

サイズと構造を特定した炭素クラスターイオンの

衝突誘起解離反応

(東北大院理) ○大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

【序】質量選別されたクラスターの実験では、異性体が共存するためにそれらの異なる寄与を考える複雑な解析が必要である。例えば、炭素クラスターイオン C_n^+ では、原子数 $n=7-10$ において直線および環状の構造異性体が共存し、異性体毎に解離反応性の違いが示唆されている[1]。したがって、これらの構造の違いに起因した情報を得るために、クラスターの質量選別に加えて構造異性体の分離が必要である。

イオン移動度分析法は、クラスターイオンの構造異性体を分離するために有効な手段である。この手法では、イオンはドリフトセル内で印加された電場による加速と満たされた緩衝気体(He)との衝突による減速のバランスによって一定速度となる。そのとき、かさ高いイオン、つまり衝突断面積が大きいイオンほど、緩衝気体との衝突回数が多くなるためこの速度が小さくなる。異性体はこの衝突断面積の差を利用して分離されることになる。

我々は以前にイオン移動度分析法を C_9^+ の異性体分離に適用し、波長 355 nm の光照射による解離を行った。その結果として、各異性体からの解離イオン主生成物に違いがあることを見出した[2]。本研究ではクラスターの幾何構造と反応性の関係をさらに系統的に明らかにするために、 C_n^+ ($n=7-10$) に対して異性体分離を行った後、衝突誘起解離を観測した。その結果から、解離生成分布が異性体によってどのように異なるのかを検討した。

【実験】レーザー蒸発法によって生成された炭素クラスターイオンを、パルス電場でドリフトセルに入射した。その結果、速度の差をセル中の通過時間(イオン加速領域への到達時間)の差として異性体分離を行った。その後、イオンを約 1.3 keV で加速し、反射型飛行時間質量分析計を用いて質量スペクトルを測定した。イオンは、質量分析計の自由飛行領域内でセルから漏れ出す He と衝突することによって解離反応を起こす。その結果生じたイオンを検出し、質量スペクトルを測定した。ここで、反射電極手前にマスゲートを設置し、測定対象以外のサイズのイオンを取り除いた。

【結果と考察】Figure 1 はセル圧力 $P_{He} = 0.80$ Torr、セル温度 $T = 170$ K における C_n^+ ($n=6-10$) の到達時間分布である。 $n=7-10$ では、二つのピークが観測され、異性体を分離できた。 $n=7$ では二つのピークの大きさは同程度、 $n=8, 9$ では直線構造のピークの方が約 4 倍大きく、 $n=10$ において単環構造が直線構造の生成量を上回る様子が観測された。衝突断面積の違いから到達時間が大きいほうのピークは直線構造、小さいほうのピークは単環構造に帰属される[3]。これは理論計算による構造決定と一致している。

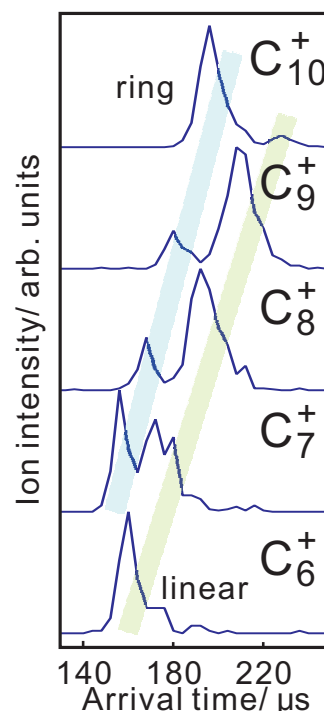


Fig. 1 C_n^+ ($n=6-10$) の到達時間分布

Figure 2は C_n^+ ($n=7-10$) の単環構造、直線構造を対象とした衝突誘起解離による生成イオンの飛行時間質量スペクトルである。このとき、反射電極の電圧を低下させて、運動エネルギーの違いを利用して親イオンを取り除き、解離イオンのピークのみを検出した。縦軸は解離生成確率に比例するようにスケールリングした。異性体分離の条件は Fig. 1 の場合と同様である。

上下のスペクトルを比較すると、 C_7^+ を除いて解離イオンの生成分布に違いが見られた。 C_8^+ の場合、直線構造では小さな C_4^+ 、 C_6^+ のピークが単環構造で比較的大きく観測された。 C_9^+ の単環構造では、直線構造の場合と比較して C_7^+ が大きなピークとして表れた。この結果は、以前行った異性体分離後の光解離実験(355 nm)[2]と同じ傾向を示しているが、光解離に比べて顕著になっている。 C_{10}^+ では C_8^+ のピークが、単環構造のみで目立って観測された。このように、クラスターの構造によって解離反応の結果が異なる様子を観測できた。全体の傾向をまとめると、直線構造からの解離生成物は C_{n-3}^+ が圧倒的に強いものに対して、単環構造からは C_{n-3}^+ の他に、隣接するサイズも C_{n-3}^+ と同程度(例えば C_9^+ の単環構造では C_7^+ が C_6^+ の60%程度のピーク面積比)観測されるという結果が得られた。

質量選別のみを行う光解離実験では C_3 が非常に安定であるため C_{n-3}^+ が解離イオンとして主に生成されることが報告されており[4]、今回の結果はそれを再現している。光励起による解離と衝突誘起による解離で同じ傾向を示していることから、この解離は電子励起状態ではなく、電子基底状態に緩和した後の高振動励起状態を経由して進行すると考えられる。構造による解離生成分布の違いは、解離過程の違いに起因すると考えられる。直線構造では C-C 結合を一か所切ることによって解離が起こるため、反応の前後で構造の大きな変化はなく、反応障壁が小さいと考えられる。しかし、単環構造では少なくとも二つの結合を切断しなければならないため、いくつかの段階を経て解離が進行すると考えられる。もし、単環構造が直線構造を経由して解離を起こすならば、生成物はほとんど C_{n-3}^+ になるはずだが、実際には他のサイズも得られているため、直線構造を経由しない別の解離過程の存在が示唆される。

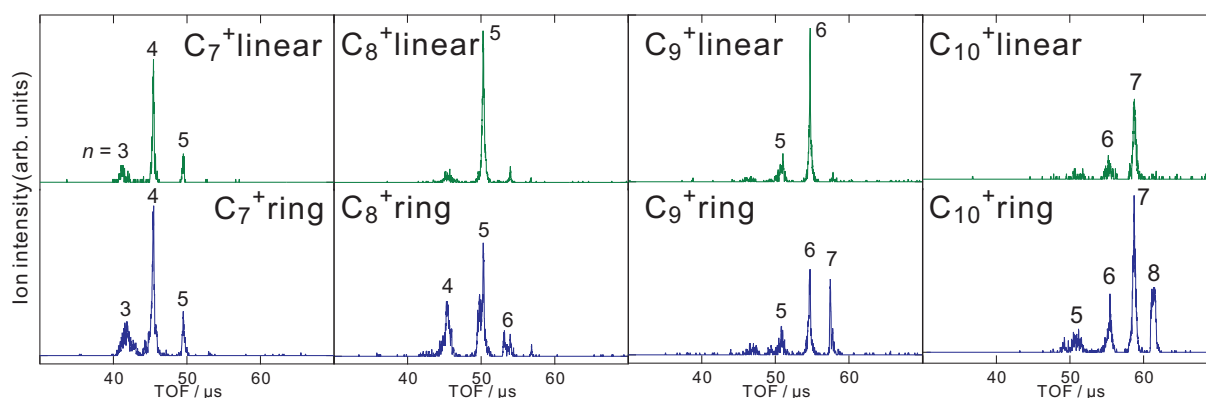


Fig. 2 異性体分離した C_n^+ ($n=7-10$)の衝突誘起解離の質量スペクトル、数字は解離したクラスターイオンのサイズを表す。上段直線構造、下段単環構造

- [1] M. B. Sowa-Resat, P. A. Hintz, and S. L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **99**, 10736 (1995).
 [2] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D.* **52**, 59 (2009).
 [3] G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8182 (1993).
 [4] M. E. Geusic, M. F. Jarrold, T. J. McIlrath, R. R. Freeman, and W. L. Brown, *J. Chem. Phys.* **86**, 3862 (1987).