

3A07

反射型分析計による Mg^+ を含む錯体イオンの質量選択光解離画像観測

(東北大院理¹, 電通大院情理工²) ○星野 浩志¹, 山北 佳宏^{1,2}, 鈴木 良知¹,
齊藤 雅嵩¹, 小安 喜一郎¹, 美齊津 文典¹

[序] 光解離の動力学研究では、画像観測を利用した運動エネルギーや角度分布の測定は有力な手法である。しかし、中性種からの光解離については多くの研究例があるが、クラスターイオンへの適用は極めて限られている。クラスターイオンは、イオン性の励起状態における原子分子相互作用や反応動力学を研究するために適した系である。つまり、解離種の速度分布と角度分布の測定から、励起状態のポテンシャル曲面と反応過程を研究することができる。我々は、反射型飛行時間質量分析計(リフレクトロン)を用いた質量選択光解離画像観測を行うための装置を開発した。類似の装置は Suits らによって既に報告されているが、その研究対象は従来と同様の中性分子の光解離に関するものである[1]。本研究では、 Mg^+ を含む錯体イオンをリフレクトロンの最初の飛行領域で質量選別し、その紫外光解離イオンを反射後に画像として観測した。特に2原子からなる MgAr^+ イオンについて、光解離画像観測の結果から、解離寿命と解離角度分布に加えて、結合エネルギーの知見を得ることができた。

[実験] パルスバルブから噴出させた Ar ガスと Mg ロッドにレーザー光(532 nm)を集光して蒸発させた Mg^+ を相互作用させ、 MgAr_n^+ クラスターイオンを生成した。これらのイオンを Wiley-McLaren 型の加速電極にパルス電場を印加して加速し、1:1 のクラスターイオン MgAr^+ を質量選別して解離用の紫外レーザー光(266 nm) を照射した。リフレクトロンの反射後に位置敏感検出器を設置し、解離イオンの到達時刻に合わせてゲートをかけてその投影画像を得た。この二次元画像を BASEX プログラム[2] で三次元断層像に変換して解析を行った。

[結果・考察] Fig. 1 に解離光の偏光方向が分子線に対して垂直な場合の画像を示す。光解離イオン Mg^+ が、ほぼリング状の投影像として上下に観測された。解離角度分布が上下に偏在していることは、解離レーザーの偏光方向の記憶を解離イオン Mg^+ が保持していることを意味している。すなわち、この光解離が分子の回転周期より十分に速く起こることを示す。この画像をもとに、BASEX

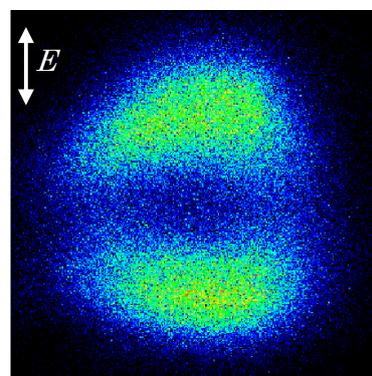


Fig. 1. MgAr^+ から解離した Mg^+ の観測画像(解離光偏光方向は垂直)

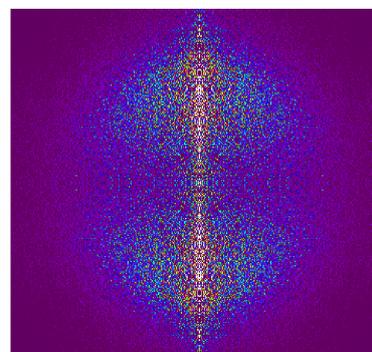


Fig. 2. BASEX プログラムを用いて三次元に再構築した Mg^+ の断層図

メーター β の平均値として1.15を得た。 β パラメーターは(1)式で表される異方性の度合いを表すパラメーターである ($-1 \leq \beta \leq 2$)。

$$I(\theta) = (4\pi)^{-1} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1)$$

ここで θ は分子線と解離レーザーの偏光方向との間の角度である。今回得られた β の値は、完全な平行遷移($\beta = 2$)よりも小さいが、ある程度平行遷移に近い異方性を示しており、上述の速い解離に対応する。これを Fig. 3 に示す MgAr^+ のポテンシャルエネルギー図で説明する。実験では $\text{Mg}^+(3p_z \leftarrow 3s)$ 遷移と相関する $\text{MgAr}^+(^2\Sigma^+) \leftarrow \text{MgAr}^+(^2\Sigma^+)$ の遷移を観測したことになる。この遷移では、遷移モーメントベクトルと結合軸が平行となるため、励起後の解離が十分に速ければ、解離光の偏光方向に解離イオンが多く分布すると予想される。これによって、Fig. 1 の結果を説明することができる。

さらに、Fig. 3 から、基底状態の結合エネルギー D_0'' は、励起エネルギー $h\nu$ 、解離における余剰エネルギー E_{ex} 、解離極限での $\text{Mg}^+ + \text{Ar}$ の基底状態と励起状態のエネルギー差 $E(^2P \leftarrow ^2S)$ を用いて、以下のように表せる。

$$D_0'' = h\nu - E_{\text{ex}} - E(^2P_{1/2, 3/2} \leftarrow ^2S) \quad (2)$$

E_{ex} は解離によって全て並進エネルギーに転換するため、解離イオンの速度分布(Fig. 4)から見積もることができる。結果として、 Mg^+ の最確速度が $373 \pm 20 \text{ ms}^{-1}$ と見積もられ、 $E_{\text{ex}} = 740 \pm 68 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。従って $J = 1/2, 3/2$ それぞれの場合に、 $D_0'' = 1178 \pm 80, 1086 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ という値が得られた。この結果は、Duncan ら[3]の報告値 1281 cm^{-1} よりもわずかに小さい値となっている。このことは、本研究の測定と解析が大まかには妥当であるが、定量性 (例えば観測画像の縮小率) の点で課題を残していることを示している。

[1] B. D. Leskiw, M. H. Kim, G. E. Hall, and A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 104101 (2005).

[2] V. Dribinski, A. Ossatchi, V.A. Mandlestham, and H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2634 (2002).

[3] J. S. Pilgrim, C. S. Yeh, K. R. Berry, and M.A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **100**, 7945 (1994).

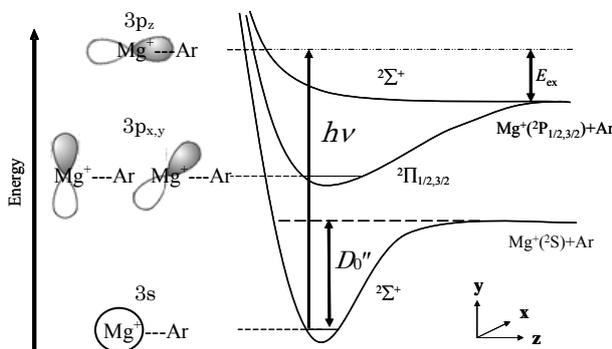


Fig. 3. MgAr^+ のエネルギー模式図

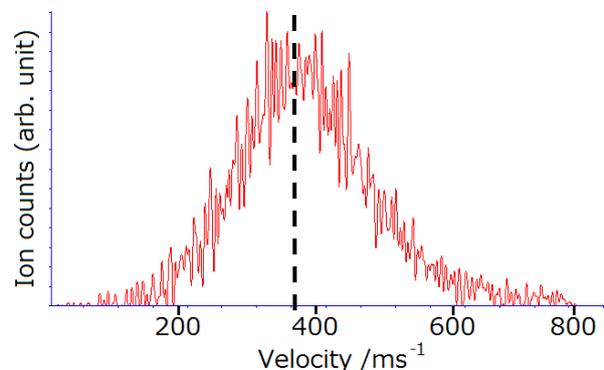


Fig. 4. 光解離イオン Mg^+ の速度分布