

1P-008

質量分解能を向上させた画像観測装置を用いた、  
フラレン類の解離性光イオン化機構の解明

(<sup>1</sup>分子研、<sup>2</sup>総研大、<sup>3</sup>城西大・理) 片柳英樹<sup>1,2</sup>、見附孝一郎<sup>1,3</sup>

Photodissociation dynamics of fullerenes  
by velocity map imaging with improved mass resolution

(<sup>1</sup>Inst. Mol. Sci., <sup>2</sup>SOKENDAI, <sup>3</sup>Josai Univ.)

Hideki Katayanagi<sup>1,2</sup> and Koichiro Mitsuke<sup>1,3</sup>

**【序】** フラレン類は対称性の高い確定した構造を持つ、単一原子からなる共有結合性のクラスターである。このようなフラレン類にエネルギーを与えた際に起こる、分解などの現象を実験的に観測することは、特定の化合物の反応機構という各論のみでなく、反応に関する各種統計理論の有効性、妥当性を評価するための基礎的知見を得るという点でも有用である。本研究では、高次フラレン C<sub>70</sub> から、放射光励起による解離性光イオン化で生成したフラグメントの三次元散乱速度分布を、画像観測法を用いて求めた。この結果を理論計算と比較して、C<sub>70</sub>の解離機構を明らかにすることを試みた。なお、この C<sub>70</sub>は分解の過程で C<sub>60</sub>を生成するので、長期にわたり不明とされてきた C<sub>60</sub>の生成機構についての知見が得られることも期待できる[1]。従来の C<sub>70</sub>についての画像観測実験[2]では、各フラグメント (C<sub>70-2n</sub><sup>2+</sup>; n = 1 - 6) の並進温度および並進エネルギー放出 (KER) を求めたが、フラグメントの質量分離能が不十分であった。そこで Pešić らの論文[3]を参考にして、Eppink-Parker 型[4]の撮像電極に新たな極板を付加することで、画像観測装置の質量分解能を向上させ、再度測定を実施した。さらに今回は、従来の報告[2]よりも広い励起エネルギーの範囲で測定した。

**【実験】** 実験は分子科学研究所の放射光施設 UVSOR のビームライン 2B (BL2B) で行った。試料の C<sub>70</sub>粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 780 K 程度に加熱して昇華させた。発生した C<sub>70</sub>の気体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、解離性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。実験で得られた (*x*, *y*, *t*) のリストを *x* について積分すれば、二次元の *yt* 図を得ることができる。この *yt* 図の *y* 方向の分布は、イオンの一次元速度分布に対応する。

**【結果と考察】** 図 1 (a) は 110 eV の放射光の照射により生成した、フラグメントおよび親イオンの *yt* 図である。各フラグメントに対応する縦縞は十分に分離されており、その質量を正

確に求めることができた。図 1 (b)は、(a)から求めた TOF である。これを(c)に示した従来の装置による TOF と比較すると、質量分解能が明らかに向上していることがわかる。本研究では、図 1 (a)と同様の  $y_t$  図を、70-125 eV の励起エネルギー範囲で測定した。その結果から、各フラグメントの、各励起エネルギーでの並進速度を求めた。並進速度の励起エネルギー依存性は、従来の報告[2]と同様であった。さらに、並進速度から、段階的  $C_2$  放出を仮定して、各ステップでの平均 KER を求めたところ、 $C_{60}^{2+}$  生成過程以外では、0.4~0.6 eV 程度であった。それに対して  $C_{60}^{2+}$  フラグメントの放出の場合にのみ、他より小さな値となった。以前に  $C_{60}$  を試料として同様の実験を行った際、 $C_{50}^{2+}$  フラグメント放出において、今回と同様の平均 KER の特殊性が観測されている[5]。この文献 5 では、各解離ステップでの余剰エネルギーを反応始源系の振動自由度で割り算した値と、平均 KER の値が、概ね一致することから、平均 KER の値は、フラグメントの生成に必要なエネルギーの目安になっていると考えた。このことから、 $C_{50}^{2+}$  放出における平均 KER が小さいのは、生成物が「魔法数クラスター」なので、この反応の結合解離エネルギーが小さいためであると解釈した。この定性的傾向は  $C_{70}$  からの  $C_{60}^{2+}$  放出場合でも成り立っている。

その後、より定量的な議論のために、統計的解離における平均 KER を求める理論である Klots らの方法[6]に従って、各励起エネルギーでの理論値を計算により求めた。この計算では、各解離ステップの結合解離エネルギーを考慮している。計算の結果求められた理論値を図 2 の破線で示した。理論値は、親イオンの余剰エネルギーの最大値が、励起エネルギーから見積もられる値より 15 eV 小さいと考えて求めた。この場合に、理論値は、実線で示した実験値と概ね一致した。ここで用いた 15 eV の相違は、光電子の運動エネルギーの形で失われた分に相当すると考えている。なお、この図では、従来報告した実験値[2]を表示してある。図 2 を見ると、 $C_{60}^{2+}$  の実験値は理論の予測よりかなり小さい値である。これは、 $C_{70}$  からの  $C_{60}^{2+}$  の生成機構には、 $C_2$  放出以外に、 $C_n$  ( $n > 2$ ) 放出のような解離反応が関与している可能性を示唆している。

【参考文献】 [1] P. W. Dunc et al. Nature Commun. **3** (2012) 855. [2] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. **135** (2011) 144307. [3] Z. D. Pešić et al. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **155** (2007) 155. [4] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477. [5] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. **133** (2010) 081101. [6] C. E. Klots, J. Chem. Phys. **58** (1973) 5364.

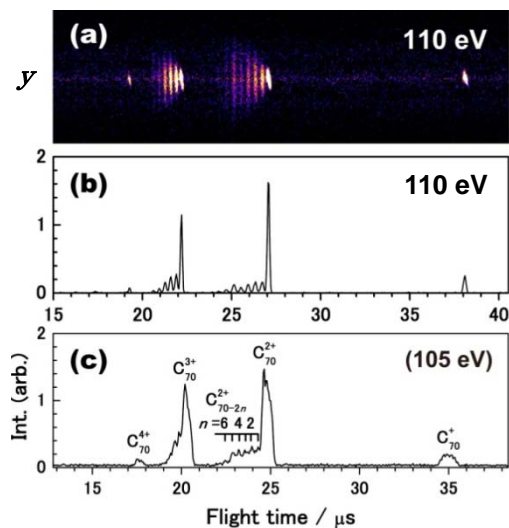


図 1 (a)質量分解能を改善した、フラグメント及び親イオンの  $y_t$  図。(b) (a)から求めた TOF スペクトル。(c) 従来の Eppink-Parker 型電極で測定した TOF スペクトル。

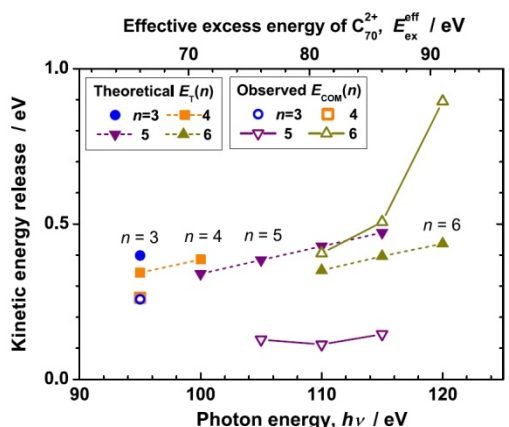


図 2 並進エネルギー放出 (KER) の実験値 (実線) および理論値 (破線)。