

3D13

異性体選別した炭素クラスターイオンの酸素および重水素との反応

(東北大院理¹, IAMS²) 小安 喜一郎¹, 大滝 智広¹, 高橋 開人², 美齊津 文典¹

Oxidation and deuteration reactions of isomer-selected carbon cluster ions

(Tohoku Univ.¹, IAMS²) K. Koyasu¹, T. Ohtaki¹, K. Takahashi², and F. Misaizu¹

【序】炭素クラスター正イオン(C_n^+)では、10 量体以下で直線構造が安定に存在し、7 量体から 40 量体では環状構造異性体が安定となる。そのため、7–10 量体で直線と環状の両方の異性体が共存する。このサイズ領域での O_2 との反応については、各異性体を選択した実験がすでに行われている [1]。その報告によると、イオン移動度分析法を適用して分離した直線異性体が、環状異性体よりも高い酸化反応性を示すという結果が得られている。また直線異性体の中でも、サイズ n に依存して酸素分子との反応性が異なることが知られている。しかし、これらの反応性の違いを生じる機構については、十分検討されていない。

そこで本研究では、イオン移動度分析法によって分離した C_n^+ の異性体の O_2 との反応を再検討した。特に、イオン強度の反応ガス濃度依存性から、 $n = 5-9$ の各サイズについて、直線異性体の酸化反応速度定数を実験的に決定した。また、 D_2 と直線 C_n^+ の反応についても、速度定数を決定した。これらの直線異性体の反応速度定数のサイズ依存性を、量子化学計算で得られた電子状態に基づいて考察した。

【実験方法】炭素クラスターイオンはレーザー蒸発法を用いて生成し、移動度分析のためのドリフトセルに入射した。この際、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、イオンをパルス状に効率よく導入した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.4–0.8 Torr の He を導入し、 C_n^+ の異性体によって He との衝突断面積が異なることを利用して、異性体分離を行った。セル内にはイオンを進行方向へ加速する電場 ($E = 7.2 \text{ V cm}^{-1}$) を印加してあり、衝突と電場加速のバランスによって、 C_n^+ は一定速度になってセルを通過する。また、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、低温で He の数密度を増加させて衝突頻度を増すことによって、異性体分離能を向上させることが可能である。このように分離された異性体イオンをリフレクトロン型の飛行時間 (TOF) 質量分析計に導入して、特定の衝突断面積をもつイオンの TOF スペクトルを測定した。この時、イオンゲートによるイオン入射から、TOF 質量分析計への導入までの時間差 (\approx イオンのセル通過時間) を到達時間 (Arrival time) と定義した。到達時間を掃引して TOF スペクトルを連続的に測定することにより、異性体およびサイズ分離スペクトルを二次元プロットとして得た。

また O_2 および D_2 との反応の測定においては、ドリフトセル中の He に 0.1–10 % の O_2 または D_2 を混合し、 C_n^+ の異性体の分離と同時に吸着反応を進行させた。反応後に減少・生成するイオンを検出して、反応ガス濃度依存性から異性体ごとの酸化、ならびに重水素化反応の速度定数を決定した。また、 C_n^+ の電子状態計算は CCSD(T)/cc-pVDZ で行った。

【結果と考察】図 1 に、 D_2 (1 %) との反応後の C_n^+ ($n = 6-11$) の異性体分離スペクトルを示す。 O_2 との反応と同様に、直線異性体 (図の上方点線の系列) で反応が進行するのに対して、環状異性体 (図の下方点線の系列) では反応がほとんど進行しないことがわかった。また、直線異性体からは、

主な反応生成物として C_nD^+ (奇数: $n = 7$ および 9), $C_nD_2^+$ (偶数: $n = 6$ および 8) が観測された。いくつかの D_2 濃度条件での反応生成物の生成量を解析することによって、重水素化反応は一段階で進行して一または二水素化物が得られることがわかった。これは、直線異性体の O_2 との反応 (O 原子が末端炭素に逐次的に付加して C_nO^+ および $C_nO_2^+$ を生成する反応) とは異なる結果であった。

さらに、 C_n^+ 直線異性体の O_2 および D_2 との反応に対する反応速度定数 $k(C_n^+)$ を決定することによって、反応性の違いを定量的に得た。サイズに対する $k(C_n^+)$ のプロットを図 2 に示す。 O_2 , D_2 双方の場合で、偶数の $k(C_n^+)$ が奇数よりも小さい傾向が観測された。また、 D_2 との反応においてはサイズの増加とともに反応速度定数が減少した。酸化反応 ($k_{O_2}(C_n^+)$) については異性体分離・非分離の結果が報告されているが [1,2], 重水素化反応 ($k_{D_2}(C_n^+)$) については異性体非分離条件の結果のみが報告されている [2]。今回の結果はこれらの既報と同様の傾向であった。

以上の直線異性体における $k(C_n^+)$ の偶奇性、ならびに O_2 および D_2 の反応の違いについて C_n^+ の電子状態の観点から考察した。以前報告された同レベルでの理論計算では、直線 C_n^+ ($n = 4-10$) においては、 D_{2h} の対称性を適用するとどのサイズでも $^2\Pi$ が最安定状態である [3,4] ため、反応の偶奇性に電子状態が直接影響しないと予想される。一方、本研究で C_{2v} に対称性を低下させて計算を試みたところ、偶数では依然として $^2\Pi$ が最安定であるが、奇数の場合にはより安定な $^2\Sigma$ 状態が見いだされた。さらに、 Σ 状態では不対電子の軌道が末端炭素に集中するために反応性が高いことが示唆され、奇数の高い反応性を説明できる。また、不対電子が反応進行に寄与しているので、価電子数が奇数の D 原子が反応すると電子対を形成して一段階で反応性が低下する。対照的に、偶数価電子をもつ O 原子との反応では電子対を形成しないために、反応が二段階で進行すると考えられる。

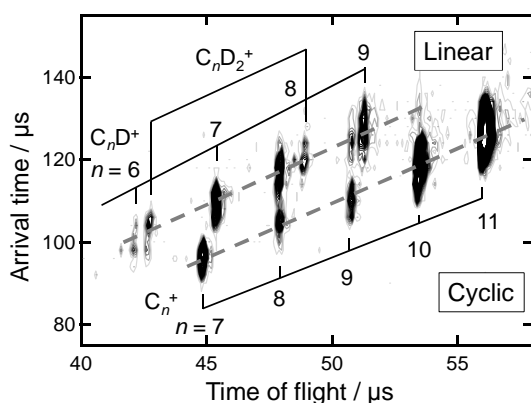


図 1 C_n^+ の D_2 (1%) との反応後の飛行時間 (サイズ)-到達時間 (断面積) 2次元プロット

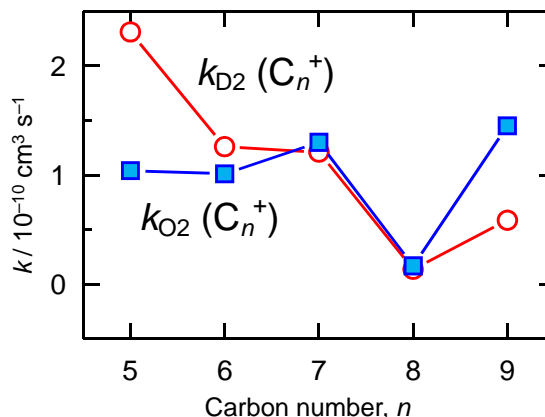


図 2 C_n^+ の O_2 (■) および D_2 (○) に対する反応速度定数のサイズ (n) 依存性プロット

【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. G. Giuffreda, M. S. Deleuze, and J.-P. François, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 5137.
- [4] L. Belau, S. E. Wheeler, B. W. Ticknor, M. Ahmed, S. R. Leone, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 10229.