

画像観測法を用いた二酸化炭素二量体正イオンの 可視光解離反応過程の研究

¹東北大院理, ²東北大理, ³東北大高教機構

○中島祐司¹, 奥津賢一¹, 伊藤悠吏², 中野元善^{1,3}, 大下慶次郎¹, 美齊津文典¹

Visible photodissociation processes of CO₂ dimer cation studied by ion imaging technique

○Yuji Nakashima¹, Kenichi Okutsu¹, Yuri Ito², Motoyoshi Nakano^{1,3}, Keijiro Ohshimo¹, and Fuminori Misaizu¹

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

【Abstract】 We recently developed an ion imaging apparatus using a linear-type double reflectron in order to study photodissociation processes of mass-selected cluster ions. In this study, the apparatus has been applied to the photodissociation reaction of (CO₂)₂⁺ in the visible region. The precursor (CO₂)₂⁺ ion was selectively irradiated with linearly-polarized 532 nm laser, and a fragment CO₂⁺ ion was observed by an imaging detector. The resulted velocity distribution of the fragment ion was assigned to two components, which was consistent with a previous study by Bowers et al. Among those, the faster velocity component with high anisotropy could be explained by rapid dissociation on an excited repulsive potential surface. In contrast, the anisotropy for the slower velocity component was suppressed compared to the faster one. The process of the slower velocity component could be explained by internal conversion to the ground electronic state followed by statistical fragmentation of vibrationally excited (CO₂)₂⁺. Thus, the lifetime in the excited state should lead to the moderate anisotropy for the slow velocity component.

【序】我々は最近、質量選別されたクラスターイオンの光解離反応過程を調べるための、直線二段反射型質量分析計を用いた画像観測装置を開発した[1]。この装置では、生成・加速されたクラスターイオンは二段反射領域に入射される(Fig. 1)。その結果、1st reflectronで親イオンを質量選別して、2nd reflectronにおいて解離イオンを質量分析して画像観測することが可能である。なお、2nd reflectronにおける静電レンズ効果により、観測画像の分解能が向上するように設計されている。本研究では二酸化炭素二量体正イオン(CO₂)₂⁺の可視光解離反応にこの装置を適用した。過去に Bowers らによって静電型エネルギー分析器を用いた可視光解離実験[2]が行われ、斥力的なポテンシャルエネルギー面をもつ電子励起状態からの速い解離過程と、高振動励起電子基底状態の(CO₂)₂⁺が統計的に解離する過程(遅い解離過程)が報告されている。本研究ではイオン画像観測実験および量子化学計算により得られた結果と併せて、2つの異なる解離過程を議論する。

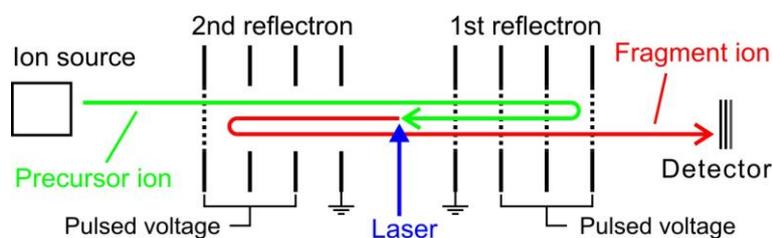


Fig. 1. Schematic view of double linear reflectron along with trajectories of precursor and fragment ions.

【方法】 クラスタイオン $(\text{CO}_2)_n^+$ を超音速ジェット法と電子衝撃イオン化法で生成し、飛行時間質量分析計へ導入した。Wiley-McLaren 型加速電極で加速した後、1st reflectron で親イオン $(\text{CO}_2)_2^+$ を質量選別した。続いて2つの反射電極の中央で直線偏光の 532 nm の光解離レーザーを照射した。これによって生成した解離イオン CO_2^+ を 2nd reflectron で反射して質量分析し、蛍光面付マイクロチャンネルプレートで検出した。最終的に後方から放出される蛍光を CCD カメラで観測して画像を得た。

【結果・考察】 量子化学計算によって得られた $(\text{CO}_2)_2^+$ の最安定構造を Fig. 2 に示す。この C_{2h} 対称性の構造は過去の量子化学計算[3]や赤外分光実験[4]の結果と一致している。最安定構造における励起状態計算から、532 nm における電子遷移は ${}^2A_g \leftarrow {}^2B_u$ と予想され、その遷移双極子モーメントの向きは C-C 原子方向にほぼ平行であった。一方、励起 2A_g 状態は分子間結合方向に対して斥力的なポテンシャルエネルギー曲線をもつ電子状態であることが分かった。

解離イオン CO_2^+ の観測画像 (偏光方向 E はイオンビームに直交する図の上下方向)、およびこの画像を解析して得られた解離イオンの速度分布をそれぞれ Fig. 3(a), (b) に示す。速度分布は2つのガウス関数によりフィッティングできた。解離イオンの角度分布の異方性パラメータ β は、速い速度成分では $\beta_{\text{fast}} = 1.52 \pm 0.14$ 、遅い成分では $\beta_{\text{slow}} = 0.46 \pm 0.10$ と決定された。 β_{fast} の値は、安定構造と遷移双極子モーメントの向きから予想される $\beta = 1.98$ という値に近い。したがって、 β_{fast} の値は 2A_g 電子状態の斥力的なポテンシャル上での直接解離を支持している。一方、 β_{slow} の値は β_{fast} と同じく正の値をもつが、より等方的な角度分布に近づいている。これは、電子励起した親イオン $(\text{CO}_2)_2^+$ が基底状態へと内部転換するまでの寿命の間に、親イオンが回転して異方性が低下したためと考えられる。この場合、 $\beta = (\beta_{\text{fast}} \text{の予想値})/4 = 1.98/4 = 0.50$ という値が予想され[5]、観測された β_{slow} の値に近い。したがって遅い解離成分は、上述のような統計的な解離過程を経たと考えられる。

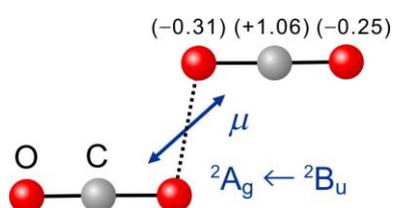


Fig. 2. The most stable structure (C_{2h}) of $(\text{CO}_2)_2^+$ calculated at M06-2X/aug-cc-pVTZ. Values in parentheses are charges on atoms. Direction of transition dipole moment μ for ${}^2A_g \leftarrow {}^2B_u$ is shown.

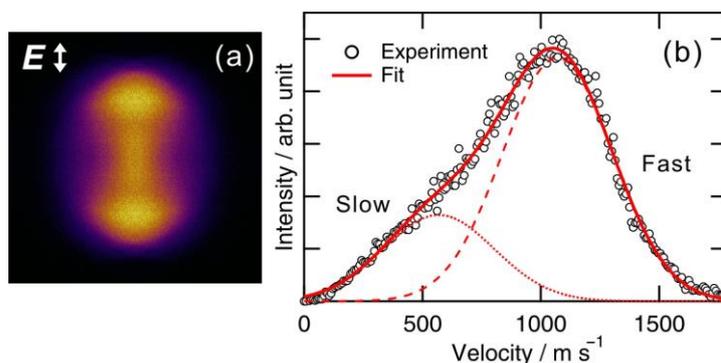


Fig. 3. (a) Observed image of photofragment ions CO_2^+ from $(\text{CO}_2)_2^+$ at 532 nm photoexcitation. E is the polarization direction of the photolysis laser. (b) Velocity distribution of the fragment ions fitted with two Gaussian functions.

【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] A. J. Illies, M. F. Jarrold, W. Wagner-Redeker, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **88**, 5204 (1984).
- [3] I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A* **106**, 11871 (2002).
- [4] M. Zhou and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **110**, 6820 (1999).
- [5] C. Jonah, *J. Chem. Phys.* **55**, 1915 (1971).