

# 1P001

質量選別されたクラスターイオンの光解離画像観測

— 直線二段反射型質量分析計を用いた装置の開発

(東北大院理<sup>1</sup>, 東北大理<sup>2</sup>) ○藤本 圭太<sup>1</sup>, 中島 祐司<sup>2</sup>, 山崎 謙一郎<sup>1</sup>, 奥津 賢一<sup>1</sup>, 中野 元善<sup>1</sup>,  
大下 慶次郎<sup>1</sup>, 美齊津 文典<sup>1</sup>

Photofragment-ion imaging study of mass-selected cluster ions

— development of a linear-type tandem reflectron mass spectrometer

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Tohoku University. <sup>2</sup>Faculty of Science, Tohoku University.)

○Keita Fujimoto<sup>1</sup>, Yuji Nakashima<sup>2</sup>, Kenichiro Yamazaki<sup>1</sup>, Kenichi Okutsu<sup>1</sup>, Motoyoshi Nakano<sup>1</sup>,  
Keijiro Ohshimo<sup>1</sup>, and Fuminori Misaizu<sup>1</sup>

【序】画像観測法は放出される粒子の速度分布と角度分布を同時に測定できるという利点から、光解離反応の動力学や光電子分光などの研究に広く適用されてきた。我々はこれまで反射型飛行時間質量分析計と画像検出器を組み合わせ、質量選別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字型の反射型質量分析計を用いていた[1,2]が、今回新たに直線二段反射型質量分析計と画像検出器を組み合わせ装置を開発した(図1)。この装置では、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1st Reflectronを用いて行い、2nd Reflectronで光解離イオンの質量分析とVelocity map imagingの条件を達成することにより、光解離イオンの高分解能な画像を得ることを目指している。この装置の性能をMg<sup>+</sup>Ar錯体イオンの紫外光解離反応により評価した結果、2nd Reflectronの反射電極電圧に依存して解離イオンMg<sup>+</sup>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Mg<sup>+</sup>Arの結合エネルギーD<sub>0</sub>を用いて電圧を設定し、校正条件を決定した。

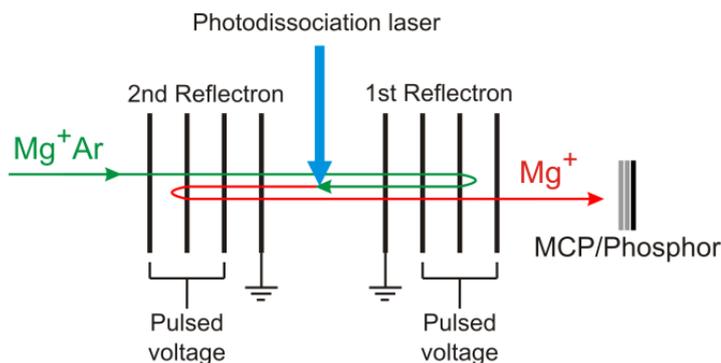


図1. 装置の概略図

【実験】親イオンMg<sup>+</sup>Arを含むMg<sup>+</sup>Ar<sub>n</sub>錯体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に加速した。飛行時間質量分析計で質量選別を行い、Mg<sup>+</sup>Arを1st Reflectronに入射した。次に親イオンMg<sup>+</sup>Arを1st Reflectronで反射し、二つのReflectronの中間点において直線偏光の解離光(Nd:YAGレーザーの第四高調波、266 nm、4.66 eV)を照射した。光

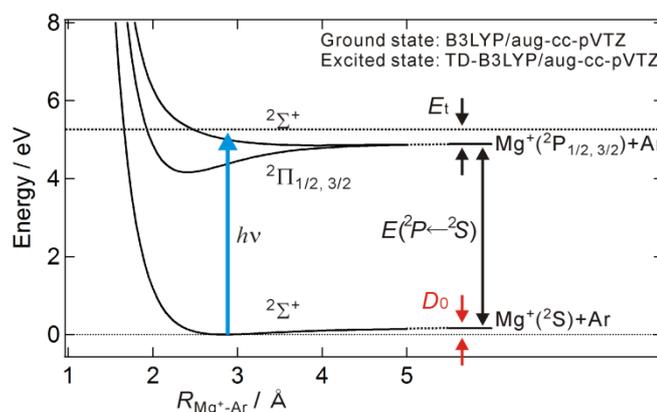


図2. Mg<sup>+</sup>Arのポテンシャルエネルギー曲線

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、位置敏感型検出器(MCP with phosphor screen)を用いて検出した。最終的には、検出器から得られる光信号を CCD カメラにより撮像して画像を得た。得られた画像は光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[4]により三次元断層像として再構築した。

【結果】量子化学計算 (TD-B3LYP/aug-cc-pVTZ) により得られた  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  のポテンシャルエネルギー曲線を図 2 に示す。この実験で用いた電子遷移は、 $\text{Mg}^+$  の  $3p_z \leftarrow 3s$  ( $^2P \leftarrow ^2S$ ,  $z$  軸は  $\text{Mg-Ar}$  結合軸) に起因する励起によるものであり、遷移双極子モーメント  $\mu$  は結合軸に平行である[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 3 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。 $\text{Mg}^+$  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と考えられる。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ることが分かった。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。

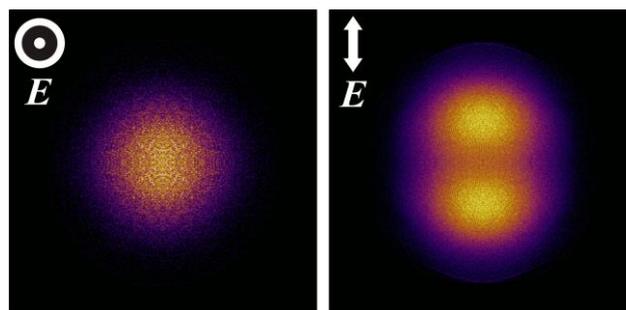


図 3. 光解離イオン  $\text{Mg}^+$  の観測画像  
(左)  $E \parallel Z$  (右)  $E \perp Z$

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速度分布を得た。得られた結果から  $\text{Mg}^+$  の最確速度を 623 m/s と決定でき、この値から並進エネルギー  $E_t$  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) であり、 $E(^2P - ^2S)$  は  $\text{Mg}^+$  の  $^2P$  状態と  $^2S$  状態間のエネルギー差 (4.43 eV[5]) である。この電圧条件では  $D_0 = 0.153$  eV が得られ、過去の分光実験[3]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 に印加する電圧の校正条件を得たことにより、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。

この装置を用いて二酸化炭素分子二量体  $(\text{CO}_2)_2^+$  からの可視光 (647 nm) 領域での光解離イオン  $\text{CO}_2^+$  の画像観測も行っている。 $(\text{CO}_2)_2^+$  の光解離では、この波長領域で 2 つの解離経路が存在することが報告されており[6]、この経路を反映した画像の観測を目指している。現在、解離光の偏光方向に依存した画像が得られており、この結果は過去の研究[6]と矛盾していない。

- [1] H. Hoshino, Y. Yamakita, K. Okutsu, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, K. Ohshimo, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.*, **630**, 111 (2015). [2] K. Okutsu, K. Ohshimo, H. Hoshino, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.*, **630**, 57 (2015). [3] J. S. Pilgrim, C. S. Yeh, K. R. Berry, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7945 (1994). [4] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4989 (2004). [5] W. C. Martin and R. Zalubas, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1 (1980). [6] A. J. Illies, M. F. Jarrold, W. Wagner-Redeker, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5204 (1984).