

## フラーレンから生成する炭素クラスターイオンの質量分解速度画像観測

(1分子研・2総研大) 片柳英樹<sup>1,2</sup>、○見附孝一郎<sup>1,2</sup>

【序】多数の原子を含むフラーレンや高分子重合体の気相光イオン化過程を研究する目的で、高沸点試料の放射光励起に適用できる解離断片画像観測装置を開発した[1,2]。本装置は、親分子の初期速度の影響を極力減らした上でフラグメント毎に速度画像を分離できる機能を備えており、それらの3次元速度を直接観測することが可能である。さらに、放射光の波長を変えて光分解の初期エネルギーを制御しうるので、解離機構や速度論の検討に適している。今回は  $C_{60}$  から解離生成する2価イオン  $C_{60-2n}^{2+}$  ( $1 \leq n \leq 5$ ) の並進エネルギー放出 (KER) を求め、逐次的  $C_2$  解離による振動温度の変化を統計モデルに基づき考察した。

【実験】分子研の UVSOR 施設のビームライン 2B で、光子エネルギー  $h\nu$  が 50 から 120 eV の放射光を利用した。 $C_{60}$  試料粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 700 – 800 K に加熱して昇華させた。発生した  $C_{60}$  分子線は二つの小円孔により絞られて Eppink-Parker 型[3]の撮像電極中で放射光と直角に交差する。下流に設置した膜厚計で分子線強度を常時モニターした。光イオン化で生成するイオンは電場で加速されて、 $z$  軸方向に 375 mm 離れた抵抗陽極電荷分配型の位置敏感型検出器 (PSD) に投影された。PSD の  $x, y$  軸はそれぞれ分子線と放射光の進行方向に一致している。光電子イオン同時計測法を用いて、イオンが PSD に到着するまでの飛行時間 (TOF;  $t$ ) と到着位置 ( $x, y$ ) を実時間で記録した。

【結果と考察】異なる放射光波長で得られたイオン信号強度の ( $x, y, t$ ) に関するリストデータを  $x$  について積分し、 $y$ - $t$  平面上に画像化した結果を図 1 a-c に示す。ここで電子とイオンの擬似同時計測信号は除去済みである。親イオン  $C_{60}^{z+}$  ( $z = 1 - 3$ ) が最も強い信号群を与えるが、その斑紋よりも低 TOF 側に、 $y$  軸に沿って伸びる縦縞が多数観測された。図 1 c をさらに  $y$  について積分して得られる TOF スペクトル (図 1 d) の解析から、これらの縦縞は  $C_{60-2n}^{z+}$  ( $n \geq 1$ ) に帰属された。図 1 a-c から  $C_{60-2n}^{z+}$  の  $y$  分布を抽出し、既に報告した手続き[2]に従っ

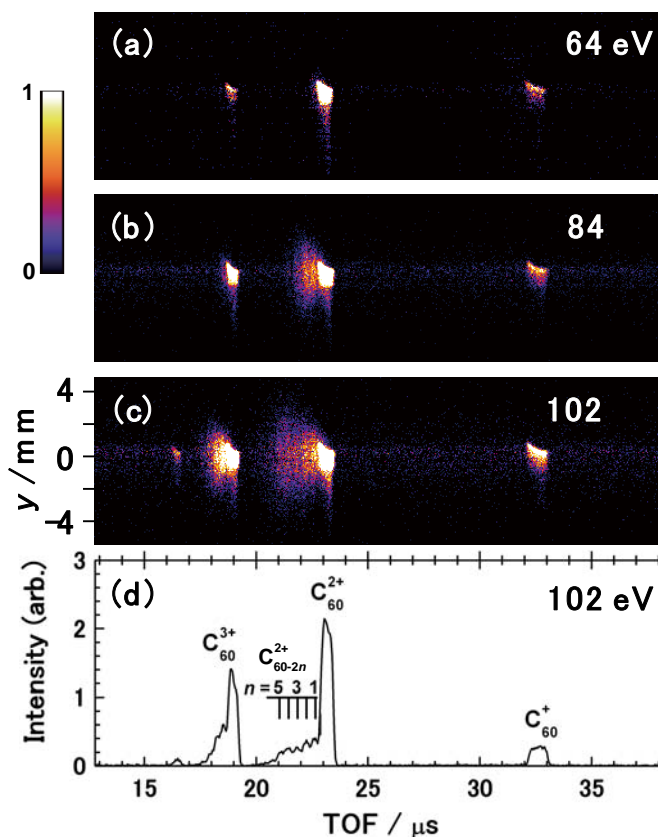


図 1 a-c. 3 種類の放射光波長で  $C_{60}$  を光イオン化して得られた 2 次元  $y$ - $t$  マップ。d. 親イオン  $C_{60}^{z+}$  とフラグメントイオン  $C_{60-2n}^{z+}$  の TOF スペクトル。  $h\nu = 102$  eV。

て速度の  $y$  成分  $v_y$  に変換したのち、Maxwell-Boltzmann 分布関数で最小自乗フィットを行った。図 2 に  $n=0-5$  の其々のイオンに対して得られた  $y$  方向の並進温度  $T$  を示す。 $n=0$  の親イオン  $C_{60}^{2+}$  は 10 K 以下に冷却されており、 $C_{60}$  分子線が  $y$  軸方向に充分絞られていることが裏付けられた。それに反して  $n \geq 1$  のフラグメントイオンでは、クラスターサイズの減少に伴う顕著な温度上昇が観測され、これから、 $C_2$  を放出するたび ( $n$  が 1 増えるたび) に並進エネルギーを得て加速されていると示唆された。 $C_{58}^{2+}$  の出現しきい値は  $h\nu = 59$  eV であったので、試料の加熱温度と  $C_{60}$  の 2 重イオン化ポテンシャルを考慮すれば、安定な  $C_{58}^{2+}$  の生成に寄与する親イオン  $C_{60}^{2+}$  の平均振動エネルギーは約 43 eV と見積もられる。このエネルギーは 3500 K の振動温度に相当する。Lifshitz ら [4] 及び Klots [5] の統計モデルに従えば、 $C_{60}^{2+}$  が  $C_2$  を放出する際に約 700 K の温度降下が見込まれ  $C_{58}^{2+}$  の振動温度は 2800 K、KER は 360 meV と導かれる。 $C_{58}^{2+}$  の並進エネルギーは 12 meV となりこれは並進温度約 90 K に相当するが、この値と図 2 の  $h\nu = 64$  eV での実験値  $T = 68$  K との差異は小さいので、上記モデルの適用は妥当と判断される。それに対して Climen らのレーザー多光子イオン化 [6] では、2 倍以上の  $C_{58}^{2+}$  の並進温度 ( $150 \pm 80$  K) が報告されており、中性解離と遅延電子放出の機構がこの差を生むと我々は理解している。

図 2 の並進温度は  $C_2$  が 1 個放出される度に約 100 K ずつ単調に上昇する。我々は逐次的  $C_2$  放出機構に基づき、 $v_y$  の自乗平均平方根 (rms) の増加量を Maxwell 分布関数のデコンボリューション解析から計算し、最終反応ステップ  $C_{60-2n}^{2+} \rightarrow C_{60-2n}^{2+} + C_2$  の KER を  $h\nu$  の関数として求めた。ここで  $C_{60-2n}^{2+}$  が最終検出されるイオンである。第 1 から第 4 ステップまでの KER は 200 から 500 meV の範囲に分布し、 $h\nu$  に対して弱い正の相関を示した。この結果は、前述の統計モデルからの計算値と矛盾しない。 $h\nu$  が 100 eV を超えると KER は 400 meV の近傍に集まる傾向が見られた。一方、第 5 ステップ  $C_{52}^{2+} \rightarrow C_{50}^{2+} + C_2$  の KER は 120 meV 程度と他よりも著しく低い値となったことから、検出された  $C_{50}^{2+}$  は他のフラグメントに比べて振動が冷えていると予想される。この反応の結合解離エネルギーは第 1 から第 4 のステップのそれに比べて 0.7~1.7 eV 程度小さいことが知られており [7]、その知見も併せて考察すれば、内部温度が低くてもアレニウス型の反応速度定数は十分に大きくなると期待できる。

**【参考文献】** [1] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys., Communication, in press. [2] Md.S.I. Prodhan et al., Chem. Phys. Lett. **469** (2009) 19. [3] A.T.J.B. Eppink and D.H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477. [4] C. Lifshitz, Int. J. Mass Spectrom. **198** (2000) 1. [5] C.E. Klots, J. Chem. Phys. **100** (1994) 1035. [6] B. Climen et al., Chem. Phys. Lett. **437** (2007) 17. [7] K. Gluch et al., J. Chem. Phys. **121** (2004) 2137.

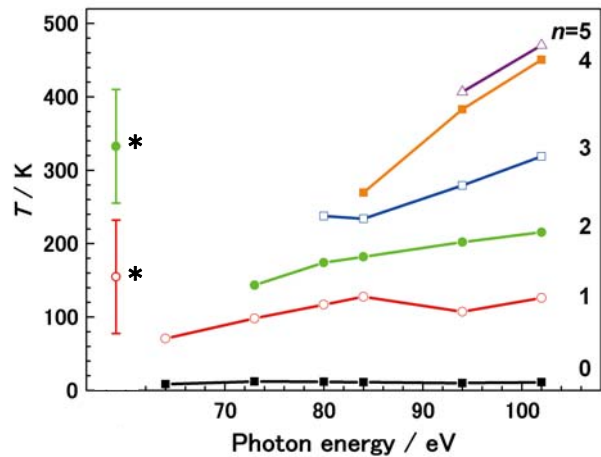


図 2. 速度画像観測から得られた親イオン  $C_{60}^{2+}$  とフラグメントイオン  $C_{60-2n}^{2+}$  の並進温度。星印のデータは  $C_{60}$  のレーザー多光子イオン化で生成した  $C_{58}^{2+}$  と  $C_{56}^{2+}$  の並進温度 (文献 6)。