

冷却八重極線形イオントラップによる低温イオン - 分子反応の研究

原子物理研究室 B0576024 安田和弘

【はじめに】

惑星間空間は 10~100K に亘る極低温環境下にあることがわかっており、星間分子雲における分子生成過程では、特にイオン - 分子反応が重要な役割の一つを果たしていると考えられている。観測天文学ではマイクロ波や赤外線吸収スペクトルの観測による星間分子の探索が精力的に行なわれており、現在までに 100 種類以上の分子の存在が確認されている [1]。星間分子雲の進化過程の解明は、理論的モデル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ている [2]。これらの研究を行なうためには低圧力・極低温環境下における様々な原子・分子反応過程の反応速度定数が必要である。これらの定数はデータベースとして登録されているが [3]、その測定値は過去に Selected Ion Flow Tube (SIFT) 法や Ion Cyclotron Resonance (ICR) 法などによって測定されたものが殆どであり、極低温・低圧力で直接測定されたものは少ない。また、温度依存性を考慮していない場合が殆どである。

そこで本研究では、極低温・低圧力下でのイオン - 分子反応速度定数測定が可能である冷却八重極線形イオントラップから成る実験装置の開発を目的とした。また、星間分子雲でのアンモニア分子の生成速度を決める重要な反応の一つである $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H} \dots (1)$ に注目し、反応速度定数の温度依存性の測定を行なった。この反応速度定数は、過去にペニングトラップを用いた温度 10~20K における低圧力下 ($P \sim 10^{-9}$ Pa) での測定例がある [4]。一方、SIFT 法によって、高圧力下 ($P > 70$ Pa) で温度 30~500K にわたる測定が行なわれているが、理論計算による結果と 1 桁以上のずれがある [4]。そこで、本研究ではこれ

らの測定の検証を目的として、低圧力下における温度 20~100K での再測定を行なった。

【実験装置】

図 1 に開発した実験装置の全体図を示す。極低温環境下での測定を行なうため、反応槽である八重極イオントラップは 10K 冷凍機のコールドヘッド (冷凍機セカンドステージ) に取り付けた。冷凍機セカンドステージの外にはマイクロセラミックヒーターを取り付け、トラップ領域の温度を 14~400K の範囲で変えることができるようにした。温度の測定は冷凍機セカンドステージ内面に設置された Si ダイオードにより行なった。また、各ガス圧のモニターとして分圧計を用いた。

八重極線形イオントラップの特徴として質量選別性がないことがあげられる。そこで、目的とするイオンのみをトラップする必要がある場合を考慮し、イオン生成と質量分析機能のある外部イオン源を設置した。外部イオン源と反応槽 (八重極イオントラップ) は別々の真空槽に収められ、それぞれターボ分子ポンプにより排気されている。

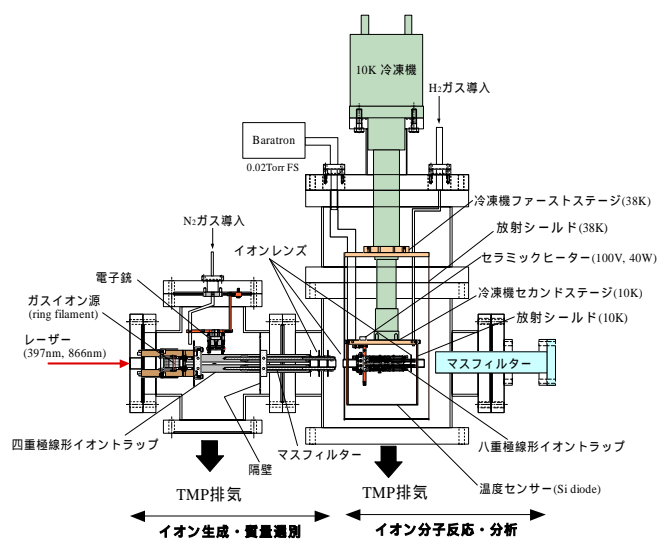
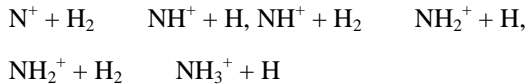


図 1 . 実験装置全体図

【実験方法】

NH_3^+ イオンの生成は、以下の方法によって行なった。UV 光を八重極線形イオントラップの横に付けた石英の観測窓から照射する。その結果、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。そして、高周波電場によって加速された電子がトラップ内のガスをイオン化する。実験では N_2 を導入し、下記の逐次反応により NH_3^+ を生成する[5]。



これらの反応は反応(1)に比べ非常に速い反応であり、反応(1)の測定に影響を与えない。実際に本研究における測定条件では N^+ , NH^+ , NH_2^+ は観測されない。

測定は以下の手順で行なった。まず、トラップ領域を目的の温度に設定する。次に、真空槽内に H_2 (10^{-3} ~ 10^{-4} Pa), He ($\sim 10^{-3}$ Pa), N_2 ($\sim 10^{-5}$ Pa)ガスを導入し、UV 光を照射して NH_3^+ イオンを生成する。設定した反応時間を経過した後に、全てのイオンを引き出す。引き出したイオンを質量分析した後、チャンネルトロンで検出する。一定の H_2 圧力のもとで、反応時間を変化させ、 NH_3^+ , NH_4^+ の時間発展を測定する(図2)。反応速度定数を決定するために重要な H_2 の絶対圧力は隔膜真空計で測定した。

【実験結果】

NH_3^+ の時間発展から求めた反応(1)の反応速度定数の温度依存性を図3に示す。低圧力下 ($P < 10^{-3}$ Pa) における温度 20~240K での反応速度定数測定は、本研究で初めて達成された。実線は理論計算による値[4]で、過去の測定値に比べて理論値との良い一致を示している。

【考察】

反応(1)の反応速度定数 k の温度依存性は、通常のイオン-分子反応には見られない特異な振る舞いをしている。その原因は、反応系と生成系の間わずかなポテンシャル障壁 ($\sim 0.2\text{eV}$) が存在し、古典経路を通る通常の反応とトンネル反応による反応速度の

温度依存性が違うためであると考えられている[4]。高温ではポテンシャル障壁を乗り越える確率が高くなるため反応速度定数が大きくなり、また低温では反応の際に生成される複合体 $\text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_2$ の寿命が長くなるため、トンネル確率が大きくなり、その結果 k が 100K 付近で極小値をとる。文献[4]の中で、SIFT 法による実験値()と理論値のずれが大きい理由として、理論計算による誤差が大きいためであると述べられている。しかし、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ペニングトラップでの実験値()の間にもずれが見られる。本研究で行なった 20K での測定結果を考慮すると、理論計算による誤差だけではなく、SIFT 法における系統誤差にも原因があると考えられる。

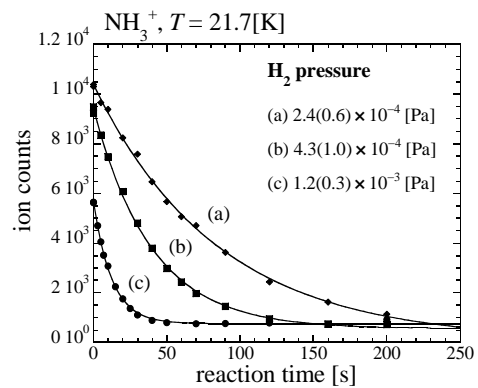


図2．反応(1)による NH_3^+ の時間発展

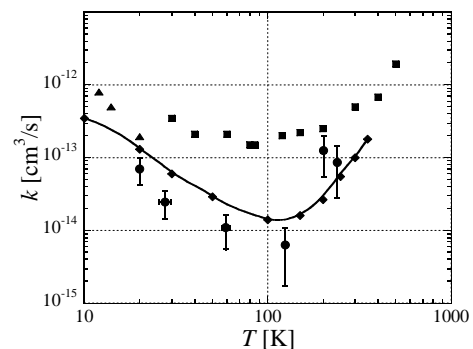


図3．反応速度定数の温度依存性

参考文献

- [1] E. Herbst, Chem. Soc. Rev. **30**, (2001) 168.
- [2] Murray J. McEwan *et al.*, ApJ **513** (1999) 287; T. J. Millar *et al.*, ApJ **340** (1989) 906; Y. Aikawa *et al.*, ApJ **620** (2005) 330.
- [3] The UMIST database for Astrochemistry
- [4] E. Herbst *et al.*, J. Chem. Phys. **94** (1991) 7842
- [5] F.C. Fehsenfeld *et al.*, J. Chem. Phys. **46** (1967) 2802