

## 直線二段反射型質量分析計を用いた $(\text{NO})_2^+$ の可視光解離画像観測

<sup>1</sup>東北大理, <sup>2</sup>東北大院理, <sup>3</sup>東北大高教機構

○伊藤悠吏<sup>1</sup>, 中島祐司<sup>2</sup>, 奥津賢一<sup>2</sup>, 中野元善<sup>2,3</sup>, 大下慶次郎<sup>2</sup>, 美齊津文典<sup>2</sup>

### Fragment-ion imaging in visible photodissociation of $(\text{NO})_2^+$ using linear-type tandem reflectron mass spectrometer

○Yuri Ito<sup>1</sup>, Yuji Nakashima<sup>2</sup>, Kenichi Okutsu<sup>2</sup>, Motoyoshi Nakano<sup>2,3</sup>, Keijiro Ohshimo<sup>2</sup>, Fuminori Misaizu<sup>2</sup>

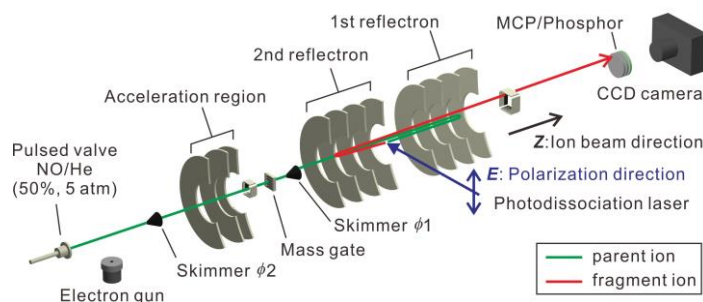
<sup>1</sup> Faculty of Science, <sup>2</sup> Graduate School of Science, and <sup>3</sup> Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** The visible photodissociation reaction of  $(\text{NO})_2^+$  has been studied using an ion imaging apparatus with a linear-type tandem reflectron time-of-flight mass spectrometer. Mass-selected precursor  $(\text{NO})_2^+$  ion was irradiated with linearly-polarized photolysis laser at several different wavelength, and velocity and angular distributions of the photofragment  $\text{NO}^+$  ion were measured with ion imaging technique. As a result, the average kinetic energy release had linear dependence on the excitation energy. The anisotropy parameter  $\beta$  was determined to be 1.1-1.2 (at 532-650 nm excitation) and 0.6 (at 698 nm). These results indicate that  $(\text{NO})_2^+$  rapidly dissociated into the fragments via the electronic transition for which the transition dipole moment was approximately parallel to the  $\text{NO}-\text{NO}^+$  dissociation axis. According to quantum chemical calculations which we have performed, only the  ${}^2\text{B}_u \leftarrow {}^2\text{A}_g$  transition was expected to occur in the visible region, and the  ${}^2\text{B}_u$  excited state had a repulsive potential curve. Its transition dipole moment was nearly parallel to the  $\text{NO}-\text{NO}^+$  axis, which agreed with the experimental results.

**【序】** 分子クラスターは高層大気に多く存在し、弱い結合に起因した性質に関心が持たれてきた。本研究で取り上げる $(\text{NO})_2^+$ は排気ガス等で大気中に多く放出される $\text{NO}$ を含んでおり、解離反応に代表されるその光反応は大気化学を理解する上で重要である。そのような光解離反応を観測する実験手法の一つに、画像観測法がある。これは解離生成物の並進速度と放出角度の分布を同時に取得できる優れた手法であるが、サイズ選別を要するクラスターイオンの光解離実験に適用された例は少ない。最近我々が開発した画像観測装置[1]は、2組の反射電極をもつ飛行時間型質量分析計を組み合わせしており、解離イオンを質量選別した上での光解離画像観測が可能である。

本研究では、 $(\text{NO})_2^+$ の可視光解離反応過程の詳細を得ることを目的とし、解離生成物である $\text{NO}^+$ の画像観測を行った。さらに、励起状態に関する量子化学計算を合わせて行い、その動力学を議論した。

**【方法 (実験・理論)】** 実験は、2組の反射電極による飛行時間型質量分析計と画像検出部を組み合わせた画像観測装置(**Fig. 1**)で行った。 $\text{NO}/\text{He}$  混合ガスをパル



**Fig. 1.** Schematic view of the experimental setup.

スバルブから吹き出し、電子衝撃イオン化でクラスターイオン $(\text{NO})_n^+$ を生成した。これをパルス電場で加速し、1段目の反射電極で質量選別した $(\text{NO})_2^+$ に対して直線偏光の解離光を照射した。解離光には、Nd:YAG レーザーの二倍波(532 nm)、またはこれを励起光とした色素レーザー(566-698 nm)を用いた。光解離で生成した $\text{NO}^+$ を2段目の反射電極で質量分析し、画像検出器と CCD カメラを用いて積算して観測画像を得た。この画像から、 $\text{NO}^+$ の並進速度と放出角度の分布を得た。また量子化学計算では、まず $(\text{NO})_2^+$ の安定構造を M06-2X/aug-cc-pV5Z で求め、この結果をもとに、ポテンシャルエネルギー曲線を CASSCF(11,9)/aug-cc-pVTZ で計算した。

**【結果・考察】** 励起波長を 566 nm とした際の解離イオン  $\text{NO}^+$  の観測画像を Fig. 2 に示す。532-698 nm での同様の測定・解析で得た  $\text{NO}^+$  の並進速度分布から、各波長で光解離の全運動エネルギー放出の平均値  $\langle \text{TKER} \rangle$  を求めた。これは余剰エネルギー  $E_{\text{avl}} = h\nu - D_0$  ( $D_0$  は  $(\text{NO})_2^+$  の結合エネルギー) に対して直線的に変化した (Fig. 2)。一方、角度分布の異方性パラメータ  $\beta$  は、532-650 nm でおよそ 1.1-1.2, 698 nm で 0.6 となった。この値は、解離軸と遷移双極子モーメント  $\mu$  が平行に近く、かつ解離が速い過程で起こることを示唆している。

Fig. 3 に計算で得られた  $(\text{NO})_2^+$  の最安定構造と、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を示す。解離極限はいずれも電子基底状態の  $\text{NO}$  と  $\text{NO}^+$  に対応している。励起状態計算から、可視領域の光吸収に関与する遷移は  ${}^2\text{B}_u \leftarrow {}^2\text{A}_g$  のみであると判明した。励起  ${}^2\text{B}_u$  状態のポテンシャル (図中赤線) は分子間結合軸に関して解離性であり、速い光解離過程を裏付けている。さらに、対応する  $\mu$  の向きは解離軸とほぼ平行で、実験結果と一致している。

二原子分子をモデルとした axial recoil 近似での  $\beta$  は 1.97 と見積もられたが、実験で得た  $\beta$  はより等方的な分布を示している。これは解離までに  $(\text{NO})_2^+$  が回転したためと考えられ、回転周期程度の解離時間が予想される。また、余剰エネルギーの分配に関して、まず非統計的な impulsive model[2] を適用した。解離が近接する 2 原子間の反発によるものとするこのモデルでは、 $E_{\text{avl}}$  に対する  $\langle \text{TKER} \rangle$  のプロットの傾きが親・娘イオンの質量比で決まり、今回の系での傾きは 0.47 と計算された。Fig. 2 にあるように実験から決定した傾きは 0.296 である。これは、 $E_{\text{avl}}$  の大きい場合に、解離座標と独立で密な振動準位への効率的なエネルギー分配が、解離するまでの時間に行われたためと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] K. Okutsu, Y. Nakashima, K. Yamazaki, K. Fujimoto, M. Nakano, K. Ohshimo, and F. Misaizu, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 053105 (2017).  
 [2] G. E. Busch and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **56**, 3626 (1972).

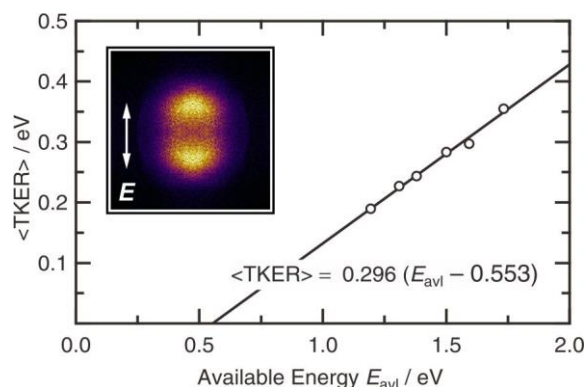


Fig. 2. Observed image of  $\text{NO}^+$  at 566 nm excitation and  $\langle \text{TKER} \rangle$  plot against  $E_{\text{avl}}$ . Polarization direction of photolysis laser  $E$  is also shown in the image.

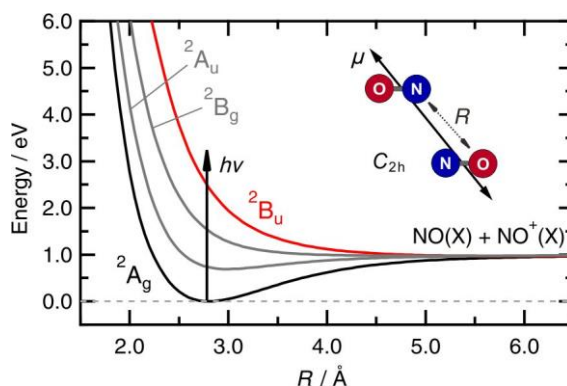


Fig. 3. Potential energy curves of  $(\text{NO})_2^+$  calculated at CASSCF(11,9)/aug-cc-pVTZ, together with the most stable structure at M06-2X/aug-cc-pV5Z.  $\mu$  is the  ${}^2\text{B}_u \leftarrow {}^2\text{A}_g$  transition dipole moment.