

炭素クラスター異性体イオンの酸化反応

(東北大院理)○小安 喜一郎, 大滝 智広, 美齊津 文典

【序】

気相クラスターでは、構成原子数の増加に伴って異性体の数が増加するため、得られるスペクトルには複数の異性体からの寄与が共存する。例えば炭素クラスター正イオンでは、7-10量体で直線および環状構造の異性体が共存する[1]。そのため、二分子反応実験[2]や解離反応実験[3]の結果を解析するためには、複数のフィッティングパラメータを組み合わせ、各異性体からの寄与を考慮する必要がある。このような課題に対して我々は、イオン移動度分析法を適用して異性体を分離した後、各異性体の反応性を検討してきた[4]。

イオン移動度分析法は、ドリフトセル内における緩衝気体との衝突断面積に応じて、異性体イオンを分離する手法である。ドリフトセルには電場を印加してあり、クラスターイオンは加速される。一方でイオンは、セルに満たされた緩衝気体(He)と衝突を引き起こして減速されるが、その度合いは衝突頻度に依存する。すなわち、コンパクトな異性体はかさ高い異性体と比較して早くドリフトセルを通過するため、異性体の分離が可能となる。

本研究では、ドリフトセルを用いて異性体分離を行う際に、緩衝気体であるヘリウムに酸素を数%混合し、異性体分離と同時に異性体ごとの酸化反応性について検討した。その結果、直線構造は環状構造と比較して高い反応性をもつことを明らかにした。さらに、イオン強度の酸素濃度依存性から、直線異性体の酸化反応速度定数を直接決定した。

【実験方法】

炭素クラスターイオン C_n^+ ($n = 7-10$) はレーザー蒸発法を用いて生成し、ドリフトセル直前のイオンゲート電極にパルス電場を印加することによって、セルに導入した。ドリフトセルには電場 ($E = 7.2 \text{ V cm}^{-1}$) を印加し、0.4-0.8 Torr のヘリウムを導入して異性体分離を行った。セルの温度は液体窒素を用いて 180 K まで冷却が可能であり、衝突頻度を増加させることが可能である。この異性体分離の後に、分離されたイオンをリフレクトロン型の飛行時間質量分析計に導入して、質量選別を行った。

また酸化反応の測定においては、ドリフトセル中で緩衝気体である He に 0.1-10 % の O_2 を混合し、 C_n^+ の異性体を分離すると同時に O_2 との反応によって減少・生成するイオンを検出して、異性体ごとの酸化反応の酸素濃度依存性について検討した。

【結果と考察】

図 1 に酸化反応後の飛行時間-到達時間のイオン強度プロットを示す。反応後に残った C_n^+ の他に、酸化物クラスター (C_nO^+ および $C_nO_2^+$) が観測された。しかし、 $C_{10}O^+$ および $C_{10}O_2^+$ はともにほとんど観測されなかった。 C_{10}^+ はほぼ環状構造であることが知られており、このことから環状構造の反応性が低いことが示唆される。

図 2 に C_7^+ および C_9^+ の各異性体強度の酸素濃度依存性を示す。到達時間が早いピーク (A) が環状構造、遅いピーク (B) が直線構造に対応している。 C_7^+ (図 2a-d) および C_9^+ (図 2e-h) で、酸素濃度の増加に伴って、直線構造 (B) が減少する様子が観測された。また、2

つのサイズを比較した場合に酸素濃度によるピーク B の強度変化に大きな差がないことから、 C_7^+ および C_9^+ の直線構造の反応性には大きな違いはないことが示唆される。酸化反応に対しては、複数成分のフィッティングによる解析によって、主に直線構造が寄与することが示唆されていた[2]。これに対して、イオン移動度実験によって異性体ごとの反応性を直接観測することにより、直線構造の高い反応性を検証することができた。この結果は、直線構造では末端に反応性の高いカルベン炭素が存在することに起因している。

さらに、酸素濃度の増加に伴う異性体イオン強度の変化から、酸化反応の第一段階 $C_n^+ + O_2 \rightarrow C_nO^+ + O$ に対する速度定数 (k) を決定した。 C_9^+ については、0.60 Torr, 180 K での実験条件で得られたピーク強度変化に対してフィッティングを行い、 $k = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ を得た。今回の結果は、文献 2 で求められた結果 ($k = 7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) と比較して大きい値となっている。これは、本研究では反応性を示す直線構造を選択して解析したためであり、妥当な値と考えられる。

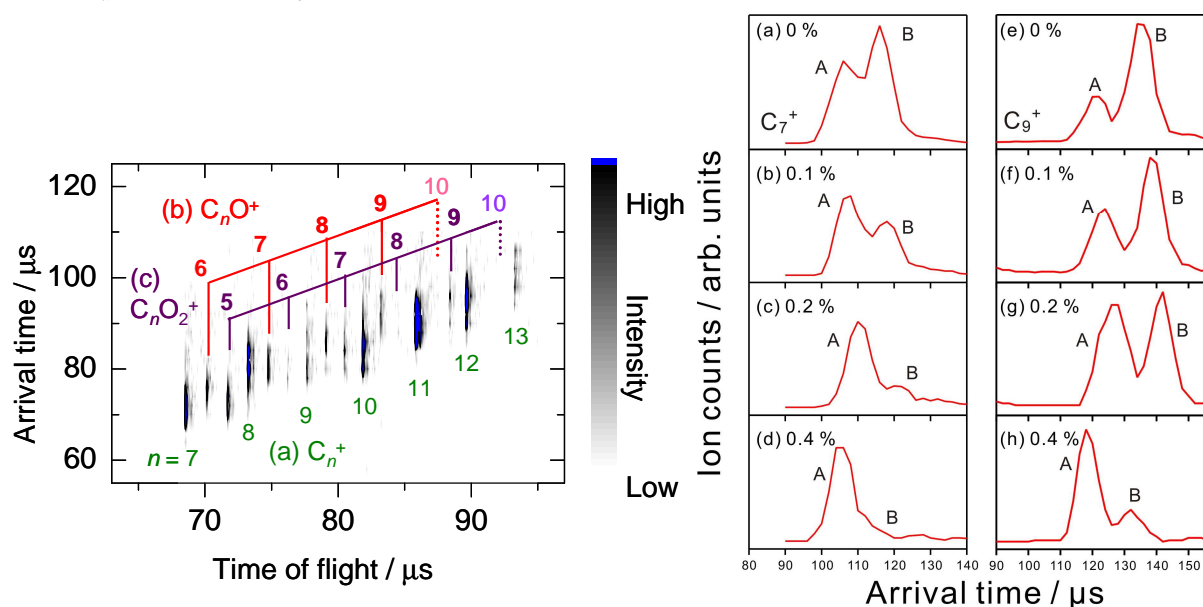


図1 C_n^+ と O_2 (0.4%)の反応後のプロット 横軸が飛行時間、縦軸が到達時間を示している。イオン強度は濃淡で示してある。反応後に残った C_n^+ (a)の他に、反応生成物である C_nO^+ (b)および $C_nO_2^+$ (c)のそれぞれのサイズを数字で示した。

図2 C_7^+ および C_9^+ の ATD プロットの酸素濃度依存性 C_7^+ が(a)–(d), C_9^+ が(e)–(h)であり、順に酸素濃度が増加する。各プロットでピーク A が環状、ピーク B が直線に対応している。

【文献】

- [1] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8182.
- [2] S. W. McElvany, B. I. Dunlap, and A. O’Keefe, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 715.
- [3] M. B. Sowa-Resat, P. A. Hintz, S. L. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10736.
- [4] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D*, **2009**, 52, 59.