

酸素分子および酸素分子イオン が関係した衝突素過程

田沼 肇

首都大学東京

理工学研究科・物理学専攻

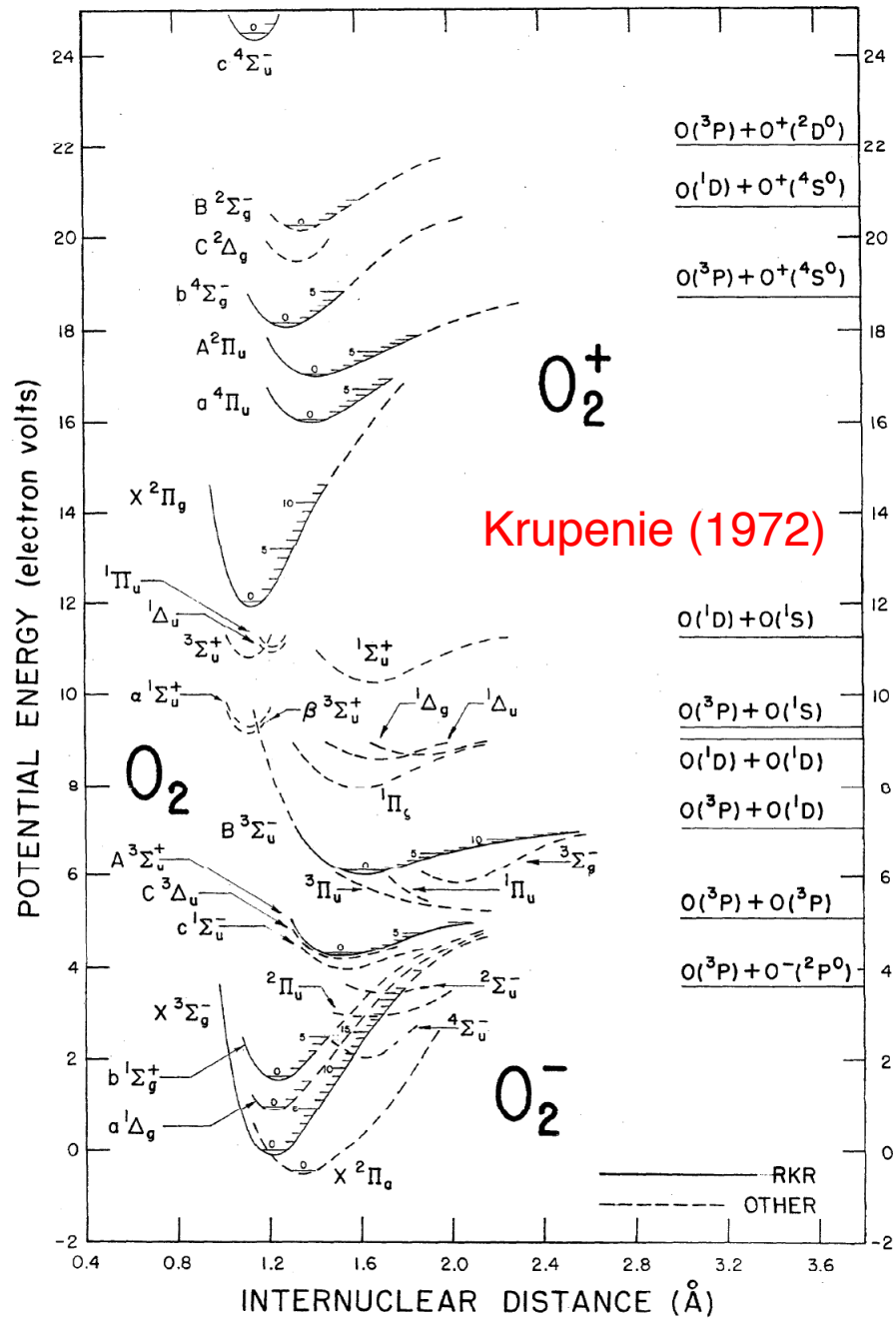
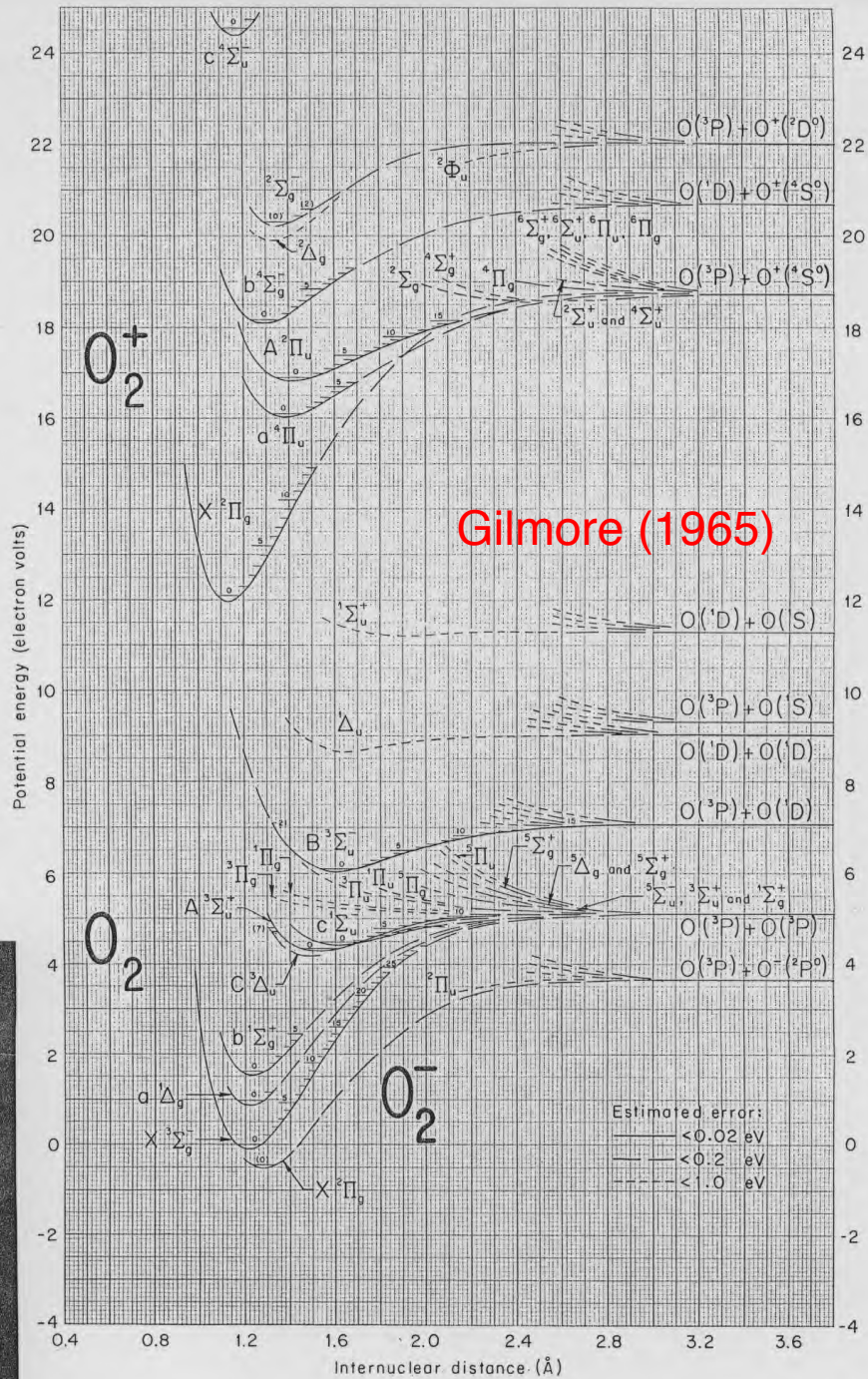
電子状態に関する古典

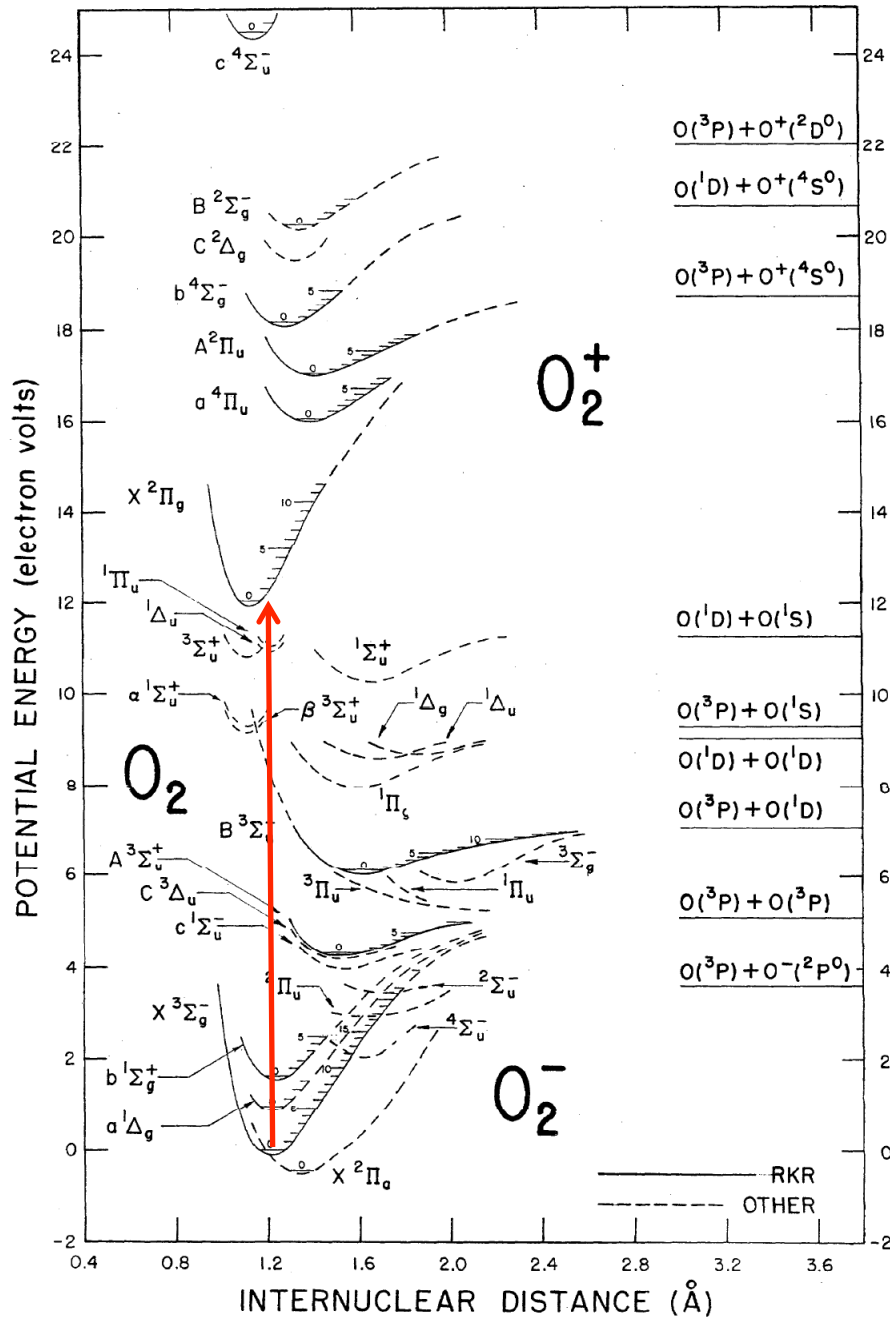
F. R. Gilmore :

“Potential Energy Curves for N₂, NO, O₂ and corresponding Ions”
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 5 (1965) 369-390.

P. H. Krupenie :

“The Spectrum of Molecular Oxygen”
J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 423-534.





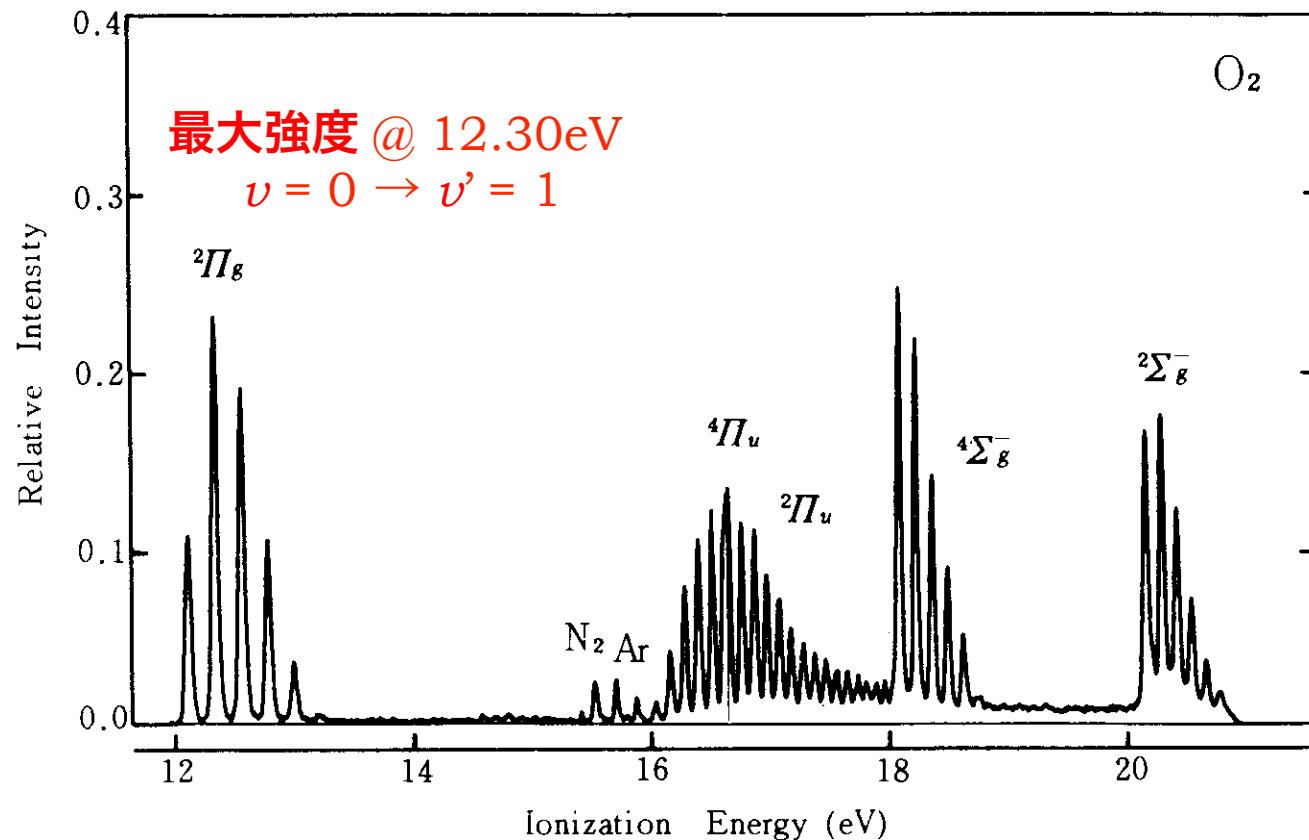
垂直イオン化ポテンシャル
 > 断熱イオン化ポテンシャル
 = 12.07 eV

cf.

$Xe^+ (^2P_{3/2}) : 12.130 \text{ eV}$

$Xe^+ (^2P_{1/2}) : 13.436 \text{ eV}$

光電子スペクトル



「分子の光電子スペクトルと電子状態」 木村克美編 (学会出版センター, 1995)

反応速度定数表

イオン分子反応速度定数集

Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants Through 1986 定価 15,000円

昭和 62 年 12 月 25 日 発行

© 1987

著 作 者 池 添 康 正
松 岡 伸 吾
武 部 雅 汎

Albert Viggiano

発行所 日本質量分析学会

イオン反応研究部会

代表 土 屋 正 彦

〒113 東京都文京区本郷後楽
2-18-10 大東ビル

発 売 所 丸 善 株 式 会 社

印刷・製本 富士美術印刷株式会社

Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants

Through 1986

Yasumasa Ikezoe, D. Eng.

Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11 Japan

Shingo Matsuoka, D. Eng.

Nuclear Engineering Research Laboratory
Faculty of Engineering, University of Tokyo
Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11 Japan

Masahiro Takebe, D. Sc.

Faculty of Engineering
Tohoku University
Aramaki, Sendai, 980 Japan

and

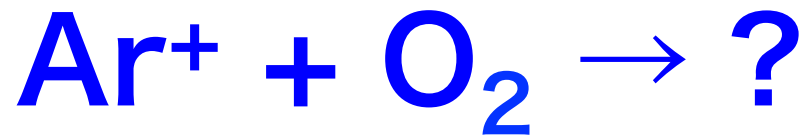
Albert Viggiano, Ph. D.

Air Force Geophysics Laboratory
Ionospheric Physics Division
Hanscom AFB, MA 01731-5000
U.S.A.

- 「序文」より抜粋 -

1986年秋までに出版された雑誌等を
検索し、さらにイオン反応研究にたず
さわってきた内外約**50**の研究グループ
と接触して、得られた約**1100**文献中
の**9300**定数をまとめたものである。

**Ion Reaction Research Group of
The Mass Spectroscopy Society of Japan**



反 応

速度定数 (cm³/s) 方法 (文献)

コメント

反 応	速度定数 (cm ³ /s)	方法 (文献)	コメント
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	5.5±0.5 x 10 ⁻¹¹	MS(0-084b)	295K; k decreases with T(295-578K)
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	6.2 x 10 ⁻¹¹	SFT(0-183)	±20%, 298K
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	5.2 x 10 ⁻¹¹	SIFT(2-2001)	±20%
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	4.6 x 10 ⁻¹¹	FA(2-77)	±25%
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	4.3±1.0 x 10 ⁻¹¹	DT(4-034)	Ar ⁺ (² P _{3/2})
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	6 x 10 ⁻¹¹	DT(4-108)	0.04eV KE; k depends on KE(0.04-1eV)
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	4.8 x 10 ⁻¹¹	FDT(4-146)	0.04eV KE; 0.04-2eV KE
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	3.2 x 10 ⁻¹¹	DT(4-150)	0.07eV KE; k depends on KE(0.07-7eV)
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	5.7 x 10 ⁻¹¹	ICR(4-392)	
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	4.3 x 10 ⁻¹¹	FA(4-422)	±20%, 300K
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	3.9 x 10 ⁻¹¹	SIFT(4-454)	±30%
Ar ⁺ (² P _{3/2} , ² P _{1/2}) + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	5.7 x 10 ⁻¹¹	ICR(0-144)	±15%
Ar ⁺⁺ + O ₂ → Ar ⁺ + O ₂	5.7±1.0 x 10 ⁻¹¹	DT(4-034)	Ar ⁺ (² P _{1/2})
Ar ⁺⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	2.9±0.8 x 10 ⁻¹⁰	DT(4-034)	Ar ⁺ (² P _{1/2})

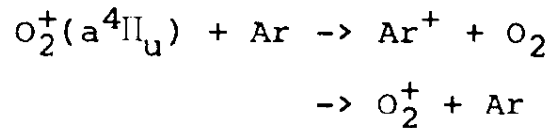
Ar : IP = 15.76 eV → 電荷移行は発熱反応



反 応

速度定数 (cm³/s) 方法 (文献)

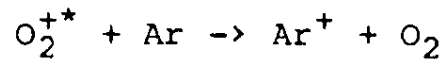
コメント



$$5.0 \times 10^{-10}$$

FDT(2-188)

±40%



$$4\pm 1 \times 10^{-10}$$

SIFT(4-010)

O₂⁺(a⁴Π_u)

O₂⁺ (a⁴Π_u) : 準安定励起状態

O₂⁺ (X²Π_g) : 電子基底状態

準安定 O_2^+ に関する最新研究

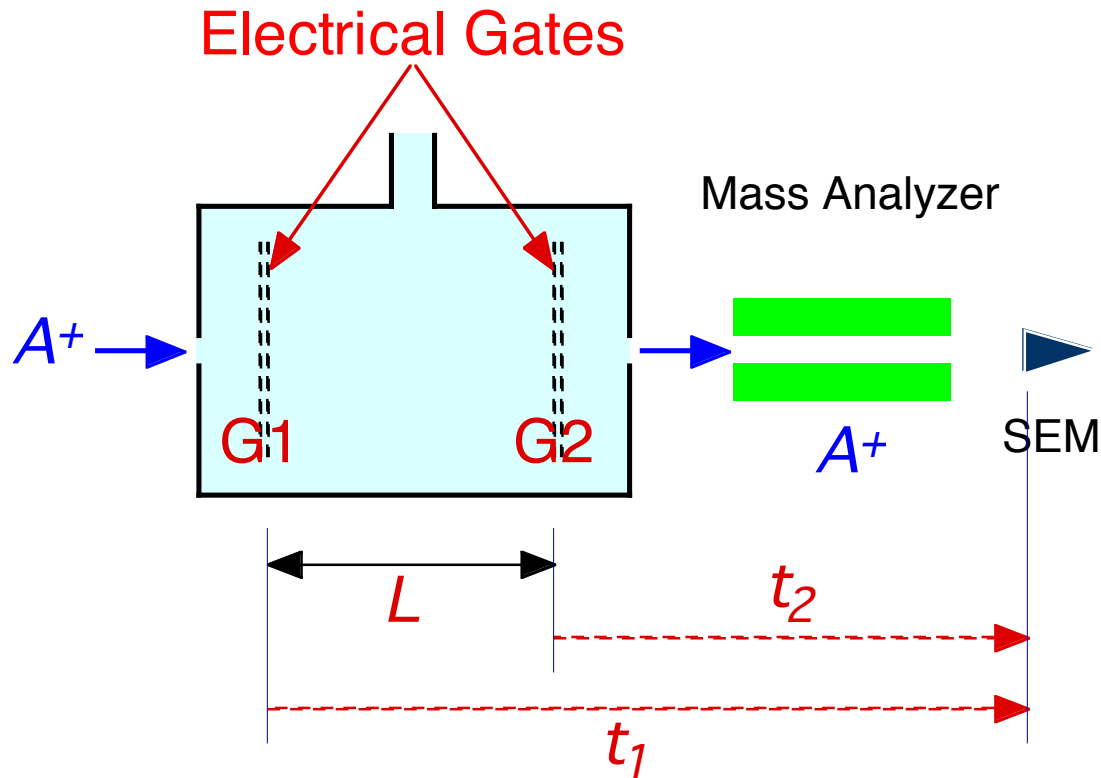
1. 極低温ヘリウム気体中における移動度

基底状態と準安定励起状態の分離

2. 静電型イオン蓄積リングにおける寿命測定

未知の長寿命成分の発見

Drift velocity and Mobility of Ions



Drift velocity :

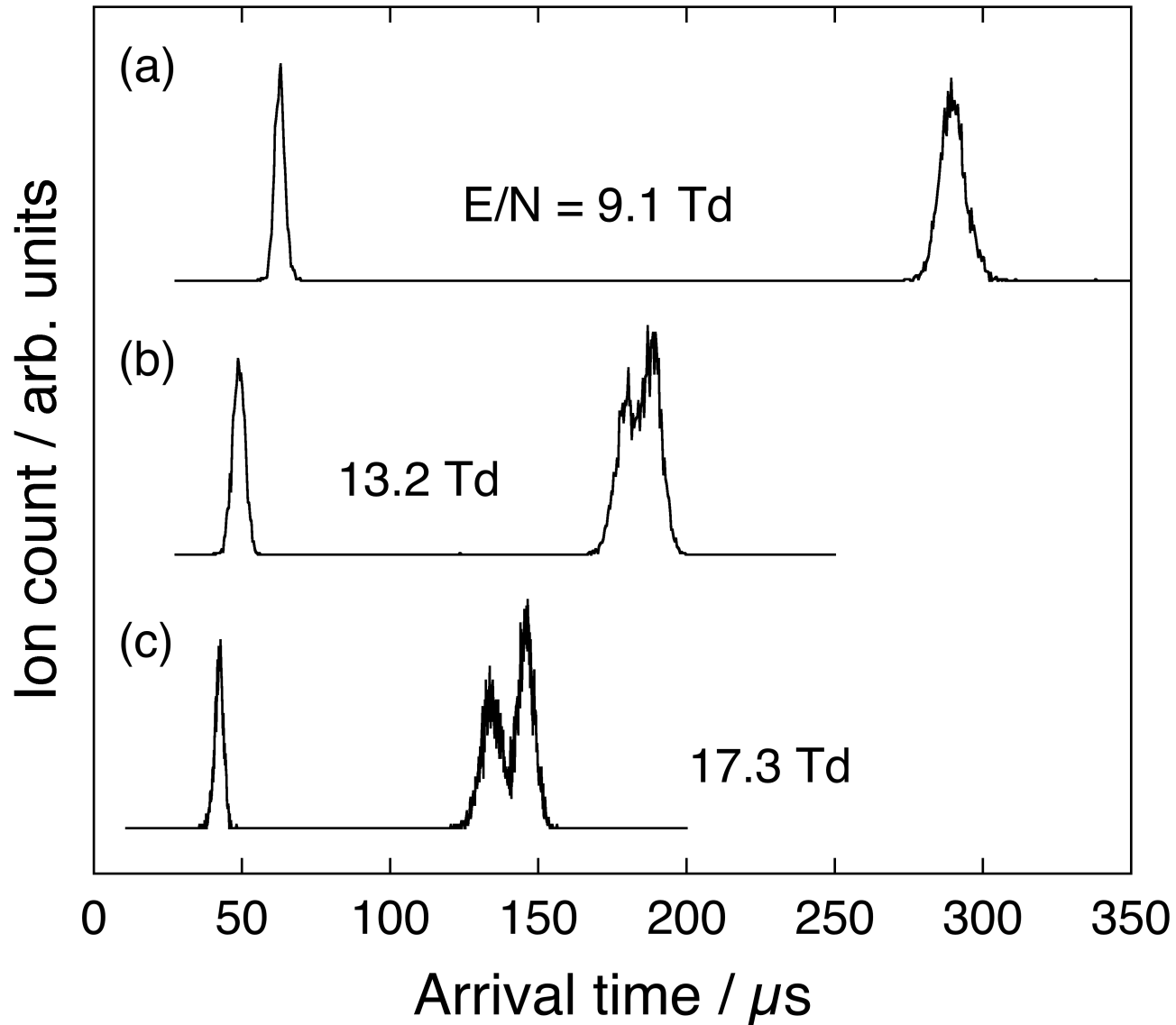
$$v_d = \frac{L}{t_1 - t_2} = KE$$

Reduced mobility :

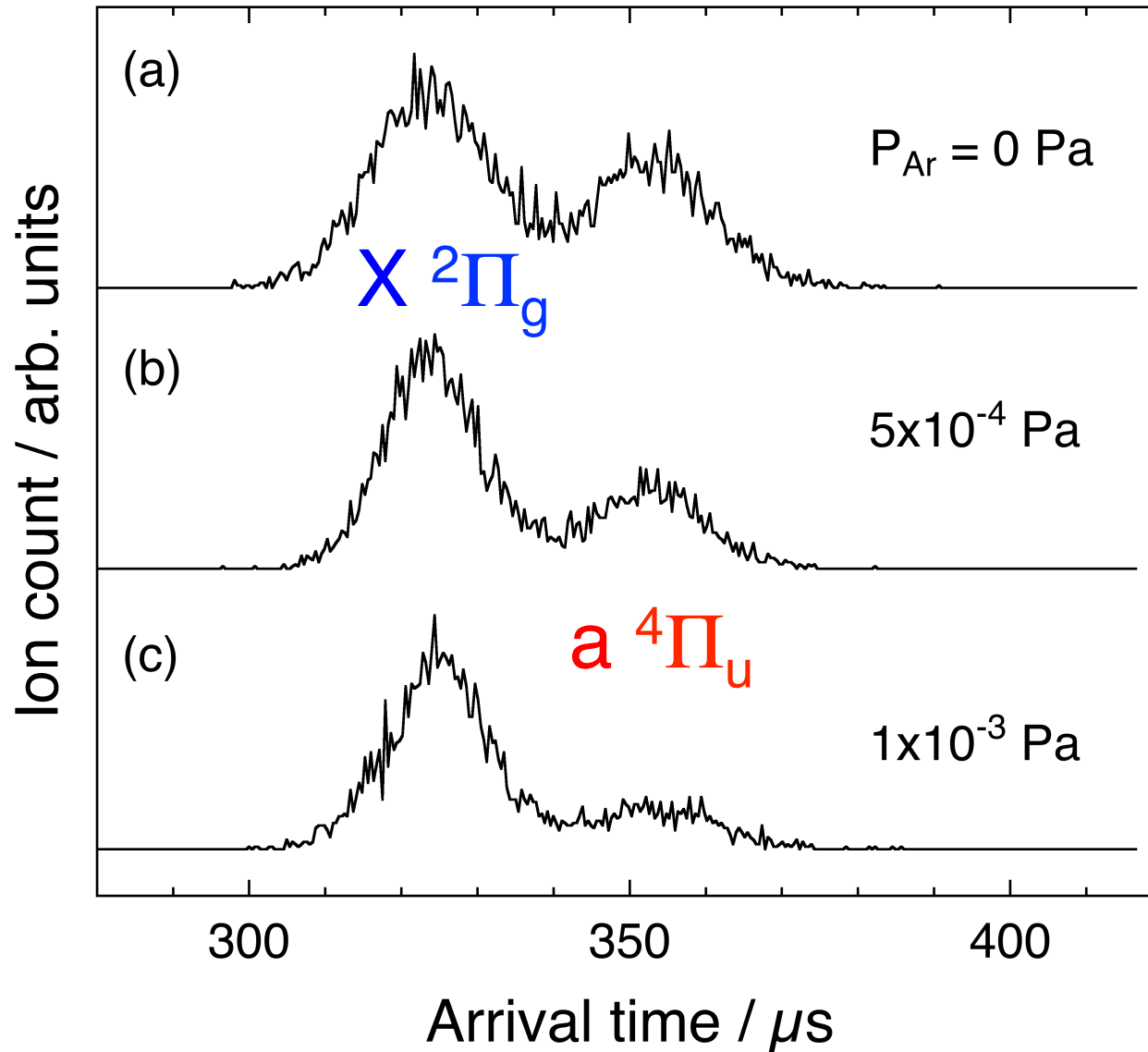
$$K_0 = \frac{v_d}{E} \frac{N}{N_0} = K_0 \left(\frac{E}{N} \right)$$

N : number density, N_0 : Loschmidt number

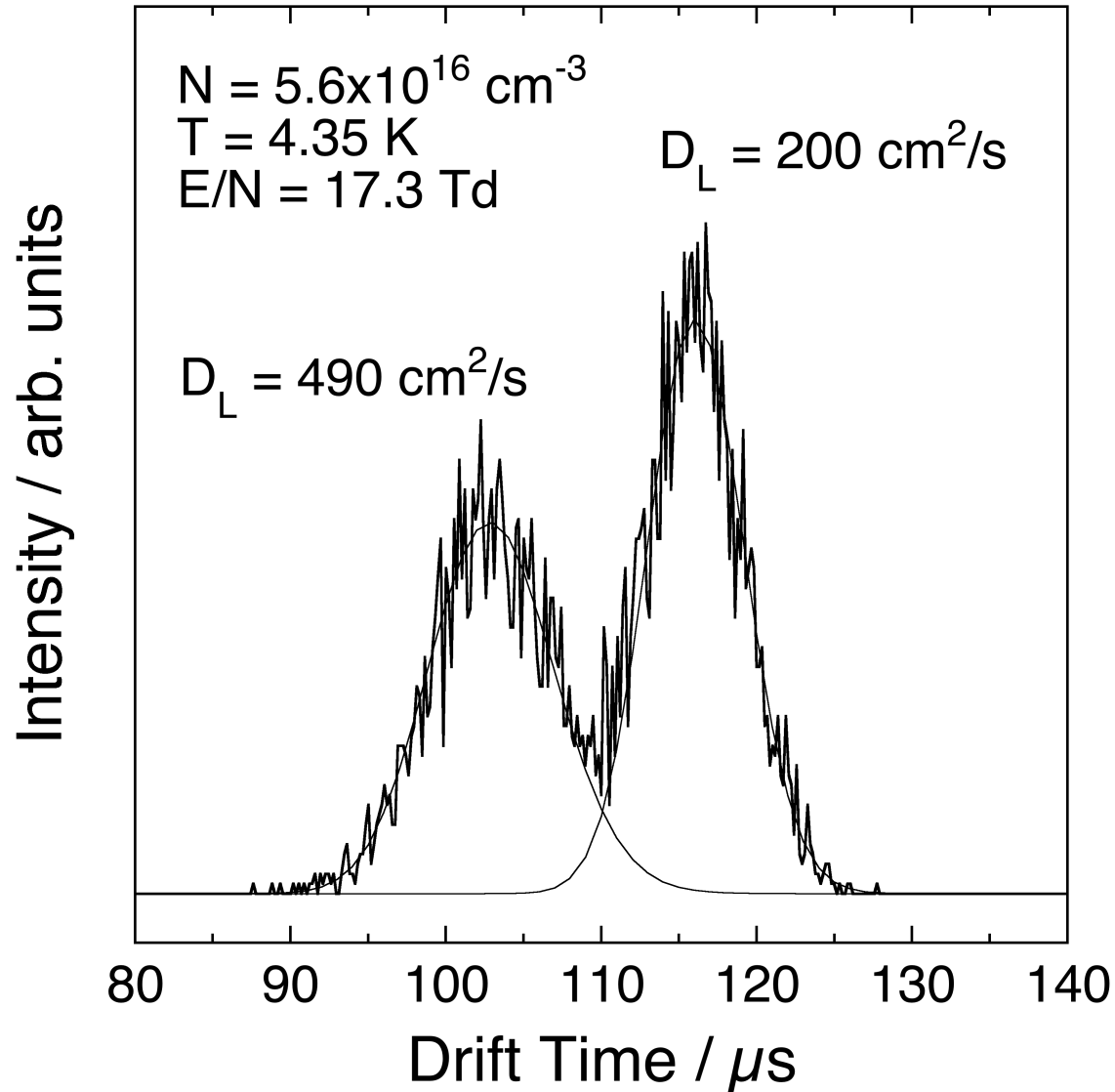
ATS of O_2^+ in He at 4.3 K



Ar gas in the Ion Source



ATS of O_2^+ in He at 4.3 K



発表内容

1. はじめに

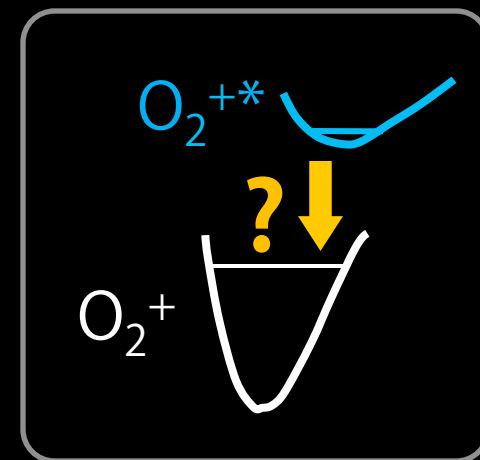
2. 実験方法

3. 結果・考察

- O_2^+ 準安定状態の減衰曲線 (6 秒間)

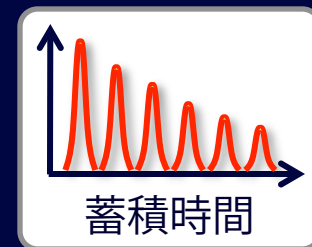
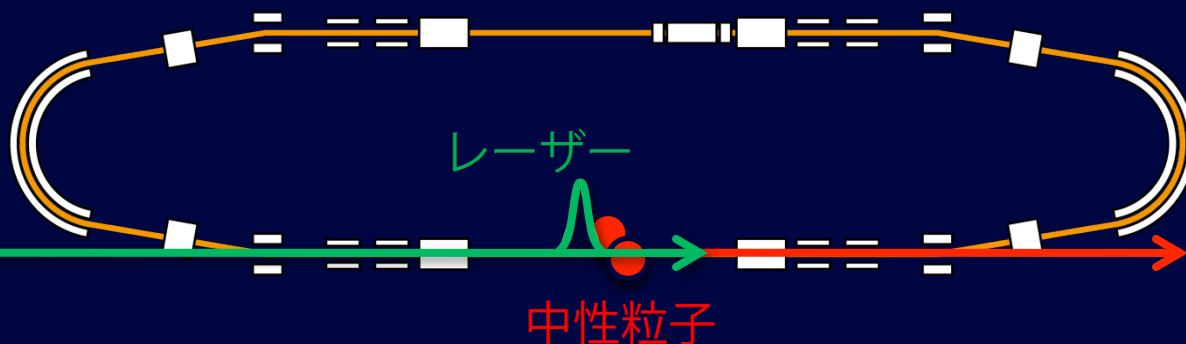
- **未知の長寿命成分**

- 寿命決定： $\tau = 3.8$ 秒
- 吸収スペクトル
- 起源について



はじめに

「イオン蓄積リング」



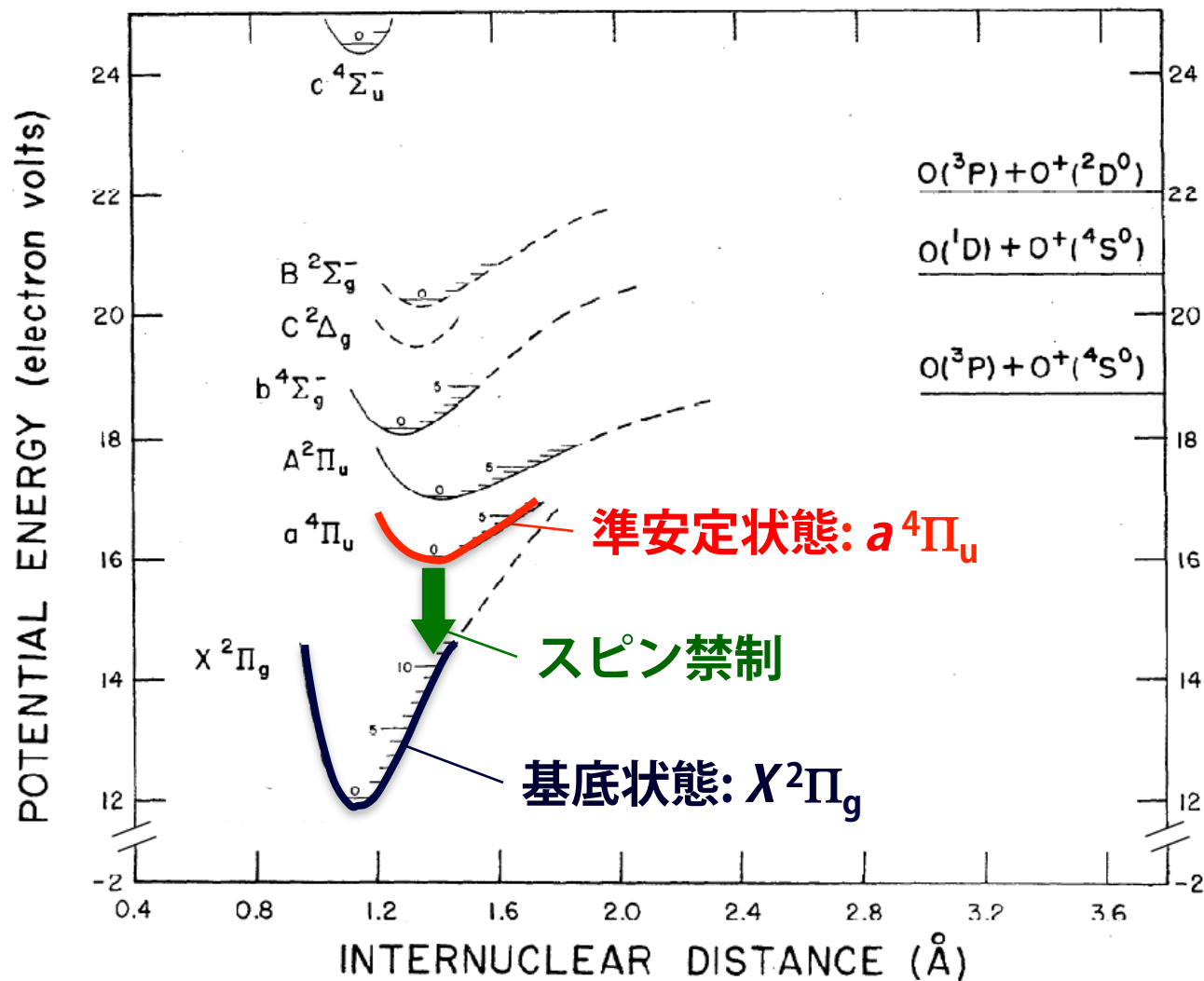
中性粒子のモニター → 蓄積イオン量の減衰を追跡可能

➔ **崩壊寿命**の測定に最適

課題：複数の状態を同時に含む場合

本研究：レーザー合流による、**状態選択的寿命測定法**の開発

O_2^+ 準安定状態: $a^4\Pi_u$



Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 423 (1972).

O_2^+ , $a^4\Pi_u$ 状態の寿命測定

過去の報告

	[1] O'Keefe & McDonald	[2] Kuo et al.	[3] Marx et al.	[4] Bustamente et al. (YT. Lee group)
装置	FT-ICR	FT-ICR	triple cell FT-ICR	イオントラップ
検出方法	電荷変換反応 (Ar)	電荷変換反応 (CO ₂)	電荷変換反応 (Ar, CO ₂)	光解離
寿命	220^{+30}_{-20} ms	101^{+7}_{-6} ms	55 ± 7 ms	7 ± 2 ms, 130 ± 5 ms

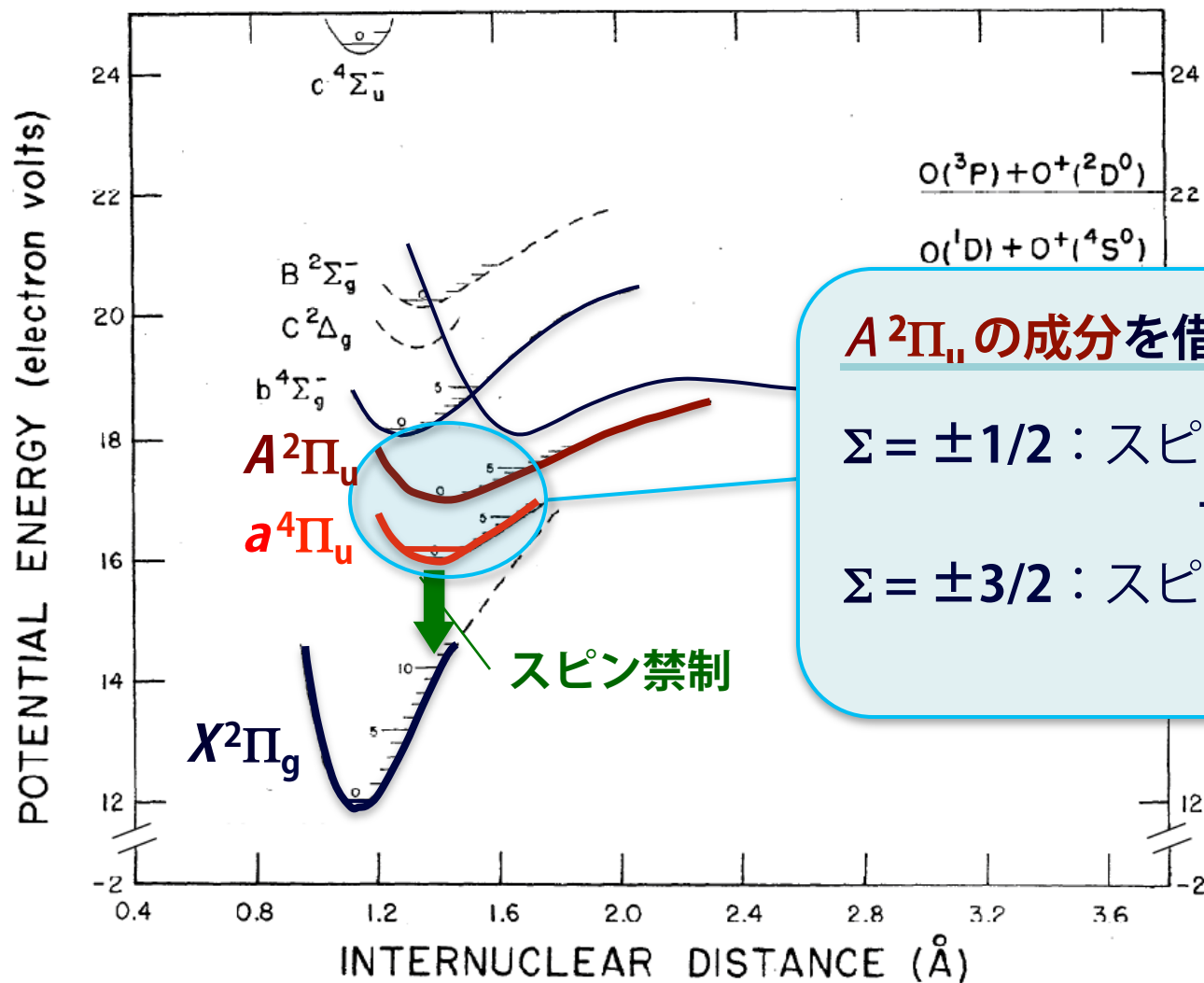
[1] O'Keefe & McDonald, Chem. Phys. **103**, 425 (1986).

[2] Kuo et. al., J. Chem. Phys. **92**, 4849 (1990).

[3] Marx et. al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **132**, 143 (1994).

[4] Bustamente et. al., J. Chem. Phys. **86**, 508 (1987).

O_2^+ 準安定状態: $a^4\Pi_u$



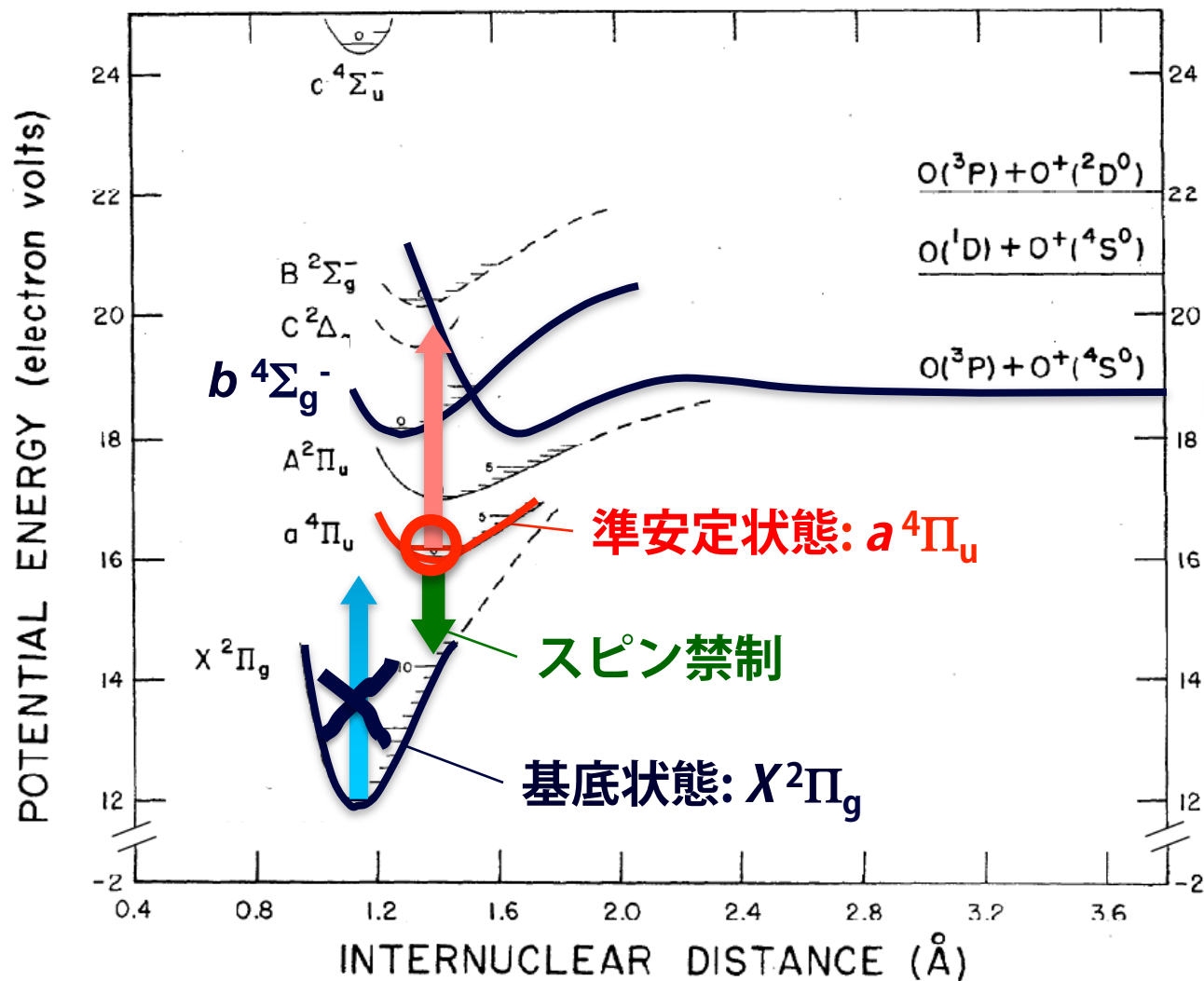
$A^2\Pi_u$ の成分を借りて脱励起

$\Sigma = \pm 1/2$: スピン-軌道
→ 短寿命 (~7 ms)

$\Sigma = \pm 3/2$: スピン-回転
→ 長寿命 (~130 ms)

Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 423 (1972).

O_2^+ 準安定状態: $a^4\Pi_u$

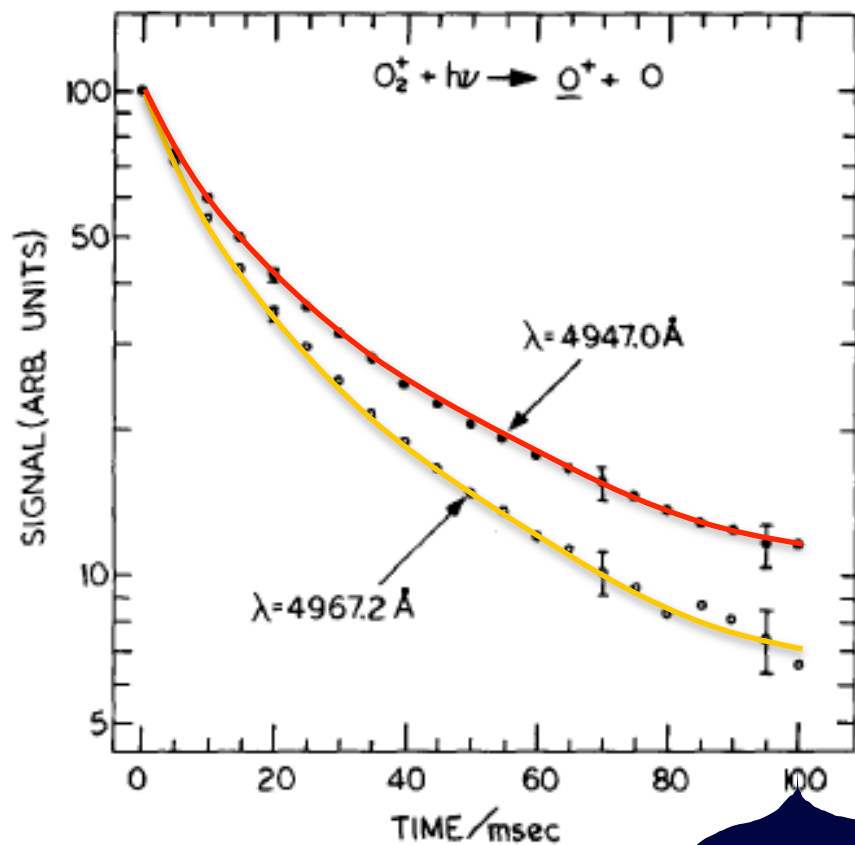


光解離
 $O + O^+$

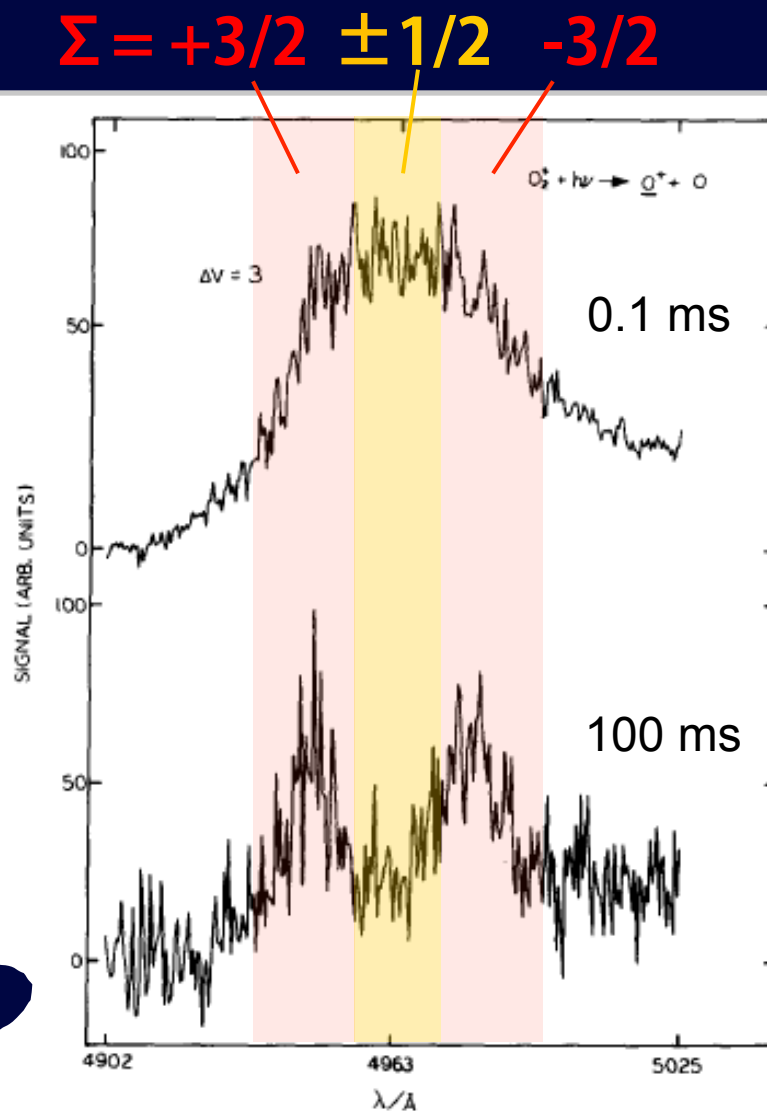
Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 423 (1972).

Ion Trap Experiment

(YT. Lee group)



100 ms



実験装置

首都大学東京
静電型イオン蓄積リング (TMU E-ring)

- 電子衝撃型イオン源
- ウィーンフィルター

O_2^+ , 20 keV

真空度 : 4×10^{-9} Pa

laser pulse

$O^+ + O$

← 1 m →

O atom

MCP

Multi Channel Scaler

中性粒子収量の
蓄積時間依存性

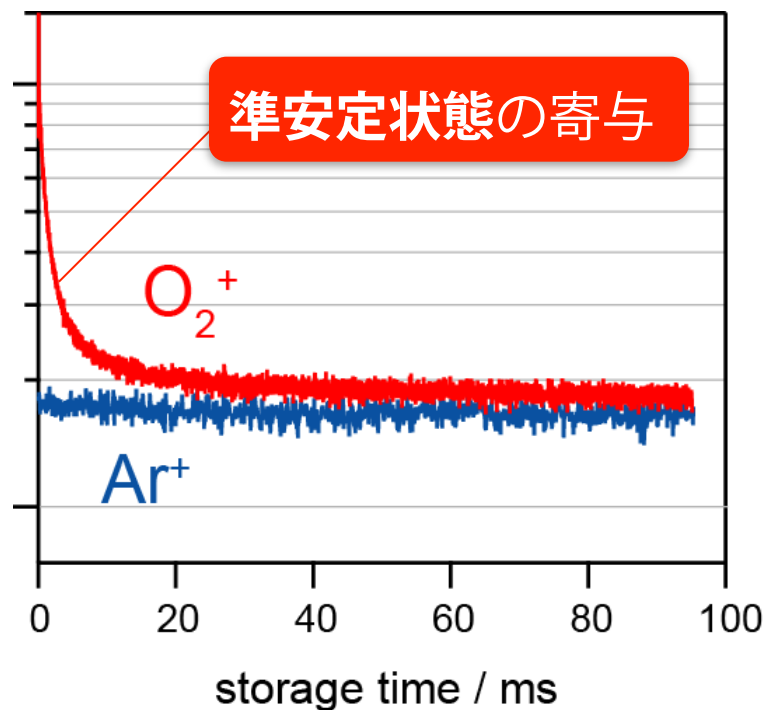
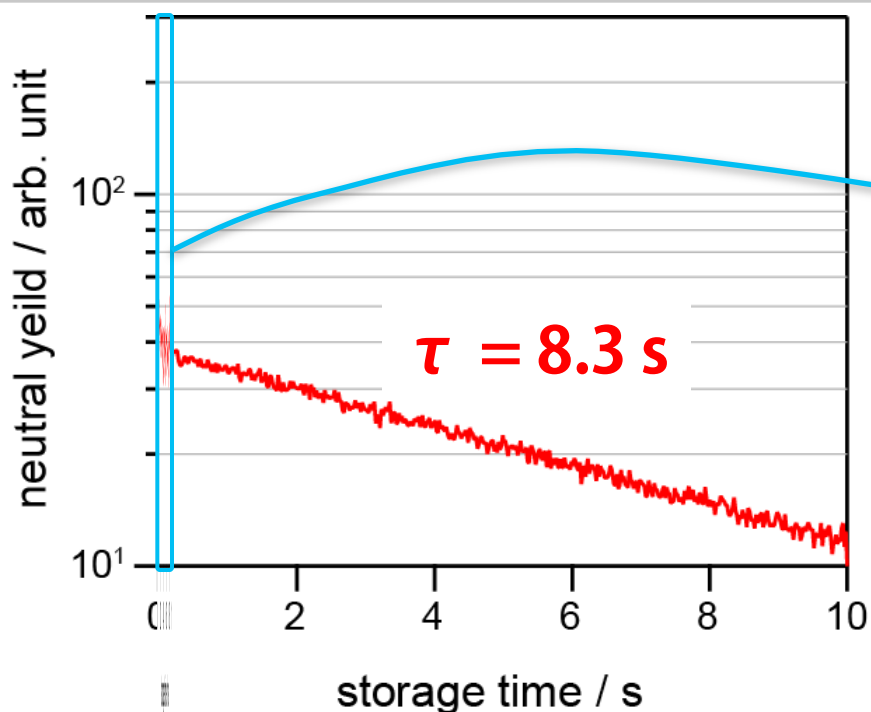
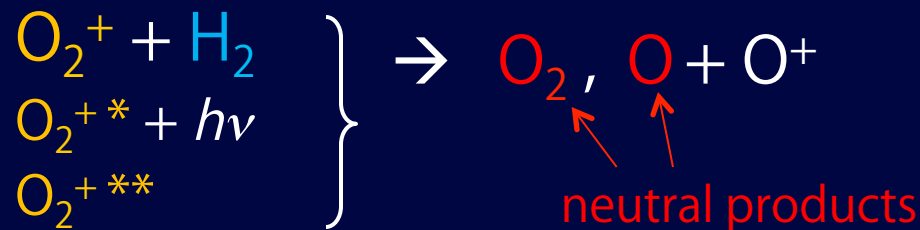
OPO波長可変レーザー

- nsパルス, 10 Hz
- 使用波長範囲 : 494 – 680 nm
- レーザー強度 : ~ 0.1 mJ
- 分解能 : 0.2 cm^{-1}
- パワーメータで強度を常時モニター

中性粒子収量の蓄積時間依存性

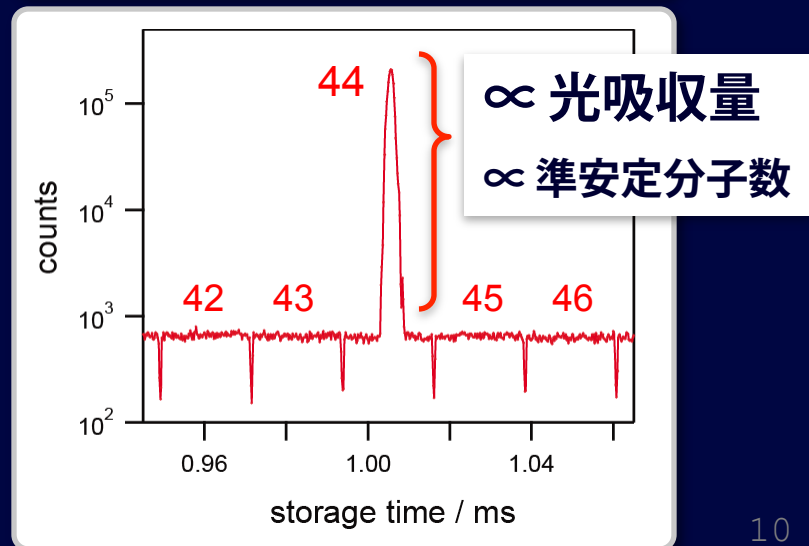
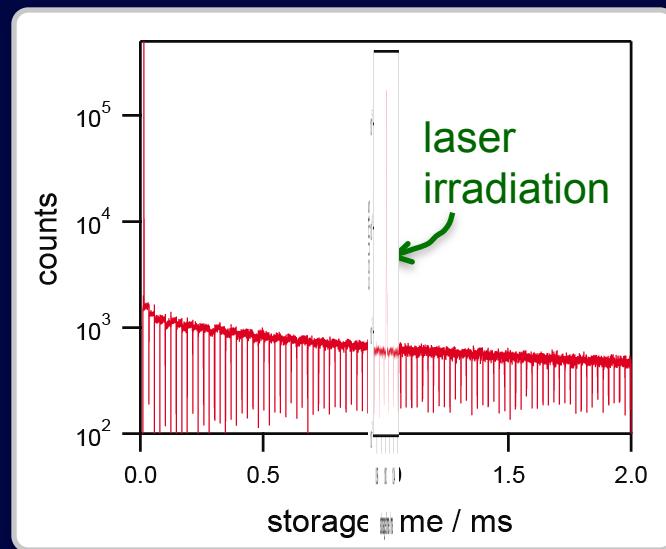
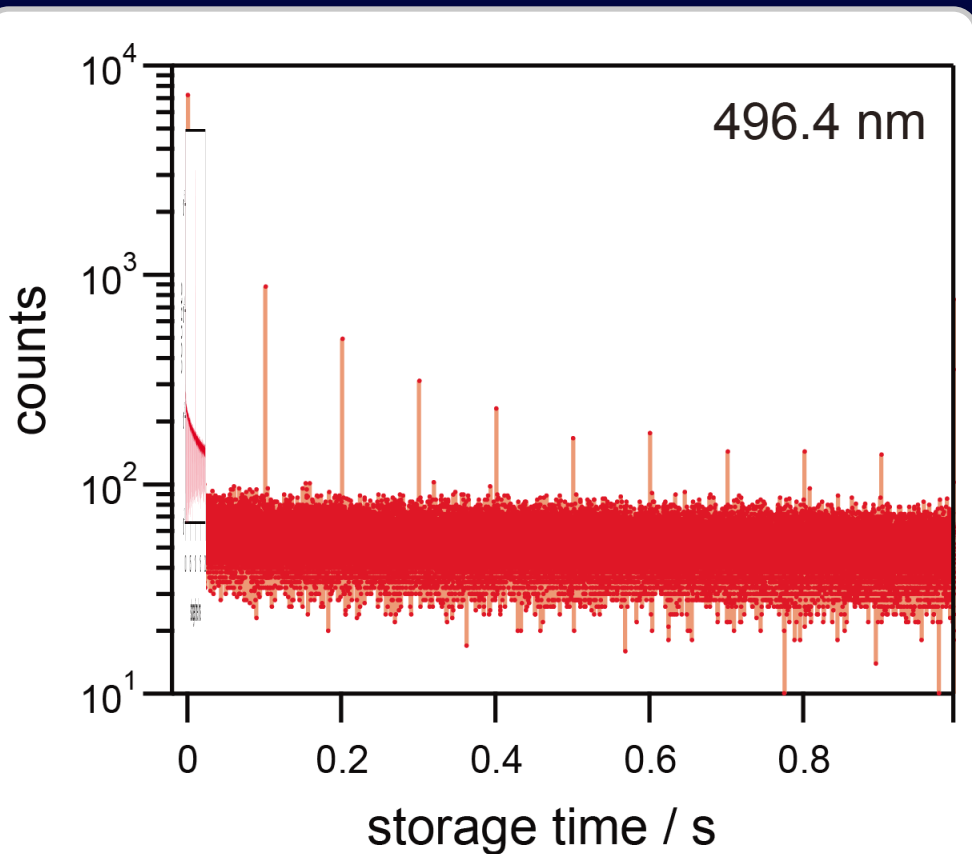
Laser: OFF

- 残留ガス (H_2) との衝突
- 輻射による解離, 電子放出
- 自動解離, 自動電子放出

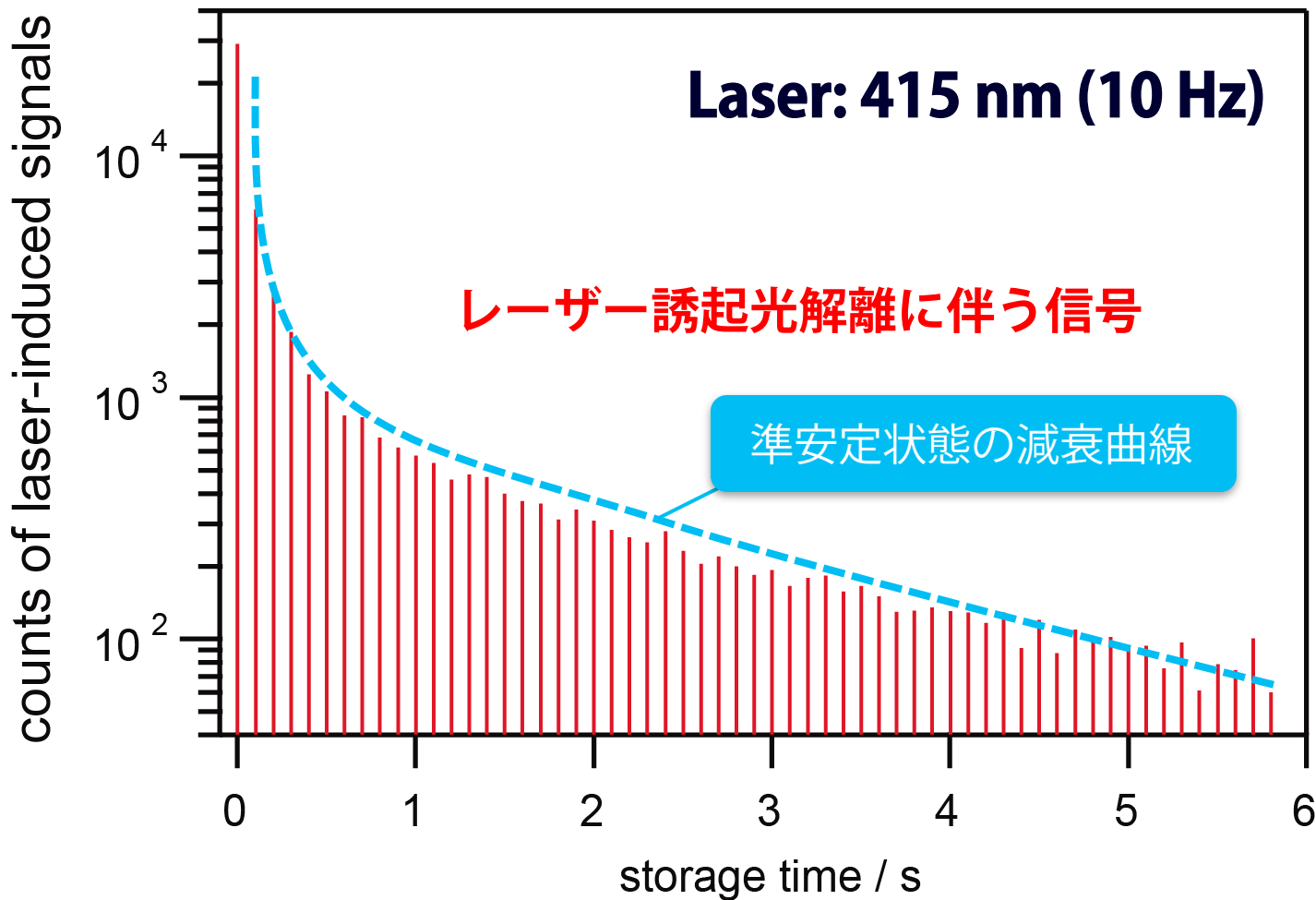


中性粒子収量の蓄積時間依存性

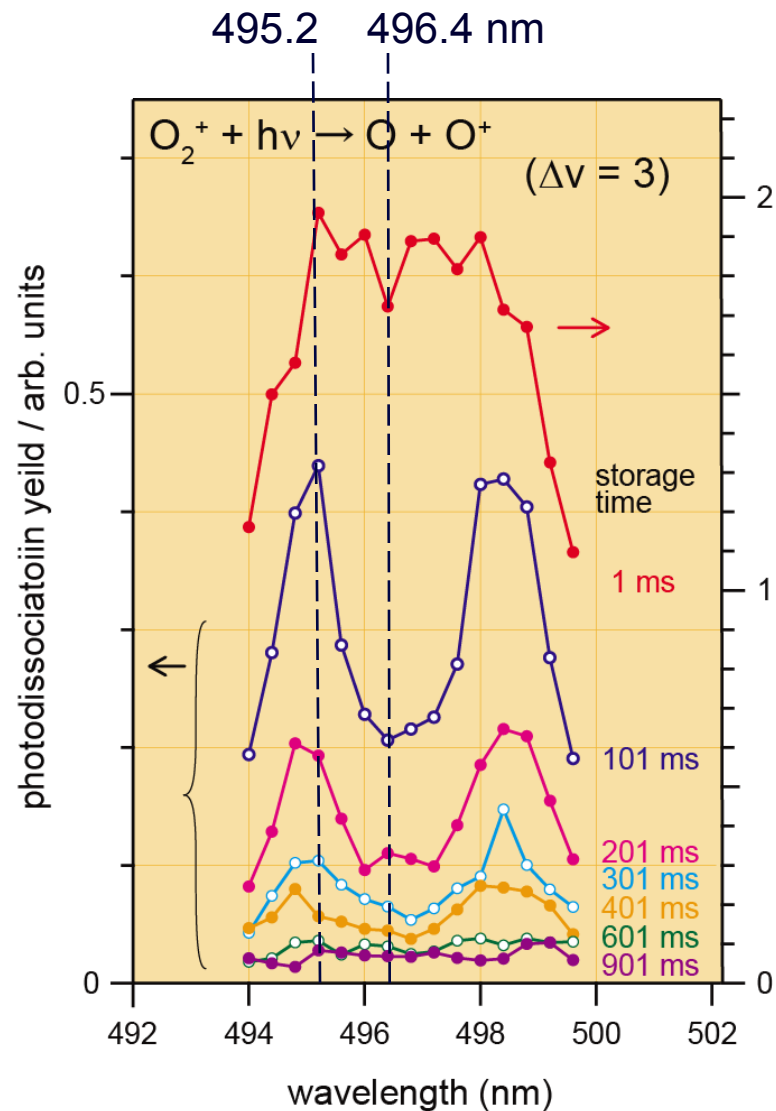
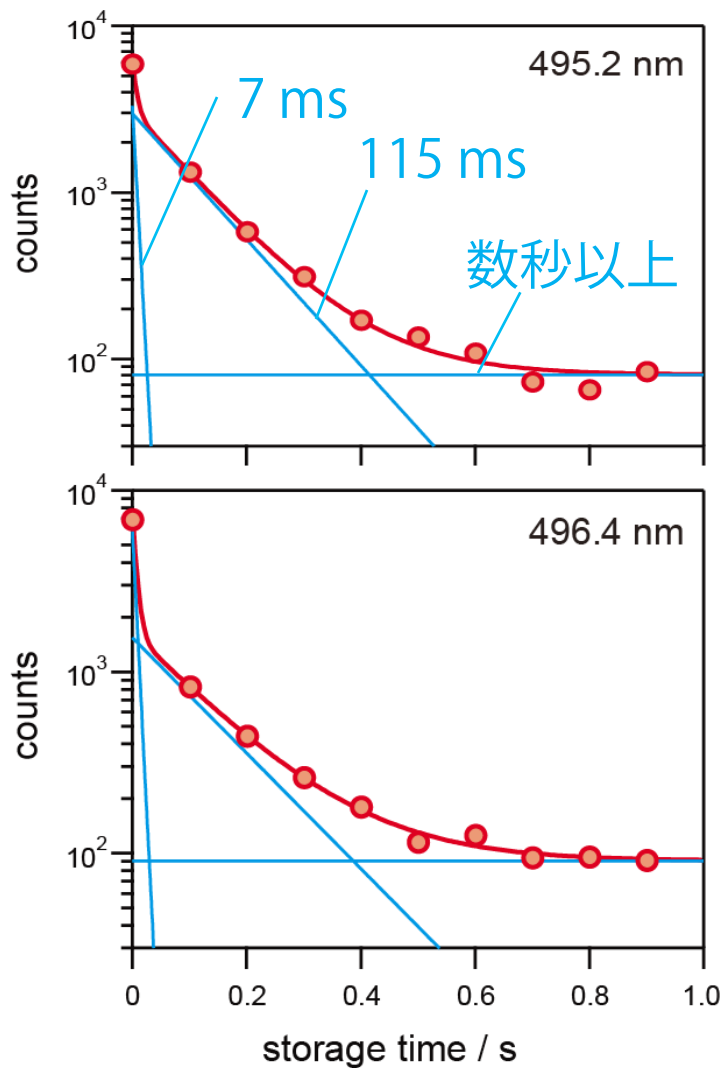
Laser: ON



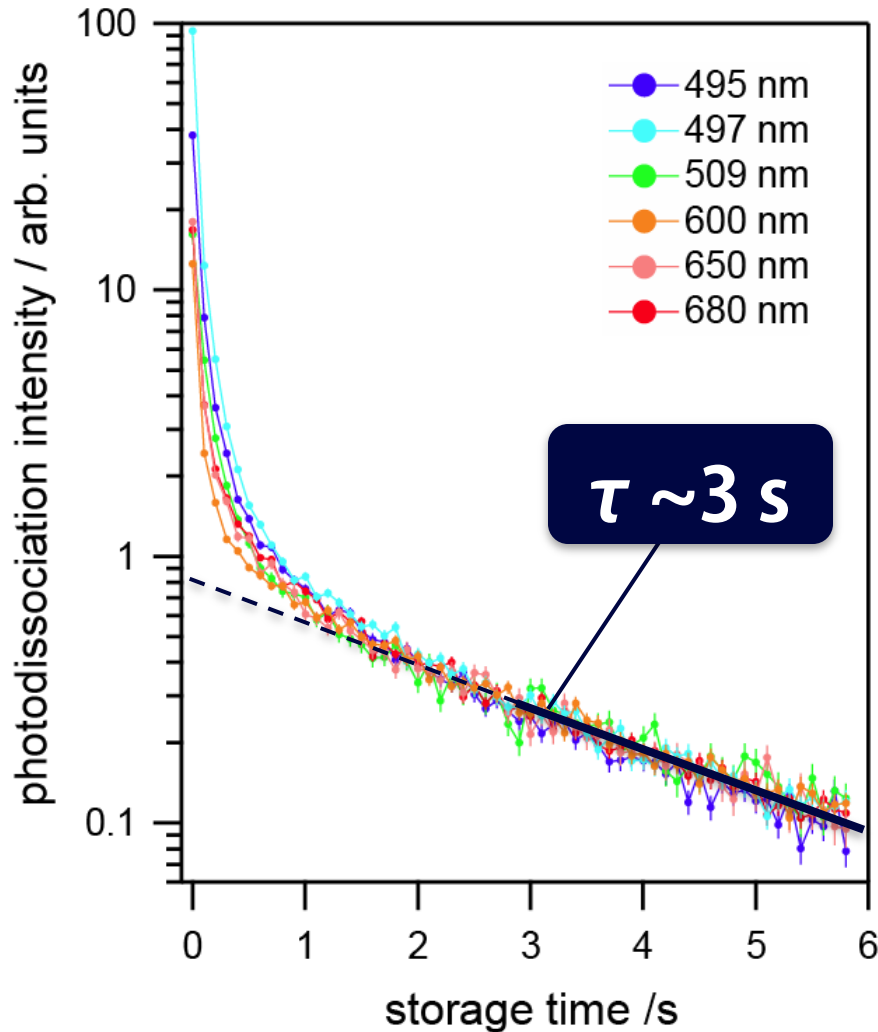
中性粒子収量の蓄積時間依存性



レーザー波長依存性 (~ms)



レーザー波長依存性 (6 sec.)



- 長寿命成分の存在
- 寿命: $\tau \sim 3$ 秒

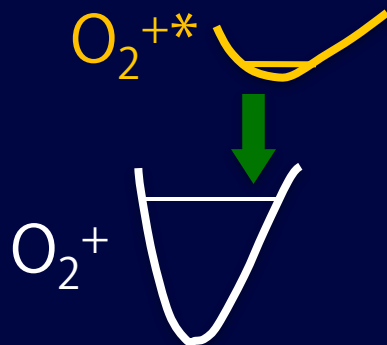
波長依存性なし

励起寿命の導出

周回イオンの減衰速度 k :

$$k = k_0 + k_{\text{col}}$$

放射寿命などの
脱励起による減衰



残留ガスとの衝突による減衰

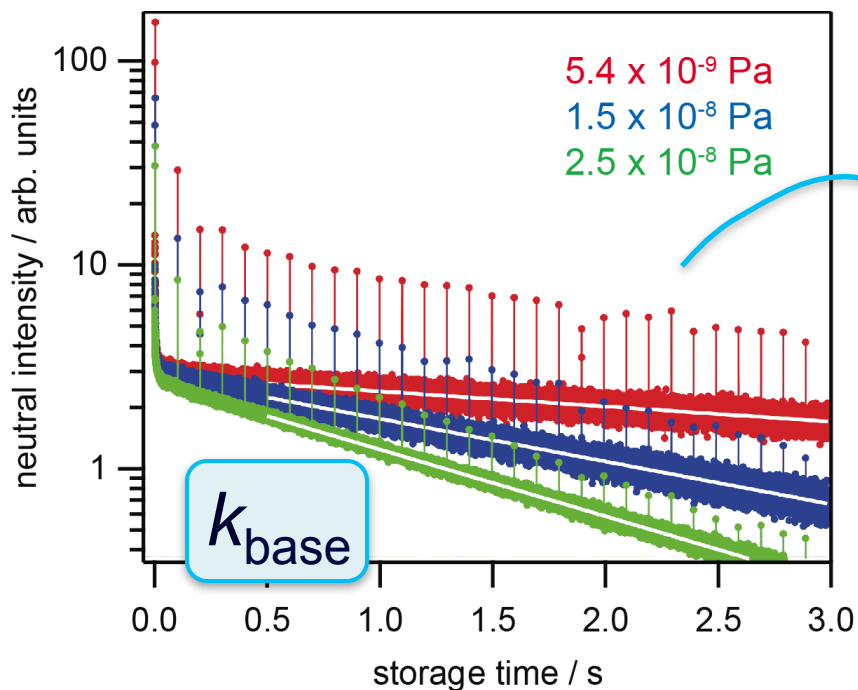


$$k_{\text{col}} = \sigma \rho v$$

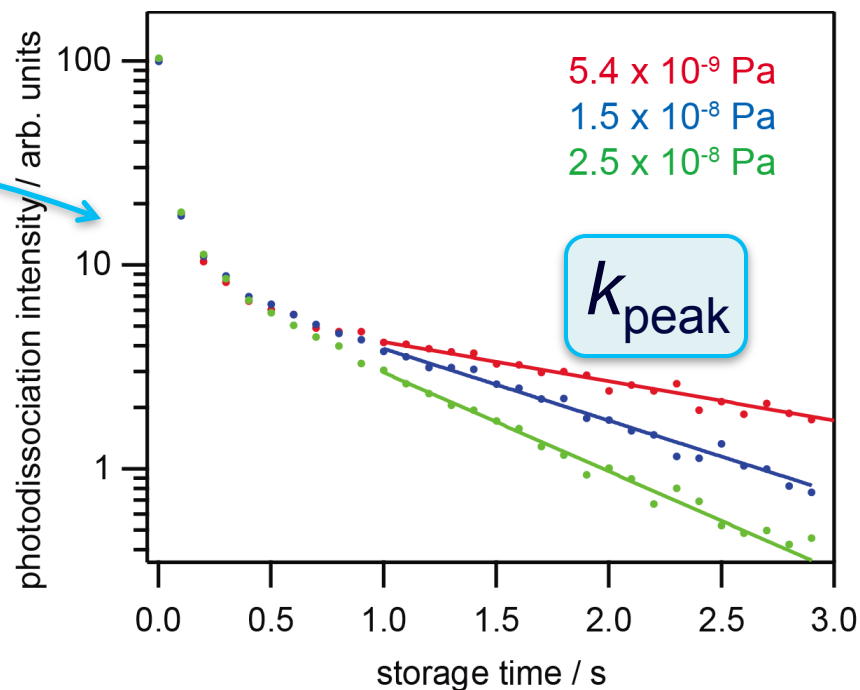
\propto リング内部ガス圧

リング内部ガス圧依存性

H₂ガスの導入



レーザー誘起信号の減衰曲線



励起寿命 τ の決定

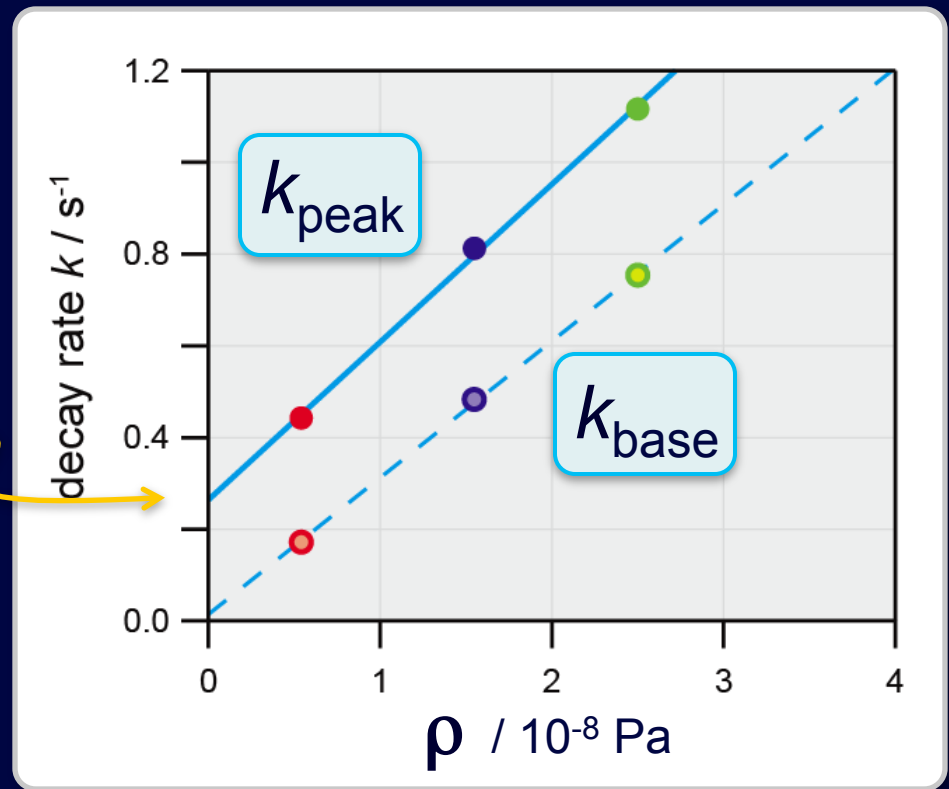
$$k = k_0 + k_{\text{col}} \quad (= \sigma \rho v)$$



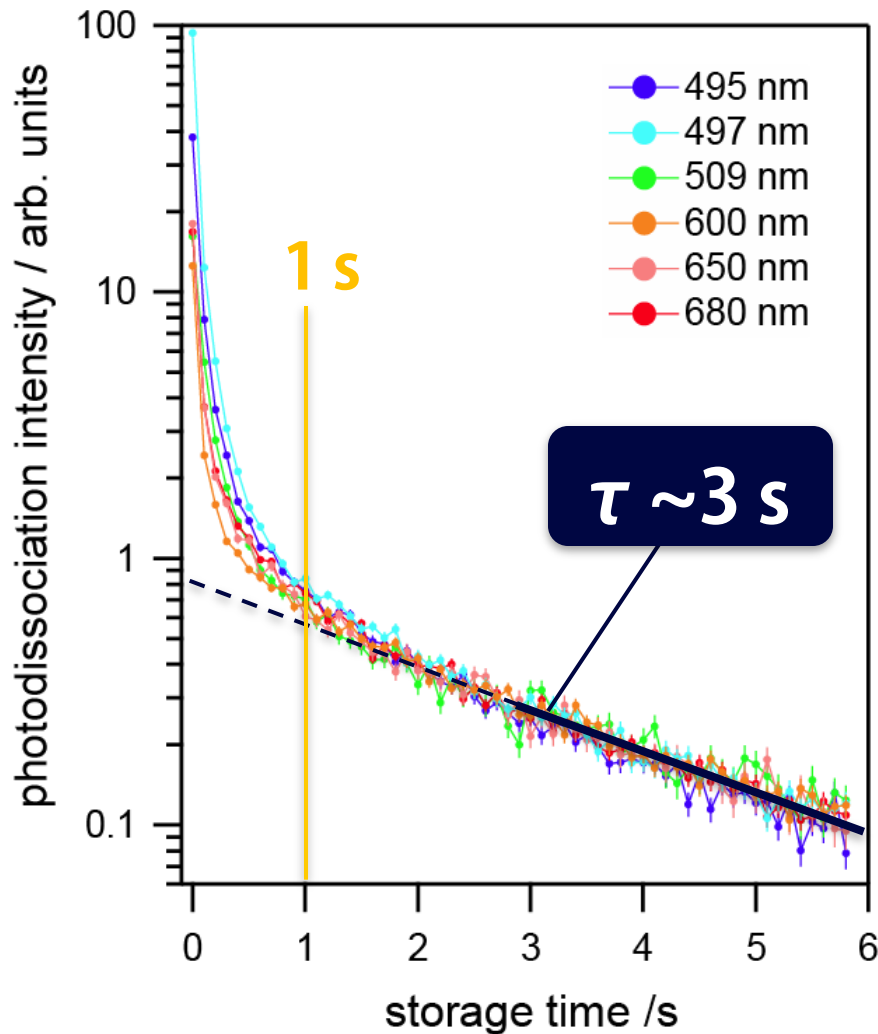
$$\underline{\rho \rightarrow 0}$$

$$k \rightarrow k_0 = 0.26 \text{ s}^{-1}$$

$$\rightarrow \tau = 3.8 \text{ s}$$



レーザー波長依存性 (6 sec.)



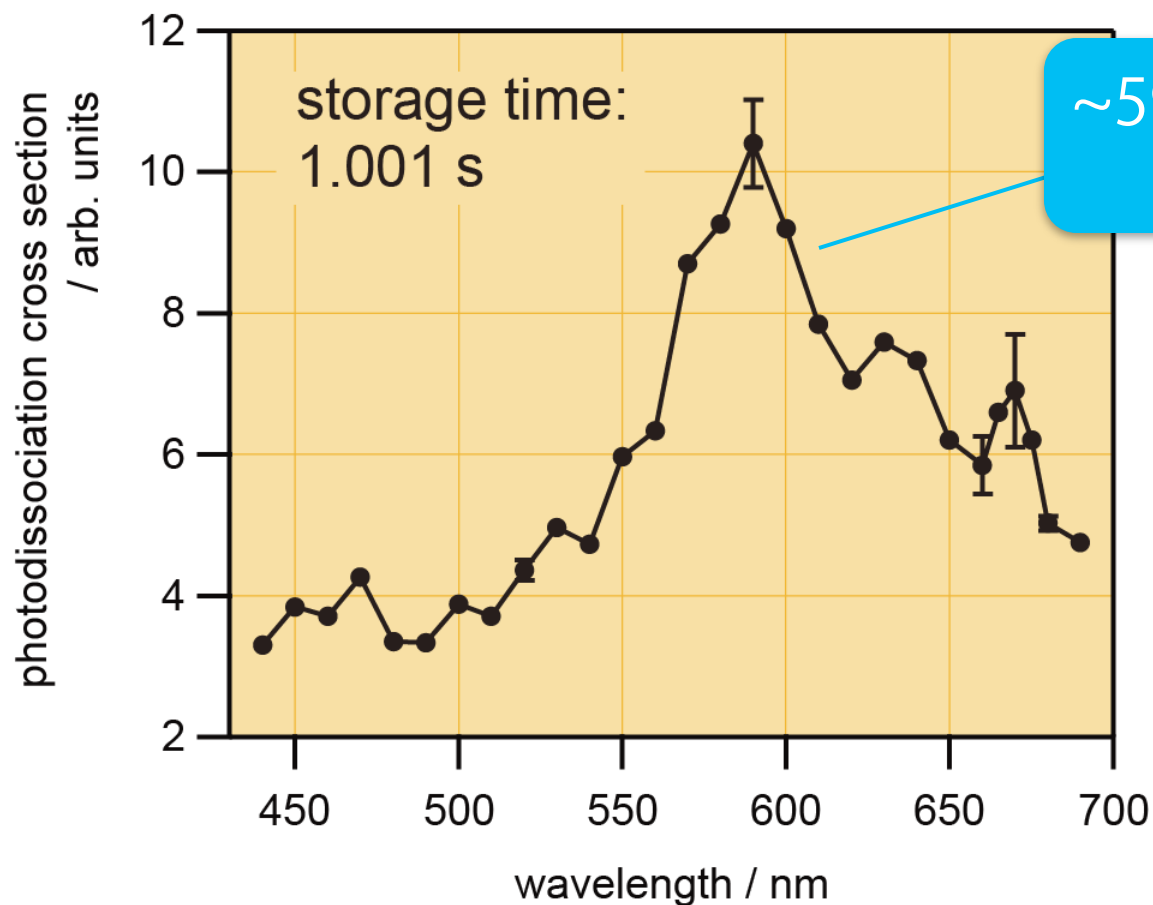
- 長寿命成分の存在

- 寿命: $\tau \sim 3$ 秒

波長依存性なし

- 強度: 波長依存性あり

1秒蓄積後の光解離スペクトル

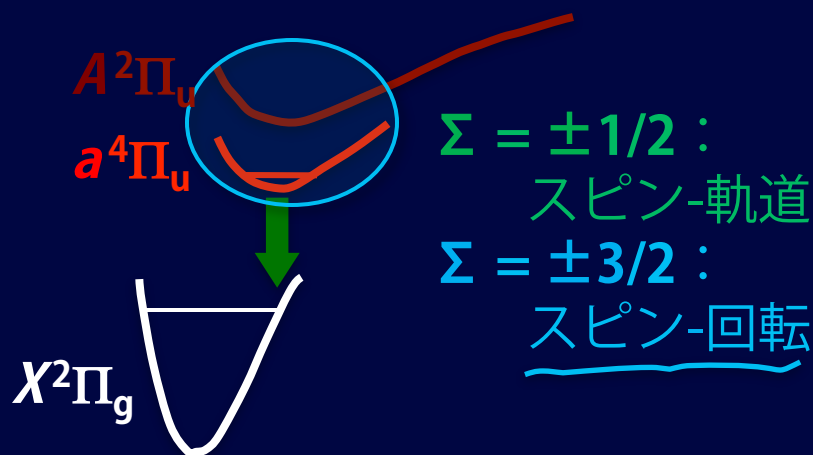


~590 nmを中心に
幅広い吸収

長寿命成分の起源は何か？

1. $a^4\Pi_u$ 状態の回転基底状態
2. $X^2\Pi_g$ 状態の高振動励起状態
3. その他の電子状態

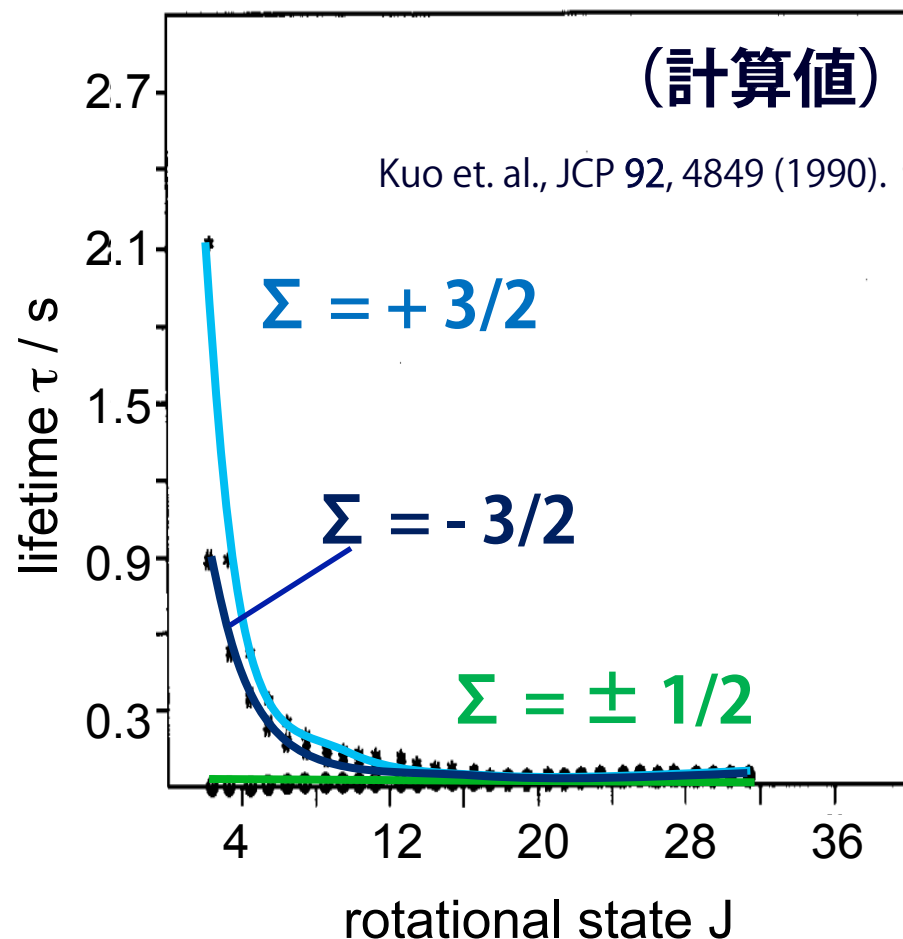
回転基底状態の寄与？



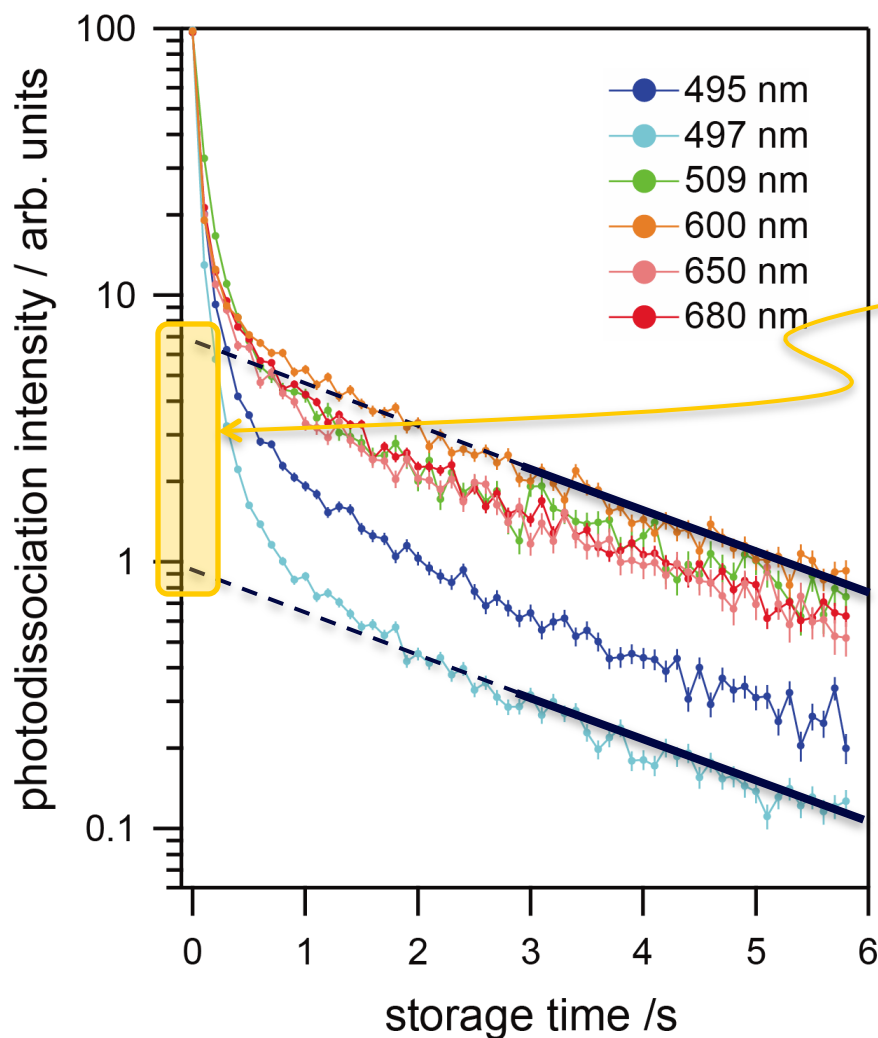
$\Sigma = \pm 1/2$:
スピン-軌道
 $\Sigma = \pm 3/2$:
スピン-回転

回転基底状態：
~ 2 秒の寿命 (計算)

励起寿命の回転量子数 J 依存性



~~回転基底状態？~~ : 問題点

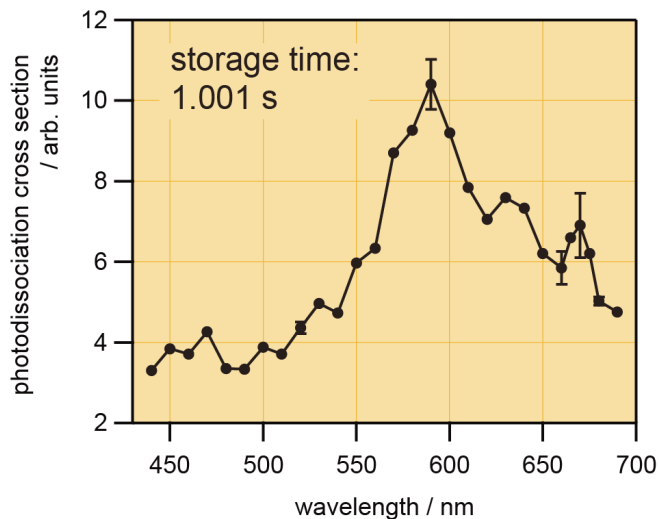


回転状態の統計分布:

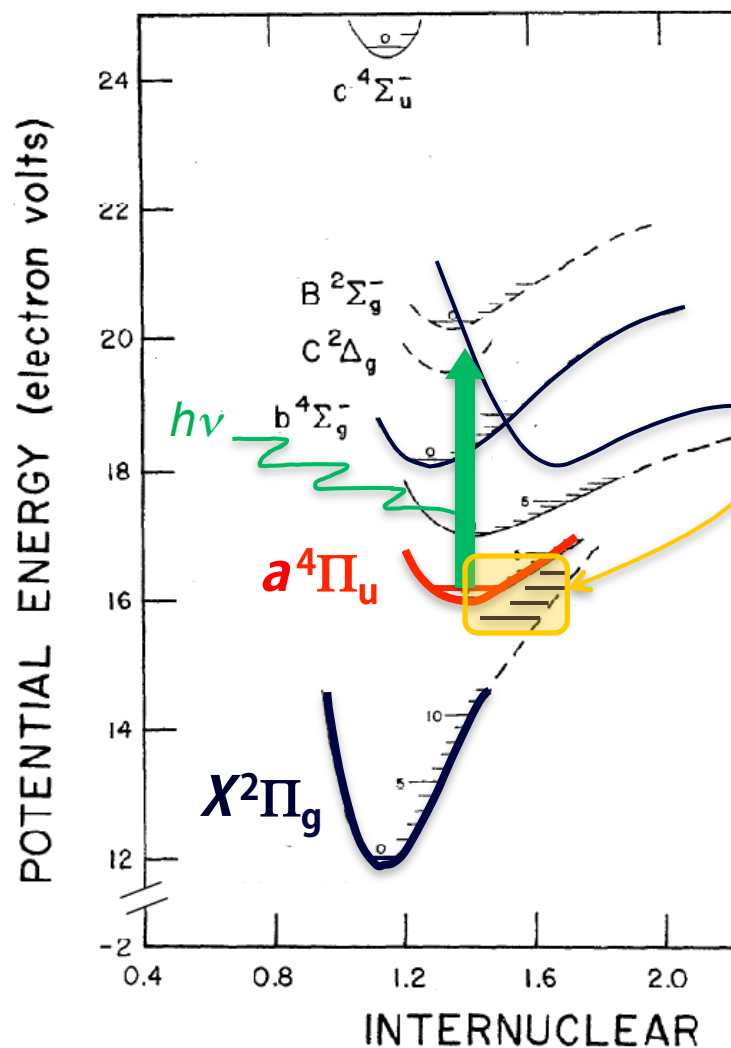
• $J=0$ 状態 ~ 0.5% (300 K)

実験値: 1-7%

スペクトル形状も説明しにくい



$X^2\Pi_g$ の高振動励起状態？



高振動励起状態

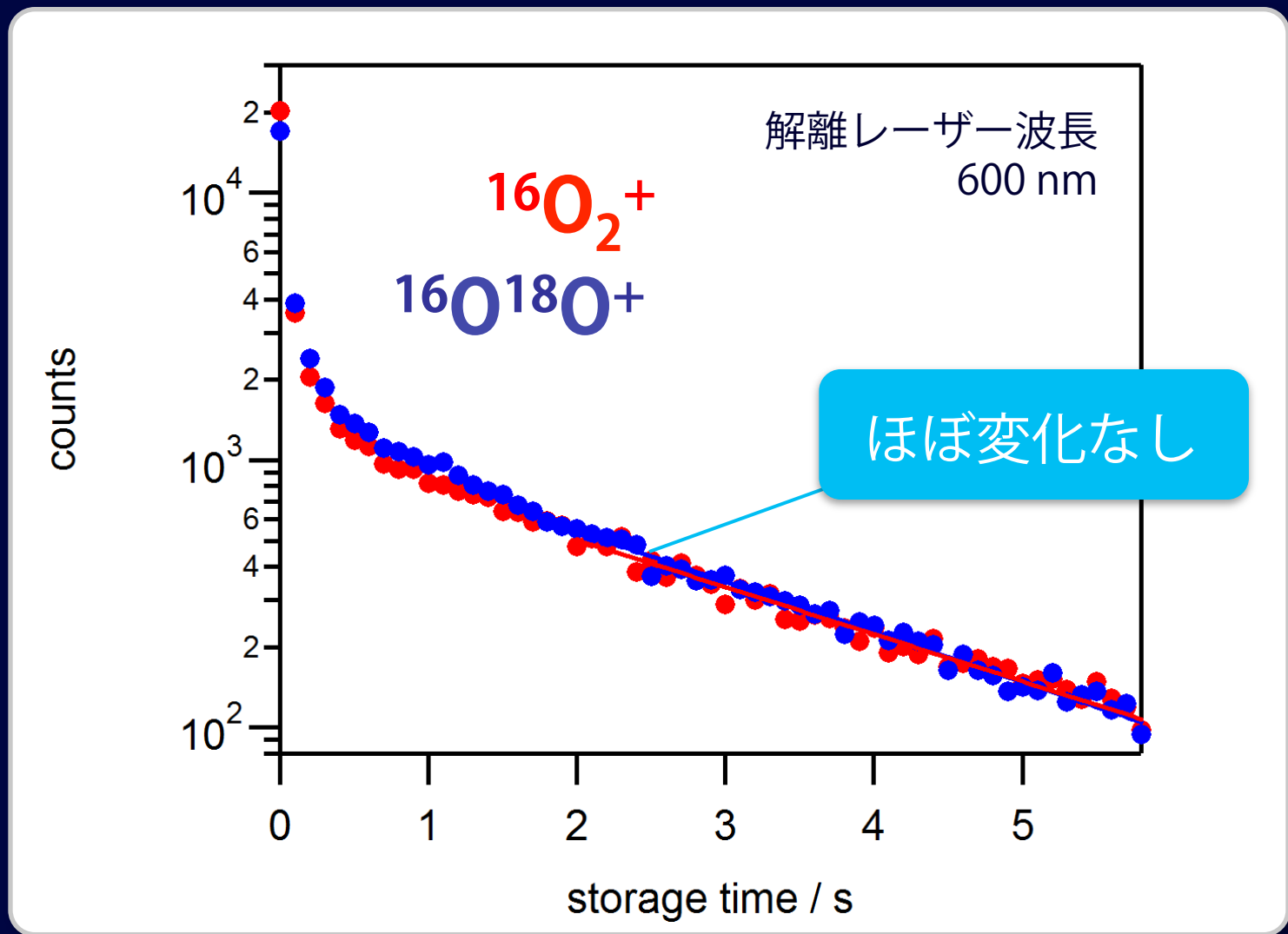
$^{16}O_2^+$: 対称構造 → 赤外不活性

$^{16}O^{18}O^+$: 非対称 → 赤外活性

Amitay et al., PRA 1994 (計算)

→ $^{16}O^{18}O^+$ ($v' > 10$)の
寿命は3.3秒以下

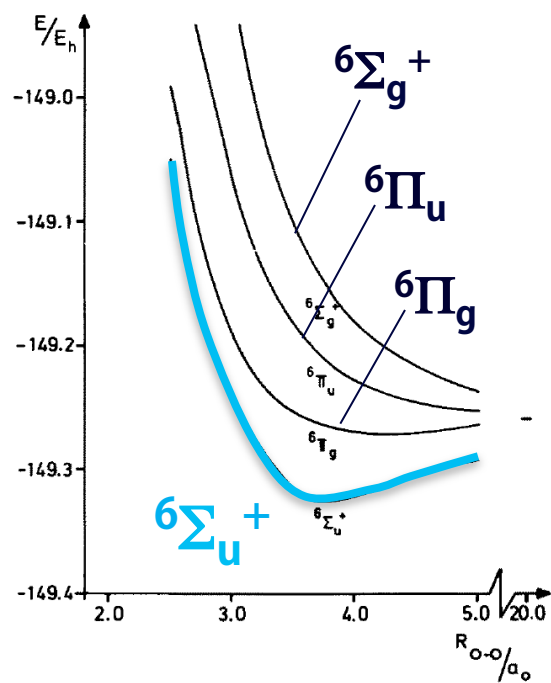
~~高振動励起状態？~~ $^{16}\text{O}_2^+$ vs. $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$



その他の電子状態：推測

Marian et. al., Mol. Phys. 46, 779 (1982).

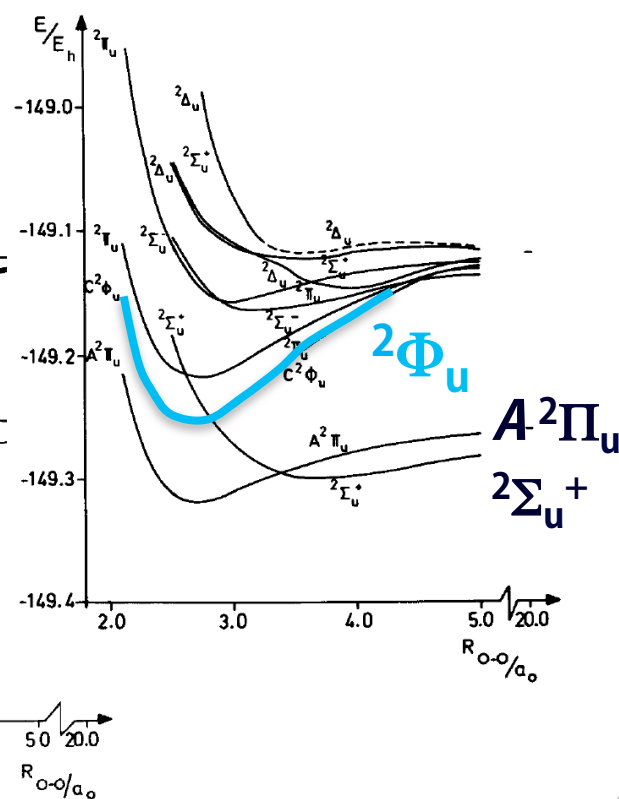
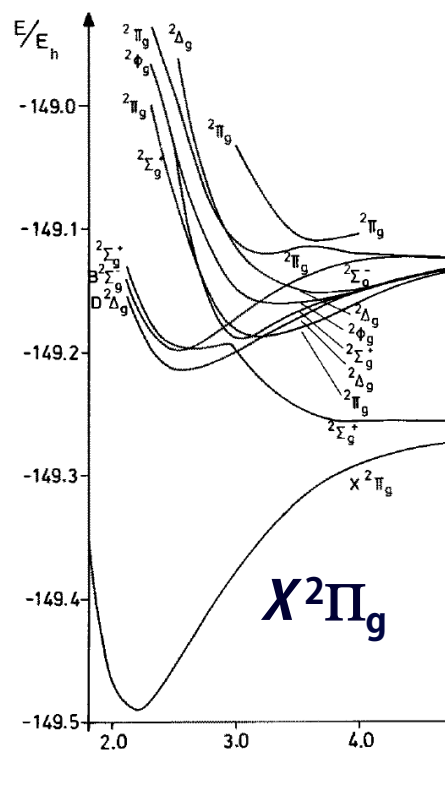
6重項？



$2\Phi_u$ 状態？

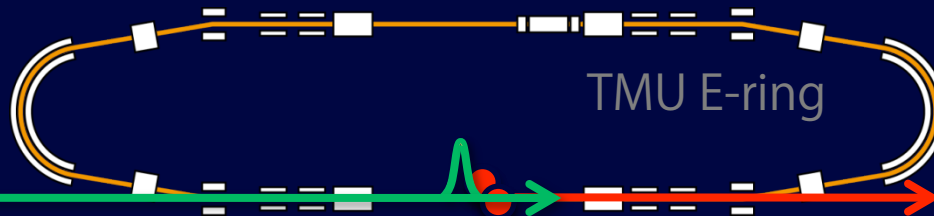
doublet (gerade)

doublet (ungerade)



まとめ

- 静電型イオン蓄積リングにおける、
レーザー合流による状態選択的寿命測定法の開発



- O_2^+ 準安定状態. 未知の長寿命成分
 - 寿命決定： $\tau = 3.8$ 秒
 - スペクトル測定
 - 起源： ${}^6\Sigma_u^+?$, ${}^2\Phi_u?$

