

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287148

研究課題名(和文) 反応非平衡条件下でのイオン誘発核生成の定量的解明：生成素反応への実験的アプローチ

研究課題名(英文) Quantitative investigation for ion-induced nucleation under non-equilibrium conditions of association/dissociation reactions: experimental approaches for elementary formation processes

研究代表者

中井 陽一 (NAKAI, Yoichi)

国立研究開発法人理化学研究所・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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン選別入射型移動管を用いて、 $H_3O^+(H_2O)_n$ イオンの水分子逐次付加反応に関するギブスの自由エネルギー変化を従来の測定に比べて安定で精度良く測定できた。さらに、水蒸気中での $H_3O^+(H_2O)_n$ イオンの水分子逐次付加/脱離反応平衡に対して、反応平衡定数の経験的な有効温度を得ることができた。有効温度は電場の影響を受けた衝突エネルギーを代表する物理量である。その電場依存性を表すパラメータに $H_3O^+(H_2O)_n$ イオンの構造が反映される可能性を見出した。RFイオントラップをクラスターイオン生成実験に利用するために、トラップを用いたイオン質量選別などのイオン操作法の試験研究を行った。

研究成果の概要(英文)：We performed stable and precise measurements compared with previous studies for Gibbs free energy changes of stepwise association reactions of a water molecule to $H_3O^+(H_2O)_n$ ions using a ion drift tube with a selected ion injection. Furthermore, an empirical effective temperature of the reaction equilibrium constants was obtained for association/dissociation reactions of a water molecule to/from $H_3O^+(H_2O)_n$ ions in a pure water vapor. The effective temperature means a representative physical quantity of collision energy influenced by an electric field. It was found that a new parameter describing electric field dependence of the effective temperature presumably reflects structures of $H_3O^+(H_2O)_n$ ions. We also performed R&D of ion handling methods in an RF ion trap, such as an ion mass selection, in order to make use of RF ion traps for cluster formation experiments.

研究分野：原子分子科学、放射線物理学

キーワード：クラスターイオン 大気イオン化学 微粒子核生成 原子分子物理

1. 研究開始当初の背景

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ひとつの重要な過程と考えられて注目されてきた。それは、イオンと大気中の分子との間に働く強い静電分極力が核生成の時の自由エネルギーを押し下げることにより、微粒子核形成が起こりやすくなるためであると考えられている。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困難であり、微粒子核形成の種となるイオン(種イオン)を限定し、それがどのような過程で気体分子を結合し微粒子核を生成するか、を明らかにするための定量的実験の研究が不可欠であろうと考えられる。

イオン誘発核生成の多くの実験研究では、いくつかの化学種の混合気体中で電離を起こし、電離によって生成されるイオンや帯電微粒子の質量分布を測定すること、誘発された微粒子の数密度や粒径分布の測定、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が中心に行われてきた。これらの研究では、微粒子核生成やその前段階のクラスターイオン生成が起きている気体中で、電離現象が誘発する反応経路が多岐にわたり、どうしてもこれらの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。

この研究開始前に、我々は種イオンを限定して微粒子核生成の前段階となるクラスターイオン生成についての熱力学的物理量を測定する目的で、イオン入射型イオン移動管を製作し、それをクラスターイオン生成の反応容器として用いて $H_3O^+(H_2O)_n$ 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の測定を行っていた。その研究により、従来の測定に比べて安定で精度の良い測定結果を得られることがわかった。そこでイオン入射型イオン移動管を用いて熱力学的物理量の測定を進展させることを考えた。また、非平衡条件下での結合分子数の少ないクラスターイオンの成長反応の観測に用いる反応容器として、RF イオントラップを利用することを企図した。

2. 研究の目的

本課題では、水和クラスターイオンに対して、反応平衡条件での結合分子数変化に伴うギブスの自由エネルギー変化を精度良く測定し、水和クラスターイオン生成過程における熱力学的物理量(エンタルピー変化およびエントロピー変化)を求め、また、非平衡条件下での結合分子数の少ないクラスターイオンの成長反応速度の測定のため、その実験手法として RF イオントラップを利用することを目標に実験手法の開発試験を行うこととそのクラスターイオン反応への利用研究を目指す。これらの研究から、水分子が関わるイオン誘発核生成を反応素過程から理解する。どちらの場合もクラスターイオン生成の種イオンを選別することで、反応経路を

限定した研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 反応平衡条件における熱力学的物理量の測定

反応平衡条件における熱力学的物理量の測定に使用した実験装置は、種イオン生成部、種イオン分析部、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おり、種イオン生成部、種イオン分析部とクラスターイオン生成部、クラスターイオン分析部のそれぞれが設置されている真空容器の間はイオンが通過できる小さな孔で繋がれており、容器間での気体分子の行き来を妨げるようになっている。種イオン生成部と分析部は、種イオンを生成および分析して、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ために使用される。この部分は、電子衝撃型イオン源、四重極質量分析器、イオン輸送減速レンズで構成されている。クラスターイオン生成部は、ガスで満たされた円筒型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。容器内部では、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。クラスターイオン生成部として我々が採用したイオン移動管では、電場でイオンを輸送することで反応容器内の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という利点がある。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の出口へと向かって輸送され、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、生成されたクラスター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。イオンへの結合分子数が1個異なるクラスターイオンの間の生成量比を複数の比較的弱い電場に対して測定した。それらの生成比とイオンに結合する分子の移動管内での圧力から、電場の関数として、結合分子数が1個変化する時の反応平衡定数が推定できる。またそれらをゼロ電場に外挿して求められるゼロ電場での反応平衡定数からギブスの自由エネルギー変化が推定できる。

イオン移動管内部には、一対のメッシュ電極で構成される電氣的シャッターが2カ所あり、そのうちひとつに短い時間だけイオンが通過できるようにパルス電圧を加えることで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。このようにイオンをパルス化することで、移動管内部をイオンが移動する速度を見積もることができる。

(2) クラスターイオン生成反応の反応容器として RF トラップの利用を目指した試験研究

我々がこの目的のために使用した RF トラップは、円筒対称なリング状の電極(リング電極)とその両端に取り付けられたエンドキ

ヤップ電極をもつタイプの円筒対称な RF トラップである。リング電極とエンドキャップ電極の間に高周波電圧を印加すると、RF トラップの中心付近に高周波交流の四重極電場が形成される。この高周波四重極電場でイオンの振動運動が引き起こされるが、イオンの質量電荷比と高周波電圧の振幅と周波数から決まる量が一定の条件を満たすと RF トラップの中心まわりにイオンが振動運動を行ったまま捕捉される。RF トラップを設置した真空容器内もしくはトラップ内部に希薄気体を導入し、それをパルス化した電子ビームでイオン化して初期イオンを捕捉させる。また、使用した RF トラップの中には近傍に固体試料を設置することが可能なものがあり、ナノ秒のパルスレーザーを照射することでイオンを生成し、それを初期イオンとして使用することもできる。

RF トラップのリング電極とエンドキャップ電極の間に印加する高周波電圧に直流電圧を重ねさせることで、トラップ内部に捕捉させるイオンの質量（質量電荷比）を選択することが原理的に可能である。

上記のような RF トラップによるイオンの捕捉とイオン制御やトラップ内部でのイオンの反応についての試験研究を行った。ここでは、捕捉されているイオンをパルスをトラップから取り出して加速し、飛行時間質量分析法で捕捉されていたイオンの質量を分析した。

4. 研究成果

(1) $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスタイオンについての熱力学的物理量の測定

この研究開始前に、 $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスタイオンについて、ヘリウム緩衝ガス中に水蒸気を混合させたガスを用いて、ギブスの自由エネルギー変化の測定を行っていた。その温度範囲を拡張することによって、より広い結合分子数範囲に対して、結合分子数が 1 個増える時のギブスの自由エネルギー変化（もしくは結合分子数が 1 個変化する際の反応平衡定数）を求めた。最終的に結合分子数 n に対して $n=2$ から 9 までのクラスタイオンが観測できた。その結果を用いて、ギブスの自由エネルギー変化 $G_{n, n-1}$ を $n=3$ から 9 まで求めたところ、概ね従来の測定に比べて安定で精度の良い測定結果が得られた。また、これらのギブスの自由エネルギー変化（直接にはそれを与える反応平衡定数）から、結合分子数が 1 個増える時のエンタルピー変化とエントロピー変化を見積もることができた。これらは過去の先行研究の値と比較的良好一致を示していた。

(2) 電場中での $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスタイオンの水分子の逐次付加・脱離反応平衡に関する研究

大気やプラズマ中のいたるところには電場が存在しているが、そのような環境下で水

和クラスタイオンが大気やプラズマのイオン化学に果たす役割を考える時、電場中での水和クラスタの水分子の逐次付加・脱離反応に関する詳しい情報が必要となるであろう。そのために、イオン移動管に電場が存在していることを利用して、電場中での $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスタイオンの水分子の逐次付加・脱離反応について調べた。

$H_3O^+(H_2O)_n$ クラスタイオンの結合分子数が 1 個変化する水分子の逐次付加・脱離反応に関する電場の関数としての反応平衡定数について、比較的電場が弱い時、その対数が電場の 2 乗と線形な関係をもつことがわかり、この反応平衡定数の電場依存性を詳しく調べることとした。実験条件を簡単にするために、緩衝ガスに水蒸気を混合することをやめ、イオン移動管内部には水蒸気のみを導入することとし、 $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスタイオンの逐次水分子付加・脱離反応平衡の電場に対する依存性を調べた。

上述の通り、電場の関数としての反応平衡定数の対数は電場の 2 乗と線形な関係をもち、反応平衡定数の電場依存性を表す係数は、移動管中の水蒸気圧力の 2 乗にほぼ反比例することがわかった。さらに、これらの関係を詳しく検討することによって、電場の影響を表現できる経験的な有効温度と見なせる量を引き出すことができた。また、反応平衡定数の電場依存性を表す係数から導出される経験的な量が $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスタイオンの構造を反映していることを示唆する結果を得た。

反応平衡定数の経験的な有効温度を引き出したこと、反応平衡実験ではそれぞれのクラスタイオンの結合分子数は時々刻々増減するにもかかわらず、反応平衡定数の電場依存性を表す経験的な量がクラスタイオンの構造を反映していると示唆されたこと、これらの点が非常に興味深いと考えている。

(3) クラスタイオン生成反応の反応容器として RF トラップの利用を目指した試験研究

「研究方法」でも述べたように、RF トラップのリング電極とエンドキャップ電極の間に印加する高周波電圧に直流電圧を重ねさせることで、トラップ内部に捕捉させるイオンの質量を選択することが原理的に可能であり、我々の研究手法の肝となる種イオンの選別法になる。この手法をテストするために数種希ガスの混合ガスを用いたテスト実験を行った。パルス電子ビームでイオン化した直後、直流電圧の重畳なしでイオンを捕捉し、その後直流電圧を加えて一定時間直流電圧を保つ。さらにその後直流電圧の重畳をやめ質量分析を行った。このような直流電圧の重畳を行わない場合と行った場合では、直流電圧の重畳を行った場合に、選択的に望みのイオンだけが捕捉され、他のイオンはトラップから除外されることが確認された。

また、RF イオントラップの利用実験として、 NO^+ イオンの準安定電子励起状態の水分子イオン化への影響が水素分子によって効率的に減少するかを確かめることを行った。我々のイオン移動管を用いた $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 3$) および $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の生成実験において、種イオンとして生成された NO^+ イオンのうち電子基底状態の NO^+ イオンに混入している準安定電子励起状態の NO^+ イオンが水分子を直接イオン化すると考えられる現象が見られ、イオン移動管内の緩衝ガスを水素分子としたときにこの直接イオン化の割合が大きく減少することを見出していた。我々はこの理由が準安定電子励起状態の NO^+ イオンと水素分子との間のエネルギー移行がすばやく起きるからでないかと推測していた。そこで RF イオントラップを用いて検証を試みたが、準安定電子励起状態の NO^+ イオンと水素分子との間のエネルギー移行が効率的に起きている確証がつかめず、これは今後の課題となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Yoichi NAKAI, Hiroshi HIDAHA, Naoki WATANABE, Takao M. KOJIMA, “Stepwise formation of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ in an ion drift tube: empirical effective temperature of association/dissociation reaction equilibrium in an electric field”, *J. Chem. Phys.*, 掲載決定, 査読有.

S. Tomita, Yoichi Nakai, S. Funada, H. Tanikawa, I. Harayama, H. Kobara, K. Sasa, J. O. P. Pedersen, P. Hvelplund, “Oxidation of SO_2 and formation of water droplets under irradiation of 20 MeV protons in $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ ”, *Nucl. Instrum. and Methods B* **365**, 616-621 (2015), 査読有, doi: 10.1016/j.nimb.2015.08.073.

[学会発表](計 15 件)

Yoichi NAKAI, Hiroshi HIDAHA, Naoki WATANABE, Takao M. KOJIMA, “Reaction equilibrium in electric field of an ion drift tube: stepwise formation of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ cluster ions”, XIX International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms, 2015年7月18日, リスボン(ポルトガル)

Yoichi NAKAI, Hiroshi HIDAHA, Naoki WATANABE, Takao M. KOJIMA, “Reaction equilibrium for stepwise attachment/detachment of a water molecule to/from $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ in electric

field of an ion drift tube”, 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2015年6月3日, 北海道大学工学研究科(北海道札幌市)

渡部直樹, 中井陽一, 羽馬哲也, 日高宏, “イオン誘起微粒子核生成 III: 反応速度論的アプローチ”, 日本地球惑星連合2015年大会, 2015年5月27日, 幕張メッセ(千葉県千葉市)

S. Tomita, Yoichi Nakai, S. Funada, H. Tanikawa, I. Harayama, H. Kobara, K. Sasa, J. O. P. Pedersen, P. Hvelplund, “Formation of nanodroplets in $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ under irradiation of fast proton beam”, *Swift Heavy Ion in Matter 2015*, *ダルムシュタット*(ドイツ)

中井陽一, 日高宏, 渡部直樹, 小島隆夫, “イオン移動管中で生成された $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の平衡質量分布測定”, 第4回イオン移動度研究会, 2015年4月25日, 東北大学理学研究科(宮城県仙台市)

中井陽一, 日高宏, 渡部直樹, 小島隆夫, “イオン移動管電場中で生成された $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n^+$ クラスタイオンの平衡観測”, 日本物理学会第70回年次大会, 2015年3月21日, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)

Hiroshi HIDAHA, Yoichi NAKAI, Takao M. KOJIMA, Naoki WATANABE, “Formation of H_3O^+ hydrate by NO^+ injection into drift tube filled with H_2O /buffer gases: separation between the contributions of two formation pathways by the drift time measurements”, *Workshop on interstellar Matter 2014*, 2014年10月16日, 北海道大学低温化学研究所(北海道札幌市)

Yoichi NAKAI, Hiroshi HIDAHA, Naoki WATANABE, Takao M. KOJIMA, “Experiments for ionic cluster formation using an ion drift-tube with selected-ion injection”, *Workshop on interstellar Matter 2014*, 2014年10月16日, 北海道大学低温化学研究所(北海道札幌市)

Hiroshi HIDAHA, Yoichi NAKAI, Takao M. KOJIMA, Naoki WATANABE, “Drift time measurements of H_3O^+ hydrate formed by NO^+ injection into drift tube filled

with H₂O/buffer gas at low temperatures”, The 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, 2014年9月11日, 九州大学病院キャンパス(福岡県福岡市)

Yoichi NAKAI, Hiroshi HIDAKA, Naoki WATANABE, Takao M. KOJIMA, “Ionic cluster formation using an ion drift-tube with selected-ion injection - Measurement of thermodynamic quantities for H₃O⁺ Hydrate”, The 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, 2014年9月9日, 九州大学病院キャンパス(福岡県福岡市)

渡部直樹、日高宏、中井陽一、小島隆夫、
「イオン誘起微粒子核生成 I: 装置開発とねらい」、日本地球惑星科学連合大会 2014年大会、2014年5月1日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

日高宏、中井陽一、小島隆夫、渡部直樹、
「イオン誘起微粒子核生成 II: 水クラスターイオンの自由エネルギー」、日本地球惑星科学連合大会 2014年大会、2014年5月1日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

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、東海大学湘南キャンパス(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と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、東海大学湘南キャンパス(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と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、徳島大学常三島地区(徳島県徳島市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中井 陽一 (NAKAI, Yoichi)
国立研究開発法人理化学研究所・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)
国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員
研究者番号: 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