

4A07

反射型飛行時間質量分析計を用いた Mg⁺-ハロゲン化メチル気相錯体イオンの光解離イオン画像観測

(東北大院理) ○奥津賢一、山崎謙一郎、大下慶次郎、美齊津文典

Ion imaging study of fragment ions from Mg⁺-methyl halide complex ion using a reflectron mass spectrometer

(Tohoku Univ.) ○Kenichi Okutsu, Kenichiro Yamazaki, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】 金属を含むクラスターイオンの光解離はこれまで広く研究されてきた。我々のグループでは Mg⁺ とハロゲン化メチルの 1 対 1 錯体イオンの光解離実験を、飛行時間質量分析計を用いて行った[1]。その結果、解離光の偏光方向に遷移双極子モーメントの向きを配列させた錯体イオンから放出された解離イオンが観測され、その速い光解離過程が明らかとなった。

光解離や光電子分光実験などで生成したイオンや電子の速度分布と放出角度分布を同時に計測する方法の一つに画像観測法があり、近年広く適用されている。しかしながら、光解離生成物の画像観測実験では中性種を光解離・光イオン化して検出した研究例が多い。我々は反射型飛行時間質量分析計（リフレクトロン）と画像観測装置を組み合わせ、質量選別したクラスターイオンの光解離生成物の速度・角度分布を画像によって観測する装置を新たに開発した[2, 3]。

本研究では反射型飛行時間質量分析計を用いて、Mg⁺XCH₃ (X = F, Br) 錯体イオンからの紫外光解離イオンの分布を画像観測した。特に、量子化学計算を用いて得られた解離ポテンシャルエネルギー曲線に基づいて、解離過程を詳細に議論した。

【実験】 反射型飛行時間質量分析計と画像観測装置を組み合わせた装置（図 1）を用いた。パルスバルブから噴射した CH₃X/He 混合ガスと、レーザー蒸発法で生成した Mg⁺ を反応させて、親イオン Mg⁺XCH₃ (X = F, Br) を含むクラスターイオンを生成した。クラスターイオンはパルス電場により約 1 keV に加速された。飛行時間により質量選別されたイオンに直線偏光の解離光(Nd:YAG レーザーの第四高調波, 266

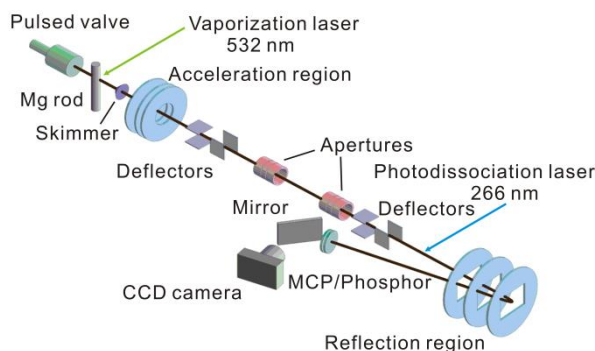


図 1. 実験装置の模式図。

nm, 4.66 eV) を照射して光解離を行った。解離イオンはリフレクトロンにより質量選別し、蛍光スクリーン付マイクロチャンネルプレート(MCP)検出器により検出した。最終的に、得られる蛍光画像を CCD カメラで積算して観測した。観測画像は p-BASEX プログラム[4]を用いて三次元に再構築して断層像とし、それをもとに解離イオンの放出角度分布と速度分布の情報を得た。

さらに、解離過程を詳細に議論するため量子化学計算を行った。具体的には Gaussian09 を用いて、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)により励起状態の計算を行った。Mg⁺FCH₃ の光解離では解離イオンとして MgF⁺ を観測したことから、F-C 間の距離を変化させて TD-B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルでポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。また、Mg⁺BrCH₃ からは BrCH₃⁺ を解離イオンとして観測した。そこで、Mg-Br 間の距離を変化させて TD-M06-2X/aug-cc-pVTZ レベルでポテンシャル曲線を計算した。

【結果と考察】 図 2(a), (b)に Mg^+FCH_3 からの解離イオン MgF^+ の観測画像を示す。画像はイオンビームの進行方向 (\mathbf{Z}) に対して、解離光の偏光方向 (\mathbf{E}) を変化させて得られた。図 2(b) の画像から断層像を再構築して、速度分布と、角度分布の指標となる異方性パラメータ β を得た。その結果、最確並進エネルギーは 0.58 eV となり、異方性パラメータは $\beta = 1.09$ と決定された。

図 3 に F-C 間の距離を変化させた Mg^+FCH_3 のポテンシャルエネルギー曲線を示す。解離イオン MgF^+ は、 C_{3v} 対称性を持つ Mg^+FCH_3 が 4.66 eV の光子により Mg^+ の 3s から 3p_z へ電子遷移 ($2^2\text{A}_1 \leftarrow 1^2\text{A}_1$ の励起に対応) した後に、ほぼ解離性のポテンシャルを経由して生成したことが分かった。ここで、z 軸は Mg-F 結合軸と平行な向きである。

図 2(c), (d) に Mg^+BrCH_3 からの解離イオン BrCH_3^+ の観測画像を示す。 MgF^+ の場合と同様に図 2(d) から速度分布と異方性パラメータを得た。その結果、最確並進エネルギーは 0.59 eV、異方性パラメータ $\beta = 1.08$ と決定した。 Mg^+BrCH_3 の電子基底状態では、Mg に正電荷が局在化している。このため BrCH_3^+ の生成において、解離ととともに電荷移動が起きている。TD-DFT 計算で得られた Mg^+BrCH_3 のポテンシャル曲線から、4.66 eV の光子により Mg^+ の 3s から 3p への電子遷移を起こした後に、解離性のポテンシャルを経由して Mg と BrCH_3^+ に解離する経路を見出した。この解離性ポテンシャルは Br の 4p 軌道から Mg の 3s への電子遷移に対応しているが、電子基底状態からの遷移の振動子強度が極めて小さいため、直接励起される可能性は低いと考えられる。この過程は速い解離および電荷移動を含むという実験結果と矛盾しない。

なお、著者らはさらに観測画像の分解能を向上することを目標として、直線上に反射電極を二組配置した新たな画像観測装置の開発を現在進めている[5]。

[1] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **125**, 094310 (2006).

[2] H. Hoshino, Y. Yamakita, K. Okutsu, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, K. Ohshimo, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **630**, 111 (2015).

[3] K. Okutsu, K. Ohshimo, H. Hoshino, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **630**, 57 (2015).

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

[5] K. Fujimoto, Y. Nakashima, K. Yamazaki, K. Okutsu, M. Nakano, K. Ohshimo, and F. Misaizu, 第 9 回分子科学討論会, 1P001 (2015).

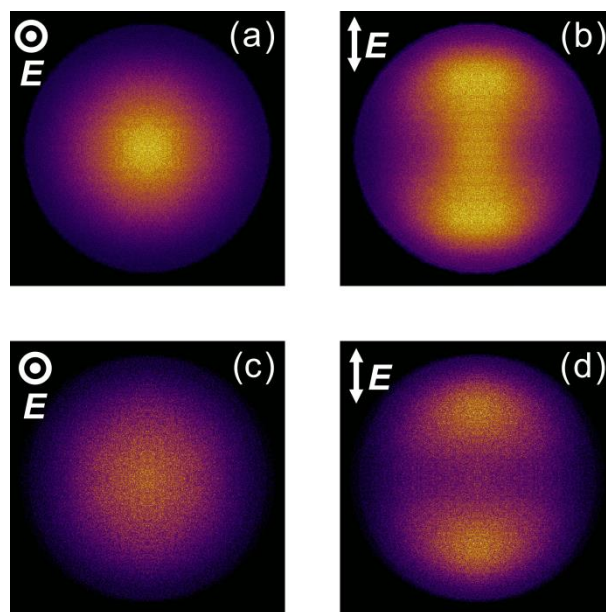


図 2. 観測画像 (a) $\text{MgF}^+(\mathbf{E} // \mathbf{Z})$, (b) $\text{MgF}^+(\mathbf{E} \perp \mathbf{Z})$, (c) $\text{BrCH}_3^+(\mathbf{E} // \mathbf{Z})$, (d) $\text{BrCH}_3^+(\mathbf{E} \perp \mathbf{Z})$.

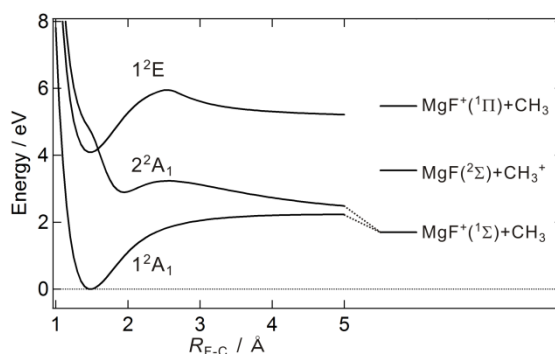


図 3. Mg^+FCH_3 の F-C 結合間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線。