

カルシウムイオンと酸素分子の会合反応における クラスター生成による三分子反応収率の飛躍的促進

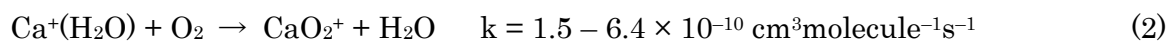
(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト², 北里大理³) 中野 拓海¹, 笠原 俊二², 石川 春樹³

A significant acceleration by cluster formation of the termolecular association reaction of calcium ion and oxygen molecule

(Kobe Univ.¹, Kobe Univ. Molecular Photoscience Research Center², Kitasato Univ.³)

Takumi Nakano¹, Shunji Kasahara², Haruki Ishikawa³

【序】地表から 80–110 km の上空には金属原子や金属イオンが単体として存在している。これらを含むスプラディック E 層は無線通信に関して重要な影響を与えている。金属イオンの中でもカルシウムイオン Ca^+ は可視部に電子遷移を持つので LIDAR (Light Detection and Ranging) 観測が可能となり、スプラディック E 層の研究に役立つと考えられている。そのため、 Ca^+ の気相反応研究がなされている[1,2]。我々は温度可変イオントラップを用いた水和カルシウムイオン $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の分光測定[3]を行ってきたが、その実験において $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と酸素分子 O_2 の反応が非常に効率よく進行することを見出した。この反応は三分子会合反応 $\text{Ca}^+ + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow \text{CaO}_2^+ + \text{M}$ $k = 5.28 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (1) が第三体の分子とクラスタリングすることによって、2 分子反応となるために反応効率が飛躍的に上昇したものと考えられる。



これらの反応の速度定数は既に Plane らのグループによって測定されている[1, 4]が、彼らの実験は Ca^+ や $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ の減衰を測定しており、解析に用いる定数に依存した曖昧さが生じる。我々の実験装置では反応前後のイオン種を質量分離するため、直接反応速度定数を求めることが可能となる。そこで本研究では、カルシウムイオンと酸素分子の会合反応に対するクラスター形成の効果の詳細を明らかにすることを目的としてイオントラップを用いた実験及び理論計算から検討した。

【実験】本研究ではレーザー蒸発法を用いてクラスターを生成した。Ca ロッドにレーザーを照射し、生成された Ca^+ に H_2O を含んだ He バッファーガスを噴出することで $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を生成した。その後、四重極質量フィルターを用いて質量選別を行い、目的とするクラスターのみを 22 極イオントラップに導入した。トラップ中で O_2 を含んだ He バッファーガス (O_2/He) と衝突させた。トラップ時間を変化させて生成物イオンの質量選別し、生成量の時間変化を測定した。

【結果と考察】図 1 上段は Ca^+ または $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ を質量選別した後 He ガスだけを充填したイオントラップに数 10 ms 捕捉した後の質量スペクトルである。いずれの場合も反応が起こっていないことがわかる。次にわずかな量の O_2 をバッファーガスに混ぜた場合の結果を図 1 下段に示した。 Ca^+ を補足した場合には反応は起こっていないが、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ の場合は生成物とし

て CaO_2^+ が検出された。他のイオン種は観測されなかった。この結果は、 H_2O によって Ca^+ と O_2 分子の会合反応が飛躍的に促進されたことを示している。次に、会合反応生成物の時間変化を測定した。その結果を図 2 に示す。反応は擬一次反応とみなすことができ、一次反応速度定数は 20.5 s^{-1} であった。バッファーガス中の O_2 の濃度を正確に決定することで、二次反応速度定数を求めることが可能となる。

$\text{Ca}^+ + \text{O}_2$ 系及び $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$ 系のエネルギーダイアグラムを量子化学計算により検討した。計算は M06-2X/6-311++G(3df,3dp) レベルで行った。その結果を図 3 に示す。このエネルギーダイアグラムから、会合反応の過程を以下のように考えた。まず初めに、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ と O_2 が衝突して $\text{CaO}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ という三分子クラスターを形成する。その後、クラスター形成の余剰エネルギー (2.54 eV) のうち 1.50 eV を用いて H_2O の解離反応が起こり、 CaO_2^+ が生成される。また、 H_2O 分子の解離にエネルギーが使われたことで、 $\text{CaO}_2^+ \rightarrow \text{Ca}^+ + \text{O}_2$ という後続解離反応はおこらず、 CaO_2^+ が会合反応の生成物として得られると考えられる。

この他にも、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ についても測定を行った。この場合の反応による生成物は CaO_2^+ 以外にも $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ や $\text{CaO}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ が解離生成物として検出された。そのため、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ と O_2 の会合反応は、まず初めに衝突により 4 分子クラスター $\text{CaO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$ が生成し、その後に解離反応が段階的に進行する。この段階的な解離反応のために複数の生成物が得られたと考えている。

今後は、より詳細な実験条件の評価を行い、反応速度定数を求める予定である。また、さらに多くの H_2O がついた大型のクラスターを用いてクラスター形成による会合反応への影響について検討する。

【文献】

- [1] Broadley et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5287 (2008).
- [2] Plowright et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 6550 (2008).
- [3] Ishikawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- [4] Broadley et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4357 (2007).

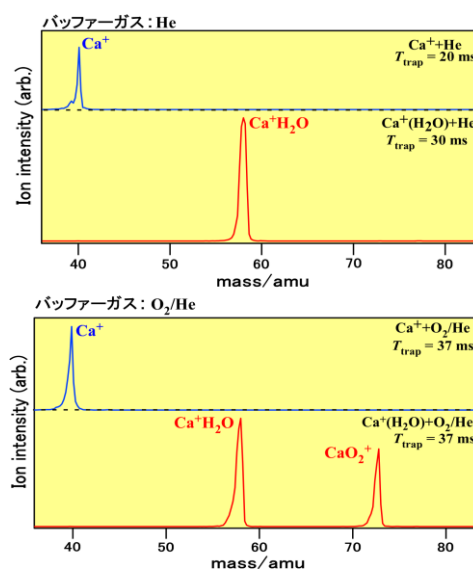


図 1. イオン捕捉後の質量スペクトル
実験条件は図中に示した通り。

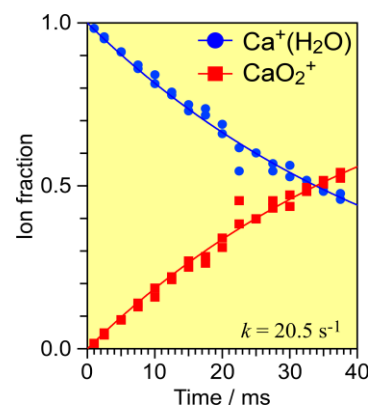


図 2. 会合反応における生成物
と反応物の時間変化

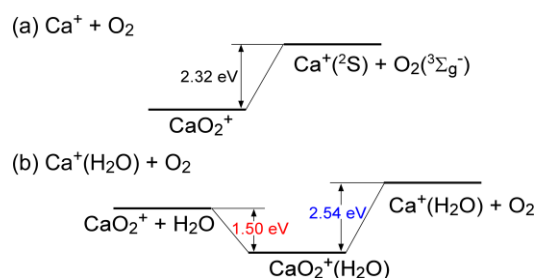


図 3. $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$ 系及び $\text{Ca}^+ + \text{O}_2$ 系の