

画像観測法による質量選別した 金属分子イオン錯体の光解離動力学的研究

(電通大院情報理工¹, 東北大院理²)

○山北 佳宏^{1,2}, 星野 浩志², 鈴木 良知², 美齊津 文典²

【序】本研究では、反射型飛行時間質量分析計 (リフレクトロン) に位置敏感検出器を組み合わせた光解離画像観測装置を開発した。金属を含むイオン錯体である MgAr_n^+ と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ を対象に、親イオンの質量を選別したうえで光解離イオンの放出角度分布を画像として観測した。これまでもリフレクトロンを用いた画像観測実験は報告されているが[1]、それらは中性種からの解離実験に限られており、質量選別した親イオンを対象とした例はなかった。本研究は、親イオンの質量を選別したうえで光解離イオンの画像を測定したはじめての例である。 MgAr^+ については観測された画像から結合エネルギーを正確に決定することができ[2]、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ では画像を逆アーベル変換することにより直接的に放出速度分布を得ることができた。

画像観測法は生成物の放出速度・角度分布を直接的かつ定量的に知るために有効な手段であり、特に飛行時間からは見積もることが困難な、低エネルギー領域の運動エネルギー放出の観測にも有用である。

【実験】希ガスにシードした分子をパルスバルブから噴き出し、Nd:YAG レーザーの 2 倍波(532 nm)を用いたレーザー蒸発法で Mg^+ を生成して反応させ、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ や MgAr_n^+ ($n=1,2,\dots$) などのクラスターイオンを生成した。生成したイオン群は Wiley-McLaren 型の加速電極で加速されて飛行時間質量分析計に導入される。加速電圧を印加した時間からの飛行時間で親イオン $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ 、 MgAr^+ を質量選別し、反射電極手前で直線偏光させた Nd:YAG レーザーの 4 倍波(266 nm)を照射して光解離させた。生成した解離イオンは、反射後にさらに質量選別されたのち、位置敏感型の蛍光スクリーン付きマイクロチャンネルプレートと電子冷却型 CCD カメラを用いて検出される。ここで、検出器にゲートをかけ測定対象のイオンのみが重心補正カウンティングで検出される。

Fig. 1 は解離イオンの軌跡を計算した結果である。解離イオンは反射電極の電場勾配により放物線状に反射される。反射電極内の電場勾配は平坦であるため、勾配と直交する方向の速度は保存され、電場勾配方向の速度は正反対に反射される。これらの性質により、解離イオンの放出角度分布は反射前後で維持されるとみなすことができる。また、反射電極内への潜り込み深さは解離イオンの質量に依存しているので、検出器平面上では質量に応じて中心位置が分散され (Fig. 1 の $-X$ 軸方向)、放出運動エネルギーで空間的に拡がって観測される。

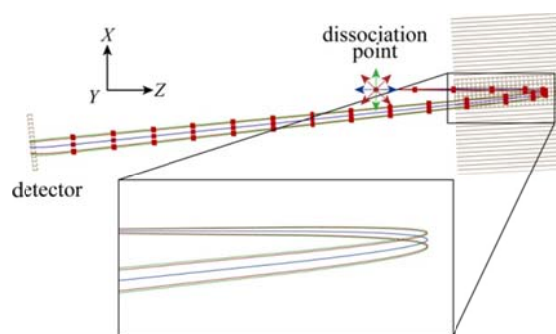


Fig. 1 Ion trajectory simulation for photo-fragment MgI^+ ions with kinetic energy release 0.11 eV. Dots indicate positions at the same time intervals.

【結果と考察】 Fig. 2 には、 MgAr_n^+ および $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ イオン系列の飛行時間(TOF)質量スペクトルを示す。Fig. 2(a)の Mg^+ で同位体の存在比に対応する強度のイオンが観測されていることから、開発した装置が十分な質量分解能を有していることが示される。 MgAr_n^+ イオンの系列は、

$n \leq 6$ の範囲で n とともに減少するなだらかな強度分布を示すことが分かった。Fig. 2(b)では、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ に加え CH_3 が脱離した $\text{MgI}(\text{CH}_3\text{I})_{n-1}^+$ の系列が非常に強く現れることが分かった[3]。

Fig. 3(a)は、分子線の進行方向 Z に対し偏光方向 E を平行にして 266 nm の解離レーザーを $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ に照射したときの解離イオン MgI^+ の画像である。左と下にはそれぞれ垂直および水平方向の断層分布が示してある。画像には中心位置に比較的高い分布があり、その周囲に広がった分布がみられる。中心の分布は親イオン $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ の到達位置に比べて水平方向に変位した位置に観測されていることから、 MgI^+ の分布であることが分かる。この変位は、上述のイオンの潜り込み深さの違いによって起こり、シミュレーションの結果とも一致した。

また、図中に矢印で示したような周囲の分布は解離イオンが分子線軸外への運動エネルギーを持っていることを示している。ここで、解離イオンの分布がほぼ円形になっているのは、偏光ベクトルに対してほぼ直角方向に解離イオンが放出されることに対応しており、 Mg^+ に局在する遷移モーメントに対して $\text{CH}_3\text{-I}$ 結合が平行であることで説明される。

Fig. 3(b)は、既存のプログラム BASEX[4]を用いて画像を再構築して算出した放出運動エネルギー分布である。求められた最確速度から、式(1)を用いて全運動エネルギー放出 E_{total} を計算すると 1.21 eV となり、以前に飛行時間法で求められた 1.37 eV と近い値が得られた[3]。

$$E_{\text{total}} = \frac{m_p}{m_2} \left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right) \quad (1)$$

ここで m_p は親イオンの質量、 m_1 , m_2 はそれぞれ解離イオンと対解離種の質量である。速度分布の遅い成分は、飛行時間法に基づく実験では観測されなかったものである。この由来として、初期内部エネルギーによる熱的な解離が考えられる。本手法では、解離イオン種の質量を飛行時間ではなく位置情報として分離できるため、このように小さな放出運動エネルギーでも親イオンと区別して観測できる。

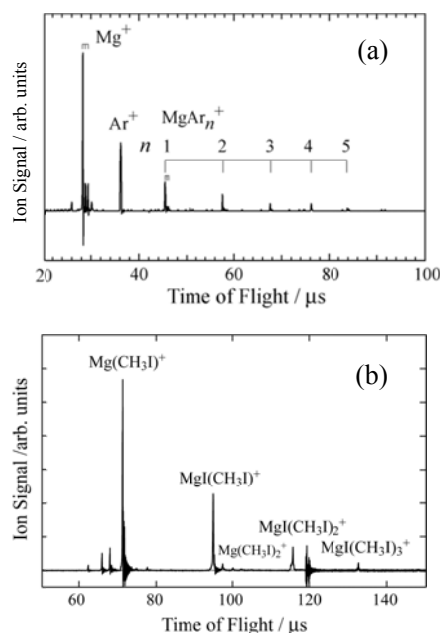


Fig. 2 Time-of-flight (TOF) mass spectra of (a) MgAr_n^+ , (b) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ and $\text{MgI}(\text{CH}_3\text{I})_{n-1}^+$ cluster ions.

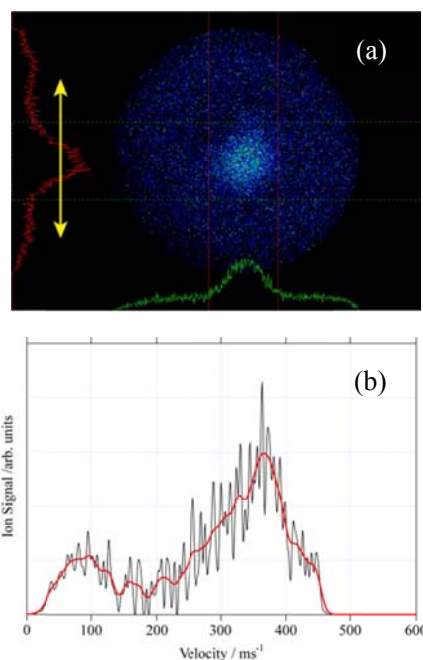


Fig. 3 (a) An ion image of photofragment MgI^+ from parent $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ by 266 nm laser ($E//Z$). (b) Velocity distribution of MgI^+ obtained from a reconstructed image.

- [1] B. D. Leskiw, M. H. Kim, and A. G. Suits, Rev. Sci. Instrum. **76**, 104101 (2005).
 [2] 星野, 山北, 鈴木, 齊藤, 小安, 美齊津, 第5回分子科学討論会講演要旨集, 3A07, (2011).
 [3] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno, J. Chem. Phys. **125**, 094310 (2006).
 [4] V. Dribinski, A. Ossadthchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler, Rev. Sci. Instrum. **73**, 2634 (2002).