

反射型飛行時間質量分析計を用いた Mg^+ とハロゲン化メチルからなる錯体イオンからの光解離生成物イオン画像観測

¹東北大院理, ²東北大高教機構

○奥津賢一¹, 山崎謙一郎¹, 中野元善^{1,2}, 大下慶次郎¹, 美齊津文典¹

Ion imaging study of photofragments from Mg^+XCH_3 using an angular-type reflectron time-of-flight mass spectrometer

○Kenichi Okutsu¹, Kenichiro Yamazaki¹, Motoyoshi Nakano^{1,2}, Keijiro Ohshimo¹, and Fuminori Misaizu¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan

【Abstract】 We have observed ion images of photofragment ions from mass-selected Mg^+XCH_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) complex ions. From the images of MgF^+ and MgI^+ fragment ions dependent on the polarization direction of the excitation laser, all of the dissociation processes were found to occur faster than rotational periods of the complex ions. The angular distributions showed completely different characters between MgF^+ and MgI^+ : The MgF^+ fragment produced from Mg^+FCH_3 had a recoil distribution parallel to the laser polarization direction \mathbf{E} and transition dipole vector $\boldsymbol{\mu}$, whereas MgI^+ from Mg^+ICH_3 had an angular distribution perpendicular to \mathbf{E} and $\boldsymbol{\mu}$. These different angular distributions were due to the difference in geometric structures of the two complexes in their ground states. Details of the dissociation processes were discussed by combination with theoretical calculations.

【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。以前から我々は、 Mg^+ とハロゲン化メチルの1対1気相錯体イオンの光解離において、放出される解離イオンの速度分布・角度分布の観測を、飛行時間質量分析計を用いて行ってきた[1]。その結果、解離イオンの角度分布が励起レーザー光の偏光方向と相関を持つ例を観測し、その速い光解離過程を明らかにしてきた。

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。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開発した[2]。さらに、著者らは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画像観測装置を新たに開発した[3]。

本研究では前者の反射型飛行時間質量分析計を用いて、 Mg^+XCH_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$)錯体イオンからの紫外光解離イオンの画像を観測した。また、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。

【方法】 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 (Fig. 1) を用いた。パルスバルブから噴射した $\text{CH}_3\text{X}/\text{He}$ 混合ガス ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) 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^+XCH_3 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 nm, 4.66 eV)を照射して光解離を行った。解離イオン MgF^+ , MgI^+ をリフレクトロンにより質量選別し、画像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 法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目的で、励起状態を含めた量子化学計算を行った。基底状態の計算は DFT 計算(B3LYP または M06-2X)を適用し、励起状態については TD-DFT 計算(TD-B3LYP または TD-M06-2X)で行った。基底関数は I 原子に aug-cc-pVTZ-pp を用い、他の原子には aug-cc-pVTZ を用いた。

【結果・考察】 Mg^+XCH_3 の安定構造は、 $\text{X} = \text{F}$ では $\angle\text{Mg-X-C}$ が直線となるのに対して、 $\text{X} = \text{I}$ では折れ曲がった構造となることが知られている (Fig. 2 a, d) [1]。

Fig. 2 (b)の MgF^+ の観測画像から異方性パラメータは $\beta = 1.09$ と決定され、比較的速い解離過程を経て解離したと考えられる。解離は Fig. 2 (c)に示すように励起後にほぼ解離性のポテンシャルを経たと考えられ、実験結果と一致する[4]。

一方で Fig. 2 (e)の MgI^+ の観測画像から $\beta = -0.41$ という値が得られ、これは遷移双極子モーメント(μ)と解離軸(I-C 結合軸にほぼ平行な軸)が垂直に近い関係であることに由来する。このように MgI^+ の観測画像は、 MgF^+ の観測画像と放出角度分布が大きく異なっている。これは解離前の基底状態におけるそれぞれの安定構造 (Fig. 2 (a, d))が違うために、 μ と解離 X-C 軸の関係が異なることに由来している。また量子化学計算の結果から、 MgI^+ は直接解離による MgF^+ の生成とは異なり、励起直後のポテンシャルから別の解離性ポテンシャルを経て解離、生成したと考えられる。

【参考文献】

- [1] A. Furuya et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 094309, 094310 (2006).
 [2] H. Hoshino et al., *Chem. Phys. Lett.* **630**, 111 (2015).
 [3] K. Okutsu et al., *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 053105 (2017). [4] K. Okutsu et al., *Chem. Phys. Lett.* **630**, 57 (2015).

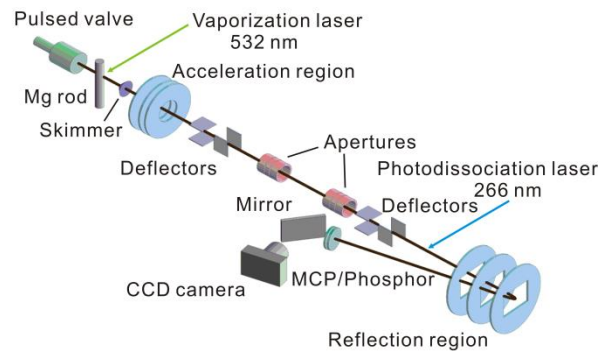


Fig. 1. Schematic view of the apparatus. [2]

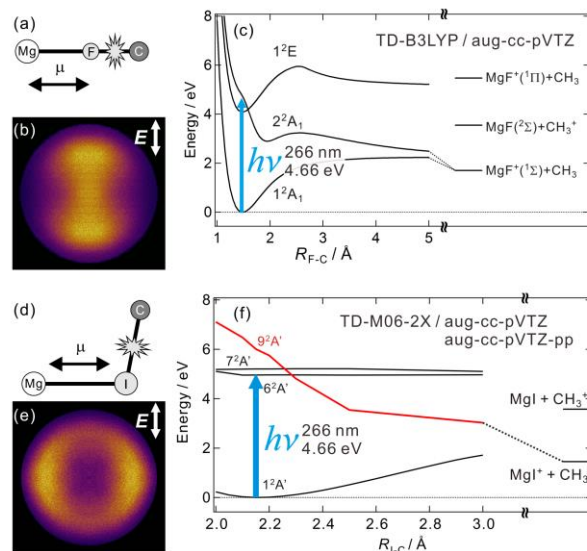


Fig. 2. (a and d) Geometrical structures of Mg^+XCH_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) at their ground state. Possible transition dipole moments (μ) are also shown, (b and e) observed images of the fragments (MgF^+ and MgI^+), and (c and f) calculated potential energy curves.