

低温移動管/質量分析計を用いた $C_2H_5^+ + C_2H_2$ の速度定数と温度依存性

(大阪府立大学大学院理学系研究科) 岩本賢一 生田晴都

Rate constant and temperature dependence for the reactions of $C_2H_5^+$ with C_2H_2 using low-temperature drift tube/mass spectrometer

(Osaka Pref. Univ.) Kenichi Iwamoto and Haruto Ikuta

「序」 移動管は気相イオンの移動度測定に利用されている装置であり、イオンの速度は、ドリフトセル内での電場による加速と緩衝気体との衝突による減速が釣り合い、一定の速度となる。そのため、衝突エネルギーは meV から eV 程度となり、低エネルギー衝突実験が可能となる。緩衝気体中に 0.1% 程度の反応気体を混合することで、イオン-分子反応が観測できる。また、移動管を低温にすることで、低温領域で測定が可能となる。

移動管内部で起こる三体衝突が関与するイオン-分子反応は、大気化学の分子生成過程において重要である。惑星大気中での分子の生成過程を考察する上で必要となる、低温領域での速度定数の実験値は非常に少ない。低温領域での速度定数は、室温で測定された速度定数から $T^{-1/2}$ の関係を利用して外挿する場合が多い。このため、室温から低温領域にわたる速度定数の温度依存性を測定することは重要であると考えられる。

本研究では、 $N_2^+ + C_2H_2$ の反応速度定数の測定から移動管の性能評価を行った。また、 $C_2H_5^+ + C_2H_2$ の反応に関して、室温と 125 K の速度定数と温度依存性を測定した。

「実験」 N_2^+ は電子イオン化法(EI)より生成し、 $C_2H_5^+$ は CH_4 (5 Pa, 380 K) の条件下で、化学イオン化法(CI)より生成した。生成したイオンは四重極質量分析計を用いて、目的以外のイオンを除去し、移動管に打ち込んだ。移動管の圧力は 53 Pa と固定し、緩衝気体には He を使い、 C_2H_2 を 0.1-0.01% の範囲で変化させた。電場は 2.1-0.68 V/cm の範囲で使用した。移動管内部で生成したイオンは四重極質量分析計を用いて質量分析した。移動管は冷凍機のクールドヘッドに取り付けており、セラミックヒーターを利用することで、室温~125 K までの温度領域で使用した。

【 $N_2^+ + C_2H_2$ の測定結果】 図 1 a) は $N_2^+ + C_2H_2$ のアセチレン 0.1% の分圧、移動管の電場 E 0.86 [V/cm] の時の質量スペクトルを示す。図 1 b) は観測されたイオンの生成経路を示し、一段階目の反応の速度定数を k_1 、電荷移動反応と水素原子引き抜き反応の分岐比をそれぞれ b_1 、 b_2 とする。

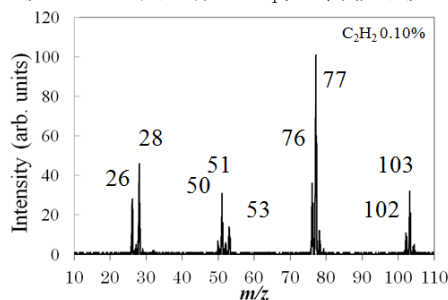
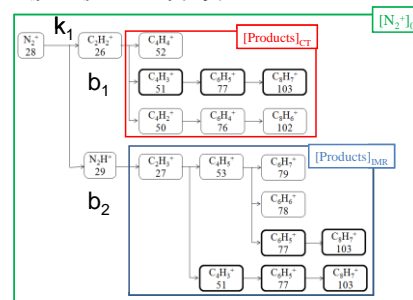
図 1 a) $N_2^+ + C_2H_2$ の質量スペクトル

図 1 b) 観測されたイオンの生成経路

【速度定数の解析方法】 移動管内部のイオンの平均運動エネルギーは Wannier の式から与えられ、実効温度 T_{eff} [K]、 ΔT_{eff} [K] は式(1)、(2)で示される。

$$T_{\text{eff}} = T_g + \Delta T_{\text{eff}} \quad (1)$$

$$\Delta T_{\text{eff}} = (1/3k_B) v_d^2 m_B (m_A + m_g) / (m_A + m_B) \quad (2)$$

ここで T_g [K] は移動管の温度、 ΔT_{eff} [K] は電場によるエネルギー付加分に相当する。 k_B はボルツマン定数 [$J K^{-1}$]、 m_A は反応イオンの質量、 m_B は反応分子の質量、 m_g は緩衝ガスの質量を示す。

移動管内部のイオンの移動速度 v_d [cm s^{-1}]は、式(3)で与えられる。

$$v_d = 760 K_0 / (273.15 R) (E/N) \quad (3)$$

K_0 は換算移動度 [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]、 E は電場の強さ [V cm^{-1}]、 N は混合ガス密度 [cm^{-3}]である。

$\text{N}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の反応の場合、二分子反応に相当する速度定数 k [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]は式(4)より、移動管を出射したイオン強度とアセチレンの密度から求められる。

$$\ln([\text{N}_2^+]_t / [\text{N}_2^+]_0) = -k[\text{C}_2\text{H}_2]t \quad (4)$$

$[\text{C}_2\text{H}_2]$ はアセチレンの分圧による密度 [cm^{-3}]、 t は移動管内での反応時間 [s]を示し、 $t = l / v_d$ から得る。 l は移動管の長さ [cm]を示す。式(4)の左辺は観測されたイオンの強度比であり、その関係は $[\text{N}_2^+]_t / [\text{N}_2^+]_0 = [\text{N}_2^+]_t / ([\text{N}_2^+]_t + \Sigma[\text{Products}])$ である。 T_g における速度定数は、種々の ΔT_{eff} の測定結果を用い、 ΔT_{eff} を 0 に外挿することにより得る。

$[\text{N}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の速度定数] 図2 a) は $\Delta T_{\text{eff}} = 85 \text{ K}$ の条件下 (移動管の圧力 53 Pa に固定)、アセチレンの混合比を 0.01-0.1% の範囲で変化させ、観測された全ての強度について、(4) 式とそれに付随する速度式(詳細略)を用いてフィティングした結果である。速度定数は $k_1 = 5.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、分岐比は $b_1 : b_2 = 0.96 : 0.04$ と得られた。 ΔT_{eff} の範囲を 52-505 K まで変化させ k_1 を測定した結果を図2 b) に示す。 ΔT_{eff} を 0 に外挿することにより、298 K における速度定数は $k_1 = 5.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ となり、過去の文献値¹⁾と誤差範囲で一致した。これにより、本装置の速度定数に関する性能が検証された。

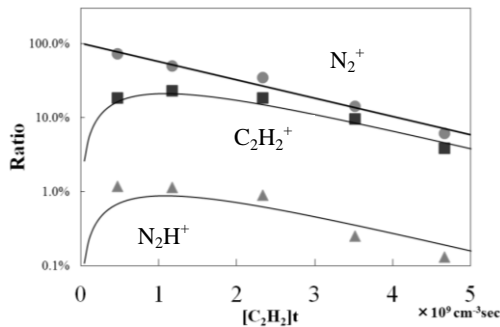


図 2 a) 種々の $[\text{C}_2\text{H}_2]$ に対する $[\text{N}_2^+]_t / [\text{N}_2^+]_0$ の強度比変化

$[\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の速度定数] 図3 a) は 298 K における $[\text{C}_2\text{H}_2] = 0.035\%$ 、 $E = 0.68 \text{ V/cm}$ の時、観測された質量スペクトルを示す。観測された質量スペクトルから C_2H_3^+ の生成物が混在していることが判明した。 C_6H_5^+ と C_8H_7^+ のイオンは C_2H_5^+ と C_2H_3^+ の両方から生成するため、 C_2H_3^+ の寄与を取り除く必要がある。今回、 $\text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{products}$ の速度定数值 ($1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) を用いて、 C_2H_3^+ の寄与を除去した。125 K の実験においては、298 K と同じ密度になるよう、移動管の圧力を調整した。室温と 125 K における $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の反応の速度定数を ΔT_{eff} を変化させて測定した結果を図3 b) に示す。それぞれ $k(298 \text{ K}) = 8.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と $k(125 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ という結果が得られた。室温での結果は過去の文献値 (SIFT 法)¹⁾による結果 $7.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と近い値が得られた。今回得られた、 $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ 反応の速度定数の温度依存性は $k(T) = 8.5 \times 10^{-10} (T/300)^{-1.08} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ となった。今後、測定点の増加、 C_2H_3^+ からの生成物の除去方法の改良など、精度を高める必要がある。

参考文献 1) V.G.Anicich, P.F.Wilson and M.J.McEwan, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **17** (2006) 544.

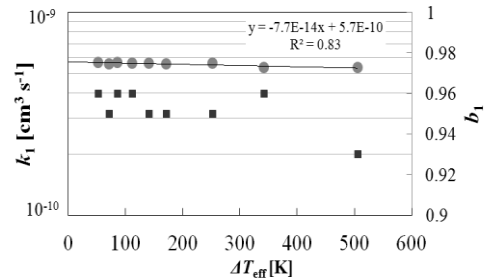


図 2 b) 種々の ΔT_{eff} に対する k_1 と b_1

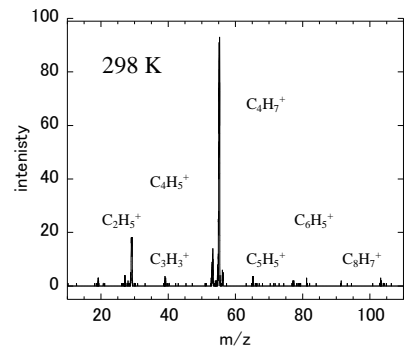


図 3 a) $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の質量スペクトル

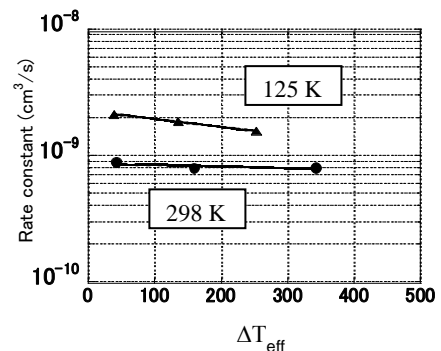


図 3 b) 測定温度に対する速度定数