

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22540498

研究課題名(和文) 大気中でのイオン誘発核生成の定量的解明：反応素過程実験からのアプローチ

研究課題名(英文) Quantitative elucidation for ion induced nucleation in the atmosphere: Approach through the experiments for elementary processes

研究代表者

中井 陽一 (NAKAI, Yoichi)

独立行政法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員

研究者番号：30260194

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：イオンが誘発する微粒子核生成の初期過程であるクラスターイオン生成について実験的研究を行った。反応経路を制限するために、クラスターイオン生成の種イオンの生成および選別を行う領域とクラスターイオンを生成・成長させる領域を分離した実験装置を開発した。H₃₀+(H₂O)_nクラスターイオンについて、結合水分子数が1個変化する際のギブスの自由エネルギー変化の測定を行い、我々の手法は従来の測定にくらべて安定な精度の良い測定結果を得られることがわかった。NO⁺イオンを種イオンとする場合、水素分子を緩衝ガスにして、種イオンに含まれる準安定状態のNO⁺イオンが及ぼす影響を大きく減少させた実験を行えるようになった。

研究成果の概要(英文)：Experimental study for cluster ion formation, early stages of ion induced nucleation, has been performed. We developed the experimental equipment, in which the region for production of initial ions is separated from that for generation of cluster ions, in order to define the reaction paths. Gibbs free energy changes for the stepwise association of an H₂O molecule were measured for H₃₀+(H₂O)_n cluster ions and our method has provided more stable and precise results compared with previous measurements. In the use of initial NO⁺ ions, we have reduced influence of metastable NO⁺ ions in produced initial ions, using hydrogen buffer gas.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：大気イオン化学 クラスターイオン 微粒子核生成 原子分子物理

1. 研究開始当初の背景

大気中に生成されたイオンによる微粒子核生成(イオン誘発核生成)は、大気エアロゾル形成の1つの重要な過程と考えられている。これは、強い静電分極力による結合が微粒子核生成の活性化エネルギーを下げることにより、イオンが存在することによって微粒子形成が起こりやすくなるためである。

イオン誘発核生成に関わるそれぞれの素過程を観測やモデルによって解明することは極めて困難であり、それを理解するためには、核形成の種となるイオン(種イオン)を特定し、それがどのように気体分子を結合し微粒子核として成長していくか、を定量的に明らかにするための実験的研究が不可欠であると考えられる。

研究開始当初までのイオン誘発核生成の多くの実験的研究では、混合気体中で電離を起こし、その電離によって誘発・生成される各種イオンの質量分布を測定することや、電離によって誘発・生成された微粒子の数密度や粒径分布の測定や、それらと混合気体や微粒子中の化学組成との関連を調べることを中心に行われてきた。これらの実験では、微粒子核生成が起きている気体環境下におけるイオンと分子の反応や中性化学種間の反応の経路について推定を行わざるを得ないことが多い。そのことによって、微粒子核生成に関わる基礎物理量の導出に際しても、種イオンを選別していないため反応経路が推定の範囲を超えないという、問題点があった。

従来、我々は基礎物理・基礎化学的な観点やその科学的興味から、イオンと分子の反応やそれらの衝突現象、中性原子分子反応などの実験的研究を行ってきたが、関連分野との交流の中で、イオン誘発核生成が、大気化学において、重要な研究課題であることを認識した。特に、イオン誘発核生成の初期段階であるクラスターイオンの生成について、我々がこれまで培ってきた原子分子科学における実験手法がその解明に極めて有効であると考えた。

2. 研究の目的

クラスターイオンの生成素過程について原子分子科学的な実験手法から明らかにすることを考え、特に、種イオンの性質の違いが、その後の微粒子成長に及ぼす影響を調べたいと考えた。そのためには、背景に述べたように、種イオンを選別していないことに起因する実験的な問題点を認識し、その影響をできるだけなくすように、種イオンの生成および選別を行う領域とクラスターイオンを生成・成長させる領域を分離できる実験装置を開発する必要があった。そのような実験装置を開発したうえで、種イオンを選別したクラスターイオン生成実験を行い、水和クラスターイオン生成に関わる基礎的な熱力学物理量を詳細に測定することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験装置の概要

我々が研究に使用するために製作した実験装置は、真空容器の中で、種イオン生成・分析部、クラスターイオン生成部、クラスターイオン分析部に分けられている。その概略を図1に示す。種イオン生成・分析部は、種イオンを生成・分析して、ある決まった種イオンだけをクラスターイオン生成部に入射する役割をもっており、電子衝撃型イオン源と四重極質量分析器、イオン輸送レンズで構成されている。クラスターイオン生成部は、ガスで満たされた容器の軸に沿った方向へ一様な電場を加えることができるイオン移動管で構成される。イオン移動管内部では、種イオンはガス分子と衝突し、結合反応を起こすことによって、クラスターイオンを生成する。電場でイオンを輸送することでガスの流れを小さくすることができ、装置として制御しやすいことを考えて、クラスターイオン生成部として移動管を選択した。生成されたクラスターイオンは移動管内部の電場によって移動管内を輸送され、移動管から出るとクラスターイオン分析部へ入射される。クラスターイオン分析部では、入射されたクラスターイオンなどの各種イオンの質量分布をもう一つの四重極質量分析器を用いて測定する。

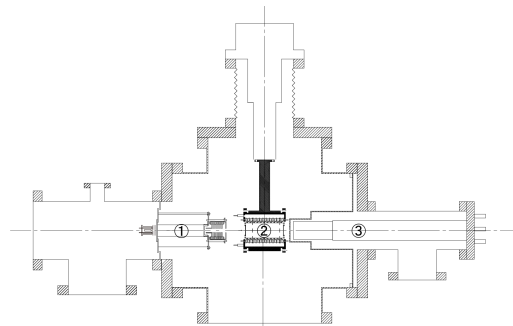


図1. 実験装置の概略図。 ①は種イオン生成・分析部、②はクラスターイオン生成部、③はクラスターイオン分析部となる

(2) イオン移動管について

イオン移動管は円筒形の容器の内部にそれぞれ絶縁されて一列に配置されたリング状の電極(リング電極)で構成され、リング電極は別々の電位にすることができる。通常は移動管の中心軸に一様な電場が形成されるように、リング電極の電位を設定する。さらに、1対のシャッターメッシュで構成されるゲートが2カ所あり、そのうちひとつに短い時間だけ移動管内部の電場が一様電場になるようにパルス電圧を加えて、移動管内を移動するイオンをパルス化することができる。それぞれのゲートでパルス化されたイオンの飛行時間の差で2対のシャッターメッシュ間をイオンが移動する時間を計測することができる。移動管内部でのイオンの移動時間を計測できることが移動管を使う特徴

の一つとなる。

移動管を冷凍機に接続し、さらに移動管に抵抗体ヒーターを取りつけ、温度を一定に保つようヒーターによる加熱を制御する。移動管内部の温度は75 Kより低い温度まで問題なく冷却することができる。また、328 K以上に移動管を昇温させる場合は、冷凍機を保護するために冷凍機を取り外し、真空容器蓋に移動管を取りつけることで約400 Kまでの昇温を可能にした。

水和クラスターイオン生成に関わる実験を行う際には、主に30 Paから90 Pa程度の緩衝ガスにその1/3から1/10程度の圧力に相当する水蒸気を混合して移動管内部を満たした。

4. 研究成果

(1) アルゴンイオンの移動速度の測定

移動管を使う特徴の一つである、イオンの移動時間測定についての試験を主な目的として、ヘリウムガス中の1個アルゴンイオンの移動時間測定を行った。さらに、2対のシャッターメッシュ間の距離とその間のイオンの移動時間から移動速度を求めた。

過去の他のグループによる実験結果と比較するために、移動速度と移動管内の電場、ヘリウムガス密度から求められる換算移動速度を実効温度(イオンと移動管内のガスとの平均衝突エネルギーを表す)の関数としてプロットした(図2)。過去の実験結果と我々の測定は、過去の実験のばらつきの範囲内で一致しており、製作したイオン移動管装置は問題なく動作していることが検証できた。

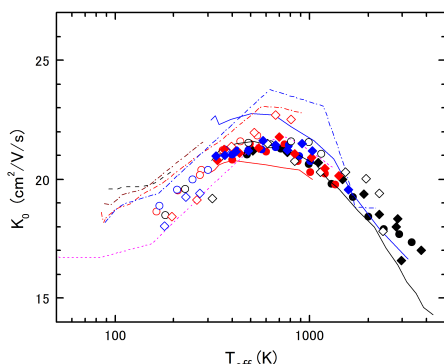


図2. 菱形と丸印が我々の測定。中抜きはヘリウムガス温度が76~80 Kに対応、それ以外は300~303 Kに対応する。線は過去の他のグループによる実験結果。

(2) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターイオンについてのギブスの自由エネルギー変化の測定

A^+ というイオンが B という分子(または原子)を n 個結合したクラスターイオンである A^+B_n を考えると、反応平衡に達した条件下で B の結合分子数 n が異なる A^+B_n イオン間の相対量は、 n が1変化するときのギブスの自由エネルギー変化 $G_{n,n-1}$ で決まる。我々は、大気中に存在することが知られている水和クラスターイオンのうち、水分子のみに由

来する $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターイオンについて、ギブスの自由エネルギー変化 $G_{n,n-1}$ の測定を行った。

緩衝ガスをヘリウムガスとして、233 Kから403 Kまでのガス温度条件において、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターイオンに対する $G_{n,n-1}$ を、 $n=3\sim 7$ について測定した(図3)。

$G_{n,n-1}$ のガス温度に対する依存性が極めてスムーズである測定結果を得た。また、328 Kを境にしてそれより高温側では、冷凍機を取り外し、真空容器蓋に移動管を取りつけて測定したが、測定結果に大きなずれは生じていない。我々の手法を用いて、従来の測定に比べて安定で精度の良い測定結果を得ることがわかった。

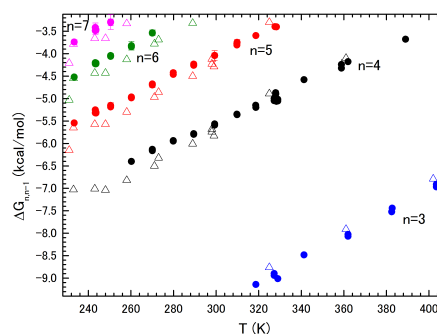


図3. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターイオン($n=3\sim 7$)に対する $G_{n,n-1}$ を示す。丸印が我々の測定結果。中抜きは、Froydらによる結果(K.D. Froyd and E.R. Lovejoy, J. Phys. Chem. A 107, 9800, (2003).)。

(3) NO^+ イオンを種イオンにした水和クラスターイオン生成実験

地球大気の大電離層最下部や中間圏最上部では、多量の $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンが存在する。その主な生成過程は次のように考えられている:窒素分子や酸素分子のイオン化を起源として生成された NO^+ イオンが水分子を結合して $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ イオンが生成される。その後水分子との反応で $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ イオンへ転化して、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンが生成する。このように、 $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオン生成が重要な過程であるため、その研究が行われてきた。

NO^+ イオンを放電などの電離現象によって生成すると、準安定励起状態のイオンが混じることが知られている。この準安定状態の NO^+ イオンが水分子と反応を起こし、 NO 分子の基底状態が生成されるとき、エネルギー的には水分子を直接イオン化することが可能となる。その結果、 H_2O^+ イオンを種イオンとした $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオン生成が、上述の $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンを経由した $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンの生成に混在すると推測される。したがって、 NO^+ をクラスターイオン生成領域から分離して生成し、かつ、 $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターイオン生成を経由した経路に限定した測定を行うためには、準安定励起状態の NO^+ イオンの影響を大きく減少させることが必要となる。

準安定 NO^+ イオンによる水分子の直接イオ

ン化についての影響を知るために、イオンが通過する間に $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ が生成されないようにし、 $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ イオン生成を経由した $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオン生成がない条件を作った。そこで、準安定 NO^+ イオンによる水分子の直接イオン化についての影響を、水蒸気とともに移動管内部に導入する緩衝ガスの種類を変えて、それぞれの緩衝ガスに対して見積もった。緩衝ガスを水素分子とした場合に、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオン生成が明らかに小さくなり、準安定 NO^+ イオンの影響が非常に小さくなることがわかった。また、移動管内のイオンの移動時間測定により、準安定 NO^+ イオンの影響が大きい場合は $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンの移動時間スペクトルのピークに2つの成分が見られ、2つの生成経路が混在するという上記の推測が支持された。緩衝ガスに水素分子を用いることで、 NO^+ 種イオンの生成領域をクラスターイオンの生成領域から分離し、かつ、準安定励起状態の NO^+ イオンの影響を大きく減少させた実験を行えるようになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Y. Nakai, H. Hidaka, N. Watanabe and T. M. Kojima, Equipment for ionic cluster formation based on ion drift-tube with selected-ion injection, XVIIIth Symposium on Atomic, Cluster and Surface Physics 2012 Contributions, Conference series of the Innsbruck University Press, pp131-132 (2012). 査読無

〔学会発表〕(計 10 件)

中井陽一、日高宏、渡部直樹、小島隆夫、イオン打ち込み型移動管を用いた水和クラスターイオンの生成実験の現状4、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27日、神奈川県平塚市

日高宏、中井陽一、小島隆夫、渡部直樹、 NO^+ による水クラスターイオン生成：準安定 NO^+ による影響、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27日、神奈川県平塚市

中井陽一、日高宏、渡部直樹、小島隆夫、イオン打ち込み型移動管を用いた水和クラスターイオンの生成実験の現状3、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月27日、徳島県徳島市

Y. Nakai, H. Hidaka, N. Watanabe, T. M. Kojima, An equipment based on an ion drift tube with selected ion injection for studies of ionic cluster formation via thermochemical processes,

16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC XVI), 2012年7月10日、Leuven, Belgium

中井陽一、日高宏、渡部直樹、小島隆夫、イオン打ち込み型移動管を用いた水和クラスターイオンの生成実験の現状2 - 水クラスターイオン生成実験、日本物理学会第67回年次大会、2012年3月24日、兵庫県西宮市

Yoichi Nakai, Hiroshi Hidaka, Naoki Watanabe, Takao M. Kojima, Equipment for ionic cluster formation based on ion drift-tube with selected-ion injection, 18th Symposium on Atomic, Cluster and Surface Physics (SASP2012), 2012年1月25日、Alpe d'huez, France, 招待講演

中井陽一、日高宏、渡部直樹、小島隆夫、イオン打ち込み型移動管を用いた水和クラスターイオン生成実験の現状、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月24日、富山県富山市

舟田周平、谷川英臣、笹公和、小原ひとみ、中井陽一、J.O.P. Pedersen, P. Hvelplund、富田成夫、 $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中での20MeV陽子線による液滴生成過程における SO_2 濃度依存性、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月21日、富山県富山市

中井陽一、日高宏、渡部直樹、小島隆夫、イオン誘起核生成研究の現状-イオン移動管を用いた水和クラスターイオン生成装置の開発、日本物理学会第66回年次大会、2011年3月27日、新潟県新潟市(東日本大震災のため学会ホームページでの発表で代替)

中井陽一、小島隆夫、日高宏、渡部直樹、藤田和之、中坪俊一、中鉢健太、森章一、新堀邦夫、千貝健、福土博樹、クラスターイオン生成装置の開発2、第16回低温科学研究所技術部技術報告会、2010年12月10日、北海道札幌市

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

中井 陽一 (NAKAI Yoichi)

独立行政法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員

研究者番号：30260194

(2)研究分担者

渡部 直樹 (WATANABE Naoki)
北海道大学・低温科学研究所・教授
研究者番号：50271531

(3)連携研究者

小島 隆夫 (KOJIMA Takao)
独立行政法人理化学研究所・山崎原子物
理研究室・専任研究員
研究者番号：90211896

日高 宏 (HIDAKA Hiroshi)
北海道大学・低温科学研究所・助教
研究者番号：00400010