

1P009

## 直線二段反射型質量分析計を用いた $\text{Mg}^+\text{Ar}$ 錯体イオンの光解離画像観測

(東北大院理)○山崎 謙一郎, 奥津 賢一, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

### Ion imaging study of photodissociation of $\text{Mg}^+\text{Ar}$ complex with a linear-type tandem reflectron mass spectrometer

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University)

Kenichiro Yamazaki, Kenichi Okutsu, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】 画像観測法は運動エネルギー分布と放出角度分布を同時に測定できる有用性から、光解離・光イオン化・二分子反応などの化学反応動力学の研究に広く適用されてきた。我々はこれまでに反射型飛行時間質量分析計とイオン画像検出器を組み合わせ、質量選択されたクラスターイオンの光解離反応動力学について研究を行ってきた。従来はV字型のリフレクトロンを用いていた[1]が、今回は新たに直線型二段反射型質量分析計と画像検出器を組み合わせた装置を開発した。図1に装置の概略図を示す。

この装置では、1st Reflectronにより図の左側から入射した親イオンの質量選別と光解離点での空間収束を行い、2nd Reflectronで解離イオンの質量分析とVelocity map imagingの条件を満足させることによって、光解離イオンの高分解能画像を得ることを目指している。これまで、

この装置の性能を  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  錯体イオンの紫外光解離反応実験により確かめた結果、2nd Reflectronの反射電極電圧に依存して解離イオン  $\text{Mg}^+$ の画像の大きさが変化することが分かった。そこで今回、既知である  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ の結合エネルギー  $D_0$ を用いて電圧を設定し、校正条件を決定した。

【実験】 親イオン  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ を含むマグネシウム-アルゴン二成分クラスターイオンをレーザー蒸発法によって生成し、パルス電場を用いてイオンを約1 keVまで加速した。マスゲートを備えた飛行時間型質量分析計で質量選別を行い、 $\text{Mg}^+\text{Ar}$ を1st Reflectronに入射した。その際、2nd Reflectronにはパルス電圧を印加せずにイオンを通過させた。次に  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ を1st Reflectronで反射し、二つのReflectronの中間点において  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ 親イオン

に直線偏光の解離レーザー(Nd: YAGレーザー第四高調波、266 nm、4.66 eV)を照射した。光解離で生じた  $\text{Mg}^+$ を2nd Reflectronで反射し再度質量分析を行った後に、蛍光スクリーン付マイクロ

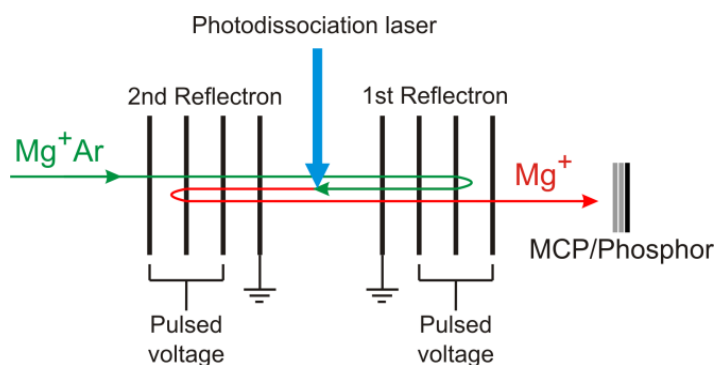


図1 開発した装置の概略図

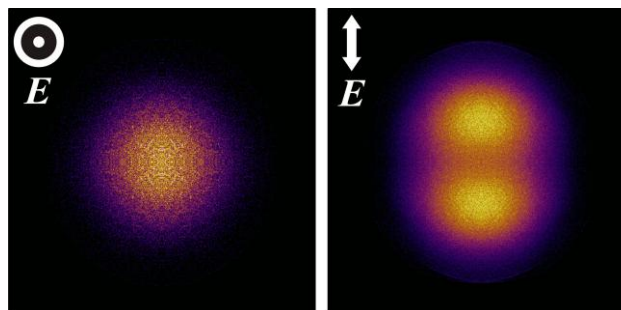


図2 解離イオン  $\text{Mg}^+$ の観測画像

(左)  $E // Z$  (右)  $E \perp Z$

チャンネルプレート検出器にパルスゲート電圧を印加して質量選択的に検出した。画像は冷却型 CCD カメラにより積算した。得られた画像は解離イオンの三次元分布を二次元に投影したものであるため、p-BASEX プログラム[3]により三次元断層像として再構築した。

【結果】 この実験で用いた電子遷移は、 $\text{Mg}^+$ イオン部分の  $3p_z \leftarrow 3s$  ( $^2P \leftarrow ^2S$ ,  $z$  軸は結合軸)由来の電子励起によるものであり、遷移双極子モーメント  $\mu$  は  $\text{Mg-Ar}$  結合軸に平行に存在している[2]。イオンの進行方向  $Z$  に対して解離レーザーの偏光方向  $E$  を変化させたときの解離イオン  $\text{Mg}^+$  の画像を図 2 に示す。 $E \perp Z$  の条件で  $E$  に沿って上下に分裂した  $\text{Mg}^+$  の分布が見られる。解離時における  $E, Z, \mu$  の関係を図3に示す。 $\text{Mg}^+$  は  $E$  および  $\mu$  と平行な方向に反跳速度を得るため、 $E \perp Z$  の時に上下方向の分裂が現れる。このように解離レーザーの偏光方向に対する異方性が見られたことから、この解離が  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の回転周期に比べ十分に早く起こったことが確認できた。解離における放出角度分布の異方性パラメータ  $\beta$  は0.82と決定された。これは遷移双極子モーメントが解離する分子軸に対して平行な場合である平行遷移 ( $\beta=2$ ) の傾向を示している。

三次元断層像に再構築したイオンの分布と、光解離から検出までの飛行時間を用いて、2nd reflectron のさまざまな電圧条件で速度分布を得た。図 4 にその一例を示す。この図から速度分布のピークから  $\text{Mg}^+$  の最確速度を 623 m/s と決定することができ、この値から全並進エネルギー  $E_t$  を求めた。 $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の光解離では、励起後の余剰エネルギーはすべて解離種の全並進エネルギーに分配されるため、 $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の基底状態の結合エネルギー  $D_0$  は次の式のように表すことができる。

$$D_0 = h\nu - E_t - E(^2P-^2S)$$

ここで、 $h\nu$  は解離光のエネルギー (4.66 eV)、 $E(^2P-^2S)$  は  $\text{Mg}^+$  の  $^2P$  状態と  $^2S$  状態間のエネルギー差 (4.43 eV[4]) である。図 4 の電圧条件では  $D_0 = 0.153$  eV が得られ、過去の分光実験[2]で得られた値 ( $D_0 = 0.159$  eV) をほぼ再現した。今回、本装置の Reflectron に印加すべき電圧の校正条件を得ることができたとともに、画像の電圧条件に対する依存性を系統的に調べることによって、今後さまざまな解離イオンの観測に適用し得る条件データを得ることができた。

[1] H. Hoshino, Y. Yamakita, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, and F. Misaizu, 16th ISSPIC, B25 (2012).

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

[3] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4989 (2004).

[4] W. C. Martin and R. Zalubas, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1 (1980).

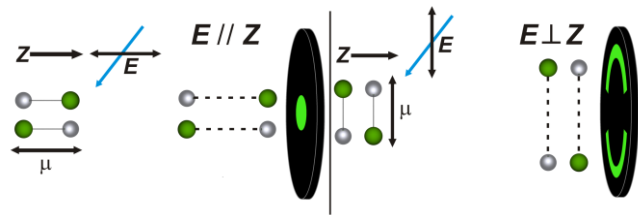


図3 予想される反応機構(左)  $E // Z$  (右)  $E \perp Z$

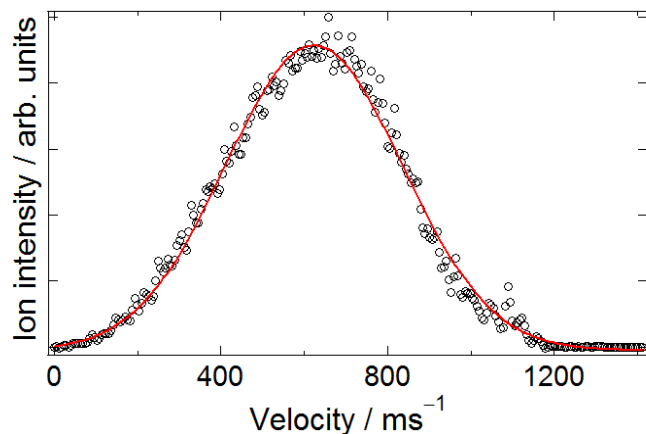


図4. 解離イオン  $\text{Mg}^+$  のある反射電圧条件下での速度分布 (実線は測定点をフィッティングしたガウス関数)