

イオン-中性分子クラスター反応のための 交差分子線装置

手島 光司*・田中健一郎**・加藤 立久**・小谷野猪之助**

(1982年1月6日受理)

CROSSED-BEAM APPARATUS FOR ION-CLUSTER REACTION

By

Koji TESHIMA, Kenichiro TANAKA, Tatsuhisa KATO, and Inosuke KOYANO

Abstract: An outline of the crossed-beam apparatus for ion-cluster reaction and its performance as a molecular beam generator is reported. Relative intensities and speed ratios of argon, helium and hydrogen beams from room temperature and liquid nitrogen cooled sources with 30 μ m diameter orifice at pressures of 1-6 atm are measured using the time-of-flight method. Sufficiently narrow velocity spreads (high speed ratios) for crossed-beam experiments with ions are obtained. With the cold source, up to about 2% of hydrogen monomer to dimer signal ratio can be obtained and make it possible to use the apparatus for ion-cluster crossed-beam experiments.

概 要

イオン-クラスター反応のための交差分子線装置の概要と中性分子線およびクラスター分子線生成装置としての性能について報告する。飛行時間法を用いて室温および液体窒素冷却したノズル径 30 μ m, ノズル圧力 1~6 気圧のアルゴン, ヘリウムおよび水素からの分子線の相対強度と速度比が調べられた。イオンとの交差分子線実験に対して十分に狭い速度拡がり(速度比)の分子線が得られた。冷却したノズルを用いて約 2% までの水素分子線とその二量体の信号

* 京都大学工学部

** 分子科学研究所

比が得られ、本装置がイオン-クラスター交差分子線実験に使用できることが判った。

1. ま え が き

複数個の分子が会合した分子（中性分子クラスター又はクラスターと呼ぶ）とイオンの反応は、これまで多く研究されてきている通常のイオン-分子反応とは異ったものであることが予測される。例えば



のような二分子会合反応は、輻射を伴う場合の他、三体衝突が起り得ない条件では反応確率は極めて小さく観測されていない。しかし H_2 分子のクラスター分子 $(\text{H}_2)_2$ との反応



では、 H_2 分子が既に第三体として衝突相手に含まれているという観点から、反応は大きな確率で起きることが予想される。クラスターの数を $(\text{H}_2)_2, (\text{H}_2)_3, \dots$ と増加させた場合の反応速度や生成物の変化も興味深い。即ちこのようにクラスター分子を大きくしてゆくことによって、気相反応から複雑な凝縮系反応への素過程の推移を観測することができる。例えば分子Aにn個の分子Cが結合したクラスター $\text{A}(\text{C})_n$ とイオン B^+ の反応



をnの大きさを変えて調べることにより、これまで殆んど手掛りのなかった溶媒分子の挙動を明らかにすることができる。

本装置は以上のような目的のために分子科学研究所・分子集団系に設置された。本報告では、その装置の概要と中性分子線およびクラスター分子線生成に関する予備的実験結果について述べる。

2. 装置の概要

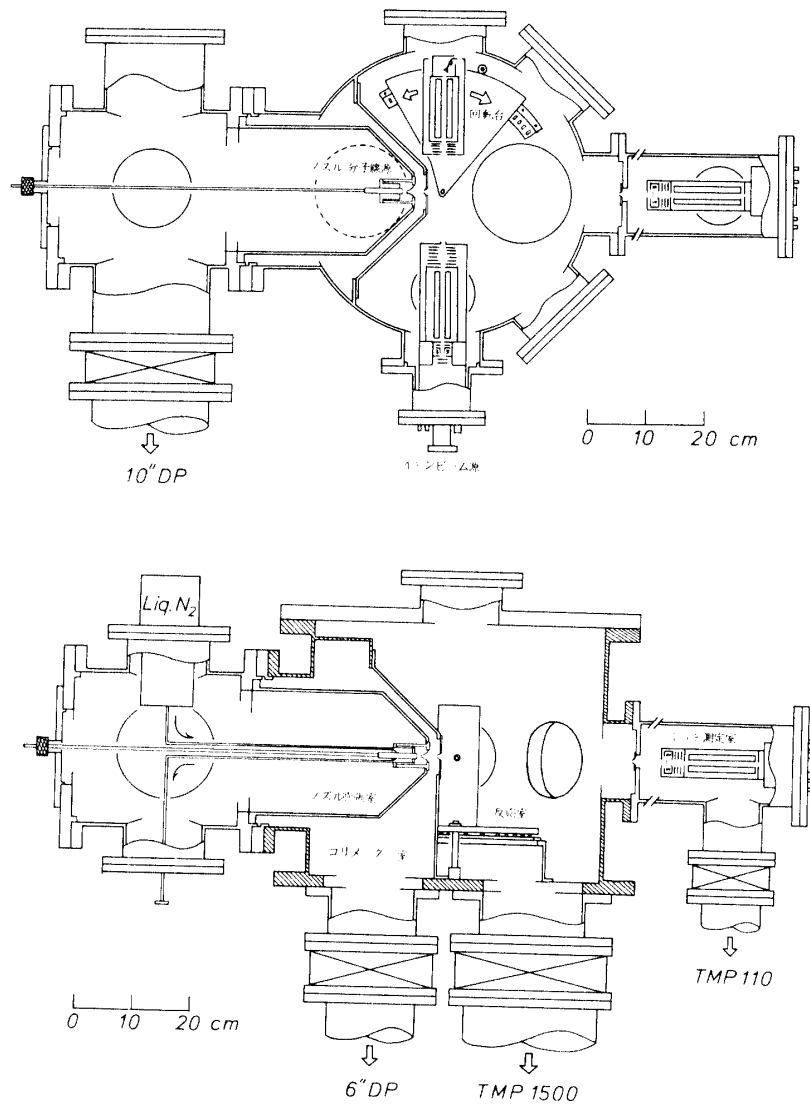
第1図に示すように、本装置は中性分子クラスターを生成するための超音速ノズル分子線源と、それに直交する方向にイオンビーム源、および衝突中心で生成された2次イオンの速度および角度分布を測定するための四重極マス・フィルターで構成されている。クラスター分子を効率よく発生させるために、ノズル部は液体窒素冷却が行えるようになっている。ノズル部の設計は参考文献1に従い、ノズル・スキマー間距離の調節が外部より行えるようになっている。ノズルには電子顕微鏡絞り板（日本電子株式会社）を利用し、スキマーには市販のもの（Beam Dynamics社）を用いている。ノズル・スキマー間（ノズル膨張室）、スキマー・コリメーター間（コリメーター室）は各々10および6インチ径の油拡散ポンプにより、また反応室は1500 l/秒のターボ分子ポンプにより排気されている。第1表に各室の到達および分子線生成時の真空度を示す。

イオンビーム源は四重極マスフィルターを通常とは逆に使用したもので、外部より導入

した気体を電子衝撃によりイオン化し、質量選別を行った後数板のイオンレンズ系を通してエネルギーを揃え、衝突中心の方向にイオンビームを発生させるものである。例えば C^+ ビームを生成するためには、 CO の電子衝撃によって生じる C^+ と CO^+ のうち C^+ を選別して取り出す。

衝突中心から散乱した二次イオンの速度および角度分布を測定するために、四重極マスフィルターを真空外部より駆動できる回転台上に設置している。この回転台はイオンビームの進行方向に $-8\sim+95^\circ$ の範囲で回転できる。イオンの速度分布はマスフィルター前部のイオンレンズ系を用いた阻止電場法で測定する。

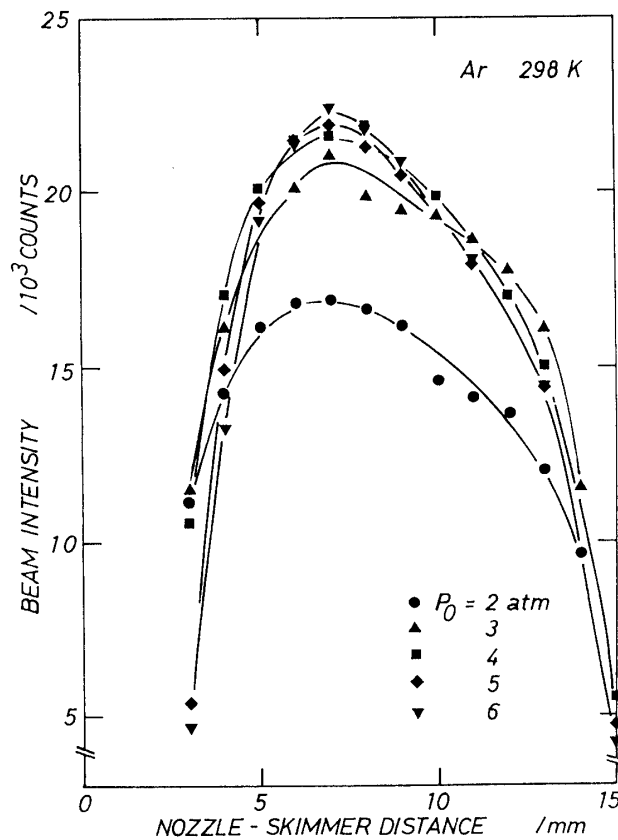
この他、本報告で述べる分子線生成に関する基本的性能を調べる目的で、回転チョッパーがイオン・クラスタービーム交差部に、分子線検出用四重極マスフィルターが、反応室



第1図 イオン-中性分子クラスター交差分子装置

表1 排気系の特性

	PUMPS	真 空 度 (Torr)		
		ULTIMATE	6 ATM Ar at 298° K	6 ATM H ₂ at 100° K
ノズル膨張室	10" OIL DIFFUSION	3.4×10^{-6}	1.1×10^{-3}	2×10^{-3}
コリメーター室	6" OIL DIFFUSION	1.2×10^{-7}	2.9×10^{-5}	3.4×10^{-5}
反 応 室	1500 1/sec T. M. P.	2.3×10^{-7}	4.4×10^{-7}
T. O. F. 測定室	110 1/sec T. M. P.	1.1×10^{-7}	2.3×10^{-7}	3.2×10^{-7}



第2図 アルゴン分子線強度

に接続した TOF 測定室内に設けられている。

3. 分子線装置としての特性

3.1 分子線強度

(H₂)₂ は H₂ とともに存在するため、(2) の反応を調べるためには (1) の反応についても予め調べておく必要がある。そのためには (H₂)₂ が殆んど存在し得ない条件(例えば室温からの分子線)下での H₂ 分子線の速度および速度分布を知らねばならない。ここでは排気系の実効排気速度の推定等を含む分子線装置としての特性を調べる目的で、水素の他アルゴン、ヘリウムについてもそれらの分子線強度、速度および速度分布を飛行時間 (T.O.F.) 法を用いて調べた。ノズルオリフィス径 30 μm, スキマー口径 0.75 mm, ノズル圧力 $p_0 = 1 \sim 6$ 気圧において、ノズル・スキマー間距離 x を種々変えて測定を行った。分子線の検出には四重極マスフィルターとチャンネルトロンを用いた計数法により、その強度の時間変化を求めた(第4図参照)。分子線強度は T.O.F. 波形の積分値より求め、速度およびその分布は、既知の飛行距離(109 cm)を用い有限のスリット巾(45~50 μsec)を考慮し、Maxwell 分布を仮定して計算した T.O.F. 波形との比較により求めた。

第2図に種々の p_0 におけるアルゴン分子線強度のノズル・スキマー間距離に対する変化を示す。ノズル圧力が高くなると p_0 を増やしても強度は殆んど増加しなくなる。どの圧力に対してもほぼ 7 mm 付近で強度は最大となっている。これより前方にスキマーを置くと、ノズル膨張流とスキマーとの干渉が強くなり強度は減少し、後方では周辺気体の膨張流への侵入により分子線を形成すべき分子の流れが減衰する [2] ために強度は減少している。ノズル膨張室の真空ポンプの排気速度はほぼ一定(約 220 l/秒)であるため、 p_0 を大きくすることによる膨張室圧力の上昇とともにこの減衰も大きくなり、遂には p_0 を大きくしても分子線強度は増加しなくなる。第3図に水素分子線(室温)の強度を示す。アルゴンの場合とほぼ同様の傾向がみられるが、圧力の増加に伴う強度の増加は前者の場合よりも高い値まで得られている。これは水素に対しては実効排気速度が大きくなること、および弾性散乱断面積が小さいため膨張流と周辺気体およびスキマーとの干渉による流れの減衰の程度が小さいことによる。

3.2 速度比

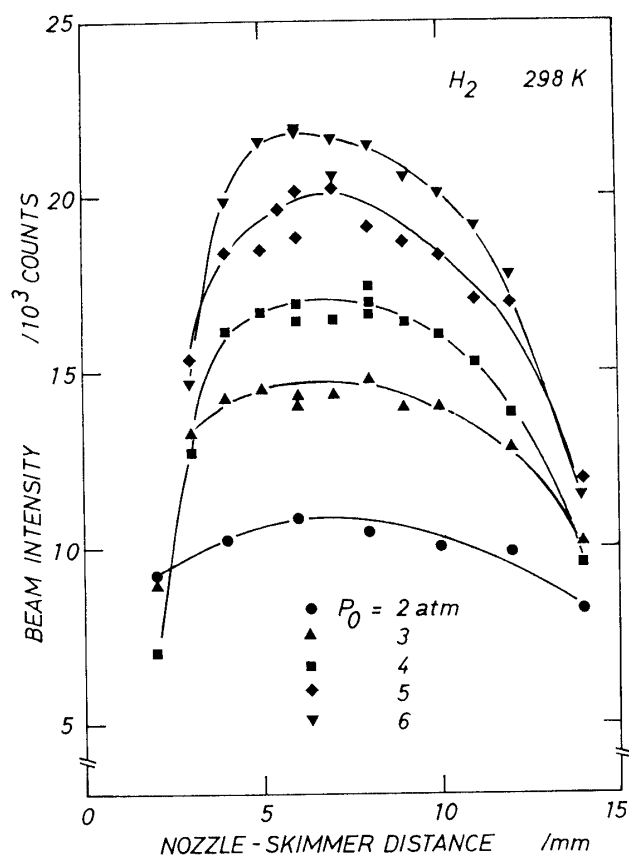
第4図に示すような T.O.F. 波形から得られる平均飛行速度 u , およびその方向の Maxwell 速度分布を仮定して得られる温度 $T_{||}$ から、速度比

$$S_{||} = (mu^2 / 2kT_{||})^{1/2} \quad (4)$$

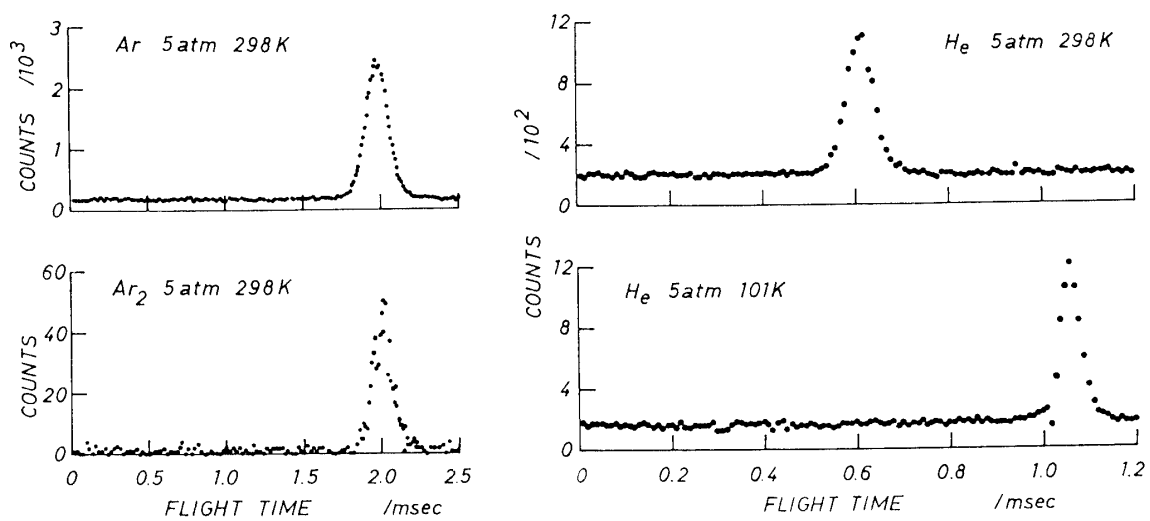
を求め、第5図に Toennies and Winkelmann [3] による衝突効果を表わすパラメータ

$$\lambda = p_0 d \epsilon^{1/3} R_m^2 T_0^{-4/3} \quad \text{Torr} \cdot \text{cm} \cdot \text{meV}^{1/3} \text{ \AA}^2 \text{ deg}^{-4/3} \quad (5)$$

に対してプロットしている。(4)式における m は分子の質量、 k は Boltzmann 定数、(5)式における ϵ , R_m は各々 Lennard-Jones (12, 6)ポテンシャルの深さとその位置であり、



第3図 水素分子線強度 (室温)



第4図 TOF波形

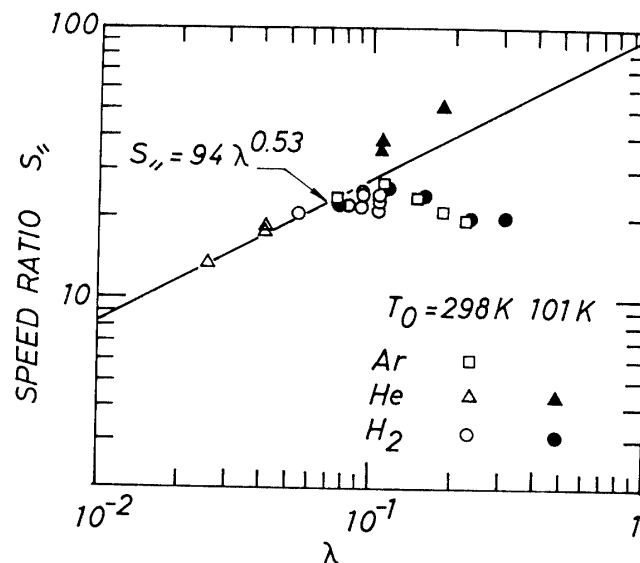
T_0 はノズル温度である。室温源(298°K)からのアルゴン, ヘリウム, 水素に対する値, および液体窒素冷却源からのヘリウムと水素に対する値が示されている。液体窒素冷却による有効ノズル温度の評価には, ヘリウムの平均飛行速度の測定値をエネルギー保存式から求める関係式

$$T_0 \cong mu^2/5k \quad (6)$$

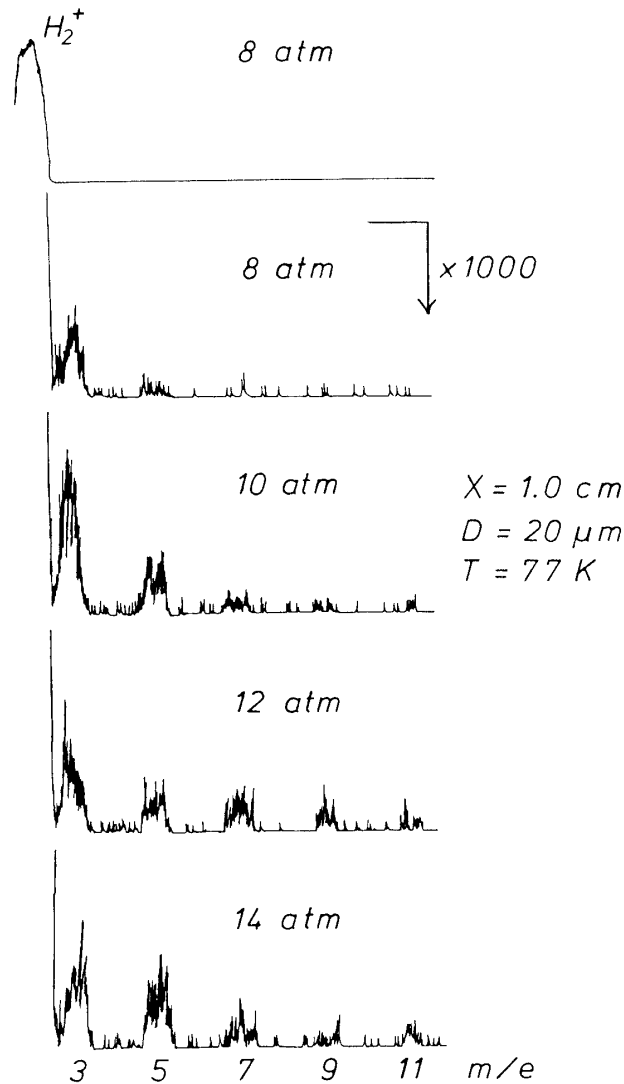
に用い, $T_0 = 101 \pm 0.6^\circ\text{K}$ を得た。図中の直線は Toennies and Winkelmann による単原子気体に対する理論式

$$S_{II} = 94\lambda^{0.53} \quad (7)$$

である。流れが十分膨張した下流(オリフィス径の200~250倍)にスキマーを置いて T.O.F.測定を行っているので, 測定した速度比をこの理論式と比較することができる。室温におけるヘリウムおよび小さい λ の値(<0.1)のアルゴンに対しては, 測定値は(7)式とよく一致している。アルゴンに対しては p_0 つまり λ を大きくしていくと(7)式より小さくなり, さらに p_0 を大きくすると速度比は逆に減少している。これは膨張過程における急激な温度の低下により Ar_2, Ar_3, \dots のようなクラスター生成が λ の増加とともに顕著になり, その際結合エネルギー(Ar_2 に対して12 meV)が解放され速度分布が拡がることによるものと解釈できる。事実 p_0 を増やすと Ar_2, Ar_3 の強度の増加がみられ, Ar の平均飛行速度も増加し, エネルギー保存式から導かれる最大値 $u_{\max} = \sqrt{5kT_0/m}$ を越えているのが観測された。ヘリウムは Van der Waals 力が小さくて(0.94 meV)クラスターは作らないが, 液体窒素冷却下では理論値を越えている。Toennies and Winkelmann は非常に低い温度ではヘリウムのような軽い気体では衝突断面積におよぼす量子力学的効果が非常に大きく, 量子力学的断面積を用いて計算した速度比が古典力学的断面積を用いて得られた



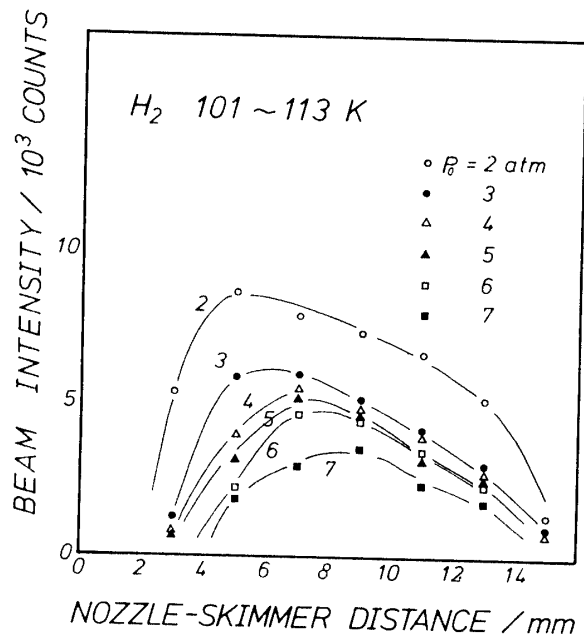
第5図 速度比



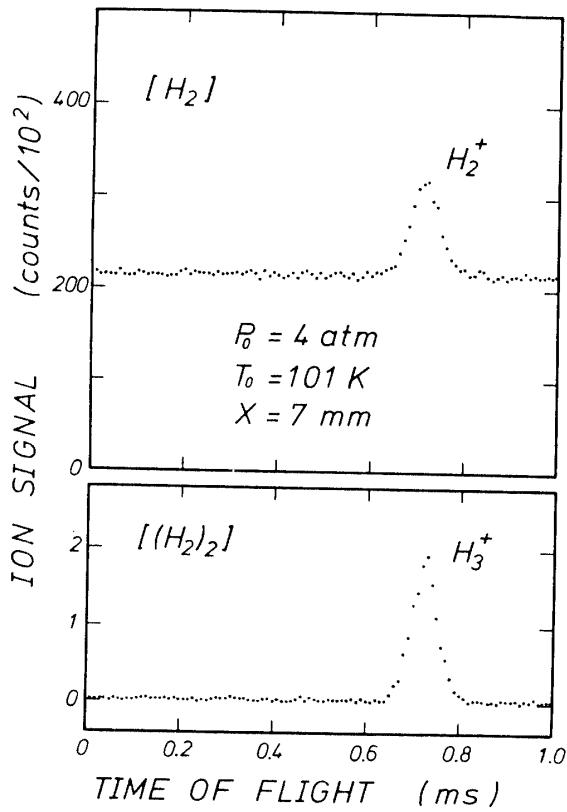
第6図 水素クラスター分子線のマスペクトル

(9) 式よりも大きくなり、大きい λ に対する実験値ともよく一致することを示した。本実験においても膨張流中の温度は量子力学的効果があらわれる程十分低くなっており、T. O.F.測定による $T_{||}$ の値は $p_0=5$ 気圧において 0.087°K となっている。

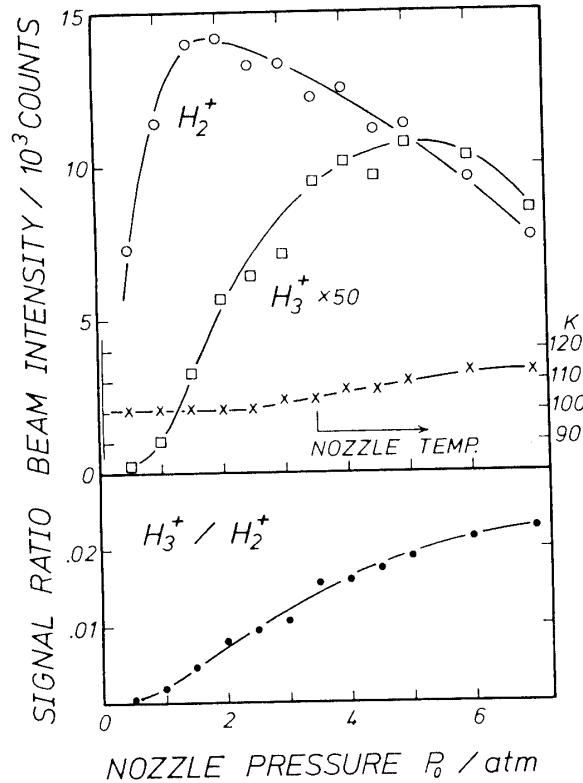
水素分子は膨張過程において回転エネルギー緩和が起きるためにその速度比は(9)式より小さい値をとっている。本実験条件下での測定値は約20であり、これから得られる分子線エネルギーの半値巾は中心エネルギーの1%以下である。室温ではクラスターを殆んど生じないので、 $S_{||}$ は λ とともに漸増しているが、液体窒素冷却下ではアルゴンの場合と同様に減少している。しかしながら水素の場合には、次節にも述べるように、Van der Waals力はアルゴンのそれに較べてかなり小さい(2.9 meV)ために、結合エネルギーの解放によるよりもむしろ膨張室圧力の増加による膨張流と周辺気体の干渉の結果、流れの減衰と



第7図 水素分子線強度 (液体窒素冷却)



第8図 H_2 , $(H_2)_2$ の T.O.F. 波形



第9図 H_2 , $(H_2)_2$ の強度およびその信号比の p_0 による変化

もに速度比が小さくなっているものと考えられる。

4. 水素クラスター分子の生成

前節で述べたように水素のように小さい Van der Waals 力をもつ分子のクラスターは室温からの断熱膨張だけでは殆んど得られない。クラスター分子の生成量は、三体衝突を仮定するとノズル圧力の自乗に比例する。温度に対する依存性は複雑であるが経験的に T^{-2} に比例することが報告されている [4]。本実験では第1図に示したように、ノズル部分を液体窒素で冷却し、実際の噴出気体の有効岐点温度は内部エネルギーをもたないヘリウムを使い、T.O.F.測定より(6)式を用いて求められている。このような低温源からの水素分子線中には第6図のマススペクトルに示すように、水素クラスター分子 $(H_2)_n$ から生じるイオンのピークがみられる。 $n=3$ 以上から生じるイオン H_{2n-1}^+ の信号は小さくて定量測定には至っていない。第7図に H_2 の強度を示す。室温の場合と異り、 p_0 とともに強度が減少し、その最大値を与えるノズル・スキマー間距離も大きくなっている。これは室温の場合に較べて低い温度をもつ膨張流が、室温をもった周辺気体およびスキマーからの反射分子と衝突するために、分子線強度の膨張室圧力増加およびスキマー干渉による減

衰は、室温からの分子線生成に較べて大きくなるためと考えられる。第8図に H_2^+ および H_3^+ の T.O.F. 波形図、第9図にノズル・スキマー間距離を一定(8 mm)にして得られたこれらのイオンの強度およびその比の p_0 に対する変化を示す。 H_2 の強度は 2 atm までは増加するがそれ以上では先に述べた理由により減少する。一方 $(H_2)_2$ の強度は p_0 の増加とともにその生成量も増えるので 5 atm までは増加し続けるが、それ以上では分子線自身の減衰の方が大きく減少する。信号比は p_0 とともに 2 気圧まではほぼ p_0^2 に比例し、それ以上では漸増している。この理由として次のようなことが考えられる。すなわち p_0 が大きくなると、周辺気体との衝突によって $(H_2)_2$ の壊れられる割合も増加すること、およびノズル温度が流量の増加とともに上昇していると推定されることである。事実 p_0 の増加とともに平均飛行速度も増加するのが見られた。これは回転エネルギー緩和によっても起り得るが、圧力を急激に上げて、ノズル温度が平衡値に達しない間の測定では速度の増加は殆んどみられなかったことから、主にノズル部の温度上昇によると考えてよい。ヘリウムの T.O.F. 測定より得られた温度を基準にするとノズル温度の p_0 に対する変化は図のようになる。 $(H_2)_2$ の生成量が T_0^{-2} に比例するならば、この影響も無視できない。

5. ま と め

イオン-中性分子クラスター反応を調べる交差分子装置の中性分子クラスター発生装置としての基本的性能が調べられ、次のような結果を得た。1) アルゴン、ヘリウム、水素について十分狭いエネルギー巾の分子線が得られた。2) 液体窒素冷却により H_2 分子線中に 1~2% の信号比の $(H_2)_2$ クラスターが得られ、(2)式のようなイオン-クラスター反応を調べ得る見通しを得た。 $(H_2)_n$, $n \geq 3$ の量は現在のノズル条件では少く、ノズルの形状等を工夫してより効率よくクラスターを生成できるようにする必要がある。

なお、本研究は分子科学研究所の共同研究によって行なわれた。

参 考 文 献

- [1] 正嶋宏裕：原子衝突ハンドブック-基礎編（「原子過程科学の基礎」総括班編集，1980）p. 55.
- [2] J. B. Fenn and J. B. Anderson: 4th Rarefied Gas Dynamics, edited by J. H. deLeeuw (Academic Press, New York, 1966) Vol. 2, p. 311.
- [3] J. P. Toennies and K. Winkelmann: J. Chem. Phys. **66** (1977) p. 3965.
- [4] A. Van Deursen and J. Reuss: Intern'l J. Mass and Ion Physics **23** (1977) p.109.