

## フラーレンイオンの“Soap Bubble”状態からの一斉分解

(ファルマシア・アップジョン筑波総研)  
(筑波大学 原子核物理)

西村 俊秀  
李 相茂

## 1. はじめに

フラーレンイオンのイオン化とその分解は、電子衝撃法 (Electron Impact Ionization: EI)<sup>1)</sup>、光分解法 (Photodissociation: PD)<sup>2)</sup>、及び希ガス原子との衝突を用いる衝突励起分解法 (Collision-Induced Dissociation: CID)<sup>3)</sup>により広く研究されるようになってきた。Scheierら<sup>1)</sup>はEI法による分解イオンの出現電圧 (Appearance Energy)の測定の基づいて、各偶数フラーレンイオンの生成は逐次的なC<sub>2</sub>の蒸発的脱離によるであろうと提案した。然しながら、Wesdemiotisら<sup>4)</sup>は、He, Xe, O<sub>2</sub>, 及びN<sub>2</sub>などとの衝突分解により生じる中性分解物の再イオン化 (Neutral-Reionization)に関する最近の実験から、寧ろ偶数フラーレンの生成は直接的な炭素クラスターC<sub>2n</sub>の脱離によって起こると主張した。さらに、Smalleyら<sup>2)</sup>は、初期のPDスペクトルにおいて偶数フラーレンによるイオン分布の他に、C<sub>30</sub>以下のCごとのパターンをもつ小さい炭素クラスターのイオン分布を見いだしているが、その生成機構についての明確な説明は未だ与えられていない。この小さい炭素クラスターのイオン分布の生成は、EI法では見いだされていないが、衝突励起分解法 (CID)では高い衝突エネルギー条件下で比較的容易に観測できる。<sup>5)</sup>このように、フラーレンのイオン化学と分解動力学についての研究は、まだ始まったばかりであるということが出来る。特に、筆者らは、衝突励起分解法 (CID)において起こるフラーレン分子イオンの分解機構について理解するために、生成イオンの分解曲線 (Breakdown Curves) 及び相対分解反応断面積 (Relative Cross-Section for Dissociative Reaction) を質量中心(center-of-mass)衝突エネルギーの関数として求めたので報告する。

## 2. 実験

逆配置二重収束型質量分析計 (Model: Finnigan MAT-90) の第二自由場 (2FFR) において、He原子との衝突により起こる分子イオンの分解を、運動エネルギー分析器を用いて得られるMIKE (Mass analyzed Ion Kinetic Energy) スペクトルをCM衝突エネルギーの関数として測定する。フラーレン試料としてC<sub>60</sub>:C<sub>70</sub>を約90:10含むフラーライト (Sigma. Co.) を用い、約300度に加熱されたイオン化室中に直接導入法により約270度に加熱して気化させ、これを150~200eVのエネルギーで電子衝撃

イオン化し初期ビームとした。初期ビームイオンを磁場で選び、2FFRでの衝突分解で生成したイオンをエネルギー分析器で分析する。このような逆キネマティック的衝突 (Reverse Kinematic Collision) には次のような主な特徴がある。1) かなり低い衝突エネルギー ( $E_{cm} \sim 0.5\text{eV}$ ) からの分解反応に関して測定が可能である。また、2) 大きなクラスターイオンなどの衝突分解などの場合では、実験系でのビーム中心から計った散乱角は測定系での検出可能な散乱角に比べ充分小さい、と見なしうることが多い。従って、各反応的衝突についての全断面積  $\sigma_{Ri}$  が測定できるなどの点である。

### 3. 結果及び考察

分子イオンの初期ビーム強度 ( $I_0$ ) と衝突後のビーム強度 ( $I_0'$ ) 及び生成した分解イオンの強度 ( $I_{Ri}$ ) を用いて、相対反応断面積 ( $\sigma_{Ri}/\sigma_T$ ) 及び分解曲線を CM 衝突エネルギーの関数として求めることができ、また各分解イオンの出現電圧は  $\sigma_{Ri}/\sigma_T$  を  $E_{cm}$  の逆数に対してプロットし、その外挿が横軸を横切る値から求めた。

#### 3. A. 相対反応断面積

$C_{60}^+$  及び  $C_{70}^+$  からの偶数フラレーンイオンの生成に関する相対反応断面積は、 $E_{cm} \sim 5\text{eV}$  付近に極大を持ち、このエネルギー以上では緩やかな減少を示した。このことは、全分解反応の相対断面積についても同様であり、 $E_{cm} > 5\text{eV}$  では分解以外のプロセス、例えば電荷移動などを含む他の反応チャンネルが有効になってくることを示唆した。これに対して、小さな炭素クラスターイオンの生成に関する相対反応断面積はしきい値からほぼ直線的な増加を示した。

#### 3. B. 出現電圧

単純なモデルによれば、しきい値のある衝突反応断面積は  $E_{cm}$  に逆比例する。図1に小さい炭素クラスターイオンの総和についての断面積を  $1/E_{cm}$  に対してプロットしたものであり、その出現電位を  $6.1 \pm 0.2\text{eV}$  と決定した。 $C_{70}^+$  からの小さい炭素クラスターイオンの出現電位は、 $5.9 \pm 0.7\text{eV}$  であり、 $C_{60}^+$  のそれとほぼ同一の値を示した。さらに、 $C_{60}^+$  からの  $C_{60}^{+2}$  生成に関する出現電圧は約  $9.3 \pm 0.7\text{eV}$  であった。この値は文献値とほぼ一致した。他の偶数フラレーンイオンの出現電圧は  $C_{60}^+$  と  $C_{70}^+$  の両方に関しても約  $5\text{eV}$  以下であり、低い値を示した。

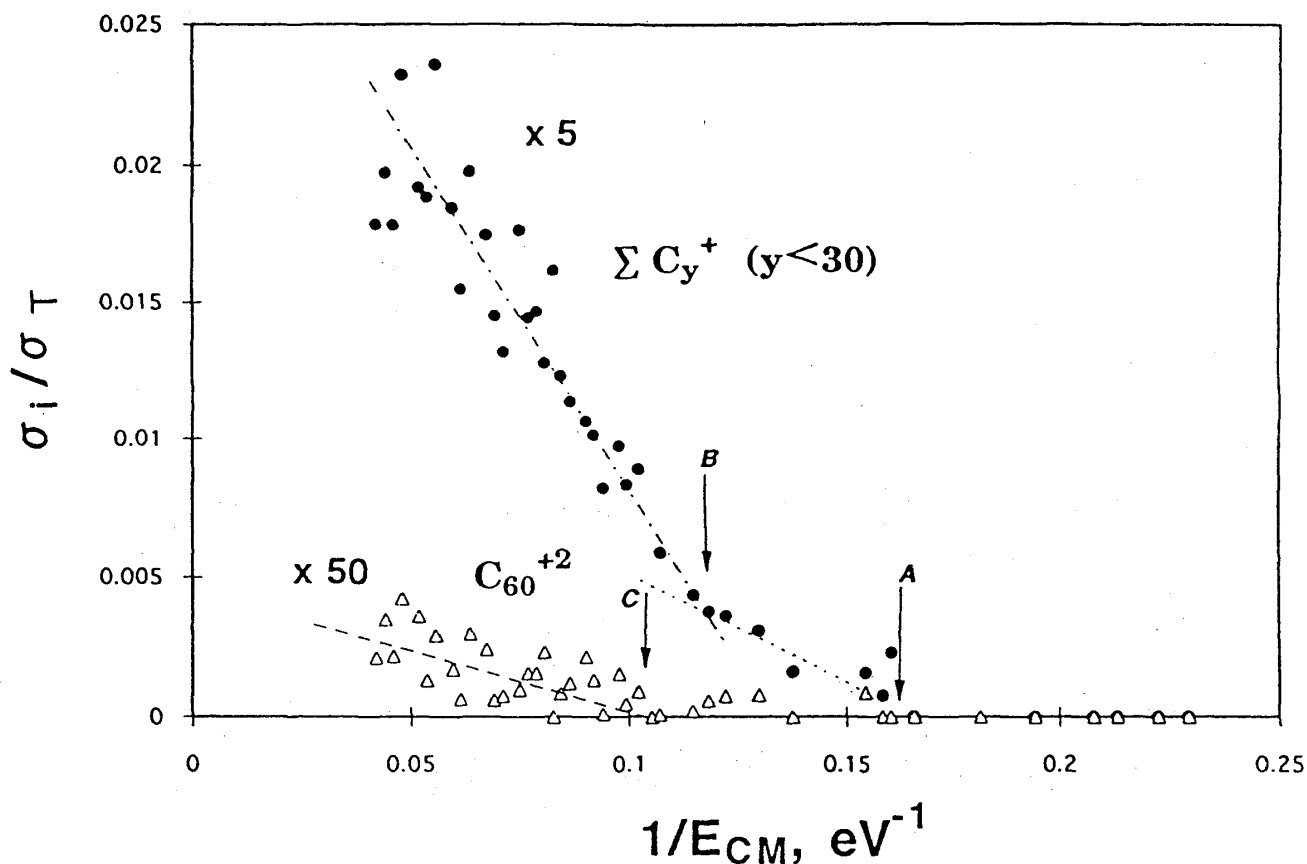


図1.  $C_{60}^+$ とHeとの衝突分解における、小さな炭素クラスターイオンの総和に関する相対反応断面積の $E_{cm}$ の逆数に対するプロット.

### 3. C. 分解曲線

図2に $C_{60}^+$ の分解曲線を示す. 偶数フラレン( $32 \leq n \leq 58$ )の生成に関して, $C_{56}^+$ がしきい値付近(1.3eV 付近)で約45%, 次に $C_{58}^+$ が約20%,  $C_{56}^+$ が約15%生じている. この事実は, 偶数フラレンの生成には直接的な $C_{2n}$ クラスターの脱離も起こっていることを示唆した. 分解曲線は低い衝突エネルギー領域と約9eV以上の高い衝突エネルギー領域では大きな違いを示した. 低い衝突エネルギー領域では相対イオン強度は複雑に変化するが, 高いエネルギーでは分解イオンの相対強度はすべて同一の相対強度に収斂しているように観測される. このことは, 分解する直前のフラレン分子イオンの構造に関連づけて説明を与えるならば, 高エネルギー領域ではなにかすでに特定の結合構造を持たない状態, 例えば「シャボン玉」のような状態にあり, 分解がこの状態から起こるとも考えられる. このような分解曲線の特徴は, $C_{70}^+$ に対しても観測された.

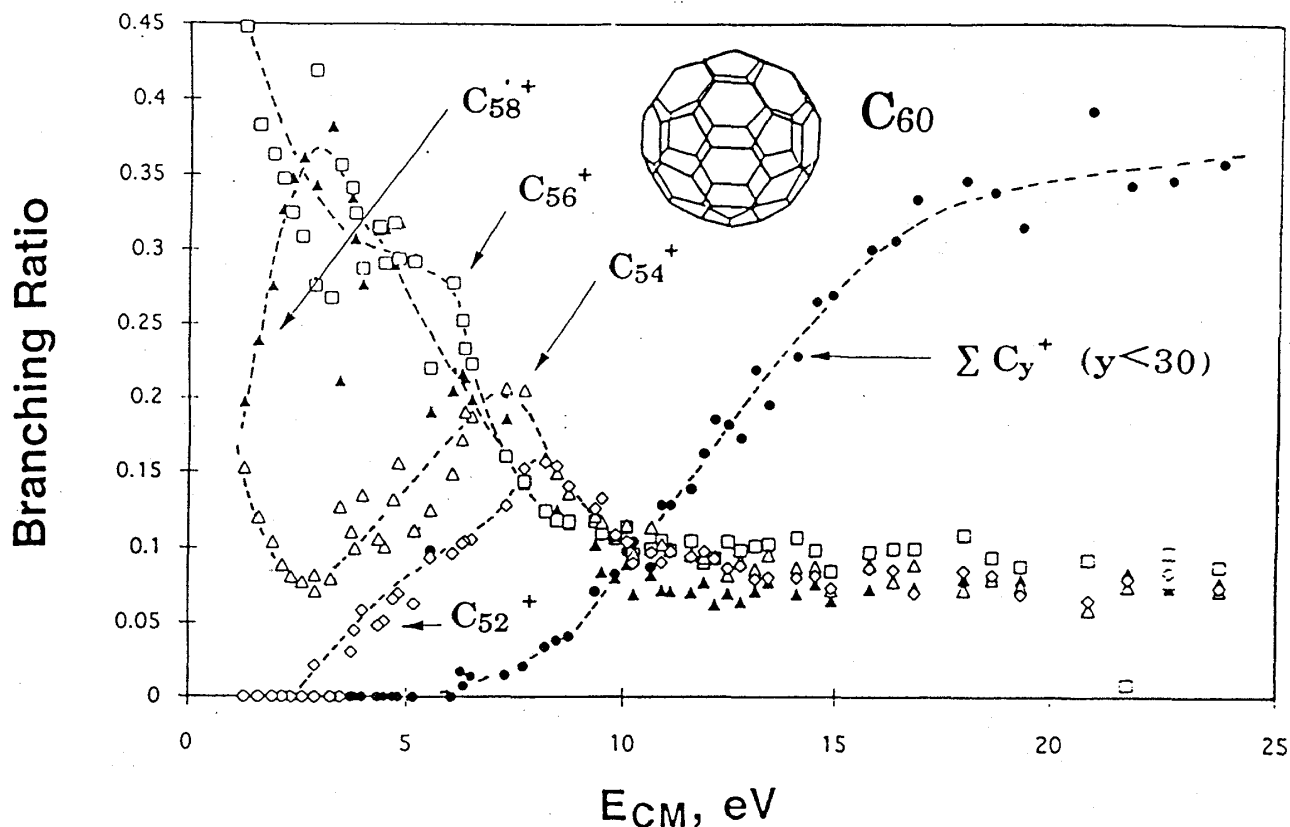


図2. C<sub>60</sub><sup>+</sup>とHeとの衝突分解における、各イオンの生成分岐比をE<sub>cm</sub>の関数で示したもの(分解曲線)。

## 文献

- 1) P.Scheier, B.Düser, R.Wögöter, M.Lezius, R.Robl, and T.D.Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 138, 113 (1994).
- 2) a)H.W.Kroto, *Int. Rev.Phys.Chem.*, 309 (1981); b)H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, and R.E.Smalley, *Nature*, 318, 162 (1985); c)S.C.O'Brien, J.R.Heath, R.F.Curl and R.E.Smalley, *J.Chem.Phys.*, 88, 220(1988); d)H.Hohmann,R.Ehlich,S.Furrer,O.Kittelmann,J.Ringling, and E.B.Campbell, *Z. Phys. D*, 33, 143 (1995).
- 3) a)T.Weiske,F.K.Böhm, J.Hrusak, W.Krätschmer, and H.Shwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 884 (1991); b) K.A.Caldwell, D.E.Giblin, and M.L.Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3743 (1992).
- 4) K.J.HcHale, M.J.Polce, and C.Wesdemiotis, *J. Mass Spectrosc.* 30, 33 (1995).
- 5) R.Ehlich, M.Westerburg, and E.E.B.Campbell, *J. Chem. Phys.*, 104, 1900 (1996).