

機関番号：63903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550029

研究課題名（和文） フラーレンの光解離で生成する中性フラグメント
散乱分布の状態選択的画像観測研究課題名（英文） State selective velocity map imaging of neutral fragments
produced by the photodissociation of fullerenes

研究代表者

片柳 英樹 (KATAYANAGI HIDEKI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：00399312

研究成果の概要（和文）：

物質やエネルギーの貯蔵・輸送媒体として注目されるナノカプセルであるフラーレン類の、カプセルの開け閉めを担う化学反応の機構を明らかにすることを目指した。本研究では一光子吸収による気相光分解反応に着目した。フラーレンの分解生成物を質量分析し、さらにその散乱分布、つまり反跳速度と角度の分布を画像として観測できる装置を開発した。中性生成物の画像観測は、研究期間内に成功しなかったが、イオン性生成物の高精度な画像を観測できた。その画像から、余剰エネルギー分配等の、反応動力学に関する詳細な知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：

Fullerenes, nano-capsules, are widely regarded as media to transport energy and materials. In order to elucidate capsule opening and closing reactions, the photodissociation initiated by one-photon excitation was investigated. An experimental apparatus which enables us to observe images of spatial scattering distributions of photofragments was developed. Although imaging of neutral fragments has not been achieved yet, accurate images of ionic fragments were obtained. Knowledge on the reaction dynamics such as flow of excess energy was obtained from the images.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：フラーレン・ナノチューブ、化学物理、物性実験、可視化、反応動力学

1. 研究開始当初の背景

フラーレン類は光照射等により 50 eV 程度以上のエネルギーを与えると解離性光イオン化を起こす。フラーレン類の光分解は、一旦フラーレンの殻が開き、一部がフラグメン

トとして放出され、再び殻が閉じる、いわゆる shrink wrap 機構で進行すると考えられている。従って光分解は、複雑な有機反応を用いない、フラーレン内部空間へのアクセス手段になりうるため、フラーレン内部のナノ空間の利用のためには必須の知見である。また、

電子励起状態における解離は基底状態と異なる生成物を特異的に与えると考えられる。励起状態の関与を明らかにできれば、熱平衡状態では存在しない特異な構造のフラレンについての知見を得ることができると期待される。さらに、フラレンの分解におけるエネルギー変換・移動は、一般に「ナノメートルスケールの粒子にエネルギーが与えられた場合に何が起こるか」を明らかにするための格好の研究対象であると言える。

フラレンの光分解反応については、従来多くの実験的研究が行われている。先行研究の多くは電子衝撃や多光子イオン化などの複雑な励起過程を用い、 C_{58}^+ （一般には C_{60-2n}^{2+} ）のような質量の大きいフラグメントイオンの検出を行っている。研究例の多くは、各イオン収量の励起エネルギー依存性の測定であるが、イオンの並進エネルギーの平均値を求めた研究も少数ではあるが行われている。研究代表者の所属研究室では、放射光を用いた一光子励起による、より単純な励起過程で解離生成した、親イオンおよび重いフラグメントイオンの収量スペクトル測定を C_{60} 、 C_{70} それぞれについて行った。また、収量スペクトルを統計理論計算の結果と比較して、解離の動力学を明らかにすることも試みた。これらの結果から、フラレン類の解離は、光によって与えられたエネルギーが、速やかに基底状態への内部転換によってフラレンの内部自由度に統計分配され、「高温」のフラレンから段階的に C_2 放出を単位とした解離が起こると説明できることがわかった。しかし、ここで用いた、生成物の量を測定する実験方法では、これ以上詳細な解離の機構、例えば解離が $C_{60} + h\nu \rightarrow C_{58}^+ + C_2$, $C_{58}^+ \rightarrow C_{56}^+ + C_2$, $C_{56}^+ \rightarrow \dots$ のような多段階機構のみで起きているのか、あるいは $C_{60} + h\nu \rightarrow C_{56}^+ + C_4$ のような一段階の機構が関与しているかどうかについては明らかにできなかった。またフラレンの電子励起状態が解離に関与しているかどうか不明であった。

このような解離機構の詳細を明らかにするためには、生成物の三次元散乱分布を二次元の画像として観測する、画像観測法が有効である。我々は既に、質量を選択しない散乱分布画像の観測装置を開発し、これを用いて C_{60} の解離生成物の画像観測を行っている。その結果、フラグメントイオンが、強い親イオンの信号の、弱い裾野として僅かに観測されることがわかった。そこで、この装置を出発点とし、これを改造して質量を選択して画像観測ができるようにし、さらにレーザー光源と組み合わせ、 C_2 のような中性フラグメントの観測を目指すことを着想した。

2. 研究の目的

背景でも述べたように、カプセルの開け閉めを担う反応機構の理解が、フラレンの利用方法の基礎として重要である。そこで、光分解のなかでも特に単純な一光子励起を出発点とする反応機構の詳細を調べれば、このカプセルの利用方法について有効な知見が得られると期待される。

ここで着目する一光子励起の単分子光分解反応では、入射する光子のエネルギーから個々の分子に与えられるエネルギーの大きさを規定できる。特に、フラレンから光分解で放出される解離フラグメントの散乱分布を画像として観測することにより、始めに与えられたエネルギーがどのように使われ、それぞれの生成物の内部温度がどのような値になったのかを決定できる。これにより、巨視的な物質収支を超えて、微視的なエネルギーの使われ方を明らかにできる。この結果から、どのような仕組みでフラレンのカプセルが開閉するのかについての、有用な知見が得られると考えられる。

実験では、エネルギーの高い光子であるシンクロトロン放射光を用いてフラレンを光分解する。すると C_{58}^{2+} や C_{56}^{2+} のような大きなイオン性フラグメントと、 C_2 のような小さな中性フラグメントに解離する。このうち大きなフラグメントは、それぞれ近い電荷質量比 (m/z) を持ち、連続して検出器に飛来する。本研究ではこれらの質量を選択して画像観測する装置を開発する。さらに、多光子共鳴イオン化 (REMPI) を用いた状態選択的検出により、小さい C_2 フラグメントの散乱分布の画像観測を行う。 C_2 のA状態とB状態についてはREMPIによる状態選択的検出が可能であることが、先行研究からわかっているので、これを用いて C_2 の散乱分布画像観測を行う。これらの結果から、フラレンの解離性光イオン化の機構を明らかにすることを目的とする。具体的には、以下のような疑問に対する実験的解決を目指す。

(1) 解離が $C_{60} + h\nu \rightarrow C_{58}^+ + C_2$, $C_{58}^+ \rightarrow C_{56}^+ + C_2$, $C_{56}^+ \rightarrow \dots$ のような多段階機構のみで起きているのか、あるいは $C_{60} + h\nu \rightarrow C_{56}^+ + C_4$ のような一段階の機構が関与しているのか。(2) フラレンの電子励起状態が解離に関与しているかどうか。(3) 放射光による解離性光イオン化の機構が電子衝撃や紫外レーザー多光子吸収の場合とどのように異なるのか。(4) 関与する遷移状態はどのような特徴を持っているのか。(5) この反応で、生成物の速度ベクトルと分子回転角運動量ベクトルのなす角度には制限 ($v \cdot J$ 相関) があるか。

3. 研究の方法

本研究では高性能な画像観測装置を開発することが、計画を成功させるための第一の要件である。我々が既に開発した、質量分解能を持たない画像観測装置を改造し、解離で生成した様々な質量を持つフラグメントを、選択的に画像観測できるようにする。従来の装置では、真空中でフラーレンを加熱して昇華させ、親分子ビームを生成させる。定常電場の印加されたイオン投影・撮像レンズ系の中で、このビームを放射光と交差させて、イオン化および解離を引き起こす。生成したイオンはレンズ系の電場で引き出され、飛行管を通過して、位置敏感型検出器 (PSD) に投影される。この装置で分子線の進行方向を x 軸、放射光の進む方向を y 軸、飛行管の中心軸を z 軸と定義する。

改造は二つの方向性で実施した。一つは、パルス押し出し (PEX) 方式である。この方法では、イオンレンズ系にパルス電場を印加してイオンを押し出し、このパルスをスタート信号として飛行時間を測定して質量分析する飛行時間 (TOF) 法を基本としている。これに加えて、PSD の前に、イオン押し返し電極、および、特定の質量のみを選択して、押し返し電場を乗り越えるだけの加速電圧を印加するためのポテンシャルスイッチ

(PS) 電極からなる質量ゲート (PSMG) を設置する。PS にパルス電場を印加することで、一定の質量のイオンのみを検出器に導入し、その他ははじき返してしまうように装置を動作させる。もう一つの方法は光電子光イオン同時計測 (PEPICO) 法である。PSD の対向に電子検出用のマイクロチャンネルプレート (MCP) を設置し、電極には一定電圧の直流を印加し、光電子の検出をスタート信号、フラグメントイオンの検出をストップ信号として飛行時間を測定する。前者の PEX 法は、高い質量選択能力を持ち、また検出器に時間分解能が不要であるという利点があるが、同時に観測できるのは、PSMG で選択した、特定の質量のみである。

そこで後者の PEPICO 法も平行して開発を進める。この方法では、全てのイオンについて、同時に画像観測データを蓄えて、事後に処理することで、能率良くデータを取得できる。PSD からのイオンの到着地点 (x, y) 信号と、イオンの飛行時間 (TOF, t) を一組のデータとしてパソコンに記録する。この方法で得られた (x, y, t) のリストデータから、特定の質量についての散乱分布画像 (x, y) や、後述するように、フラグメントが解離により速度を得て、親分子ビームから脱出する様子を一望できる yt 地図 (y, t) を得ることができる。

上記の実験で得られる散乱分布画像 (x, y)

からは、生成物の実験室系の速度分布が直接得られる。これを、反応動力学の観点から議論できる重心系の観測量に変換する必要がある。一般には Abel 変換を用いた方法がよく利用される。Abel 変換に必要な条件は、この実験装置でも満たされているため、利用は可能である。しかし、Abel 変換は実験誤差、およびノイズに極めて敏感で、信号強度の低い実験では、極めて長時間の積算が必要となり、能率が悪く、また不経済である。

そこで、この実験装置の特性にうまく適合するような、独自のデータ処理手法を開発した。この実験で用いる親分子ビームは高温であるが、小孔により充分狭い範囲に切り出されており、進行方向が揃っている。このビームから、解離により生成物が等方的に放出された場合、生成物はビームから脱出する方向の速度を得て拡がる。分子線の進行方向 (x 軸) について見ると、解離による散乱分布は、分子線の速度分布とのコンボリューションにより、引き伸ばされた形状になるが、それと直交する方向 (y 軸) については、分子線がほとんど速度を持たないので、ほぼ元の生成物の速度分布を反映している。この特性を利用して、下記の 4. 研究成果で述べる方法を考案して、データ処理を行った。

この装置では、親イオンの振動等の内部エネルギーは冷却されていない。これを冷却するためには、パルスノズルなどを使う方法があるが、放射光との時間構造が異なるため、能率が極めて悪くなってしまう。この実験条件での振動エネルギーを見積もると 3 eV 程度であり、この装置で、最初に光で与えられるエネルギーに比べ著しく小さいといえる。従って能率を落としてまで冷却する必要はないと考えた。

4. 研究成果

本研究では、中性フラグメントを観測することを目的の一つとしたが、研究の途上で、イオン性フラグメントの画像観測にまず成功した。その結果から、目的に挙げた疑問の多くに関する有効な知見が得られることがわかったので、これを重視し、計画調書の時点での予定を発展させ、イオン性フラグメントの画像観測を詳細に行った。さらに、フラーレンに関係する種々の試料から生成したイオン性フラグメントの画像観測にも発展させた。得られた散乱分布の特徴と試料の性質とを関連付けて検討し、反応機構の解明を試みた。以下に詳細を説明する。

まず、ポテンシャルスイッチ型質量選別器を開発し、気体試料 (Kr, SF₆ 等) を用いて動作の確認および性能試験を行った。いずれの試料でも、電荷質量比 (m/z) を選択して

検出器に導くことが可能であることがわかった。さらに、 C_{60} を試料に用いた場合でも、特定の m/z のフラグメントのみを検出することができることを実証した。

一方、平行して PEPICO 画像観測装置の開発も行った。上記と同様に気体試料による性能試験の後、フラーレン分子線源と組み合わせ、 C_{60} から解離生成したフラグメントの観測を試みた。その結果、 C_{58}^{2+} から C_{50}^{2+} までの、偶数個の炭素を失った 2 価のイオン性フラグメントの散乱分布画像を得ることができた。

以上の二つの方法を比較したところ、後者の方が全ての質量のイオンについて、一度にデータを得ることができることが、この実験においては大きな利点となるため、以後は主に後者を用いた。

PEPICO 画像観測から得られるリストデータを x について積分して求めた yt 図を図 1 に示す。図 1 に見られる、各質量の信号について、 y 方向の拡がり、生成物速度分布の y 軸への射影成分と考えられる。この図から、小さなフラグメントほど、大きな並進速度を持つことがよくわかる。またこの図は視覚的にも印象的であるため、2010 年 8 月 27 日付の科学新聞で報道された。

この y 軸沿いの速度分布を一次元の Maxwell-Boltzmann 分布であると考へて、フィッティングにより並進温度を求めた。この速度分布および並進温度は実験室系であるため、これを重心系での値に変換する必要がある。通常、速度分布の実験室系から重心系への変換は、分布のデコンボリューションを必要とするが、この数値計算はノイズに極めて敏感である。そこで数値的な、分布のデコンボリューションを用いないデータ処理方法を考案して用いた。

フラグメントの実験室系の速度分布は、親分子の実験室系の速度分布と、フラグメントの重心系の速度分布とのコンボリューションになる。この考え方は、各フラグメントが段階的に C_2 を放出する機構で生成すると仮定すれば、そのまま次の反応ステップにも当てはまる。つまり、 C_{60-2n}^{2+} を生成する、 n ステップ目の反応の並進エネルギー放出 (KER) は、 n ステップ目の速度分布を $n-1$ ステップの速度分布でデコンボリューションすれば求められる。実験から求めた各ステップについての並進温度の値を用いれば、このデコンボリューションは、並進温度の間の簡単な演算で置き換えることができる。この方法で、各解離ステップにおける KER の平均値を求めた。

さらにこの装置では、図 2 に示すように、放射光のエネルギーを掃引することにより親イオン (C_{60}^{2+}) の内部エネルギーを変化させることができる。この特徴を用いて、余剰

エネルギーの大きさと、各フラグメントの KER との関係を初めて求めることができた。図 2 を見ると、励起光のエネルギーが大きくなると、KER も大きくなる傾向がある。また、図中の破線は励起光のエネルギーから計算した余剰エネルギーをフラーレンの振動自由度の数 (174) で割った値を示しており、 C_{50}^{2+} を除く、いずれのフラグメントも、この程度の KER を持つことがわかった。これは、遷移状態で一つの自由度が反応座標となり、残りの自由度との間で余剰エネルギーが統計的に分配されていると考えれば説明できる。また、 C_{50}^{2+} 生成の反応ステップで KER が他と比べて著しく小さいことも分かった。これは、炭素数 50 のクラスターが、その前後の炭素数に比べて安定であることを示唆している。

高次フラーレン (C_{70}) でも同様の測定を行い、KER を求めたところ、 C_{60}^{2+} フラグメントが他に比べて小さな値を持つことがわかった。 C_{50}^{2+} および C_{60}^{2+} フラグメントの KER が小さいことは、それらが魔法数クラスターであり、他のフラグメントに比べて安定な構造であることを考えれば、定性的には説明できる。しかし、詳細な計算によれば、KER の減少はフラグメントの安定性から予想されるより著しく、それ以外の原因も考える必要があることがわかってきた。つまり、主要な反応機構である段階的 C_2 放出以外にも、 C_{50}^{2+} および C_{60}^{2+} を与える反応の経路があることを示唆している。

加えて、計画調書の時点での予定を進展させ、フラーレンに関係する種々の試料から生成したイオン性フラグメントの画像観測に注力した。得られた散乱分布の特徴と試料の性質とを関連付けて検討し、反応機構の詳細の解明を試みた。これまでに、フラーレン類似物質であるスマネン ($C_{21}H_{12}$) 等の測定を試み、 yt 図等の取得に成功した。スマネンはフラーレン殻の 1/3 を切り出した、お椀状の構造である。球殻が完成していない構造との比較は、フラーレンの安定性への球殻構造の寄与の検証に適している。この件では現在データの解析を進めている。

以上に示したように、中性生成物の画像観測は、研究期間内に成功しなかったが、イオン性フラグメントの高精度な画像観測が新規に可能となった。その結果、本研究の目的として挙げた疑問のうち、(1) から (4) については、有効な知見が得られたので、本研究の基本的目的は達成されたと考えられる。なお研究期間終了後にも、ここで得られた結果を基にした論文発表を数件予定している。

なお、電極の枚数を増やして質量の分解能を向上させるなど、中性フラグメントの観測を目指した改造を現在も継続して行っている。

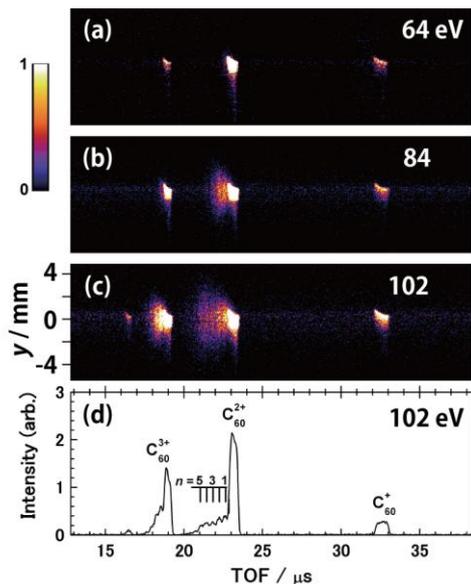


図1 (a) - (c) 生成したイオンの到着時刻 t と到着位置 y の分布。(d) 上図から求めた、イオンの TOF スペクトル。

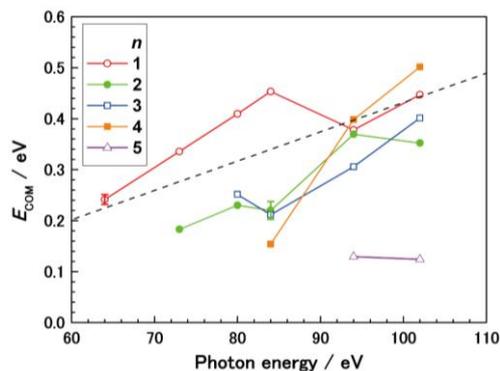


図2 各解離ステップにおける平均並進エネルギー放出分布 (KER) の励起エネルギー依存性。破線は余剰エネルギーの $1/174$ の値を示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

① H. Katayanagi and K. Mitsuke “Mass-analyzed velocity map imaging of thermal photofragments from C_{60} ” *J. Chem. Phys.* 審査有 **133** (2010) 081101.

② H. Katayanagi, Md. S. I. Prodhon, B. P. Kafle, C. Huang and K. Mitsuke “Exclusive Detection of Photofragments from C_{60} with a Potential-Switch Mass Selector” *UVSOR Activity Report 2009* 審査無 **37** (2010) 56.

③ H. Katayanagi, Md. S. I. Prodhon, B. P. Kafle, C. Huang and K. Mitsuke “Development of a TEPICO Technique for Determination of Excess Energy Partitioning in Dissociative Photoionization” *UVSOR Activity Report 2009* 審査無 **37** (2010) 57.

④ H. Katayanagi, B. P. Kafle, C. Huang, Md. S. I. Prodhon, H. Yagi and K. Mitsuke “Feasibility study on the mass-selected velocity map imaging of polyatomic molecules and fullerenes” *Proceedings of Pure and Applied Chemistry International Conference 2010* 審査有 (2010) 941.

⑤ H. Katayanagi, K. Mitsuke, H. Yagi, K. Nakajima, K. R. Koswattage and K. Nakagawa “Photoabsorption cross section of C_{70} thin films from visible to vacuum ultraviolet” *J. Chem. Phys.* 審査有 **130** (2009) 234510.

⑥ H. Yagi, K. Nakajima, K. R. Koswattage, K. Nakagawa, C. Huang, Md. S. I. Prodhon, B. P. Kafle, H. Katayanagi and K. Mitsuke “Photoabsorption cross section of C_{60} thin films from the visible to vacuum ultraviolet” *Carbon* 審査有 **47** (2009) 1152.

⑦ H. Katayanagi, C. Huang, S. I. Prodhon, H. Yagi, B. P. Kafle, K. Nakajima and K. Mitsuke “Ion Imaging Study of Dissociative Photoionization of C_{60} ” *UVSOR Activity Report 2008* 審査無 **36** (2009) 48.

⑧ Md. S. I. Prodhon, H. Katayanagi, C. Huang, H. Yagi, B. P. Kafle and K. Mitsuke “Velocity map imaging apparatus applicable to a study of multiple photofragmentation of C_{60} ” *Chem. Phys. Lett.* 審査有 **469** (2009) 19.

⑨ H. Katayanagi, C. Huang, S. I. Prodhon, H. Yagi, B. P. Kafle, K. Nakajima and K. Mitsuke

“Velocity Map Imaging of C₆₀ Molecular Beams”
UVSOR Activity Report 2007 審査無 **35** (2008)
64.

⑩ H. Katayanagi, C. Huang, S. I. Prodhon, H. Yagi, B. P. Kafle, K. Nakajima and K. Mitsuke “Total Electron Yield Spectroscopy and Electron-Signal-Triggered TOF Mass Spectrometry Developed for the Studies on Photodissociation Dynamics of Fullerenes” *UVSOR Activity Report 2007* 審査無 **35** (2008) 65.

[学会発表] (計7件)

① H. Katayanagi, S. I. Prodhon, B. P. Kafle, C. Huang and K. Mitsuke “Mass- resolved velocity map imaging for photofragmentation of fullerenes” *Pacificchem2010* 2010/12/17 ホノルル.

② 片柳英樹, 見附孝一郎、「画像観測法を用いた高次フラレン(C₇₀)の光分解機構の解明」第4回分子科学討論会 2010/9/17 大阪府.

③ H. Katayanagi, S. I. Prodhon, B. P. Kafle, C. Huang and K. Mitsuke “Mass-resolved velocity map imaging for photofragmentation of fullerenes” 第26回化学反応討論会 2010/6/4 広島県.

④ 片柳英樹, C. Huang, Md. S. I. Prodhon, B. P. Kafle, 八木創, 見附孝一郎 「電子スタート式飛行時間型質量分析法によるフラレンの光解離機構の解明」第23回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム 2010/1/9 兵庫県.

⑤ H. Katayanagi, B. P. Kafle, Md. S. I. Prodhon, C. Huang, H. Yagi, K. Nakajima and K. Mitsuke “Development of a potential switch mass selector for the photofragment ion imaging” 第25回化学反応討論会 2009/6/2 埼玉県.

⑥ 片柳英樹, C. Huang, Md. S. I. Prodhon, 八木創, B. P. Kafle, 中島弘一, 見附孝一郎 「画像観測法によるフラレンの解離性光イオン化機構の解明」第2回分子科学討論会 2008/9/27 福岡県.

⑦ 片柳英樹, C. Huang, Md. S. I. Prodhon, 八木創, B. P. Kafle, 中島弘一, 見附孝一郎 「フラレン分子線の運動量画像観測」第24回化学反応討論会 2008/6/3 北海道.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片柳 英樹 (KATAYANAGI HIDEKI)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
研究者番号：00399312

(2) 連携研究者

見附 孝一郎 (MITSUKE KOICHIRO)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・准教授
研究者番号：50190682