

## フラーレンの部分構造 — スマネン・コロネン — の 光分解機構の、画像観測法による解明

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

**【序】**フラーレン類は極めて安定な分子であり、熱力学的に求められる解離エネルギーより、かなり (>30 eV) 大きなエネルギーを与えられて初めて分解する[1]。また高い電荷状態まで分解することなく存在できることが知られている。この理由として、多数の原子が高い対称性をもって、球殻状に配置されているため、大きな振動自由度を持ち、かつ球殻全体に広がる共鳴構造のため局所的な弱い結合を持たず、また電荷を分散できることが挙げられる。

フラーレンの分子構造に見られる特徴のうち、上記の著しい安定性に寄与の大きい事項を明らかにするためには、類似した物質の光分解機構を調べてフラーレンの場合と比較することが有効である。そこで、フラーレンの一部を切り出した、湾曲構造を持つスマネン (C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>) [2]と、類似の形状ではあるがフラーレンの構造には合致しない、平面状分子であるコロネン (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) の極紫外域における光分解機構を、解離生成物散乱分布画像観測法を用いて明らかにすることを試みた。本研究では、まずスマネンとコロネンの光分解機構の比較を行った。

**【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。スマネンおよびコロネン試料粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 350-400 K に加熱して昇華させた。発生した試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。この際の時間分解能は 50 ns である。これに加えて 1 ns の時間分解能を持ち、デッドタイムの短い TOF 記録装置にも信号を分岐して入力し、光電子光イオン光イオン同時計測 (PEPIPICO) も行った。PEPIPICO の結果からは、対になって生成したイオンの組を知ることができる[4]。

**【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  $yt$  分布としてプロットしたものが図 1 である。一見して、スマネン(a)とコロネン(b)の結果は非常によく似ている。分布の中央部の強度の強い横線は疑似コインシデンス信号であり、反跳速度ゼロの位置の目安となる。この線から上下に離れた成分は解離によって速度を得て散乱されている。図中に矢印で示した親イオンのスポットの低質量側に、親イオンよりやや広がったフラグメントのスポット (低速成分) が見られる。これは、フラーレンの解離 [5]と同様の、段階的 C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 放出 ( $x = 0-2$  程度) に帰属できる。また図 1 a, b とともに、検出器の両端まで届く縦縞が観測された。これは、フラーレンの場合 [5]には見られない、反跳速度の大きい生成物 (高速成分) を与える解離経路が存在することを示唆する。そこで  $yt$  分布か

ら、この高速成分と、低速成分を分離して、それぞれの TOF スペクトルを抽出したものを図 2 示す。図 2 はスマネンの場合であるが、コロネンの TOF スペクトルも、高速、低速成分ともに、この図によく似ている。高速成分を 1 価と考えると、 $C_nH_x^+$  として帰属した結果を図中に示す。 $x = n/2$  の場合にピークの位置が最も良く再現された。これらの高速成分は検出器の外側まで広がっているため、その速度を  $y$  方向の広がりから求めることができなかった。そこで、飛行管内のイオンの運動について古典トラジェクトリー計算を行い、図 2 に見られる TOF のピーク幅を再現するように、解離の際の並進温度を決めることで求めた。その結果図 2 a の  $n = 11$  から 2 に向かって、並進温度は、ほぼ単調に上昇し、約 3000 K から 30000 K 程度の値になることがわかった。これはコロネンの場合も同様であった。また、PEPIPICO 測定の結果は、高速成分の質量の異なるピーク同士が、イオン対として生成していることを示しており、大きな運動エネルギーの放出には、多価イオンのイオン対への二体解離が関与している事を示唆している。

以上の結果として、スマネン・コロネンでは、フラレーンにみられる段階的解離の生成物に加え、高速成分が観測された。高速成分の、考えられる光分解機構としては、多価イオンのクーロン爆発により大きな運動エネルギーを得た後、 $C_nH_x$  を単位とした段階的な放出が起きていることが挙げられる。従って、部分構造の反応機構はフラレーン全体の場合とは異なることがわかった。

今後は、構造の類似したコランニュレンやトリフェニレン等を用いた測定も行い、これらの結果をフラレーンの場合と比較することで、フラレーン類に特有の、分解に対する安定性の起源の解明を目指す。

【参考文献】 [1] J. Kou et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 119. [2] H. Sakurai et al. Science **301** (2003) 1878. [3] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477. [4] K. Okada et al. J. Phys. Conf. Ser. **288** (2011) 012021. [5] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. **133** (2010) 081101.

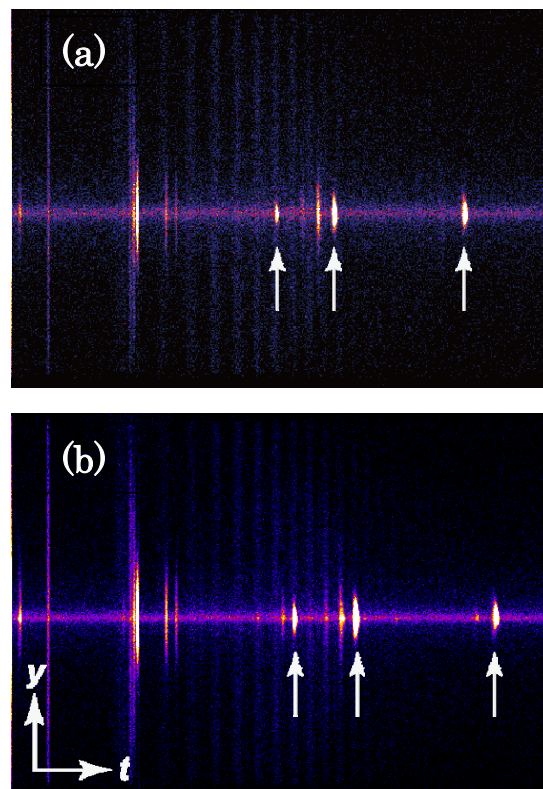


図 1 (a)スマネン、(b)コロネンから 100 eV の放射光で解離生成した親イオンおよびフラグメントイオンの到着時刻  $t$  と到着位置  $y$  の分布。図の横軸は、図 2 と同じであり、スポットおよび縦縞の位置が TOF の各ピークに対応している。矢印のついたスポットは親イオンに対応する。

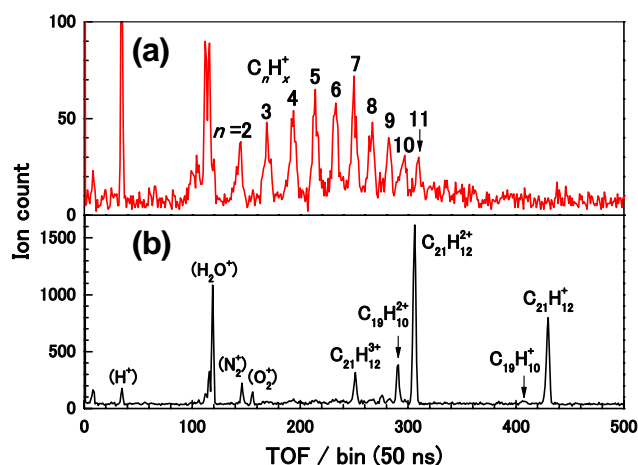


図 2 図 1 a からフラグメントの (a) 高速成分と (b) 低速成分を分けて集計したスマネンの親イオンおよび光分解生成物の TOF スペクトル。