

JAERI-Research

98-051



アンモニアクラスターイオンの生成と分解

1998年9月

池添康正・鈴木和弥・中島幹雄・横山 淳
白石浩二・大野新一*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所

アンモニアクラスターイオンの生成と分解

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部

池添 康正・鈴木 和弥・中島 幹雄

横山 淳・白石 浩二・大野 新一*

(1998年8月18日受理)

アンモニアクラスターイオン ($\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$) について、非経験的分子軌道法計算による解析およびコロナ放電-Jet expansion法による生成と分解実験を行った。分子軌道法計算は Gaussian 94 を用いてアンモニアクラスターイオンの最適構造、全電子エネルギー、基準振動の振動数をもとめ、これまでに得られている実測値や文献値と比較検討した。コロナ放電-Jet expansion法によるアンモニアクラスターイオン ($\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$, $n=0 \sim 14$) の生成については、クラスターサイズ分布に対する放電電流、反応ガスの圧力と組成、およびガス噴出細孔の径の効果を調べた。得られた実験結果から、ガス噴出細孔部でのクラスター成長は実験条件下では大部分がクラスターサイズ n 単位で1以下であり、2~3単位成長するものも少量存在することを明らかにした。クラスターの熱分解については、放電電流、細孔径およびクラスターサイズによるクラスター分解速度の変化を調べた。実験結果から、クラスターの内部エネルギーの多寡について主要な寄与をする過程は、クラスター生成および分解反応であると推論した。

Formation and Decomposition of Ammoniated Ammonium Ions

Yasumasa IKEZOE, Kazuya SUZUKI, Mikio NAKASHIMA,
Atsushi YOKOYAMA, Hirotsugu SHIRAISHI and Shin-ichi OHNO*

Department of Materials Science
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 18, 1998)

Structures, frequencies, and chemical reactions of ammoniated ammonium ions ($\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$) were investigated theoretically by *ab initio* molecular orbital calculations and experimentally by observing their formation and decomposition in a corona discharge-jet expansion process. The *ab initio* calculations were carried out using a Gaussian 94 program, which gave optimized structures, binding energies and harmonic vibrational frequencies of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. Effects of discharge current, the reactant gas and the diameter of the gas expanding pinhole were examined on the size n distribution of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. The results indicated that the cluster ion, in the jet expansion process, grew in size mostly equal to or less than one unit under experimental conditions employed. Effects of discharge current, pinhole diameter, flight time in vacuum and cluster size were examined on the decomposition rate of cluster ions formed. In our experimental conditions, the internal energies of cluster ions were mainly determined through exo- and/or endo-thermic reactions involved in the cluster formation process.

Keyword : Ammoniated Ammonium Ions, Molecular Orbital Calculation, Gaussian 94, Optimized Structure, Binding Energy, Corona Discharge, Jet Expansion, Size Distribution, Internal Energy, Tandem Mass Spectrometer

* Tokai University

目 次

1. はじめに	1
2. 分子軌道法によるアンモニアクラスターイオンの解析	2
2.1 分子軌道計算 (Gaussiann94) について	2
2.2 アンモニアクラスターイオンの分子軌道計算	2
2.3 アンモニアクラスターイオンの構造	4
2.4 アンモニアクラスターイオンの振動順位と振動数	4
3. クラスターイオン反応試験装置	12
3.1 装置の概要	12
3.2 装置特性	13
4. アンモニアクラスターイオンの生成	17
4.1 コロナ放電-Jet expansion 法において進行する主な反応	17
4.2 クラスターイオンの生成実験とその結果	18
4.3 議 論	20
5. アンモニアクラスターイオンの熱分解	32
5.1 実 験	32
5.2 実験結果	32
5.3 議論と考察	33
参考文献	40
付 録	42

Contents

1. Introduction	1
2. <i>ab initio</i> Calculation for Ammoniated Ammonium Ions	2
2.1 Molecular Orbital Calculation	2
2.2 Molecular Orbital Calculations for Ammoniated Ammonium Ions	2
2.3 Optimized Structures of Ammoniated Ammonium Ions	4
2.4 Vibrational Frequencies of Ammoniated Ammonium Ions	4
3. Experimental Apparatus for Cluster Ions	12
3.1 An Apparatus for Cluster Ions	12
3.2 Characteristics of the Apparatus	13
4. Formation of Ammoniated Ammonium Ions	17
4.1 Reactions Occurring in the Corona Discharge-jet Expansion Process	17
4.2 Experiments for Cluster Formation and Results	18
4.3 Discussion	20
5. Thermal Decomposition of Ammoniated Ammonium Ions	32
5.1 Experiments	32
5.2 Experimental Results	32
5.3 Discussion	33
References	40
Appendix	42

Figure captions

Fig. 2-1. Potential curve of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3, \dots, \text{NH}_3$

The calculation was carried out keeping the structures of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ and NH_3 same as the optimized ones and varying the distance between $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ and NH_3 .

Fig. 3-1. Schematic drawing of the experimental apparatus

Fig. 3-2. Transmission of cluster ions through OPIG and MS-2. (1)

Ion currents after MS-1 and MS-2 were measured by Faraday cups. Experimental conditions were translation energy of cluster ions (100 eV), diameter of the gas expanding pinhole (40 μm), reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 73~266 Torr), and discharge current (6~10 μA), respectively.

Fig. 3-3. Transmission of cluster ions through OPIG and MS-2. (2)

Ion currents after MS-1 were measured by a Faraday cup, and those after MS-2 by a continuous dynode electron multiplier. Experimental conditions were translation energy (\circ ; 100 eV, \square ; 40 eV), pinhole diameter (40 μm), and reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 165 Torr), respectively.

Fig. 4-1. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (1) Effect of discharge current

Translation energy (100 eV), pinhole diameter (50 μm), discharge current (1 μA), and reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

Fig. 4-2. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (2) Effect of discharge current

Translation energy (100 eV), pinhole diameter (50 μm), discharge current (8 μA), and reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

Fig. 4-3. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (3) Effect of stagnation pressure

Translation energy (100 eV), pinhole diameter (50 μm), discharge current (2 μA), and reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 135 Torr).

Fig. 4-4. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (4) Effect of stagnation pressure

Translation energy (100 eV), pinhole diameter (50 μm), discharge current (2 μA), and reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 350 Torr).

Fig. 4-5. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (5) Effect of gas composition

Translation energy (100 eV), pinhole diameter (100 μm), discharge current (1 μA), and reaction gas (2.2% NH_3 in N_2 , 150 Torr).

Fig. 4-6. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (6) Effect of gas composition

Translation energy (100 eV), pinhole diameter (100 μm), discharge current (1 μA), and reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 150 Torr).

Fig. 4-7. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (7) Effect of pinhole diameter

Translation energy (100 eV), pinhole diameter (50 μm), discharge current (1 μA), and reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

Fig. 4-8. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (8) Effect of pinhole diameter
 Translation energy(100 eV), pinhole diameter(100 μm), discharge current(1 μA), and reaction
 gas(9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

Fig. 4-9. Equilibrium mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$.
 10% NH_3 in N_2 , 60 Torr, and 295 K.

Fig. 5-1. Decomposition ratio vs. discharge current at 50 and 100 μm pinholes
 Translation energy(100 eV), pinhole diameters(50 and 100 μm), and reaction gas(9.9% NH_3 in N_2 ,
 350 Torr).

Fig. 5-2. Flight time dependence of decomposition rate of $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ and $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$.
 Translation energy(40~100 eV), pinhole diameters(50 μm), discharge current(1 μA) and reaction
 gas(2.2% NH_3 in N_2 , 335 Torr).

Fig. 5-3. Cluster size dependence of decomposition rate of $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ and $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$.
 Flight time(100 μs), pinhole diameters(50 μm), discharge current(1 μA) and reaction gas(2.2% NH_3
 in N_2 , 340 Torr).

Fig. 5-4. Internal temperatures of flying clusters.
 The temperatures were calculated using equations (5-4) and (5-5) in the text.
 Flight time(100 μs), pinhole diameters(50 μm), discharge current(1 μA) and reaction gas(2.2% NH_3
 in N_2 , 340 Torr).

1. はじめに

クラスターに関する研究が近年さかんである¹⁻⁵⁾。これは、クラスターが気相と凝縮相の間に存在する新しい存在形態であり、その大きさに依存して特異な化学的、物理的性質を示すことによっている。クラスターは、放射線照射、放電、急激な加熱、冷却などによって生成する化学種であり、エアロゾルや微粒子の前駆体でもある。したがって、原子力関連の種々の分野においても生成しており、それぞれ一定の役割を担っている⁶⁻⁷⁾。アンモニアクラスターイオンは水のクラスターイオンとともに自然界でもっとも容易に生成するクラスターの一つで、その研究例も多い⁸⁻¹²⁾。われわれも、すでにアンモニアクラスターイオンの炭酸ガスレーザーによる光分解実験を行った¹³⁾。

本報告は、アンモニアクラスターイオンの生成と熱分解について理論、実験の両面から予備的な検討を行った結果に関するものである。サイズや内部エネルギーを制御した種々のクラスターを調製し、クラスターに関する化学の研究をさらに進めるための一歩である。

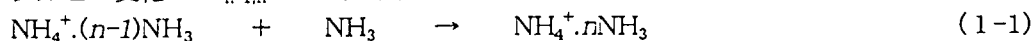
2. 分子軌道法によるアンモニアクラスターイオンの解析

2.1 分子軌道計算 (Gaussian 94 W)について

原子が集まって分子をつくる場合、分子上の電子の軌道(分子軌道)は、もとの各原子上の電子の軌道(原子軌道)の一次結合で近似できるとするのが分子軌道法の考え方である。この一次結合の係数は、分子の生成エネルギーが最小になるように、ハートリーフォック(Hartree-Fock)の方程式を解くことによって得られる。原子軌道関数は、スレーター型軌道(Slater type orbital; $r^n \exp(-ar)$) 関数で表わされるが、この関数を基にしてハートリーフォックの式を解くために必要な反発積分を計算すると、多大な計算時間を必要とする。そこで、原子軌道関数をガウス関数 ($r^n \exp(-ar^2)$) の一次結合で近似したガウス型軌道(Gaussian type orbital) で近似すると、計算時間が大幅に少なくなり、経験値を用いることなくハートリーフォックの式を解くことが可能になった。このことを利用した分子軌道計算ソフトが J. A. Pople らの Gaussian Inc. から市販されたものが Gsaussian である。順次改訂版がでており、94 は 1994 年版であり、Gaussian 98 W が近々出る予定になっている。なお、W は Windows を意味している。

分子軌道計算ソフト Gaussian 94 W は、Gaussian 94 を Windows 3.1 上で動くようにコンパイルしたものであるが、そのため大きな制約がある。一つは、Windows 3.1 はメモリー 64 MB までしかサポートしていない。これは Windows 95 上で動かすことにより解決する。もう一つは、Scratch File (TEMP File) の大きさが 1 GB に制限されていることである。これは、後に述べる摂動法の計算で大きなネックになっている。今後の Gaussian 98 W に期待したい。原子間距離が大きく結合が弱い場合には、Hartree-Fock の式を解くだけでは近似がよくないので、摂動法 (Moeller-Plessett perturbation method) または配置間相互作用法 (配置混合法 configuration mixing method という方が適当¹⁴⁾) をとり入れる必要が出てくる。このような分子軌道計算では、分子の最適構造、全電子エネルギー、振動エネルギーおよび双極子能率(電荷分布)などが求められる。種々の分子に対する分子軌道計算の結果、分子の最適構造および全電子エネルギーについては比較の実験値に近い値が得られているが、振動エネルギーと双極子能率に関しては、現段階では実験値より常に大きな値が算出され、定性的な結果を与える域にある。

これまでもいくつかのクラスターに関する分子軌道計算がなされてきた¹⁵⁾。その場合、計算結果の信頼性の検証の一つは、実験で求められるクラスター成長反応のエンタルピー変化 ΔH^0 との比較対照である。アンモニアクラスターイオンの成長反応 (1-1) を例にとると、以下ようになる。反応 (1-1) のエンタルピー変化 $\Delta H^0_{n-1,n}$ は、高圧質量分析計を用いた実験で求めることができる¹⁶⁾。



他方、反応に関与する化学種の標準状態(300 K, 1 atm)のエンタルピー H^0 は次の諸項の和であらわされる。

$$H^0 = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} + RT \quad (1-2)$$

このうち、アンモニアクラスターイオンおよびアンモニアの全電子エネルギー E_{el} が分子軌道計算によって、その他の振動 (E_{vib})、回転 (E_{rot})、並進 (E_{trans})、体積 (RT) の寄与部分については、理想気体近似、古典近似などを用いて求めることができる¹⁷⁾。成長反応(1-1)の反応生成系と反応原系のエンタルピー差 $\Delta H^0_{n-1,n}$ ($=H^0$ (生成系) $-H^0$ (原系)) を出せば、実測されたエンタルピー変化と比較できる値になる。多くのクラスター成長反応において、エンタルピー変化に最も大きな寄与をするのは全電子エネルギーの差で、その他の振動、回転、並進、体積の部分は原系と生成系とで大部分が相殺し、エンタルピー変化には小さな寄与 ($\sim 0.15\text{eV}$, $\sim 3\text{kcal/mol}$) しかない。そのときには、エンタルピー変化は近似的に電子エネルギー変化に等しくなる ($\Delta H^0_{n-1,n} \cong \Delta E_{el} = E_{el}$ (生成系) $-E_{el}$ (原系))。

2.2 アンモニアクラスターイオンの分子軌道計算 (実験値との対応)

アンモニアクラスターイオン($\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$)は、アンモニウムイオンにアンモニア分子が複数個ついたものである^{12), 18)}。アンモニウムイオンのH原子の正電荷にアンモニア分子のN原子のローンペア電子が引き付けられて、一種の配位結合 (coordination bond) でつながったものと考えられる。アンモニア分子が4個つくと飽和し、5個目からはその外側につく。5個目以降が配位するときは、窒素原子のつく水素原子上の正電荷は単純には12分の1となり、電荷0の通常の水素結合に近づき、系全体は液体アンモニアの状態に近くなる。

我々は、アンモニアクラスターイオンについて、Gaussian 94 Wを用いて分子軌道計算を行った。これまでに、平尾らのアンモニアクラスターイオンに関する分子軌道計算¹²⁾がなされている。彼等は基底関数として3-21G, 3-21G*, 6-31G**を使い、アンモニア中性クラスターおよびイオンクラスターについて計算を行った。アンモニアクラスターイオンについては、基底関数 6-31G**では $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ ($n=0-2$) の範囲で結果を報告している。われわれの計算では、アンモニア分子中のN原子のローンペアおよび水素原子の電子雲の広がりや考慮に入れ、基底関数(basis set)としてDiffuse 原子軌道関数を含む 6-31 + G(d,p) を用いた。この基底系を使い、摂動法計算を追加するとアンモニア分子の最適構造 (N...Hの距離; 1.012 Å; 結合角<HNH; 108.0°) は、ほとんど実測値 (N...Hの距離; 1.012 Å; 結合角<HNH; 106.7°¹⁹⁾) に一致した。これ以上の基底関数、たとえば6-311G(3df,3pd)を使っても、特に精度は向上しなかった。Gaussian 94 WへのInput Fileの例をAppendix 1に示した。

使ったパソコンは、Frontier Kojiro 製 (CPU, INTEL Pentium Pro 200 MHz 256 kB cache; Memory, 128 MB; Hard Disk, 2 GB; OS, Windows 95) 上でGaussian 94 W(Gaussian Inc., 1995) を駆動した。摂動計算 (MP2) には、Scratch File用にハードディスクに大きな空き容量が必要であるが、Gaussian 94 Wは1 GBで計算が止まってしまうことと、Scratch Fileの分割もできないなど、アンモニアクラスターの計算にはまだ不完全である。このため、 $\text{NH}_4^+ \cdot 3\text{NH}_3$ より大きいクラスターの振動計算がまだ十分できていない。

表2-1に計算で得られたアンモニアおよびアンモニアクラスターイオンの全電子エネルギーを示した。比較のために、平尾らが基底関数 6-31G**を用いて得た結果も示した。6-31 + G(d,p)の結果は、平尾らの結果とほぼ (1 a.u.=27.2116eV 単位で少数点以下2桁まで) 一致している。この計算に摂動法 (MP2) を追加すると、全電子エネルギーは全体に低くなり、その割合は全電子エネルギーの約0.3%である。

クラスター成長 (1-1) の反応生成系と反応原系の全電子エネルギーの差 ΔE_{el}^0 は前節で議論したように近似的に反応のエンタルピー差に等しい。

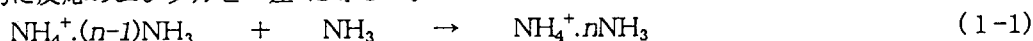


表2-2にわれわれの計算および平尾らの計算の結果¹²⁾を示した。このクラスター成長反応の $\Delta H_{n-1,n}^0$ については、多くの研究者が高圧質量分析法や光イオン化の方法で実験的に求めた測定値がある⁸⁻¹¹⁾。それらの結果もあわせて示した。われわれの得た ΔE_{el}^0 は、クラスターサイズが $n=1$ から5へと大きくなるのにしたがって、27.6 kcal/mol ($n=1$)、20.7 kcal/mol ($n=2$)、17.2 kcal/mol ($n=3$)、14.6 kcal/mol ($n=4$)、7.1 kcal/mol ($n=5$)と、小さくなる。われわれの結果 ($n=1-5$)と平尾らの結果 ($n=1-2$)は、計算された範囲内でよく一致している。全電子エネルギー E_{el}^0 に見られた両計算の違いは、反応生成系と原系の差を取ることで、相殺されたと考えられる。また、これらの計算結果は、Kearleらが高圧マスをを用いて得た $\Delta H_{n-1,n}^0$ の測定値⁸⁻¹⁰⁾と1~4 kcal/molの範囲内で一致している。このわずかの違い (1~4 kcal/mol) は、クラスターのエンタルピーに含まれている振動、回転、並進、体積の寄与部分によるものとして説明できる。他方計算結果は、Leeらが光イオン化法によって得た $\Delta H_{n-1,n}^0$ の測定値¹¹⁾とは10 kcal/mol以上の大きな違いがある。分子軌道計算に10 kcal/mol以上の誤差が出るとは考えられない。光イオン化法で得た値には、系統的な誤差が含まれているのではないと思われる (たとえば、光吸収における Franck-Condon factor による吸収波長のシフトの効果、光照射前および後のクラスターの内部エネルギーの見積りなど)²⁰⁾。

$\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ の反応熱 (7.1 kcal/mol) は、アンモニアの気化熱 (5.6 kcal/mol) よりも大きい。水の気化熱 (10.8 kcal/mol) よりも小さい。 $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ の結合特性を明らかにするために、 $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \dots \text{NH}_3$ のポテンシャルカーブを求め、図2-1に示した。図に見られるように、H-Nの結合距離、2.335 Åで最小となるが、結合距離が10 Å近くまで引力が働いている。アンモニア分子内では、 $\text{N}^- \text{H}^+$ と分極し

ているので、この引力はイオン-双極子の静電相互作用と解釈できる。さらに、もう1個アンモニア分子が配位する場合についても、結合エネルギーはあまり変わらず、7~5.6kcal/molと推定できる。すなわち、クラスターサイズが5以上に大きくなると、結合エネルギーに関しては液体のアンモニアのそれに近くなる。アンモニア分子は(NH₄⁺.4NH₃)コアのまわりをわずかの内部エネルギーで容易に動き回ると考えられる。

2.3 アンモニアクラスターイオンの構造

分子軌道計算により、各原子間の結合距離、結合角が与えられる。得られた結合距離と結合角を表2-3に示した。アンモニア分子の窒素原子と水素原子のN-H結合距離については、計算値(1.012Å)と実測値(1.012Å¹⁹⁾)は完全に一致している。結合角<HNNHについても、計算値(108.0°)と実測値(106.7°¹⁹⁾)は近い値を示す。クラスター内のアンモニア分子のN-H結合距離は、NH₄⁺.1NH₃(1.018Å)から、NH₄⁺.2NH₃(1.017Å)、NH₄⁺.3NH₃(1.016Å)、NH₄⁺.4NH₃(1.016Å)とクラスターサイズによらず、ほぼ一定であり、気相中のアンモニア分子のN-H結合距離(1.012Å)に近い。すなわち、アンモニアクラスターイオンは、クラスター内のアンモニア分子の特性を残した1種の分子化合物である。

アンモニウムイオンの水素原子とそれに配位したアンモニア分子の窒素原子の間の結合距離は、NH₄⁺.1NH₃(1.594Å)から、NH₄⁺.2NH₃(1.769Å)、NH₄⁺.3NH₃(1.865Å)、NH₄⁺.4NH₃(1.935Å)と、クラスターが大きくなるにつれて、結合距離も単調に大きくなっている。さらに、その外側にアンモニア分子が配位したNH₄⁺.5NH₃では、NH₄⁺.4NH₃...NH₃間の結合距離は2.335Åとさらに長くなっている。

平尾らの求めた結合距離とわれわれのを比較すると、アンモニウムイオンのNH結合距離(1.012→1.023Å)と、アンモニア分子のNH結合距離(1.001→1.012Å)は、われわれの求めた結合距離がわずかに大きい。配位したアンモニア分子の窒素原子とコアイオンの水素原子間の距離については、われわれの方はサイズ(n=1→5)とともに単調に長くなっているのに対し(1.594→2.335Å)、平尾らの結果は増減しながら結果的に長くなっている(1.727→2.09Å)。

また、NH₄⁺-NH₃の構造は興味深い。空間対称性から、窒素原子の間に挟まれた水素原子(H₃N-H-NH₃)は、二つのN原子の中央に位置しても良さそうであるが、分子軌道計算で求めた最適構造は非対称である。すなわち、H₃N-(1.112Å)-H-(1.594Å)-NH₃となっていて、あきらかにNH₄⁺...NH₃の構造をしている。

2.4 アンモニアクラスターイオンの振動準位と振動数

Gaussian 94は、クラスターの基準振動の振動数も計算する。計算(摂動法MP2)で得たアンモニア分子とアンモニウムイオンの基準振動の振動数を表2-4に示した。実測された文献値²⁰⁾も示した。計算の結果得られたNH₄⁺.NH₃およびNH₄⁺.2NH₃の基準振動の振動数を表2-5に示した。摂動法(MP2)を用いた計算でも、計算値と実測値との差は大きい。アンモニア分子の変角振動の振動数は、計算では1056cm⁻¹であるが、実際は950cm⁻¹である。クラスターの振動数については、負の値の振動数をいくつか与える(表2-5)。Gaussian 94Wのマニュアルでは、計算で得た振動数に0.9を掛けることを推奨している。従って、表2-5の基準振動の波数の数値そのものには意味がないが、赤外領域に多くの吸収波長(波数)を持っていることは、確かなことである。このようなクラスターイオンの分光特性は、クラスターの光分解を考えるときには、意味を持つ。

炭酸ガスレーザーの光は1000cm⁻¹付近の光である。この光によるクラスターの光分解を考えるときは、1000cm⁻¹付近に吸収する振動準位がなくてはならない。これまでの計算から推定すれば、NH₄⁺.4NH₃より小さいクラスターには1000cm⁻¹付近の振動準位はない。このクラスターの外側につくアンモニア分子は、ポテンシャルカーブ(図2-1)からみて、フリーのアンモニアに近い振動をしていると考えられ、その場合には1000cm⁻¹付近にも光吸収する順位が存在すると考えられる。これらのことは、実験的に確かめられている¹³⁾。すなわち、1)クラスターサイズnが4以下の時は炭酸ガスレーザー光

で分解しないが、5以上になると1光子でもって分解する、2) サイズが大きくなるにしたがって、分解する光の波数範囲が幅広くなることなどがある。

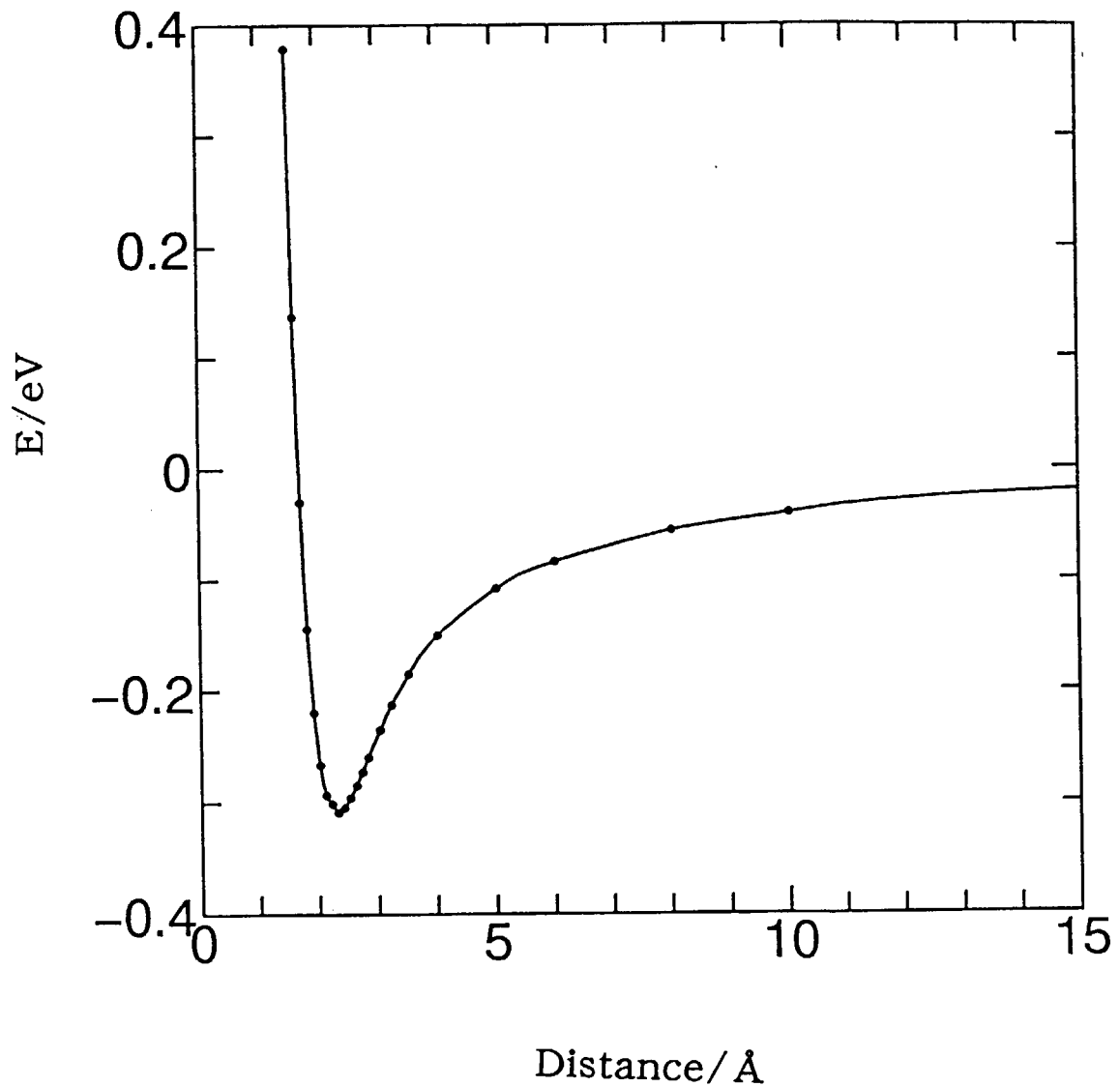


Fig. 2-1. Potential curve of $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$

The calculation was carried out keeping the structures of $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ and NH_3 same as the optimized ones and varying the distance between $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ and NH_3 .

Table 2-1 Calculated E_{el} 's of NH_3 and $\text{NH}_4^+.n\text{NH}_3$ for optimized geometries

n Cluster	E_{el} (a.u.)		
	6-31G** ^{a)}	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)* ^{b)}
NH_3	-56.195545	-56.2005217	-56.3920454
0 NH_4^+	-56.545530	-56.5453072	-56.7342338
1 $\text{NH}_4^+.\text{NH}_3$	-112.782841	-112.7821824	-113.1701962
2 $\text{NH}_4^+.2\text{NH}_3$	-169.011237	-169.0124525	-169.5952998
3 $\text{NH}_4^+.3\text{NH}_3$		-225.2375547	-226.0147904
4 $\text{NH}_4^+.4\text{NH}_3$		-281.4587204	-282.4301228
5 $\text{NH}_4^+.5\text{NH}_3$		-337.6682007	-338.8334890

a) K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi, S. Yamabe, Chem. Phys. Letters, 104, 184-190(1984).

b) 基底関数6-31+G(d,p)に摂動法(MP2)を追加。

Table 2-2 $-\Delta E_{el}$ and $-\Delta H_{n-1,n}^0$ (kcal/mol) of the cluster formation,
 $\text{NH}_4^+.(n-1)\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+.n\text{NH}_3$.

cluster size n	1	2	3	4	5	6
$-\Delta E_{el}$ /kcal/mol present calculation ^{a)}	27.6	20.7	17.2	14.6	7.1	—
Hirao's calculation ^{b)}	26.21	20.62	—	—	—	—
$-\Delta H_{n-1,n}^0$ /kcal/mol by Payzant et al. ^{c)}	24.8	17.5	13.8	12.5	(7.5)	—
by Arshadi et al. ^{d)}	21.5	16.2	13.5	11.7	7.0	6.5
by Tang et al. ^{e)}	25.4	17.3	14.2	11.8	—	—
by Ceyer et al. ^{f)}	13.8	6.4	—	—	—	—

a) The 6-31+G(d,p) basis set with Moeller-Plessett perturbation.

b) K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi, Chem. Phys. Letters, 104, 184(1984).

c) J. D. Payzant, A. J. Cunningham, p. Kebarle, Can. J. Chem., 51, 3242(1973).

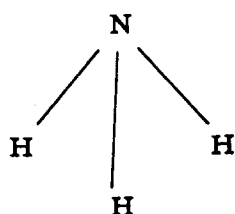
d) M. R. Arshadi, J. H. Futrell, J. Phys. Chem., 78, 1482(1974).

e) I. N. Tang, A. W. Castleman Jr., J Chem. Phys., 62, 4576(1975).

f) S. T. Ceyer, P. W. Tiedemann, B. H. Mahan, Y. T. Lee, J Chem. Phys., 70, 14(1979).

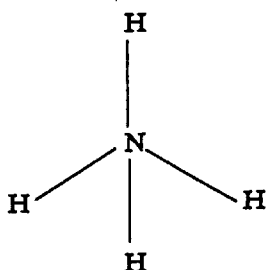
Table 2-3. Optimized structures of ammoniated ammonium ions.
Bond lengths are shown in Å unit, and bond angles in degree.

NH₃ C 3 V



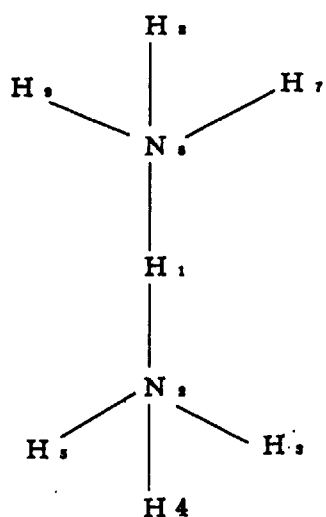
N-H 1.012
<HNH 108.0

NH₄⁺ T d



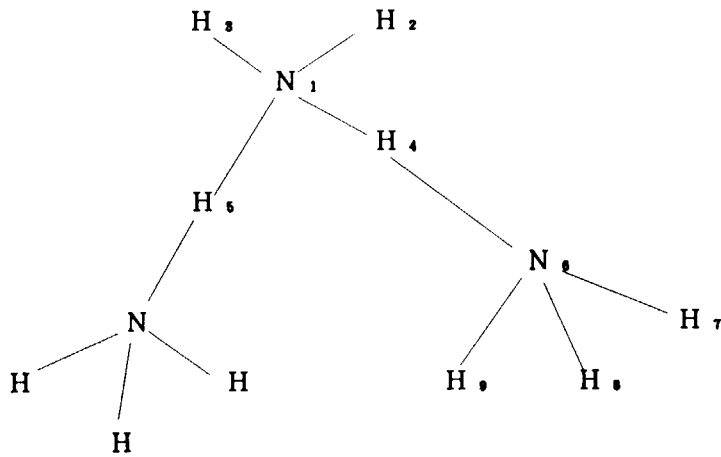
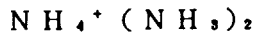
N-H 1.023
<HNH 109.5

NH₄⁺NH₃ C 3 v

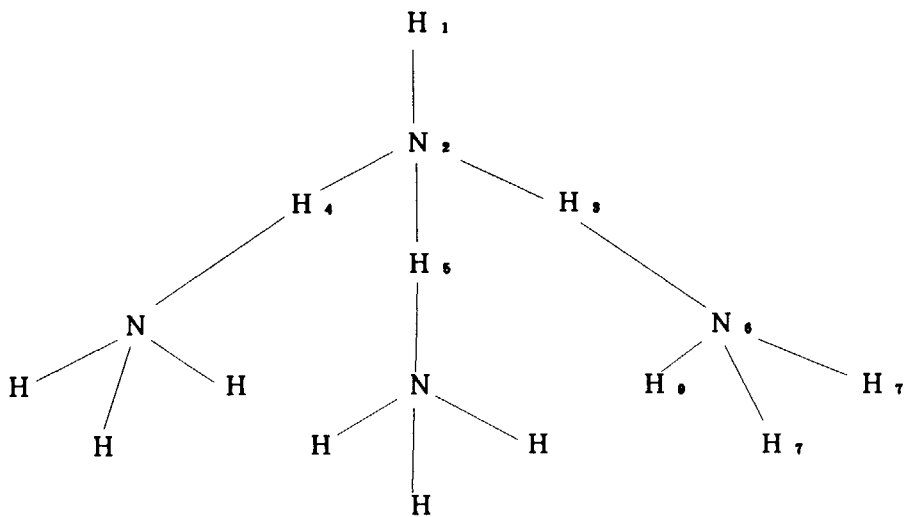
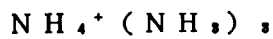


H₁-N₁ 1.594
<H₁N₁H₂ 112.9
H₃-N₁ 1.018
<H₃N₁H₄ 105.86
H₁-N₂ 1.112
<H₁N₂H₄ 110.52
H₆-N₂ 1.020
<H₆N₂H₇ 108.40

Table 2-3. Continued



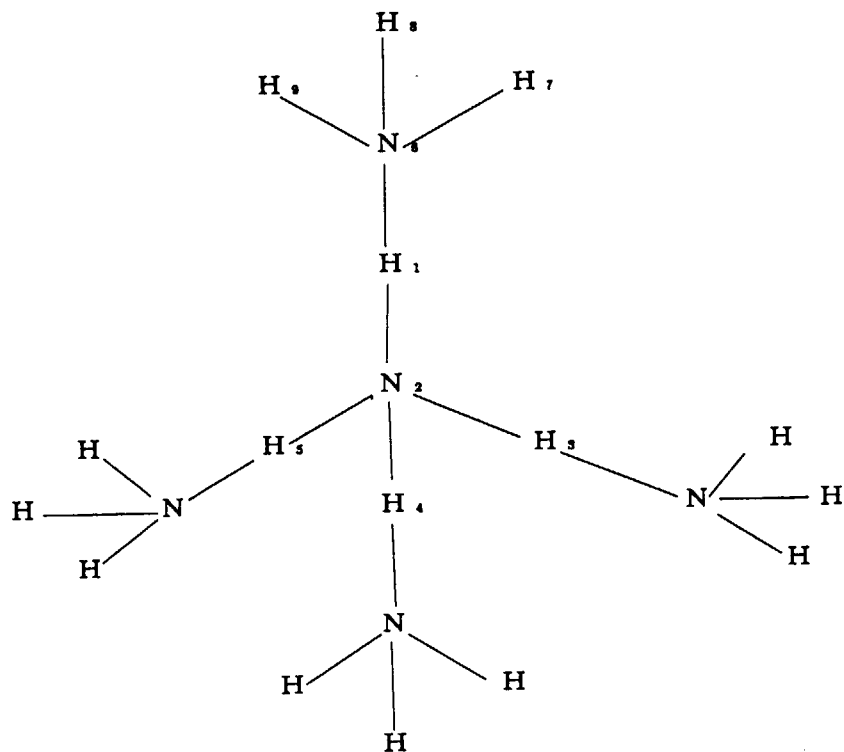
$\text{N}_1 - \text{H}_2$	1.018	$\angle \text{H}_2\text{N}_1\text{H}_3$	108.0	$\angle \text{H}_2\text{N}_1\text{H}_4$	109.3
$\text{N}_1 - \text{H}_4$	1.063	$\text{H}_4 - \text{N}_2$	1.769	$\text{N}_2 - \text{H}_7$	1.017
$\angle \text{H}_4\text{N}_2\text{H}_7$	113.1	$\angle \text{H}_7\text{N}_2\text{H}_8$	105.8	$\angle \text{H}_4\text{N}_1\text{H}_5$	111.5



$\text{N}_2 - \text{H}_1$	1.017	$\angle \text{H}_1\text{H}_2\text{H}_3$	108.6	$\angle \text{H}_3\text{N}_2\text{H}_4$	110.3
$\text{N}_2 - \text{H}_5$	1.047	$\text{H}_5 - \text{N}_3$	1.865	$\text{N}_3 - \text{H}_7$	1.016
$\angle \text{H}_5\text{N}_3\text{H}_7$	112.9	$\angle \text{H}_8\text{N}_3\text{H}_9$	105.9		

Table 2-3. Continued

$\text{NH}_4^+ + 4 \text{NH}_3$ T d



$\text{H}_1 - \text{N}_2$ 1.039	$\angle \text{H}_1 \text{N}_2 \text{H}_5$ 109.5
$\text{H}_1 - \text{N}_4$ 1.935	$\text{N}_4 - \text{H}_7$ 1.016
$\angle \text{H}_1 \text{N}_4 \text{H}_7$ 112.8	$\angle \text{H}_7 \text{N}_4 \text{H}_5$ 106.0

$\text{NH}_4^+ + 4 \text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$ C s

Optimized H.....N 2.335 Å

The parts of $\text{NH}_4^+ + 4 \text{NH}_3$ and NH_3 are same as the models above.

Table 2-4 Wave number (cm^{-1}) of normal vibrations of NH_3 and NH_4^+

NH_3 present calculation	1056	1688	3694	3856
observed ^{a)}	950	1627	3336.21	3444
NH_4^+ present calculation	1471	1743	3676	3846
observed ^{a)}	1400	1680	3040	3145

a) J. M. Price, M. W. Crofton, Y. T. Lee, J. Phys. Chem., 95, 2182(1991).

Table 2-5 Calculated wave number (cm^{-1}) of normal vibrations of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ ($n=1,2$)

$\text{NH}_4^+ \cdot 1\text{NH}_3$			— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}
	397	<u>486^{b)}</u>	1270	1481	<u>1526</u>
	<u>1687</u>	<u>1778</u>	3256	3581	3612
	<u>3712</u>	<u>3726</u>			
$\text{NH}_4^+ \cdot 2\text{NH}_3$	— ^{c)}	— ^{c)}	— ^{c)}	— ^{c)}	— ^{c)}
	349	407	422	444	465
	556	1247	1252	1467	1529
	1620	1686	1687	1688	1695
	1808	1814	3200	3225	3579
	3580	3635	3721	3726	3727
	3727	3727			

a) $\text{NH}_4^+ \cdot 1\text{NH}_3$ has 3 vibrational modes which frequencies were calculated to be negative.

b) Underlined frequency means doubly degenerated.

c) $\text{NH}_4^+ \cdot 2\text{NH}_3$ has 6 vibrational modes whose frequencies were calculated to be negative.

3. クラスタイオン反応試験装置

3.1 装置の概要

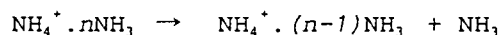
クラスタイオンの化学反応を研究するために、クラスタイオン調製部、分解測定部および真空排気部で構成されるクラスタイオン反応試験装置を組み立てた。この装置では、クラスタイオンをコロナ放電-Jet expansion 法で調製する。この調製法は簡便で、これまでもクラスタイオンの研究に用いられてきた^{13, 18)}。組み立てた装置の略図を図 3-1 に示す。

3.1.1 クラスタイオン調製部

クラスタイオン調製部は、さらにコロナ放電室、ガス噴出細孔、差動排気部で構成されている。コロナ放電室は、室温、圧力一定の反応ガス(窒素-アンモニア混合ガス)中で針先に数百Vの正電位をかけたコロナ放電(放電電流=数 μ A)を誘起させる。このコロナ放電により反応ガス中にアンモニアクラスタ、 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ (クラスタサイズ $n=0\sim 20$)が生成する。生成したクラスタイオンをガス噴出細孔(Melles Griot 製、口径=40~100 μ m, 細孔長さ=13 又は 51 μ m)を通して真空中($\sim 10^{-4}$ Torr)に噴出させ、取り出す。このとき、細孔を穿孔した金属性薄膜(金メッキした銅箔、あるいはステンレス箔)に40~100Vの正電位をかけておく。クラスタイオンはその電位を並進運動エネルギーとして、真空チェンバー(零電位)中を飛行する。飛行中における中性ガスとの衝突を無視できる程度にするために差動排気部(真空度 $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr)を設置した。ガス噴出部(飛行距離: 35 mm)および差動排気部(飛行距離: 180 mm)の真空度はそれほど高くなく、クラスタは飛行中にその一部分が中性ガスと衝突する可能性がある。差動排気部を通過した後、クラスタイオンは真空度の高い分解測定部($< 1 \times 10^{-6}$ Torr)へ入る。分解測定部に入ったクラスタイオンは、中性ガスと衝突することなく真空チェンバー中を飛行する。また、効率よくイオンを導くために、途中にアインツェルレンズを複数個設置した。

3.1.2 分解測定部

分解測定部は、第1質量分析計(MS-1, ULVAC製4重極マスMSQ-400を改造)、オクトポールイオンガイド(OPIG)、第2質量分析計(MS-2, ULVAC製4重極マスMSQ-400特を改造)、イオン量測定部で構成されている。MS-1は、コロナ放電-Jet expansion 法で調製された種々のクラスタから特定のクラスタ(親クラスタ、 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$)を分離するために用いる。OPIGは、8本のモリブデン棒(径=3.5mm, 長さ=78cm)を円筒状(内径28mm)に組み立て、一本ごとに交互に半波長位相のずれた高周波電位(1MHz, peak to peak 200V)を印加したもので、クラスタイオンの透過率を良くする²¹⁾。OPIG中を飛行中に、親クラスタイオンの一部分が分解し、娘イオン $\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3$ を生成する。



MS-2で親、娘イオンを分離する。イオン量測定には、チャンネル型2次電子増倍管(MURATA製 Ceratoron-E)か、ファラデーカップ(FC, ピコアンメーター, Keithley 485)のいずれかを使用した。測定値のばらつきを低減する目的で、デジタルオシロスコープ(Le Croy 9310)をもちいて、多数回(~ 200 回)の測定の平均値を求め、測定値とした。イオン量測定は、差動排気部、MS-1の入口と出口、MS-2の出口等、実験目的により場所を変えて行った。

3.1.3 真空排気部

真空排気用の真空ポンプは、1) 細孔からのガス噴出部、2) 差動排気部、3) MS-1設置部、および4) MS-2設置部と4ヶ所に設置した。細孔ガス噴出部のみ、6インチ油拡散ポンプ(ANELVA, CDP-1200J, 1200L/s)と油回転ポンプ(ULVAC, D-650, 500L/m)の組み合わせで、その他はすべて6インチ油拡散ポンプ(ULVAC, ULK-06A, 1400L/s)と油回転ポンプ(ULVAC, D-330DK, 200L/m)の組み合わせで排気した。

3.2 装置特性

3.2.1 全イオン透過率

組み立てた装置のイオン透過率を調べた。まず、全イオンの透過率を求めるために、MS-1とMS-2をOFF、OPIGのみをONにして、MS-1出口およびMS-2出口のイオン電流をFCで測定する。両者の比、 $[\text{MS-2出口イオン電流}] / [\text{MS-1出口イオン電流}]$ が全イオン透過率となる。イオン並進エネルギー(100 eV)、反応ガス(9.9% NH_3 in N_2 , 90 Torr)、放電電流(2.5 μA)、ピンホール(口径40 μm , 長さ13 μm)の条件で、クラスターイオンを調製した。全イオン透過率として、

$$[\text{MS-2出口イオン電流}] / [\text{MS-1出口イオン電流}] = 17.5 \text{ pA} / 23.3 \text{ pA} = 75 \%$$

が得られた。OPIGをOFFにすると、この値は61%まで低下する。MS-1出口からMS-2出口まで、約1.3 mの距離があること、またMS-2出口の口径が8 mmであることを考慮すると、組み立てた装置の装置特性として、この透過率は満足できる値である。

3.2.2 クラスターサイズごとの透過率

つぎに、MS-1, MS-2を作動して、クラスターイオン、 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ のサイズ n 各の透過率を求める。クラスター調製条件は、並進エネルギー(100 eV)、反応ガス(9.9% NH_3 in N_2 , 73~266 Torr)、放電電流(6~10 μA)、ピンホール(口径40 μm , 長さ13 μm)である。クラスターサイズ、 $n=2\sim6$ について得た透過率の結果を、図3-2に示す。クラスターサイズとともに、6% ($n=2$)から1.2% ($n=6$)へ単調に透過率は減少する。これらの値は、全イオンの透過率と比較すると、1桁以上低い。MS-1, MS-2を作動することにより、それらの高周波電場により、クラスターイオンの進行方向に垂直な方向の揺動が生じ、そのために透過率が低下したものと考えられる。

さらに、MS-2の出口イオン量をチャンネル型2次電子増倍管、セラトロンに変えて測定した。セラトロンは、測定感度がFC(ピコアンメーター)よりも高いことから、実際のクラスター生成、分解実験には、これを用いる。クラスターイオン調製条件は、反応ガス(9.9% NH_3 in N_2 , 165 Torr)、放電電流(3 μA)、ピンホール(口径40 μm , 長さ13 μm)とし、並進エネルギーを大小2つ(40と100 eV)の値にして、それぞれの相対透過率を求める。OPIGとMS-2の相対イオン透過率を、 $[\text{セラトロンで測定したMS-2出口イオン量}] / [\text{MS-1出口イオン電流}]$ 比で表わし、クラスターサイズ、 $n=1\sim10$ について得た透過率の結果を、図3-3に示した(相対誤差 $\pm 30\%$)。並進エネルギーが100 eVから40 eVへと小さくなると、イオン透過率はほぼ1.5桁低下する。4重極MSは、質量が大きくなると透過率が一般に低下する特性をもっているが、ここでえられた相対イオン透過率はOPIG, MS-2の総合の透過率にセラトロンの捕集および計数効率も関係し、単純ではない。いずれの並進エネルギーにおいても、透過率はクラスターサイズ(質量)に強くは依存していない。

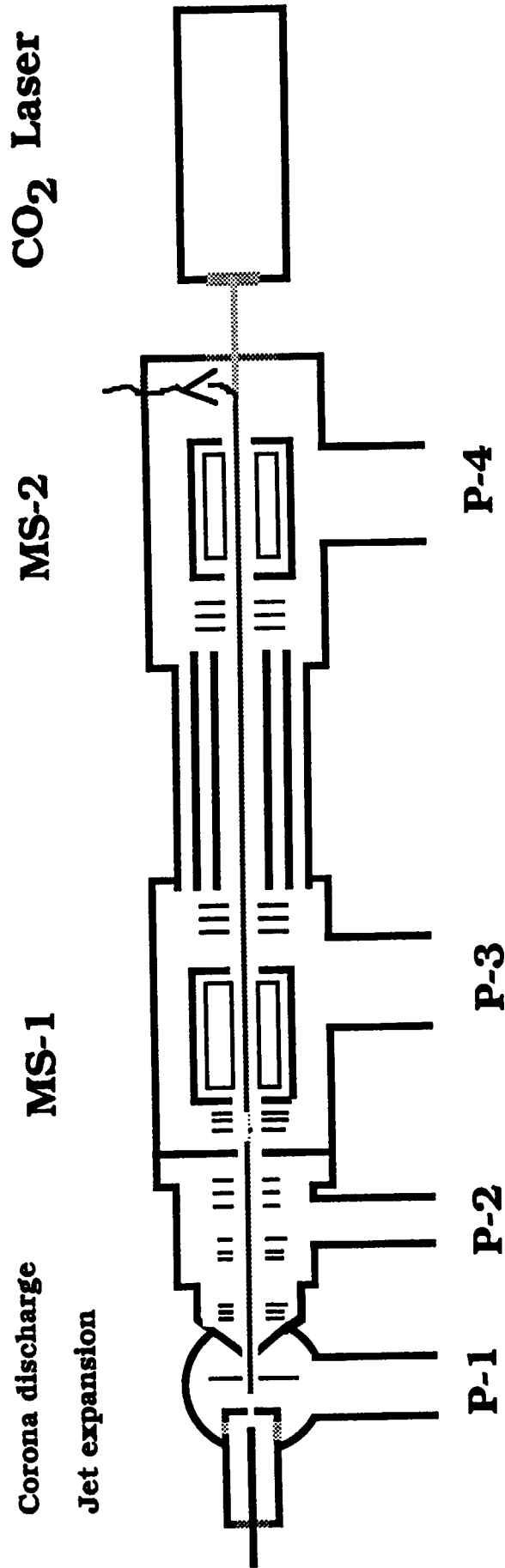


Fig. 3-1. Schematic drawing of the experimental apparatus

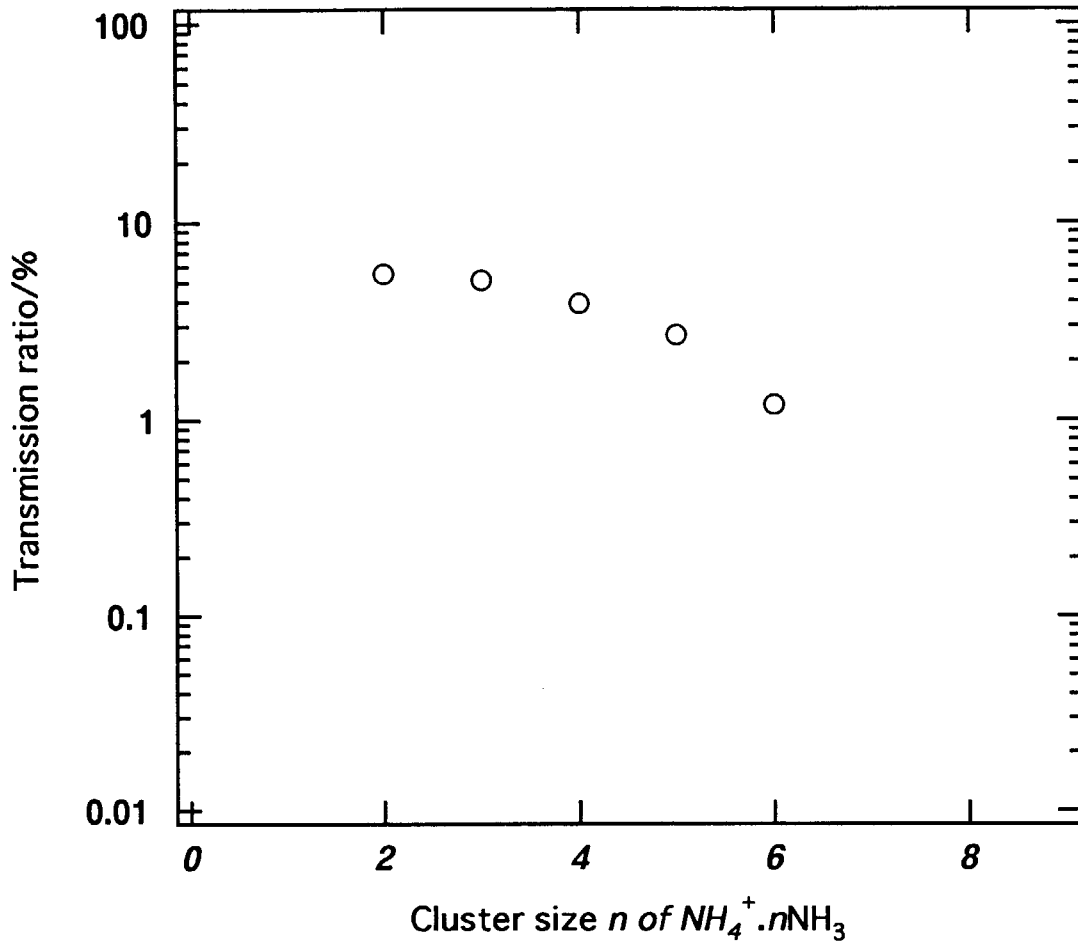


Fig. 3-2. Transmission of cluster ions through OPIG and MS-2. (1)
Ion currents after MS-1 and MS-2 were measured by Faraday cups. Experimental conditions were translation energy of cluster ions (100 eV), diameter of the gas expanding pinhole (40 μ m), reaction gas (9.9% NH_3 in N_2 , 73~266 Torr), and discharge current (6~10 μ A), respectively.

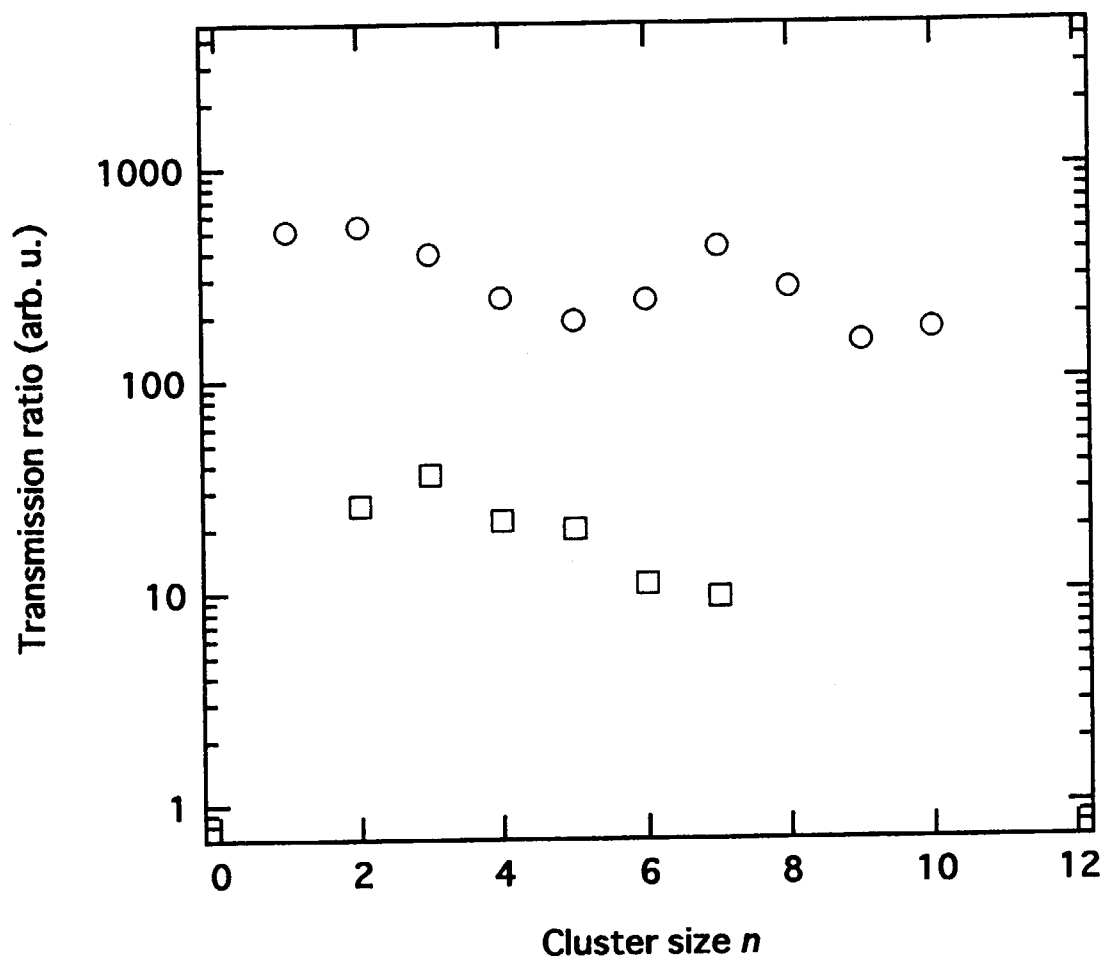


Fig. 3-3. Transmission of cluster ions through OPIG and MS-2. (2)
Ion currents after MS-1 were measured by a Faraday cup, and those after MS-2 by a continuous dynode electron multiplier. Experimental conditions were translation energy(\circ ; 100 eV, \square ; 40 eV), pinhole diameter($40\ \mu\text{m}$), and reaction gas(9.9% NH_3 in N_2 , 165 Torr), respectively.

4. アンモニアクラスターイオンの生成

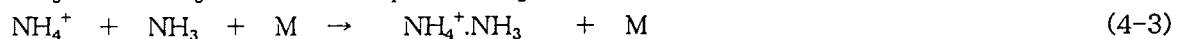
コロナ放電-Jet expansion法では、多くの素反応が継続して進行し、クラスターイオンが生成する。すなわち、放電によるイオン化、種々のイオン-分子反応（2分子反応、3分子反応、単分子分解）、断熱膨張による冷却、放電室（細孔）壁面での反応などがある。クラスター生成に対するこれらの素反応の寄与の程度を、クラスター生成実験で明らかにすることを試みた。

4.1 コロナ放電-Jet expansion法において進行するおもな反応

コロナ放電-Jet expansion法によってクラスターイオンを調製する場合、進行する反応は1) コロナ放電室、2) ガス噴出細孔部近傍、および3) 真空チェンバー内の3領域の各々で、特有の反応が進行する。アンモニアクラスターイオン生成を例にして、その諸反応を記す。

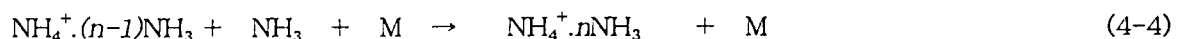
4.1.1 放電室内の反応

放電室内では、コロナ放電による気体分子のイオン化、生成したイオン種のイオン-分子反応、クラスター成長反応、壁面へのイオン種の拡散、消滅など多くの反応が進行している。さらに、これらの反応が高い電位勾配のある空間で、また細孔への気体の流れのある条件で進行している。組み立てた装置では、高い正電位のかかった針先と細孔を穿孔した金属箔は約3mmの間隔がある。その比較的狭い空間内にコロナ放電を発生させる。狭い放電領域内のアンモニアは、まずイオン化(4-1)され、さらに順次プロトン移行反応(4-2)、クラスター成長反応(4-3)、(4-4)などを誘起し、最後はアンモニアクラスターイオン $NH_4^+ \cdot nNH_3$ (クラスターサイズ $n=0\sim 4$)へと成長する²²⁾。



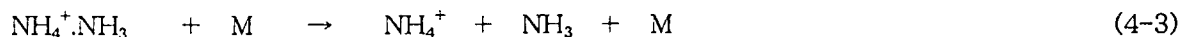
(M; 反応の第3体、 N_2 あるいは NH_3)

.....

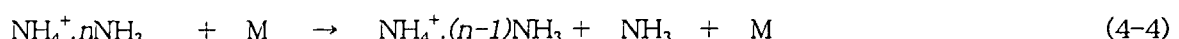


.....

反応(4-3)~(4-4)については、それぞれの逆反応(4-3)~(4-4)なども同時に進行する（逆反応をアンダーラインで示す）。



.....

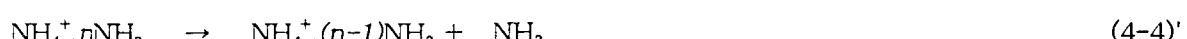


.....

逆反応として、このほかに単分子分解反応も進行する。



.....



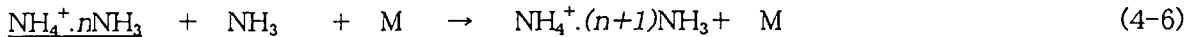
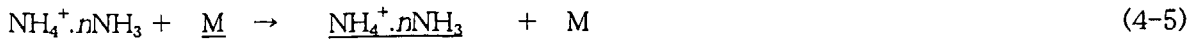
.....

これらの正逆反応はそれぞれイオン濃度、ガス濃度および温度などに依存した速度で進行している。その結果反応時間とともに、正逆反応がバランスし、クラスターサイズごとに特定の定常濃度へ接近する。

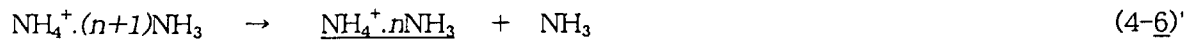
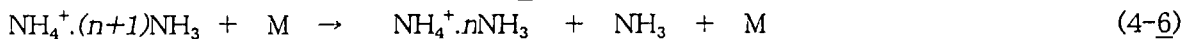
4.1.2 ガス噴出細孔部およびその近傍で進行する反応

細孔からのガス噴出は、空間的にはさらに限られた狭い空間（細孔内およびそれに接続した衝突領域、

直径50~100 μm 、長さ~1mmの円筒) 内で進行する。細孔の前後においてガス圧力は、概略 1×10^2 Torr から 1×10^{-4} Torrへと~ $1/10^6$ に低下する。このガス膨張過程は、断熱膨張で近似でき、そのためにガスは冷却されている。もしこの膨張過程で化学反応が進行しなければ、ガス全体が冷却されるだけで、現象として単純である。しかし、われわれの実験においては、発熱、吸熱をともなう反応が同時に進行し、現象は複雑となる。すなわち、クラスターイオンは冷却された中性分子との衝突により、内部エネルギーを失い冷却され(反応(4-5)、冷却された中性分子やイオンをアンダーラインであらわす)、冷却されたクラスターイオンがさらにより大きいサイズのクラスターへと成長する反応(4-6)がまず進行する。



反応(4-6)は発熱反応であり、反応(4-6)で生成したクラスターは十分な内部エネルギーを有している。したがって生成したクラスターの一部は逆反応(4-6)、(4-6)'により元のクラスターへと逆戻りする。



また残りの一部は冷却され、さらに大きなクラスターへと成長する。それらの反応により、アンモニアクラスターイオンはサイズの大きなクラスターへと成長する。

4.1.3 真空チェンバー中で進行する反応

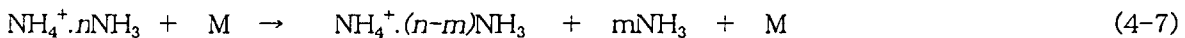
本実験装置においてはクラスターは真空(~ $1 \cdot 10^{-6}$ Torr)中を約2m飛行して、イオン検出器に到達する。また、並進エネルギーは40~100 eVにして種々の実験を行うので、真空中の飛行時間は100~200 μs 程度(クラスターサイズ $n=5$ のとき)となる。その間アンモニアクラスターイオンは他の分子との衝突がほとんどないので、単分子分解反応(4-4)'がおもな反応となる。



反応(4-4)'は吸熱反応であり、生成したクラスターイオン $\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3$ は低い内部エネルギーの冷たいクラスターである。そのため、それ以上に分解することはない。

赤外光によるクラスター分解実験のときは、吸収した光がクラスターの内部エネルギーへ変換され、そのためすぐに反応(4-4)'が進行する。

また、真空度の低い領域(~ $1 \cdot 10^{-5}$ Torr、イオンの平均自由行程~1m)が存在すると、そこでは、クラスターは一部分が中性分子Mと衝突し、クラスターの分解反応(4-7)を誘起する。このとき、中性分子は熱運動、クラスターイオンは40~100 eVの並進運動をしているので、衝突のエネルギーは大きく、衝突により $m(m=0 \sim n)$ 個のアンモニア分子がイオンから解離する。



この衝突分解(4-7)の反応断面積 σ は、Langevinの衝突断面積の式で与えられる²³⁾。

$$\sigma = \pi b_0^2 = (2\pi\epsilon N)(\alpha_p/\mu)^{1/2} \quad (4-8)$$

ただし、文字記号はそれぞれ、 ϵ ; イオンの電荷、 v ; イオンと中性分子の相対速度、 α_p ; 中性分子の polarizability、 μ ; イオンと中性分子の還元質量、である。

4.2 クラスターイオンの生成実験とその結果

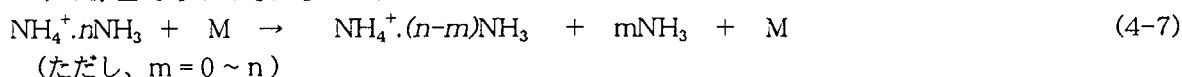
コロナ放電-Jet expansion法は、簡便なクラスターイオン生成法としてよく用いられるが、その生成機構の詳細については明らかになっていない。種々の実験パラメータがクラスターのサイズ分布にどのような効果を持つのか、細孔噴出部でクラスターがどの程度成長するのかなどを明らかにすることを目的として、生成実験を行った。

4.2.1 クラスターサイズ分布の放電室パラメータによる変化

放電室内の実験条件を変えて、アンモニアクラスターの調製実験を行った。まず、その他の条件(ガ

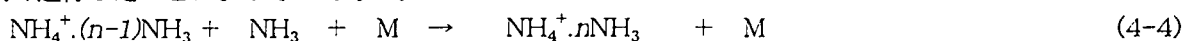
ス組成：10% NH₃ in N₂、ガス圧力：60 Torr、ピンホール：径50μm、長さ51μm、並進エネルギー：100 eV)は一定にして、放電電流のみを1μAと8μAとに変化して、生成するクラスターイオンを測定した。OPIGはON、MS-2はOFFにして、MS-1を掃引して、クラスターのサイズ分布を測定した(図4-1、2)。イオン強度最大のクラスターは、放電電流の多少にかかわらず、NH₄⁺・4NH₃で変わらないが、放電電流が1μAから8μAへ増加させると、NH₄⁺・5NH₃の相対強度が73から29へ大きく減少する。放電電流をこの程度変化しても、一定電位に保たれた細孔部の反応やその後の真空中の反応には変化がないと考えられるので、このNH₄⁺・5NH₃強度の減少は温度上昇による放電室内の反応の変化によるものと考えられる。

つぎに、放電室のガス圧力を135 Torr、350 Torrと変化し、その他の条件(ガス組成：10% NH₃ in N₂、ピンホール：径50μm、長さ51μm、放電電流：2μA、並進エネルギー：100 eV)は一定にして、アンモニアクラスターを調製する。調製したクラスターをMS-1を掃引し、OPIGはON、MS-2はOFFにして、MS-2の出口で測定した。その結果を、それぞれ図4-3、4に示す。放電室ガス圧力が135 Torrのとき、最大の強度を示すクラスターは、サイズ $n=6$ のNH₄⁺・6NH₃であり、相対強度が30以上のクラスターはクラスターサイズ $n=4\sim7$ の範囲である。放電室ガス圧力を350 Torrにすると、最大強度のクラスターはNH₄⁺・7NH₃、相対強度30以上のクラスターは、サイズ $n=4\sim12$ の範囲である。最大強度のクラスターサイズが1だけ大きいほうへシフトしたのは、反応(4-4)で説明できる。この圧力上昇によって、クラスターサイズの分布はおよそ2倍幅広くなっている。サイズ分布が大きく変化した原因は、上記の反応(4-7)が原因であると考えられる。



放電室ガス圧力を350 Torrにすると、差動排気部(クラスター飛行距離約18 cm)の真空度が $\sim 10^{-5}$ Torrまで低下し、そこでクラスターイオンと中性ガス分子が衝突し、反応(4-7)が進行する。その結果、クラスターサイズは小さいほうへシフトし、さらに、サイズ分布も広がってしまう。

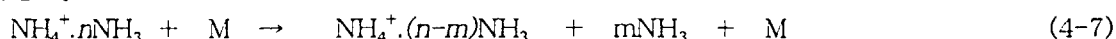
窒素中のアンモニアを2.2%および10%と変化させ、その他のパラメータを一定(ピンホール：100μm、放電電流：1μA、ガス圧：150 Torr、並進エネルギー：100 eV)にして、アンモニアクラスターを調製した。その結果を、それぞれ図4-5、6に示した。2.2%アンモニアのときは、最大強度のクラスターはNH₄⁺・2NH₃であるのに対し、10%NH₃にするとNH₄⁺・3NH₃へと1単位クラスターサイズが大きい方へシフトする。さらに、有意の強度を持った最も大きなクラスターも、サイズ $n=6$ から9へとシフトする。この組成の変化によっては、真空チェンバー内の反応はあまり変わらないと考えられるので、これらクラスターサイズの変化は、おもに反応(4-4)がアンモニア濃度が高いため放電室内および細孔内で効率良く進行したことによるものである。



放電電流による効果と同じく、放電室内の反応が最終のクラスターサイズ分布に影響を与えている。

4.2.2 クラスターサイズ分布の細孔径による変化

細孔内の反応は、コロナ放電-Jet expansion法に特有の反応であり、その効果を細孔径を変えて調べた。細孔径を50μmと100μmの2種で、その他のパラメータは一定(細孔長さ：51μm、放電電流：1μA、反応ガス：10% NH₃ in N₂、60 Torr、295 K、並進エネルギー：100 eV)にして、クラスター調製を行った。クラスターのサイズ分布の実測結果を図4-7、8に示した。それらの図に明らかのように、大きい細孔によるクラスターの方がクラスター分布の巾が広い。この分布巾の結果は上述の反応(4-7)で説明できる。



すなわち、50μmの細孔から噴出させた場合、噴出後の真空度は 4×10^{-5} Torr(差動排気部： 2×10^{-6} Torr)であるのに対し、100μmの細孔から噴出させた場合、噴出後の真空度は 3×10^{-4} Torr(差動排気部： 1×10^{-5} Torr)とあまり高くない。そのため、噴出直後および差動排気部の領域で反応(4-7)が進行し、サイズ分布の巾が(クラスターサイズの小さいほうへ)広がる。さらに、最大強度のクラスターはそれぞれ、NH₄⁺・4NH₃(細孔径：50μm)、NH₄⁺・3NH₃(細孔径：100μm)である。小さい細孔から噴出したほうが、大きいクラスターが生成する。この相違も反応(4-7)で説明できる。このことについては後ほどに議論する。

4.3 議論

クラスターのサイズ分布に対して、噴出部での衝突による分解やガス膨張過程でのクラスター成長がどの程度寄与しているかについて、放電室内でのクラスターイオンの平衡分布と関連させて考察する。

4.3.1 中性ガスとの衝突（反応4-7）によるクラスター分解

実験結果（図4-7、8）は、反応（4-7）がクラスターのサイズ分布に大きく影響していることを示している。50 μm 細孔を用いて調製したクラスター（図4-7）について、ガス噴出部や差動排気部で中性ガスとどの程度衝突するのかについて、以下のようにその概略を見積もることができる。噴出直後の真空度は 4×10^{-5} Torr（飛行距離 $l_1=3.5$ cm）であり、差動排気部のそれは 2×10^{-6} Torr（飛行距離 $l_2=18$ cm）である。衝突の断面積 σ を $\sim 30 \text{ \AA}^2 (=3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2)$ とする²⁴⁾。そのとき、衝突する割合 N/N_0 は、次式で与えられる。

$$N/N_0 = \sigma (n_1 l_1 + n_2 l_2)$$

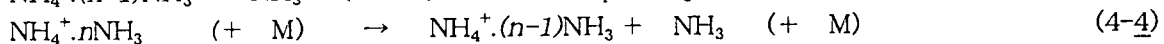
n_1 、 n_2 は噴出チャンパーおよび差動排気部のガス空間密度であり、それらの数値 ($n_1=1.3 \cdot 10^{12}/\text{cm}^3$ 、 $n_2=6.5 \cdot 10^{10}/\text{cm}^3$) を代入すると、

$$N/N_0 \cong 0.02$$

となる。この値から、クラスターはその大半が衝突することなくガス噴出部や差動排気部を通過していると言える。すなわち、図4-7のサイズ分布は、細孔噴出直後のサイズ分布が飛行中に熱分解（4-4）'して形成されたもので、中性分子との反応（4-7）による寄与はわずかである。100 μm の細孔を用いた場合（図4-8）の衝突割合は、 $N/N_0 \cong 0.12$ となり、中性分子とクラスターイオンの真空中での衝突分解（4-7）を無視できなくなる。実際に実験結果もサイズ分布が幅広くなっており、反応（4-7）がサイズ分布に寄与していることを示している。

4.3.2 放電室内のクラスターイオンの平衡分布

まず、圧力60 Torr、温度295 Kの反応ガス（10% NH_3 in N_2 ）におけるアンモニアクラスターイオンの平衡サイズ分布を熱力学定数を用いて求めてみる。もし、クラスター間の生成反応(3-4)、分解反応(4-4)



が平衡に到達したとすると、そのときの親、娘クラスターの平衡濃度、 $[\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3]$ 、 $[\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3]$ 間には、次式が成立する。

$$[\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3] P_{\text{NH}_3} = K_{n-1,n} = \exp(-\Delta G_{n-1,n} / RT_0)$$

ここで、 $K_{n-1,n}$ は反応(4-4)の平衡定数、 $\Delta G_{n-1,n}$ は反応(4-4)のギブス自由エネルギー変化、 R は気体定数、 T_0 は気体の温度(295 K)である。 $\Delta G_{n-1,n}$ にArshadiらの実測値⁹⁾を代入し、相対平衡濃度、 $[\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3]$ を求め、その結果を図4-9に示した。この平衡計算では、生成するアンモニアクラスターイオンはほとんど $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ のみであり、その他に $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ が約2%の濃度で生成する。

4.3.3 放電室内の反応時間と反応寿命

前4.2節の実験での放電室内のクラスターサイズ分布は、反応時間の経過とともに前項の計算で求めた平衡分布に近づく。イオン種の放電室内滞在時間（反応時間）と親イオン種が反応によって最初の $1/e$ の濃度まで減少するのに必要な時間（反応寿命）を概略見積もる。反応時間 \gg 反応寿命のとき、イオン種のサイズ分布は平衡濃度に近づく。

[反応時間]：まず、コロナ放電で生成したイオン種が放電室内に滞在する時間を推定する。細孔から流出するガスの粘性流量 Q は次式で与えられる²⁵⁾。

$$Q = (\pi / 256) d^4 (p_1^2 - p_2^2) / (\eta \cdot l) \quad (\text{Hagen-Poiseuilleの式})$$

ここで、 d は細孔の径(=50 μm)、 l は細孔の長さ(=50 μm)、 p_1 、 p_2 は細孔の上流(100 Torr = $1.33 \cdot 10^5$ dyne \cdot cm $^{-2}$)、下流の圧力(10 $^{-4}$ Torr = 0 Torr)、 η はガスの粘性係数(=17 \cdot 10 $^{-5}$ dyne \cdot sec \cdot cm $^{-2}$)であるので、それらに数値を代入すると、

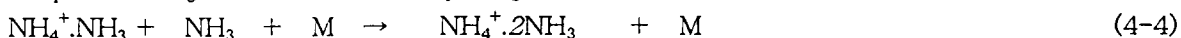
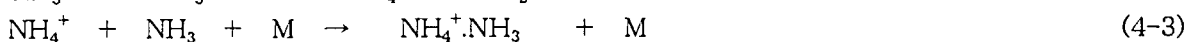
$$Q = 1.2 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$$

となる。コロナ放電領域がこの細孔に隣接しているとすると、その領域(半径1mmの球体で近似する、体積 $V = 4\pi r^3/3 \sim 4 \cdot 10^{-3}$ cm 3)における中性ガスの滞在時間 T は、

$$T = V \cdot 100 \text{ Torr} / Q = 3 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$$

となる。放電室内におけるイオン種の平均自由行程は短い ($\sim 3 \cdot 10^{-7}$ m) ので、イオン種は中性ガスとほぼ同じ時間滞在する (\sim 反応時間) と考えられる。すなわち、イオン種の反応時間は $T \sim 10^{-3}$ s である。

[反応寿命]: 反応 (4-2)、(4-3)、(4-4) による、 NH_3^+ 、 NH_4^+ 、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$ などの反応寿命は、それらの反応速度定数 ($k_2 = \sim 1 \cdot 10^{-9}$ cm 3 s $^{-1}$ 、 k_3 、 $k_4 = \sim 1 \cdot 10^{-27}$ cm 6 s $^{-1}$)²²⁾ をもとに、算出できる。



実験条件 (反応ガス組成を 5% NH_3 in N_2 、圧力を 100 Torr、温度を 295 K) 下での反応寿命は、

$$T_2 = 1/k_2[\text{NH}_3] = \sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$T_3 = 1/k_3[\text{NH}_3][\text{N}_2] = \sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$T_4 = 1/k_4[\text{NH}_3][\text{N}_2] = \sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

となる。すなわち、これらのイオン種の反応寿命は反応領域滞在時間 (反応時間) よりも十分短い。実際には逆反応も並行して進行し、イオン種の実反応寿命は反応 (4-2)、(4-3)、(4-4) の速度定数のみを用いて計算して得た T_2 、 T_3 、 T_4 などよりも長くなっているため、反応時間とイオン種の寿命の値には、これほどの極端な大小の違いはない。しかし、それでも各々のイオン種の反応寿命に比較して、反応時間は十分長い。また、Payzant らは高圧マスを用いてアンモニアクラスターイオンの平衡分布がごく短い時間内に成立する (2 Torr NH_3 室温で $1 \cdot 10^{-4}$ 秒以内) ことを、実験的に確かめている⁸⁾。したがってわれわれの実験条件においても、放電室内のアンモニアクラスターイオンのサイズ分布が平衡分布にほぼ等しいと考えられる。

4.3.4 Jet expansion 過程におけるクラスター成長

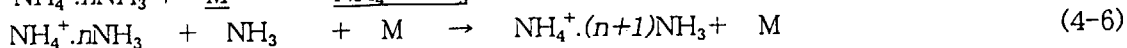
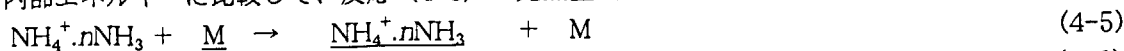
次に、細孔でのガス噴出過程でのクラスター成長を、実験結果を基にして推定する。前項の議論から、放電室内でのクラスターイオンのサイズ分布は平衡分布に等しいとする。小さい細孔 (径 50 μm) を用いて調製したクラスターのサイズ分布 (図4-7) と平衡分布とを比較して見る。図4-7に見られるように、最大強度のクラスターはクラスターサイズ4の $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ である。このサイズは平衡分布の最高濃度クラスターのそれに等しい。この実験条件では、真空中での衝突分解 (4-7) は無視できる程度しか起こらないので、この結果は次のことを意味する。すなわち、細孔部での断熱冷却によるクラスター成長は真空チャンバー内での単分子分解 (4-4)' とほぼ釣り合っていることを示している。単分子分解によるサイズシフトは、クラスターサイズ単位で1以下であることから、細孔部でのクラスター成長も大部分は1以下であるといえる。さらに、平衡計算で有意の平衡濃度を持ったクラスターの最大サイズは $n=5$ であるのに対して、実験で観測される有意の強度のクラスターは最大 $n=7$ まで生成している。この結果は、割合にして多くはないが細孔部でサイズが2~3成長するクラスターも存在する。これらの結果から、以下のことが言える。本実験の条件 (細孔径: 50 μm 、細孔長さ: 51 μm 、放電電流: 1 μA 、反応ガス: 10% NH_3 in N_2 、放電室圧力: 60 Torr、295 K) 下で、細孔Jet expansion 領域でのクラスター成長は、クラスターサイズにして大きくはなく、大部分は1以下である。その他に少部分がそれ以上成長するが、それでもクラスターサイズにして3以下の範囲である。

断熱冷却の式:

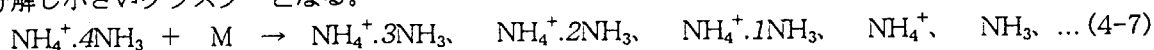
$$P_0/P = (T_0/T)^\gamma \quad (11)$$

(P_0 、 T_0 は放電室ガスの圧力、温度、 P 、 T は膨張後の圧力、温度、 γ は定圧比熱と定容比熱の比 $\gamma=1.4$)

で予想される温度低下（～200K）を考えると、このクラスター成長は小さい。その原因は、イ）Jet-expansion でのガス膨張が完全な断熱膨張ではないこと、またロ）反応（4-5）で除去できるクラスターの内部エネルギーに比較して、反応（4-6）の発熱量（～0.3 eV）が桁違いに大きいためであろう。



次に、100 μm の細孔から噴出させた場合（図 4-8）と平衡計算の結果を比較する。この実験条件でも、放電室内のクラスターイオンのサイズ分布は平衡分布にほぼ等しく、また Jet-expansion 部でのクラスター成長もその大部分は 1 以下と考えられる。実験で得たサイズ分布（図 4-8）に見るように、最大強度のクラスターは $\text{NH}_4^+ \cdot 3\text{NH}_3$ であり、サイズ分布は 5～0 の範囲に広く分布している。前項で議論したように、この実験条件下では、クラスターイオンは真空チェンバー内の中性分子と衝突し、反応（4-7）により分解し小さいクラスターとなる。



反応（4-7）により、クラスターサイズは 1～4 の範囲で小さい方へシフトする。すなわち、図 4-8 の結果も、イ）放電室内の平衡計算、ロ）細孔部でのクラスター成長、およびハ）真空中での衝突分解（4-7）で、定性的ではあるが矛盾なく説明できる。

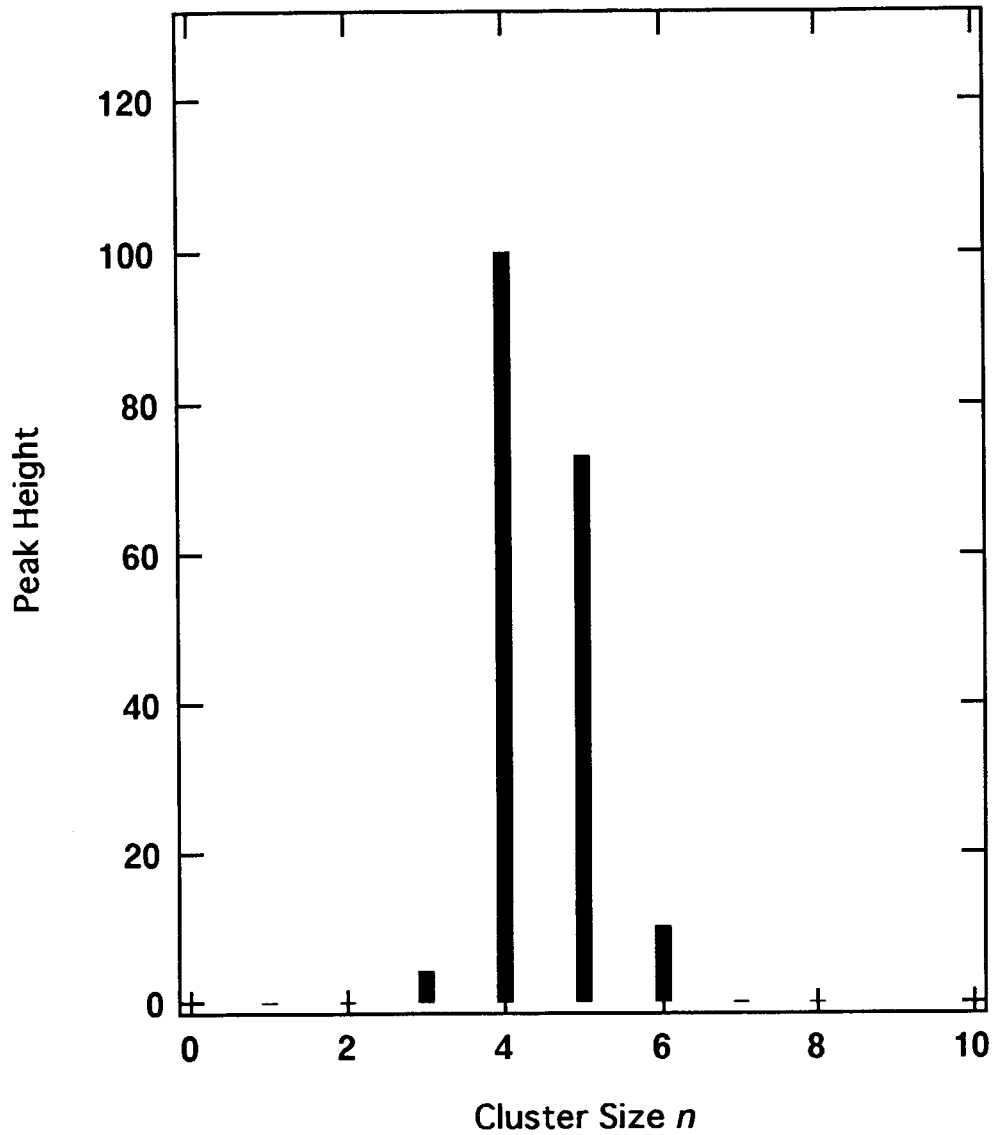


Fig. 4-1. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (1) Effect of discharge current
 Translation energy(100 eV), pinhole diameter(50 μm), discharge current(1 μA), and reaction
 gas(9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

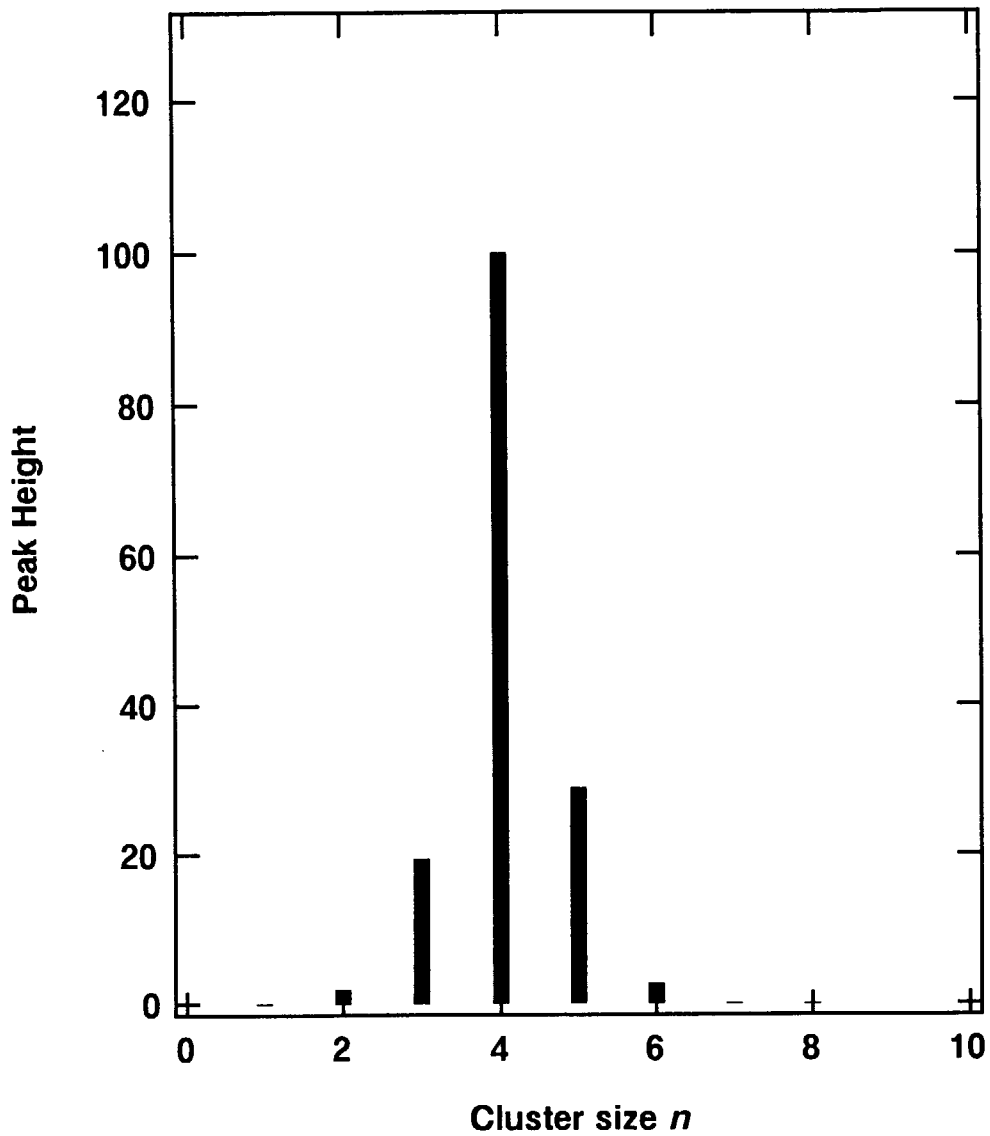


Fig. 4-2. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (2) Effect of discharge current
Translation energy(100 eV), pinhole diameter(50 μm), discharge current(8 μA), and reaction
gas(9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

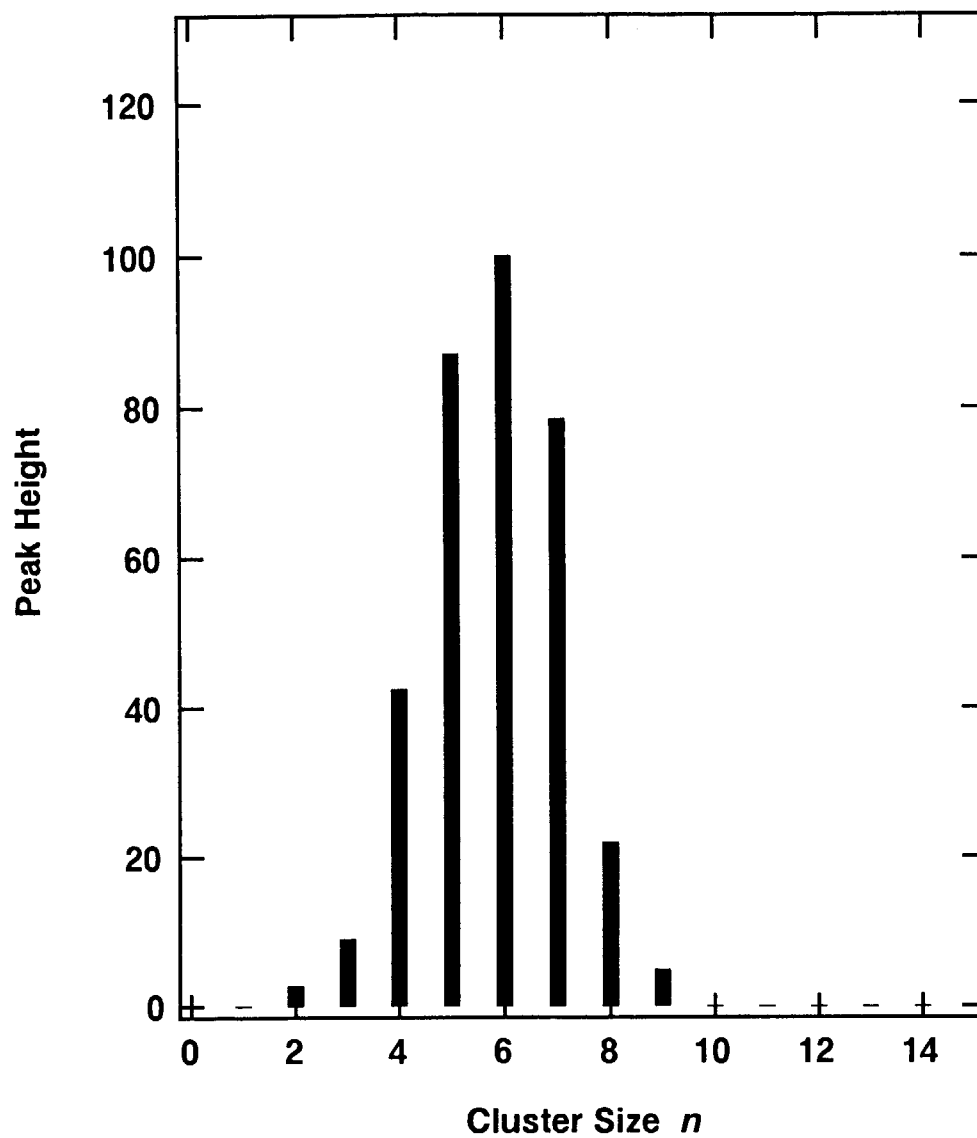


Fig. 4-3. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (3) Effect of stagnation pressure
Translation energy(100 eV), pinhole diameter(50 μm), discharge current(2 μA), and reaction
gas(9.9% NH_3 in N_2 , 135 Torr).

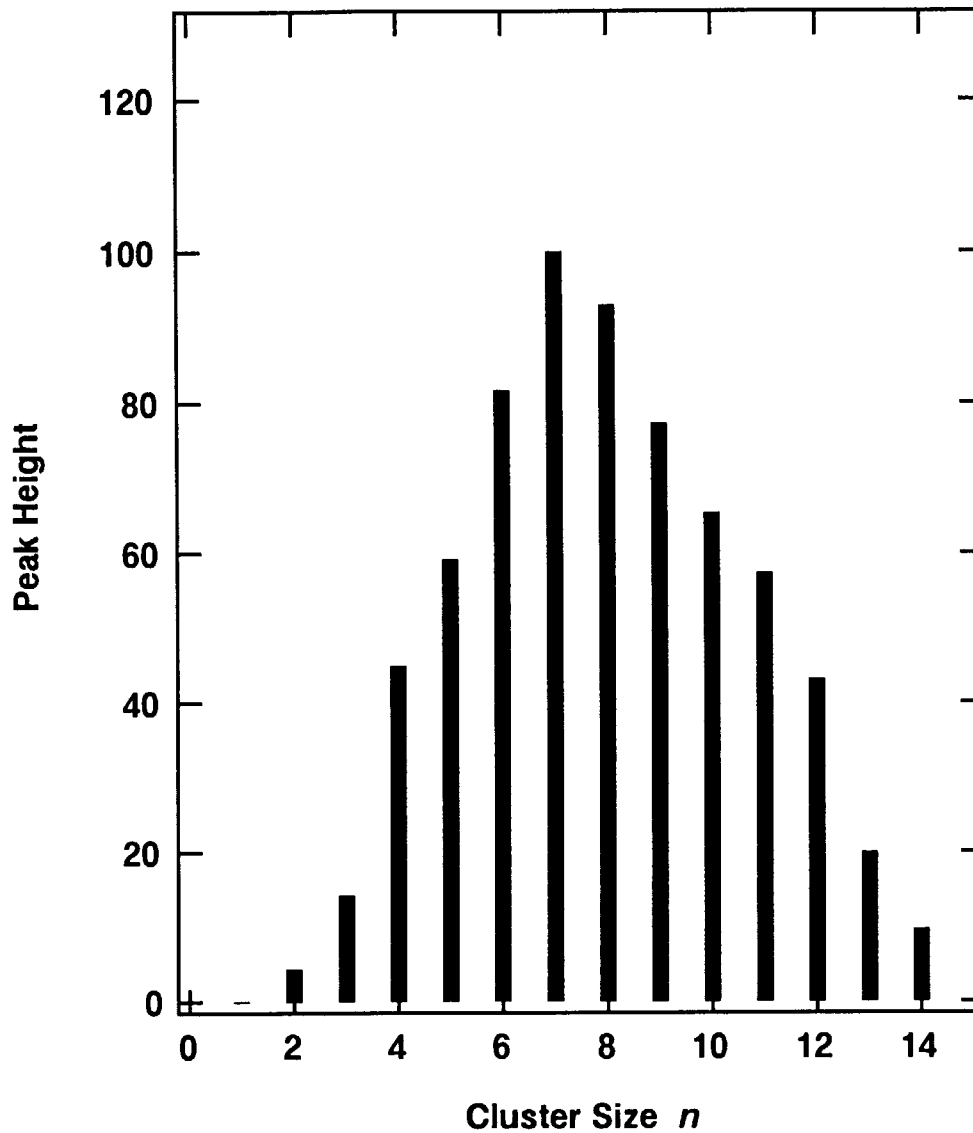


Fig. 4-4. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (4) Effect of stagnation pressure
Translation energy(100 eV), pinhole diameter(50 μm), discharge current(2 μA), and reaction
gas(9.9% NH_3 in N_2 , 350 Torr).

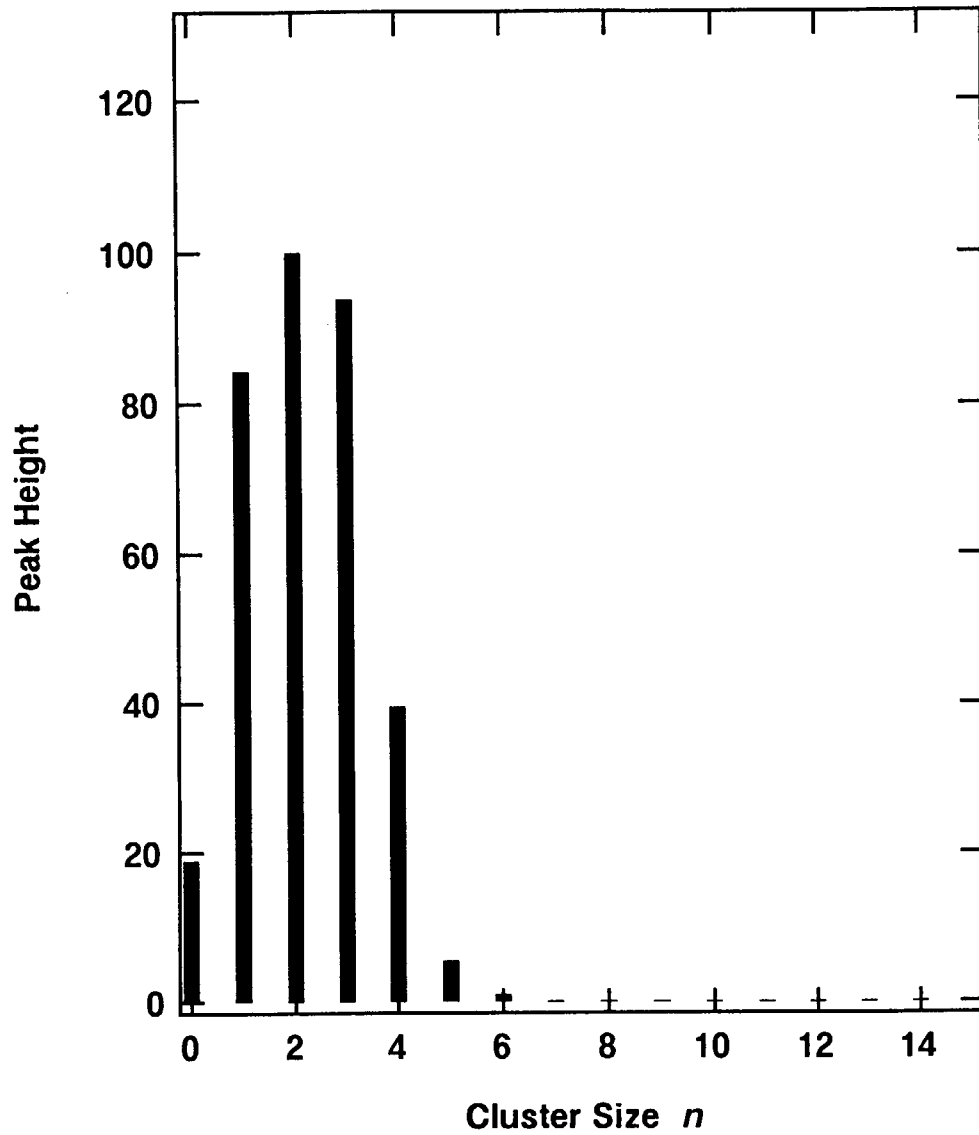


Fig. 4-5. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+.n\text{NH}_3$. (5) Effect of gas composition
 Translation energy(100 eV), pinhole diameter(100 μm), discharge current(1 μA), and reaction
 gas(2.2% NH_3 in N_2 , 150 Torr).

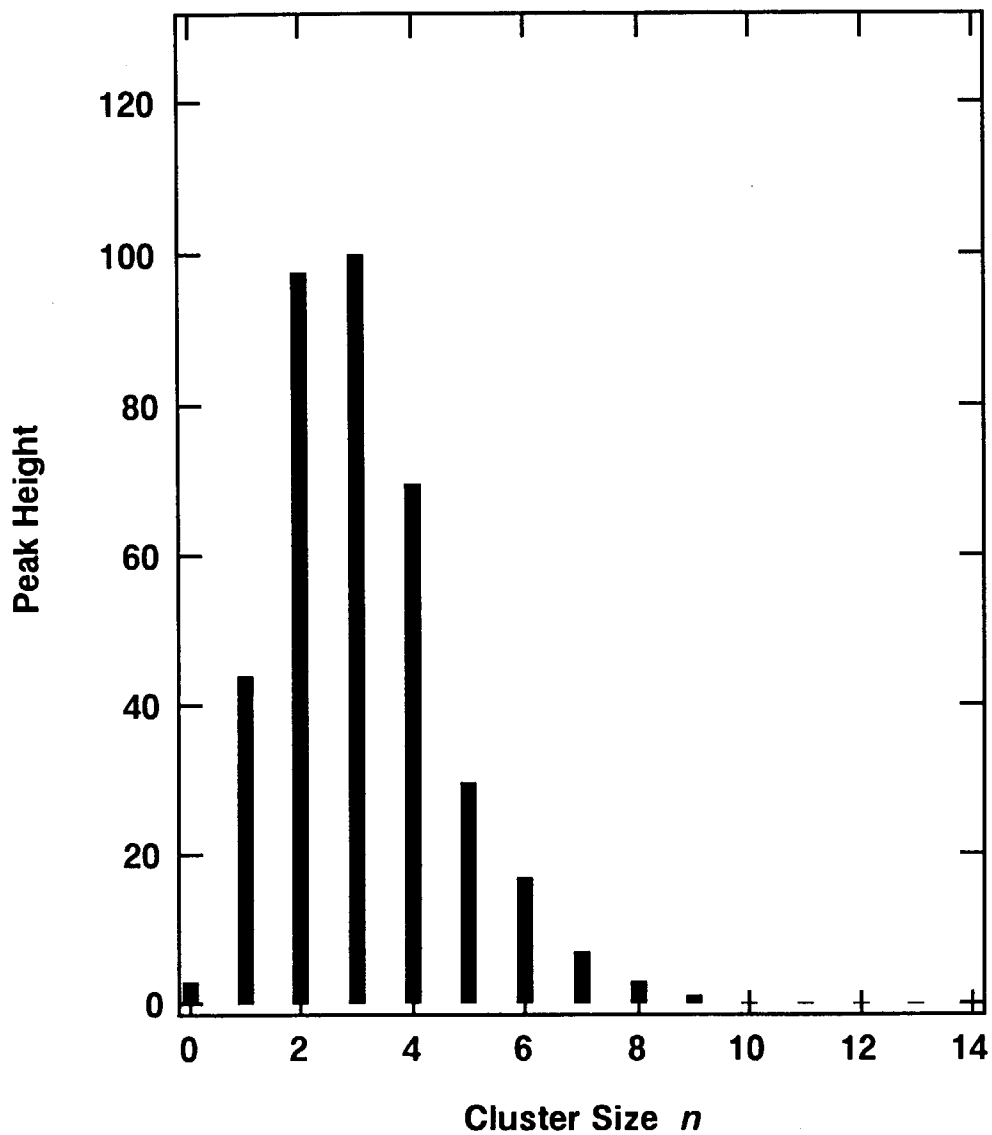


Fig. 4-6. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (6) Effect of gas composition
Translation energy(100 eV), pinhole diameter(100 μm), discharge current(1 μA), and reaction
gas(9.9% NH_3 in N_2 , 150 Torr).

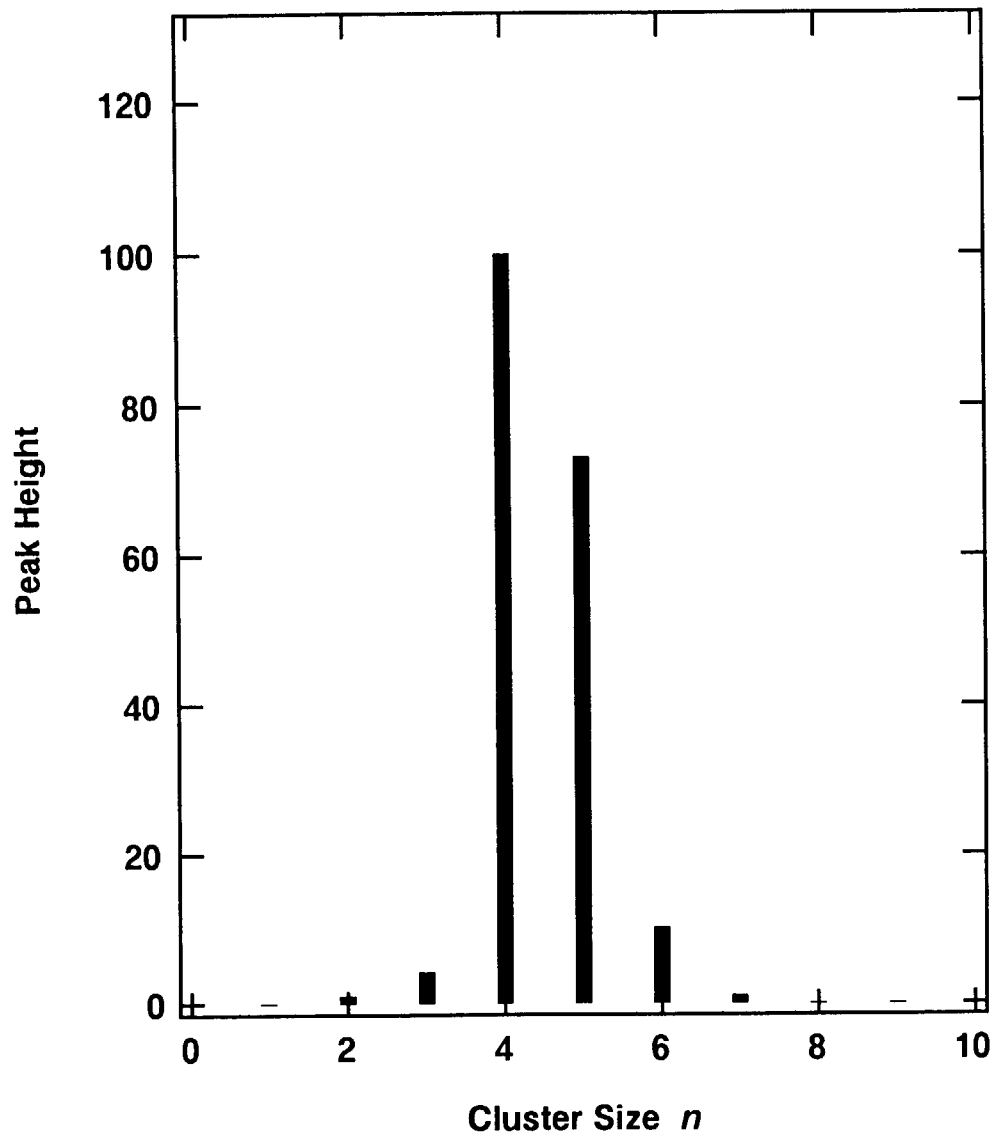


Fig. 4-7. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (7) Effect of pinhole diameter
 Translation energy(100 eV), pinhole diameter(50 μm), discharge current(1 μA), and reaction
 gas(9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

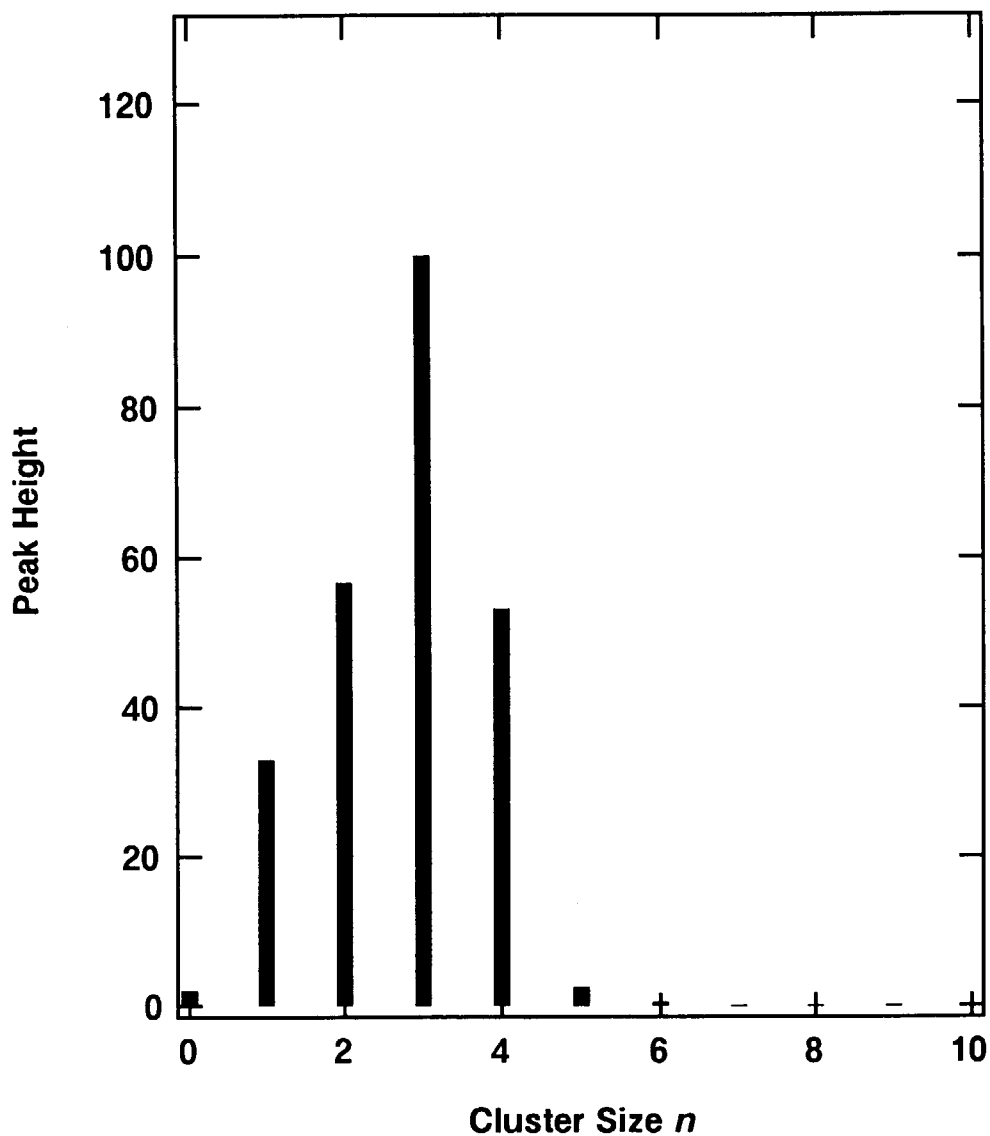


Fig. 4-8. Mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. (8) Effect of pinhole diameter
 Translation energy(100 eV), pinhole diameter(100 μm), discharge current(1 μA), and reaction
 gas(9.9% NH_3 in N_2 , 60 Torr).

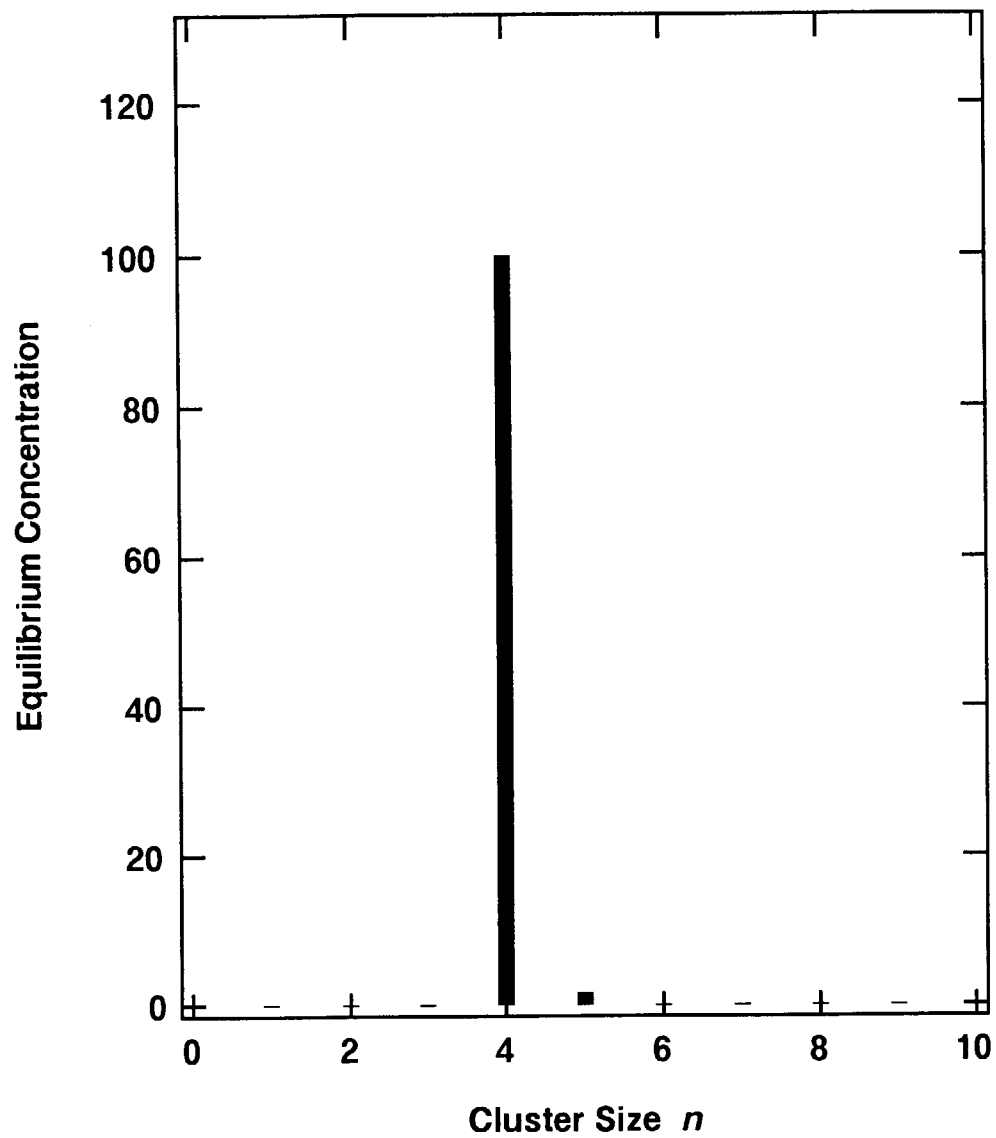


Fig. 4-9. Equilibrium mass spectrum of $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$.
 10% NH_3 in N_2 , 60 Torr, and 295 K.

5 アンモニアクラスターイオンの熱分解

クラスターの内部エネルギー（温度）は、その化学特性を規定する基本パラメータである。コロナ放電-Jet expansion 法によって調製したクラスターイオンは、種々の素反応を経て生成されたクラスターである。したがって、その内部エネルギーは多くのパラメータに依存し自明でない。しかし、クラスターの熱分解速度は、その内部エネルギーに依存して決まるので、分解速度を測定すればクラスターの内部エネルギーを推定することが可能となる。われわれは組み立てた装置を用いて、アンモニアクラスターイオンの熱分解を観測し、その速度の測定を試みた。

2章の分子軌道計算によっても明らかのように、アンモニアクラスターイオン内のクラスター結合は弱く、クラスターサイズ $n > 4$ のときは結合エネルギーは0.31 eV 以下となる。サイズが大きくなるにつれて、液体アンモニアの気化熱（0.24 eV）に収束すると予想される。したがって、アンモニアクラスターイオンは真空中で容易に熱分解（5-1）して、アンモニア分子を放出する。



この反応は吸熱単分子分解であり、クラスターイオンからのアンモニア分子の蒸発とも言える。生成した娘クラスターは、ほぼ反応熱分だけ内部エネルギーを放出し、親よりも冷たいクラスターとなっている。

さて、前章の実験結果は、生成クラスターのサイズ分布が、実験条件に依存して変化することを示した。同様に、クラスターの内部エネルギーもサイズ分布に付随して変化していると考えられる。本章においては、条件を変えてクラスターイオンを調製し、その熱分解を観測した。

5.1 実験

アンモニアクラスターイオンの調製方法は、前章の生成実験と同じくコロナ放電-Jet expansion 法である。特定のサイズのクラスター（親クラスター）をMS-1で分離する。MS-1を出た親クラスターはOPIGを飛行中にその一部分が熱分解（4-1）する。このとき、親と娘は装置の軸方向にほぼ同じ速度成分を持って飛行している。MS-2を掃引して、親および娘クラスターを分離し、それぞれをセラトロンで測定する。強度比、 $[\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3] / \{[\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3]\}$ が、親クラスターイオン、 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ がMS-1出口からMS-2入口まで飛行中に分解した分解率 r となる。親クラスター、娘クラスターの強度を測定するとき、注意することがある。親と娘では、並進エネルギーが異なっている（ほぼ質量比の割合で親イオンの方が大きい並進エネルギーを持っている）ので、同じ測定条件ではイオン透過率が等しくなく、測定誤差となる。イオン透過率を相互になるだけ等しくするために、親、娘イオンに対してのそれぞれの最適イオンレンズ系を実験的に求めて、イオン強度を測定した。それらの比から分解率を求めた。

5.2 実験結果

5.2.1 放電電流と細孔径によるクラスター分解率の変化

ガス組成（10% NH_3 in N_2 ）、圧力（350 Torr）、並進エネルギー（100 eV）を一定にして、細孔（径50と100 μm 、細孔長は両者とも51 μm ）と放電電流（1~7 μA ）を変化させて、アンモニアクラスターイオンを調製した。生成したアンモニアクラスターイオンのうち $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ をMS-1で分離し、その熱分解（5-2）を観測した。



分解率が5%以下と小さいので、分解率 r を娘親の強度比、 $[\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3]$ で近似した。結果を図5-1に示す。100 μm 細孔を用いて調製した $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ の分解率（ Δ ）は、放電電流とともに約3.5%から4%へとなだらかに上昇している。すなわち、放電電流とともにクラスターイオンの温度（内部エネルギー）が上昇している。しかし、放電電流が1 μA から7 μA へ大幅に増加したのに、分解率の上

昇はそれほど大きくない。これは放電室内の温度上昇が、細孔部での温度冷却効果や真空チェンバー飛行中の熱分解などによって、相当部分相殺されたためと考えられる。50 μm 細孔を用いて調製した $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ の分解率 (○) は、放電電流に対する依存性は100 μm 細孔の場合と同様であるが、実験した放電電流全体で約1%分解率が低下している。すなわち、50 μm 細孔を用いて調製した $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ の方が、100 μm 細孔を用いて調製したクラスターより内部エネルギーが小さい (低温である) と言える。前章のクラスターサイズ分布の実験結果で、細孔の径が小さいほうが大きいクラスターが得られた (図 4-7、8)。われわれはこれを、細孔部直後の衝突領域における衝突分解、反応 (4-7) で説明した。しかし、多少は Jet expansion 部での冷却効果もサイズ分布に影響することを、この実験結果は示している。すなわち細孔の小さい方が断熱冷却効果が大きく、温度低下も大きい。そのため、クラスターもより大きく成長する。この細孔径の効果については、注意が必要である。真空ポンプの排気容量に余裕のあるときは、細孔径の大きいほうが大きいクラスターが生成することが知られている³⁾。細孔壁からの熱の侵入がすくなく、断熱冷却がより理想的に進行するためである。われわれの実験においては、ポンプ排気容量の不足のため細孔径が大きくなるとガス噴出後の真空度が低下し、ガス膨張率が低下する。そのために冷却効果も減少する。

5.2.2 真空中飛行時間およびクラスターサイズによるクラスター分解速度の変化

本装置で調製したクラスターイオンは並進エネルギー (T) で決まる速度 (v) で真空チェンバー中を飛行している。

$$T = mv^2/2$$

(ただし、m : クラスターイオンの質量)

したがって、並進エネルギーを変えることによって分析点にクラスターが到達する時間 (細孔噴出部から分析点までの真空中飛行時間) を変えることができる。並進エネルギーを40~100 eV の範囲で変化し、放電電流を一定 (1 μA) にして、クラスターサイズ、 $n=4$ と5の分解率 r を測定した。



各クラスターがMS-1 出口からMS-2 入口まで飛行する時間 t で分解率 r を除すると、クラスターの分解速度 $k = r/t$ が得られる。クラスターの分解速度の飛行時間依存性の結果を図 5-2 に示した。実験誤差によるばらつきがあるが、 $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ は飛行時間が88 μs から長くなるにつれて、その分解速度 k が $5.1 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ (飛行時間 88 μs) から $1.1 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ (138 μs) へと約1/5に低下する。一定値 ($\sim 100 \text{s}^{-1}$) に漸近する傾向である。 $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ の方が $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ より分解速度が全体的に低く、 $1.5 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ (飛行時間 80 μs) から $0.6 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ (126 μs) へ飛行時間とともに小さくなる。飛行時間の短い領域、クラスター生成に近いほうが、分解速度の低下の割合が大きい。見掛け上は飛行中に内部エネルギー (クラスター内部温度) が低下し、そのために分解速度が低下した結果である。

同様の測定法によって、クラスターサイズを3~7の範囲で変化させて分解速度を測定した (図 5-3)。飛行速度が一定になるように、クラスターサイズにより並進エネルギーを変化させ、飛行時間を一定 (100 μs) にして、分解速度を測定した。分解速度 k は、 $0.35 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ (クラスターサイズ $n=3$) から $5.4 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ ($n=7$) へとサイズとともに単調に高くなる。サイズ5のところで急に高くなっている。これは、反応 (5-1) に必要なエネルギーがサイズ5以上で急に小さくなっていることに関係している。

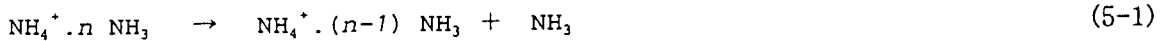
本実験の結果は、分解速度が飛行時間およびクラスターサイズに対して強い依存性のあることを示す。分解率 (分解速度) が放電電流や細孔の径に対して弱い依存性しか示さないのと対照的である。この飛行時間およびクラスターサイズ依存性については、次節で議論する。

5.3 議論と考察

5.3.1 飛行中の分解速度の低下

飛行中のクラスターの急激な分解速度低下について、その原因を考察する。まず、冷たい中性ガスとの相互作用は考えられない。分解率を測定したMS-1 とMS-2 の設置されている真空チェンバー内の真空度は 1×10^{-6} Torr 以下であり、クラスターは中性分子とは相互作用なしに飛行している。光放出によ

る冷却は無視できると仮定する²⁶⁾。二つの原因が考えられる。1) Jet-expansion 部で生成した $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ は前章で議論したように、発熱、吸熱をとともうイオン-分子反応、断熱冷却膨張した中性分子との衝突などの複数の過程を経て生成している。したがって、その内部エネルギーは幅広い分布をしている。真空中を飛行中に、高い内部エネルギーを持った成分が順次熱分解（アンモニア分子を蒸発）し、消滅する。



後に、分解速度の遅い、内部エネルギーの低い成分が残る。2) 最初Jet-expansion 部で $\text{NH}_4^+ \cdot (n+1)\text{NH}_3$ として生成し、それがMS-1に到達する前に熱分解し、 $\text{NH}_4^+ \cdot n \text{NH}_3$ に変化する。



このように一度 $\text{NH}_4^+ \cdot (n+1)\text{NH}_3$ を経由して、飛行中に生成した $\text{NH}_4^+ \cdot n \text{NH}_3$ は、反応 (5-2) が吸熱反応であるために、最初からJet-expansion 部で $\text{NH}_4^+ \cdot n \text{NH}_3$ として生成したクラスターより低い内部エネルギーを持っている。この低い内部エネルギー成分は飛行時間とともに増加する。しかし、2) の原因である「真空中を飛行中に生成した $\text{NH}_4^+ \cdot n \text{NH}_3$ 」は、Jet-expansion 部で生成した $\text{NH}_4^+ \cdot n \text{NH}_3$ より並進エネルギーが小さいため、装置全体を通してイオン透過率が低い。したがって、OPIG まで到達するイオン量は多くなく、熱分解に対する寄与も少ない。すなわち、分解速度が飛行時間とともに低下する主たる原因は、1) の分解速度の早い成分（高い内部エネルギー成分）が熱分解で消滅し、分解速度の遅い成分が残るためであると考えられる。

5.3.2 クラスター内部エネルギー（温度）のサイズ依存

$\text{NH}_4^+ \cdot n \text{NH}_3$ の熱分解速度 k_n は、単分子分解についてのRRK理論²⁷⁾ によってクラスターの内部エネルギー E で決まる。

$$k_n = \nu \{(E-E_n)/E\}^{S-1} \quad (5-3)$$

ただし、 ν は分解に関与する結合の振動数、 E_n は $\text{NH}_4^+ \cdot n \text{NH}_3$ の分解に必要なエネルギー、 S は分解に関与する振動の自由度の数である。ここで、クラスターの熱分解（溶媒和分子の解離）についてLisyらの方法²⁸⁾ に従って、関与するクラスターの内部エネルギーは分子間振動のみに分配され、分子内および中心殻イオン（アンモニウムイオン）内の振動は関与しないとする。そうすると、 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ の分解に関与する振動の自由度 S は、

$$S_n = [3(4n+5)-6] - n(3 \cdot 4 - 6) - (3 \cdot 5 - 6) = 6n$$

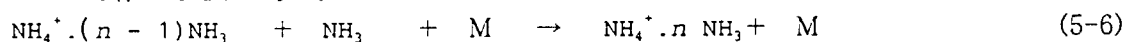
となる。その他の定数にそれぞれ適当な推定値 ($\nu=4 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$)、計算値 ($E_4=0.63 \text{ eV}$, $E_5=0.31 \text{ eV}$ 、など表 2-2) を代入することにより、クラスターの内部エネルギー E を分解速度 k から求めることができる。しかし、前項の議論から、クラスターの内部エネルギーは特定の値ではなく、ある幅をもって生成してきている。この場合には、測定された分解速度と内部エネルギーの関係は一意的ではなくなり、見掛けの平均分解速度 \bar{k}_n に対応するある種の平均的な内部エネルギー \bar{E} が得られることになる。

$$\bar{k}_n = \nu \{(\bar{E}-E_n)/\bar{E}\}^{S-1} \quad (5-4)$$

さらに、内部エネルギーに関与する分子間振動の自由度 S に割り振れば、ボルツマン定数 $k_B (= 8.63 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1})$ を用いて、クラスターの平均内部温度 \bar{T}_n ²⁸⁾ を求めることができる。

$$\bar{T}_n = \bar{E}/(S_n \cdot k_B) \quad (5-5)$$

分解速度のクラスターサイズ依存（図 5-3）をもとにして算出したクラスターの平均内部温度を図 5-4 に示した。温度は 622 K ($n=3$) から 169 K ($n=7$) へと単調に低下する。 $n=3, 4$ の内部温度が高く (620 K と 460 K)、 $n=5, 6, 7$ の温度は低い ($\sim 200 \text{ K}$)。クラスターサイズとともにその内部温度が低下する傾向は、細孔から噴出して調製したアルゴンクラスターイオンにも観測されている。²⁹⁾ $n=3, 4$ の内部温度が室温より大幅に高いことから、細孔部での断熱冷却効果はクラスターの内部温度に決定的な効果を持たないといえる。これらの高い内部温度は放電室および細孔近傍でのクラスター生成反応（発熱）に起因するものと考えられる。すなわち、クラスター生成反応 (5-6) が発熱反応で、その反応熱を内部エネルギーとして有したためである。



$n=5, 6, 7$ の温度の低いのは、結合エネルギーが小さいため、真空中の分解反応 (5-1) により高い内部

温度のクラスターが消滅したことによる。すなわち、式 (5-4) において、これらのクラスターの分解に必要な内部エネルギー E は、 E_n が小さいことから小さくてよく、それを大きな自由度数 S で除するため、温度 T_n が小さい値となる。

これらの議論から、クラスターの内部エネルギーに関して以下の結論を導くことができる。われわれの実験条件では、発熱をともなう生成反応 (5-6) と吸熱をともなう分解反応 (5-1) がクラスターの内部エネルギー (温度) の多寡に対して、主要な寄与をする。放電電流、反応ガスの圧力と組成、噴出細孔径などのクラスター内部エネルギーのに対する寄与は副次的である。また、真空中の衝突分解 (4-7) が進行する条件下では、この反応もクラスターの内部エネルギーに直接影響する。

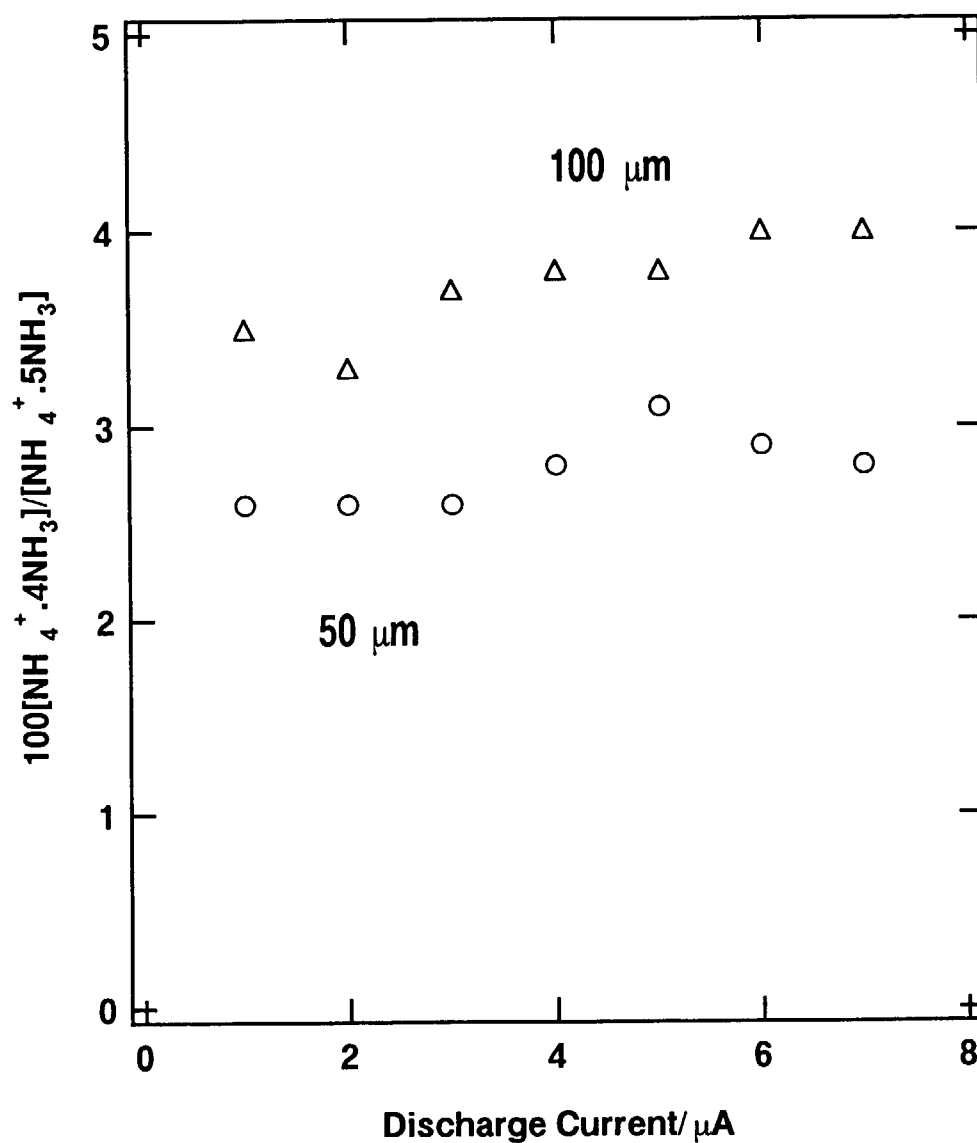


Fig. 5-1. Decomposition ratio vs. discharge current at 50 and 100 μm pinholes
Translation energy(100 eV), pinhole diameters(50 and 100 μm), and reaction gas(9.9% NH_3 in N_2 ,
350 Torr).

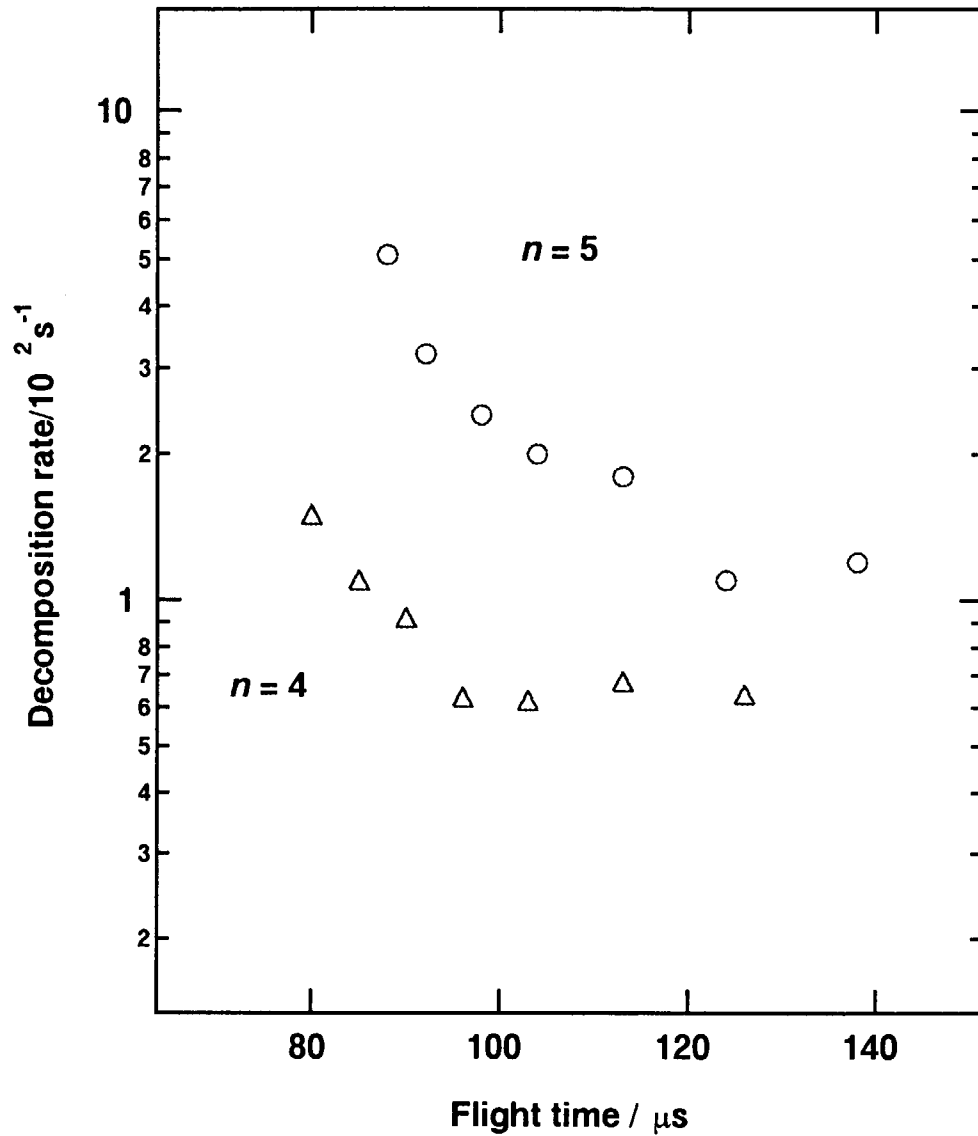


Fig. 5-2. Flight time dependence of decomposition rate of $\text{NH}_4^+ \cdot 4\text{NH}_3$ and $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$. Translation energy (40~100 eV), pinhole diameters (50 μm), discharge current (1 μA) and reaction gas (2.2% NH_3 in N_2 , 335 Torr).

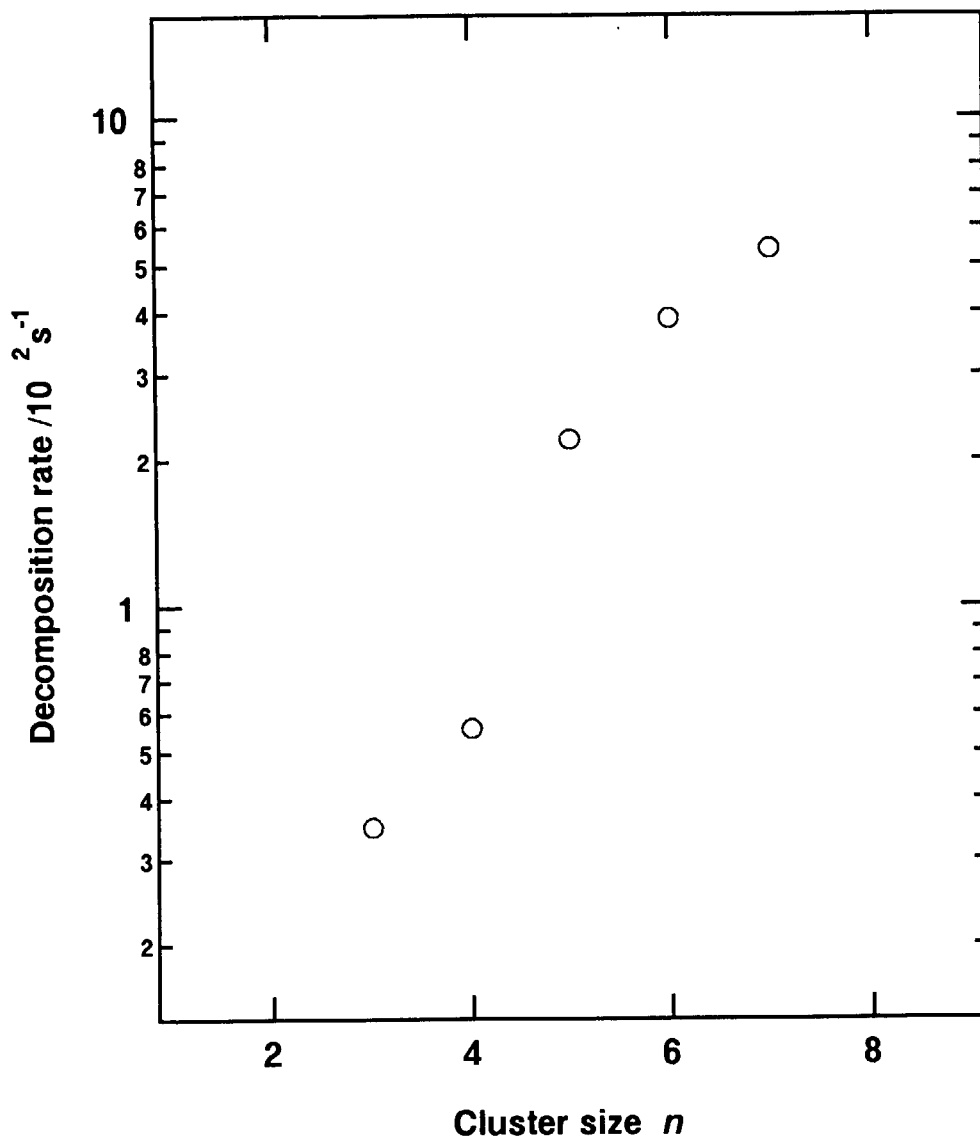


Fig. 5-3. Cluster size dependence of decomposition rate of $\text{NH}_4^+.4\text{NH}_3$ and $\text{NH}_4^+.5\text{NH}_3$.
 Flight time (100 μs), pinhole diameter (50 μm), discharge current (1 μA) and reaction gas (2.2% NH_3 in N_2 , 340 Torr).

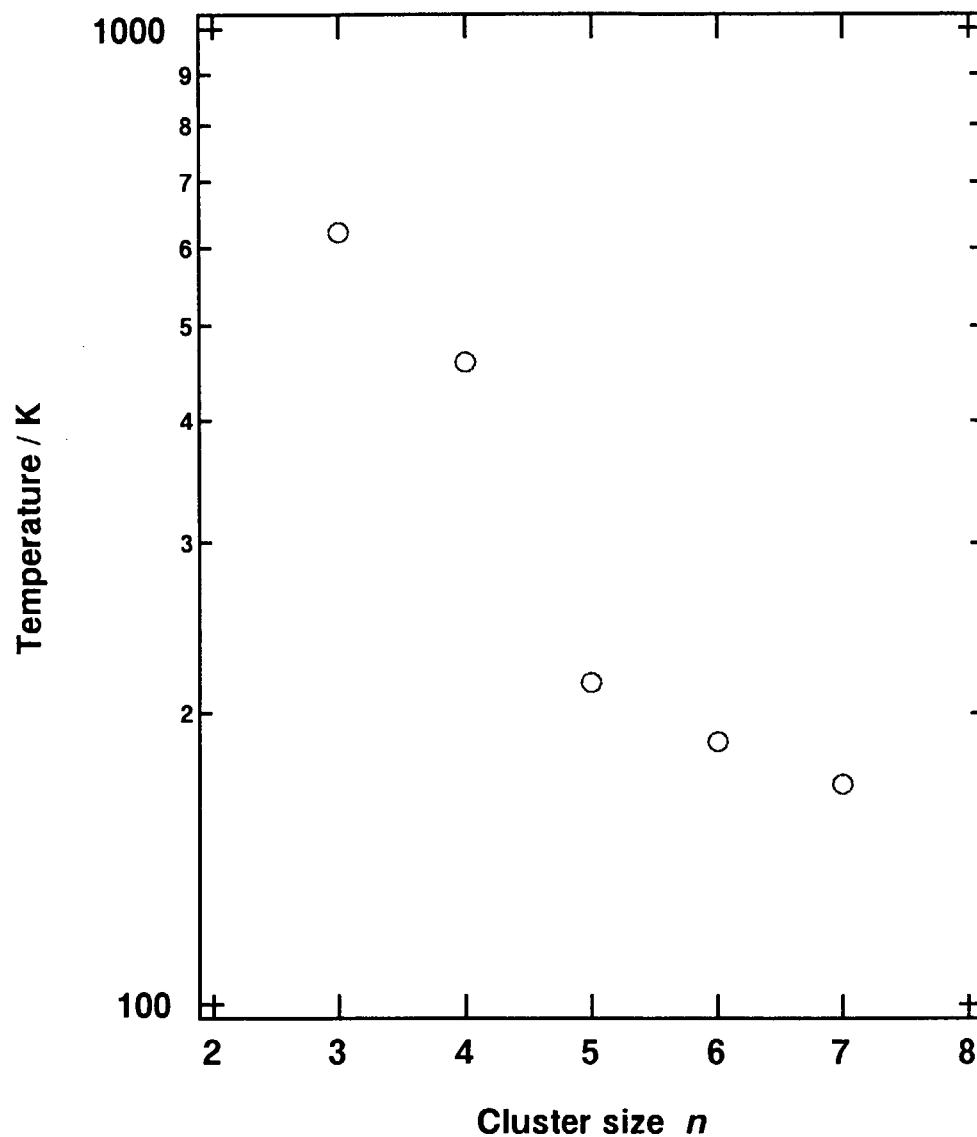


Fig. 5-4. Internal temperatures of flying clusters.

The temperatures were calculated using equations (5-4) and (5-5) in the text.

Flight time (100 μ s), pinhole diameter (50 μ m), discharge current (1 μ A) and reaction gas (2.2% NH_3 in N_2 , 340 Torr).

参考文献

- 1) T. D. Mark, A. W. Castleman Jr., "Advances in Atomic and Molecular Physics. 20", ed. by Sir D. Bates, B. Bederson, pp. 65, Academic Press, Orlando(1985).
- 2) "Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure", ed. by J. P. Maier, Elsevier, Amsterdam(1989).
- 3) 篠原久典、質量分析、38、43(1990).
- 4) 平岡賢三、質量分析、41、73 (1993) .
- 5) "Structures and Dynamics of Clusters", ed. by T. Kondow, K. Kaya, A. Terasaki, Universal Academy Press, Tokyo(1996).
- 6) a)西尾軍治、橋本和一郎、JAERI-M 89-032「再処理施設の溶媒火災に関する安全性実証試験」(1989), b)日高昭秀、丸山結、芝崎博晶、前田章雄ら、JAERI-Tech 98-026「WIND計画における配管内エアロゾル挙動解析」(1998) ..
- 7) 遠藤章、沖雄一、三浦太一、神田政夫、近藤健次郎、日本原子力学会誌、39、210 (1997) .
- 8) J. D. Payzant, A. J. Cunningham, P. Kebarle, Can. J. Chem., 51, 3242(1973).
- 9) M. R. Arshadi, J. H. Futrell, J. Phys. Chem., 78, 1482(1974).
- 10) I. N. Tang, A. W. Castleman Jr., J Chem. Phys., 62, 4576(1975).
- 11) S. T. Ceyer, P. W. Tiedemann, B. H. Mahan, Y. T. Lee, J. Chem. Phys., 70, 14(1979).
- 12) K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi, Chem. Phys. Letters, 104, 184(1984).
- 13) Y. Ikezoe, T. Soga., K. Suzuki, S. Ohno, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 43, 257(1995).
- 14) 藤永茂、分子軌道論、岩波書店(1980) .
- 15) 山辺信一、平尾公彦、化学、38、540 (1983)) .
- 16) S. K. Searles, P. Kebarle, J. Phys. Chem., 72, 742(1968).
- 17) 山辺信一、化学増刊 106、159-164(1985) .
- 18) J. M. Price, M. W. Crofton, Y. T. Lee, J. Phys. Chem., 95, 2182-2195(1991).
- 19) 日本化学会 (大木道則) 編集、改訂4版化学便覧基礎編 2, pp. 2-654(1993) 丸善(東京) .
- 20) S. Tomoda, Chem. Phys., 110, 431(1986).
- 21) K. Okuno, J. Phys. Soc. Jpn., 55, 1504-1515(1986).
- 22) Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe, A. Viggiano, "Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants Through 1986," Maruzen Co., Tokyo (1987)).
- 23) T. Su, M. T. Bowers, "Gas Phase Ion Chemistry. Vol. 1", pp. 83, ed. by M. T. Bowers, Academic Press, New York(1979)).
- 24) 100 eV の $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ とアンモニアの間の断面積 σ を Langevin の式 (4-8) で求める。

$$\sigma = \pi b_0^2 = (2\pi e/v)(\alpha_p/\mu)^{1/2}$$
 文字記号それぞれに、 e ; イオンの電荷= $1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}$ 、 v ; イオンと中性分子の相対速度= $1.36 \cdot 10^4\text{m/s}$ 、 α_p ; アンモニアの polarizability= 2.26\AA^3 、 μ ; イオンと中性分子の還元質量= $2.44 \cdot 10^{-26}\text{kg}$ 、を代入して、 $\sigma=26\text{\AA}^2$ となる。窒素と100 eV の $\text{NH}_4^+ \cdot 5\text{NH}_3$ の間の cross section σ は 16\AA^2 となる。(窒素の polarizability= 1.74\AA^3 は文献値 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, ed. by D. R. Lide, pp. 10-196, CRC Press, New York(1995)). また、中性分子の数密度は、クラスターイオンの通過する真空チャンバー中心軸上は平均よりも数密度が高くなっていると考えられる。この概略計算では、平均数密度を用いて N/N_0 を計算した。
- 25) 中島ら編集、"真空工学ハンドブック" pp. 19、朝倉書店(1965) .
- 26) J. A. Draves, Z. Luthey-Schulten, W. Liu, and J. M. Lisy, J. Chem. Phys., 4589, 93(1990).
- 27) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, "Chemical Kinetics and Dynamics," Prentice Hall, New Jersey(1989).

- 28) この温度も式 (5-4)、(5-5) を用いて求めた形式的な温度で、通常の気体温度と直接比較できる温度ではない。しかし、ここではクラスター内部温度の近似値として用いた。
- 29) M. Ichihashi, S. Nonose, T. Nagata, T. Kondow, J. Chem. Phys., 100, 6458(1994).

付録 Example of Input File of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4\text{NH}_3$ of Gaussian 94 W

%Section	%Mem = 10000000
Route Section	#MP2/6-31+G(d,p) P Opt
Title Section	$\text{NH}_4+(\text{NH}_3)_4\text{NH}_3$ 6-31+G(d,p)
Charge,Multipl.	1 1
Molecule Specification	
H	
N, 1, 1.039	
H, 2, 1.039, 1, 109.5	
H, 2, 1.039, 1, 109.5, 3, 120.0	
H, 2, 1.039, 1, 109.5, 4, 120.0	
X6, 1, 1.000, 2, 90.0, 3, 0.0	
N, 1, 1.935, 6, 90.0, 2, 180.0	
H, 7, 1.016, 1, 112.8, 6, 60.0	
H, 7, 1.016, 1, 112.8, 8, 120.0	
H, 7, 1.016, 1, 112.8, 9, 120.0	
X11, 3, 1.0, 2, 90.0, 1, 0.0	
N, 3, 1.935, 11, 90.0, 2, 180.0	
H, 12, 1.016, 3, 112.8, 11, 60.0	
H, 12, 1.016, 3, 112.8, 13, 120.0	
H, 12, 1.016, 3, 112.8, 14, 120.0	
X16, 4, 1.0, 2, 90.0, 1, 0.0	
N, 4, 1.935, 16, 90.0, 2, 180.0	
H, 17, 1.016, 4, 112.8, 16, 60.0	

H,	17,	1.016,	4,	112.8,	18,	120.0
H,	17,	1.016,	4,	112.8,	19,	120.0
X21,	5,	1.0,	2,	90.0,	1,	0.0
N,	5,	1.935,	21,	90.0,	2,	180.0
H,	22,	1.016,	5,	112.8,	21,	60.0
H,	22,	1.016,	5,	112.8,	23,	120.0
H,	22,	1.016,	5,	112.8,	24,	120.0
X26,	25,	1.0,	22,	90.0,	5,	0.0
N,	25,	R,	26,	90.0,	22,	180.0
H,	27,	1.012,	25,	112.1,	26,	60.0
H,	27,	1.012,	25,	112.1,	28,	120.0
H,	27,	1.012,	25,	112.1,	29,	120.0

Variables:

R=2.34

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J
 1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m
 1 b = 100 fm = 10⁻²⁸ m²
 1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa
 1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²
 1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq
 1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg
 1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy
 1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- bar は, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))
 動粘度 1 m²/s = 10⁴ St (ストークス) (cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法) = 4.184 J (熱化学) = 4.1855 J (15 °C) = 4.1868 J (国際蒸気表)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS (仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

アンモニアクラスターイオンの生成と分解