

運動量画像観測と有限熱浴理論に基づく 炭素クラスターイオンの多段解離の速度論

(¹分子研・²総研大)○見附孝一郎^{1,2}・片柳英樹^{1,2}

【序】我々はクラスターや高分子重合体の光解離機構と速度論の研究に供するための放射光励起解離断片画像観測装置を開発した[1]。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散乱分布画像を分離できる機能を備えており、その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内部エネルギーを制御しうる。今回は C_{70} から解離生成する2価クラスターイオン C_{70-2n}^{2+} ($1 \leq n \leq 6$) 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有限熱浴 (finite-heat-bath) 理論とモデル非束縛法 (model free approach) に基づき考察した。ケージ構造で特徴付けられるフラーレン類は高い振動自由度を有し、ケージ全体に及ぶ共鳴構造に因って、どの原子も同等の C-C 結合エネルギーで束縛されている。従って、内部転換後に C_{70} ケージが急激に崩壊するような現象は通常起こらない。例えば $C_{70} \rightarrow C_{58}^{2+} + 6C_2 + 2e^-$ の解離限界からさらに 35eV だけ余分の初期エネルギーを C_{70} に与えたとしても、ケージ全体が 5500 K まで振動励起された後 1 μ s 以上かけて C_2 を6回放出して C_{58}^{2+} となって質量分析される[1b]。本発表では、画像観測法と統計理論を組み合わせた我々の手法により、クラスターイオンの多段解離を定量的に取扱うことができ、魔法数の発現原因まで追究しうることを提言したい。

【実験】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 120eV の放射光を利用した。 C_{70} 試料粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 720 K に加熱して昇華させた(振動エネルギー 4.8eV)。発生した分子線は二つの小円孔により絞られて Eppink-Parker 型の撮像電極中で放射光と直角に交差する。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】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 分布として図1a-c に示す。親イオン C_{70}^{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 C_{70-2n}^{z+} ($n \geq 1$) の縦縞が多数観測された。図1a-c の時間スライスから C_{70-2n}^{z+} の y 分布を抽出し、速度の y 成分 v_y に変換したのち、モデル非束縛法から予想される Maxwell-Boltzmann 分布関数で最小自乗フィットを行った。さらに、逐次的 C_2 放出機

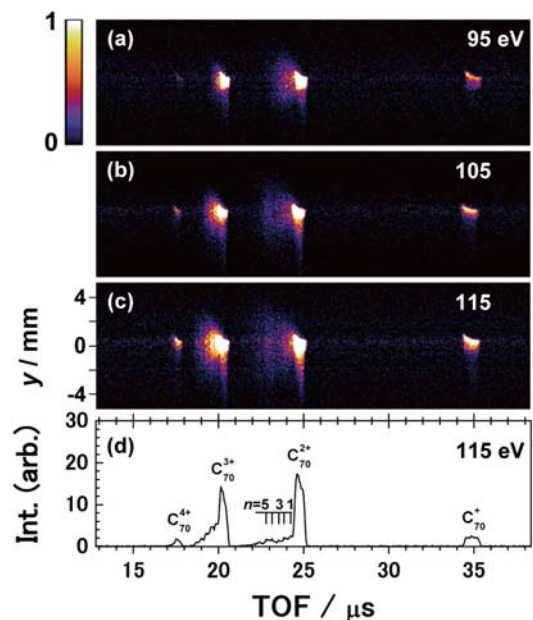


Fig. 1. (a-c) y - t maps of the photoions from C_{70} . The list-mode data are summed over the whole x range, while y is proportional to the y component of the ion velocity. (d) Photoions TOF spectrum obtained by integrating the counts of (c) over the whole y range.

構の下で、上記分布関数のデコンボリューション解析から v_y の自乗平均平方根(rms)の増加量を計算し、最終反応段 $C_{70-2n+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2n}^{2+} + C_2$ の KER の平均値 $E_{COM}(n)$ を求めた。この値および単純等分配モデルからの予想値 $E_T(1)$ 、 $E_T(2)$ を図2に $h\nu$ の関数としてプロットした。

【理論】 熱平衡と量子過程可逆性に基づいて $E_{COM}(n)$ の評価を試みた。余剰エネルギー E_{ex} を持つ親イオン C_{70}^{2+} から C_2 放出が始まる。 p 段目の $C_{70-2p+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2p}^{2+} + C_2$ の反応系と生成系のマイクロカノニカル温度をそれぞれ $T_{MC}(p-1, E_{ex})$ と $T_{MC}(p, E_{ex})$ とすれば、

$$k(p, E_{ex}) = A(p) \exp \left\{ \frac{-D_0(p)}{T_{em}(p, E_{ex}) k_B} \right\} \quad (1)$$

$$T_{em}(p, E_{ex}) \approx T_{MC}(p-1, E_{ex}) - \frac{D_0(p)}{2(C_{p-1} - 1)k_B} \quad (2)$$

$$E_T(p) = 1.5k_B T_{MC}(p, E_{ex}) \quad (3)$$

$$(C_{p-1} - 1)T_{MC}(p-1, E_{ex}) - (C_p - 1)T_{MC}(p, E_{ex}) = D_0(p) / k_B \quad (4)$$

$k(p, E_{ex})$: 反応速度定数
 $D_0(p)$: 解離エネルギー
 $T_{em}(p, E_{ex})$: C_2 放出温度
 C_{p-1} と C_p : 比熱
 k_B : Boltzmann 定数

が成立する[2,3]。Haarhoff 近似で状態密度と分配関数を算定して C_{70-2p}^{2+} の比熱を導いた[4]。式(1,2,4)から $T_{MC}(p, E_{ex})$ 、 $T_{em}(p, E_{ex})$ 、 $k(p, E_{ex})$ は解離段数とともに単調に減少する。質量スペクトルはイオンが撮像レンズを抜ける時刻、即ち光イオン化後 $5\mu s$ の時点で決まるので、 $k(p, E_{ex})$ ($1 \leq p \leq 6$) を含む反応速度式を連立させ $5\mu s$ 後のイオン存在率を計算し、それが 1%以上の C_{70-2n}^{2+} を観測可能なイオンと判定した。各イオンの KER の平均値 $E_T(p)$ を(3)式から求めた(図3)。但し、イオン存在率が各 $h\nu$ での実験結果を合理的に説明するように、横軸を $E_{ex} = h\nu - 29eV$ だけ平行移動させている(最大利用可能エネルギーは $h\nu - 14eV$)。

特に C_{60}^{2+} が図3の広い範囲で観測されているが、これは大きな $D_0(6)$ が障壁となり比較的高い温度でも6段目の反応が進行しない為と解釈される。 $E_T(n) \approx 0.35 \pm 0.01 eV$ から各 C_{70-2p}^{2+} が見え始め、 E_{ex} の増加、つまり $T_{MC}(0, E_{ex})$ の上昇と共に $E_T(n)$ も増加する。 $n=5$ を除いて $E_T(n)$ と実験値 $E_{COM}(n)$ の一致は良い。 $E_{COM}(5)$ が極めて小さくなる原因は複数考えられ、比較検討中である。

【文献】 [1] (a) H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. 133 (2010) 081101, (b) *ibid.* submitted. [2] C. Lifshitz, Int. J. Mass Spectrom. 198 (2000) 1. [3] C.E. Klots, J. Chem. Phys. 100 (1994) 1035. [4] K. Mitsuke et al., AIP CP437 (2006) 161.

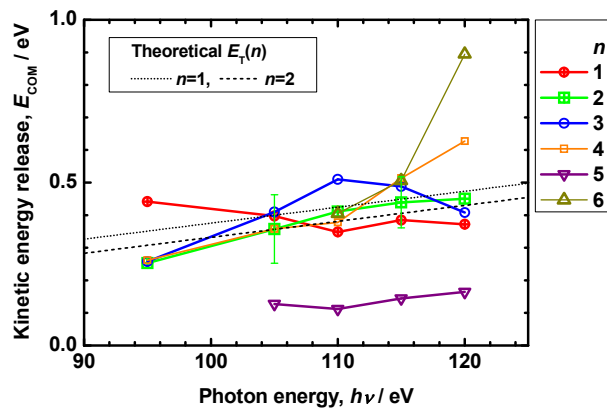


Fig. 2. The $h\nu$ -dependence of the total average KER at the n th step, $C_{70-2n+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2n}^{2+} + C_2$, obtained by the deconvolution of the root mean square of v_y of C_{70-2n}^{2+} .

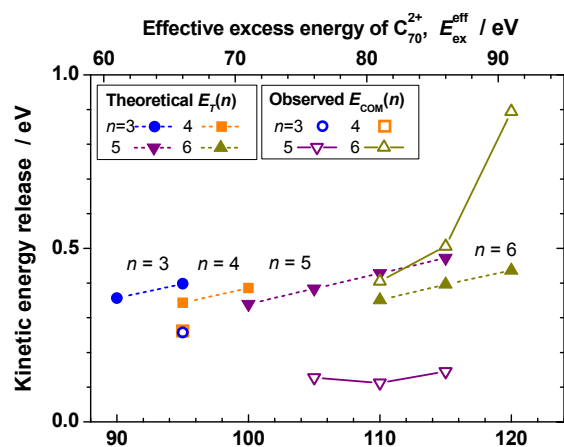


Fig. 3. Theoretical and experimental values of the total average KER at the n th step, $C_{70-2n+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2n}^{2+} + C_2$ ($3 \leq n \leq 6$). The $E_T(n)$ and $E_{COM}(n)$ data only for the terminal steps are designated by the filled and open symbols, respectively.