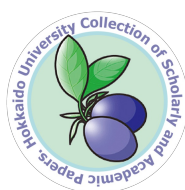




Title	星間分子雲における気相低温イオン-分子反応の実験的研究
Author(s)	岡田, 邦宏; 安田, 和弘; 高柳, 俊暢
Description	1章 分子雲における氷と低温化学過程
Citation	低温科学, 66, 1-12
Issue Date	2008-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/34698
Type	departmental bulletin paper
File Information	OKADA.pdf





星間分子雲における気相低温イオン—分子反応の実験的研究

岡田 邦宏, 安田 和弘, 高柳 俊暢 上智大学理工学部物理学科

星間分子の生成において重要な気相低温イオン—分子反応に関する実験的研究の現状と課題について概観する。また、最近著者らのグループが開発した高周波八重極線形イオントラップからなる気相低温イオン—分子反応測定装置を紹介し、その応用として行った $\text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4 + \text{H}$ 反応の反応速度定数の測定結果について述べ、過去の実験値・理論値と比較し議論する。

1. はじめに

宇宙に存在する物質の95%は水素原子(H)であり、分子雲と呼ばれる領域に存在する分子の大部分が H_2 であることが宇宙の分光観測によって明らかとなっている¹⁾。また、マイクロ波や赤外領域で観測されたスペクトルと実験室で得られた分子スペクトルを比較することによって多数の星間分子が発見されている。観測技術の進歩によって CO , H_2O , HNC , NH_3 といった比較的単純な構造をもつ分子から10個以上の原子から構成される複雑な分子に至るまで、100種類以上の星間分子の存在が確認され、現在もその数は増加している^{2,3)}。このような観測と分光実験の共同作業によって、低温・低密度環境である星間空間においても多種・多様な化学反応が生じていることが明らかとされてきた。

星間分子雲の環境温度 T と分子密度 n は場所によって異なるが、概ね $T=10-100\text{ K}$, $n=10^2-10^4\text{ cm}^{-3}$ という低温・低密度環境にあることが分かっている。従って観測によって発見される様々な分子は、主にイオンやラジカルによる反応障壁のない気相化学反応によって生成されると考えられている。分子雲の化学進化過程の研究は、気相反応ネットワークモデルを用いた理論計算によって分子雲中の分子存在比の時間変化を求め、観測で得られた存在比との比較によって行なわれ、多くの成果を挙げてきた^{4),5)}。しかし水素分子の起源のように、気相反応ネットワーク計算だけでは説明のつかない事例が報告され、その原因として星間塵表面反応の重要性が指摘されるようになり、実験による研究も精力的に行われるようになった^{6),7),8),9),10)}。このような現状では、分子雲での気相反応ネットワークは既に確立されたものであるかのように思われる。ところが実際には、反応ネットワークの信頼性及びその基礎となる反応速度定数のデータ数は必ずしも十分ではなく、現在でもデータベース及び反応ネットワークの更新が続けられている^{11),12),13)}。最近 Wakelam らは、UMIST データベースに入力されている反

応速度定数データの不確かさ (uncertainty) と物理条件の変化を osu.2003 及び RATE99 反応ネットワークモデルに取り入れて理論計算を行い、分子雲 L134N, TMC-1, 分子雲コア IRAS16293-2422 での観測結果と比較を行っている^{14),15)}。その中で、例えばメタノール (CH_3OH) については、RATE99 モデルに不確かさを導入した計算を行っても、やはり星間塵表面反応でのみ生成されようと述べられている。一方、アセトアルデヒド (CH_3CHO) については気相生成での鍵となる Radiative Association (RA) 反応: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}^+ + h\nu$ と解離性再結合: $\text{CH}_3\text{CHOH}^+ + e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$ の反応速度定数が測定されていないため、この問題は未解決であるとしている。このように、正確な反応速度定数データ (特に永久電気双極子モーメントをもつ中性分子とのイオン—分子反応) に基づいた、より精密な気相反応ネットワークモデル計算を行わなければ観測との不一致の解消を安易に星間塵表面反応へ求めることが出来ないと彼らは指摘している¹⁵⁾。これらの例のように、現在に至っても低温・低圧力下で測定された様々な気相イオン—分子反応のより精密な反応速度定数データが必要とされていることが分かる。

2. 実験的研究の現状と課題

本節では、気相低温イオン—分子反応の実験的研究の現状と課題について概観してみる。著者の知識は不十分なものであり、化学や質量分析の分野で行われている膨大なイオン—分子反応の実験的研究の全てを把握することは著者の力量を超えている。従って、以下で取り上げた研究は著者の主観で選んだ事例であり、不十分な点については何卒ご容赦頂きたい。

星間分子の生成に重要なイオン—分子反応の反応速度定数は、1970年代から現代に至るまで主に Flowing Afterglow (FA) 法, Selected Ion Flow Tube (SIFT) 法, Ion Cyclotron Resonance (ICR) 法, Fourier Trans-

form ICR (FT-ICR) 法及びそれらの複合法によって決定されてきた。それぞれの測定法についてはイオン—分子反応速度定数のデータ集等に掲載されている文献をご参照頂きたい^{16),17),18)}。これらの反応速度定数データは、既に述べた UMIST^{11),12)} などのデータベースへ集積され、星間分子雲モデル計算の基礎データとして利用されている。しかしながら実験データの殆どは 300 K 付近の温度で測定されたものであり、分子雲の環境温度 (10—100 K) で測定されたデータは非常に少なく、その多くは温度依存性が考慮されていない。故に、気相反応ネットワークモデル計算では、現在でも多くの反応速度定数に、アレニウスパラメータで指定された外挿値、量子化学計算や理論モデル^{19),20),21),22)} に基づいた見積値を利用している⁵⁾。低温におけるイオン—分子反応速度定数データは現在でも不十分な状態にあるといえるのではないだろうか。

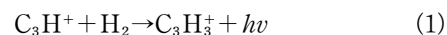
低温におけるイオン—分子反応を測定する方法には、Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme (CRESU) 法、Flowing Afterglow 法、SIFT 法、イオントラップ法などがある。CRESU 法は試料ガスを断熱膨張させて超音速ビームを生成して分子を低温に冷却し、反応速度定数を測定する方法である。イオン—分子反応だけではなく、反応の速いラジカルや中性分子同士の反応速度定数を測定できるという非常に大きな利点があるため、その重要性は極めて高く、現在でも精力的に実験が行われている^{23),24),25)}。一方、SIFT 法は、He などの高密度ガス流中に質量選別されたイオンを入射して試料ガスと反応させ、生成物を観測する方法であり、1970—80 年代には 80 K 付近での測定が精力的に行われた。データ集に掲載されている 80 K での反応速度定数データの多くは、SIFT 法によって 1980 年代に測定されたものである^{16),18)}。しかし、この実験方法は高密度ガス流を必要とするため、特に RA 過程や低温でのトンネル反応が重要となる遅いイオン—分子反応については三体衝突の影響を受けやすい。それらの実験データについては、イオントラップ法等による低温・低圧力環境下で測定された実験データと比較することが望ましいと考えられる(後述)。

イオントラップ法による低温・低圧力環境での気相イオン分子反応の研究は主に 1980 年代以降に行われるようになった。アメリカの NBS (現 NIST) の G. H. Dunn らのグループは 10 K に冷却されたペニングトラップを用いて $X^+ + H_2$ ($X = N, CH_3, NH_3, C, HCO$) 反応の一連の測定を行った^{26),27),28),29),30),31)}。彼らはイオン運動の共鳴励起を起すことによってトラップ電極間に誘導され

る電流が、イオン数の関数であることを利用して間接的に親イオン数と生成イオン数の時間変化を測定し、その標的ガス圧力依存性から反応速度定数を求めている。この測定方法によって反応速度の非常に遅い RA 反応を中心に測定が行われ、いくつかの重要な成果を挙げた。残念ながら現在この方法による実験は行われていないようである。

一方、D. Gerlich らのグループは 1980 年代以降から現在に至るまでイオントラップ法を用いた低温イオン—分子反応の測定を行っており、いくつかの解説記事も書かれている^{32),33),34)}。特に 1990 年代に入ると比較的安価な極低温冷凍機が登場し、イオントラップ領域の環境温度を 4 K から室温まで自由に変化させることができるようになったため、低温領域での実験が精力的に行なわれるようになった。Gerlich らが行っている低温イオン—分子反応測定に関する最近の研究について概観してみると、その内容は明確に星間化学を目的としたものが多く、特に、1) RA 過程、2) 重水素濃縮過程、3) 炭化水素分子の生成・消滅反応、4) 分子の異性化反応、等に関わる研究を目的として実験が行われている^{35),36),37),38),39),40),41),42)}。星間分子の 80% 以上には炭素原子が含まれており、炭素原子が環状に結合していたり、鎖状に連なった分子も観測によって発見されているが、このような変わった分子の生成過程を解明するためには、炭化水素分子に関わるイオン—分子反応過程を調べることが重要な課題となっている。また、Gerlich らは、これまで系統的測定が行われていないパラ・オルソ水素分子を用いた実験も実施しており、非常に興味深い⁴³⁾。

ここでは、イオントラップ法による実験で得られた一つの重要な成果として、星間空間において初めて存在が確認された環状分子である “ $c\text{-C}_3H_2$ ” の生成に重要な役割を果たすイオン—分子反応過程



に関する研究の経緯を取上げる。気相では反応 (1) に引続いて起こる解離性再結合過程 $C_3H_3^+ + e^- \rightarrow C_3H_2 + H$ によって $c\text{-C}_3H_2$ 分子が生成され则认为られている⁴⁴⁾。反応 (1)、(2) の詳しい測定は、最初 SIFT 法によって行われた。その結果、反応 (2) の分岐比は室温において 15% であり、反応 (1) が支配的に起こることが分かった⁴⁵⁾。さらに 80 K での測定では、RA 反応 (1) が支配的に起こり、反応 (2) の分岐比はわずか 1% 弱であった。この実験結果から反応 (2) は吸熱反応であると結論され、低温での $C_3H_3^+$ の生成では RA 過程が重要であると理解され

た⁴⁶⁾。しかし後に He ガスとの三体衝突による安定化 $C_3H^+ + H_2 + He \rightarrow C_3H_3^+ + He$ によって反応(1)の見かけ上の反応速度が飽和していた可能性があるとの指摘がなされた(飽和効果)。そこで、Gerlich らはリングイオントラップを用いた環境温度 80 K における反応(1)、(2)の再測定を行うに至った³²⁾。実験の結果、He 圧力の低下とともに $C_3H_3^+$ の生成が支配的となる結果が得られ、反応(2)が発熱反応であることが確認された。この研究の経緯で示されているように、RA 過程のような遅い反応で、なおかつ星間分子の生成に重要な反応の場合、SIFT 法によって既に反応速度定数が測定されている場合でも、イオントラップ法による低温・低密度下での再測定が重要な意味を持つことがある。その他にも Gerlich らは、UMIST データベースでは温度依存性がないとして扱われていた $C_3^+ + H_2 \rightarrow C_3H^+ + H$ の反応速度定数に低温領域で大きな温度依存性があることを発見している⁴⁰⁾。同様に重水素濃縮反応 $C_3^+ + HD$ が低温で速く進行するという報告も行っている⁴¹⁾。Gerlich らは星間分子雲における炭素化学を正確に議論するためには、 $C_nH_m^+$ イオンが関与する反応速度定数の温度依存性を考慮する必要がある、と指摘している⁴¹⁾。

一方、日本国内では、低温イオン-分子反応の反応速度定数の測定を行っているグループは著者の知る限り殆ど無いのが現状である。最近では馬場らによって行われた $H_3O^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2O$ の反応速度定数の測定例があるだけである⁴⁷⁾。この研究では、線形ポールトラップ中で約 10 K まで共同冷却した H_3O^+ イオンを用いて測定を行っており、レーザー冷却法を使った新しい反応速度定数の測定法として注目されるが、標的となる NH_3 ガスは冷却されておらず、室温付近での測定にとどまっている。

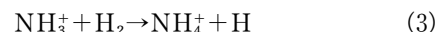
本節では過去に行われた低温イオン-分子反応の実験的研究について概観してきた。既に指摘してきたように、低温での測定が既に行われているイオン-分子反応であっても低圧力下での再測定によって従来とは異なる見解が得られる場合があり注意が必要である。また、星間分子の生成に重要な反応過程であっても、実験の困難さから未だ測定が行われていないイオン-分子反応は多数存在し、それらの反応については、外挿や理論計算に基づいて見積られる反応速度定数などが用いられているのが現状である。観測技術の進歩による観測データの高精度化は、分子雲モデル計算に対しても精密さを要求することになるだろう。したがって今後さらに低温・低圧力下で直接測定されたイオン-分子反応の反応速度定数データが重要性を増してくると思われる。

3. 低温における $NH_3^+ + H_2$ 反応の研究

既に述べたように、国内には星間分子生成に重要な気相低温イオン-分子反応の測定を行っている研究グループが殆どなく、この分野への実験的貢献を行うことは重要な課題であると考ええる。そこで、著者らのグループでは気相低温イオン-分子反応を測定するための実験装置を開発してきた^{48),49)}。また開発した装置の応用として、星間分子雲における気相アンモニア分子 (NH_3) 生成に重要なイオン-分子反応の一つに注目し、低温領域での反応速度定数の測定を行った⁵⁰⁾。以下の節では本研究の目的と実験装置について詳しく説明し、得られた実験結果について議論する。

3-1. 気相アンモニア分子生成過程

星間分子雲では図 1 に示すような反応過程を経て気相 NH_3 が生成されると考えられている。その中でイオン-分子反応



は室温でさえも非常に遅い反応であることが知られており、気相 NH_3 生成のボトルネックの一つであると考えられている⁵¹⁾。低温領域での反応(3)の反応速度定数の測定は、その重要性から過去に精力的に行われてきた。G. H. Dunn らは冷却ペニングトラップを用いて、温度 10–20 K にわたる低圧力下 ($\sim 10^{-9}$ Pa) での測定を行っている^{26),27),28)}。温度 20–500 K では、高圧力下での SIFT 法による測定が行なわれているが、理論計算の結果と 1 桁以上のずれがある^{52),53),54),55)}。そこで著者らのグループでは過去の測定の検証を目的として、低圧力下における温度 20–240 K にわたる反応(3)の反応速度定数の再測定を試みた。

3-2. $NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$ 反応の特徴

図 2 に過去に測定された反応(3)の反応速度定数 k の温度依存性と理論計算の結果を示す⁵⁴⁾。反応(3)は発熱反応であるが、室温でさえも進行の遅い反応であることは既に述べた。この原因は反応経路上に通常のイオン-分子反応には見られない僅かな反応障壁 (約 0.2 eV) が存

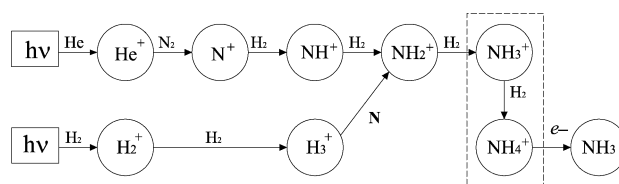


図 1：星間分子雲での気相アンモニア分子 (NH_3) の生成過程。

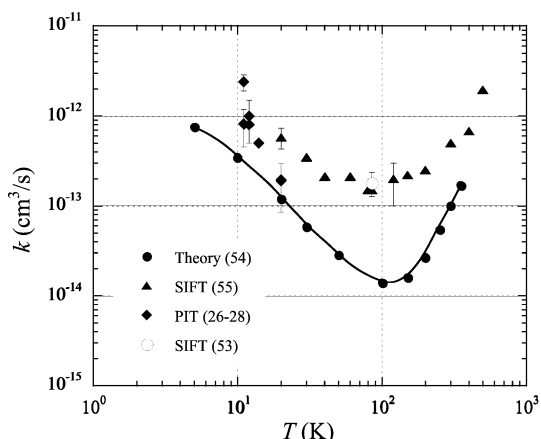


図2：過去に測定された $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ 反応の反応速度定数^{(26), (27), (28), (52), (53), (55)}。実線で結ばれたデータは Herbst らによる理論計算⁽⁵⁴⁾の結果である。凡例にはそれぞれの測定法 (SIFT=Selected Ion Flow Tube, PIT=Penning Ion Trap) と文献番号を示した。

在するためであると理解されている (図3)⁽⁵⁴⁾。この反応の機構は以下のように考えられている。すなわち、まず複合体 $\text{NH}_3^+ \cdots \text{H}_2$ が生成され、その後トンネル効果によって遷移状態障壁を通過し生成系に至る、という機構である。低温では複合体の寿命が非常に長くなるため、小さなトンネル確率でも反応に大きく寄与し、反応速度定数の上昇が起こると考えられる。一方、高温側の k の上昇については、温度の上昇とともにポテンシャル障壁が低くなることによってトンネル確率が増加するためであると考えられている。以上の結果、反応(3)の反応速度定数は通常のイオン-分子反応には見られない特異な温度依存性を示し、温度 100 K 付近で極小値をとると理解されている。

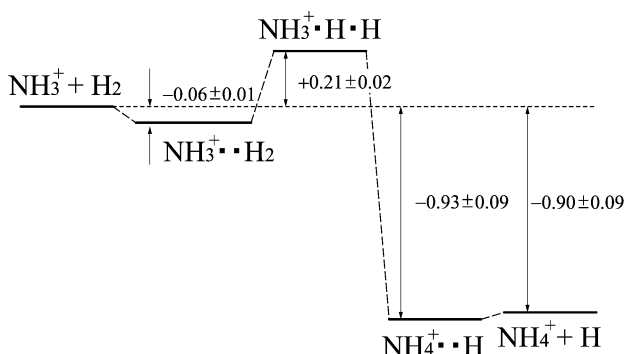


図3： $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ 反応における最小エネルギー経路⁽⁵⁴⁾。数値はエネルギーの基準を $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2$ にとったときのエネルギー差を表示している (単位：eV)。 $\text{NH}_3^+ \cdots \text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3^+ \cdots \text{H} \cdots \text{H}$ は反応過程で生成される反応複合体を、 $\text{NH}_3^+ \cdots \text{H} \cdots \text{H}$ は遷移状態を表している。

4. 実験装置及び方法

4-1. 冷却高周波八重極線形イオントラップ

高周波八重極線形イオントラップは高周波電場と静電場を用いてイオンを空間に閉じ込める装置である。動径方向のイオンの閉じ込めは、隣りあう電極に位相が 180 度異なる高周波電圧を加えて有効ポテンシャルを形成して行なう。一方、軸方向 (z 方向) については、中心電極から絶縁された両側の電極に正の電圧をかけて閉じ込めを行なう (図4)。イオントラップ中におけるイオンのゆっくりとした軌道運動 (永年振動) と高周波電場の影響による速い微小振動が分離できるという断熱近似を行うと、高周波 $2n$ 重極線形イオントラップにおける動径方向 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ の有効ポテンシャルは、質量 m 、電荷 q を持った分子イオンに対して次式のように求められる⁽³²⁾。

$$V_{2n}^* = \frac{n^2}{4} \frac{q^2 V_{ac}^2}{m r_0^2 \Omega^2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{2n-2} \quad (4)$$

ここで、 $\Omega/2\pi (=f)$ 及び V_{ac} はトラップ電極に印加する高周波電圧の周波数と振幅であり、 r_0 はイオントラップの内径 (トラップの中心軸から円柱電極表面までの最短距離) である。従って高周波八重極線形イオントラップ ($n=4$) の動径方向の有効ポテンシャルは (4) 式より以下のように表せる。

$$V_8^* = \frac{4q^2}{m\Omega^2} \frac{V_{ac}^2}{r_0^8} r^6 \quad (5)$$

図5に高周波八重極線形イオントラップと四重極線形イオントラップ (線形ポールトラップ) の有効ポテンシャル曲線を示す。イオントラップとして頻繁に用いられている四重極トラップの場合は有効ポテンシャルが r^2 に比例し、イオンの永年振動は高周波パラメータ (V_{ac}, f) に依存する。一方、八重極トラップの場合には有効ポテンシャルは r^6 に比例し、中心付近で非常に平坦な形状となり、トラップされたイオンの軌道は直線的となる (図

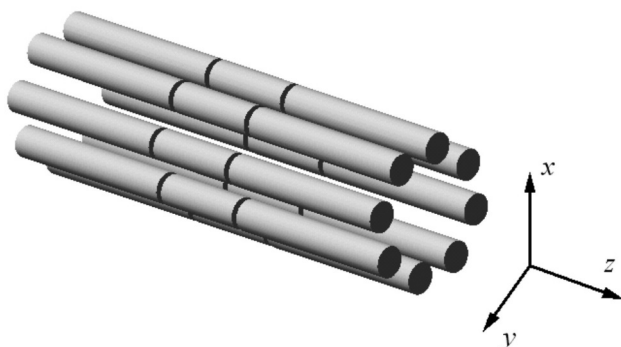


図4：高周波八重極線形イオントラップの構造。

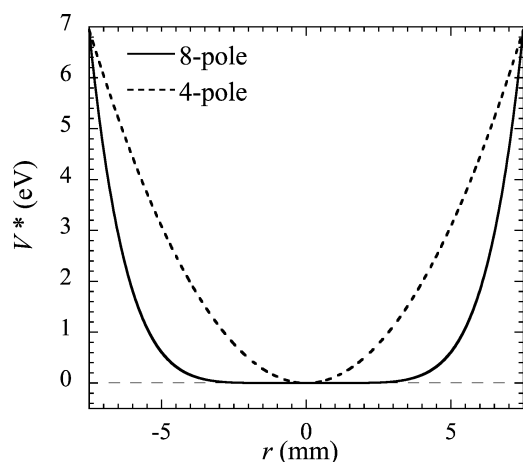


図5：質量数40の一価イオンに対する有効ポテンシャル。高周波八重極線形イオントラップ(8-pole)と四重極線形イオントラップ(4-pole)の場合を示した。計算条件は $r_0=7.5$ mm, $f(8\text{-pole})=10$ MHz, $f(4\text{-pole})=5$ MHz, $V_{ac}=400$ V とした。

6). イオンの永年振動数は主にイオン自身が持つ運動エネルギーに依存し、高周波パラメータには殆ど依存しない。つまり四重極トラップに比べて高周波加熱効果が小さく、バッファガス冷却法によるイオン温度の制御が容易である。実際に計算機シミュレーションを行ってみると、 10^{-3} Pa 程度の He ガスを導入すれば、ms のオーダーで分子イオンがガス温度と平衡になる。また、イオントラップ全体を低温の冷却壁で囲むことによって、分子イオンの内部状態を振動基底状態にまで冷却できる。なぜなら分子イオンはトラップされている間に放射を通して冷却壁と相互作用するからである。このように高周波八重極線形イオントラップは低温イオン-分子反応の測定に適した特徴を持っていると言える。

4-2. 実験装置

開発した実験装置を図7に示す。高周波八重極線形イ

オントラップが収められた真空槽はロータリーポンプ (53 l/s) とターボ分子ポンプ (300 l/s) によって排気され、到達真空度は室温で約 2.7×10^{-7} Pa である。イオントラップ領域は極低温冷凍機 (D 510 型, 岩谷瓦斯) を用いて低温に冷却される。冷凍機のコールドヘッドは2段になっており、冷凍機セカンドステージの到達温度は 10 K である。高周波八重極線形イオントラップは冷凍機のセカンドステージに取り付けられた高純度アルミ板に設置されている。さらに、二重の放射シールドでイオントラップを囲み、光による熱流入を防いでいる。またトラップ領域の温度を変化させるために、セカンドステージの外壁にセラミックヒーター (40 W, SDM-40, 坂口電熱) を取り付けた。一方トラップ領域の温度測定には、セカンドステージ内壁に固定した校正済みシリコンダイオード (DT-670-SD, Lake Shore) を用いた (図8)。

八重極線形イオントラップでは、トラップ内径 r_0 と円筒電極の直径 d が $r_0=1.5d$ の関係となるように選ばれる³²⁾。真空槽内への設置や分割型トラップ電極の組立て易さを考慮し、電極直径 $d=5$ mm を選択した。4分割されたトラップの全長は約 70 mm である。トラップ電極の材質はステンレス SUS316、分割電極間の絶縁体はマコールである。また、トラップ電極のマウント部分は熱伝導性の良い無酸素銅を用いた。八重極イオントラップの軸方向外部にはイオンレンズが取り付けられており、トラップされている分子イオンを効率よく引出し、質量分析計へ輸送できるようにしてある。

標的となる H_2 ガスにはリサーチグレードの水素ガス (純度 99.9995%) を使い、さらにガス導入管の一部を液体窒素温度まで冷却して不純物を取り除き、バリアブルリークバルブによってトラップ領域に導入している。ガス導入管はさらに真空槽内部のパイプに接続され、イオントラップが収められている第二放射シールドの内側へ

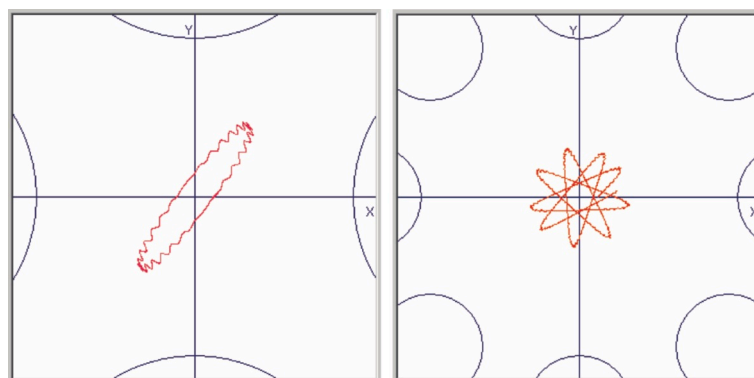


図6：高周波四重極線形イオントラップ(左)と八重極線形イオントラップ(右)におけるイオン軌道のシミュレーション。xy平面上でのイオン軌道を示した。四重極： $f(4\text{-pole})=3.5$ MHz, $V_{ac}=106.5$ V, $r_0=3.5$ mm, 八重極： $f(8\text{-pole})=10.0$ MHz, $V_{ac}=326$ V, $r_0=7.5$ mm, $V_z=0.5$ V。

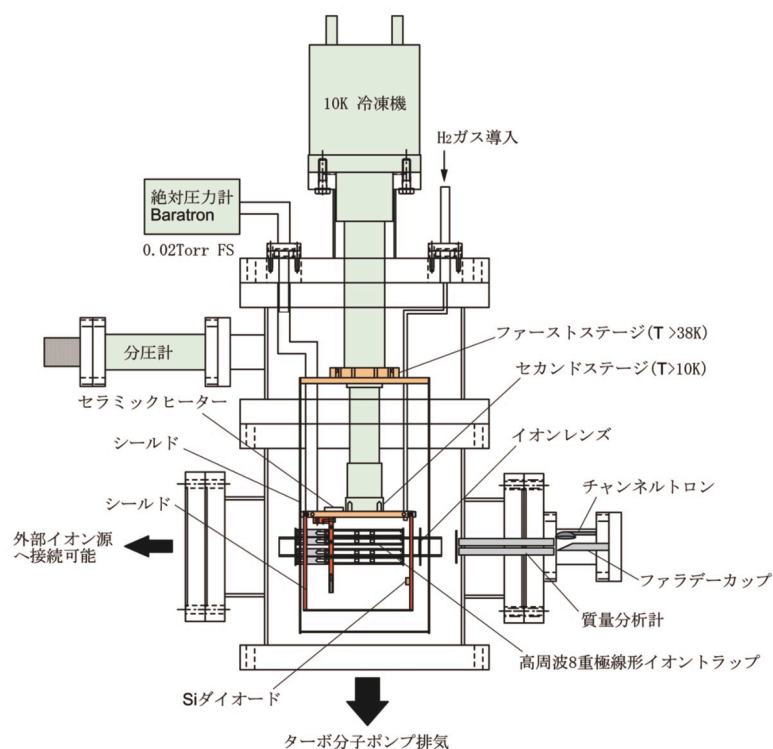


図 7：実験装置全体図。

直接導入される。反応速度定数を決定する上で重要な標的ガス密度の測定は、配管を通してトラップ領域と直接接続された隔膜式真空計（バラトロン，フルスケール 0.02 Torr）を用いて行なった。バラトロンの感度よりも低い圧力領域で実験を行なう必要がある場合には、分圧計の感度が高いことを利用し、環境温度ごとに予め測定した分圧計とバラトロンの出力の相関関係を用いて圧力を決定する（図 9）。なお、バラトロンで測定した圧力には熱遷移による補正を考慮に入れている^{56),57)}。

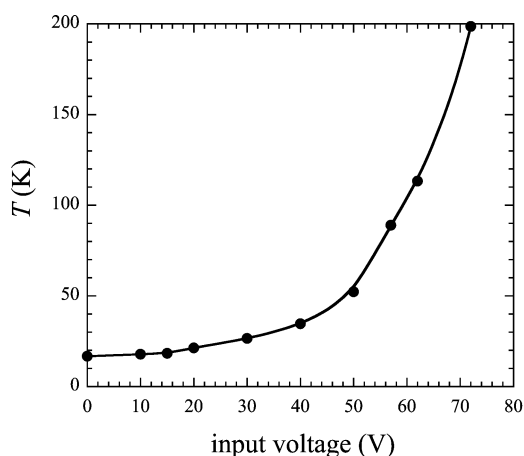
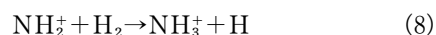
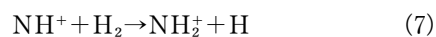
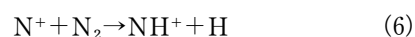


図 8：セラミックヒーター入力電圧に対して測定されたトラップ領域の環境温度。

4-3. NH_3^+ イオンのトラップと検出

目的のイオン-分子反応の測定を行なうためには、親イオンとなる NH_3^+ を生成する必要がある。本研究では NH_3^+ イオンを生成する方法として、以下の逐次反応を用いた⁵⁸⁾。



これら一連の反応は $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ 反応に比べて非常に速い反応である。今回行った実験条件では、約

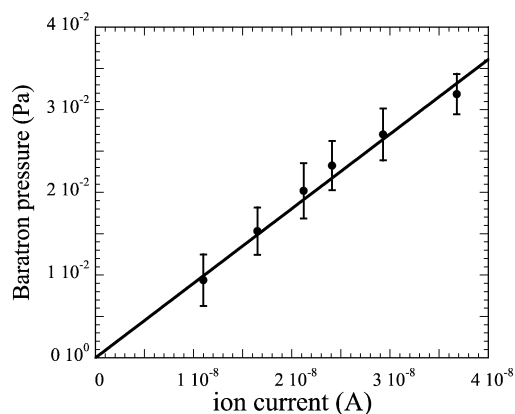


図 9：分圧計出力 (H_2^+ イオン電流) とバラトロン出力の相関関係（温度 198 K）。

1 秒以内に全てのイオンが NH_3^+ へ変化する。実験ではまず NH_3^+ を生成するための種となる N_2 ガス (10^{-6} – 10^{-5} Pa) と、分子イオンを冷却するための He ガス (10^{-4} – 10^{-3} Pa) を導入する。さらに反応標的となる H_2 ガス (10^{-3} – 10^{-2} Pa) を導入する。イオントラップを駆動した状態で、図 10 のように水銀キセノンランプ (200 W, 浜松ホトニクス) からの紫外光をレンズによってトラップ電極に集光する。すると光電効果によってトラップ電極から光電子が放出される。放出された電子はイオントラップの高周波電場によって加速され、導入したガスをイオン化する。生成されたイオンはそのままイオントラップ内にとどまり、放射シールドとの衝突で冷却された He ガスの温度まで冷却されることになる。 NH_3^+ , NH_4^+ イオン数の反応時間依存性を調べるために、予め決められた反応時間経過後に全てのイオンをトラップ軸

に沿って外部へ引き出す。目的の分子イオンは質量分析計によって選別され、チャンネルトロンによって検出される。

図 11 には、紫外光照射時に生成されるイオンビームの質量スペクトルと、イオントラップを駆動した状態で紫外光を 10 秒間照射し、その直後にイオンを引き出して測定した質量スペクトルを示す。この結果から、紫外光照射によって生成・トラップされたイオンは、図 12 に示される反応過程を経て最終的に NH_3^+ , NH_4^+ , N_2H^+ に変化することが分かる。 NH_4^+ は紫外光照射中に $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ によって生成されるが、この反応は他の反応に比べて十分に遅いため、測定に十分な数の NH_3^+ イオンがトラップ中に残ることになる。実験では H_2 圧力を一定に保ち、紫外光を遮断した後のトラップ時間を反応時間として変化させながら繰り返し NH_3^+ , NH_4^+ イオン数

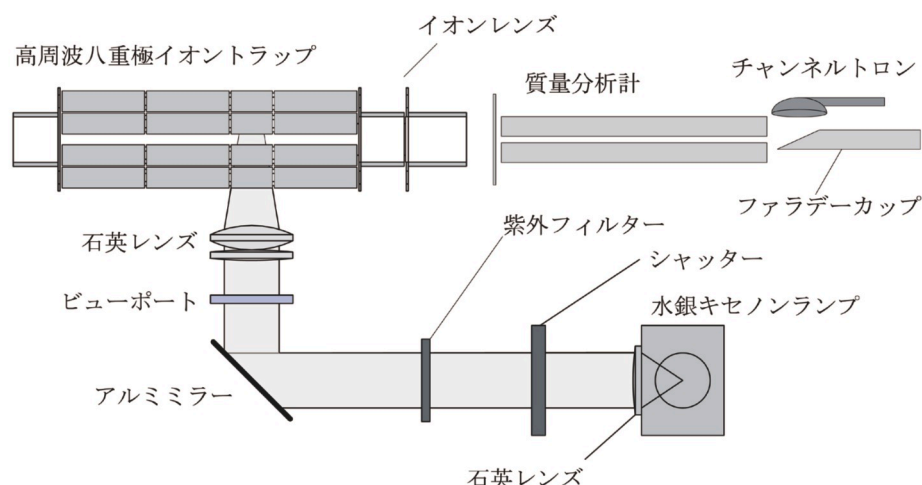


図 10: 紫外光を用いた NH_3^+ の生成・トラップ方法 (詳細は本文参照)。紫外光照射時のトラップ領域の温度上昇を防ぐため、紫外フィルター (UTVAF-50S-36U, シグマ光機) を用いて可視及び赤外光をカットしている。

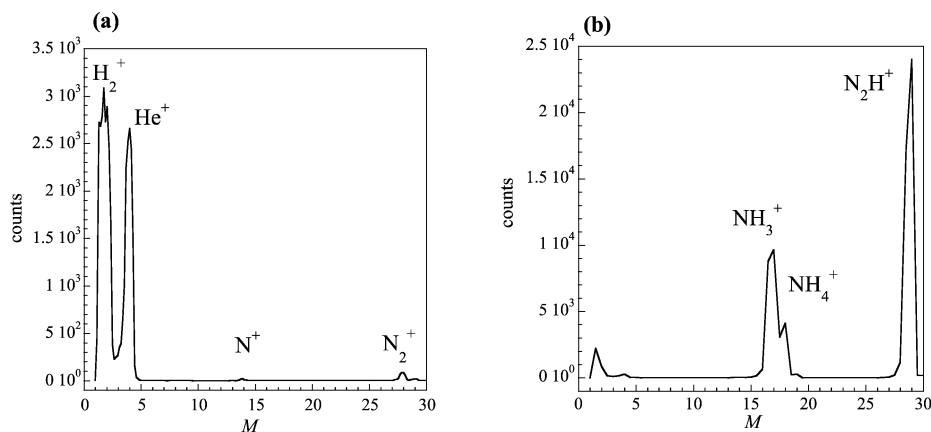


図 11: (a) 紫外光照射時に生成されるイオンビームの質量スペクトル, (b) イオントラップを駆動した状態で紫外光を 10 秒間照射し、その直後にイオンを引き出して測定した質量スペクトル。広い質量範囲を観測するために掃引ステップを荒くしている (図 13 参照)。トラップ温度 $T = 27$ K, ガス圧はそれぞれ H_2 : 7×10^{-4} Pa, He: 3×10^{-3} Pa.

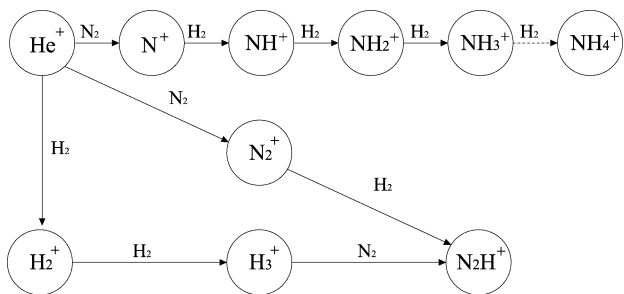


図 12：紫外光照射によって生成・トラップされたイオンが辿る主な反応過程。いずれの反応も $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ 反応と比べて十分に速い反応である¹⁸⁾。実験の初期状態では NH_3^+ , NH_4^+ , N_2H^+ がトラップされた状態になる。

を測定する。

5. 実験結果及び議論

5-1. $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ 反応速度の測定

図 14 に環境温度 20 K における NH_3^+ , NH_4^+ イオン数の反応時間依存性を示す。反応時間の経過とともに NH_3^+ イオンが減少し、 NH_4^+ イオンが増加していく様子が見られる。また H_2 圧力の増加に伴い反応速度が上昇していることを確認できる。反応時間を t , 反応速度を v とすると、 $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ 反応による NH_3^+ イオン数の反応時間依存性は次式のように表せる。

$$N_{\text{NH}_3^+} = A \exp(-vt) \quad (9)$$

ここで A は定数である。トラップイオン数が保存すると仮定すると、 NH_4^+ イオン数の反応時間依存性は次式のように表せる。

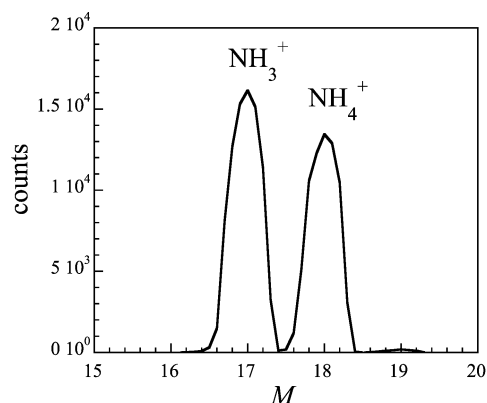


図 13：分解能を上げて測定された NH_3^+ , NH_4^+ イオンの質量スペクトル。

$$N_{\text{NH}_4^+} = A[1 - \exp(-vt)] \quad (10)$$

(9), (10) 式をそれぞれ図 14 (a), (b) に示したデータに最小自乗フィッティングし、反応速度 v を求めた結果が表 1 である。両データから得られた v がほぼ等しいことが分かる。ただし、 NH_4^+ イオン数のデータから反応速度を求めるためには、 NH_3^+ の場合に比べてより長い反応時間にわたって測定を行わなければならない。なぜならフィッティングの結果が最終的な飽和カウンタ数に大きく依存するためである。そこで、以降の結果では NH_3^+ イオンの測定をもとにして反応速度の決定を行った。

5-2. 反応速度定数の決定

NH_3^+ イオン数の反応時間依存性から求めた反応速度に対する残留ガスの影響を確認するためには、反応速度の H_2 密度依存性を測定する必要がある。 NH_3^+ の減少に寄与する残留ガス密度と反応速度定数をそれぞれ n_i , k_i とおくと、実験で求められる反応速度は

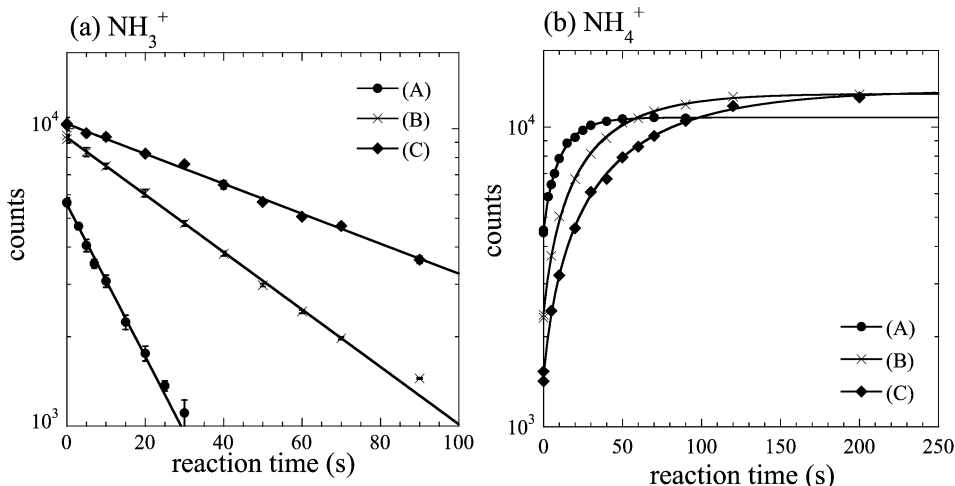


図 14：温度 20 K における $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ 反応による NH_3^+ , NH_4^+ イオン数の反応時間依存性。それぞれの H_2 圧力は (A) $1.2(0.3) \times 10^{-3} \text{ Pa}$, (B) $4.3(1.0) \times 10^{-4} \text{ Pa}$, (C) $2.4(0.6) \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。

表 1：図 14 から求めた反応速度. 括弧内はフィッティング誤差である.

	反応速度 v [s^{-1}]	
	(a) NH_3^+	(b) NH_4^+
(A)	$7.84(0.18) \times 10^{-2}$	$7.49(0.17) \times 10^{-2}$
(B)	$2.52(0.06) \times 10^{-2}$	$2.66(0.05) \times 10^{-2}$
(C)	$1.18(0.05) \times 10^{-2}$	$1.58(0.04) \times 10^{-2}$

$$v = n_{H_2}k + \sum_i n_i k_i \quad (11)$$

と表せる. ここで右辺第 2 項は残留ガスとの反応による反応速度を表しているが, H_2 圧力の変化に伴う残留ガス圧力に大きな変化がないと仮定すると, 定数項と考えることができる. H_2 圧力に対するそれぞれの反応速度 v のデータを求め, (11) 式をフィッティングすると, 残留ガスの影響を考慮した反応速度定数 k が求められる. 温度 20 K のときの結果を図 15 に示す. 残留ガスの影響は切片に現れるが, 今回の測定では誤差の範囲内で無視できることが分かった.

以上の方法によって温度 20–240 K にわたる 9 点の温度で反応速度定数 k を決定した. 全ての測定についてまとめた結果を図 16 に示す. 誤差についてはフィッティング誤差に加えて, 以下のような系統誤差も含めた. まず図 14 に示したような個々の H_2 圧力の下での NH_3^+ イオン数の時間変化から, フィッティングによって反応速度 v を求めておく. 残留ガスの影響が無視できるとすると, 水素分子密度 n を使って反応速度定数 k を直接 $k = v/n$ と求めることができる. 図 16 では, この方法によって求めた k のばらつきを系統誤差としてフィッティング誤差に加えて表示した.

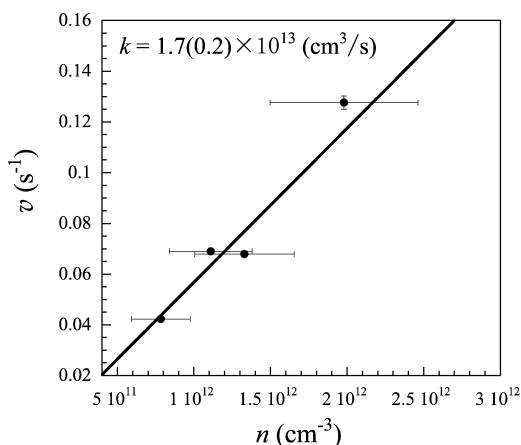


図 15：環境温度 20 K における $NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$ 反応速度 v の H_2 分子密度依存性. v , n 両方の誤差を取り込んで最小自乗フィッティングを行い, 反応速度定数 k を決定した. 図中の k の誤差はフィッティング誤差である.

5-3. 過去の測定値及び理論計算との比較

理論計算を行った Herbst らは図 2 における SIFT 法による実験値と理論値のずれが大きい理由として, 計算による誤差が大きいためであろうと述べている⁵⁴⁾. しかし同じ文献の中で彼らは, *ab initio* 量子化学計算の結果を厳密に適用すると, 実験値よりもずっと低い値が得られたと述べている. さらに彼らは k の値をより実験値に近づけるために, 遷移状態におけるエネルギー値を 4.8 kcal/mol から 3.8 kcal/mol へ意図的に下げ, 虚の振動数を 100 cm^{-1} だけ増加させて計算を行っている(これは計算エラーの範囲内での調整である). このようにトンネル反応の効率を改善したにも関わらず, 計算で求められた反応速度定数は依然として実験値よりも因子 2–10 も低い値であった. 反応速度定数が 100 K 付近で極小をとるという特異な温度依存性は理論・実験の両者で一致しているものの, 得られた k の理論値は SIFT 法による実験値よりもかなり小さな値である. また, 高圧力下での測定である SIFT 法による実験値 (▲) と低圧力下での測定である冷却ペニングトラップによる実験値 (◆) の間にも有意なずれが見られることは注目に値する. 一方, 本研究で行なった 20–240 K での測定結果 (■) は, SIFT 法の測定に比べて理論値と良い一致を示した. また, 冷却ペニングトラップによる実験値との整合性も良い. 以上の事実は SIFT 法において何らかの系統誤差が発生している可能性を示しているのかもしれない. なぜなら高圧力 He ガスとの三体衝突は複合体 $NH_3^+ \cdots H_2$ の安定化を促進するので, 見かけ上トンネル反応による反応速度定数を大きくする可能性があるからである. 実際に SIFT 法による測定では三体衝突による k への寄与

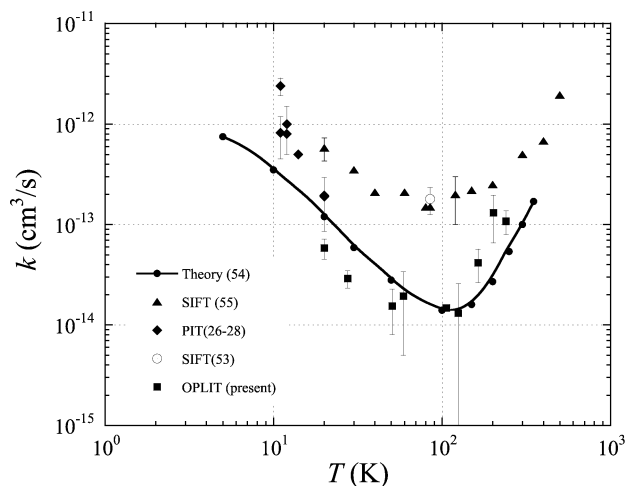


図 16： $NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$ 反応速度定数 k の温度依存性. OPLIT (present) が本研究で得られた実験値, その他のデータは図 2 と同じである.

を He 圧力依存性から求めている⁵⁵⁾。しかし SIFT 法では、はじめに紹介した RA 過程 $C_3H^+ + H_2 \rightarrow C_3H_3^+ + hv$ の場合と同様な He との三体衝突による飽和効果が存在しているかもしれない。最終的な結論については、より精密な理論計算または他グループによる低温 ($T=20-300$ K)・低圧力下での測定結果を待ちたい。

6. まとめ

冷却高周波八重極線形イオントラップから構成される低温イオン—分子反応測定装置の開発を行い、その応用として低温・低圧力下での $NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$ の反応速度定数を測定した。実験結果は温度 20–240 K において過去の測定値よりも理論値と良い一致を示し、低温・低圧力下でのイオン—分子反応の直接測定の重要性を改めて確認することができたと考えている。今後は測定時間を短縮するための飛行時間質量分析法の導入、及び質量選別された分子イオンを自由に高周波八重極線形イオントラップへ入射できる機構を製作し、様々なイオン—分子反応過程を調べることを目標としたい。

謝辞

本稿執筆の機会を与えて頂いた北海道大学低温科学研究所・渡部直樹氏に感謝いたします。なお、本研究の一部は財団法人松尾学術振興財団及び文部科学省科学研究費補助金・若手研究 (B) の助成を受けて行われた。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Vol.3, Part 3, Chapter 14, edited by Stephen Wilson (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2003).
- 2) Eric Herbst, *Chemical Society Review* **30** (2001) 168.
- 3) The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: <http://www.ph1.uni-koeln.de/vorher-sagen/>
- 4) 例えば E. Herbst and W. Klemperer, *Astrophys. J.* **185** (1973) 505; T. J. Millar, A. Bennet, E. Herbst, *Astrophys. J.* **340** (1989) 906.
- 5) 最近では I. W. M. Smith, E. Herbst, Q. Chang, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **350** (2004) 323; Y. Aikawa, E. Herbst, H. Roberts, P. Caselli, *Astrophys. J.* **620** (2005) 330; Y. Osamura, H. Roberts, E. Herbst, *Astrophys. J.* **621** (2005) 348; D. Quan and E. Herbst, *Astronm. Astrophys.* **474** (2007) 521.
- 6) L. B. D'Hendecourt, L. J. Allamandola, R. J. A. Grim, J. M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **158** (1986) 119.
- 7) N. Watanabe and A. Kouchi, *Astrophys. J.* **571** (2002) L173.
- 8) N. Watanabe, O. Mouri, A. Nagaoka, T. Chigai, and A. Kouchi, *Astrophys. J.* **668** (2007) 1001.
- 9) 渡部直樹, 香内 晃, 白木隆裕, 長岡明宏, 日高 宏, *日本惑星科学会誌* **13** (2004) 226.
- 10) 渡部直樹, 香内 晃, 長岡明宏, 日高 宏, *日本惑星科学会誌* **14** (2005) 175.
- 11) J. Woodall, M. Agu'ndez, A. J. Markwick-Kemper, T. J. Millar, *Astronm. Astrophys.* **466** (2007) 1197.
- 12) The UMIST Database for Astrochemistry, <http://www.udfa.net/>
- 13) D. Quan and E. Herbst, *Astronm. Astrophys.* **474** (2007) 521; osu. 2007, <http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/>
- 14) V. Wakelam, F. Selsis, E. Herbst, and P. Caselli, *Astronm. Astrophys.* **444** (2005) 883.
- 15) V. Wakelam, E. Herbst, and F. Selsis, *Astronm. Astrophys.* **451** (2006) 551.
- 16) *Gas Phase Ion—Molecule Reaction Rate Constants Through 1986*, edited by Y. Ikezoe *et al.*, Ion Reaction Research Group of The Mass Spectroscopy Society of Japan (Maruzen Company, LTD.).
- 17) D. A. Church, *Phys. Rep.* **228**, **253** (1993).
- 18) V. G. Anicich, JPL Publication 03–19 (2004).
- 19) T. Su and M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 3027.
- 20) D. R. Bates, *Proc. R. Soc. Lond. A* **384** (1982) 289.
- 21) W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 2641.
- 22) D. R. Bates, *ApJ* **270** (1983) 564.
- 23) B. Rowe, G. Dupeyrat, J. B. Marquette, P. Gaucherel, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4915.
- 24) S. Hamon, T. Speck, J. B. A. Mitchell, B. Rowe, J. Troe, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 054303.
- 25) H. Sabbah, L. Biennier, I. R. Sims, Y. Georgiecskii, S. J. Klippenstein, I. W. M. Smith, *Science* **317**

- (2007) 102.
- 26) S. E. Barlow, G. H. Dunn, M. Schauer, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 902.
 - 27) J. A. Luine, G. H. Dunn, Astrophys. J. **299** (1985) L67
 - 28) S. E. Barlow, J. H. Luine, G. H. Dunn, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **74** (1986) 97.
 - 29) S. E. Barlow, G. H. Dunn, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **80** (1987) 227.
 - 30) M. M. Schauer, S. R. Jefferts, S. E. Barlow, G. H. Dunn, J. Chem. Phys. **91** (1989) 4593
 - 31) M. M. Schauer, S. R. Jefferts, G. H. Dunn, Phys. Rev. A **42** (1990) 5332.
 - 32) D. Gerlich, Adv. Chem. Phys. **82** (1992) 1.
 - 33) D. Gerlich and S. Horning, Chem. Rev. **92** (1992) 1509.
 - 34) D. Gerlich, Phys. Scr. **73**, C25 (2006).
 - 35) M. A. Smith, S. Schlemmer, J. Richthofen, D. Gerlich, Astrophys. J. **578** (2002) L87.
 - 36) D. Gerlich, E. Herbst, E. Roueff, Planetary and Space Science **50** (2002) 1287.
 - 37) O. Asvany, S. Schlemmer, D. Gerlich, Astrophys. J. **617** (2004) 685.
 - 38) D. Gerlich, Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 1583.
 - 39) O. Asvany, I. Savić, S. Schlemmer, D. Gerlich, Chem. Phys. **298** (2004) 97.
 - 40) I. Savić and D. Gerlich, Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 1026.
 - 41) I. Savić, S. Schlemmer, D. Gerlich, Astrophys. J. **621** (2005) 1163.
 - 42) S. Schlemmer, O. Asvany, E. Hugo, D. Gerlich, Proceedings of the International Astronomical Union, Symposium, doi: 10.1017/S1743921306007113, S231, 125-134 (2006).
 - 43) D. Gerlich, F. Windisch, P. Hlavenka, R. Plašil, J. Glosik, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **364** (2006) 3007.
 - 44) D. R. Bates, Astrophys. J. Lett. **306** (1986) L45.
 - 45) D. Smith, N. G. Adams, E. E. Ferguson, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **61** (1984) 15.
 - 46) N. G. Adams and D. Smith, Astrophys. J. **317** (1987) L25.
 - 47) T. Baba and I. Waki, J. Chem. Phys. **116** (2002) 1858.
 - 48) K. Okada, M. Wada, L. Boesten, T. Nakamura, I. Katayama, S. Ohtani, J. Phys. B **36** (2003) 33.
 - 49) K. Okada, K. Yasuda, T. Takayanagi, M. Wada, H. A. Schessler, S. Ohtani, Phys. Rev. A **75** (2007) 033409.
 - 50) K. Okada, K. Yasuda, T. Takayanagi, *Book of abstracts for 25th International conference on photonic, electronic and atomic collisions* (ICPEAC 2007) Vol.II, Mo121.
 - 51) D. Smith and N. G. Adams, Mon. Not. R. Astr. Soc. **197** (1981) 377.
 - 52) D. Smith, N. G. Adams, E. E. Ferguson, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **61** (1984) 15.
 - 53) N. G. Adams and D. Smith, Astrophys. J. **317** (1987) L25.
 - 54) E. Herbst, D. J. DeFrees, D. Talbi, F. Pauzat, W. Koch, A. D. McLean, J. Chem. Phys. **94** (1991) 7842.
 - 55) H. Böhrringer, Chem. Phys. Lett. **122** (1985) 185.
 - 56) F. Pavese and G. Molinar, *Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements* (International Cryogenics Monograph Series), Plenum Press, New York and London (1992).
 - 57) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻 泰, 堀越源一共著, 真空の物理と応用, 裳華房 (1970/04).
 - 58) F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekopf, E. E. Ferguson, J. Chem. Phys. **46** (1967) 2802.

(2007 年 12 月 3 日 改訂受付)

Laboratory study of the gas-phase ion-molecule reaction of $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$ at low temperatures

Kunihiro Okada
Department of Physics, Sophia University

Kazuhiro Yasuda
Department of Physics, Sophia University

Toshinobu Takayanagi
Department of Physics, Sophia University

abstract:

The gas-phase ion-molecule reaction of $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$, which plays an important role in the gas-phase production-process of NH_3 in interstellar clouds, was measured at low temperatures using a newly developed cryogenic linear rf octupole ion trap. The detailed experimental method and the measurement procedure are described. The temperature dependence of the reaction rate coefficients k is compared with previous experimental and theoretical results. The discussion for the difference between these results is also presented.

岡田邦宏

〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1
電話：03-3238-3436 FAX：03-3238-3341
URL:<http://www.ph.sophia.ac.jp/%7Ettak-ken/>
E-mail: okada-k@sophia.ac.jp

安田和弘

〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1
電話：03-3238-3436 FAX：03-3238-3341

高柳俊暢

〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1
電話：03-3238-3436 FAX：03-3238-3341
URL:<http://www.ph.sophia.ac.jp/%7Ettak-ken/>
E-mail: t-takaya@sophia.ac.jp