熱エネルギー領域における Ar^+ とブタン、 イソブタンとのイオン-分子反応

Ion-Molecule Reactions of Ar^+ with Butane and Isobutane at Thermal Energy

辻 正治^{*a,b)}・松村健一^{b)}・船津 剛^{b)}・河野裕之^{b)}・西村幸雄^{a, b)}

尾場瀬 宏^{c)}・香川慎二^{c)}・金高康仁^{c)}・釘嶋浩史^{c)}・吉田浩一^{c)}

Masaharu TSUJI, Ken-ichi MATSUMURA, Tsuyoshi FUNATSU, Hiroyuki KOUNO,
Yukio NISHIMURA, Hiroshi OBASE, Shinji KAGAWA, Yasuhito KANETAKA
Hirofumi KUGISHIMA, and Kouichi YOSHIDA

(Received December 21, 1992)

Thermal energy ion-molecule reactions of Ar^+ with $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ and $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$ have been studied by using a low-energy beam apparatus. The total reaction rate constants were determined to be $(7.9 \pm 2.8) \times 10^{-10}$ and $(8.6 \pm 3.1) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ for $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ and $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$, respectively. These values amount to about 60% of calculated values from Langevin theory. Major exit channels observed were C_2H_5^+ (36%), C_2H_3^+ (32%), and C_3H_5^+ (22%) for $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, while C_2H_3^+ (46%) and C_3H_5^+ (42%) for $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$. The product ion distributions suggested that charge transfer occurs through near-resonant electron jump. The dissociative ionization processes were discussed from photoelectron spectroscopic data.

1. 序

イオン-分子反応は、静電的相互作用のため、一般に中性分子間の反応と比較して反応断面積が二桁程度大きく、活性化エネルギーを持たないという特徴を持つ。そのため、放電、地球物理学（高層大気）、宇宙化学（星間分子合成）、イオン工学、放射線化学、有機化学、分析化学など、数多くの分野で重要な役割を演じており、これらの分野での諸現象の解明にはイオン-分子反応の研究が不可欠である。これまで気相中でのイオン-分子反応の研究手段として、放電フロー法、ドリフト管法、ビーム法、イオンサイクロトロン共鳴（ICR）法などが使用されてきた¹⁻⁵⁾。このうち放電フロー法とドリフト管法は、化学的に興味深い熱エネルギー領域の研究に適用できるが、作動圧力が高いために、二次反応の影響を受けやすく、生成イオンの分岐比が、反応初期分布を反映しない場合が多い点が欠点であった。一方、ビーム法とICR法は、作動圧力が低いので、二次反応の影響は少ないが、前者の場合には、入射イオンのエネルギーを低下させるにつれてビーム強度が著しく低下し、熱エネルギー領域の研究には適用が困難である

^{*a)} 九州大学機能物質科学研究所（〒816 福岡県春日市春日公園 6-1）

Institute of Advanced Material Study, Kyushu University (6-1 Kasuga-Koen, Kasuga, Fukuoka 816, Japan)

^{b)} 九州大学総合理工学研究科分子工学専攻（〒816 福岡県春日市春日公園 6-1）

Department of Molecular Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University (6-1 Kasuga-Koen, Kasuga, Fukuoka 816, Japan)

^{c)} 東和大学工学部工業化学科（〒815 福岡市南区筑紫丘 1-1-1）

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tohwa College (1-1-1 Chikushigaoka, Minamiku, Fukuoka 815, Japan)

こと、後者の場合には、イオンをトラップするための電場によりイオンが加速されるために、厳密には熱エネルギーの反応とはならないことが課題であった。最近、我々は、これらの問題を解決するために、放電フロー装置に低圧反応セルを結合させた低エネルギーイオン-分子反応装置を試作し、熱エネルギーでの Ar^+ とハロゲン化メタンの電荷移動反応の研究に適用した^{6)~8)}。

近年、ダイヤモンド膜を初めとする炭素膜の形成がプラズマ CVD 法⁹⁾やビーム法など¹⁰⁾により行われ、硬質で透過性のよい絶縁膜が得られている。CVD 法の場合、炭素源として種々の炭化水素 (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_6 など) を希ガス (He, Ar など) で希釈して用いることが多い。そのため、炭素膜形成過程の研究においては、各炭化水素の単分子解離のみならず、希ガス活性種と炭化水素分子との反応も考慮する必要がある。我々は、低エネルギーイオン-分子反応装置を熱エネルギーでの希ガスイオンと低級炭化水素とのイオン-分子反応の研究にも適用し、これまでに Ar^+ と CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_m (m=2, 4, 6)$, $\text{C}_3\text{H}_m (m=6, 8)$ との反応における反応速度と生成イオン分岐比の測定結果を報告した¹¹⁾。全反応速度は、 Ar^+ のイオン-電子再結合エネルギーと近共鳴なイオン状態が存在しない C_2H_2 では遅いが、近共鳴なイオン状態が存在するその他の分子では速く、Langevin 反応速度の 60~92% に相当した。生成物イオンとして、 C_2H_2 では、フラグメンテーションがエネルギー的に不可能なために親分子イオンのみが観測されたが、その他の炭化水素分子ではフラグメントイオンが主生成物であった。 Ar^+ と CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 との反応では、生成イオンの分岐比を光電子-光イオン同時計測法の結果と比較し、反応が遠距離での近共鳴電荷移動で進行することを明らかにした。本研究では、 Ar^+ と炭素鎖を一つ増した C_4H_{10} とのイオン-分子反応の速度定数と生成物イオンの分岐比を求め、反応機構を考察した。試料には二つの異性体 (*n*- C_4H_{10} , *iso*- C_4H_{10}) を用い、構造の相違に伴う反応機構の変化について比較検討した。

2. 実 験

実験に使用した熱エネルギーイオンビーム装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は主にイオン生成部・反応部・検出部の三つの部分からなる。イオン生成部で Ar^+ を生成し、反応部で試料と衝突させ、生じ

Fig. 1. A schematic diagram of low-energy ion-beam apparatus.

たイオンを検出部で質量分析した。

一次イオンの生成・調整などを行うイオン生成部内は、メカニカルブースタポンプ(排気速度 5000 l/min)で排気し、この時の到達真空度は約 1.0×10^{-3} Torr (1 Torr = 133.3 Pa) であった。反応イオンである Ar⁺ は、周波数 2.45 GHz、出力 100W のマイクロ波放電により生成した。生成部内の圧力はデジタルピラニー真空計で測定し、イオン生成時の圧力は約 0.2~1.0 Torr であった。放電により生じた Ar⁺ は、バッファーガス分子との多数回衝突により脱励起され、反応部の入口ノズルに至るまでに熱エネルギー分布になる。Ar のマイクロ波放電では Ar⁺ 以外に準安定原子である Ar(³P_{0,2}) も生成し、反応に関与する可能性がある。両者の相対的寄与は、Fig. 1 に示すような入口ノズル直後に設置したイオン捕集グリッドにより決定した。グリッドに適当な静電場を印加すると、生成イオンのシグナルは完全に消失した。よって、イオン生成は、すべてイオン種の反応で起こり、準安定原子は反応に関与していないことを確認した。基底状態の Ar⁺ には、エネルギーが近接する ²P_{3/2} (イオン-電子再結合エネルギー: 15.76 eV) と ²P_{1/2} (15.92 eV) との二つのスピン-軌道状態が存在する。両状態の反応領域での存在比は、Ar⁺(²P_{3/2})/SF₆⁻ 反応では ArF (B, C) エキシマー、一方 Ar⁺(²P_{1/2})/SF₆⁻ 反応では ArF (D) エキシマーが高選択的に生成することを利用して決定した^{12), 13)}。本研究条件下では放電フロー中に SF₆ を添加すると、ArF (B, C) エキシマー発光だけが観測されたことから Ar⁺ は、すべて ²P_{3/2} 状態にあると結論した。

反応部は油拡散ポンプ(排気速度 4700 l/s)で排気し、到達真空度は約 1×10^{-6} Torr であった。イオン生成部で生成した一次イオンの一部を直径 2 mm のモリブデン製ノズルを通して反応部に導き、ノズルから数センチ下流で標的分子と反応させた。試料の導入にはマスフローコントローラーを用い、流量の制御を行った。系内の圧力は電離真空計により測定し、実験時の典型的な圧力は約 $1.0 \sim 3.0 \times 10^{-3}$ Torr であった。

検出部内はターボ分子ポンプ(排気速度 300 l/s)で排気した。検出部内の圧力は電離真空計を用いて測定し、到達真空度は約 1.0×10^{-7} Torr、実験時の圧力は、約 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ Torr であった。イオンの抽出は、試料導入口から数センチ離れたサンプリグオリフィスを通して行った。この時、管の軸付近の流れを乱すことなく、またイオンを能率よく抽出するため、オリフィスにモリブデン板を用いた。オリフィスを通過したイオンは、四重極質量分析計(日本真空技術(株)製 MSQ 400 特型)を用いて検出した。装置全体は、ノズル、オリフィスを含めてすべて接地されており、Ar⁺ は加速されずに反応領域に到達し、生成イオンもサンプリグオリフィスまで加速されずに到達する。オリフィスを通過したイオンは、集束電極で集束後、四重極の入口へ導いた。この時、最高のイオン強度が得られるイオン集束電圧は 60V であった。イオン検出用の二次電子増倍管にはセラトロンを使用した。質量分析計により得られた信号は、デジタル・ストレージ・オシロスコープ(ケンウッド社製 DCS-8200 型)に取り込み、数十回の加算平均を行った後に GP-IB を通してコンピューターに取り込み、解析を行った。四重極質量分析計の各イオンの質量数に対する相対感度は、分岐比が既知であるトルエンやシクロヘキサンの電子衝撃(70 eV)によって得られた質量スペクトル¹⁴⁾を基に補正を行った。

3. 結果と考察

3.1 全反応速度定数

Ar⁺ に対して試料 (M) が過剰に存在する条件では、イオン-分子反応 (1) による Ar⁺ の減衰は、擬一次速度式 (2) で表される。

$$I(\text{Ar}^+) = I_0(\text{Ar}^+) \exp(-k_r [\text{M}] t) \quad (2)$$

ここで、 m_1^+ , m_2^+ はフラグメントを示し、 $I_0(\text{Ar}^+)$, $I(\text{Ar}^+)$ は反応初期および試料導入時の Ar⁺ のイオン強

Fig. 2. Decay of Ar^+ ion current with addition of sample gases and CO_2 .

Fig. 3. Typical mass spectra obtained by the (a) $\text{Ar}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ and (b) $\text{Ar}^+ + \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ reactions at thermal energy.

Table 1. Observed and calculated reaction rate constants for reactions of Ar^+ with saturated aliphatic hydrocarbons at thermal energy

Reactions		k_{obsd} ($\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{LGS}}^{\text{a)}$	$k_{\text{obsd}}/k_{\text{LGS}}$
$\text{Ar}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	This work	7.9 ± 2.8	14	0.57 ± 0.20
$\text{Ar}^+ + \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$	This work	8.6 ± 3.1	14	0.62 ± 0.22
$\text{Ar}^+ + \text{CH}_4$	Ref. 11	9.3 ± 3.2	11	0.85 ± 0.29
$\text{Ar}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$	Ref. 11	9.2 ± 3.0	12	0.77 ± 0.25
$\text{Ar}^+ + \text{C}_3\text{H}_8$	Ref. 11	7.8 ± 2.7	13	0.60 ± 0.21

^{a)} Calculated from LGS theory.

度, k_r は反応速度定数, $[\text{M}]$ は試料ガスの濃度 (流量), t は反応時間を表す. (2) 式から $\ln[I(\text{Ar}^+)/I_0(\text{Ar}^+)]$ を試料流量に対してプロットすると, 傾き $-k_r t$ の直線となる. 反応時間 t は, 試料導入口から質量分析計までの反応距離 L と平均流速 v で表すと $t = L/v$ となる. 本研究では流速を正確に測定することが困難なために, 反応速度が既知の CO_2 との反応 (3) を参照して (4) 式から反応速度を決定した.

$$k_3 = (5.6 \pm 1.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (15, 16)$$

$$k(\text{C}_4\text{H}_{10}) = k(\text{CO}_2) \times \frac{\ln[I(\text{Ar}^+)/I_0(\text{Ar}^+)]_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\ln[I(\text{Ar}^+)/I_0(\text{Ar}^+)]_{\text{CO}_2}} \times \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{C}_4\text{H}_{10}]} \quad (4)$$

Ar^+ と CO_2 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ との反応における Ar^+ のイオン強度と試料の流量との関係を同一条件で

Fig. 4. Branching ratios of product ions in the Ar^+ + $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ reaction as a function of the sample gas flow rate.

Fig. 5. Breakdown curve for $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Adopted from ref. 19.

の CO_2 の測定結果とともに Fig. 2 に示す。なお試料の流量が高すぎて反応部の圧力が上昇し、ノズルを通して反応部に導入される Ar^+ の量が減少することを防ぐために、試料流量は、 Ar^+ が一定とみなせる低い領域で変化させた。Fig. 2 の Ar^+ の減衰直線の傾きから Ar^+ と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$ との全反応速度を最小自乗法で決定した。得られた結果を先に報告した CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 の測定値や (5) 式から得られる Langevin-Gioumouis-Stevenson (LGS) 理論値と比較して Table 1 に示す。

$$k_{\text{LGS}} = 2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2} \quad (5)$$

α : 分極率 μ : 換算質量

なお速度定数の誤差は、 Ar^+/CO_2 反応の全速度定数の報告値の誤差 23% と実験誤差の和である。表から明らかなように、 Ar^+ と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$ との全反応速度は誤差内で一致し、異性体間に顕著な差は認められない。これまで、 Ar^+ と簡単な分子とのイオン-分子反応速度が ICR 法やイオン選別ドリフト管法により測定されており^{16), 17)}、反応速度が LGS 理論値に近く、遠距離での電子移動で反応が進行する場合と、LGS 理論値の 30% 以下で、近距離での電子移動で反応が進行する場合があることが報告されている。本研究の C_4H_{10} 異性体に対する実測値は理論値の約 60% に相当し、反応が遠距離での電子移動で進行することを示唆している。Table 1 に示すように実測値の理論値に対する比は、飽和炭化水素の炭素鎖が長くなるにつれて減少する傾向があるが、 C_4H_{10} の $k_{\text{obs}}/k_{\text{LGS}}$ 値は C_3H_8 の値とほぼ等しかった。

3.2 生成イオン分岐比

3.2.1 Ar^+ と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の反応 Ar^+ と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ との反応で得られた質量数 20~60 領域の典型的なマススペクトルを Fig. 3 (a) に示す。生成物イオンとして C_4H_9^+ , C_3H_7^+ , C_3H_5^+ , C_2H_5^+ , C_2H_4^+ , C_2H_3^+ が同定された。 m/z 41 ピークとしては、 C_3H_5^+ 以外に ArH^+ の可能性もある。しかし、先の Ar^+/CH_4 , C_2H_6

反応の研究において⁸⁾, 生成物は, すべて電荷移動で生成し, プロトン移動による ArH^+ は検出されなかったことから, 一般に Ar^+ と飽和脂肪族炭化水素との反応では, 電荷移動反応が優先し, プロトン移動反応の分岐比は小さいと推定される. よって $\text{Ar}^+/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 反応で得られた m/z 41 ピークも, すべて C_3H_5^+ とみなした.

一般に反応領域が十分低圧で単一衝突条件下で反応が起こる場合には, 得られた生成物イオンの分布は, 反応初期における分岐比を反映する. しかし, この条件が満たされない状態, つまり一次イオンと試料との二次衝突が起こり得る場合には, 二次反応の寄与を考慮する必要がある. 本実験では, 目的とする反応の分岐比および二次衝突により生成した二次イオンの挙動を見るため, 試料の各流量に対して得られた生成物イオン(一次イオン, 二次イオン)の強度の総和が 100 になるようにプロットし直し, 流量ゼロへの外挿値を一次イオンの生成分岐比とした (Fig. 4). Fig. 4 において, 流量の減少とともに, C_2H_5^+ , C_2H_4^+ , C_2H_3^+ の分岐比は増加するのに対して, C_4H_9^+ , C_3H_7^+ は減少し, 流量ゼロではゼロである. 一方, C_3H_5^+ の分岐比は, 流量に依存せず, ほぼ一定である. したがって, C_3H_5^+ , C_2H_5^+ , C_2H_4^+ , C_2H_3^+ は Ar^+ と $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ との一次反応 (6a)~(6d) で生成し, C_4H_9^+ , C_3H_7^+ は, C_2H_n^+ ($n=3\sim5$) と $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ との二次反応で生成すると結論した.

C_4H_9^+ , C_3H_7^+ 生成の二次反応としては, 既知の C_2H_n^+ ($n=3\sim5$) と飽和脂肪族炭化水素との反応¹⁵⁾から類推して, 以下の過程が重要と考えられる.

本研究で得た一次イオンの初期生成分岐比を熱化学的計算¹⁸⁾から求めた各イオンの出現電圧とともに Table 2 に示す. 本研究では出現電圧が 11.65~13.66 eV のフラグメントイオンが検出された. 先の $\text{Ar}^+/\text{C}_2\text{H}_6$, C_3H_8 反応の研究において C-C 結合の解裂で生成するフラグメントイオンの C-H 結合の解裂で生成するものに対する割合が, 炭素鎖の増加とともに 5%, 26% と増大する傾向が認められた. 炭素鎖の長い $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ では, すべてのフラグメントイオンが 1 個以上の C-C 結合の解裂を伴って生成し, その傾向が, 著しく増大することがわかった.

Fig. 5 に Chupka と Lindholm¹⁹⁾ により報告されている n -ブタンイオンの分解曲線を示す. この分解曲線はイオン衝撃法で求められているもので, 電荷移動反応は完全に共鳴的に進行するとは限らないので, 光電子-光イオン同時計測法で測定されたものほど正確ではないが, ほぼ親分子イオンの分解パターンを表すとみなせる. 一般にイオンの生成分岐比は, 反応イオンの衝撃エネルギーに強く依存するが^{20), 21)}, 本研究で得た熱エネルギーでの生成イオン分岐比は, Table 2 に示すように Chupka と Lindholm の Ar^+ の衝撃エネルギー 5 eV, 900 eV での測定値とほぼ対応している. このことは $\text{Ar}^+/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 反応では生成イオン分岐比は, 熱エネルギーから 900 eV までの広い範囲に渡って, ほぼ一定であることを示唆している. 本研究で得られた主な生成イオンの分岐比は, Fig. 5 に示すように, Ar^+ のエネルギーに等しい 15.76 eV での $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ の分解パターンと類似しているので, $\text{Ar}^+/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 反応は, 先に報告した Ar^+/CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 反応の場合と同様に, 近共鳴電荷移動により進行すると結論できる.

Table 2 には比較のために 70 eV での電子衝撃でのイオンの生成分岐比を示す. 電子衝撃では本研

Table 2. Product ion distributions in the $\text{Ar}^+/\text{C}_4\text{H}_{10}$ charge-transfer reactions and electron-impact ionization on C_4H_{10}

Reactant molecule	Product ion	Appearance potential (eV) ^{a)}	Branching fraction (%)			
			Ar^+			electron impact ^{b)}
			Thermal energy	5 eV	900 eV	70 eV
			This work ^{c)}	Chupka and Lindholm ^{d)}		API
<i>n</i> - C_4H_{10}	$\text{C}_4\text{H}_{10}^{+\cdot}$	10.55	0	0.1	0.2	4
	C_4H_9^+	11.65	0	1.5	0.9	0
	C_4H_7^+	12.51	0	2.2	1.5	0
	C_3H_7^+	11.19	0	0.7	1.2	35
	$\text{C}_3\text{H}_6^{+\cdot}$	11.16	0	1.5	1.2	4
	C_3H_5^+	13.40	22	25.3	23.5	10
	C_3H_3^+	14.96	0	0.8	4.6	4
	C_2H_5^+	12.55	36	28.5	24.9	15
	$\text{C}_2\text{H}_4^{+\cdot}$	11.65	10	8.1	9.1	11
	C_2H_3^+	13.66	32	29.0	27.6	13
	$\text{C}_2\text{H}_2^{+\cdot}$	13.52	0	0.9	1.9	2
	CH_3^+	13.35	0	0.2	1.0	2
	Other ions		0	1.2	2.4	0
<i>iso</i> - C_4H_{10}	$\text{C}_4\text{H}_{10}^{+\cdot}$	10.57	0			0
	C_4H_9^+	11.60	0			1
	$\text{C}_3\text{H}_8^{+\cdot}$	15.33	0			1
	C_3H_7^+	11.23	1			42
	$\text{C}_3\text{H}_6^{+\cdot}$	10.93	2			14
	C_3H_5^+	14.55	42			16
	C_3H_3^+	15.05	0			7
	$\text{C}_3\text{H}_2^{+\cdot}$		0			1
	C_2H_5^+	13.80	7			3
	$\text{C}_2\text{H}_4^{+\cdot}$	11.65	2			0
	C_2H_3^+	13.75	46			12
	CH_3^+	14.75	0			3

^{a)} Reference 18.^{b)} Reference 14.^{c)} Uncertainties $\pm 7\%$.^{d)} Reference 19.

究では検出されなかった C_3H_7^+ の分岐比が最も大きく、また親分子イオンも分岐比は小さいが観測されている。一般に高速電子衝撃では、イオン化は Franck-Condon 因子に支配されることを考慮すると、電子衝撃では Franck-Condon 因子の大きい 11~14 eV にイオン化される確率が高く (Fig. 6 参照)、これらの低エネルギーイオン状態から Fig. 5 の分解曲線に従って $\text{C}_4\text{H}_{10}^{+\cdot}$, C_3H_7^+ が生成すると考えられる。

Fig. 6 に木村ら²³⁾により報告されている *n*- C_4H_{10} の光電子スペクトルと各ピークの分子軌道の特性を示す。 Ar^+ のイオン-電子再結合エネルギーは 15.76 eV であり、このエネルギーは、Fig. 6 の 8, 9 番のピークに相当する。これらのピークは分子軌道計算から 10a', 9a' に帰属され、 σ_{CC} と π_{CH_2} の特性を持つ。従って、 Ar^+ と *n*- C_4H_{10} との反応では、まず、分子軌道 10a' へのイオン化が起こり、結合性電子の放出と同時に C-C 結合が開裂するか、分子軌道 9a' へのイオン化が起こり C-H 結合が開裂した後に C-C 結合が開裂し、 C_3H_5^+ , $\text{C}_2\text{H}_6^{+\cdot}$, $\text{C}_2\text{H}_4^{+\cdot}$, C_2H_3^+ などのフラグメントイオンが生成すると推定される。

Fig. 6. Photoelectron spectra of *n*-, *iso*-C₄H₁₀. Recombination energy of Ar⁺(²P_{3/2}) is shown by a dotted line.

n-C₄H₁₀: Peak 1 (*I*_v=11.09 eV, σ_{CC}), 2 (11.66 eV, π_{CH_2}), 3 (~12.3 eV, σ_{CC}), 4 (12.74 eV, π_{CH_3}), 5 (~13.2 eV, σ_{CC}), 6 (~14.2 eV, π_{CH_3}), 7 (14.59 eV, π_{CH_3}), 8 (~15.0 eV, σ_{CC}), 9 (15.99 eV, π_{CH_2}).
iso-C₄H₁₀: Peak 1 (*I*_v=11.13 eV, σ_{CH} , σ_{CC}), 2 (11.70 eV, σ_{CC}), 3 (~12.1 eV, σ_{CC}), 4 (12.85 eV, π_{CH_3}), 5 (13.52 eV, π_{CH_3}), 6 (~13.9 eV, π_{CH_3}), 7 (14.86 eV, π_{CH_3}), 8 (~15.3 eV, π_{CH_3}), 9 (15.95 eV, π_{CH_3}). Adopted from ref. 23.

Fig. 7. Branching ratios of product ions in the Ar⁺ + *iso*-C₄H₁₀ reaction as a function of the sample gas flow rate.

3.2.2 Ar⁺ と *iso*-C₄H₁₀ の反応 Ar⁺ と *iso*-C₄H₁₀ との反応で得られた典型的なマススペクトルを Fig. 3 (b) に示す。 *n*-C₄H₁₀ の場合と強度分布は異なるが、同一のフラグメントイオンが観測された。この他、強度は弱い *n*-C₄H₁₀ では検出されなかった C₃H₆⁺ も認められた。生成物イオンの分岐比の流量依存性を Fig. 7 に示す。試料流量の減少とともに C₂H₃⁺ の分岐比は大きく増加し、C₂H₅⁺, C₂H₄⁺ もわずかに増加している。一方 C₄H₉⁺, C₃H₇⁺, C₃H₅⁺ の分岐比は減少し、C₄H₉⁺ は流量ゼロでゼロとなる。C₃H₆⁺ の分岐比は流量に依存せず、ほぼ一定である。これらの実験事実から C₃H₇⁺, C₃H₆⁺, C₃H₅⁺, C₂H₅⁺, C₂H₄⁺, C₂H₃⁺ は一次反応 (10a)~(10f) で、C₃H₇⁺, C₃H₅⁺ の一部と C₄H₉⁺ のすべては、主として二次反応 (11a)~(11c) で生成すると推測される。

一次イオンの初期生成分岐比を Table 2 に示す. $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の場合と比べて C_2H_5^+ と C_2H_4^+ の分岐比は減少し、代わりに C_3H_5^+ と C_2H_3^+ の分岐比が増加している。二つの異性体間での最も顕著な相違は、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ で 36% の大きな分岐比を持つ C_2H_5^+ が 7% と激減していることである。 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ から C_2H_5^+ が生成する際には反応式 (10d) のように残りの中性フラグメントは、 C_2H_5 または $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ であり、 $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ や $\text{CH}_4 + \text{CH}$ の生成はエネルギー的に許されない。このことを考慮すると C_2H_5^+ の分岐比の差は、下記に示すように $n\text{-C}_4\text{H}_{10}^+$ から C_2H_5 や $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ の脱離は容易に起こるが、 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ では、これらの脱離には新たな C-C 結合の生成を伴う必要があり、そのような分子内結合の大きな再配列は起こりにくいことに起因すると考えられる。

$\text{iso-C}_4\text{H}_{10}^+$ の分解曲線は、測定例がなく解離過程の詳細は議論できないが、生成イオンが、近共鳴電荷移動過程で生成する $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ とほとんど等しいので、同様の近共鳴電荷移動過程で進行する可能性が高い。 Fig. 6 に $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ の光電子スペクトルと各ピークの分子軌道の特性を示す。 Ar^+ のエネルギー (15.76 eV) と共鳴エネルギー状態は 8, 9 番のピークに相当し、これらは π_{CH_3} の特性を持つ $3e, 5a_1$ 軌道の電子のイオン化により生成する。主生成物である C_3H_5^+ と C_2H_3^+ は、いったん $3e$ または $5a_1$ 軌道の電子がイオン化され、C-H 結合が解裂した後に C-C の解裂が起こると推定される。

Table 2 に 70 eV での電子衝撃でのイオンの生成分岐比を示す。電子衝撃では本研究ではわずか 1% しか検出されなかった C_3H_7^+ の分岐比が最も大きく、42% を占める。このことは $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ でも電子衝撃では Franck-Condon 因子の大きい 11~14 eV にイオン化される確率が高く、これらの状態の（前期）解離により C_3H_7^+ が生成することを示唆している。

4. ま と め

本研究では、低エネルギーイオン-分子反応装置を用いて、 Ar^+ と C_4H_{10} における全反応速度定数と生成イオン分岐比を求めた。試料には二つの異性体 ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$) を使い、構造の相違に伴う反応の変化について比較検討した。 Ar^+ と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ の全反応速度定数は、 CO_2 との反応の比較からそれぞれ $(7.9 \pm 2.8) \times 10^{-10}$, $(8.6 \pm 3.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と見積られ、ほぼ等しい、大きい値を示すことがわかった。また、両反応ともに同様な生成物が得られ、各生成物イオンの流量依存性から C_4H_9^+ は二次的に生成することがわかった。しかし、生成物の分岐比には二つの異性体の間で相違が見られ、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の場合、 C_2H_5^+ (36%), C_2H_3^+ (32%), C_3H_5^+ (22%), C_2H_4^+ (10%) であり、 $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ の場合、 C_2H_3^+ (46%), C_3H_5^+ (42%), C_2H_5^+ (7%), C_3H_6^+ (2%), C_2H_4^+ (2%), C_3H_7^+ (1%) であった。 C_2H_5^+ の分岐比の大きな相違は、異性体間の分子構造の差で説明できた。親分子イオンの分解曲線との比較から、 Ar^+ と C_4H_{10} との電荷移動反応では、いったん Ar^+ の電子再結合エネルギーと近共鳴の状態へイオン化され、その後（前

期) 解離が起こると結論した。

謝 辞 本研究を行うに当たり、文部省科学研究費(試験研究(B) No. 02555170)、伊藤科学振興会、旭硝子財団、分子科学奨励森野基金の研究助成を賜った。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) E. E. Ferguson, F.C. Fehsenfeld, and A.L. Schmeltekopf, *Adv. At. Mol. Phys.*, **5**, 1 (1969).
- 2) 平岡賢三, 質量分析, **25**, 119 (1977); *ibid.*, **26**, 1 (1978).
- 3) D. Smith and N. G. Adams, in, "Gas Phase Ion Chemistry," Vol. 1, ed. by M. T. Bowers, Academic Press, New York (1979).
- 4) 松岡伸吾, 質量分析, **30**, 99 (1982).
- 5) 武部雅汎, 質量分析, **30**, 117 (1982).
- 6) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.*, **96**, 3649 (1992).
- 7) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno, and Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 362 (1992).
- 8) M. Tsuji, T. Funatsu, H. Kouno, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8216 (1992).
- 9) H. Vora and T.J. Moravec, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6151 (1981).
- 10) S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2953 (1971).
- 11) M. Tsuji, H. Kouno, K. Matsumura, T. Funatsu, Y. Nishimura, H. Obase, H. Kugishima, and K. Yoshida, *J. Chem. Phys.*, in press.
- 12) M. Tsuji, M. Furusawa, and Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 363 (1990).
- 13) M. Tsuji, M. Furusawa, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6502 (1990).
- 14) A. Cornu and R. Massot, "Compilation of Mass Spectral Data," Heiden & Son Ltd, London, 1966.
- 15) Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe and A. Viggiano, "Gas-Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants through 1986," Maruzen, Tokyo, 1987, and references therein.
- 16) R. J. Shul, B.L. Upschulte, R. Passarella, R. G. Keesee and A. W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem.*, **91**, 2556 (1987).
- 17) R. Marx, in, "Kinetics of Ion Molecule Reaction," ed. by P. Ausloos, Plenum Press, New York, 1979 p. 103.
- 18) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, and J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, Suppl. 1 (1977).
- 19) W. A. Chupka and E. Lindholm, *Arkiv Fysik*, **25**, 349 (1963).
- 20) H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, and A.C. Gallagher, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1301 (1983).
- 21) T. T. C. Jones, K. Birkinshaw, J. D. C. Jones, and N. D. Twiddy, *J. Phys.*, **B15**, 2439 (1982).
- 22) E. R. Fisher, M. E. Weber, and P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2296 (1990).
- 23) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki and S. Iwata, "Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules," Japan Sci. Soc. Press, Tokyo, 1981.

Keywords

Argon ion

Butane

Ion-molecule reactions

Thermal ion-beam

Rate coefficient

Product ion distribution