

1P115

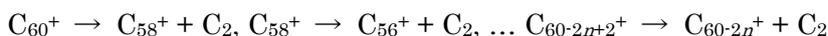
## フラーレン類の解離性光イオン化で生成するフラグメントの画像観測装置の開発

(<sup>1</sup>分子研・<sup>2</sup>総研大)

○片柳英樹<sup>1,2</sup>、Kafle Bhim Prasad<sup>2</sup>、Prodhan MD. Serajul Islam<sup>2</sup>、見附孝一郎<sup>1,2</sup>

**【緒言】** フラーレン類は放射光により解離性光イオン化し、種々のフラグメントイオンを生成する[1,2]。本研究では、これらのフラグメントの並進エネルギー分布を観測するために、フラグメントの三次元散乱分布を二次元の画像として撮影する「画像観測装置」を設計した。

フラーレン類の光分解機構については、従来次のような仮説が立てられている。(1) 親イオンが次式のように段階的にC<sub>2</sub>を放出する。



(2) 光励起で与えられたエネルギーはフラーレンの内部自由度に統計分配され、また遷移状態は解離障壁を持たない。これらの仮説は、生成したフラグメントのtime-of-flight質量スペクトル測定において、偶数個の炭素を失ったフラグメントのみが観測されること、および各フラグメントの生成が始まる放射光のエネルギーが、統計理論(RRKM)計算の結果と良く一致すること等から推測されている[2]。しかしこれらはいずれも間接的な証拠である。そこで、生成物の並進エネルギー分布の測定を行えば、C<sub>4</sub>等が直接生成する経路の有無、および解離障壁の存在について直接的証拠を得ることができると考え、画像観測装置を設計した。なお、従来の研究で生成物の並進エネルギーの平均値を求めた例はあるが[3]、平均値のみからでは上記のいずれも判別できなかったため、新たに並進エネルギー分布の測定が必要である。

**【計算・設計】** 解離生成物の画像観測は約 20 年前から行われており[4]、既に確立した手法であるが、これをフラーレン類に適用するためには二つの問題がある。(1)連続して検出器に飛来する質量差の小さなフラグメントから、特定のフラグメントを選択して観測できる必要がある。例えばC<sub>58</sub><sup>+</sup>、C<sub>56</sub><sup>+</sup>、C<sub>54</sub><sup>+</sup>のうちC<sub>56</sub><sup>+</sup>のみを観測できるようにする。(2)検出するフラグメント(C<sub>60-2n</sub><sup>+</sup>)がC<sub>2</sub>に比べて重く、解離で放出される並進エネルギーの大半がC<sub>2</sub>に分配されるため、高いエネルギー分解能(<0.01 eV)が必要である。これらを解決するため、Eppink-Parkerらのvelocity map imaging電極[5]と、特定の質量のフラグメントのみを検出器に導く「ポテンシャルスイッチ」を組み合わせた装置を考案した。計算機シミュレーションによりフラグメントイオンのトラジェクトリーを求め、最適な電極配置と電圧を決定した。シミュレーションは「SIMION 3D Ver. 7」を用いて行った[6]。

図1は電極配置の概念図である。図中の質量ゲートMと押し返し電極Gがポテンシャルスイッチを構成している。ポテンシャルスイッチの動作原理は以下のようなものである。まず、電極Gには全ての質量のイオンを押し返すことができる電圧をかけておく。また、電極Mは飛行管Tと同じ電位にしてお

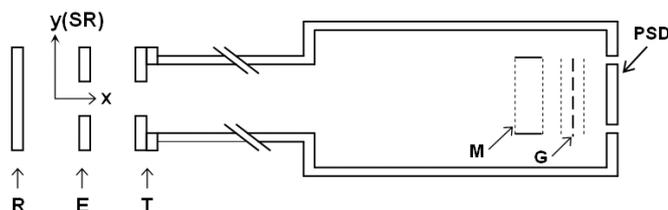


図1 画像観測装置 (円筒対称軸を含む断面図)

R: リペラー、E: エキストラクター、T: 飛行管、M: 質量ゲート、G: 押し返し電極(両側は0Vの電極)、SR: 放射光。破線は全てメッシュ電極を表す。イオン化領域はRとEの間にある。

く。測定を行う質量のフラグメントが M 内部に入ったとき、M の電位を変化させれば、その質量のフラグメントのみを加速して G を通過させ、位置敏感型検出器(PSD)に投影することができる。なお、この方法では PSD に時間分解能は不要である。

**【結果と考察】** 図2に、並進エネルギー0.1 eV で等方的に放出された (a)  $C_{56}^+$ , (b)  $C_{58}^+$ , (c)  $C_{60}^+$  についてのトラジェクトリー計算の結果を示す。いずれの図でも、各電極に印加している電圧は同じである。また、電極M内部に $C_{58}^+$ が入る飛行時間(44.5  $\mu$ s)にあわせて、Mに1  $\mu$ sのパルス

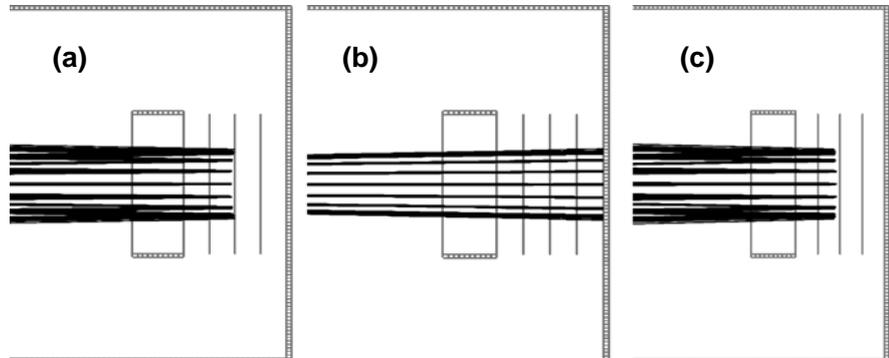


図2 トラジェクトリー計算の結果  
(a)  $C_{56}^+$ , (b)  $C_{58}^+$ , (c)  $C_{60}^+$ のトラジェクトリー。図にはポテンシャルスイッチ付近のみを示した。印加電圧は、R: 300V, E: 214V, T: 0V, M:120V, G(中央): 320V。

電圧を印加している。この状態で $C_{60}^+$ および $C_{56}^+$ はGにより押し返されPSDに到達していないが、 $C_{58}^+$ はMの電位により加速されGを通過して検出されている。その他の質量のフラグメントについても、パルス電圧のタイミングを変えれば、同様の方法で選択可能である。

図3は0.10 eV (○)および0.11 eV (■)の並進エネルギーを持つ $C_{58}^+$ の三次元散乱分布の二次元投影像である。電圧等の設定は図2の場合と同様である。画像の外周を破線(0.10 eV)および実線(0.11 eV)で示す。この図の、特定の散乱角度( $\theta, \phi$ )に対応する点の集団の広がり(イオン化領域の大きさ(1×3×1 mm<sup>3</sup>))に由来しており、本装置の分解能を制限している。図より、0.01 eVのエネルギー変化による画像外周の径の変化は、点の集団の広がり(z軸方向)より大きいことがわかる。この結果は0.01 eVのエネルギー変化を判別できることを示している。

以上より本装置を用いてフラレーン類の解離生成物の画像観測を行うことができることが明らかになったので、現在本装置の製作を行っている。完成後は分子研の放射光施設(UVSOR)のビームライン 2B に設置し、性能評価を行う予定である。

**【参考文献】** [1] A. Reinköster et al. J. Phys. B **37**, 2135 (2004). [2] J. Kou et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 119 (2005). [3] D. Muigg et al. J. Chem. Phys. **108**, 963 (1998). [4] D. W. Chandler et al. J. Chem. Phys. **87**, 1445 (1987). [5] A. T. J. B. Eppink et al. Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997). [6] D. A. Dahl, SIMION 3D Ver. 7.0.

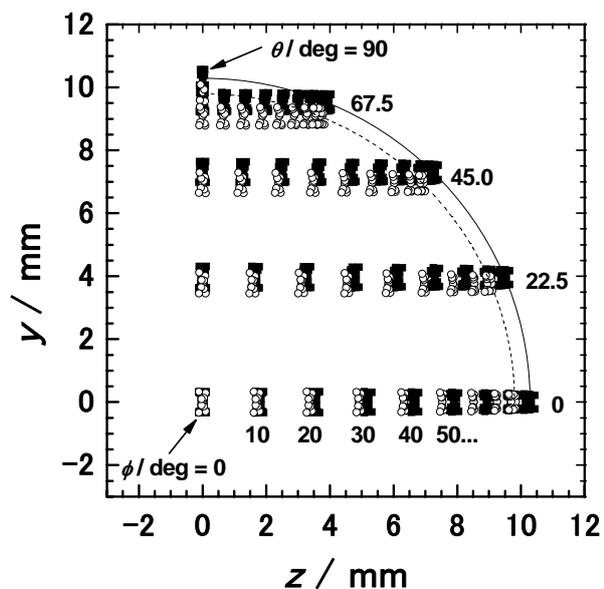


図3  $C_{58}^+$ の三次元散乱分布の二次元投影像  
原点はPSDの中心に一致する。図にはPSDの第一象限のみを示した。図中の数値はイオン化領域からの散乱角度である ( $\theta$ と $\phi$ はSIMIONの定義に基づく)。