

4B19

構造異性体を分離した炭素クラスターイオンの光誘起解離反応の観測

(東北大院理) ○堀 紀聡、古屋 亜理、美齊津 文典、大野 公一

【序】イオンの移動度の違いを利用して構造の異なる化学種を分離するイオン移動度分析法が様々なクラスターイオンに応用され、異性体の分離および構造決定が行われている[1]。クラスターの質量と構造を選択することによって、構造と反応性の関係について詳細な議論が可能となる。しかしながら、現在のところ異性体に対する分光研究は一例のみである[2]。我々は異性体分離後の光解離実験を目的として、イオン移動度分析法と反射型飛行時間質量分析計を組み合わせた装置を開発してきた。炭素クラスターイオン C_n^+ について行った異性体分離実験では $n=7-10$ で直線と環状構造の分離、 $n=30$ 付近で環状とフラーレン構造の分離に成功した。さらに分離した $n=9$ の 2 種類の異性体に対して光解離実験を行い、構造による光解離反応性の違いを観測した。

【実験】実験装置の詳細は本討論会別講演に示す[3]。レーザー蒸発法によって生成した C_n^+ をパルス電場を用いてドリフトセルに導入した。セルには He が満たしてあり、イオンは静電場によって出口まで導かれながら He と衝突を起こす。クラスターの幾何構造に起因して He との衝突断面積が異なるために、セル中のイオン移動度に差が現れ、ドリフトセル通過後に設置された飛行時間質量分析計加速部分への到達時間の分布 (Arrival time distributions : ATDs) が構造異性体ごとに異なる。そこでイオンをドリフトセルに導入した後、質量分析計のイオン加速電場を印加するまでの遅延時間を変化させ、各タイミング毎の質量スペクトルを測定することによって、各サイズでの ATDs を得た。さらに C_9^+ において分離した直線および環状の構造異性体をマスゲートによって質量選別した後、リフレクトロンの反射電極手前で 355 nm の解離光を照射し、解離生成物を質量選別して検出した。

【結果と考察】Fig.1 に実験で得られた ATDs を示す。横軸は質量分析計内の飛行時間

(Time-of-flight : TOF) であり、クラスターサイズに対応している。また、縦軸はイオン加速電場の印加タイミングとなっており、質量分析計への到達時間と考えることができる。Fig.1(a)では $n=7$ から到達時間の早い領域に新たなイオンの分布が現れている。 $n=7-10$ では直線と環状の 2 種類の異性体が共存していることが知られており[1]、新しい分布はより移動度の大きな (ドリフトセルを早く抜け出す) 環状構造をもつ異性体に帰属される。またフラーレン構造は環状構造と比べて衝突

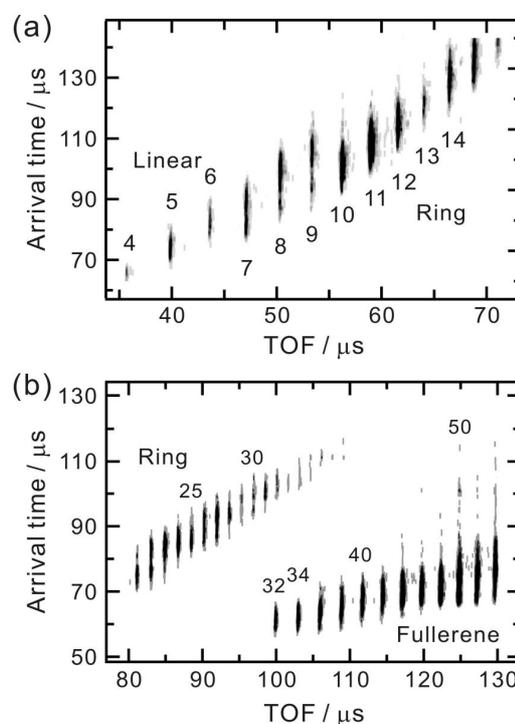


Fig. 1 C_n^+ の ATDs。(a) $n=4-15$ および (b) $n=21-54$ での結果。図中の数字はサイズ n を表す。色が濃い部分ほどイオン強度が大きいことを示す。

断面積が小さく移動度が大きいため、Fig.1(b)において $n=32$ から新たに現れている分布はフラーレン構造をもつ異性体が分離されたものであると考えられる。特に $n=32$ 以降からは偶数サイズでイオン強度が大きく、フラーレン構造の出現を示している。

異性体分離実験では He との衝突・散乱によってイオン量が非常に少なくなる。そのため、分離後の光解離実験では比較的反応断面積が大きく、解離イオンを観測しやすい C_9^+ を対象とした。Fig.2 に非分離条件（直線と環状異性体共存条件）下で、解離光波長 355 nm による光解離実験を行った結果を示す。このスペクトルでは C_3 の脱離によって生成した C_6^+ が主な解離イオンであり、それ以外にわずかながら C_7^+ (C_2 脱離) も観測された。351 nm でも同様の結果が報告されており、ここでは C_3 , C_2 脱離が 9 : 1 の割合で観測されている[4]。次にドリフトセルに He を導入し、異性体が分離される条件で解離光を照射した結果を Fig.3 に示す。Fig.3(a), (b) はそれぞれ直線および環状構造異性体について得られた質量スペクトルである。スペクトル中には解離せずに残った親イオン C_9^+ と一部マスケートで除去しきれないイオン C_7^+ , C_8^+ が現れている。直線構造では解離イオンとして C_6^+ が強く観測されたのに対し、環状構造では全く観測されなかった。また、 C_7^+ に関してはどちらの異性体でも観測されたが、環状構造でより強く観測された。Fig.2 では C_3 , C_2 の脱離という 2 つの反応が観測されたが、さらに異性体を分離することによって C_3 脱離は直線構造異性体、 C_2 脱離は環状構造異性体からの寄与が支配的であることが明らかになった。過去の研究から炭素クラスターイオンの光解離反応は 2 光子過程であり、光吸収後に基底状態のポテンシャルエネルギー曲面上で進行すると考えられる。しかしながら、その詳細については複数のグループがそれぞれ異なる結果を報告している[4,5]。イオン移動度分析法を用いた今回の実験結果から、そのように複雑な光解離過程を示すのは、反応性の大きく異なる異性体が共存していることが原因であると考えられる。

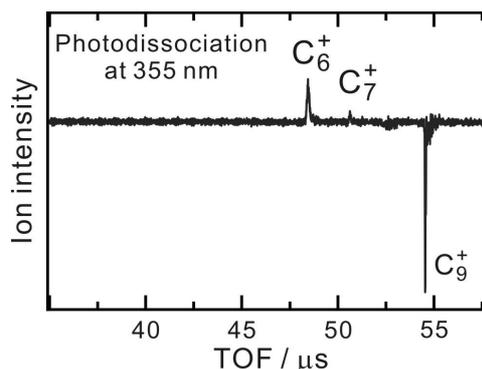


Fig.2 C_9^+ の 355 nm における解離イオン質量スペクトル。解離光を照射した時としなかった時の質量スペクトルの差であり、上向きのピークは解離イオンの生成量、下向きのピークは親イオンの減少量に対応する。

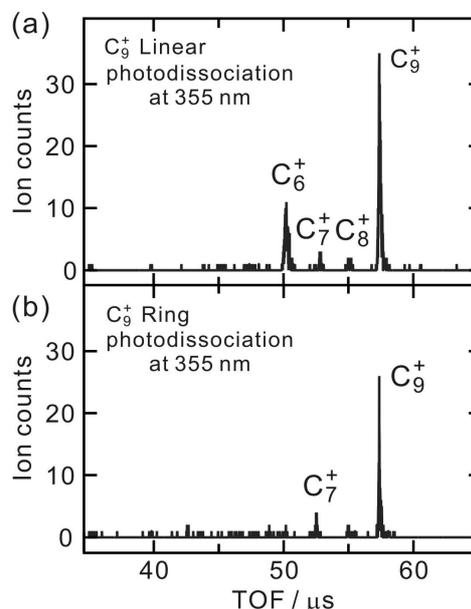


Fig.3 (a) C_9^+ (直線構造)、(b) C_9^+ (環状構造) の 355 nm における解離イオン質量スペクトル

[1] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M.T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **97**, 8182 (1993).

[2] R. Fromherz, G. Ganteför, and A. Shvartsburg, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 083001 (2002).

[3] 美齊津、堀、鶴田、古屋、大野、本討論会講演要旨集 2P038 (2007).

[4] M. E. Geusic, M. F. Jarrold, T. J. McIlrath, R. R. Freeman, and W. L. Brown, *J. Chem. Phys.* **86**, 3862 (1987).

[5] M. B. Sowa-Resat, P. A. Hintz, and S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **95**, 4719 (1991); *J. Phys. Chem.* **99**, 10736 (1995).