

## 2P007

直線二段反射型質量分析計を用いた

Mg<sup>+</sup>Ar および Ca<sup>+</sup>Ar 錯体イオンの紫外光解離画像観測

(東北大院理) ○中島祐司、奥津賢一、藤本圭太、中野元善、大下慶次郎、美齊津文典

### Ion imaging study of photofragments from Mg<sup>+</sup>Ar and Ca<sup>+</sup>Ar complex ions using double linear reflectron mass spectrometers

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Yuji Nakashima, Kenichi Okutsu, Keita Fujimoto,

Motoyoshi Nakano, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】放出粒子の速度分布と角度分布を同時に測定できる利点から、画像観測法は光解離反応の動力学や光電子分光の研究に広く適用されている。光解離反応の画像観測実験は中性分子を対象とした研究が盛んであるが、我々は質量選別されたクラスターイオンの光解離反応過程を観測するために、反射型飛行時間質量分析計と位置敏感型検出器を組み合わせた画像観測装置で実験を行ってきた[1]。近年では、より分解能の高い画像を得るために、直線二段反射型質量分析計を用いた観測装置を開発している。Fig. 1 に装置の模式図を示す。質量分析計の電極電位はすべてパルス制御されている。生成したクラスターイオンは加速されて左方から二段反射領域に入射される。1st reflectron では親イオンを質量選別し、2nd reflectron では解離イオンを質量分析する。この質量分析計に位置敏感型検出器を組み合わせて画像観測を行う。また 2nd reflectron における静電レンズ効果によって velocity map imaging を達成し、観測画像の分解能が向上するように設計されている。本研究では、錯体イオン Mg<sup>+</sup>Ar と Ca<sup>+</sup>Ar の光解離画像観測を行い、この装置の較正実験を行った。

【実験】親イオン M<sup>+</sup>Ar (M = Mg, Ca) を含む錯体イオン M<sup>+</sup>Ar<sub>n</sub> をレーザー蒸発法と超音速ジェット法により生成し、飛行時間質量分析計へと導入した。

Wiley-McLaren 型加速電極で加速した後、1st reflectron で親イオン M<sup>+</sup>Ar を反射して質量選別した。2つの反射電極の中央で直線偏光の光解離レーザー (Mg<sup>+</sup>Ar: 266 nm, Ca<sup>+</sup>Ar: 355 nm) を M<sup>+</sup>Ar に照射した。生成した解離イオン M<sup>+</sup>を 2nd reflectron で反射して質量分析し、最終的に蛍光面付マイクロチャンネルプレートで検出した。蛍光面から放出される蛍光を CCD カメラで観測して画像を得た。

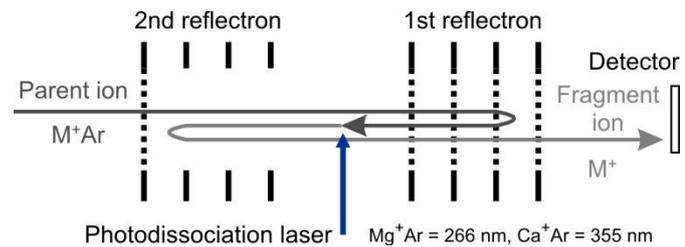


Fig. 1 Schematic view of imaging apparatus.

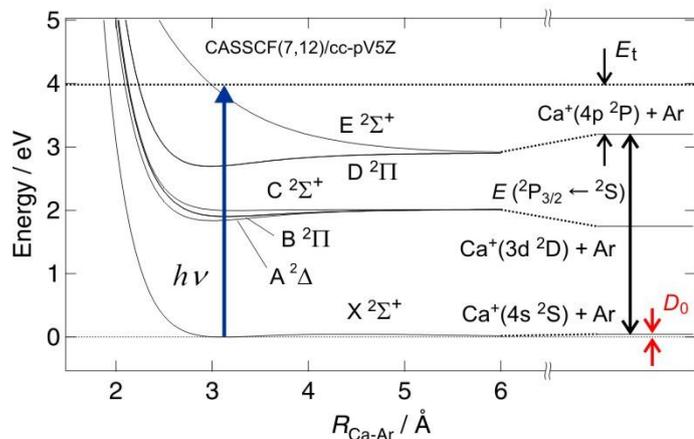


Fig. 2 Potential energy curves of Ca<sup>+</sup>Ar.

【結果と考察】266 nm 励起による  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の光解離はこれまでに多く研究されている[1]。  $\text{Mg}^+$  の  $3p_z \leftarrow 3s$  ( $z$  は結合軸方向) の 1 電子励起に局在化した電子遷移  $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$  が起き、  $B$  状態の斥力的なポテンシャルで解離が進行し、  $\text{Mg}^+ (3p^2P_{3/2}) + \text{Ar} (^1S)$  を生成することが知られている。一方、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  について、量子化学計算(CASSCF(7,12)/cc-pV5Z)により得られたポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 2 に示す。  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  の 355 nm を用いた光励起では、  $\text{Ca}^+$  の  $4p_z \leftarrow 4s$  の 1 電子励起に局在化した  $E^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$  の電子遷移が起き、  $\text{Ca}^+ (4p^2P_{3/2}) + \text{Ar} (^1S)$  の解離反応が起きると予想される。

Fig.3 に、解離光の偏光方向( $E$ )と分子線の進行方向( $Z$ )が垂直な条件( $E \perp Z$ )における解離イオン  $\text{Mg}^+$  (Fig. 3a) と  $\text{Ca}^+$  (Figs. 3b, 3c) の観測画像を示す。いずれも解離イオンの位置分布が上下に分裂している。電子遷移の確率は、遷移双極子モーメント  $\mu$  と電場の偏光方向  $E$  が平行に近いほど大きくなる。また  $\Sigma \leftarrow \Sigma$  間の電子遷移(平行遷移)の  $\mu$  は結合軸に平行である。したがって  $E$  と平行に配向した親イオンが選択的に励起されて、結合軸方向に沿って解離し、上下に分裂した分布になったと説明できる。さらに  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  の画像観測では、Wiley-McLaren 型加速電極の電場勾配を、高質量分解能の space focusing 条件よりも小さくして親イオンの速度分布幅を抑えることによって、画像の高分解能化を試みた(Fig. 3c)。この試みにより光解離領域内の親イオンの  $Z$  軸方向の速度分布幅が抑えられることを、親イオンの軌跡計算からも確認した。解離イオンの反跳速度は画像中心からの距離に対応しており、その速度分解能  $\Delta v/v$  は space focusing の条件の画像(Fig. 3b)では 0.558 であったが、親イオンの速度分布幅を抑えた条件の画像(Fig. 3c)では  $\Delta v/v = 0.345$  に向上した ( $v$  は速度分布をガウス関数で近似した際の最確値、 $\Delta v$  は FWHM)。

観測画像を解析して解離イオンの放出分布の断層像を得た。この断層像より解離イオンの速度分布と角度分布を求めた。その結果、解離における全運動エネルギー放出  $E_t$  は  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  で  $482 \pm 220 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3a)、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  で  $1390 \pm 430 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3c) と決定された。一方、基底状態における結合エネルギー  $D_0$  を用いて、  $E_t$  は  $E_t = h\nu - E(^2P_{3/2} \leftarrow ^2S) - D_0$  の式で求められる。ここで  $h\nu$  は励起エネルギー、  $E(^2P_{3/2} \leftarrow ^2S)$  は  $\text{M}^+$  の  $^2P_{3/2} \leftarrow ^2S$  の遷移エネルギーである。  $D_0$  として分光実験の文献値[2,3]を用いると、  $E_t$  は  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  で  $593 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ 、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  で  $2003 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  になると予想される。  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  における値は本研究での実測値と誤差の範囲内で一致した。  $\text{M}^+$  の最確反跳速度における異方性パラメータ  $\beta$  は  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  では  $1.06 \pm 0.17$ 、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  で  $1.70 \pm 0.21$  と求められたが、いずれも平行遷移から予想される  $\beta = 2$  の値から小さくなっている。この差は、  $E_t$  の大きさと解離以前に親イオンがもっている回転運動から議論することができると考えられる。

[1] H. Hoshino et al., *Chem. Phys. Lett.* **630**, 111 (2015), and references therein.

[2] S. Massick and W. H. Breckenridge, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 465 (1996).

[3] J. G. Kaup and W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **107**, 4451 (1997).

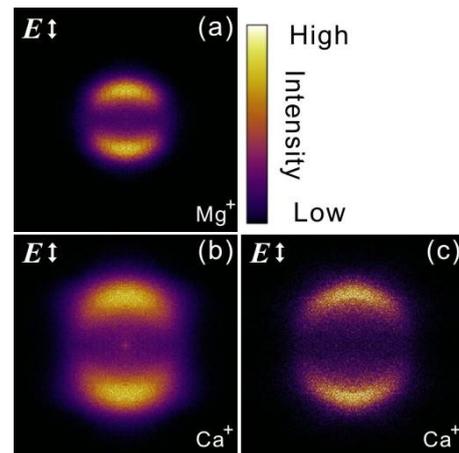


Fig. 3 Observed images of photofragments (a)  $\text{Mg}^+$  from  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  and (b,c)  $\text{Ca}^+$  from  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  in  $E \perp Z$  condition. Only (c) was obtained without space focusing conditions in the acceleration electrodes.