

コルトロンイオン源内における C_{60}^+ の C_2 放出

筑波大・物理

富田成夫、三浦崇、溝田武志、李相茂

Abstract

C_{60} および C_{70} などのフラレーンイオンのイオン源プラズマ中に於ける安定性、崩壊確率について述べる。フラレーンイオンが崩壊するチャンネルとしては連続的な C_2 放出が $n = 34$ まで観測されている。それぞれの C_n^+ イオンに対する崩壊確率は生成された C_n^+ イオンは放電電子によって常に加熱され、熱平衡に達していると仮定することによって Finite Heat Bath Model を用いて計算される。この崩壊確率を用いて計算された各フラレーンイオンのビーム強度は constant Gspann parameter $\gamma = E_a/k_B T_b = 23.5$ 、イオンのプラズマ中の閉じこめ時間 $\tau_n \sim 10^{-5}$ (sec) を用いることによって実験結果とよく一致した。さらに、この計算値と実験値の差から実験値を再現するための各フラレーンイオンの崩壊レートを求め、その値から Finite Heat Bath 模型を用いる事によってイオン源内でのフラレーンイオンの崩壊する際の内部エネルギーを求めた。

1. Introduction

近年、中性およびイオン化した C_{60} に対する実験、理論が多く発表されている。その結果 C_{60}^+ イオンの崩壊のチャンネルとして C_2 を連続的に放出することが主であることはよく知られている。しかし、その活性化エネルギーの値は実験及び理論的手法の違いにより 4 ~ 7 eV の色々な値が報告されている。近年 Foltin 等によって電子衝撃によって 1 価にイオン化された C_{60}^+ の安定性について電子のエネルギー依存性を調べた研究がなされた [1]。その結果 $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$ 反応に対して 34eV 以上の大きいエネルギーシフトが観測され、 $(C_{58}^+ - C_2)$ の解離エネルギーとして 7.1eV の値が報告されている。

今回はイオン源から得られるクラスターイオンの質量分布を測定することにより C_{60} や C_{70} 等のフラレーンイオンのアーク放電中に於ける崩壊過程のメカニズムを研究した。電子衝撃の場合 3 段階までの C_2 放出が観測されているのに対して我々は 20 段階以上の C_2 放出によるピークを観測している。これはアーク放電中では C_n^+ イオンに対する電子の多重散乱の確率があるからである。

そして、これらの多種のフラレーンイオンがイオン源から生成されるということは将来、 C_{60} ガスターゲットを用いたクラスターの反応機構を研究する上で、実験の多様性を広げることになるとと思われる。

2. Experiment

C_{60} イオンを生成するために我々は Walter 等 [2] と同様な手法を用いた。まず、約 30mg の C_{70} 粉末を入れた可動な容器をコルトロンイオン源の軸上に挿入する。フラレーン粉末はタングステンのフィラメントによって 500 °C 以上に加熱され昇華する。フィラメントから放出された電子は陽極へ加速され、ガス状のフラレーンを電子衝撃によってイオン化する。このとき、電子の持つエネルギーは大まかにフィラメントと陽極間の電位差に対応する。我々はアーク放電を持続させるためにサポートガスとして反応性の低い希ガスを導入した。イオン源内で生成されたイオンは 1 ~ 10 kV で引き出され、集束レンズを経てウィーンフィルターに入り、速度選別される。さらに、ウィーンフィルターの 725 mm 下流にエネルギー分析器を設置し、ビーム強度はマルチチャンネルプレート (MCP) を用いて測定した。

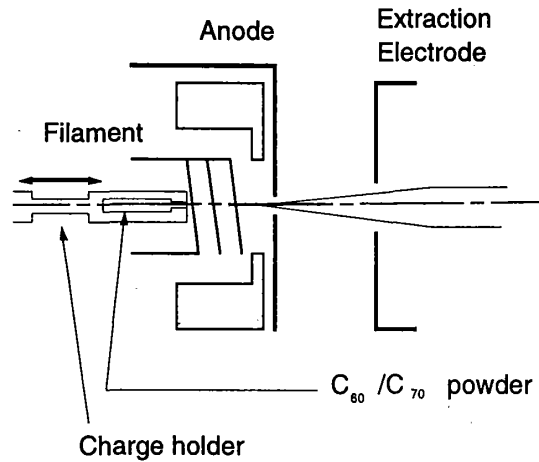


図 1. コルトロンイオン源概念図

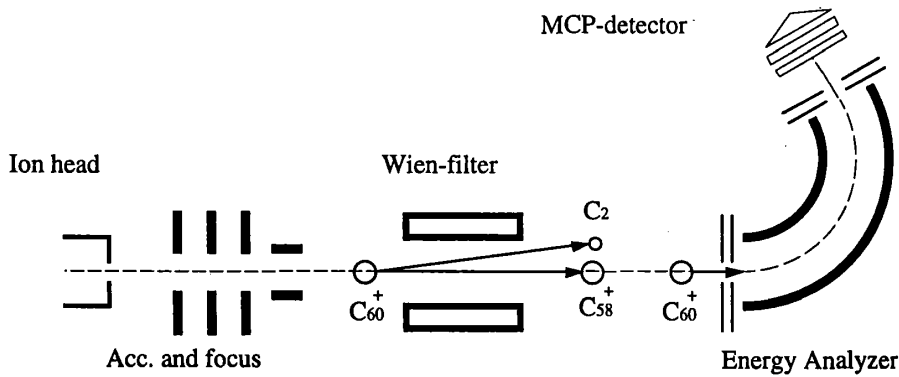


図 2. 実験装置概念図

3. Results and Discussion

我々はウィーンフィルターの電場を変えることによってイオン源から得られるフラレンビームの質量分布を得た (図 3.)。フラレンイオンは C_{70}^+ から C_{34}^+ まで C_2 毎にピークを形成している。また、その強度は m を C_2 放出の回数とすると魔法数である C_{50}, C_{60}, C_{70} を除くと $Y \propto p^m$ の様な振る舞いを示している (図 4.)。これは崩壊過程が極めて統計的な振る舞いをしていることを表している。

フラレンイオンの質量分布の解析を容易にするために生成された C_n^+ はイオン源内の電子によって連続的に加熱されている平衡状態にあると仮定する。まず、イオン源内での密度分布 y_n について考えると、 C_n^+ は親イオンである C_{n+2}^+ からの C_2 放出により生成され、



同時に C_2 放出によって C_{n-2}^+ に崩壊する。また、 C_n^+ イオンはイオン源内の内壁との散乱によって時定数 τ_n で消滅していく。質量分布が平衡状態にあるとすると

$$\frac{d}{dt} y_n = k_{n+2} y_{n+2} - k_n y_n - y_n / \tau_n = 0 \quad (2)$$

の様になる。よって、

$$y_n = \frac{k_{n+2} y_{n+2}}{(k_n + 1/\tau_n)} \quad (3)$$

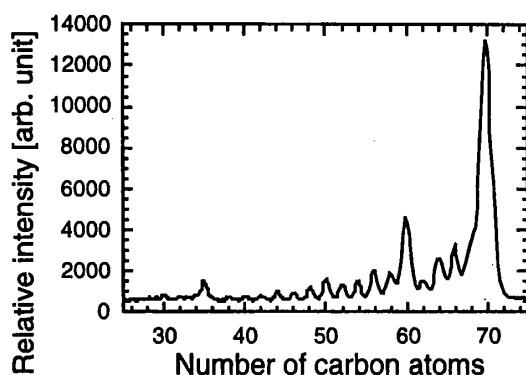


図 3. 質量スペクトル

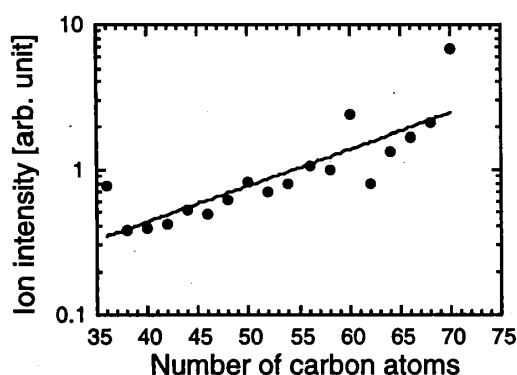


図 4. 各フラーレンイオンの相対的強度

ここで k_n は C_n^+ イオンの崩壊定数である。また、 τ_n は次式で表すことができる

$$\tau_n = \frac{V}{S} \left(\frac{m_i}{kT_e} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

τ の今回の実験条件でのオーダーは約 $\sim 10^{-5}$ (sec) と見積もることができ更にクラスターサイズ n との間には

$$\tau_n \propto \sqrt{n} \quad (5)$$

の関係が成り立つ。この関係を用いてすべての C_n^+ の時定数 τ_n は C_{60}^+ の τ_{60} から計算することができる。

次にイオン源内の密度とそこから引き出される電流値の間には

$$I_{n0} = \eta \frac{y_n}{\tau_n} \quad (6)$$

の関係がある。ここで η は幾何学的条件からくる定数である。イオン源から引き出されたフラーレンイオンは検出器に入るまでの飛行中にも崩壊するので実際に検出される強度は飛行時間を t_n で表すと

$$I_n = I_{n0} \times \exp(-k_n t_n) \quad (7)$$

のようになる。よって、各 C_n^+ の相対的なビーム強度の間には次の関係が成り立っている

$$I_n \tau_n = \frac{k_{n+2} \exp(k_{n+2} t_{n+2})}{(k_n + 1/\tau_n) \exp(k_n t_n)} \times I_{n+2} \tau_{n+2} \quad (8)$$

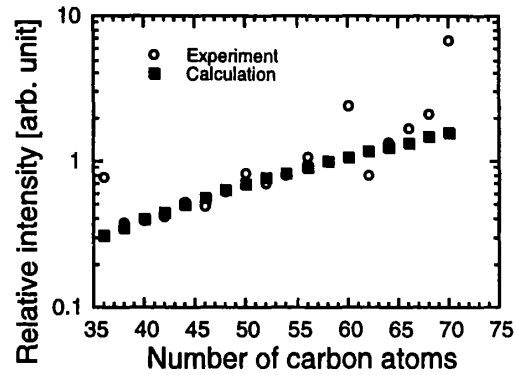


図 5. 実験と計算値の比較 (本文参照)

よって C_n^+ の相対的なビーム強度は k_n と τ_{60} を与えることによって得ることができる。

Finite Heat Bath (FHB)[3] によると崩壊レート k は isokinetic temperature T_b を用いて Arrhenius 方程式の形で与えられる。

$$k(T_b) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_b}\right) \quad (9)$$

ここで、 A は経験的に Klots 等 [3] によって次式によって与えられ、

$$A = 3 \times 10^{13} n^{2/3} \exp\left(6/n^{1/3}\right) \quad (10)$$

isokinetic temperature T_b と 内部エネルギー ϵ との間には

$$\epsilon = \bar{E}(T_b) - k_B T_b + E_a / 2 + \frac{E_a^2}{12 C k_B T_b} \quad (11)$$

の関係がある。ここで $\bar{E}(T_b)$ は温度 T_b における canonical energy, C は温度 T_b における熱容量の値から 1 を引いたものである。 C_{60} の熱容量は Stanton と Newton[4] によって計算された vibrational frequency の値を 0.88 倍 [5] したものをを用いる事によって計算する事が出来る。 C_{60} 以外のフラレーンイオンに対しては C_{60} の熱容量から scaling を行う事によって求めた。

まず、魔法数を考慮に入れない考察として、Trouton's rule に基づいて Gspan parameter $\gamma = E_a/k_B T_b$ を導入する。今回は Klots らによって提案された [6] $\gamma = 23.5$ を用いた。

Gspan parameter を導入することによって崩壊レートを計算することができる。よって、 τ_{60} の値をフィットする事によってイオン源から得られるフラレーンイオンの相対強度を再現することができる (図 5.)。

つぎにこの計算値と実験値の差を崩壊レートのずれであるとして実験値を再現するための各フラレーンイオンの崩壊レートを求めた (図 6.)。また、 C_{48} から C_{70} については各イオンの C_2 放出に対する活性化エネルギーが Klots 等 [3] によって Radi 等 [7] の実験のデータを用いて求められている。この値を用いる事によって、崩壊レートから内部エネルギーを式 (11) をつかって計算する事が出来る。計算より求めたイオン源内でのフラレーンイオンの崩壊する時の内部エネルギーを図 7. に示す。

4. Conclusion

我々はコルトロンイオン源に粉末を導入することによって得られるフラレーンイオンの質量分布に注目した。得られた質量スペクトルは C_{70}^+ から C_{34}^+ まで C_2 毎にピークを形成している。これはイオン源内において C_2 放出過程が主たるプロセスとなっていることを示している。崩

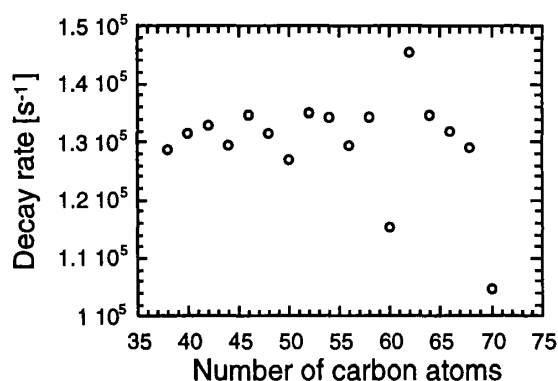


図 6. 実験値と計算値の差から求めた実験値を再現するための各フラーレンイオンの崩壊レート

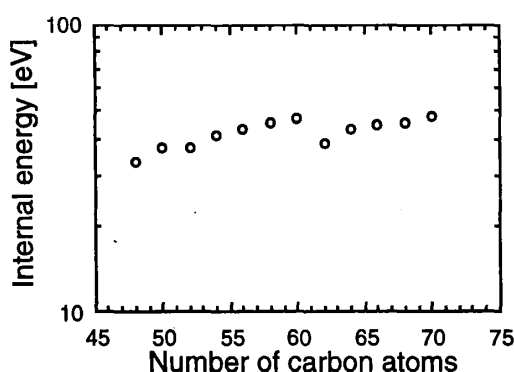


図 7. 各フラーレンイオンのイオン源内での崩壊の際の内部エネルギー

壊レートを Finite Heat Bath 模型と Gspan parameter を用いることによって与えることによつて相対的なフラーレンイオンの強度を計算し、その結果は実験をよく再現した。ここで Gspan parameter の値としては $\gamma = E_a/k_B T_b = 23.5$ を用いた。この値は電子衝撃による Foltin 等の実験 [1] と一致している。また、フィッティングパラメータ τ_{60} は $\tau_{60} \sim 10^{-5}$ (sec) となり、この値は実験条件から考えられるオーダーと一致している。さらに、この計算値と実験値の差から実験値を再現するための各フラーレンイオンの崩壊レートを求め、Klots 等 [3] の求めた活性化エネルギーの値を用いてイオン源内でのフラーレンイオンの崩壊する際の内部エネルギーを求めた。

References

- [1] M. Foltin et al., *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 9624. and references therein.
- [2] C.W. Walter et al., *Chem. Phys. Lett.*, **195** (1992) 543.
- [3] C.E. Klots, *Z. Phys.*, **D20** (1991) 105.
- [4] R.E. Stanton et al., *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 281.
- [5] R.K. Yoo et al., *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 911.
- [6] C.E. Klots, *Z. Phys.*, **D21** (1991) 335.
- [7] P.P. Radi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **174** (1990) 223.