

画像観測法を用いた高次フラレン (C₇₀) の光分解機構の解明(1分子研・²総研大) ○片柳英樹^{1,2}、見附孝一郎^{1,2}

【序】 気相でのフラレン類の極紫外域における光分解の機構を明らかにすることを目的として、放射光励起および高温試料に適した解離生成物画像観測装置を開発した[1]。この装置では、エネルギー可変の放射光を励起光源に用いているため、光分解の初期エネルギーを系統的に変化させながら並進エネルギー放出 (KER) を求めることができる。これを用いてフラレン (C₆₀) から解離生成するフラグメントの KER を求めた。その結果から、C₅₀²⁺ フラグメントを生成する反応の KER が他に比べて小さく、このことは、C₅₀²⁺ が相対的に安定であることを示していることがわかった[2]。そこで、この手法を、フラグメントとして C₆₀ を生成することが可能な、高次フラレン (C₇₀) に適用し、C₇₀ の光分解機構に、炭素数 60 の魔法数としての性質が影響を及ぼしている可能性を検討した。

【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。高次フラレン (C₇₀) 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 C₇₀ の蒸気は二つのオリフィスにより角度を制限され、分子線として Eppink-Parker 型[3]の撮像電極中に導入される。分子線の強度は、下流に設置された膜厚計で常時測定されている。分子線は撮像電極の中で放射光と直角に交わり、光イオン化により電場中にフラレンイオンおよび光電子が生成される。生成したイオンは電場で加速されて、約 375 mm 離れて設置された位置敏感型検出器 (PSD) に投影される。PSD の *x* 軸は分子線の進行方向、*y* 軸は放射光の進行方向に一致している。一方、放出された光電子は PSD と対向に設置されたマイクロチャンネルプレートにより検出される。光電子の検出をスタート信号として、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】 実験で得られた (*x*, *y*, *t*) のリストを、*x* について積分し、検出されたイオンの量を *y-t* マップ上にプロットしたものが図 1 (a-c) である。実験では、電子と時間相関をもたないイオンの信号がバックグラウンドとして観測されるが、図ではこれを差し引いて表示してある。照射した放射光のエネルギーは (a) 95、(b) 105、(c) 115 eV である。図の横軸は光電子の検出を時刻ゼロとした、イオンの到着時刻であり、イオンの電荷質量比 (*m/z*) に対応している。図 1 (a) にみられる強度の強いスポットは、TOF の遅い順に、それぞれ解離していない親イオン C₇₀⁺、C₇₀²⁺ および C₇₀³⁺ に帰属される。放射光のエネルギーの大きい、図 1 (b) および (c) では、C₇₀⁴⁺ も認められる。さらに *y* について積分して TOF スペクトルを抽出したものを図 1 (d) に示す。TOF でも、親イオン (C₇₀²⁺, *z*=1-4) のピークが見られ、また、C₇₀²⁺ と、C₇₀³⁺ の低質量側には解離生成したフラグメントの成分が裾野を形成している。裾野部分をよく見ると C₆₀²⁺ フラグメントに対応する TOF である *t* = 22.8 μs において、他のフラグメントより強度が強くなっている。これは、従来の我々の報告[4]で、115 eV 付近では C₆₀²⁺ が隣接する質量のフラグメント (C₅₈²⁺、C₆₂²⁺) より大きな収量を持つと述べたことと一致して

いる。また、図1(c)の $y-t$ マップでも、 C_{60}^{2+} フラグメントに対応する位置の強度が強いことがわかる。

強度の変化に加えて、 $y-t$ マップでは、裾野の成分が親イオンに比べて y 方向に広がっていることがわかる。これはフラグメントイオンが解離の際に並進エネルギーを得て、加速されていることを示している。本研究ではこの KER の大きさを定量的に求めた。まず各フラグメントの m/z に対応する飛行時間の範囲で、 t を積分して y についての一次元投影像を得た。次にこれを Maxwell-Boltzmann 分布でフィットして、各フラグメントの並進温度 (T) を求めた。115 eV の場合の 2 価フラグメントの並進温度 (T) を表1に示す。表1には、今回の測定で精度良く求められた C_{60}^{2+} フラグメントまでの結果を示す。なお $n=0$ における T の値は親分子線の y 方向への拡がりを表しており、分子線がオリフィスにより充分絞られていることを反映して、昇華温度より非常に低い値になっている。 C_{68}^{2+} から C_{62}^{2+} までは、フラグメントの質量が小さくなるにつれ T は約 100 K ずつ単調に上昇している。この上昇分から、段階的 C_2 放出機構を仮定して、各反応における KER を求めたところ、その値はいずれも約 0.4 eV となった。この値は C_{60} の場合とほぼ同じである[2]。一方 C_{60}^{2+} フラグメントの並進温度は C_{62}^{2+} の場合とほとんど変わらない値であった。そのため $C_{62}^{2+} \rightarrow C_{60}^{2+} + C_2$ の反応について KER の値を求めると、70 meV 程度となり、他よりも著しく小さい値となった。

解離反応のエネルギー分配が統計的であると仮定すれば、KER が小さいことは、解離に必要なエネルギーが大きいか、あるいは反応物の内部エネルギーが小さいことを表す。 C_{70} の光分解の収量曲線の測定[4]から、 C_{60}^{2+} 生成ステップの解離エネルギーは他のステップよりむしろ小さいと考えられる。したがって C_{62}^{2+} は、他より小さな内部エネルギーで生成物 (C_{60}^{2+}) を与えていることになる。以上より、 C_{70} の解離反応における魔法数の影響が KER の変化に現れていることがわかった。また、これは C_{70} の極紫外光による解離がフラーレン殻構造を保ったまま進行することを示唆している。

【参考文献】 [1] Md. S. I. Prodhon et al., Chem. Phys. Lett. **469** (2009) 19. [2] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. in press. [3] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477. [4] K. Mitsuke et al., AIP Conf. Proc. **811** (2006) 161.

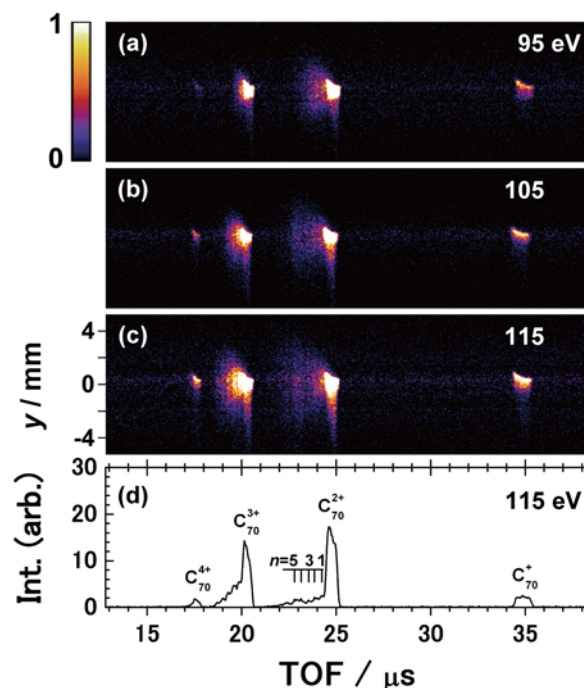


図1 (a) - (c) 生成した親イオン (C_{70}^{2+}) およびフラグメントイオン (C_{70-2n}^{2+}) の到着時刻 t と到着位置 y の分布。(d) 上図から求めたイオンの TOF スペクトル。

表1 図1(c)の $y-t$ マップから求めた C_{70-2n}^{2+} フラグメントの並進温度 (T)。

n	T / K
0	12
1	107
2	202
3	313
4	410
5	414