$ と $S^+(^2P, ^2D)$ の電子状態が混在する。イオン源に N_2 を 1% 混入させることで、励起状態のイオンを除去し、基底状態の $S^+(^4S)$ だけのイオンを利用している。 $S^+(^4S)$ と CH_4 の反応において、式(6)に示す反応が観測された。



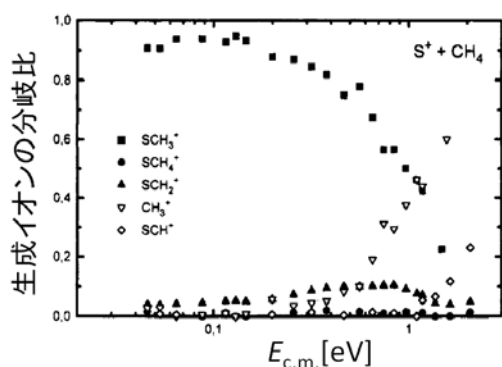
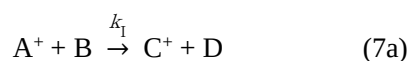


図 5: $S^+ + CH_4$ の反応生成イオン. (Reprinted with permission from ref.[16]. Copyright 1995, American Chemical Society)

観測された式(6)の全反応の速度定数 k について、 $E_{c.m.}$ 依存性を測定した結果を図 4 に示す[16]. SIFT 装置によって得られた結果は、SIFDT 装置によって得られた低エネルギーの結果の延長線に一致している。 $E_{c.m.} < 1$ eV の領域の速度定数 k は $E_{c.m.}$ の増加に伴い、その値が減少する負のエネルギー依存性を示す結果が示されている。また、 $E_{c.m.} > 1$ eV の領域では $E_{c.m.}$ が増加するに従い、速度定数が増加する、正のエネルギー依存性が見出されている。

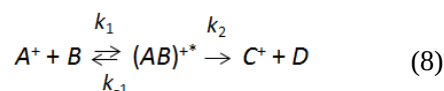
図 5 は式(6a)-(6e)の反応の分岐比を $E_{c.m.}$ に対して示した図である[16]. 熱的エネルギー領域近傍では SCH_3^+ が主の生成物(90%)であり、 $E_{c.m.}$ の増加に伴いその比率は減少している。三種類の生成物(6a), (6b), (6c)は発熱反応であり、それぞれの反応における ΔH° は-1.27 eV, -2.05 eV, -3.25 eV である。残り二種類の生成物(6d), (6e)は吸熱反応であり、 ΔH° はそれぞれ 0.34 eV, 0.32eV である。吸熱反応の生成物は $E_{c.m.} > 1$ eV の領域において、 $E_{c.m.}$ の増加とともに生成比率が上昇している。

観測されたイオン-分子反応は、間接的経路(式(7a))と直接的経路(式(7b))の二つの経路に分けられると仮定し、それぞれの経路の速度定数を k_I , k_{II} とする。反応全体の速度定数 k は $k = k_I + k_{II}$ である [12].



間接的経路は衝突錯体を形成すると仮定すれ

ば、式(8)のように模式的に表される[12].



速度定数 k_1 は $(AB)^{+*}$ を生成する二分子が関与する速度定数値であり、速度定数 k_2 , k_{-1} は $(AB)^{+*}$ から単分子分解により得られる速度定数値である。定常状態の近似を $(AB)^{+*}$ について適用した場合、速度定数 k_I は式(9)で表される。

$$k_I = k_1 \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} = k_1 \frac{1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}} \quad (9)$$

k_I の上限値は Langevin 理論や average dipole orientation (ADO) 理論により求められる。ここでは、 k_1 が一定の値を持ち、速度定数 k_I が (k_1/k_2) に依存すると仮定すると、 (k_1/k_2) の比率とその $E_{c.m.}$ 依存性が k を測定することによって推定できる。また、 (k_1/k_2) は多くのイオン-分子反応の結果から、 $(k_1/k_2) \sim (E_{c.m.})^m$ と $E_{c.m.}$ の冪乗の式(10)で表される。

$$\frac{k_{-1}}{k_2} = \left(\frac{E_{c.m.}}{E_{c.m.1}} \right)^m \quad (10)$$

ここで、 $E_{c.m.1}$ と m は調整用のパラメータである。

$E_{c.m.}$ が高い領域では吸熱反応が観測されており、正のエネルギー依存性が示されている。これを直接的経路と考え、その速度定数 k_{II} について、Arrhenius の式(式(11))を適用する [12].

$$k_{II} = k_{II0} \exp \left(\frac{-\Delta E_A}{\frac{2}{3} E_{c.m.}} \right) \quad (11)$$

ここで、 ΔE_A は活性化エネルギーであり、 k_{II0} は

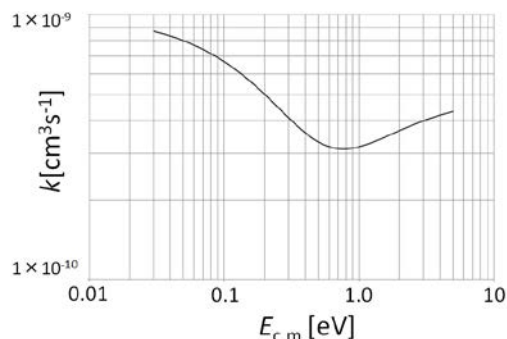


図 6: 式(12)を用いた速度定数 k の $E_{c.m.}$ 依存性。使用したパラメータ、 $k_I = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{II0} = 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $E_{c.m.1} = 0.2 \text{ eV}$, $\Delta E_A = 0.8 \text{ eV}$, $m=1$.

定数である。全体の速度定数 k は、長寿命錯合体を経由した生成物の生成過程に対応している k_I と Arrhenius の反応式に対応した k_{II} の二つの和で表され [12], 速度定数 k は式(12)となる。

$$k(E_{c.m.}) = k_I + k_{II}$$

$$= k_I \frac{1}{1+(E_{c.m.}/E_{c.m.1})^m} + k_{II} \exp\left(\frac{-\Delta E_A}{\frac{2}{3}E_{c.m.}}\right) \quad (12)$$

図 6 は、 $E_{c.m.}$ に対する k の傾向を見積もるために、式(12)を以下の任意なパラメータで計算した結果である。用いたパラメータの値は $k_I = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, $k_{II} = 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, $E_{c.m.1} = 0.2 \text{ eV}$, $E_A = 0.8 \text{ eV}$, $m = 1$ である。図 6 の速度定数 k は $E_{c.m.}$ に対して、正のエネルギー依存性だけでなく、負のエネルギー依存性も表すことができています。種々なイオン-分子反応の系において、速度定数の実験値を、式(12)の各パラメータでフィッティングした結果が報告されている [12, 15, 16]。今回紹介した $S^+(4S)$ と CH_4 の反応における各パラメータについては、速度定数 k を直接用いていない。速度定数は経験的なパラメータ β を利用し、 $k^\beta = k/\beta$ という関係式を用い、速度定数 k^β と $E_{c.m.}$ について、式(12)を用いてパラメータフィッティングしている。詳細は論文[16]を参照していただきたい。

4. クラスターの平衡定数の測定と associative charge transfer (ACT) 反応の観測

移動管は比較的小型であるため、温度制御が容易である。また、移動管の壁面の温度が反応ガスの温度と考えられるため、反応系の温度を容易に変えることができる。移動管の内部は比較的

高い圧力であるため、イオン-分子反応の平衡を観測することが可能である。温度可変移動管を用い、水分子がイオンに逐次的に付加したクラスターイオンの平衡定数の測定例が報告されている [17, 18]。移動管内部で $A^+(B)_{n-1} + B + M \rightleftharpoons A^+(B)_n + M$ のクラスター反応が観測され、平衡に達した場合、平衡定数 K は式(13)で表される。

$$K = \frac{I(A^+(B)_n)}{I(A^+(B)_{n-1})P} \quad (13)$$

I はクラスターイオン強度、 P は移動管内部の分子 B の標準圧力に対する分圧を示す。移動管内部で平衡状態が達成されたかどうかを判別するには、到着時間分布 (arrival time distribution; ATD) を利用する。それぞれのクラスターイオンに対して ATD が同一であれば、平衡に達したイオンであると考えられる。種々の温度における平衡定数を測定し、van't Hoff の式 [$\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$] から ΔH° と ΔS° を求めることができる。

移動管によるイオン-分子反応の観測は、緩衝ガス中にわずかの反応気体を混合することで可能となる。移動管の圧力を保持しながら、イオンの入出射を行うために、小さな穴 ($\phi 1\text{mm}$ 程度) が管の出入口に設置されている。また、移動管は緩衝ガスの出口方向への大きなガスのフローがない。これらが、SIFDT 装置と単体の移動管装置と異なる部分である。イオン-分子反応を観測するためには、イオンを選択することが必須であるため、質量分析計が移動管の前段に設置されている。通常の質量分析計が利用できる圧力領域は、高真空中であるため、移動管の高い圧力領域では使用できない。そのため、移動管とイオン選択用質量分析計の間には圧力差が生じており、移動管から漏れ出るガスの流れに対抗しな

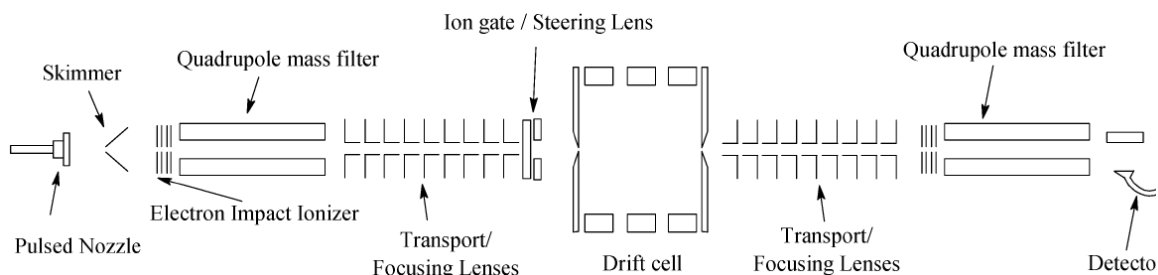


図 7: 温度可変移動管の概略図. (Reprinted with permission from ref.[20]. Copyright 2003, American Chemical Society)

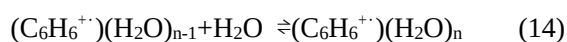
がらイオンを打ち込まなければならない。高エネルギーでイオンを移動管に打ち込んだ場合、イオンが解離、励起する場合があり、熱化するためには移動距離も必要であるため、打ち込みエネルギーには注意が必要である。M. T. Bowers らは低エネルギーでイオンを打ち込むために、静電減速レンズを用いている [19]。現在、様々なイオンに対して移動度分析が行われているが、弱い結合状態のイオンを打ち込む場合、イオンの解離や励起に注意する必要がある。

ベンゼンイオン ($C_6H_6^+$) と水分子の反応について、逐次的な水和反応を観測し、水分子が1個付加するときのエンタルピー変化 ($\Delta H_{n-1, n}$) を平衡観測から測定した例について紹介する [18]。El-Shall らが温度可変イオン移動度装置を用いて平衡観測を行っており、その装置の概略図 [20] を図 7 に示す。電子衝撃イオン源により C_6H_6 をイオン化している。平衡観測を行うために、He 緩衝ガスを使用せず、直接 H_2O 分子を 0.2 - 0.3 torr 導入した。移動管は全長 8.9 cm であり、液体窒素を循環させ、ヒーター制御を行うことで移動管の温度を可変にしている。イオンの入射エネルギーは 5~20 eV であり、生成物イオンの到着時間分布を測定するために、移動管の前に設置

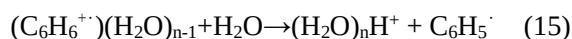
したゲートにより入射イオンがパルス化されている。イオンの入射時間は 5~15 μs である。

($C_6H_6^+$)イオンを H_2O で満たされた 288 K と 239 K の移動管に 13 eV で打ち込んだ時の質量スペクトルを図 8 [18] に示す。ベンゼン-水クラスターが観測され、低温時の測定では水分子が最大 8 分子まで付加したクラスターが観測されている。大きく分けて、観測されたイオンは式(14, 15)で示すように、ベンゼンイオンに水分子が付加したクラスターとプロトン化した水分子クラスターの二つのグループに分けられる。

Association:



Associative/Proton Transfer/Dissociative (APTD):



観測されたベンゼン-水クラスターイオンの ATD を図 9 [18] に示す。($C_6H_6^+)(H_2O)_n$ の ATD が同一のイオン種どうしは平衡状態に達したイオンと考えられる。水分子の数が $n = 0 - 2$ のイオンについては ATD が同一であり平衡状態とみなすことができる。また、水分子が $n =$

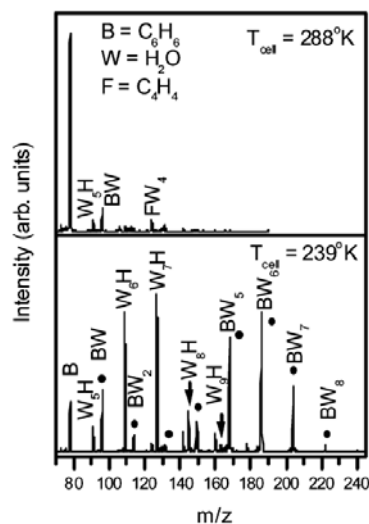


図8: ベンゼンイオンを H_2O で満たされた移動管 (電圧 25 V) に 13 eV で打ち込んだ時の質量スペクトル。 H_2O (200 mTorr@288 K, 120 mTorr@239 K)。 FW_4 ($m/z = 124$, $C_4H_4^+(H_2O)_4$)。 (Reprinted with permission from ref.[18]. Copyright 2005, American Chemical Society)

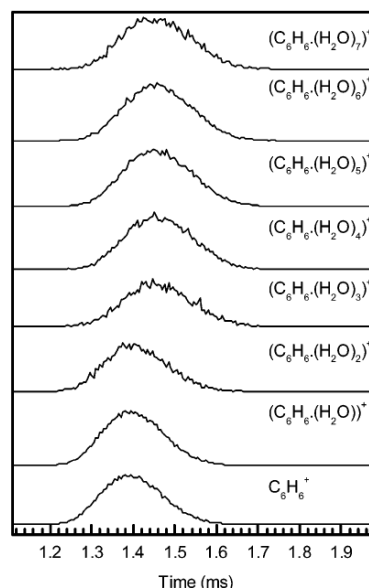


図 9: $C_6H_6^+(H_2O)_n$ クラスターイオンの ATD。打ち込みエネルギー 13 eV, H_2O (199 mTorr), 移動管の電圧 (25 V), 248 K. (Reprinted with permission from ref.[18]. Copyright 2005, American Chemical Society)

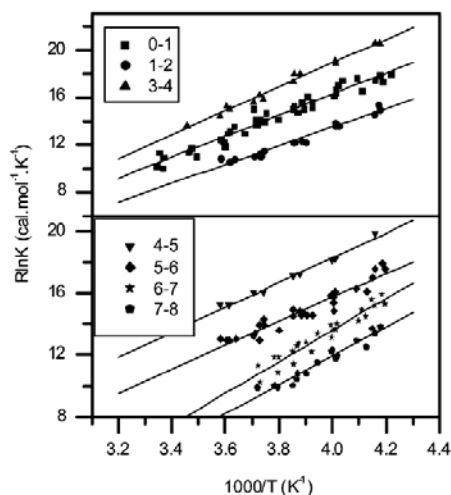


図 10: $C_6H_6^+(H_2O)_{n-1} + (H_2O) \rightleftharpoons C_6H_6^+(H_2O)_n$ に対する $n-1$ と n クラスターイオンの van't Hoff プロット. (Reprinted with permission from ref.[18]. Copyright 2005, American Chemical Society)

3 - 8 のイオンについても $n = 0 - 2$ とは異なるが同一の ATD を示したことから、平衡状態であるとみなすことができる。 $n = 2$ と $n = 3$ の間については平衡状態が観測できなかったため、この実験から熱力学データは得られない。

ベンゼンイオンの水分子の逐次的な付加反応(式(14))について、種々の温度で平衡定数を測定し、van't Hoff プロットを行った結果[18]を図 10 に示す。平衡定数 K は式(13)用い、イオン強度比 $I(C_6H_6^+)(H_2O)_n/I(C_6H_6^+)(H_2O)_{n-1}$ を ATD のピーク面積の比とした場合、式(16)となる。

$$K = \frac{I[Bz A_n^+]}{I[Bz A_{n-1}^+]P(A)} \quad (16)$$

ここでは、Bz は C_6H_6 、A は H_2O 、 $P(A)$ は標準圧力に対する A の分圧を表す。平衡定数の対数を温度の逆数($1/T$)に対してプロットし、傾きから $-\Delta H^\circ$ 、切片から ΔS° を得た。結果の詳細は省略するが、 $(C_6H_6^+)(H_2O)_{n-1}$ の $n = 1 - 6$ イオンにおいて、水分子が1分子増える場合の $-\Delta H^\circ$ は一定の値 ($-\Delta H^\circ = 8.5 \pm 1$ kcal/mol) であり、クラスターサイズには依存しない。また、 $n = 7, 8$ においては $-\Delta H^\circ$ と ΔS° ともに $n = 1 - 6$ と比べて大きな値を示した。これは、水クラスターが環状またはケージ状の構造を有していることを示唆している [18]。

最後に、上記の平衡観測を行った El-Shall らが同一の移動管を用いて associative charge

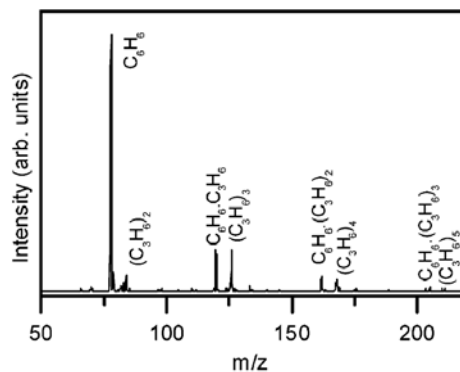


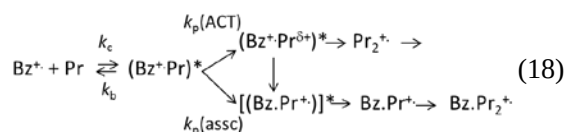
図 11: 302 K の緩衝ガス He (2090 mTorr) 中に propene (15 mTorr) を混合させた移動管にベンゼンイオンを打ち込んだ時の質量スペクトル. (Reprinted with permission from ref.[21]. Copyright 2006, American Chemical Society)

transfer (ACT) 反応を観測した例について紹介する。ACT 反応は、イオンに分子が付加することで、イオンと分子の間で電荷交換反応が起こり、付加した分子が高分子化イオンとなり、遊離する反応である。ベンゼンイオン($C_6H_6^+$)とプロペン(C_3H_6)とのイオン-分子反応について、式(17)に示すような 2 個の C_3H_6 が付加する ACT 反応が観測された [21]。



$C_6H_6^+$ と C_3H_6 の電荷交換反応は吸熱反応である。しかし、 C_3H_6 が 2 分子関与した場合、 C_6H_{12} が形成され、 C_6H_{12} を 3-hexene と仮定した場合、式(17)の電荷交換反応は発熱反応となる。この ACT 反応について、 C_3H_6 の数密度が 10^{14} molecules/cm³ より高い場合、 $(C_3H_6)_n^+$ の $n = 2 - 6$ の高分子化イオンが生成物として観測された。図 11 には He 2.09 Torr, C_3H_6 15 mTorr, 302 K の移動管にベンゼンイオンを打ち込んだ時に得られた質量スペクトルを示す [21]。

図 11 の質量スペクトルより、観測されたイオンの生成過程を式(18)に示す。



ここでは、 C_6H_6 を Bz, C_3H_6 を Pr とし、 k_c は衝突

速度定数, k_b は分解反応速度定数を表す. Bz^+ と Pr の複合体が形成された後, ACT 反応を経由して Pr が高分子化したイオンが生成する経路と, ベンゼンイオンに Pr が単純付加する経路を示している. Bz^+ と $[Bz(Pr)_n]^+$ の ATD は異なったため, この反応は平衡状態ではない. Bz^+ に Pr が付加する反応において, 1 次の速度定数を k_1 とすると全イオン強度と Bz^+ のイオン強度比から k_1 を求めることができる ($\ln([Bz^+]/[Bz^+]_0) = -k_1 t$). ここで, $[Bz^+]_t / [Bz^+]_0 = [Bz^+] / ([Bz^+] + \sum[Products]^+)$ である. k_1 は式(18)の擬一次反応であり, 2 次の速度定数 k_2 は $k_1 = k_2[Pr]$ で示される. $[Pr]$ はプロペン分子の数密度を示す. また, $k_1(ACT) = k_1 I(Pr)_2^+ / [I(Pr)_2^+ + I(Bz.Pr)^+]$, $k_1(association) = k_1 I(Bz.Pr)^+ / [I(Pr)_2^+ + I(Bz.Pr)^+]$ であり, 高次に付加したイオンは, それぞれの生成過程の初期イオン強度 ($I(Pr)_2^+$ または $I(Bz.Pr)^+$) に加える. 図 12 は温度変化に対する速度定数の関係[21]を示した図である. 低温状態で速度定数が増加する, 負の温度依存性を示している. 図 12 の(B)より得られた速度定数 k_2 の結果について, その温度依存性を $k = a T^{-n}$ と Arrhenius の式 $k = A \exp(-E_a/RT)$ で表した場合, $k_2 = 496 T^{5.9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8.58 \times 10^{-15} \exp(3000/RT)$ であった. また, 273 K での平均的な値は $k_2 = 2.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であった.

ACT 反応が起こるかどうかの条件として, イオン化エネルギーの大小関係のみが重要な因子であれば, 様々な系について ACT 反応が起こると考えられる. これを検討するために, 付加分子として, C_2H_4 を用い, Bz^+ と C_2H_4 の系について測定がなされた [21]. $C_6H_6^+$ と C_2H_4 との電荷交換反応は吸熱反応である ($IE(Bz) = 9.24 \text{ eV}$, $IE(C_2H_4) = 10.5 \text{ eV}$). しかし, エチレンの 2 量体を 2-butene ($IE(2-butene) = 9.1 \text{ eV}$) とした場合, $C_6H_6^+$ との反応は, 発熱反応となり, ACT 反応が起こることが期待される. しかしながら, Bz^+ と C_2H_4 系では ACT 反応は観測されず, $Bz^+(C_2H_4)_n$ の付加反応だけが観測されている. ピリジンイオン ($C_5H_5N^+$) と Pr について, こちらも発熱反応の系が存在するが, ACT 反応は観測されていない [21]. このことから, イオン化エネルギーの大小関係だけで ACT 反応が起こるので

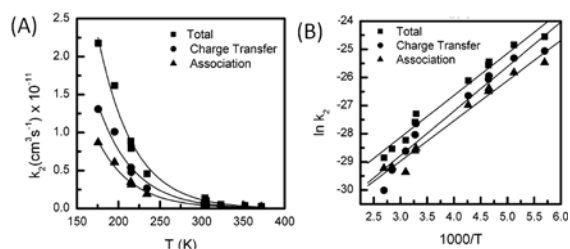


図 12: ベンゼンイオンとプロペンの反応における速度定数の温度依存性. (A)は T に対する k_2 の結果, (B)は $1000/T$ に対する $\ln k_2$ の結果.

(Reprinted with permission from ref.[21]. Copyright 2006, American Chemical Society)

はなく, 他の要素が必要であると考えられる.

ACT 反応が観測された $Bz(Pr)_2^+$ の系について, $Bz(Pr)_2^+$ の安定構造と電荷分布について量子化学計算の結果が報告されている [21]. また, 正電荷が $Bz(Pr)_2^+$ の C_6H_6 側に局在する構造以外に, C_3H_6 側に存在する構造も明らかにされている. C_2H_4 の系については, 電荷が C_6H_6 側に局在した構造だけが得られ, C_2H_4 側に移動する構造は得られていない. この結果から, イオンと分子が付加したクラスターについて, その電荷分布が ACT 反応を起こす一つの要因となっていることが示唆される.

Bz^+ と C_2H_2 の系について, 123 K の低温領域で ACT 反応が観測され, $(C_2H_2)_n^+$ の $n = 6 - 10$ までの高分子イオンが観測されている [22]. ACT 反応は低温で大きな速度定数を有しており, 負の温度依存性があることから, 宇宙環境での高分子化反応や環形成反応として興味を持たれる反応である.

今回, 詳しく触れていないが, 移動管装置は小さな穴で仕切られた圧力領域に混合ガスを流入させるため, 移動管の内外のガス流は, 粘性流と分子流の領域であり, スリット近傍では中間流と非常に複雑である. このため, 濃度比を固定した混合ガスを移動管内部に流入させた場合, 移動管内の濃度比は流入前の濃度比と異なり, 移動管内部で濃縮が起こる. He を緩衝ガスとした場合, この現象が顕著に表れ, 速度定数の値に大きな影響を与えてしまう. 詳しくは参考文献 [23]に記載されているので参照していただきたい. また, 移動管装置にイオンを入射する場合, 移

動管装置のスリットから漏れ出したガス流に対抗してイオンを打ち込まなければならず、低エネルギーで入射することが困難である。また、漏れ出したイオンを加速して下流に引き出した場合も衝突誘起解離が起こる場合がある。したがって、高い効率で移動管にイオンを入射または出射する新しい技術開発が必要と思われる。

5. おわりに

3 種類の異なる移動管装置を用い、イオン-分子反応を利用した例を紹介した。移動度の値は、反応時間の測定に用いられている。移動管内部では様々なイオン-分子反応が起こっており、これを利用した研究対象分野が広いことがわかる。今回は、多様な観測された現象を中心に紹介したため、速度定数の絶対値測定等、細かな議論が必要な部分については触れなかった。近年、様々な分野で移動度分析が行われており、これらの応用例については、このシリーズの後半で解説されると思われる。

参考文献

- [1] 例えば, E. E. Ferguson, *Atom. Data & Nucl. Data Tables*, **12**, 159 (1973), Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe, and A. Viggiano, ‘Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants through 1986’, (Maruzen, Tokyo, 1987). The UMIST Database for Astrochemistry, <http://www.udfa.net/>
- [2] 金子洋三郎, “化学のための原子衝突入門” (培風館, 1999) p.122.
- [3] K. Hiraoka, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **58**, 93 (2010).
- [4] 例えば, W. Lindinger *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **173**, 191 (1998), W. Lindinger *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **27**, 347 (1998), 谷晃, *大気環境学会誌* **38**, A35 (2003), J. D. Gouw *et al.*, *Mass Spectrom. Rev.* **26**, 223 (2007).
- [5] R.S. Blake *et al.*, *Anal. Chem.* **76**, 3841 (2004).
- [6] R. S. Blake *et al.*, *Chem. Rev.* **109**, 861 (2009).
- [7] 例えば, D. Smith, *Chem. Rev.* **92**, 1473 (1992)., 岡田邦宏他, *低温科学* **66**, 1 (2007).
- [8] D. Gerlich, *State-Selected and State-to-state Ion-Molecule reaction Dynamics*, Part1, (C. Y. Ng and M. Bear., John Wiley, New York, 1992) 1-176.
- [9] S. E. Barlow *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes* **74**, 97 (1986).
- [10] R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2466 (1994).
- [11] 例えば, D. Smith and N. G. Adams, *Gas Phase Ion Chemistry Vol.1* (edited by M. T. Bowers, Academic Press, New York, 1979) p.1.
- [12] J. Glosik *et al.*, *J. Chem. Phys.* **98**, 6995 (1993).
- [13] A. A. Viggiano *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19227 (1996).
- [14] 金子洋三郎, *日本物理学会誌*, **37**, 560 (1982).
- [15] 例えば, W. Federer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 540 (1985), J. Glosik *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **129**, 131 (1993).
- [16] P. Zakouřil *et al.*, *J. Phys. Chem.* **99**, 15890 (1995).
- [17] 例えば, P. O. Momoh *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4827 (2008), P. O. Momoh *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 204315 (2011).
- [18] Y. M. Ibrahim *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7053 (2005).
- [19] P. R. Kemper *et al.*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1**, 197 (1990).
- [20] M. Rusyniak *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **107**, 7656 (2003).
- [21] Y. M. Ibrahim *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8585 (2006).
- [22] P. O. Momoh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12848 (2008).
- [23] N. Kobayashi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **20**, 123 (1972).

「原子衝突のキーワード」

オルソ/パラ水素 (ortho-/para-hydrogen)

水素分子 (H_2) を構成する 2 つの原子核 (プロトン) の核スピンの平行/反平行のものをそれぞれオルソ水素/パラ水素と呼ぶ。磁性体触媒などを使わない限りにおいては、オルソ-パラ水素間の遷移は非常に遅く、まるで別々の分子と考えることができる。通常の水素ガスはこれらの混合物である。

核スピンの相対配向が異なることによるエネルギーの差異はほとんど生じない。しかし、例えばヘリウム原子内の 2 電子のスピン相対配向が電子の空間分布に影響を与えるのと同様、核スピンの相対配向の相違も分子内粒子の他の運動自由度に影響を与える。その結果、基底電子状態 ($^1\Sigma_g^+$) において、オルソ水素では奇数回転準位のみが許され、パラ水素では偶数回転準位のみが許される。鍵となるのはパウリの排他原理である。電子もプロトンもスピン 1/2 のフェルミオンであるので、電子同士の位置の交換、あるいは、プロトン同士の位置の交換に対し、全波動関数は反対称でなければならない。上の様子を以下でもう少し詳しく見てみよう。ただし、紙面に限りがあるため、興味ある読者はより詳しい解説 [1, 2] などを参照されたい。

核スピンまで考慮した波動関数を $\Psi(q, \mathbf{R}) \times \chi_N(1, 2)$ と書こう。 $\chi_N(1, 2)$ は核 1, 2 のスピン波動関数、 $\Psi(q, \mathbf{R})$ は核スピン以外の波動関数で、 q は分子の空間座標と電子スピンを統合的に表したもので、 $\mathbf{R}$ は核 1 に対する核 2 の相対位置を表わすベクトルである。粒子の空間座標の原点は分子中心にとる。パウリの排他原理から、プロトン同士の位置の交換に対し、 $\Psi(q, \mathbf{R}) \cdot \chi_N(1, 2) = -\Psi(q, -\mathbf{R}) \cdot \chi_N(2, 1)$ でなければならない。電子スピンと同様、スピンの相対配置が平行の場合は $\chi_N(2, 1) = \chi_N(1, 2)$ 、反平行の場合は $\chi_N(2, 1) = -\chi_N(1, 2)$ である。 $\Psi(q, \mathbf{R})$ の部分については、Born-Oppenheimer 近似を適用して $\Psi(q, \mathbf{R})$ が電子状態、振動、回転、電子ス

ピンの各波動関数の積で表せるとし、各部分が $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$ の操作でどう変わるかを考える必要がある。この操作は、まず全粒子について反転しその後に電子の空間座標についてのみ反転させる複合操作と同等である。後者の操作で「偶」電子状態である gerade('g') 状態は不変である。また、前者の操作では、 $^1\Sigma_g^+$ 状態の偶数回転準位は不変で奇数回転準位は符号が反転する。電子スピン、振動の波動関数はこれらの操作で不変であり、結果として、核スピンの平行のオルソ水素は奇数回転準位のみが許され、反平行のパラ水素は偶数回転準位のみが許される。

核スピンの相対配置が異なる場合、全核スピン量子数 I は異なり (オルソ水素が $I=1$ 、パラ水素が $I=0$)、それらは異なる統計重率をもつ。奇数回転準位のみが許されるオルソ水素では統計重率が 3、偶数回転準位のみ許されるパラ水素では統計重率が 1 であり、オルソ-パラ間の遷移がほとんどないため、回転状態分布は純粋なボルツマン分布に従わない。その結果は分子回転スペクトルに強度変調として反映される。以上のような事情は H_2 のみに限ったことではなく、 D_2 , $^{14}\text{N}_2$, $^{16}\text{O}_2$, C^{16}O_2 , H_2O , CH_4 など、同等な原子核で構成される分子で同様にみられる。ただし、例えば、 D や ^{14}N などの原子核はボソン、 $^{16}\text{O}_2$ の基底電子状態は $^3\Sigma_g^-$ 状態であるため、水素分子とまったく事情が同じとはいかない。これら分子の回転スペクトルに見られる強度変調は、原子核を構成する粒子としての中性子の発見に多大な影響を与えたようである [1]。

(上智大学 小田切丈)

参考文献

- [1] G. Herzberg, 'Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules,' (Princeton, Van Nostrand) 1967.
- [2] 高柳和夫, “原子分子物理学” 朝倉物理学大系 (2000).

2014 年度 役員・委員会

会長

高橋正彦（東北大学）

幹事

城丸春夫（首都大学東京）〔副会長〕

加藤太治（核融合科学研究所）

中井陽一（理化学研究所）

渡邊 昇（東北大学）

運営委員

東 俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）

小田切丈（上智大学）

佐甲徳栄（日本大学）

城丸春夫（首都大学東京）

中村信行（電気通信大学）

星野正光（上智大学）

森下 亨（電気通信大学）

市村 淳（宇宙科学研究所）

鵜飼正敏（東京農工大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

北島昌史（東京工業大学）

田沼 肇（首都大学東京）

長嶋泰之（東京理科大学）

中井陽一（理化学研究所）

渡邊 昇（東北大学）

常置委員会

庶務委員会 委員長：渡邊 昇（東北大学）

編集委員会 委員長：中井陽一（理化学研究所）

行事委員会 委員長：加藤太治（核融合科学研究所）

広報渉外委員会 委員長：城丸春夫（首都大学東京）

顕彰委員会 委員長：鵜飼正敏（東京農工大学）

編集委員 岸本直樹, 北島昌史, 富田成夫, 中井陽一,
彦坂泰正, 日高宏, 間嶋拓也, 森林健悟



しょうとつ 第11巻 第5号（通巻60号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2014

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2014 年 9 月 16 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>