

4Ap06

極端紫外領域におけるフラーレンの光吸収及び光イオン化過程

(¹分子研、²岡山大・理、³ルイジアナ州立大、⁴総研大)

○江潤卿¹、森崇徳¹、春山祐介²、小野正樹³、久保園芳博²、見附孝一郎^{1,4}

はじめに

フラーレン類の分子構造はよく知られているように高い対称性をもっている。電子構造もその対称性を反映して、多くの軌道が縮退しており分子全体に広がっている。このためフラーレンの極端紫外域での光応答では 1 電子励起状態だけでなく電子相関による多電子励起状態が関与する過程が重要と考えられる。1 電子励起過程では高い軌道角運動量を反映した形状共鳴の重ね合わせが 20 eV 付近でいくつかのピークを持つ巨大共鳴として光吸収断面積に現れることが Colavita らによって予想されていた[1]。一方、Hertel ら[2]によって C₆₀、C₇₀ の 20 eV 付近を中心とする巨大共鳴が報告されているが、それに付随する微細構造は観測されていなかった。また、多価イオンの効率曲線についてはこれまで離散的なデータしか報告されておらず[3]、その生成機構についてはほとんどわかっていない。

我々は分子科学研究所の極端紫外光実験施設(UVSOR)のドラゴン型分光器(BL2B2)[4]を用いて C₆₀、C₇₀ の詳細な光イオン化効率曲線を測定した。その結果、1 価のイオンに関して 20 eV の巨大共鳴に付随するピークを観測できた[5]。得られたスペクトルを Colavita らの計算結果と比較し、1 価イオン及び 2 価イオンの生成過程について考察した。

実験方法

フラーレンの光イオンを測定するため飛行型質量分析器、分子ビーム生成用の抵抗加熱炉の開発を行った[6]。粉末の C₆₀ を約 450 °C に加熱し昇華させた。生成した分子ビームは斜入射分光器から取り出した光 (24-200 eV) でイオン化され、飛行型質量分析器により C₆₀ⁿ⁺イオン(n=1-2)と残留ガスイオンに分離された。分子ビームと励起光、及びイオンの引き出し方向はそれぞれ垂直になるよう配置されている。波長掃引には 3 つの回折格子 (G1; 90-180 eV, G2; 42-90 eV, G3; 23-50 eV) を用いた。

結果及び考察

C₆₀ の 1 価イオン、2 価イオンのイオン化効率曲線及びその和を取った効率曲線を図 1 に示す。3 価以上のイオンはこの波長領域ではほとんど観測されなかったため、1 価、2 価イオンの収量の和が全イオンの効率曲線となり、それがほぼ光吸収断面積曲線と考えてよい。1 価イオンの効率曲線では 26、33 eV に、2 価イオンでは 49 eV にそれぞれピークを観測された。全イオンの効率曲線でも同様に 26、33 eV 及び 49 eV 付近にピークを観測できたことから、26 eV、33 eV のピークは 1 価イオン、49 eV のピークは 2 価イオンの曲線に由来することがわかる。光吸収断面積の理論曲線[1]は 26、33 eV のピークをよく再現するが、49 eV のピークは再現されない。むしろ計算結果は光吸収断面積を意味する全イオンの効率曲線よりも 1 価イオンの効率曲線とよく一致している。Colavita らは電子が励起されたときに遠心力障壁に一時的に束縛され、その結果形状共鳴が起こり吸収断面積曲線に微細構造が観測されると主張している。我々が観測した 1 価イオ

ンの生成過程はこのような形状共鳴状態を経由することを示唆している。一方、2価イオンの生成については、単純な2重イオン化以外に、例えば深い価電子軌道から電子がイオン化され、その後の電子再配置によってオージェイオン化が起こる場合等が考えられる。しかし、Colavitaらの計算で価電子1正孔の配置は終状態として考慮されている。従って、その後のオージェイオン化によって2価イオンが生成される過程は断面積曲線に既に考慮されている。我々の全イオンの効率曲線が計算と一致しないのは2価イオンの生成がこのようなノーマルオージェイオン化によるものではなく、価電子1正孔状態のイオンと励起電子の双方を考慮した系の中で電子再配列が起こることを示唆している。即ち、初めに深い価電子軌道から抜け出した電子が遠心力障壁に束縛されている間に共鳴オージェイオンが起こるものと考えられる。

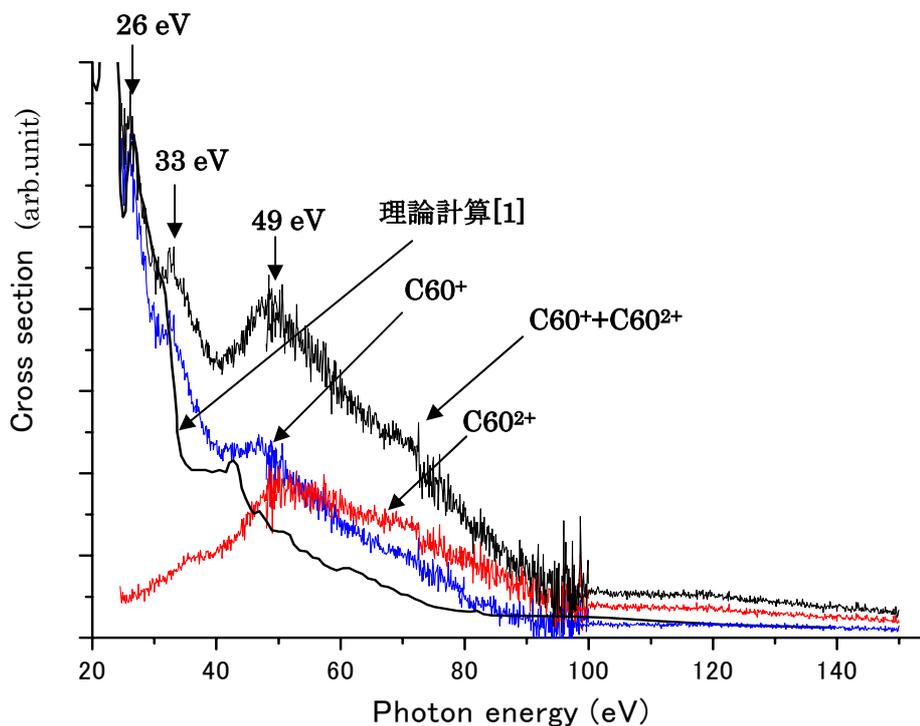


図 1. C_{60} の光イオン化効率曲線

参考文献

- [1] P. Colavita, G. De Alti, G. Fronzoni, M. Stener and P. Decleva, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4481.
- [2] I. V. Hertel, H. Steger, J. de Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke and W. Kamke, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 784.
- [3] T. Drewello, W. Krätschmer, M. Fieber-Erdmann and A. Ding, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **124** (1993) R1.
- [4] M. Ono, H. Yoshida, H. Hattori and K. Mitsuke, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **467-468** (2001) 577.
- [5] J. Kou, T. Mori, M. Ono, Y. Haruyama, Y. Kubozono, K. Mitsuke, *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 1.
- [6] T. Mori, J. Kou, M. Ono, Y. Haruyama, Y. Kubozono, K. Mitsuke, *Rev. Sci. Instrum.* **74** (2003) 3769.