

## 奨 励 賞

田 中 健 一 郎 氏 [分子科学研究所, 理学博士]

[業績] 光イオン化質量分析法による内部状態を選別した  
イオン-分子反応の研究



田中健一郎君は東京工業大学大学院化学専攻博士課程を理学部化学田中研究室にて修了後、カナダ国ヨーク大学において博士研究員として勤務、その後創設直後の分子科学研究所に勤務し現在に至る迄一貫して質量分析法を用いた気相イオン反応の研究に従事し、輝かしい業績を挙げている。その主なものは次にあげる、しきい電子-2次イオン・コインシデンス (TESICO) 法による内部状態を選別したイオン-分子反応の研究とフローイング・アフターグロー法による種々な型の気相イオン反応の研究とに大別できる。

### I. TESICO 法による内部状態を選別したイオン反応研究

イオン-分子反応においてイオンの内部状態 (内部エネルギー) が反応断面積や反応径路にどのように影響するかという問題は、反応をイオン-分子に限らずすべての化学反応の本質を探究する上で重要な研究課題である。田中君にとってこの研究課題は博士課程以来ずっともっとも重要と考えていた研究対象であった。そこで分子科学研究所において小谷野教授とともに新しい研究を始める際この課題に取り組んだ必然でもあり、また時宜を得たものでもあった。そこでまずこの研究を遂行するための実験装置を設計・製作した。光イオン化室とは別個に反应用の衝突室を設け、イオンと光電子の同時測定が可能なこのような光イオン化装置は他に類を見ないものである。この装置を使用してこれまでに行われた  $H_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $CO^+$  などのイオンの振動状態や、 $Ar^+$  イオンの2つのスピン-軌道状態を選別した各種イオン反応の研究、さらに  $O_2^+$  ( $a^4\pi_u$ ) のように比較的長寿命な電子の励起状態の振電状態別の反応の研究等はいずれも他の追随を許さぬ優れたものであり、反応の本質を理解する上で非常に貴重な情報を提供した。これらの研究は国内はもとより、海外でも大いに注目されており、昨年のもくろみの “8th International Symposium on Molecular Beams” に続いて、今年米国での日米豪協賛による “30th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics” の招待講演者に選ばれるなど高い評価を受けている。

### II. フローイング・アフターグロー法による研究

ヨーク大学の H. I. Schiff および D. K. Bohme 両教授のもとで、当時世界に数台しかなかったフローイング・アフターグローの装置を使用して行なわれた研究である。田中君はその研究室での以前からの研究テーマを精力的に推進するとともに、同君独自のテーマを見つけて追究し、フローイング・アフターグロー法の適用範囲を大きく拡張した。例えば、分子から負イオンへの陽子移行反応の中で  $C^-$  イオンの関与する反応  $C^- + HX \longrightarrow X^- + CH$  (ここで HX は陽子供与体としての HCl, HCN などの分子) の特異性に注目し、その原因としてこの反応ではスピン角運動量の保存のために、生成物である CH ラジカルは2重項の基底状態 ( $X^2\Sigma$ ) ではなく4重項の励起状態 ( $a^4\Sigma$ ) であることを初めて指摘する研究を行った。また液相では比較的詳しく調べられている基本的な化学反応の一つである  $S_N2$  反応  $X^- + CH_3Y \longrightarrow Y^- + CH_3X$  (ここで  $X^-$  は  $H^-$ ,  $O^-$ ,  $C^-$ ……などの求核負イオン, Y は F, Cl, Br) を気相反応の立場から詳細かつ系統的な研究を行った。

これらの研究の中での反応生成物の内部状態に関する議論や、各反応の反応熱と活性化エネルギーの相関に関する議論などは化学反応の本質に迫るものである。このような研究は、従来のフローイング・アフターグロー法による研究には見られなかったものであり、この分野の今後の発展に大いに貢献するものである。

以上、田中健一郎君の研究業績は、独創性高くきわめて優れたものであり今後の発展も大いに期待でき、日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められた。

#### 主要報文リスト

- 1) K. Tanaka, G. I. Mackay, J. D. Payzant, and D. K. Bohme, *Can. J. Chem.* **54**, 1643 (1976)  
Gas-phase Reactions of Anions with Halogenated Methanes at  $297 \pm 2\text{K}$ .
- 2) K. Tanaka, L. D. Betowski, G. I. Mackay, and D. K. Bohme, *J. Chem. Phys.*, **65**, 3203 (1976)  
Conservation of Spin Angular Momentum in Proton-Transfer to  $\text{C}^-(^4\text{S})$ .
- 3) K. Tanaka, G. I. Mackay, and D. K. Bohme, *Can. J. Chem.*, **56**, 193 (1978)  
Rate and Equilibrium Constant Measurements for Gas-phase Proton-Transfer Reactions Involving  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ , and  $\text{H}_2\text{CO}$ .
- 4) K. Tanaka and I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **69**, 3422 (1978)  
Threshold Electron-Secondary Ion Coincidence Technique for the Study of Internal Energy Dependence of Ion-Molecule Reactions.
- 5) I. Koyano and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4858 (1980)  
State-Selected Ion-Molecule Reactions by a Threshold Electron-Secondary Ion Coincidence (TESICO) Technique. I. Apparatus and the Reaction  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ .
- 6) K. Tanaka, J. Durup, T. Kato, and I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5561 (1981)  
State Selected Ion-Molecule Reactions by a TESICO Technique. II. Separation of the Reactant Spin-Orbit States in the Reaction  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2}, ^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}_2(\text{D}_2) \longrightarrow \text{ArH}^+(\text{ArD}^+) + \text{H}(\text{D})$ .
- 7) K. Tanaka, T. Kato, and I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4941 (1981)  
State Selected Ion-Molecule Reactions by a TESICO Technique. III.  $\text{H}_2^+(\nu) + \text{Ar}^+ \longrightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ ,  $\text{Ar}^+ + \text{H}_2$ : Observation of Enhanced Charge-Transfer Cross Sections at Near Resonance.
- 8) T. Kato, K. Tanaka, and I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **77**, 337 (1982)  
State Selected Ion-Molecule Reactions by a TESICO Technique. IV. Relative Importance of the Two Spin-Orbit States of  $\text{Ar}^+$  in the Charge-Transfer Reactions with  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}$ .
- 9) T. Kato, K. Tanaka, and I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **77**, 834 (1982)  
State Selected Ion-Molecule Reactions by a TESICO Technique. V.  $\text{N}_2^+(\nu) + \text{Ar} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{Ar}^+$ .
- 10) K. Tanaka, T. Kato, P.-M. Guyon, and I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4441 (1982)  
State Selected Ion-Molecule Reactions by a TESICO Technique. VI. Vibronic State Dependence of the Cross Sections in the Reactions  $\text{O}_2^+(X^2\Pi_g, \nu; a^1\Pi_u, \nu) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{O}_2\text{H}^+ + \text{H}$ ,  $\text{H}_2^+ + \text{O}_2$ .