

フラーレン類の光吸収断面積および解離性光イオン化のダイナミクス

(分子研¹, 総研大², 岡山大³)

○片柳 英樹^{1,2}, Kafle Bhim Prasad², Proadhan Md. Serajul Islam²,
黄 超群¹, 八木 創¹, 久保園 芳博³, 見附 孝一郎^{1,2}

【緒言】 気相のフラーレン (C_{60} , C_{70}) に放射光を照射すると、親イオン (C_{60}^{2+} , C_{70}^{2+}) および少量のフラグメントイオン (C_{60-2n}^{2+} , C_{70-2n}^{2+}) が観測される。これまでに我々は各イオンの生成量を、飛行時間型 (TOF) 質量分析器を用いて、25-150 eVの範囲で測定し、イオン収量スペクトルを求めた[1]。また、このエネルギー領域では、イオン化効率がほぼ1であることを用いて、イオン収量の合計から、 C_{60} の光吸収断面積を求めた[2]。またフラグメントイオンの収量スペクトルから、光分解の機構を考察した[3, 4]。この方法を高次フラーレン C_{84} に適用し、その光イオン化機構、および光分解の動力学を明らかにする事を目的として本研究を行った。なお、本研究において、検出器 (MCP) の検出効率や出力信号の波高分布などを考慮し、より定量的な実験を行うための改良を行っている。この方法を用いて C_{60} および C_{70} についても、イオン収量スペクトルや吸収断面積の再検討を行う予定である。

【実験】 測定は分子研の放射光施設 (UVSOR) のビームライン 2Bで行った。試料として C_{60} 、 C_{70} および C_{84} を用いた。各試料粉末を真空中で 400~500°C程度に加熱し、昇華させて分子線を得た。放射光により生成する親イオンおよびフラグメントイオンの生成量を、TOF質量分析器で測定した。各イオンの生成量を光のエネルギーを変化させながら記録し、イオン収量スペクトルを得た。なお、 C_{84} の純度確認のため、測定に先立ち市販のMALDIを用いて、 C_{84} 以外の質量のピークが現れないことを確かめた。

今回新たに質量分析器の検出感度 (η) の、イオンの電荷質量比 (m/z) に対する依存性を考慮した。従来 Ar や Kr の光イオン収量スペクトルを測定して、その結果が文献値と一致することを確認し、この依存性は小さいと考えていたが、質量が大きくなると MCP に衝突する速度が小さくなり、検出効率が無視できないほど低下することがわかった。補正には Twerenbold らが提案している式を用いた[5]。これは、MCPの相対感度を、イオンがMCPに入射する速度の関数として表した経験式であり、イオンがMCPに衝突する際に二次電子が放出される確率を表していると考えられる。なお、希ガス程度の質量では、我々の装置で用いている加速電圧 (約 2.1 kV) で検出効率が飽和し、質量に依存しなくなる。

【結果と考察】 図1は C_{84} の100 eVの放射光により生成したイオンのTOF質量スペクトルである。1価から3価の親イオンに対応するピークが観測された。図1では2価イオンが強く見えるが、検出感度が $\eta(1+): \eta(2+): \eta(3+) = 0.3 : 1 : 2$ であるため、実際の生成量は1価イオンが2価イオンよりやや多い。また、親イオンの低質量側には肩が認められ、フラグメントイオンが生成していると考えられる。 C_{60} および C_{70} では、このエネルギーで、親イオンの低質量側にフラグメントイオンが明瞭なピークとして観測されたが、 C_{84} の場合、フラグメントをピークとして分離するために必要な信号強度が得られなかった可能性が高いと考えてい

る。その理由は、純度の高いC₈₄が極めて稀少であり、C₆₀やC₇₀の場合の10分の1以下の試料数密度で実験を行う必要があったためである。

図2は50 - 120 eVのイオン収量スペクトルである。1価イオン収量はエネルギーが上がるにつれて減少している。一方2価イオンの収量は70 eV付近がわずかに多いものの、ほとんど変化していない。また、このエネルギー範囲で3価イオンの立ち上がりが観測された。ただし現状では信号のばらつきが大きいので、3価イオン生成のしきい値は不明確である。また、4価イオンは観測されなかった。1価から3価のイオン収量を、Twerenboldの式で補正したのち合計して求めた全イオン収量は単調に減少しており、これは炭素原子の吸収スペクトルの形状と類似している。以上の傾向は定性的にはC₆₀やC₇₀と同様であり、これまでに測定したフラーレン類はいずれも同様のイオン化機構で説明できると考えられる[6]。

次に、イオン収量から高次フラーレン(C₇₀、C₈₄)についても光吸収断面積を求める予定であるが、これらについては信号強度の絶対値について、再現性のある結果が得られず、現在この原因を検討している。考えられる主な原因は、MCPから得られる信号の電圧の分布(波高分布)が衝突するイオンの質量や電荷に依存している場合、イオン計数の際のしきい電圧の設定により、不平等な計数を行ってしまうことである。これはTwerenboldの式では考慮されていない。これを解決するため、3枚組のMCPを用いた実験の準備を行っている。現在用いている検出器はMCPを2枚重ねた標準的な仕様であるが、3枚組のMCPを用いると、波高分布のピークが高電圧側に移動し、分布も狭くなる。その結果電荷によらず、しきい電圧より充分高い波高を得ることができ、平等な計数を行うことができると期待される。発表ではこの結果についても議論する予定である。

【参考文献】 [1] J. Kou et al. J. Chem. Phys. **120** (2004) 6005. [2] T. Mori et al. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 243. [3] J. Kou et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 119. [4] K. Mitsuke et al. AIP Conf. Proc. **811** (2006) 161. [5] D. Twerenbold et al. Proteomics **1** (2001) 66. [6] K. Mitsuke et al. J. Phys. Chem. A, *Accepted*.

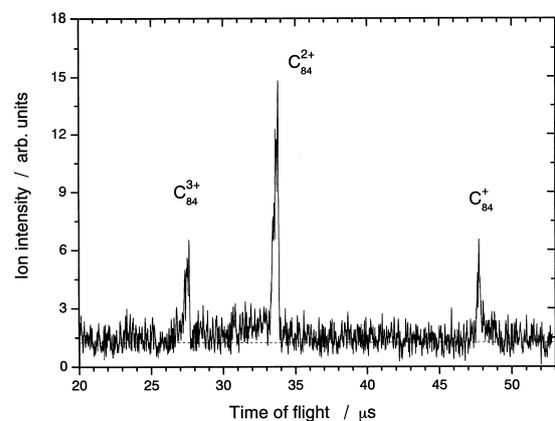


図1 C₈₄のTOF質量スペクトル

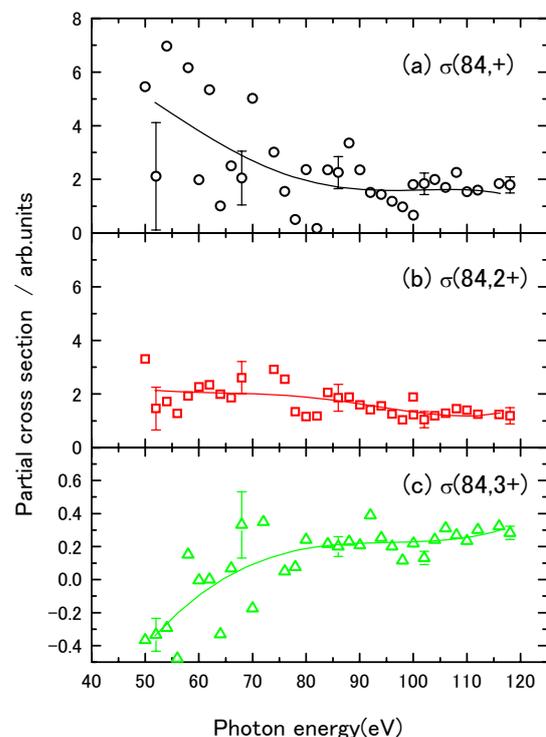


図2 C₈₄のイオン収量スペクトル