INTEGRATED PAPER

希ガスおよび大気成分中のアルカリイオンの
移動度とクラスター反応Mobilities and Clustering Reactions of Alkali Ions in
Rare Gases and Atmospheric Molecules

武部雅汎・佐藤義之・飯沼恒一

Masahiro TAKEBE, Yoshiyuki SATOH, and Koichi INUMA

(Received September 12, 1995)

The interaction potential between the Li^+ ion and neutral atoms or molecules (Ar, Kr, Xe, N_2 , and O_2) can be estimated from the ionic mobilities measured in gases. Assuming Langevin reaction coefficient as a limiting value, we have plotted experimental reverse Li^+ ion-clustering reaction coefficients as Arrhenius plot and the activation energies for the reverse ion-clustering reactions were estimated. We found a good relationship between the activation energies and the well depth of the potential between the Li^+ ion and the neutral atoms or molecules estimated from the mobility measurement. We also found a relationship for the forward reaction coefficients, which can be deduced from the Langevin reaction coefficient and the mean trapping time calculated from the interaction potential. The quadrupole moment for the diatomic molecule such as N_2 and O_2 , plays an important role in forward ion-clustering reaction of Li^+ ions.

1. 緒 言

気相中のイオンの運動はイオンによって作られる電場の中でのイオンと原子、分子の間の力、すなわち相互作用ポテンシャルによって決まる。したがって、イオン分子反応機構を考える時もイオンと分子の間のポテンシャルが少なくとも反応の第一段階を支配している。もう少し厳密に考えて見ると、イオンと分子が近接する第一段階はこの電場によるポテンシャル内の運動と考えられる。このことに最も早く気が付き、1905年イオンの運動力学として解析し、その結果を発表したのはLangevinであった¹⁾。この理論に従って移動度の基礎理論が確立した。Langevinは大気中のイオン移動速度、移動度に関心を持ち、パリ市内で実験も行っている。その後この考え方を基本にイオン-分子の反応速度のGS理論が作られていく²⁾。これらの考え方の根底にはイオンの作る電場によって、イオン分子間にどのような相互作用が生まれ、いかなる運動をするかがある。

イオン分子反応の立場から云えば衝突確率は反応の最大値、上限を与えるもので反応の進行にはもう一段階か、または二段階が必要であるので、定性的で、大まかな言い方をすると移動度の大きいものは正方向反応速度が小さく、移動度の小さいものは正方向反応速度が大きくなると考えられる。

移動度の実験値からイオン分子の衝突断面積が得られるのは当然として、もう一つ重要な誘導結果と

してイオン-分子間のポテンシャルも得られる。このポテンシャルの深さは、もう一つの見方、平衡論的見方からするとイオンと分子の結合状態、クラスターイオンの安定性を示唆することになる。

その他、通常の移動度測定装置はイオンのドリフト速度を計測するが、この際外部電場を変化させる。このことでイオンの運動エネルギーだけ変化させることができ、反応のイオンエネルギー依存性も明らかにすることができる。

さらに移動度と拡散係数とはいずれも衝突断面積を基本としているので互いに密接な関係がある。特に熱エネルギー領域では良く知られた Einstein relation でその関係が表現できる。

移動度測定から何がわかるか、イオンクラスター反応とどのような関係にあるかを移動管 (drift tube, DT) を用いた研究例についてはやや古い但我々の報告があるので参照されたい³⁾。今回はこれまでに希ガス、酸素、窒素中で測定した Li イオンの移動度とクラスター反応正逆速度係数を反応機構、反応速度係数とポテンシャルの関係を中心にまとめてみた。

2. 移動度の理論⁴⁾

2.1 移動度の定義

いま、気体分子が数密度 N で閉じ込められている容器内に定常一様な電場 E を印加し、この中にあるイオン種をほんのわずかだけ導入する。もしイオン種が気体分子と反応しないならば系内に存在するイオン種はそれだけであり、そのイオン種は電場に促されながら分子との弾性衝突を繰り返しつつ、下流に向かって全体として平均移動速度 v_d で移動していく。この v_d と E を

$$v_d = KE \quad (2.1)$$

なる関係で結びつけ、 v_d をドリフト速度 (drift velocity)、 K を移動度 (mobility) と定義する。この関係は単に現象論的なものではあるが、実験データの整理上たいへん都合のよい式として 20 世紀初頭に見いだされ、現在も広く用いられている。移動度測定の際に実験条件として適宜採用される気体分子と温度と圧力を規格化するために、ロシュミット数 N_0 を用いて移動度を標準状態 (摂氏 0 度, 1 気圧) に換算し、

$$K_0 = KN/N_0, \quad (2.2)$$

として換算移動度 (reduced mobility) K_0 を定義する。これを用いれば (2.1) は

$$v_d = K_0 N_0 E/N, \quad (2.3)$$

あるいは、 E/N の単位として "タウンゼント (Td)" ($1\text{T} = 10^{-17} \text{Vcm}^2$) を採用し

$$v_d [\text{cms}^{-1}] = 268.68 [\text{cm}^{-3}] \times K_0 [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}] \times (E/N) [\text{Td}], \quad (2.4)$$

として利用できる。 K_0 は E/N が低い領域 (気体の温度とイオン/分子の組合せに依存するが、通常は数 Td 以下) では一定値をとるが、その増加とともに E/N に複雑に依存する関数となる。

2.2 運動量移行理論⁴⁾

移動度はしばしば "易動度" と表現されることから分かるように、気相中でのイオンの移動のしやすさを示す量である。言うなれば、イオンが電場に促されながら気体分子と頻繁に衝突を起こす過程で、その運動量やエネルギーの平均値がいかに変化 (あるいは保存) するかを目安となる量に他ならない。これを厳密に解析するためには、イオンと気体分子の速度分布関数やそれらの衝突過程に関する理論が必要であり、この取扱いは一般にかなり厄介な計算を伴う。

しかし幸いなことに、近似理論を用いて衝突過程の解析を単純化することによって移動度を非常に簡単かつ明解に説明することができる。この理論を運動量移行理論 (momentum transfer theory) という。この理論は、イオンが電場からエネルギーを獲得し、気体分子との衝突によってその一部を失う過程を多数回繰り返した後に達成される運動量とエネルギーのバランスの式を基礎としており、上記の近

似理論を除けば物理的には何等矛盾のない全く厳密な理論である。さらにありがたいことには、イオンの輸送現象に密接に関連するいくつかの重要な関係式がいつも簡単に導出できる。

まず、イオンの運動量のバランスを考えよう。電荷が e で質量 m のイオンが、電場 E に促されて質量 M の気体分子と衝突するものとする。イオンに働く力は eE であり、これは単位時間にイオンが電場から得た運動量そのものである。衝突によって失われる運動量損失を厳密に計算することは厄介なので、それを平均運動量損失と平均衝突頻度の積を可能な衝突過程について加え合わせることによって近似しよう。イオン/分子の相対運動量は μv_r である。ここに μ はイオンと気体分子の換算質量、 v_r はそれらの相対速度である。散乱角 θ を固定すると、種々の相対速度での衝突の結果の運動量損失の平均値は

$$\mu v_d (1 - \cos \theta), \quad (2.5)$$

で近似される。また、イオンの平均衝突頻度は

$$N \langle v_r \rangle 2\pi \sigma(\theta, \langle v_r \rangle) \sin \theta d\theta, \quad (2.6)$$

である。ここに $\langle v_r \rangle$ はイオン/気体分子の平均相対速度、 $\sigma(\theta, \langle v_r \rangle)$ は微分断面積である。よって運動量損失は (2.5) と (2.6) の積を θ について積分して

$$\mu v_d N \langle v_r \rangle 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sigma(\theta, \langle v_r \rangle) \sin \theta d\theta, \quad (2.7)$$

となる。ここで運動量移行断面積（あるいは衝突断面積ともいう） $Q_D(\epsilon)$ とイオンと気体分子の衝突周波数 $\nu(\epsilon)$ を

$$Q_D(\epsilon) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sigma(\theta, \langle v_r \rangle) \sin \theta d\theta, \quad (2.8)$$

$$\nu(\epsilon) = N \langle v_r \rangle Q_D(\epsilon), \quad (2.9)$$

$$\epsilon = \mu \langle v_r^2 \rangle / 2 = \mu (\langle v^2 \rangle + \langle V^2 \rangle) / 2, \quad (2.10)$$

と定義する。ここで v , V はそれぞれイオンと気体分子の実験室系での速度である。(2.7) に (2.8), (2.9) を代入すると

$$eE = \mu v_d \nu(\epsilon), \quad (2.11)$$

を得る。これが運動量バランス方程式である。

(2.1), (2.3), (2.9), (2.10), (2.11) から、換算移動度の理論式

$$K_0 = \frac{e}{N_0 Q_D(\epsilon) (2\mu\epsilon)^{1/2}}, \quad (2.12)$$

を得る。

運動量のバランスと同様にエネルギーのバランスを考え、エネルギーバランス方程式として

$$eE v_d = \frac{mM}{(m+M)^2} (m \langle v^2 \rangle - M \langle V^2 \rangle) \nu(\epsilon), \quad (2.13)$$

が得られる。(2.11) と (2.13) から $eE/\nu(\epsilon)$ を消去すると

$$\mu v_d^2 = \frac{mM}{(m+M)^2} (m \langle v^2 \rangle - M \langle V^2 \rangle), \quad (2.14)$$

この式を変形すると、イオンの平均エネルギー E_i が

$$E_i = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle V^2 \rangle + \frac{1}{2} (m+M) v_d^2, \quad (2.15)$$

と導出できる。さらに、気体分子の平均エネルギーは気体温度 T によって

$$M \langle V^2 \rangle / 2 = 3kT/2, \quad (2.16)$$

と書き換えられる (k はボルツマン定数) から、これを (2.15) に代入して実験室系でのイオンの並進エネルギーの式として

$$E_i = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} (m+M) v_d^2, \quad (2.17)$$

という関係が得られる。これが有名なイオンの平均エネルギーに関する Wannier の式である。(2.17) を (2.10) へ代入すると重心系での式

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} M v_d^2 = \frac{3}{2} kT_{\text{eff}}, \quad (2.18)$$

となり、イオンの輸送理論でしばしば用いられる実効温度 T_{eff} と他の物理量の間の関係が明らかになる。換算移動度の具体的表現は、(2.18) を (2.12) へ代入することによって

$$K_0 = \frac{2.27 \times 10^4}{(\mu T_{\text{eff}})^{1/2}} \cdot \frac{1}{Q_D(T_{\text{eff}})}, \quad (2.19)$$

となる。各物理量の単位は、 K_0 が $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 μ が原子質量単位、 T_{eff} が絶対温度、そして $Q_D(T_{\text{eff}})$ が (オングストローム)² である。

(2.19) で与えられる移動度は、定数こそ多少異なるがボルツマン方程式に基づく厳密な解析で得られている移動度の表現と完全に一致しており、運動量移行理論の明解さを物語っている。(2.4), (2.18), (2.19) を用いれば、実験で求めたドリフト速度から低エネルギー領域における衝突断面積 (運動量移行断面積) を直接決定することが可能である。

2.3 衝突断面積とイオン/分子間の相互作用ポテンシャル

2.3.1 移動度に関する Langevin の分極極限值

以上述べたように、イオンの移動度 K_0 は、衝突断面積を仲介にして気体温度 T と E/N で一義的に決定できる。Langevin は、 $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$, $E/N \rightarrow 0 \text{ Td}$ の極限で K_0 分子の分極率とイオンと分子の換算質量のみで決定できることを示した。これは Langevin の分極極限移動度 K_p として知られ、実験/理論の両面から極めて重要かつ便利な公式である。

$T \rightarrow 0^\circ \text{K}$, $E/N \rightarrow 0 \text{ Td}$ の極限ではイオンや分子の熱運動がほぼ停止し、イオンの持つクーロン場によって気体分子内に形成される誘起双極子とイオンの相互作用のみが系を支配するものと推定される。このとき、相互作用ポテンシャル $V_p(r)$ は、

$$V_p(r) = - \frac{e^2 \alpha}{2r^4}, \quad (2.20)$$

となることが証明できる。ここに e は電気素量 (イオンは 1 価と仮定) であり、 α は気体分子の分極率 (polarizability, 厳密には双極分極率, dipole polarizability), r はイオンと気体分子間の平均相対距離である。(2.20) を用いて、衝突断面積を計算し、分極極限移動度を求めると

$$K_p = \frac{13.853}{(\alpha \mu)^{1/2}}, \quad (2.21)$$

となる。ここに μ は換算質量である。各々の単位は、 K_p が $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 α が (オングストローム)³、 μ が原子質量単位である。この値は、しばしば有限温度における $E/N \rightarrow 0 \text{ Td}$ での移動度の実験値と比較・検討される。

2.3.2 移動度からポテンシャルを計算すること (逆問題)

(2.8), (2.19) から明らかなように、移動度は衝突断面積 (微分散乱断面積) を通じてイオンと分子の衝突・散乱過程と結びつけられてる。この衝突・散乱過程は、イオンと分子間の相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ と相対エネルギーによって規定される。したがって理論上は、実験で得た $Q_D(T_{\text{eff}})$ から、

$\sigma(\theta, <v^2>)$ を介して $\phi(r)$ を決定することが可能である。しかしながら、この計算を実際に行うことはそう簡単ではない。それは以下の理由による。

- (1) 一般に $\phi(r)$ はイオン/分子間の距離だけではなく、衝突の際の角度にも依存する関数である。
- (2) たとえこれを中心力場で近似できたとしても、ポテンシャルから衝突断面積を求めるためには、3重積分を数値積分法で実行する必要がある。この解を全エネルギーの範囲にわたって矛盾なく決定することはかなりむずかしい。
- (3) イオンや気体分子は一般に内部構造をもっているため、輸送現象はそれらの回転や振動エネルギーの励起や脱励起の影響を受ける。これらの断面積をも考慮するためには、多数のポテンシャルカーブを計算に含めなければならない。
- (4) これらの計算と矛盾しないように、電場存在下でのイオンの速度分布関数をボルツマン方程式を用いて決定する必要がある。

移動度から相互作用ポテンシャルという微視的物理量を決定するこの種の問題を“移動度に関する逆問題”といい、20世紀初頭から多くの研究者達を悩ませ続け、現在に至っている。ここでは逆問題に立ち入る余裕がないので、興味をお持ちの方々は文献4を参照していただきたい。

3. 移動度測定法

3.1 TOF 法

3.1.1 輸送方程式の解（イオン/分子反応を起こさない系）

電場によって気体中を移動するイオンの群れ（イオンスウォーム）の振舞を記述する方程式を一般に輸送方程式と呼ぶ。この方程式は、ある時刻におけるある位置でのイオンの数密度を表すので、時間と空間座標を含んだ以下のようなものとなる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho - v_d \cdot \nabla \rho + S, \quad (3.1)$$

ここに、 ρ はイオンの数密度（時間と空間座標の関数）であり、 D は拡散係数、 v_d はドリフト速度、そして S は発生項である。(3.1) の右辺のドリフト速度を 0 にすれば、良く知られた拡散方程式（あるいは熱伝導方程式）となる。つまりイオンの輸送現象とは、電場によって平均速度 v_d で移動するイオン群にその拡散現象が重畳されたものといえよう。拡散現象は電場方向とそれに直角方向で一般的に異なるものと予想されるので、通常 D をテンソルで表現する。

(3.1) の解は一般に初期条件や境界条件によって異なるが、ドリフトチューブ実験では電場方向を軸 (z 座標) とする円筒座標を用いてこれを解き、

$$J = -D_L \frac{\partial \rho}{\partial z} + v_d \rho, \quad (3.2)$$

で表されるイオン電流密度解 J を採用する。その基本解は、

$$J(z, t) = \frac{C}{t^{5/2}} \exp\left[-\frac{(z - v_d t)^2}{4D_L t}\right], \quad (3.3)$$

となる。ここに C は定数、 z はイオンのドリフト距離、 D_L は軸方向 (z 方向) の拡散係数である。

実験で直接測定できるのは、イオンのドリフト距離を一定とした場合でのイオン電流の時間変化であり、これを一般に到着時間スペクトル (Arrival Time Spectrum: ATS と略す) と呼ぶ。この ATS は、基本的に (3.3) の z を一定値で置き換えたスペクトルに対応するので、これらの比較・検討から正確なドリフト速度（移動度）や拡散係数の決定ができる。

3.1.2 輸送方程式の解（イオン/分子反応を起こす系）⁴⁾

気体中を拡散・移動するイオンは、その静電場でまわりの気体分子を引きつけてしばしばイオン/分子反応を起こし、いわゆるクラスターイオンを作る。系の条件が適当であれば新たな生成反応がどんどん進行し、次々に新しいクラスターイオンを系内に生み出していく。しかしこれらのクラスターイオンの静電結合エネルギーはただか 1 eV 程度と小さく、並進エネルギーが増大すると逆反応によって分解してしまう。ドリフトチューブ中のイオンスウォームは、多種類のクラスターイオン間でこのような正逆反応が常時進行している不均一輸送・反応系と考えることができる。最近筆者らは、この系を解析するための連立輸送・反応方程式の一般解を導出したので、ここにその概略を述べよう。

いま n 種類のイオンが存在する輸送・反応系を考え、それらの数密度 ρ_i ($i=1,2,\dots,n$) は周りの気体分子の数密度に比べて十分に小さいものとする。このような系ではイオン/イオン衝突は無視することができ、反応は全てクラスターイオンの生成・消滅反応のみ（線形過程）と考えてよい。 i, j イオン種間の反応周波数 α_{ji}, α_{ij} を以下のように定義する。

$$\rho_i \xrightleftharpoons[\alpha_{ij}]{\alpha_{ji}} \rho_j, \quad (3.4)$$

n 種のイオンの数密度の時間的・空間的变化を記述する連立輸送・反応方程式は

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 \rho_i - v_{di} \cdot \nabla \rho_i + R_i \rho_i + \sum_{k \neq i}^n \alpha_{ik} \rho_k, \quad (3.5)$$

($i=1, 2, \dots, n$)

となる。ここに D_i と v_{di} はそれぞれ i 種イオンの拡散テンソルとドリフト速度、そして R_i は i 種イオンの減少反応にかかわるすべての反応周波数の和であり、

$$R_i = \sum_{m \neq i}^n \alpha_{mi}, \quad (3.6)$$

と表現できる。

(3.5) はフーリエ変換と行列演算により解くことができる。ドリフトチューブ実験で通常興味あるのは電場方向 (z 軸) の基本解 $Z_i(z, t)$ であり、それは

$$Z_i(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i(\omega, t) \exp(i\omega z) d\omega, \quad (3.7)$$

と導かれる。ここで

$$\varepsilon_i(\omega, t) = \sum_{q=1}^n \left[\mathcal{A}_i(\lambda_q) \exp(\lambda_q t) / \sum_{k=1}^n \mathcal{A}_{kk}(\lambda_q) \right], \quad (3.8)$$

であり、 λ_q は以下のような行列 A の n 個の固有値である。

$$A = \begin{bmatrix} T_1 & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \cdots & \alpha_{1i} & \cdots & \alpha_{1n} \\ \alpha_{21} & T_2 & \alpha_{23} & \cdots & \alpha_{2i} & \cdots & \alpha_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{i1} & \vdots & \vdots & \cdots & T_i & \cdots & \alpha_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{n1} & \cdots & \cdots & \alpha_{ni} & \cdots & T_n \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

$$T_i = -D_{zi}\omega^2 - iv_{di}\omega + R_i. \quad (3.10)$$

ここで D_{zi} は i 種のイオンの軸方向拡散係数である。また $\mathcal{A}_i$ は行列式 $|A - \lambda E|$ の i 列をフーリエ変換された初期条件ですべて置き換えた行列式、そして $\mathcal{A}_{kk}$ は $|A - \lambda E|$ の (k, k) 要素の余因数である。

解 (3.7) は積分形で表現されているが、この主たる理由は固有値 λ_q を決定するために n 次の代数方

程式を解かなければならず、この一般解が解析的に得られないことによる。しかしフーリエ逆変換は計算機を用いた数値積分法によって簡単に行うことができ、多数の輸送・反応過程が競合した多種類のイオン群の初期状態から動的平衡状態に至る間の ATS の複雑な振舞を調べることが可能となる。この解のもう一つの特長は、これによって動的平衡状態での ATS の解が解析的に導けることである。この漸近解によって、動的平衡状態に潜む輸送係数と反応速度係数に関する情報を引き出すこともできる。詳しくは文献 5~8 を参照していただきたい。

4. 希ガス中のアルカリイオン移動度

4.1 Li^+ -Ar, Kr, Xe

放射性元素を除く、希ガス-アルカリイオンの組み合わせ 25 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ -He, Ne, Ar, Kr, Xe) の中、通常の測定装置（室温、ガス圧 100 Torr 以下）でクラスター反応が観測されるものはこの三つのみである。したがって、移動度とクラスター反応の関係を詳細を知るにはこの組み合わせの計測、解析が重要であるので測定を行った⁹⁾。この組み合わせの中で、 Li^+ -Ar の移動度については数例の報告があるが、Kr, Xe については 1930 年代に Tyndall によって報告された零電場換算移動度 (zero-field reduced mobility) があるのみで広いエネルギー範囲の測定はなかった。測定されなかった理由は明らかではないが、クラスター反応による反応量が無視できない条件では移動度の測定にはやや困難が伴うことを予想したからではないかとも考えられる。しかし実際に測定を行ってみると Li^+ イオンとクラスターイオンとは大きく移動度が異なり移動度測定にはクラスター反応はあまり大きな障害ではなかった。むしろ逆反応が大きい系、ここでは Li^+ -Ar が相当する。では逆反応のために親イオンとクラスターイオンとが平衡状態で移動し、見かけ上一つのイオン種のように測定されるので、この場合には注意が必要である。

4.2 実験

ここで用いた DT 装置、測定法、解析法については他に報告¹⁰⁾をしているので詳細はそれに譲るとして、簡単に述べると以下ようになる。

4.2.1 測定原理

イオンを飛行時間に比較して短いパルス状にし、気体中に配置した電極で作られた一様電場中を飛行させ、飛行時間を計測する。基本的には TOF 計測である。イオンをパルス化するのには電子シャッターを用いる。飛行時間の経過に従って、拡散による広がり、反応による広がりが起こり、最終電極に到着する時間と到着イオン数、到着時間スペクトル (Arrival Time Spectra, ATS) が得られる。これを解析することで、移動度、拡散係数、正逆反応速度係数の測定ができる。

4.2.2 イオン源

イオンの生成法は極めて多種存在するが、単独のイオンをできるだけ低エネルギーで気体中に取り出しができるものは多くはない。従来、この目的には熱放出型イオン源が利用されてきたが、 Li^+ イオンの生成は他の不純物イオンに妨害され、困難であった。そこで新しくゼオライトを用いたイオン源の作成法を考案し、それによって比較的容易に可能となった¹¹⁾。その方法の概略を述べると、市販の zeolite A を使って、水溶液中でイオン交換によってアルミノシリケート中の Na^+ イオンを他のアルカリイオン、ここでは Li^+ イオンと置換し、乾燥したものを白金フィラメントに塗布し、イオン放出体とする。他のアルカリイオンの場合はこの方法だけで概ね純粋に目的のイオン種を取り出すことができるが、 Li^+ イオンはこの段階では他のアルカリイオンが優勢である。そこで概略 12 時間程度の予備イオン放出を真空中で電場を掛けながら行くと、しだいに他のイオン種は少なくなり、 Li^+ イオンのみの放出体となる。この放出体の特性は Richardson-Dushman 式で良く表現され、飽和電流密度は放出体

の面積 0.5 cm^2 のもので $100 \mu\text{A}$ 程度可能である。

4.2.3 反応容器

ここで用いた Li^+ イオンは極めて反応性に富み、極微量の極性分子と反応しクラスターイオンを作る。不純物との反応速度係数を $\sim 10^{-28} \text{ cm}^6/\text{s}$ と仮定した試算によると、通常の条件（ガス圧 1 Torr, 飛行時間 1 ms, 反応割合 0.01, 容器 50 L, 排気速度 100 L/s）で反応容器の到達真空度は約 1.5×10^{-8} Torr を必要とする。このためには導入ガスの純化、反応容器の材料も超高真空に耐えられるものを使用する必要がある。

4.2.4 実験方法

ATS の最大値から得られた各距離の飛行時間と飛行距離とを結び直線が得られ、移動度はこの直線の傾きから得られる。これを各 E/N ごとに行う。この直線は極めて良い直線性を示すが、ゼロ点を通過する直線にはならない。しかも切片の値は測定条件で変化し、一定値にもならない。この原因は使用した電子シャッターに在ると考えられるが明瞭な確認は未だなされておらず、シャッターの改良のめども立っていない。

測定可能な E/N の上限は圧力を下げることで実現されるが、イオンの移動速度が速くなり、シャッターの応答、測定系の応答で上限が定まる。下限については印加電圧を下げるか、圧力を上げることで対応できるが、電圧を一定値以下に下げたときは先述の直線は得られず電圧依存を示す。これは印加電圧が低いときは電極間の電場は印加電圧、距離から得られるものとは異なることが考えられる。一方、圧力を上げる方はクラスター反応が 3 体反応であるので圧力の 2 乗で充填ガスとの反応が顕著となること、不純物との反応も大きくなるため目的のイオンの移動度を得ることは困難となる。

4.2.5 誤差

この測定は極めて注意をはらった実験でも、総合して精度は $\pm 1\%$ 程度と考えられるが、その中で最も大きな要因は温度分布である。イオンの発生に熱イオン放出体を使っているためにイオン源付近とコレクター付近とは温度が異なる。できるかぎりこの誤差を小さくするためにイオン放出体のフィラ

Fig. 1. Experimental mobility curve for Li^+ ions in Ar, Kr, and Xe.

メントを小さくし、入力電力も 1 W 以下にするなど工夫をした。次に大きいのは圧力計の精度である。これもいくつかの校正済みの圧力計ヘッドと使用したヘッドとを比較し補正を行った。

4.3 実験結果

4.3.1 移動度曲線 (Mobility Curve)

このような方法で得られた移動度と E/N との関係を通常移動度曲線と呼ぶ。Li⁺-Ar の移動度曲線についてこれまでの結果と比較すると、compiled data¹²⁾ とは良い一致を示す。Kr, Xe については移動度曲線の測定例がないので、比較はできなかった。測定された移動度曲線 ($E/N-K_0$) を見ると Ar, Kr, Xe いずれも良く似た形であり、 E/N の低いところ、すなわちイオンエネルギーがほとんど熱エネルギー程度の領域では移動度は一定の値を示していることがわかる。これを Fig. 1 に示す。この値を電場ゼロまで外挿した値が零電場換算移動度 (zero-field reduced mobility) である。多くのデータ集などではこの値のみを示すことが多い。電場強度が上がるにつれてしだいにイオン移動度は大きくなり、場合によっては熱エネルギーでの値の 1.7 倍程度まで大きくなり、その後また移動度は小さくなる。この広い範囲での移動度曲線から重要な相互作用ポテンシャルを求めることができる。

4.3.2 零電場換算移動度

これまで報告のあった測定値の中では我々の測定値は Langevin 値、 K_p に最も近いが、測定値は K_p と比較するとそれぞれ Li⁺-Ar 2.3%, Li⁺-Kr 4.9%, Li⁺-Xe 3.0% 大きい。

4.3.3 Generalized Mobility Curve¹³⁾

イオン-原子間のポテンシャルの形として斥力項のべき乗を n 、引力を 6, 4 のべき乗とコアの大きさ (a として表現する) を入れた形 ($n-6-4-a$) から衝突積分の計算を行い、実効換算温度、 T^*

$$T^* = kT_{\text{eff}}/\varepsilon \quad (4.1)$$

と置くと、移動度曲線が最大になる点の実効換算温度、 $T_{\text{eff max}}^*$ は Li⁺ で 1.7, Na⁺ 1.6, K⁺ 1.5, Rb⁺

Fig. 2. Generalized mobility curve for Li⁺ ions in rare gases.

1.5, Cs⁺, 1.4 であることが分かった。これで横軸を換算実効イオン温度で描くと移動度曲線は統合した曲線として各イオンごとに得られる。ここでは Li⁺ イオンの曲線を Fig. 2 に示す。このことから次式 (4.2) を使えばイオン-原子間のポテンシャルの深さ、 ϵ が推定できる。

$$\epsilon = \frac{2E_{\max}}{3T_{\text{eff}}^*} \quad (4.2)$$

ここで $E_{\max}$ は移動度が最大になる時のイオンのエネルギーである。衝突積分数値計算を行う煩雑さを避けるため、大まかに T_{eff}^* をいずれのイオンも 1.5 と仮定しても、20% 程度の誤差で推定でき、その時のポテンシャルの深さ、 ϵ はイオンエネルギーの 0.44 倍という簡単な関係となる。逆に移動度から推定したポテンシャルの深さを使って、アルカリ希ガスの移動度曲線を規格化すると、ガスの種類によらずイオンごとに一つの曲線に統合できる。イオンごとにもよらない統合された曲線はイオンの大きさを考慮すれば可能となる。

4.3.4 希ガスとアルカリイオンのクラスター正反応¹⁴⁾

イオンクラスター正反応速度をイオンのエネルギー範囲 Ar では、41-67 meV, Kr 43-129 meV, Xe 48-207 meV で測定した。熱エネルギーに近い、測定中で最もイオンエネルギーの低い時の反応速度は Ar で 1.64×10^{-31} cm⁶/s, Kr 2.46×10^{-31} cm⁶/s, Xe 3.73×10^{-31} cm⁶/s で、エネルギーの増大に伴って反応速度はおおよそ $E^{1/2}$ で低下している。

4.3.5 逆反応速度と活性化エネルギー¹⁴⁾

逆反応速度は 2 分子反応である。連子法¹⁵⁾を使うことで、クラスターイオンの分解反応、すなわち、逆反応の反応速度も求められる。40-44 Ar, 40-48 Kr, 40-43 Xe meV の範囲で測定した。それによると極めて大きいエネルギー依存性が観測され、わずか 10 meV の上昇でおおよそ 10 倍逆反応速度係数が大きくなっている。

イオンの運動エネルギーが大きくなった極限では、逆反応速度係数は Langevin 反応速度係数、 k_c

$$k_c = 2\pi e \left(\frac{\alpha}{M_r} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

になる、言い換えると衝突したら必ず分解する、と仮定して Arrhenius plot を行い、それぞれの活性化エネルギーを求めた。 α はガスの分極率、polarizability (厳密には双極子分極率、dipole polarizability), M_r はイオンとガス分子との換算質量である。

Arrhenius plot から反応の活性化エネルギーは、Li⁺-Ar は 0.34 eV, Li⁺-Kr 0.45 eV, Li⁺-Xe 0.49 eV となった。これをポテンシャルの深さ、Li⁺-Ar 0.55 eV, Li⁺-Kr 0.71 eV, Li⁺-Xe 0.90 eV との関係をもてみるとお互いに良い相関があり、ポテンシャルの深さから逆反応速度係数が算出できる。

5. 希ガス-アルカリイオンのクラスター反応機構

Langevin 反応速度係数は 2 体反応を説明するもので、正方向イオンクラスター反応のように 3 体で進行する反応の説明には直接利用できない。そこで 3 体反応は 2 体反応が連続して起こると考える。

ここで A^+ イオン、 X はクラスターの ligand で * は励起状態を表す。この反応式の中で励起状態とは高いレベルにある平衡状態とは考えず、イオンと ligand がある作用半径内に存在している状態と考える。見方を変えれば、作用半径内に滞在する ligand の平均捕捉時間、 τ がこの状態の寿命と考える。その寿命内でもう一度 ligand が第 3 体に衝突したときに反応が進行するとし、その衝突断面積を Langevin 反応速度とすると、正方向反応速度係数、 k_f は

$$k_f = k_c^2 \tau (1 - p) \quad (5.2)$$

で表される。ここで p は第3体が衝突してもクラスターが生成せず、分解する場合の確率を意味するが、 k_f が上限を与えるとするところでは p を0としてもよい。(実際のLiイオンのAr, Kr, Xeの場合は逆反応速度係数からみても小さいことが予想され、無視できる) 結局 k_f は

$$k_f = k_c^2 \tau \quad (5.3)$$

となる。この平均捕捉時間を先に移動度から求めたポテンシャルの形 ($n=6-4-a$) で、作用半径としてポテンシャルの深さが入射イオンのエネルギーの1.5倍のところとし、計算すると実験値との一致が良い。平均捕捉時間のポテンシャル依存性は小さく希ガス間ではあまり大きな差は現れない。結局反応速度係数の大きさはLangevinの断面積で定まる。しかしLangevinの断面積から求められる速度係数は、Langevin断面積が速度に反比例することで速度係数にはエネルギー依存性がないことになっている。しかし現実にはエネルギー依存性は存在し、平均捕捉時間のエネルギー依存性を考慮すると正反応速度係数のエネルギー依存性を良く説明できる。これはligandが希ガスという極めて簡単な構造のものであるためであって、希ガスであっても反応速度係数より精度の高い値を求めようとする場合や、または分子などのように複雑な構造、励起レベルが存在する場合の反応速度係数を理論的に求めようとするならば、考慮すべき問題はポテンシャルの方向依存性、励起レベルなど多くを必要とする。

6. 分子気体中のアルカリイオン移動度

希ガスと同様の方法で移動度を計測するとFig. 3のような結果となる。移動度曲線の形は希ガスとおおまかには似ているがいくつか異なる点がある¹⁶⁾。第一に零電場換算移動度がLangevin値、 K_p よりいずれも小さい。また酸素ではあまりはっきりしないが、窒素ではイオンエネルギーが上昇するに従っていったん移動度が小さくなり、その後上昇する、すなわち谷が見られる。この傾向の大きさは四重極モーメントの違いで説明することができる。

Fig. 3. Experimental mobility curve for Li^+ ions in O_2 and N_2 .

Fig. 4. Experimental forward ion-clustering reaction rate coefficients for Li^+ ions with O_2 and N_2 .

Table 1. Parameters for Interaction Potential

	n	γ	δ	a^*	ϵ
Li^+-N_2	8	0	0.3	0.14	0.57
Li^+-O_2	8	0	0.05	0.08	0.62

Table 2. Calculated Mean Trapping Time

Ion energy (meV)	Mean trapping time (ps)	
	Li^+-N_2	Li^+-O_2
40	0.117	0.110
60	0.0847	0.0815
80	0.0673	0.0658
100	0.0564	0.0556

7. 分子気体とのクラスター反応

正反応速度係数

この系のクラスター反応も希ガスと同様圧力依存性を測定すると圧力の2乗で反応が大きくなり、反応機構として3体反応を示す。反応速度の大きさは希ガスの10倍以上あり、速い反応であることが分かる。測定した反応速度係数をFig. 4に示す。しかし移動度の大きさはそれほど希ガスとの差がない。さらに窒素と酸素を比較してみると、移動度には大きな差がないのに、反応速度係数には数倍の違いが見られる。この理由を探るために、酸素と窒素の分子定数を見てみると、分極率(polarizability)は窒素で $1.76\text{\AA}^3$ 、酸素 $1.60\text{\AA}^3$ 、と大きな差はない。したがって、Langevin反応速度、 k_c も窒素 1.32×10^{-9} 、酸素 1.24×10^{-9} 、とあまり変わりはない。また平均捕捉時間を移動度から求めたポテンシャル

Table 3. Experimental Mean Trapping Time and Calculated Value Based on Eq. (7.1)

	Li ⁺ -N ₂		Li ⁺ -O ₂	
	Calcd.	Exptl.	Calcd.	Exptl.
40	1.59	1.61	0.64	0.585
60	1.30	1.26	0.52	0.455
80	0.86	1.03	0.35	0.358
100	0.72	0.861	0.29	0.319

(Table 1) から求めてみると, Table 2 のようになって, ポテンシャルの形にはあまりよらないことが分かる.

酸素と窒素の分子定数を比べてみると四重極モーメントの値は酸素, $-0.39 (10^{-26} \text{ esu})$, 窒素 $-1.52 (10^{-26} \text{ esu})$ と大きく異なる. 正方向反応速度係数の測定値から (5.3) 式に従って平均捕捉時間を出し, 四重極モーメントの値と比較すると良い相関があり

$$\tau_{\text{exp}} = 10.9 \tau_{\text{calc}} |\mu_q|^{2/3} \quad (7.1)$$

のような関係が得られた. (7.1) 式から得られたものを calculated とし, 実験から得られたものを exp として, これを Table 3 に示す. この関係から正方向クラスター反応速度係数, k_f は

$$k_f = 10.9 k_c^2 \tau_{\text{calc}} |\mu_q|^{2/3} \quad (7.2)$$

で表すことができる. 正確にはポテンシャルから, 平均捕捉時間を計算し, 四重極モーメントの値から正方向反応速度係数は算出できるが, もっと簡単に, 分極率と四重極モーメントだけから推定できる.

8. 2 原子分子のクラスター反応機構

移動度からポテンシャル, ポテンシャルから, 正逆反応速度係数の算出とつながっていて, 正方向イオンクラスター反応の反応速度係数が希ガスとは異なり, 分極率 (polarizability) だけでは説明できず, 四重極モーメント (quadrupole moment) が重要な働きをしていることが分かる. permanent dipole の小さい, CO の実験結果も, この式に良く従うことから, 4 重極モーメントの重要性は明らかである. polarizability, quadrupole moment が主要な働きをしている場合についてはおおまかな推定がつくことになるが, 最も重要な permanent dipole の大きな分子に関してはこれからの課題である.

また移動度間の関係を考えてみると, 酸素, 窒素では 10% ほどの違いしかないのに, 反応速度では 3 倍も異なるなど大きな違いを見せている. これは移動度が単に運動量移行のみを観測しているのに対して, 反応ではわずかな非弾性効果も大きく現れることを示しているのではなからうか.

9. ま と め

アルカリイオンの代表として, Li⁺ イオンの希ガス, 酸素, 窒素中の移動度と正逆反応速度係数との関係をまとめた. これによると移動度は大まかに Langevin の断面積で表すことができるのに反して, 反応速度係数は Langevin の反応速度係数だけでは表現できない. Langevin の断面積は分極による引力, 4 乗ポテンシャルのみを考えて導出し, その断面積が速度に逆比例することから, 反応速度係数にはイオン速度に関する項が消えている. 移動度はこの 4 乗力で大まかに説明できるのに, 反応ではそれに加えて, 逆反応では活性化エネルギー, 正反応では平均捕捉時間などが必要となる.

permanent dipole を持つ分子は移動度も Langevin の値とは大幅に異なる. これは近接する段階からすでにポテンシャルが 4 乗だけを考えたものとは大幅に異なることを意味し, したがって反応速度

係数も大きく異なる。この問題についても移動度からイオンの運動を推察し、反応機構の推定も可能と考えるが、これは今後の課題である。

文 献

- 1) P. Langevin, *Annales de Chimie et de Physique, Ser. 8*, 5, 245-288 (1905).
- 2) G. Gioumousis and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3103 (1958).
- 3) 武部雅汎, 質量分析, **30**, 117 (1982).
- 4) E. A. Mason and E. W. McDaniel, "Transport Properties of Ions in Gases," Wiley, New York (1988).
- 5) K. Iinuma, *Can. J. Chem.*, **69**, 1090 (1991).
- 6) K. Iinuma and M. Takebe, *Can. J. Chem.*, **70**, 1604 (1992).
- 7) K. Iinuma, N. Sasaki, and M. Takebe, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6907 (1993).
- 8) K. Iinuma, T. Hamano, and M. Takebe, *J. Chem. Phys.*, **101**, 2949 (1994).
- 9) M. Takebe, Y. Satoh, K. Iinuma, and K. Seto, *J. Chem. Phys.*, **76**, 2672 (1982).
- 10) M. Takebe, Y. Satoh, K. Iinuma, and K. Seto, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4071 (1980). 武部雅汎, 佐藤義之, 飯沼恒一, 瀬戸邦夫, 応用物理, **50**, 1040 (1981).
- 11) Y. Satoh, M. Takebe, and K. Iinuma, *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 138 (1987).
- 12) H. W. Ellis, R. Y. Pai, and E. W. McDaniel, E. A. Mason, and L. A. Viehland, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **17**, 177-210 (1976); H. W. Ellis, and E. W. McDaniel, D. L. Arbritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, and E. A. Mason, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **22**, 179-217 (1978); H. W. Ellis, M. G. Thacston and E. W. McDaniel, and E. A. Mason, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **31**, 113-151 (1984); L. A. Viehland and E. A. Mason, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **60**, 37-95 (1995).
- 13) M. Takebe, *J. Chem. Phys.*, **78**, 7223 (1983).
- 14) M. Takebe, Y. Satoh, K. Iinuma, and K. Seto, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5283 (1982).
- 15) M. Takebe, Y. Satoh, K. Iinuma, and K. Seto, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5028 (1981).
- 16) Y. Satoh, M. Takebe, and K. Iinuma, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6520 (1987).