

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610137

研究課題名(和文)イオン誘起核生成実験：新しい宇宙ダスト形成機構の提案

研究課題名(英文) Experiments on ion-induced nucleation to clarify a new mechanism of cosmic dust formation

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：宇宙空間に存在する固体微粒子は星間物質の進化にきわめて重要な役割を果たす。固体微粒子の形成過程の詳細は未解明だが、一般に中性ガスの冷却過程で、気相中で形成されたと信じられている。本研究は従来考えられてこなかった、イオンを核とする微粒子形成過程(イオン誘起微粒子核生成)に実験的に迫る試みである。イオンを真空中の微小領域に長時間閉じ込めることができるイオントラップ装置を製作し、装置の評価を行うと共に、イオン誘起微粒子核生成の初期過程であるクラスターイオン生成を調べた。

研究成果の概要(英文)：Interstellar dust particles play an important role in chemical evolution of interstellar matter. Although the details of dust formation are still unknown, it is generally believed that they form in the gas phase via homogeneous nucleation. In contrast, the present study focuses on inhomogeneous ion-induced nucleation in the gas phase in which activation barriers for cluster formation decrease significantly by ion-ion induced dipole interaction. We have constructed an rf ion trap to study the cluster ion formation as the first stage of nucleation. We have been successful in storing several kinds of molecular ions and clusters and monitoring the successive reaction in the rf trap.

研究分野：星間化学物理

キーワード：イオン誘起微粒子核生成 クラスター形成 イオントラップ

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙に存在するダストは、惑星系の始原物質であり、星間物質の熱収支や化学進化などに極めて重要な役割を果たす。ダストの多くは晩期型星から放出されるガスが冷却の過程で、気相中で形成すると考えられているが、詳細は未解明である。ダスト形成は、均質核生成・成長[中性ガス(原子・分子)から直接ダストを凝集させる過程]を前提とした、多くの理論モデルや実験によって研究されてきたが、イオンを核とする非均質核生成(イオン誘起核生成)はほとんど考慮されていない。

### 2. 研究の目的

ダスト形成過程としてイオン誘起核生成に着目し、質量選別したイオンがガス中でクラスター化(核生成)するプロセスを実験的に調べる。

### 3. 研究の方法

実験の概要：真空中に設置したイオントラップ装置を用いて、微小空間に数密度  $10^7 \text{cm}^{-3}$  程度の特定のイオンを閉じ込め、その中で中性ガスと反応させ、親イオン、反応生成物の時間変化を測定する。イオン種、ガス種、ガス圧力などを変え、さまざまな系でのイオン誘起核生成反応速度を測定する。特に、ダスト形成に関連する金属や炭素を用いた実験を目指す。

#### (1) イオントラップ装置の開発。

イオンを閉じ込める装置として、高周波電場のみを用いる RF 型イオントラップを作製した。下図が実際のイオントラップ電極の写真である。



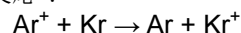
イオントラップ電極は回転双曲面をもつ銅製のリング電極と、その上下に位置する一対の蓋状のエンドキャップ電極からなる。エンドキャップの一方は、併設した飛行時間型質量分析計に向けてイオンをはき出すためにステンレス製メッシュでできている。

上記の電極を設置した装置全体の様子を次図に示す。超高真空槽は現有のものを使用した。実験装置はターボ分子ポンプで排気され、到達真空は  $10^{-10}$  Torr である。イオン



トラップ電極の回転軸方向に飛行時間型質量分析計が設置されており(図中、左側面)、トラップ内に閉じ込められたイオンを分析できるようにになっている。

(2) イオン閉じ込め特性の確認と予備実験  
イオンの閉じ込め特性と、反応実験の予備実験として、Ar イオンと Kr 中性ガスとの間の電荷移行反応：



をイオントラップを用いて次の手順で測定した。

①イオントラップ内に Ar, Kr の混合ガスを充満させ、一定時間のパルス電子衝撃により  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  イオンを生成する。このとき、イオントラップに加える高周波電場や静電場の強度を調整し、 $\text{Ar}^+$  イオンのみを選択的に閉じ込められる条件にして反応の親イオンの選別を行う。

②電子衝撃をストップした後、再び高周波電場、静電場を変化させ、 $\text{Ar}^+$  イオンだけでなく、 $\text{Kr}^+$  イオンも閉じ込められる条件にする。このとき、最初に閉じ込められていた  $\text{Ar}^+$  イオンは真空装置内に充満する Kr 中性ガスと電荷移行反応を起こし、イオントラップ内の  $\text{Ar}^+$  イオン量は減少し、 $\text{Kr}^+$  イオン量は増加する。  
③一定の閉じ込め時間の後、イオントラップ内の  $\text{Ar}^+$  親イオン、 $\text{Kr}^+$  生成イオンをパルス電場で掃き出し、飛行時間型質量分析計で分析する。

(3) 炭素クラスターイオンの生成と閉じ込め確認

金属クラスターイオンの実験を想定して、より生成が容易な炭素クラスターイオンをグラフィイトのレーザーアブレーション法により生成し、トラップ内に閉じ込め、クラスターのサイズ分布を調べる。

①現有の YAG レーザーをイオントラップ実験装置に組み込む。リング電極背面にグラフィイトディスクを設置する。リング電極に開けた穴を通してレーザーパルスを入射し、アブ

レーションを行う。

②レーザーアブレーションで生成したクラスターイオンをイオントラップトラップ内で捕獲する。

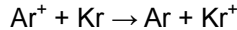
③一定の閉じ込め時間の後、パルス電場により飛行時間型質量分析計に送り込み、クラスターサイズ分布を測定する。

#### 4. 研究成果

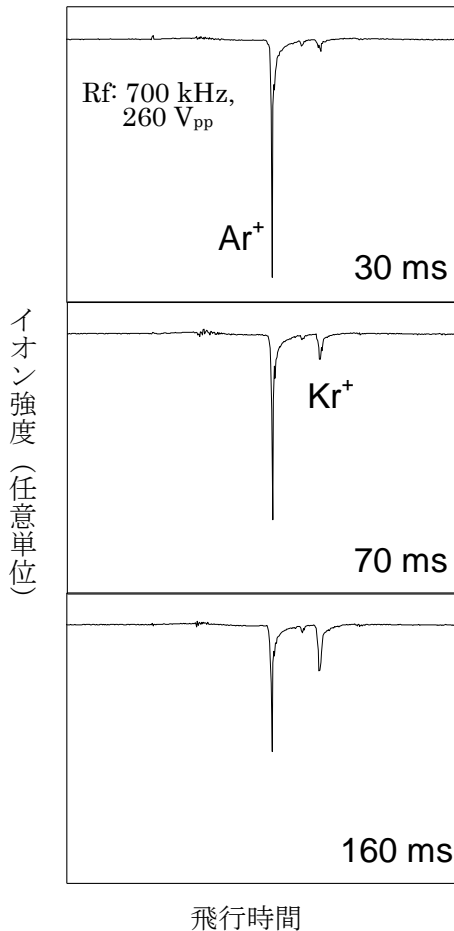
##### (1) イオントラップの基本性能

イオントラップの基本性能を調べるため、広い質量領域でのイオン閉じ込めを確認した。He, Ne, Ar, Kr, Xe のすべての一価イオンを同時に 800ms に渡って十分な量を閉じ込められることを確認した。また、He バッファガスの導入により、閉じ込めたイオンの検出量が 30%程度増加することが分かった。これらのことから、作製したイオントラップが当初想定した性能を有していることが分かった。

##### (2) 電荷移行反応：



の時間変化の測定。上記反応による親イオン、生成イオンの時間変化を測定した。下図に閉じ込め時間 30~160ms に得られた典型的な飛行時間スペクトルを示す。

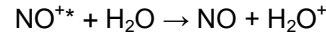


閉じ込め時間と共に親である Ar<sup>+</sup>イオンの量が減少し、同時に、電荷移行反応により生成

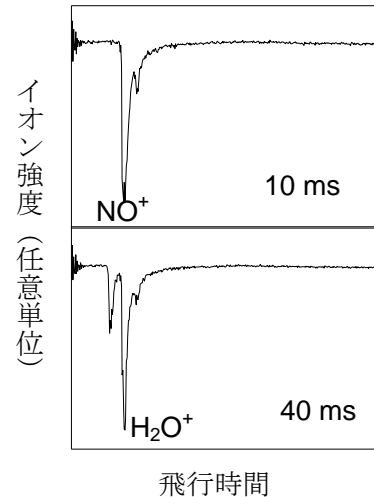
した Kr<sup>+</sup>イオン強度が増加していることが分かる。この実験から、上記電荷移行反応の反応速度が求められた。

##### (3) 準安定状態 NO<sup>+</sup>イオンと H<sub>2</sub>O ガスとの電荷移行反応

基底状態の NO<sup>+</sup>イオンと H<sub>2</sub>O ガスは電荷移行反応を起こさないが、準安定状態の NO<sup>+</sup>イオンは H<sub>2</sub>O と荷電変換を起こす：



準安定状態のイオンが引き起こすクラスターイオン生成反応の可能性を調べるため、上記反応の実験を行った。NO<sup>+</sup>は NO ガスを 100eV 程度の電子衝撃でイオン化した際に生成することが可能である。NO および H<sub>2</sub>O ガスを真空槽内に充満させ、イオントラップ電極内で電子衝撃によりイオン化させる。この際、NO<sup>+</sup>のみが閉じ込められる条件で動作させ、親イオンとする。その後、H<sub>2</sub>O ガスとの反応で H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>イオンの生成を確認する。以下に、NO<sup>+</sup>生成後 10 ms 及び、40 ms 後に得られた飛行時間スペクトルを示す。



40 ms という短時間で H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>イオンが効率的に生成することが分かった。

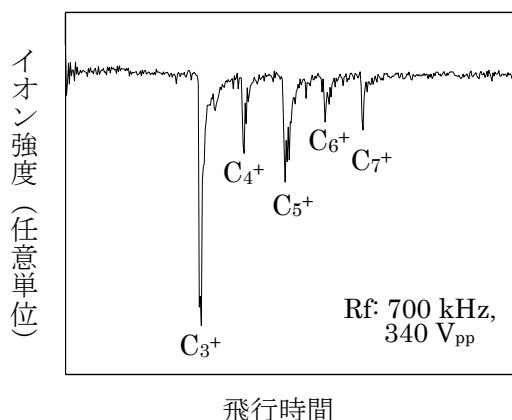
##### (4) 炭素クラスターイオンの生成と閉じ込め

下図にレーザーアブレーションによりグラファイトから生成し、イオントラップに 60ms 閉じ込めた後に得られた炭素クラスターイオンの飛行時間スペクトルを示す。

飛行時間から、検出されたクラスターイオンのサイズは C<sub>3</sub><sup>+</sup>から C<sub>7</sub><sup>+</sup>であることが分かった。アブレーション用のパルスレーザーと閉じ込め用高周波電場印可のタイミング、レーザーパワーとクラスターサイズ分布との関連を調べた。その結果、レーザーパワーの閾値を超えた後は相対的にエネルギーが低い方が大きなクラスターが得られることが分かった。

本実験はそのまま金属クラスターに応用することができ、パルスバルブによる中性ガスの導入が完成すれば、イオン誘起核生成の研

究が格段に進展すると期待できる。



## 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)

[学会発表] (計 8 件)

①Y. Nakai, H. Hidaka, N. Watanabe, T. M. Kojima, “Reaction equilibrium in electric field of an ion drift tube: stepwise formation of  $H_3O^+(H_2O)_n$  in cluster ions”, XIX International Symposium on Electron-Molecule Collision and Swarms, 2015年7月18日, Universidade Nova de Lisboa, リスボン, ポルトガル

②Y. Nakai, H. Hidaka, N. Watanabe, T. M. Kojima, “Reaction equilibrium for stepwise attachment/detachment of a water molecule to/from  $H_3O^+(H_2O)_n$  in electric field of an ion drift tube”, 31<sup>st</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2015年6月3日~6月5日, Hokkaido University, 北海道札幌市

③H. Hidaka, Y. Nakai, T. M. Kojima, N. Watanabe, “Separation of  $H_3O^+$  hydrates which have different formation origins by drift time measurements”, 31<sup>st</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2015年6月3日~6月5日, Hokkaido University, 北海道札幌市

④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」, 日本地球惑星科学連合, 2015年5月24日~28日, 幕張メッセ国際会議場, 千葉県千葉市

⑤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  $H^+(H_2O)_n$  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, 宮城県仙台市

⑥Y. Nakai, H. Hidaka, N. Watanabe, T. 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~10月18日, Hokkaido University, 北海道札幌市

⑦H. Hidaka, Y. Nakai, T. M. Kojima, N. Watanabe, “Formation of  $H_3O^+$  hydrate by  $NO^+$  injection into drift tube filled with  $H_2O$ /buffer gases: separation between the contribution of two formation pathway by the drift time measurements”, Workshop on Interstellar Matter 2014, 2014年10月16日~10月18日, Hokkaido University, 北海道札幌市

⑧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, 2014年4月28日~5月2日, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市

[その他]

ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

植田 寛和 (UETA, Hirokazu)  
独立行政法人物質・材料研究機構・若手国際  
研究センター・研究員  
研究者番号: 20705248