

タンデム質量分析計における C_{60}^{2+} ($z \leq 3$) 及び C_{70}^{2+} ($z \leq 2$) の気相ヘリウムとの衝突励起分解について

^a西村 俊秀^{*}, ^b石川 啓一郎, ^b古賀 義紀

^aアップジョン筑波総研構造解析グループ, 300-42 茨城県つくば市和台23;

^b物質工学工業技術研究所極限反応研究室, 305 茨城県つくば市1-1

C_{60}^+ , C_{60}^{2+} , C_{60}^{3+} , C_{70}^+ , 及び C_{70}^{2+} の衝突励起分解 (Collision-induced Dissociation: CID) をフローティング衝突室及び光ダイオードアレイ検出器を備えたタンデム質量分析計を用いて研究した。この高分解能装置により、 C_{60}^+ と C_{70}^+ の最小偶数フラレンは両方とも C_{32}^+ であることが見いだされた。また、 C_{70}^+ の分解パターンは C_{60}^+ 以下でバックミンスターフラレン C_{60}^+ のそれとよく類似していることから、各分解ステップに比べ、イオン構造のアニリングがずっと速く起こることが示唆された。また、小さいクラスターイオン (C_{β}^+ ; $\beta \leq 32$) の出現電圧はCM衝突エネルギーで、 C_{60}^+ に対しては約6.6 eVであり、 C_{70}^+ に対しては約7.1 eVであった。一価及び二価の C_{60} と C_{70} に対するCIDスペクトルは、それらの分解イオン、 $He@C_n^+$ や $He@C_n^{2+}$, を含めてヘリウム原子の内包を示すイオンピークを与えた。さらに、非自由場での分解と思われる幅の広いイオンピークが観測され、このピークの出現はヘリウムとの衝突においてのみ見いだされ、またヘリウムの圧力とも相関が見られた。この事実は、これら幅の広いピークは準安定なヘリウムの内包によるゆっくりとした分解として解釈された。

1. はじめに

60原子からなる炭素クラスターのイコサヘドラル構造は、1985年にSmalleyとKroto¹⁾により最初その存在が示唆されて、HuffmanとKrätschmer²⁾によりその量産が実現されて以来、多くの実験的研究がなされてきた。³⁻²⁶⁾特に、大きなフラレン C_{70} , C_{72} , C_{82} , 及び C_{84} は色々な金属イオン (M) を内包することが報告されている。金属内包フラレンを $M@C_n$ と記す。ランタニド系列金属を持つ C_{82} の金属内包フラレン³⁵⁾ は arc-discharge 法^{2a,12)} や laser-evaporation 法^{3,11)} を用いて合成され、それらの物理化学的性質はレーザー脱離質量分析³⁾ 電子スピン共鳴^{8,13)}, また X線光電子分光²⁵⁾ により研究されてきている。しかしながら、この超分子の気相イオン化学の理解は始まったばかりであり、いまだ充分ではない。幾つかの研究グループ³⁰⁾ は衝突励起に関する研究を展開している。1991年にWeiske等⁴¹⁾ は貴ガスとフラレンとの衝突実験において初めて

ヘリウムがフラーレンに内包されることを発見し、一連の neutralization / re-ionization 実験によってヘリウムがフラーレンの外側に弱く付加したものでない証拠を得た。これを受けて、Sprang et al.⁴²⁾は内部励起された C_{60} 負イオンによるヘリウム内包の衝突エネルギー依存性について検討し、一回衝突条件下で $He@C_{60}$ 形成がフラーレンの内部エネルギーに強く依存しそのしきい値が約3 eVほどであると推定した。さらに、Weiske等⁴³⁾はあらかじめSaunders等^{41b)}によって高温高压下(600°C / 2500 気圧 / 数時間)で合成された $Kr@C_{60}$ とヘリウムの衝突により $HeKr@C_{60}^+$ が生成することも示した。

Gross 等⁴⁴⁾は、色々なガスによる C_{60}^+ や C_{70}^+ の衝突イオン分解を検討し、 N_2 , NO , 及び O_2 においてcharge-strippingにより二価フラーレンイオンの生成が著しく高くなることを指摘している。

我々は、上記の研究をふまえ、光ダイオードアレイ検出器を持つタンデム質量分析計を用い、偶数フラーレンイオン(C_{α}^+ : $\alpha \leq 58$)の最小イオンを検知すること、またC質量単位の分布をもつ小さい炭素クラスター(C_{β}^+ : $\beta \leq 30$)の出現電位を見積もること、及び多価フラーレンイオンによるヘリウム原子内包の可能性についての知見を得るために、 C_{60}^{+z} ($z \leq 3$)や C_{70}^{+z} ($z \leq 2$)の衝突励起分解スペクトルを検討したので報告する。

2. 実験

200-eV電子衝撃イオン化(EI)で生成した一次ビーム $C_{60}BF$ イオン及び C_{70} イオンの衝突励起(CID)スペクトルはアレイ検出器(DAD)を検出器としてもつfour sector tandem 質量分析計であるJeol HX110/HX110 (E1B1E2B2: MS-I 及び MS-II)で測定し、Complementデータシステムにより装置の制御及びデータの収集を行った。イオン源の温度は250 - 350 °Cに設定し、試料の導入に用いたdirect inlet probeは約400°Cで試料の気化を行いCID実験を実行した。アレイ検出器(2", 2048 channels)はmicro-channel plate (MCP), 燐皮膜された optical fiber及び光ダイオードアレイから構成されている。すべてのCIDスペクトルは第三自由場での floated 衝突室における He , Ar , Xe や空気との衝突解離にもとづいて測定した。一次ビームの減衰率が1% - 96%の条件で行った。スペクトルはMS-IIでのB/E linked scanモードで測定した。

多価イオンからの娘イオン測定では、次のようなB/E scanによりCIDで生じたすべ

での分解イオンがMS-IIを通り検出される。²⁷⁾ 電荷 x をもつ分解イオン m_f が電荷 z をもつ前駆イオン m_p から電氣的に浮かせた衝突室で起こるとき、その分解イオンの運動エネルギーは次のようになる。

$$U_f = (m_f/m_p) zq(V_a - V_c) + yqV_c \quad (1)$$

ここで、 V_a と V_c は一次ビームの加速電位及び衝突室の電位である。静電エネルギー分析器及び磁場分析器は運動エネルギーと電荷の比 (U_f/y) 及質量と電荷の比 (m_f/y) にもとづいてイオンを分析するので、B/E linked scanのためにMS-IIは次の関係を満たさなければならない。

$$zq(V_a - V_c) = V_2 - V_c \quad (2)$$

ここで、 V_2 はMS-IIの初期電位である。

$C_{60}BF$ 及び C_{60} と C_{70} の混合物 (9 : 1) はAldrich Co. 及びSigma Co. から純度 99% のものとして入手したものをを用いた。

3. 結果及び考察

A. 最小の偶数分解フラレンイオンの検出

$C_{60}BF$ のEI スペクトルは C_{60}^{+z} ($z = 1 - 3$) の生成とそれらに伴う C_2 単位の間隔で観測される偶数分解イオンによって特徴づけられることが知られている。Scheier 等³²⁾ は一価、二価、及び三価分解イオンのイオン化効率曲線を測定し、それらイオンの $C_{60}BF$ からの出現電位を報告した。これら分解イオンの出現電位の差が電荷状態によらないことから、 C_{60} からの偶数分解イオンの生成は C_2 単位での連続的な蒸発によっていると、彼らは結論した。より高い電荷をもつフラレンとして C_{60}^{4+} は 200-eV EI³²⁾ や気相高速原子衝突法 (GFAB)²⁹⁾ による質量スペクトルにおいて観測されている。しかしながら、Wesdemiotis 等⁴⁵⁾ は最近中性分解物再イオン化法を用いて C_{60}^+ からの中性分解生成物を

Fig. 1 Typical ion peak profiles of
 (a) a singly charged daughter ion,
 (b) doubly charged parent ion and
 (c) doubly charged daughter ion which are produced collision-induced dissociation of C_{60}^+ with collision energy of 5-kV.

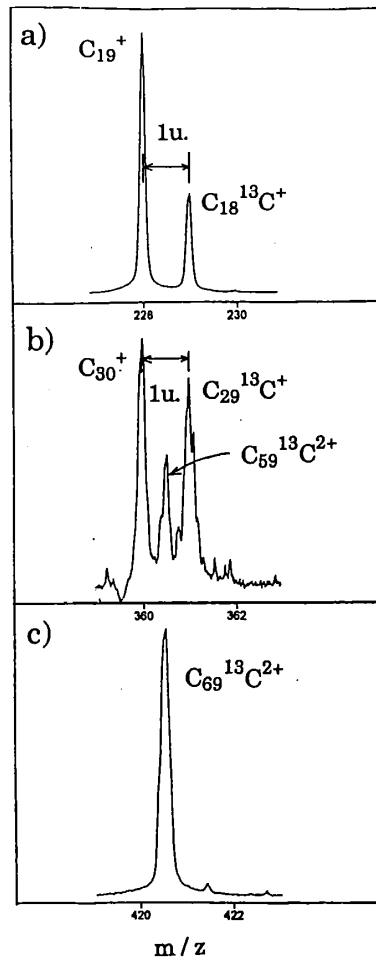
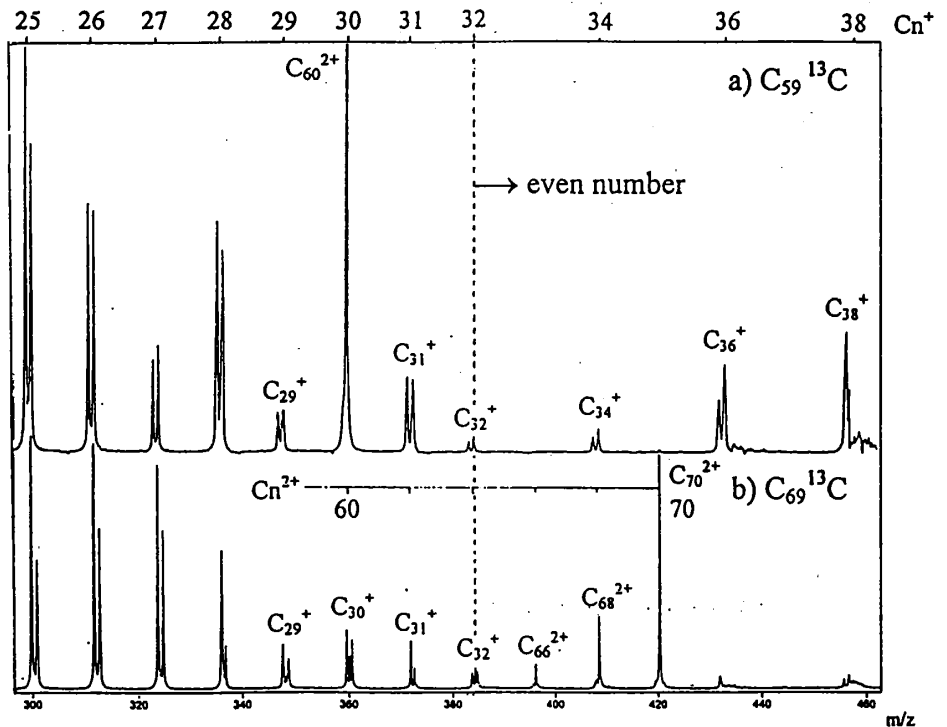


Fig. 2. CID daughter-ion spectra of (a) $C_{59}^{13}C^+$ and (a) $C_{59}^{13}C^+$ showing the series of even-numbered daughters ends at C_{32}^+ ions.



調べたところ、 nC_2 の連続的な引き抜きではなく、 $C_{60}^+ \rightarrow C_{\alpha}^+ + C_{2n}$ の反応で直接 C_{2n} が放出されているという証拠を提出している。

生成物の電荷状態はその同位体ピークの分離に反映される。図1は、 ^{13}C 原子を一つ含むフラレーンイオンからの生成イオンの例を示す。また、同位体の存在比は炭素クラスターの大きさに関する知見を与え、次の式で与えられる。

$$[^{13}C_n] / [^{12}C_n] = N_{-1}C_{n-1} / N_{-1}C_n = n / (N - n), \quad (3)$$

ここでは分解の動力学による同位体効果は考慮されていない。 N と n はそれぞれ親クラスターと分解生成クラスターの大きさである。すべての $C_{59}^{13}C$ イオンの He -CIDタンデムスペクトルにおいて、小さい炭素クラスターイオン(C_{β}^+)はそれらが1 mass単位の同位体分離をしていることから一価であることが確かめられた。また、いわゆるマジック炭素クラスター C_{11} , C_{15} , 及び C_{19}^{31} のイオン強度パターンが観測され、これらのイオンが線状炭素クラスターを経て生成したことを示唆した。さらに、 C_{70} イオンのCIDスペクトルが C_{60}^+ 以下でバックミンスターフラレーンのそれとよく一致することが示された。

図2は、偶数分解フラレーンイオンと小さな炭素クラスターイオンとの境界領域を高い感度で測定したもので、しばしばダークエリアと呼ばれている質量範囲を示したものである。ここで、偶数分解フラレーンが C_{60}^+ と C_{70}^+ の両方とも C_{32}^+ で終わっていることが確認された。さらに、 C_{60}^{2+} からの分解においても偶数イオンは同じ C_{32} で終わることが分かり興味深い結果を示した。

B. C_{β}^+ イオンの出現電位

小さい炭素クラスターイオン C_{β}^+ の生成にはおおよそ次の二つの可能性がある。一つは最小のかご構造フラレーンイオンであるいわゆる"*critical*" cageフラレーンイオンの分解であり^{1c)}、もう一つは直接大きなかご構造フラレーンイオンもしくは C_{60}^+ からの直接分解である。 C_{β}^+ イオンが何から生成するかについて知見を与えるために、衝突エネルギーの関数として $C_{59}^{13}C^+$ の He -CIDを測定したところ、 C_{β}^+ が1.2 kV付近で出現し、CM

衝突エネルギーでは約 6.6 eVであった。また、 $C_{69}^{13}C$ についてはCM衝突エネルギーで約 7.1 eVで出現した。しかしながら、 C_{β}^{+} 生成に対応するような特定の偶数フラーレンの存在は見られなかったので、 C_{70} イオンでは狭いエネルギー領域で C_{60}^{+} が強く生成することなどから直接に C_{60}^{+} から生成したと考える方が自然であると思われる。

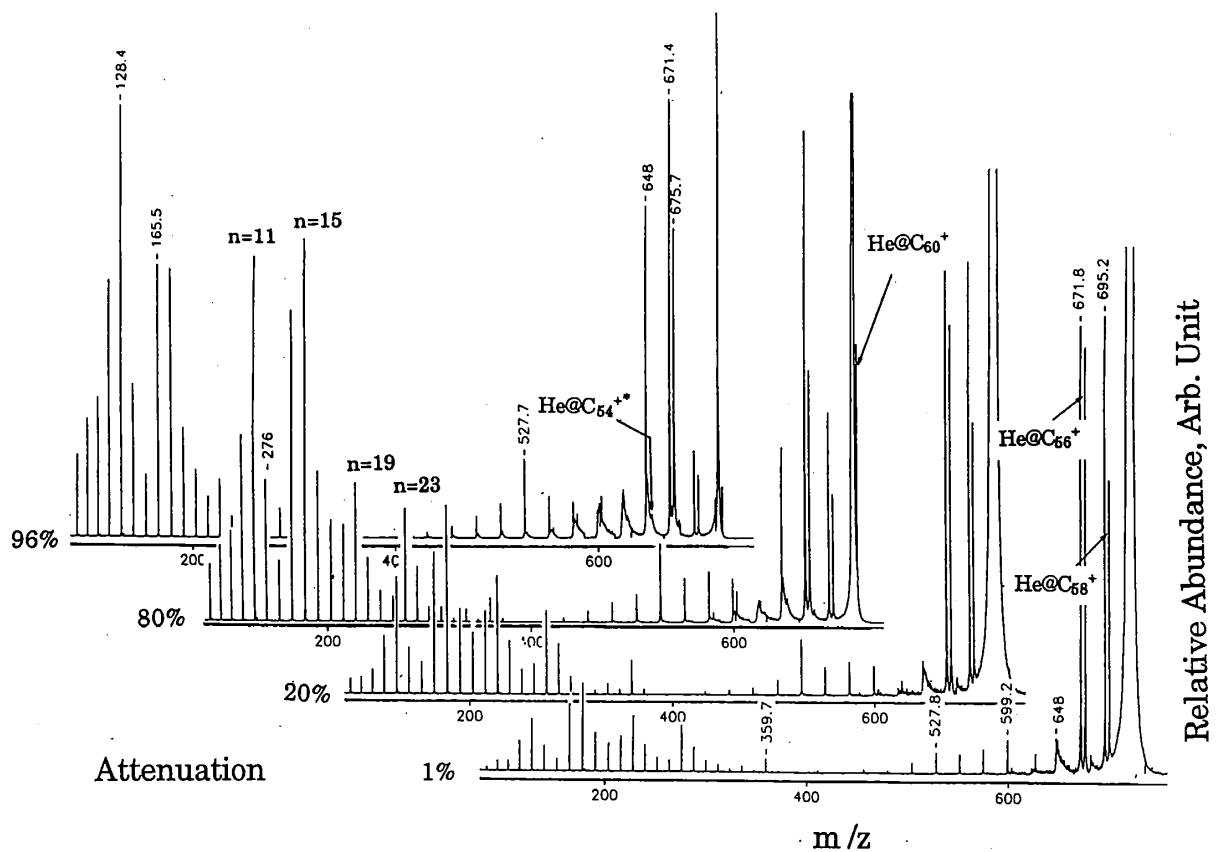


Fig. 3. CID daughter-ion spectra of $^{12}C_{60}^{+}$ measured with highly pure helium collision-gas at the collision energy of 5-kV and at various primary beam attenuation of 1-% to 96-%.

C. ヘリウム内包フラレンイオンの生成及びメタステーブルピークの観測

図3は色々な一次ビーム減衰率 (1% to 96%)で測定した $^{12}\text{C}_{60}^+$ の5-kVでのHe-CIDスペクトルである。興味あるスペクトルの性格は、 $\Delta m=4$ の分離ダブレットピークをもつ及び幅の広い正規の質量位置に対応しないピークの存在である。ダブレットピークの質量数の高い方はヘリウム内包フラレン ($\text{He}@C_n$)によると考えられる。さらに、ダブレットピークと幅の広いピークは一次ビームの減衰率すなわちヘリウムの圧力に相関があり、衝突室でのヘリウムの圧力が増すと、高い質量領域での強度を減少させるが低質量領域にある偶数フラレンの付近でのその強度を増大させることが見いだされた。これに対して、このようなピークは空気, Ar, Xeを衝突ガスとしたCIDスペクトルには観測されなかった。これらの結果は、幅の広いピークの生成がヘリウム内包と何らかの関係をもつことを示唆した。図4, はヘリウム内包フラレンイオンの生成を示す各種フラレンイオンのCIDスペクトルであり、 $\text{He}@C_{60}^{2+}$ や $\text{He}@C_{70}^{2+}$ を含む二価のフラレンイオンにおいてもヘリウムの内包が起こることを示唆する。

幅の広い、ディフューズドピークは通常観測される位置より高質量側に出現し、高い運動エネルギーをもつ前駆イオンから生成することによって理解される。すなわち、これらディフューズドピークは非自由場でのcharge-strippingを経る分解として説明される。図5は、 m/z 480 and 648付近で観測されるこのようなピークの典型的な例である。電荷状態 $+z$ の親イオン m_p が衝突室においてcharge-strippingにより電荷 $+y$ になり、非自由場で分解して電荷状態 $+z$ の娘イオン m_f になるとき、この娘イオンのもつ運動エネルギーは次のように表される。

$$U_f' = (m_f / m_p) [zq(V_a - V_c) + yq(V_c - V_c')] + zqV_c' \quad (4a)$$

$$= (m_f^* / m_p) zq(V_a - V_c) + zqV_c \quad (4b)$$

ここで、 m_f^* は見かけの質量であり

$$m_f^* = m_f [1 + (y/z - m_p / m_f) \Delta V_c / (V_a - V_c)]. \quad (5a)$$

$$\Delta V_c = V_c - V_c' (\geq 0) \quad (5b)$$

と書くことができる, V_a は MS-I で選んだ一次ビームの加速エネルギーであり, V_c' は分解が起こる非自由場のある位置における電位である. C_2 脱離において $(m_p - m_f) / m_f \ll 1$ であるので charge-stripping が $s+z = +1$ から $+y = +2$ に起こるとき, 式. 5a は次のように近似され得る.

$$m_f^* \approx m_f \{ 1 + \Delta V_c / (V_a - V_c) \}. \quad (6)$$

さらに付加的なピークブロードニングは非自由場での分解に伴う運動エネルギー放出によって起こる. ²⁸⁾

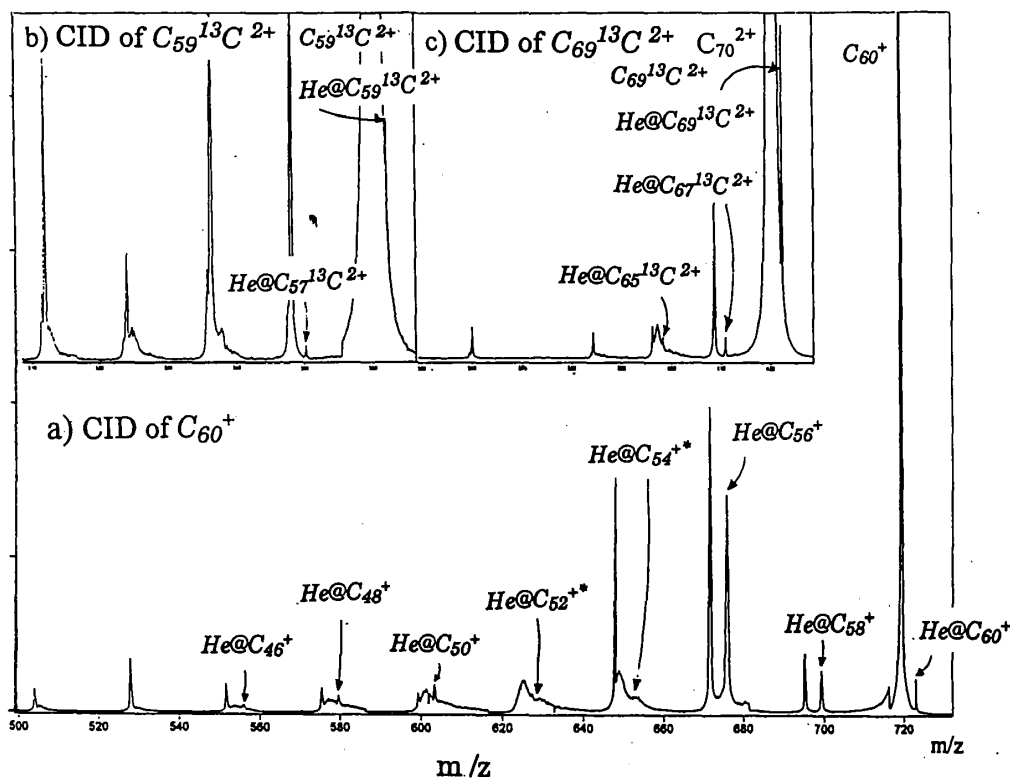


Fig. 4. He-CID daughter-ion spectra of (a) $^{12}C_{60}^+$, (b) $C_{59}^{13}C^{+2}$, and (c) $^{12}C_{70}^{+2}$ showing product ions by $\Delta m=4$ higher than normal daughter-ion peaks and diffused ion-peaks.

Fig. 5. Examples of normal sharp ion peaks and diffused-type peaks observed around (a) m/z 480 and (b) m/z 648.

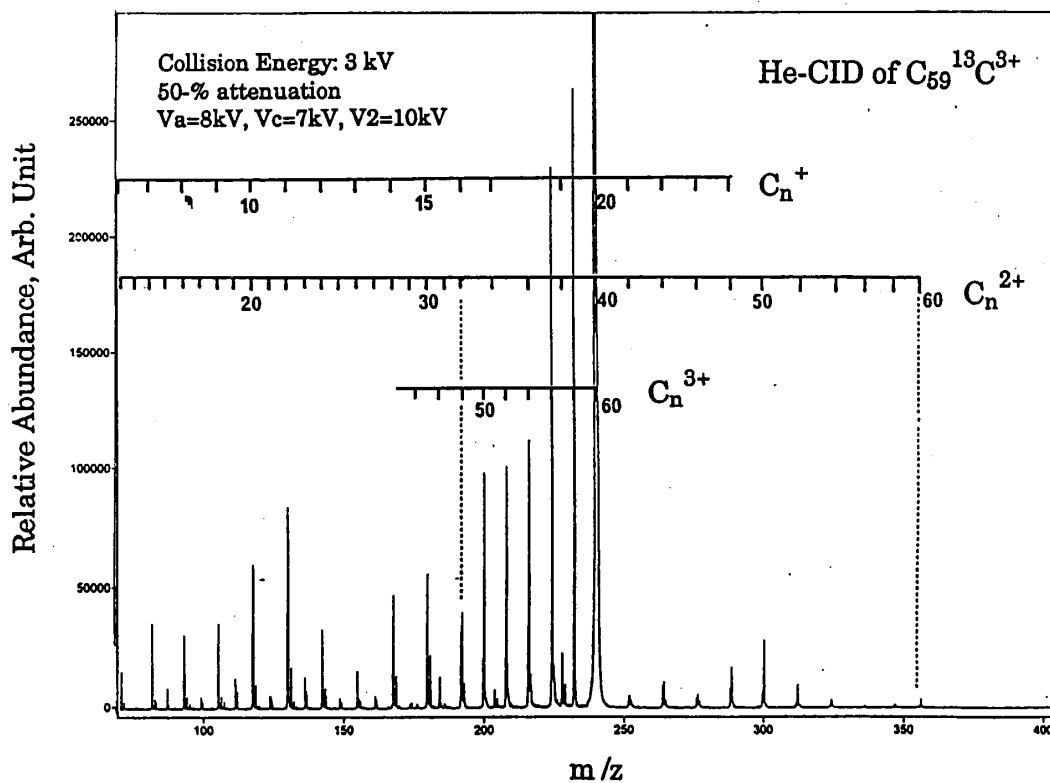
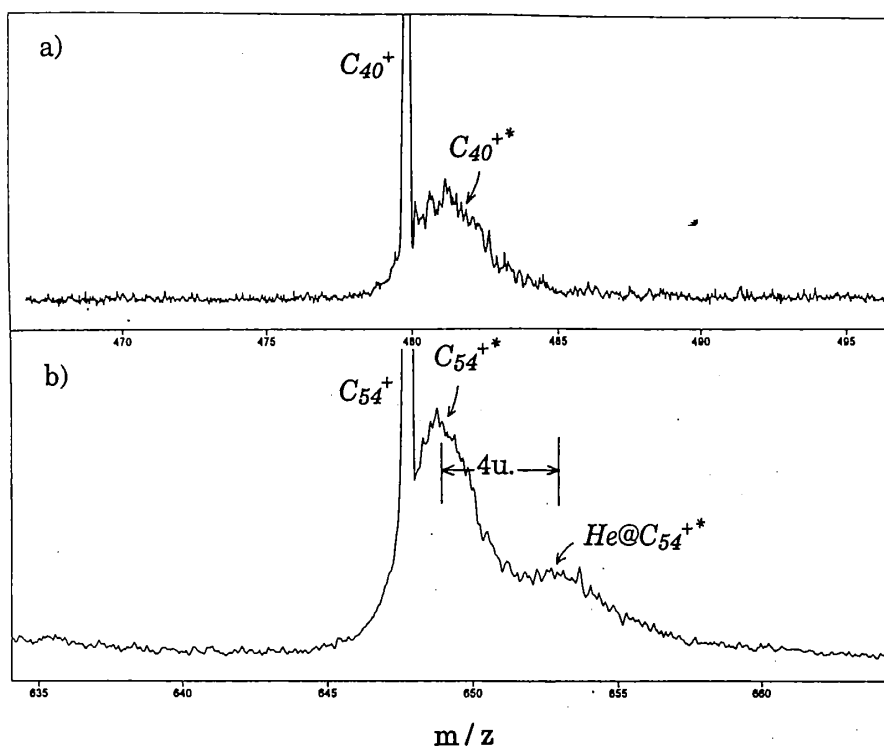


Fig. 6 A He-CID daughter-ion spectrum of the triply charged $C_{59}^{13}C^{3+}$ ion measured by a B/E scan.

このようなゆっくりした分解は、高い運動エネルギーをもつヘリウム原子がフラレンに不安定ながら内包され、次第にその運動エネルギーをフラレンに移動させることにより分解が起こるとするモデルによって解釈さるるかもしれない。これに対して、小さな炭素クラスターイオンの領域では、このようなディフューズドピークは観測できず、小さな炭素クラスターイオンではかご構造をもたず衝突室内で速く生成するためと考える。図6は三価の $C_{59}^{13}C$ イオンの He -CIDスペクトルを示したものであるが、二価の C_{60} イオンの生成及びそれからのすべての分解イオンが観測された事実は、charge-reduction reactionの過程が分解以前に含まれていることを示しディフューズドピークの形成が charge-stripping/charge-reductionを経る複雑な分解を示唆しているとも考えられる。

謝 辞

この研究は通産省物質工業技術研究所における短期流動研究員制度のもとに行ったものであることを記して感謝いたします。

参考文献

1. a) H.W.Kroto, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1**, 309 (1981); b) H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985); c) S.C.O'Brien, J.R.Heath, R.F.Curl and R.E.Smalley, *J.Chem. Phys.*, **88**, 220 (1988).
2. a) W.Krättschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Hoffman, *Nature*, **347**, 354 (1990); b) J.M.Hawkins, A.Meyer, T.A.Lewis, S.Loren, F.J.Hollander, *Science*, **252**, (1991).
3. Y.Chai, T.Guo, C.Jin, R.E.Haufler, L.P.F.Chibante, J.Fure, L. Wang, J.M.Alford and R.E.Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
4. K.Kikuchi, S.Suzuki, Y.Nakao, N.Nakahara, T.Wakabayashi, H.Shiromaru, K.Saito, I.Ikemoto, and Y.Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 67 (1993).
5. A.H.H.Chang, W.C.Ermler, R.M.Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **94**, 5004 (1991).
6. D.E.Manopoulos, P.W.Fowler, *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 1 (1991).
7. M.M.Alvarez, E.G.Gillan, K.Holczer, R.B.Kaner, K.S.Min and R.L.Whetten, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10561 (1991).
8. R.D.Johnson, M.S.de Vries, J.Salem, D.S.Bethune, and C.S.Yannoni, *Nature*, **355**, 239 (1992).
9. S.Suzuki, S.Kawata, H.Shiromaru, K.Yamauchi, K.Kikuchi, T.Kato, and Y.Achiba, *J. Phys. Chem.*, **96**, 7159 (1992).
10. S.Bandow, H.Kitagawa, T.Mitani, H.Inokuchi, Y.Saito, H.Yamaguchi, N.Hayashi, H.Saito, and H.Shinohara, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9609 (1992).
11. J.H.Weaver, Y.Cai, G.H.Kroll, C.Jin, T.R.Ohno, R.E.Haufler, T.Guo, J.M.Alford, J.Conceicao, L.P.F.Chibante, A.Jain, G.Palmer and R.E.Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 460 (1992).
12. H.Shinohara, H.Sato, Y.Saito, M.Ohkouchi and Y.Ando, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3571

- (1992).
13. C.S.Yannoi, H.M.Hoinkis, M.S.de Vries, D.S.Bethune, J.R.Salemn, M.S.Crowder and R.D.Johnson, *Science*, **256**, 1191 (1992).
 14. H.Shinohara, H.Sato, Y.Saito, M.Ohkouchi, Y.Ando, T.Kato, T.Kodama and T.Shida, *Nature*, **357**, 52 (1992).
 15. E.G.Gillan, C.Yeretzian, K.S.Min, M.M.Alvarez, R.L.Whetten and R.B.Kaner, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6869 (1992).
 16. D.S.Bethune, R.D.Johnson, J.R.Salem, M.S.de Vries and C.S.Yannoni, *Nature*, **366**, 123 (1993).
 17. a)T.Kato, S.Suzuki, K.Kikuchi, and Y.Achiba, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13426 (1993); b)T.Suzuki, Y.Maruyama, T.Kato, K.Kikuchi, and Y.Achiba, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11006 (1993).
 18. J.H.Weaver, Y.Chai, G.H.Kroll, C.Jin, T.R.Ohno, R.E.Haufler, T.Guo, J.M.Alford, J.Conceicao, L.P.F.Chibante, A.Jain, G.Plamer and R.E.Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 460 (1992).
 19. H.Shinohara, H.Yamaguchi, N.Hayashi, H.Sato, M.Ohkouchi, Y.Ando and Y.Sato, *J. Phys. Chem.* **97**, 4259 (1993).
 20. M.M.Ross, H.H.Nelson, J.H.Callahan and S.W.McElvany, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5231 (1992).
 21. S.Saito and S.Sawada, *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 466 (1992).
 22. S.Iijima, T.Ichihashi, Y.Ando, *Nature*, **356**, 776 (1996).
 23. A.L.Mackay and H.Terrones, *Nature*, **352**, 762 (1991).
 24. T.Wakabayashi and Y.Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 465 (1992).
 25. T.Guo, M.D.Diener, Y.Chai, M.J.Alford, R.E.Haufler, S.M.McClure, T.Ohno, J.H.Weaver, G.E.Scuseria and R.E.Smalley, *Science*, **257**, 1661 (1992).
 26. a)R.E.Curl, and R.E.Smalley, *Science*, **242**, 1017 (1988); b)*Sci. Am.*, **265**, 54 (1991). c)H.W.Kroto, *Nature*, **329**, 529 (1987).
 27. a) D.Fabris, M.Kelly, C.Murphy, Z.Wu, and C.Fenselau, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **4**, 652 (1993); b)K.Sato, T.Asada, M.Ishihara, F.Kunihiro, Y.Kammei, E.Kubota, V.E.Castello, S.A.Martin, H.A.Scoble and K.Bieman, *Anal. Chem.*, **59**, 1652 (1987).
 28. R.G.Cooks, J.H.Beynon, R.M.Caprioli and G.R.Lester, *Metastable Ions*, New York, 1973, pp. 38 - 64.
 29. a)M.Takayama, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 193 (1994); b)*Fullerene Science and Technology*, **1**, 411 (1993); c)Takayama and H.Shinohara, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **123**, R7 (1993); d)M.Takayama and H.Shinohara, *Fullerene Science and Technology*, **2**, 165 (1994).
 30. a)A.B.Young, L.M.Cousins and A.G.Harrison, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **5**, 226 (1991); b) T.Wong, J.K.Terlouw, T.Weiske and H.Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **113**, R23 (1992); c)K.A.Caldwell, D.E.Giblin and M.L.Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3743 (1992); d)W.W.McElvany, M.M.Ross and J.H.Callahan, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 162 (1992); R.J.Doyle, Jr. and M.M.Ross, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4954 (1991).
 31. P.P.Radi, T.L.Bunn, P.R.Kemper, M.E.Molchan and M.T.Bowers, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2809 (1988).
 32. P.Scheier, B.Dünser, R.Wörgötter, M.Lezius, R.Robl and T.D.Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **138**, 77 (1994).

33. R.L.Murry, D.L.Strout, and G.E.Scuseria, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **138**, 113 (1994).
34. A.J.Stone and D.J.Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986).
35. T.G.Schmaltz, W.A.Seitz, D.J.Klein and G.E.Hite, *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 203 (1986).
36. J.Laskin and C.Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **138**, 95 (1994).
37. C.E.Klots, *Z. Phys. D*, **21**, 335 (1991).
38. G.von Helden, M.-T.Hsu, N.Gotts and M.T.Bowers, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8182 (1993); G.von Helden, M.-T. Hsu, P.R.Kemper and M.T.Bowers, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835 (1991).
39. a) J.Cioslowski, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **138**, 107 (1994); b) J. Hrusak and H.Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 187 (1993); c) R.D.Bendale, J.F.Stanton and M.C.Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, **194**, 467 (1992).
40. a) H.S.Massay, *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 248 (1949); b) J.B.Hasted, *Physics of Atomic Collisions*, 2nd ed., American Elsevier, New York, 1972, p.621ff; c) *Collision Spectroscopy*, edited by R.G.Cooks, Plenum, New York, 1978, pp.383-384.
41. T.Weiske, D.K.Böhm, J.Hrusák, W.Krätschmer and H.Schwartz, *Angew. Chem. Intern. Engl.* **30**, 884 (1991).
42. T.Weiske, H.Schwartz, D.E. Giblin and M.L.Gross, *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 87 (1994).
43. H.Sprang, A.Mahlkow and E.E.B.Cambell, *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 91 (1994).
44. K.A.Caldwell, D.E.Giblin and M.L.Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3743 (1992).
45. H.J.McHale, M.J.Plce, and C.Wesdemiotis, *J. Mass Spectrometry*, **30**, 33 (1995).