

高次および金属内包フラーレンの光イオン化と解離ダイナミクス

(¹分子研・²総研大・³岡山大自然) 片柳英樹^{1,2}、Kafle Bhim Prasad²、江潤卿¹、
森崇徳¹、見附孝一郎^{1,2}、高林康裕³、桑原英治³、久保園芳博³

【緒言】 フラーレン類は極めて安定な構造を持ち、かつ内部に原子などを内包できるという特徴を持つ。そのためフラーレン単体での利用に加え、不安定な物質を安定に貯蔵、輸送し、さらにその機能を修飾できる可能性がある。この利用のためには、フラーレンがどのように壊れるか、また内包された物質にどのように影響を与えるか、という基礎的知見が不可欠である。そこで我々は、最も簡単なエネルギー付与の方法である一光子励起による光分解（解離性光イオン化）の過程、および内包による機能修飾の最も簡単な例である金属内包フラーレンの光吸収スペクトルについて研究を行った。

【フラーレンの解離性光イオン化】 昨年までの研究では、 C_{60} の一光子励起光イオン化に伴って解離生成する、各フラグメントイオンの収量スペクトルを測定した[1]。その結果 50 – 150 eV の励起エネルギーでは、検出されたフラグメントイオンは全て C_{60-2n}^{2+} 型で、偶数個の炭素を失っていた。またそれぞれのフラグメントイオンが出現する最低の放射光のエネルギー $AE(n, z)$ は、いずれも解離限界より 30 – 33 eV 高い、極めて大きな値であることがわかった。また、 n が 1 増加するごとに、 $AE(n, z)$ は 5 – 9 eV ずつ増加した。ここで得られた $AE(n, z)$ の値と、 C_{60} のイオン化エネルギー (IP_z) および初期振動エネルギー (E_v) を用いて、放出電子の運動エネルギーをゼロと仮定し、反応 $C_{60-2n+2}^{2+} \rightarrow C_{60-2n}^{2+} + C_2$ が起こらない、親イオンの内部エネルギーの上限値 ($E_{max}(n, z)$) を $E_{max}(n, z) = AE(n, z) - IP_z + E_v$ として求めた。得られた $E_{max}(n, z)$ の値は、実験と並行して行った RRKM 計算の結果とよく一致した。以上より、 C_{60} の一光子光分解の機構は、余剰エネルギーの統計分配および段階的 C_2 放出で説明できると結論した。

光分解の過程は高次フラーレンの場合も同様であろうか？ 本研究では C_{60} の次に分子量の大きい、安定な高次フラーレンである C_{70} を用いて、これを明らかにすることを試みた。

図 1 は、 C_{70} から解離生成した二価 (a) および三価 (b) フラグメントイオンの収量スペクトルである。生成物はこのエネルギー範囲では全て C_{70-2n}^{z+} 型で、 $AE(n, z)$ は $n < 5$ については、 n が 1 増加するごとに 7 – 9 eV ずつ増加した。また $AE(n, z)$ の値は解離限界より約 34 eV 高く、 C_{60} の場合よりさらに大きな値であった。また C_{60} と同様の方法で求めた $E_{max}(n, z)$ の値は RRKM 計算の結果とよく一致した。以上の結果は、 C_{70} の解離機構は $n < 5$ については C_{60} と同様に統計的であり、また C_{60} より内部自由度が大きいいため、より安定であることを示している。一方 $n = 5$ では、 $E_{max}(n, z)$ は RRKM 計算と一致しなかった。これは C_{60}^{2+} フラグメントが C_{60} 分子と同じ幾何構造をとり“magic number”となり安定で、解離エネルギーが大きい[2]ためか、あるいは C_2 よりも大きいフラグメントの放出が始まるためであると考えられる。

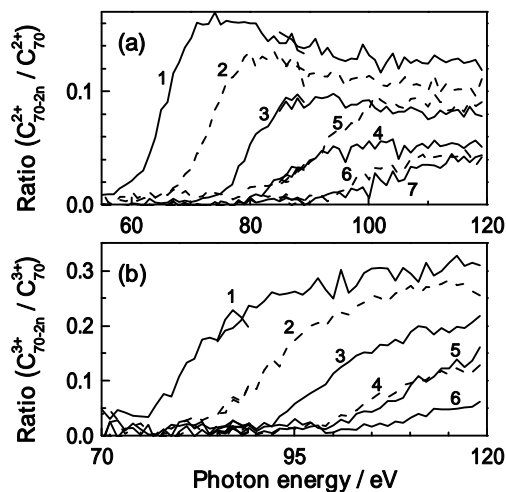


図 1 解離フラグメント収量スペクトル

現状では、親イオンの内部エネルギー $E_{\max}(n, z)$ を決める際、放出光電子の運動エネルギーをゼロと仮定している。これを測定すれば、親イオンの内部エネルギーを完全に規定でき、理論計算との、より詳細な比較が行える。そこで、電子とイオンのコインシデンス実験を開始した。詳細は当日説明する。

【金属内包フラーレンの光イオン収量スペクトル】 金属内包フラーレンの、気相の光吸収スペクトルについては、いくつかの理論研究があるのみで、実験的研究は全く行われていなかった。そこで我々は Ce@C_{82} について、光イオン収量スペクトルを測定し、吸収スペクトル、および吸収断面積の絶対値を求めた[3]。図 2 a に Ce@C_{82}^{2+} の光イオン収量スペクトルを示す。スペクトルにはセリウム原子の $4d - 4f$ 遷移[4]に対応する「巨大共鳴」のピークが観測され、また原子の場合には見られない構造が現れた。Wendin らは、 MC_{60} 型フラーレン (M: 金属原子) について TDLDA 計算を行い、その吸収スペクトルに巨大共鳴が現れ、さらにフラーレン殻による放出光電子の干渉によりピークに構造が現れると予想している[5]。我々は始めて実験でこれを実証した。

Ce@C_{82} 以外でも巨大共鳴は観測されるだろうか？ また、干渉効果は内包金属ごとに異なるだろうか？ これらを明らかにするため、本研究では Pr@C_{82} の光イオン収量スペクトルを測定し、光吸収スペクトルと吸収断面積を求めた。

図 2 b は Pr@C_{82} から生成した、 Pr@C_{82}^{2+} の光イオン収量スペクトルである。 Ce@C_{82} の場合と同様、Pr 原子の巨大共鳴と同じエネルギー範囲に、幅広なピークが観測された。また吸収断面積も同程度 (Ce@C_{82} : $19.6^{+6.5}_{-3.9}$, Pr@C_{82} : 35.0 ± 6.3 Mb; at 130 eV) であった。これらの値は、典型的なランタノイド原子の巨大共鳴の断面積 (~ 50 Mb) に比べてやや小さい。このことから、巨大共鳴はフラーレン殻に覆われても消失しないが、強度はやや減少することがわかった。またピークには構造があるが、その形状は Ce@C_{82} の場合と異なっていた。これは、干渉効果が内包金属に依存しているためと考えられる。また、 Pr@C_{82} のスペクトルは、Pr 原子の場合に比べて 120 eV 付近の強度が小さい。原子のスペクトルでは 120 eV 付近には構造があり、Rydberg 状態への遷移に対応しているので、この強度の減少は、フラーレン殻によって、電子軌道半径の大きい Rydberg 状態が消失したためである可能性がある。

これ以上の議論には、さらに S/N 比の良いスペクトルが必要である。そのためには、より効率よく分子線を得ることができる装置の開発が必須である。高強度な分子線が得られれば、光電子スペクトルの測定が可能になり、関与する電子状態について、より詳細に知ることができる。これまではフラーレンをヒーターで加熱して昇華させていたが、現在レーザー蒸発法を用いた分子線源を試作しており、これについても当日説明する。

【参考文献】 [1] J. Kou et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 119. [2] K. Gluch et al. J. Chem. Phys. **121** (2004) 2137. [3] K. Mitsuke et al. J. Chem. Phys. **122** (2005) 064304. [4] M. Richter et al. Phys. Rev. A **40** (1989) 7007. [5] G. Wendin and B. Wästberg, Phys. Rev. B **48** (1993) 14764.

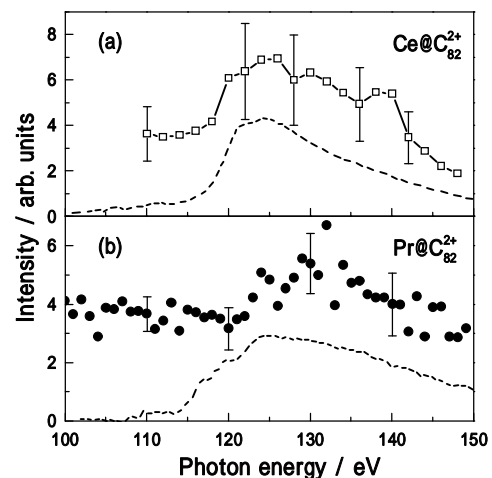


図 2 光イオン収量スペクトル
誤差棒は 5 回の測定についての 1σ 、点線は原子のスペクトル[4]を示す。