

機関番号：24403

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2010

課題番号：20200045

研究課題名（和文）土星の衛星タイタンで観測されたタイタンソリンの生成メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study for the Tholin formation in Titan's atmosphere using by low-temperature drift tube mass spectrometer

研究代表者

岩本賢一（KENICHI IWAMOTO）

大阪府立大学大学院理学系研究科・助教

研究者番号：00295734

研究成果の概要（和文）：

土星の衛星タイタンの靄（タイタンソリン）の生成過程について、イオン分子反応を核とする研究を行うために低温移動管質量分析装置を新たに構築した。今回開発した移動管装置を用いて数 torr オーダーのガスとイオンを反応させ、Associative charge transfer reaction (ACT) について研究を行う。低温移動管の性能を評価するために、低温領域における  $N_2^+ + N_2 + He \rightarrow N_4^+ + He$  の反応速度定数を測定した。過去に報告されている値と一致したことから、低温領域の測定が可能となった。

研究成果の概要（英文）：

Gas phase ion-molecule reactions are one of the important synthetic pathways for Tholin formation in Titan's Atmosphere. We have developed a new instrument to observe the low temperature ion molecule reaction. We construct the low-temperature drift cell to investigate the associative charge transfer (ACT) reactions. In order to confirm the property of the low-temperature drift tube, associative reaction  $N_2^+ + N_2 + He \rightarrow N_4^+ + He$  was measured. It is conclusively pointed out that the rate coefficient was guaranteed in a low temperature range.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	9,200,000	2,760,000	1,1960,000
2009 年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	18,300,000	5,490,000	23,790,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス、地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：イオン分子反応・宇宙化学・低温反応・速度定数

## 1. 研究開始当初の背景

土星の衛星タイタンの上層大気を探査機カッシーニの質量分析計で観測したところ、正イオンとしてはメタン由来の低分子有機化合物やベンゼンなど  $m/z350$  までのイオンが観測され、負イオンとしては  $m/z 8000$  ま

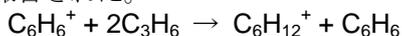
でのイオンが観測された。タイタンの大気成分としては、窒素が主で、メタンが 10% 以下である。タイタンはメタンが大気循環し、それに伴う有機化合物（タイタンソリン）が生成されている。上層大気の子イオンと負イオンが反応し、タイタンソリンが形成されて

いると考えられるが、この反応過程を定量的に解析した結果は、これまで報告されていない。

有機化合物の正イオンの生成機構については、イオン分子反応を用いたネットワークモデルが提案されており、豊富な素反応の反応速度定数の実験値を用いて、多様な生成経路が考えられている。しかしながら、多くの実験値は室温で測定されており、低温領域の実験値は非常に少ない。その為、低温の速度定数は室温からの外挿値を用いている場合がある。また、負イオンの反応速度の実験値は正イオンに比べて圧倒的に少ないため、イオン分子反応による負イオンの生成機構はほとんど解明されていない。

## 2. 研究の目的

近年、ベンゼンのイオン分子反応を用いた **Associative charge transfer (ACT)** 反応について、次の反応は負の温度依存性を有することが報告された。



さらに、123K のアセチレンとベンゼンイオンとの ACT 反応において、アセチレンの6量体イオンが生成することが報告された。このように、低温領域においてベンゼンイオンが触媒的な役割を担い、ACT 反応が惑星などの大気中での高分子イオンの生成機構の一つと成りうる可能性が示唆された。本研究では、低温領域で速度定数が増大する負の温度依存性を示すイオン分子反応 (ACT 反応等) の研究を行い、惑星大気や星間空間での分子の生成機構を解明するための基礎データを取得する。また、報告例の少ない低温領域でのイオン分子反応の速度定数値を提供する。さらに、タイタンの大気条件 (化学組成、温度、圧力など) を実験室で再現し、正イオンと負イオンが霧を形成する高分子化現象を解析することで、タイタンソリンの生成過程を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

低温領域のイオン分子反応を観測するために、低温移動管質量分析装置を新たに開発した。移動管はイオンの移動度の研究に用いら

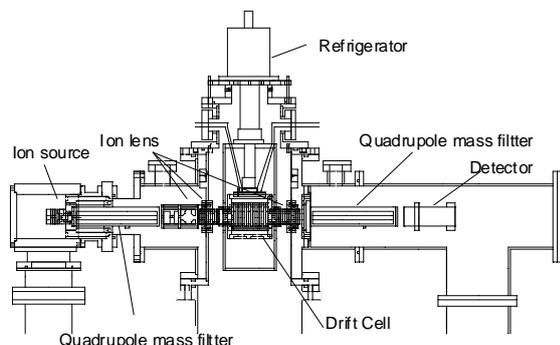


図1. 装置外略図

れている装置であり、He を緩衝気体として用いている。緩衝気体に数%程度の反応ガスを混合することで、イオン分子反応が観測できる。また、移動管は反応速度定数の精度の高い値が取得できる特徴を有している。低温領域での反応を行うためには、イオンと反応気体を低温にする必要がある。このため、本装置は移動管を冷凍機に取り付けることで、低温領域の反応を行っている。

本研究のために、新しく製作した移動管質量分析計の概略図を図1に示す。イオンは電子衝撃 (EI) 法、化学イオン化 (CI) 法により生成する。生成したイオンは四重極質量選別計を用いて、必要とするイオンだけを選択する。その後、イオンを 15eV まで減速し、移動管に入射させる。移動管は内径 30mm、外形 70mm 厚み 1mm の 11 枚の無酸素銅のガードリングで構成されており、全長 81mm である。移動管の入出射スリットの径は  $\phi 1.0\text{mm}$  である。移動管内部の圧力は 1torr 程度まで上昇させることが可能となっている。移動管を冷凍機のコールドヘッドに設置することで、低温領域の測定を可能としている。移動管の温度測定には、冷凍機のコールドヘッド付近に Si-diode 温度センサーを設置し、コールドヘッドと反対側の側面に Au-Fe クロメル熱電対を用いた。緩衝気体を導入した場合、移動管は 20K まで冷却することが可能となった。移動管内部で反応したイオンは分析用四重極質量分析計で質量分析される。移動管の電場とガス圧を変化させ、イオン強度の変化から、イオン分子反応の反応速度定数が測定できる。

## 4. 研究成果

低温領域の三体衝突反応を測定するための新しい低温移動管質量分析装置を作製した。本装置の性能評価を行い、低温領域のイオン分子反応の測定が可能となる結果が得られた。(論文投稿準備中)

### 1) 移動度測定による移動管の性能評価

移動管本体の性能を調べるために、分析用の四重極質量分析計の前段に検出器を設置し、緩衝気体を He とした場合の  $\text{Ar}^+$  の移動度を測定した。種々の移動管の電場におけるイオンの到達時間の変化を図2に示す。

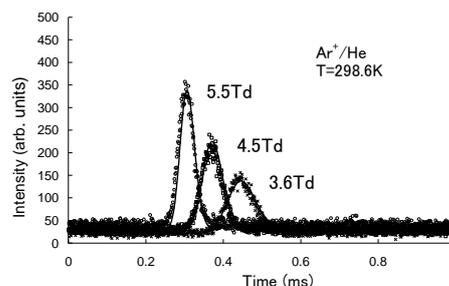


図2  $\text{Ar}^+$  ( $P=0.9\text{torr}$ ) の到達時間に対する強度変化

圧力 P(0.5 – 1.0 torr), E(1.6–0.7 V/cm)の条件における Ar<sup>+</sup>到達時間と P/V の結果を図3に示す。

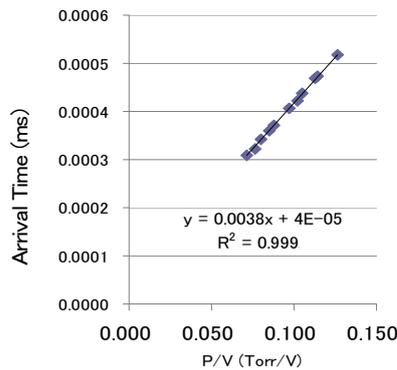


図3 Ar<sup>+</sup>イオンの P/V に対する到達時間

図3の勾配より Ar<sup>+</sup>の移動度を求めた結果、過去の報告値と良い一致を示した。これにより、今回新たに作製した移動管本体の性能が確認された。

## 2) 低温領域の装置全体の性能評価

低温領域におけるイオン分子反応を観測し、その速度定数から装置全体の低温領域における性能を評価する。今回、N<sub>2</sub><sup>+</sup> + N<sub>2</sub> + He の付加反応について、低温領域における速度定数を測定した。その結果を図4に示す。298K から 70K までの測定結果を図中の○印で示し、過去に報告されている移動管（全長 4 cm）の結果を直線で示す。移動管の測定温度と反応温度について、よい相関が見られ、過去に得られた結果と非常に良い一致を示した。これにより、本装置を用いた、種々のイオン分子反応の速度定数について、低温領域での精度の高い値が得られることが可能となった。

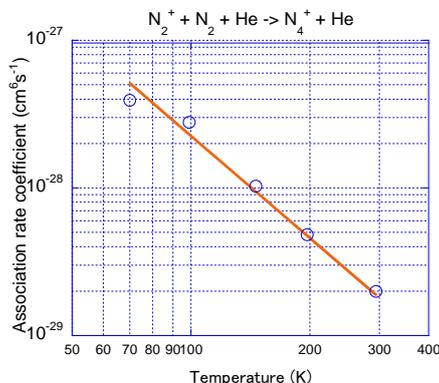


図4 N<sub>2</sub><sup>+</sup> + N<sub>2</sub> + He -> N<sub>4</sub><sup>+</sup> + He の種々の温度に対する速度定数の測定

## 3) 低温領域での有機化合物のイオン分子反応

タイタンの大気にはメタンが含まれているため、プロトンが付加した有機化合物イオンが多数観測されている。予備的実験として、144K の低温領域における C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> のイオン分子反応を測定した。その結果を図5に示す。一次反応だけでなく、多段階の反応が観測され、イオンが成長する反応が観測された。しかしながら、ACT反応は観測されなかった。C<sub>8</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>が最終生成物であり、現在このイオンの構造を決定する準備をしている。今後、多様なイオン種による低温領域での反応を測定し、負の温度依存性を示す反応やACT反応などについて研究を行う。

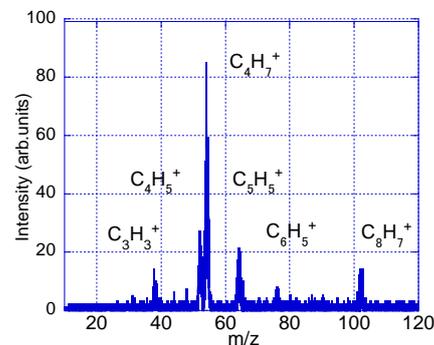


図5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> のイオン分子反応(144K)

## 4) 土星の衛星タイタンの大気組成に類似した条件によるイオン分子反応の取り組み

移動管の内部の反応ガスの組成をタイタンと類似させるため、緩衝気体を He から N<sub>2</sub> に変え、予備的実験を行った。緩衝気体が He の場合、十分なイオン強度が得られるのに対し、窒素の場合、イオン強度が 1/100 以下に減少し、イオン分子反応を行うことが困難となった。これは移動管内部でイオンの拡散が増大し、出射スリットを通過するイオンの効率が低下したためと思われる。移動管内部の電位を変化させることで、イオンの通過効率が改善できることから、拡散の影響であることは確かである。イオンの通過効率を向上させるため、移動管の出口に新たな出射レンズを装着する予定である。新しいイオンレンズについて、圧力を考慮したイオン軌道シミュレーションの結果より、イオン強度が増加する新しい系を見出した。現在作製を行っており、設置の準備を行っている。この新しいレンズ系を用いることで、土星の衛星タイタンの大気組成を再現した実験が可能となるとと思われる。

## 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)

[雑誌論文] (計 5 件)

1) H.Nagao, H.Kanou, K.Iwamoto, M.Toyoda, Development of an ejection method from a linear ion trap using plate electrodes inserted between rod electrodes, *J. Mass. Spectrom. Soc. of Japan*, 査読, 59, 13-17, (2011)

2) K.Iwamoto, H. Nagao and M. Toyoda, Development of an ion trap/multi-turn time-of-flight mass spectrometer with potential-lift, *Eur. J. Mass Spectrom.* 査読有, 45, 249-260,(2009)

3) H. Nagao, M. Toyoda, S. Hayakawa, K. Iwamoto, T. Ichihara, K. Kawamura and K. Awazu, Unimolecular and collision-induced dissociation of singly-charged monobromide silver clusters  $Ag_xBr^+$  ( $x=2,4,6,8,10$ ), *Eur. J. Mass Spectrom.* 査読有, 45, 459-469,(2009)

4) H.Nagao, S. Hayakawa, M. Hashimoto, K. Iwamoto, M. Toyoda, Y. Shigeri, M. Jitoshio and K. Awazu, Development of tandem mass spectrometry instrument for probing high-energy electron transfer dissociation, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 査読有, 57, 123-132 (2009)

5) 岩本賢一, エレクトロスプレーイオン化: 原理編, ぶんせき, 査読無, 3, 110-114,(2009)

[学会発表] (計 10 件)

1) 岩本賢一, 低温移動管質量分析計を用いたイオン分子反応, 理研シンポジウム第1回 広がる原子分子物理研究: 宇宙空間における原子分子進化過程, 2010年12月3日, 理化学研究所

2) Kenichi Iwamoto, Low temperature Ion-Molecule reactions with Drift Tube Mass Spectrometer, Workshop on Interstellar Matter 2010, 2010/9/13, Hokkaido University

3) 岩本賢一, 芝隆太郎, 低温移動管質量分析装置を用いた三体衝突反応, 原子衝突研究協会第35回年会, 2010年8月9日, 奈良女子大学

4) 岩本賢一, イオン/分子反応のための低温移動管質量分析装置の開発, 第58回質量

分析総合討論会, 第1回アジア・オセアニア質量分析会議, 2010年6月18日, つくば国際会議場

5) 湯浅泰智, 加納英朗, 長尾博文, 岩本賢一, 豊田岐聡, リニアイオンラップからの新しいイオン引き出し方法の開発, 第58回質量分析総合討論会, 第1回アジア・オセアニア質量分析会議, 2010年6月16日, つくば国際会議場

6) Kenichi Iwamoto, Development of a drift tube mass spectrometer for low temperature ion-molecule reactions, 第26回化学反応討論会, 2010/6/3, 広島大学東広島キャンパス

7) 岩本賢一, 豊田岐聡,  $C_7H_7^+$  とキシレンのイオン分子反応, 第57回質量分析総合討論会, 2009年5月14日, 大阪国際交流センター

8) 湯浅泰智, 青木順, 岩本賢一, 豊田岐聡, リニアイオントラップから直交引き出しにおけるイオン軌道シミュレーション, 第57回質量分析総合討論会, 2009年5月13日, 大阪国際交流センター

9) 岩本賢一, 玉井 将太, イオン-分子反応のための低温移動管分析装置の開発, 原子衝突研究協会第34回年会, 2009年8月28日, 首都大学東京

10) 岩本賢一, 玉井 将太, イオン-分子反応のための低温移動管質量分析装置の開発, 第3回分子科学討論会2009名古屋, 2009年9月22日, 名古屋大学

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩本 賢一 (IWAMOTO KENICHI)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 00295734