

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620007

研究課題名(和文) クラスタリーオンの質量選択光解離画像観測法の開発と解離反応動力学の解明

研究課題名(英文) Development of photofragment imaging technique of mass-selected cluster ions for the study of dissociation dynamics

研究代表者

美齊津 文典(Misaizu, Fuminori)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20219611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本計画では、ナノ材料の微視的モデルとして重要なクラスターのイオンについて、光解離反応で生成したイオンの並進速度・放出角度分布を、イメージング検出器を使って観測する手法の開発を行った。さらに、マグネシウム-アルゴン、マグネシウム-フッ化メチルの各気相錯体の一価イオンに関して紫外解離反応の動力学を明らかにすることができた。これらの系ではともにマグネシウム一価イオンの価電子励起状態に基づく励起状態からの速い解離が起こっていることが示された。さらに前者では、原子間の結合エネルギーを精度よく決定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed a technique of obtaining images of velocity and angular distributions of photofragment ions from cluster ions, which are important as microscopic models of nanomaterials. We have applied this technique to unveil ultraviolet photodissociation dynamics of gas-phase complex monocations of magnesium-argon and magnesium-fluoromethane. We found that both complexes exhibit fast dissociation just after electronic excitation which is localized on the magnesium monocation. In addition, we have determined a ground-state binding energy for the Mg-Ar complex from this measurement.

研究分野：化学

キーワード：クラスター 光解離反応 質量分析 画像観測 装置開発研究 電子励起状態 結合エネルギー

1. 研究開始当初の背景

化学反応動力学の研究は、エネルギー的側面と時間発展的側面の二つが進められている。特にエネルギー的には、光解離反応で生成した化学種の放出角度分布と並進速度分布を同時観測できる画像観測法が開発された。さらに、この手法はイオン光学技術の改良によって精度の高い観測法として完成された。一方、申請者らは以前からクラスターイオンの光解離分光・反応に関して、飛行時間質量分析計を用いて研究してきた。特に、光解離反応生成イオンの並進エネルギーや放出角度分布が飛行時間分析計で実験的に得られ、興味深い知見を得ることができた。しかしながら、三次元的に放出される生成イオンを一次元情報として得るために、濃度の小さい気相クラスターでは信頼性の低いデータしか得られなかった。そこで、クラスターイオンにおいて必要な、複数の質量分析技術と画像観測法とを組み合わせた手法の開発を着想し、本研究申請に至った。

2. 研究の目的

本研究では、クラスターイオンの光解離反応で生成したイオンの並進速度・放出角度分布を、イメージング検出器を使って観測する手法の開発を行い、種々のイオンに関して解離の動力学を明らかにすることを目的とする。

本計画で開発する装置は、クラスターイオンと生成物イオンの双方の質量を特定するために、複数の反射電極を持つ飛行時間質量分析計と、画像観測装置を効率よく組み合わせるといった特長を持つ。この装置は、イオンの速度毎に高分解能の画像として取得するための速度写像画像(velocity map imaging)条件を達成することができる。これによって、レーザー光解離反応で生成したイオンの放出角度分布と並進速度分布の双方を画像として一気に取得することができ、光解離反応機構の理解を深めていくことを目指す。研究対象としては、溶液や錯体、環境化学などと関連が深い金属原子を含む気相錯体イオンへの適用を進める。

3. 研究の方法

大きく分けて、研究は、

- (1) 現有のV字反射型飛行時間質量分析計を用いた、気相マグネシウム原子-分子錯体イオンの紫外光解離過程の画像観測、および
- (2) 新たに着想した飛行時間質量分析計の設計・製作、現有装置への組込、校正実験、及び新たな気相錯体イオンに関する実験に分けられる。

このうち、(1)に関しては、

- (1)- マグネシウム-アルゴン錯体イオン

Mg^+ -Arの紫外光解離

- (1)- マグネシウム-フッ化メチル錯体イオン Mg^+ -FCH₃の紫外光解離の2種類の系に関する実験と解析を行った。

実験装置は次のようなものである(図1参照)。パルスバルブから噴出させたArまたはフッ化メチルを含むArガスとMgロッドにレーザー光(532 nm)を集光して蒸発させた Mg^+ を相互作用させ、 $MgAr_n^+$ 、 $Mg(FCH_3)_n^+$ クラスターイオンを生成した。これらのイオンをWiley-McLaren型の加速電極にパルス電場を印加して加速し、1:1のクラスターイオン $MgAr^+$ 、 $MgFCH_3^+$ を質量選別して解離用の紫外レーザー光(266 nm)を照射した。リフレクトロンの反射後に位置敏感検出器を設置し、解離イオンの到達時刻に合わせてゲートをかけてその投影画像を得た。この二次元画像をBASEX プログラムで三次元断層像に変換して解析を行った。

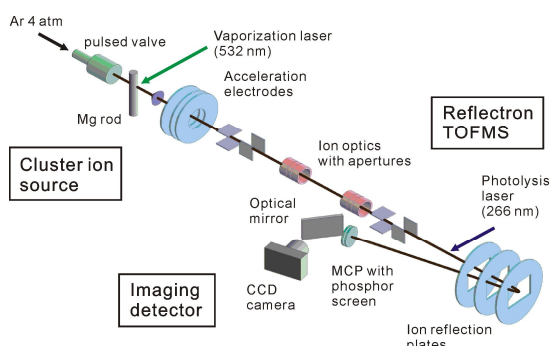


図1. V字反射型飛行時間質量分析計を用いた光解離画像観測装置の概略図。

一方、(2)に関しては、以下の手順で開発を進めた。

- (2)- 複数の反射領域を持つ新たな飛行時間質量分析計の設計・製作

設計する飛行時間質量分析計は以下のような動作をするものである(図2参照)。

反応物を含むクラスターイオンビームを、第一反射電極群で180度反射させて、レンズ効果で空間の一点(解離レーザー照射点)に集束させる。

目的とする反応物クラスターイオンの到達時間に同期させて紫外解離レーザーを照射する。

光解離で生成したイオンを第二反射電極群で再び180度反射させる。

もとのイオンビームと同じ方向の下流に設置した蛍光スクリーン付検出器で観測する。このとき、検出器を生成物イオンの到達時間に合わせてパルス的に作動させて、そのイオンのみの画像を検出する。

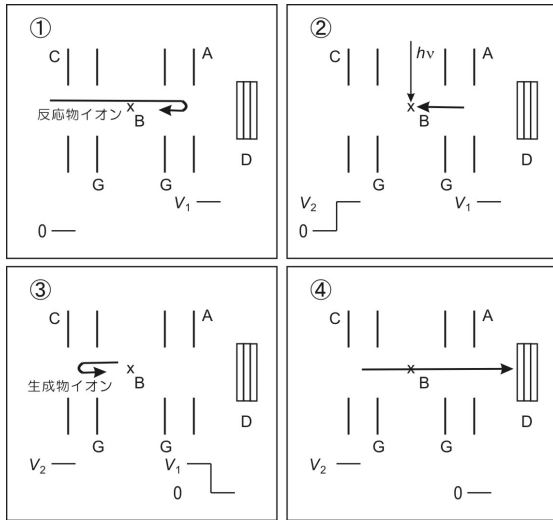


図 2. 質量分離イオン光解離画像検出の概略図。左から反応物クラスターイオンが入射し、最終的に右端の検出器 D に到達する。G は接地、下側に電極 A, C に印加する電圧を示した。

このイオンの反射では、イオンをうまく通過させて反射するために、片方の電極のみに電場が印加されるようにパルス電場を印加する必要がある。そのためのパルス電源の部品を購入して製作後、使用する予定である。またこの設計では、荷電粒子軌道計算プログラム SIMION を使用して、電極の位置と電場を決定する。特に以下の二点に注意する。(a) 光解離点における反応物イオンの空間的集束、および、(b) 検出器における velocity map imaging 条件(同じ解離条件で生じた生成物イオンの収束条件)を満たすこと。この条件を満たす設計完了後、製作を進める。

(2)- 現有の真空装置と新たな飛行時間質量分析計との連結 分析計の完成後、現有の飛行時間質量分析用真空装置と画像観測装置との連結と、製作した分析計の組込を行う。この際、各イオン光学系とビーム軸の軸調整を慎重に進める。

(2)- 放出角度分布・並進速度分布の知られている系での校正実験 装置を組み込んだ後、動力学実験データの報告されているイオン系に対して実験し、本装置の性能試験と、並進速度分布の校正実験を進める。具体的に適用する系としては、 Ar_3^+ 、 MgAr^+ である。前者のアルゴン3量体イオンの生成のために、電子衝撃イオン源を新たに製作する。

(2)- 新たな系での光解離画像観測実験の実施 新たに製作した電子衝撃イオン源を利用することも視野に入れて、新たな系での実験を進める。候補系としては、二酸化炭素2量体イオン($\text{CO}_2)_2^+$ 、カルシウム原子-分子錯体イオンなどである。

4. 研究成果

(1)- マグネシウム-アルゴン 錯体イオン $\text{Mg}^+\text{-Ar}$ の紫外光解離

図3に親イオン Mg^+Ar および解離イオン Mg^+ の画像を示す。このとき、解離光は直線偏光で、偏光方向が分子線に対して垂直または水平である。解離光の変更方向が垂直の場合に、光解離イオン Mg^+ が、ほぼリング状の投影像として上下に観測された。解離角度分布が上下に偏在していることは、解離レーザーの偏光方向の記憶を解離イオン Mg^+ が保持していることを意味している。すなわち、この光解離が分子の回転周期より十分に速く起こることを示している。この画像をもとに、p-BASEX で実際の角度分布を表す球面断層像に再構築した像を図3(d)に示す。また、異方性パラメーター β の平均値として 1.03 ± 0.05 を得た。 β パラメーターは(1)式で表される異方性の度合いを表すパラメーターである ($-1 < \beta < 2$)。

$$I(\theta) = (4\pi)^{-1} [1 + \beta P_2(\cos\theta)] \quad (1)$$

ここで θ は分子線と解離レーザーの偏光方向との間の角度である。今回得られた β の値は、完全な平行遷移 ($\beta = 2$) よりも小さいが、ある程度平行遷移に近い異方性を示しており、上述の速い解離に対応する。これを図4に示す MgAr^+ のポテンシャルエネルギー図で説明する。実験では $\text{Mg}^+(3p_z, 3s)$ 遷移と関連する $\text{MgAr}^+(\ ^2\Sigma^+)$ 、 $\text{MgAr}^+(\ ^2\Sigma^+)$ の遷移を観測したこ

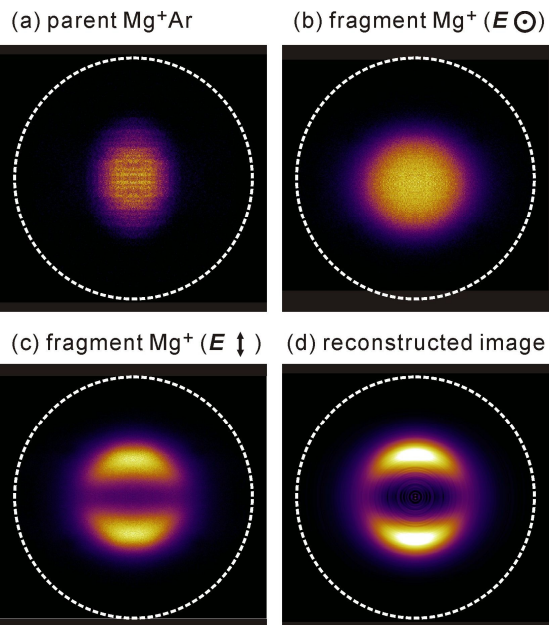


図3 . (a) 親イオン Mg^+Ar の画像、(b) 解離イオン Mg^+ の画像[解離光偏光方向 E とイオンビーム方向 Z が平行(E が紙面に垂直)]。 (c) 解離イオン Mg^+ の画像 [E と Z が垂直(E が紙面鉛直方向)]。 (d) 画像(c)を p-BASEX で断層像として再構築したもの。

となる。この遷移では、遷移モーメントベクトルと結合軸が平行となるため、励起後の解離が十分に速ければ、解離光の偏光方向に解離イオンが多く分布すると予想される。これによって、図3の結果を説明することができる。

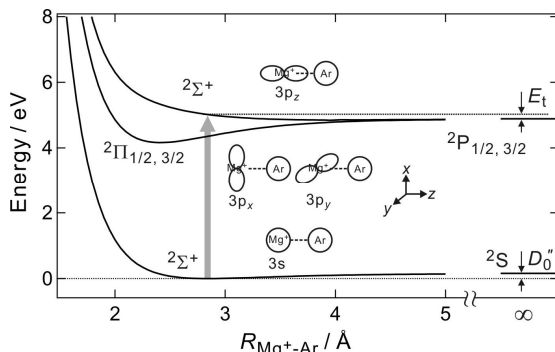


図4 時間異存密度汎関数法に基づいた量子化学計算 TD-B3LYP/aug-cc-pVTZ によって得られた、気相錯体イオン Mg^+Ar の基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギー曲線。励起過程が灰色の矢印に相当する。解離イオン Mg^+ の状態も示す。 E_t : 解離種の全並進エネルギー、 D_0'' : 基底状態の結合エネルギー。

さらに、図4から、基底状態の結合エネルギー D_0'' は、励起エネルギー $h\nu$ 、解離における余剰エネルギー(解離種の全並進エネルギー) E_t 、解離極限での $Mg^+ + Ar$ の基底状態と励起状態のエネルギー差 $E(2P \leftarrow 2S)$ を用いて、以下のように表せる。

$$D_0'' = h\nu - E_t - E(2P_{3/2} \leftarrow 2S) \quad (2)$$

E_t は解離によって全て並進エネルギーに転換するため、解離イオンの速度分布から見積もることができる。結果として、 Mg^+ の最確速度が $633 \pm 30 \text{ ms}^{-1}$ と見積もられ、 $E_t = 640 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。従って $D_0'' = 1180 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ という値が得られた。この結果は、従来の実験値や理論値をほぼ再現した値となっている。これによって、本手法の有効性が確かめられた。

(1) マグネシウム-フッ化メチル錯体イオン Mg^+FCH_3 の紫外光解離

図1と同様の装置を用いて、 Mg^+FCH_3 に対して Nd:YAG レーザーの第四高調波 266nm を照射しての得られる光解離イオン MgF^+ の観測を行った。図5に得られた解離イオンの画像を示す。得られた画像はかなり不鮮明となるが、 Mg^+Ar の場合と同様に、解離の偏光方向に MgF^+ が分布していることが明らかとなった。この結果は、図6に示した錯体イオンの構造と遷移双極子モーメント、解離光偏光方向(電気ベクトルの方向)、および解離イオンの飛

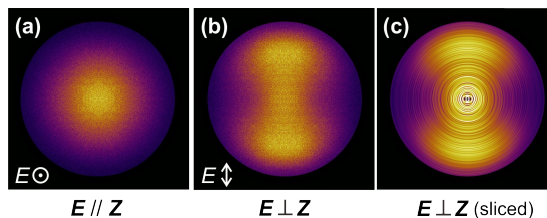


図5. Mg^+FCH_3 の紫外光解離で得られた MgF^+ 解離イオンの観測画像。(a) 解離光偏光方向 E とイオンビーム方向 Z が平行(E が紙面に垂直)の場合。(b) E と Z が垂直(E が紙面鉛直方向)の場合。(c) 画像(b)を p-BASEX で断層像として再構築したもの。

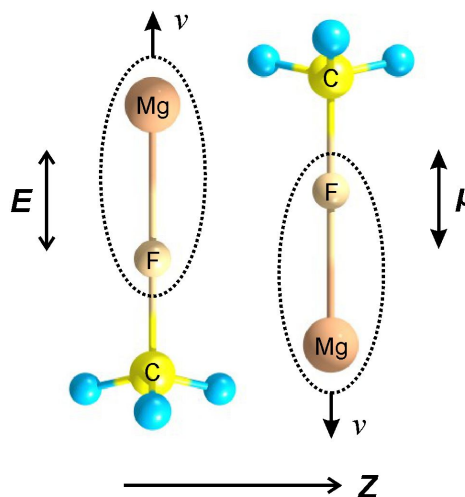


図6. 気相錯体イオン Mg^+FCH_3 における本実験での遷移双極子モーメントベクトル μ 、解離レーザー光偏光方向 E 、 MgF^+ イオン解離方向のベクトル関係を示す。

散方向の模式図から理解できる。すなわち、この錯体は $Mg-F-C$ が直線型の C_{3v} 対称性を持ち、266nmでの励起は、 $Mg^+ 2P \leftarrow 2S$ に対応した $2^2A_1 \leftarrow 1^2A_1$ 遷移を引き起こし、その遷移双極子モーメントベクトル μ は $Mg-F$ 結合軸方向となる。したがって、励起確率が最大となる、 $\mu // E$ の条件では、錯体イオンはビーム方向 Z に対して、図6のような配向をとる。このとき、 MgF^+ 解離イオンの飛散方向は E と平行になる。

さらに、この光解離過程に関して、解離する $F-C$ 結合間距離を関数としたポテンシャル曲線を、時間異存密度汎関数法による量子化学計算 TD-B3LYP/aug-cc-pVTZ によって求めた。その結果、この解離は光励起後の速い前期解離によるものと理解された。

(2)- 複数の反射領域を持つ新たな飛行時間質量分析計の設計・製作

(2)- 現有の真空装置と新たな飛行時間質量分析計との連結

3. 研究の方法の項で示した、二段の直線反射型飛行時間質量分析計を含む新たな画像

観測装置を構想した。その分析部分の完成後、
 現有の飛行時間質量分析用真空装置と画像観
 測装置との連結と、製作した分析計の組込を
 行った。完成した装置の概略図は図7のよう
 なものである。

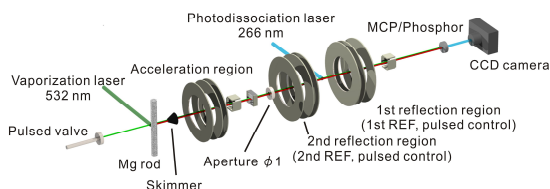


図 7. 直線反射型飛行時間質量分析計を用いた新たな光解離画像観測装置の概略図。

(2)- 放出角度分布・並進速度分布の知ら
 れている系での校正実験

図 7 の装置を用いて、 $MgAr^+$ によって、反
 射条件の確認と光解離画像の確認を行った。

(1)- を再現する結果が得られたが、画像の大
 きさは反射電位に敏感に依存することが明ら
 かとなり、その校正を実施した。また、電子
 衝撃イオン源も製作して、 Ar_3^+ の観測も行っ
 た。

(2)- 新たな系での光解離画像観測実験の実
 施

二酸化炭素 2 量体イオン(CO_2) $_2^+$ に対して、
 直線偏光の色素レーザー光(波長 647nm)を照
 射して、得られる解離イオン CO_2^+ の画像を観
 測した。この気相 2 量体イオンの幾何構造と
 励起に対応した遷移双極子モーメントを量子
 化学計算から求めて、得られた画像を説明す
 ることに成功した。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に
 は下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

K. Okutsu, K. Ohshimo, H. Hoshino, K.
 Koyasu, and F. Misaizu,
 "Photofragment imaging from mass-selected ions
 using a reflectron mass spectrometer II.
 Formation mechanism of MgF^+ in
 photodissociation of Mg^+-FCH_3 complex,"
Chem. Phys. Lett. **630**, 57-61 (2015).
 DOI: 10.1016/j.cplett.2015.04.023

H. Hoshino, Y. Yamakita, K. Okutsu, Y.
 Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, K. Ohshimo, and
F. Misaizu,
 "Photofragment imaging from mass-selected ions
 using a reflectron mass spectrometer I.
 Development of an apparatus and application to
 Mg^+-Ar complex,"
Chem. Phys. Lett., in press.
 DOI: 10.1016/j.cplett.2015.04.033

K. Ohshimo, S. Azuma, T. Komukai, R.
 Moriyama, and F. Misaizu,
 "Structures and CO-Adsorption Reactivities of
 Nickel Oxide Cluster Cations Studied by Ion
 Mobility Mass Spectrometry,"
J. Phys. Chem. C., in press.
 DOI: 10.1021/jp5115674

K. Ohshimo, T. Komukai, T. Takahashi, N.
 Norimasa, J. W. J. Wu, R. Moriyama, K. Koyasu,
 and F. Misaizu,
 "Application of Ion Mobility-Mass Spectrometry
 to the Study of Ionic Clusters: Investigation of
 Cluster Ions with Stable Sizes and Compositions,"
Mass Spectrom. **3**, S0043 (2014). (7 pages)
 DOI: 10.5702/massspectrometry.S0043

K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F.
Misaizu,
 "Compact Non-Rock-Salt Structures in Sodium
 Fluoride Cluster Ions at Specific Sizes Revealed
 by Ion Mobility Mass Spectrometry,"
J. Phys. Chem. A **118** (43), 9970-9975 (2014).
 DOI: 10.1021/jp5061396

K. Ohshimo, T. Komukai, R. Moriyama, and F.
Misaizu,
 "Isomer Separation of Iron Oxide Cluster Cations
 by Ion Mobility Mass Spectrometry,"
J. Phys. Chem. A **118** (22), 3899-3905 (2014).
 DOI: 10.1021/jp5015687

K. Ota, K. Koyasu, K. Ohshimo, and F.
Misaizu,
 "Structures of cobalt oxide cluster cations studied
 by ion mobility mass spectrometry,"
Chem. Phys. Lett. **588**, 63-67 (2013).
 DOI: 10.1016/j.cplett.2013.10.030

K. Koyasu, K. Komatsu, and F. Misaizu,
 "Structural transition of zinc oxide cluster cations:
 Smallest tube like structure at $(ZnO)_6^+$,"
J. Chem. Phys. **139**, 164308 (2013). (6 pages)
 DOI: 10.1063/1.4826465

R. Moriyama, T. Ohtaki, J. Hosoya, K.
 Koyasu, and F. Misaizu,
 "Isomer-separated photodissociation of large
 sized silicon and carbon cluster ions: Drift tube
 experiment combined with a tandem reflectron
 mass spectrometer for $Si_{24}^+-Si_{27}^+$ and C_{32}^+-
 C_{38}^+ ," *European Phys. J. D* **67**, 13 (2013). (4
 pages)
 DOI: 10.1140/epjd/e2012-30535-0

[学会発表] (計 9 件)

藤本圭太、山崎謙一郎、奥津賢一、中野元
 善、大下慶次郎、美齊津文典
 直線二段反射型質量分析計を用いた $(CO_2)_2^+$ の
 光解離画像観測
 日本化学会第 95 春季年会 2015 年 3 月 27 日
 日本大学(千葉県船橋市) (口頭) 2H2-36
 山崎謙一郎、奥津賢一、大下慶次郎、美齊
津文典
 直線二段反射型質量分析計を用いた Mg^+Ar 錯
 体イオンの光解離画像観測

第 8 回分子科学討論会 2013 2014 年 9 月 21 日 広島大学(広島県東広島市) (ポスター) 1P009

K. Okutsu, K. Yamazaki, K. Ohshimo, and F. Misaizu.

Photofragment-ion imaging from mass-selected cluster ions using a linear-type tandem reflectron 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, September 9, 2014. 九州大学(福岡県福岡市) (Poster) A14

K. Okutsu, K. Yamazaki, K. Ohshimo, and F. Misaizu.

Development of a photofragment ion imaging apparatus using a linear-type tandem reflectron 第 30 回化学反応討論会 2014 年 6 月 4 日 イーグレ姫路(兵庫県姫路市) 1P23 (ポスター)

奥津賢一、山崎謙一郎、大下慶次郎、美齊津文典

直線二段反射型質量分析計を用いたクラスターイオンの光解離画像観測装置の開発

日本化学会第 94 春季年会 2014 年 3 月 28 日 名古屋大学(愛知県名古屋市) 2D4-29 (口頭)

山崎謙一郎、奥津賢一、大下慶次郎、美齊津文典

反射型質量分析計による気相錯体イオン Mg^+ICH_3 の光解離画像観測

日本化学会第 94 春季年会 2014 年 3 月 28 日 名古屋大学(愛知県名古屋市) 2D4-28 (口頭)

奥津賢一、大下慶次郎、美齊津文典
反射型飛行時間質量分析計を用いた Mg^+FCH_3 の紫外光解離イオン画像観測

6 専攻合同シンポジウム 2014 年 2 月 20 日 東北大学(宮城県仙台市) P01 (ポスター)

K. Yamazaki, K. Okutsu, K. Ohshimo, and F. Misaizu.

Photodissociation of Mg^+ICH_3 complex ions observed by using a reflectron mass spectrometer with an imaging detector

平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議 2013 年 9 月 28 日 東北大学(宮城県仙台市) (ポスター)

K. Okutsu, H. Hoshino, K. Koyasu, and F. Misaizu.

Fragment ion imaging from of Mg^+FCH_3 gas-phase complex with ultraviolet photodissociation

第 29 回化学反応討論会 2013 年 6 月 5 日 東北大学(宮城県仙台市) 1P23 (ポスター)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

美齊津 文典 (MISAIZU FUMINORI)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20219611

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：