

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	中島 祐司	提出年	令和 2 年
学位論文の 題 目	Ion imaging study of photodissociation processes of molecular complex ions via excited electronic and vibrational states (画像観測法による電子および振動励起状態を経た分子錯体イオンの光解離過程の研究)		

論文目次

Chapter 1. Introduction	7
1.1. Ion-molecule interaction and molecular complex ions	7
1.2. Particle imaging technique	7
1.2.1. Photofragment ion imaging technique for mass-selected ions	9
1.3. Purpose of the present study	10
1.3.1. Visible photodissociation processes of $(\text{CO}_2)_2^+$: fast and slow processes	11
1.3.2. Visible and ultraviolet photodissociation processes of $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$: O_2^+ and H_2O^+ channels	11
1.3.3. Mid-infrared photodissociation processes of $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$: vibrational predissociation	12
1.4. References	13
Chapter 2. Experimental principles and methods	15
2.1. Principles of the photofragment ion imaging	15
2.1.1. Velocity and angular distributions	15
2.1.2. Translational energy distribution	16
2.1.3. Anisotropy parameter	17
2.1.4. Time-of-flight mass spectrometry	18
2.1.5. Position sensitive detector	20
2.1.6. Reconstruction of observed images	21
2.1.7. Velocity map imaging	21
2.2. Experimental methods	22
2.2.1. Linear-type double reflectron	22
2.2.2. Simulations of trajectories of the photofragment ions	25
2.2.3. Data acquisition and image processing	26
2.2.4. Lists of devices	27
2.3. References	29

Chapter 3. Visible photodissociation processes of the CO₂ dimer cation	31
3.1. Overview of previous studies of (CO ₂) ₂ ⁺	31
3.1.1. Visible photodissociation processes of (CO ₂) ₂ ⁺	31
3.2. Aim of this study	32
3.3. Methods	32
3.3.1. Experimental methods	32
3.3.2. Calculation methods	32
3.4. Results and discussion	33
3.4.1. Ion imaging of the CO ₂ ⁺ photofragment ions	33
3.4.2. Optimized structure and excited electronic states of (CO ₂) ₂ ⁺	35
3.4.3. Potential energy curves and surfaces of (CO ₂) ₂ ⁺	36
3.4.4. Molecular dynamics simulations of (CO ₂) ₂ ⁺ dissociation	38
3.4.5. Dissociation process for the fast velocity component	41
3.4.6. Dissociation process for the slow velocity component	43
3.4.7. Intersection of the potential energy surfaces	44
3.5. Summary	47
3.6. Appendix	48
3.7. References	49
Chapter 4. Visible and ultraviolet photodissociation processes of the O₂⁺(H₂O) complex ion	51
4.1. Overview of previous studies of O ₂ ⁺ (H ₂ O)	51
4.1.1. Photodissociation spectroscopy of O ₂ ⁺ (H ₂ O)	51
4.2. Aim of this study	52
4.3. Methods	52
4.3.1. Experimental methods	52
4.3.2. Calculation methods	53
4.4. Results and discussion	54
4.4.1. Branching ratio between the O ₂ ⁺ and H ₂ O ⁺ channels	54
4.4.2. Ion imaging of the O ₂ ⁺ and H ₂ O ⁺ photofragment ions	54
4.4.3. Geometrical calculations of O ₂ ⁺ (H ₂ O)	56
4.4.4. Excited electronic states of O ₂ ⁺ (H ₂ O)	58
4.4.5. Potential energy curves and surfaces of O ₂ ⁺ (H ₂ O)	61
4.4.6. The O ₂ ⁺ channel at the visible excitation	64
4.4.7. The H ₂ O ⁺ channel at the ultraviolet excitation	66
4.4.8. The other dissociation channels	67
4.5. Summary	68
4.6. References	69
Chapter 5. Infrared photodissociation processes of the H₂O⁺Ar complex ion	71
5.1. Overview of previous studies of H ₂ O ⁺ Ar	71
5.2. Aim of this study	72

5.3. Methods	72
5.3.1. Experimental methods	72
5.4. Results and discussion	73
5.4.1. Infrared photodissociation spectrum of $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$	73
5.4.2. Simulations of the rovibrational spectra of $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$	75
5.4.3. Ion imaging of the H_2O^+ photofragment ions	76
5.4.4. Translational energy distributions and fitting analysis	79
5.4.5. Angular distributions of the H_2O^+ photofragment ions	82
5.4.6. Pathway of the vibrational energy relaxation	84
5.4.7. Stereochemistry of the vibrational predissociation	84
5.5. Summary	86
5.6. Appendix	87
5.6.1. Rotational energy and the relative transition intensities of the rovibrational lines	87
5.6.2. Calculation of rotational energy and anisotropy parameters weighted by line intensity	88
5.6.3. Effect of the rotational excitation of H_2O^+ to the anisotropy parameter	89
5.7. References	91
Chapter 6. Conclusion	93
List of publications	95
Acknowledgments	97

論文内容要旨

第 1 章 序論

星間空間や高層大気に存在するイオンの化学反応や、凝縮相におけるイオンの溶媒和、酸塩基反応など、様々な化学的環境においてイオン-分子間相互作用は重要である。そしてイオン-分子反応の反応過程を理解する目的において、分子とイオンが結合してできた分子錯体イオンは良い実験モデルである。特に質量分析計を用いた光解離分光は、気相中の分子錯体イオンの吸収スペクトルを測定する有効な実験手法であり、これまでに数多くの分子錯体イオンの分光学的性質（安定構造、振動数、電子構造など）が解明された。

一方、中性分子の光解離実験では、光解離生成物の 3 次元放出分布を 2 次元画像として取得する、画像観測実験が盛んに行われている。観測画像を解析して得られる、光解離生成物の放出速度分布と放出角度分布を元に、分子のポテンシャルエネルギー曲面の形状や、反応の時間スケールなど、解離過程に関する詳細な情報を得ることができる。また近年では、質量選別されたイオンの光解離イオン画像観測実験のための装置開発が、いくつか報告されている。

本研究では、電子励起あるいは振動励起によって誘起された分子錯体イオンの光解離過程を、画像観測法により調べた。実験対象は、(1) 二酸化炭素分子二量体正イオン(CO_2)₂⁺の可視領域における光解離過程、(2) 水-酸素分子錯体イオン $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ の可視紫外領域における光解離過程、そして (3) 水-アルゴン錯体イオン $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の中赤外領域における光解離過程とした。

第 2 章 実験原理と実験手法

第 2 章第 1 節では、光解離画像観測の実験原理を記述した。第 2 節では、本研究で使用した、直線二段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自作の画像観測装置を説明して、その装置を用いた実験手法を記述した。

画像観測実験は、差動排気された真空チャンバー内で行われた。まず、超音速ジェット法と電子衝撃イオン化法を用いて、光解離させる親イオンを含むイオン種を真空チャンバー内に生成した。それらのイオン種は、直線二段反射型飛行時間質量分析計に導入された。続いて、飛行時間によって質量選択された親イオンに対して、直線偏光の解離レーザー光を照射し、光解離反応を誘起させた。光解離反応の生成物である解離イオンは、質量分析された後に位置敏感型検出器で検出された。検出器後方にある蛍光スクリーンからの発光をカメラで積算することで、解離イオンの観測画像が得られた。最終的に、観測画像を数学的に処理することで、解離イオンの速度分布と角度分布が得られた。

第 3 章 $(\text{CO}_2)_2^+$ の可視領域における光解離過程

$(\text{CO}_2)_2^+$ の可視光解離実験の先行研究では、2 つの異なる解離過程が示唆された。しかしながら、その内一方の解離過程が生じる原因は明らかではなかった。また可視光励起によって生成する $(\text{CO}_2)_2^+$ の電子励起状態の理論的な特徴づけも、不十分であった。

本研究では、波長 532 nm 励起における $(\text{CO}_2)_2^+$ の光解離画像観測実験を行った。解離イオン CO_2^+ の観測画像から得られた速度分布は、2 つの成分から構成されており、先行研究を再現した。また解離イオンの角度分布も各速度成分で異なり、したがって 2 つの異なる解離過程を観測できた。また、電子励起状態を含む $(\text{CO}_2)_2^+$ のポテンシャルエネルギー曲面の量子化学計算と、非断熱遷移を考慮した分子動力学シミュレーションを行った。それらの理論計算の結果とともに、各反応過程において $(\text{CO}_2)_2^+$ がどのように構造変化して解離に至ったのかを議論した。

第 4 章 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ の紫外可視領域における光解離過程

$\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ は、地球の中間圏に存在する分子錯体イオンの 1 つである。 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ は水分子と段階的に反応することで、プロトン化水クラスターを生成することが知られており、その反応過程が実験と理論計算によって研究されてきた。また過去には、 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ の可視紫外領域の光解離スペクトルが測定されたが、可視光励起と紫外光励起でどのような解離過程を経るかは、明らかではなかった。

本研究では、波長 473 nm の可視光と波長 355 nm の紫外光を用いて、 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ の光解離画像観測を行った。その結果、可視光励起では解離イオン O_2^+ が、紫外光励起では H_2O^+ が主に生成することが分かり、またそれぞれ異なる解離過程を経ることが示唆された。また電子励起状態を含む $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ のポテンシャルエネルギー曲面を計算した。それらの実験と理論計算の結果をもとに、可視光励起後の非断熱遷移を経た解離過程 (O_2^+ 生成) と、紫外光励起後の断熱的な解離過程 (H_2O^+ 生成) を議論した。

第 5 章 $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の赤外領域における光解離過程

$\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ は分子イオンの溶媒和構造を調べる微小モデルである。これまでに赤外光解離分光と量子化学計算によって、 $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の安定構造と振動モードが研究されてきた。また赤外光解離分光から、励起振動モードに依存した振動エネルギー緩和過程が示唆された。

本研究では、励起振動モードの違いによる $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の振動エネルギー緩和過程と解離過程に着目し

た。実験では $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の複数の振動モードを選択的に赤外励起させ、解離イオン H_2O^+ を画像観測した。解離イオンの速度分布から得られた並進エネルギー分布をもとに、 $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の最初の振動緩和経路を考察した。また並進エネルギー分布からは、解離イオン H_2O^+ が大きく回転励起していることが明らかとなった。 H_2O^+ が回転励起されるメカニズムを、立体化学的な観点から議論した。

第6章 総括

直線二段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を用いて、 $(\text{CO}_2)_2^+$ の可視光解離過程、 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ の可視紫外光解離過程、そして $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の赤外光解離過程を画像観測法によって調べた。紫外領域から中赤外領域までの幅広い波長領域において誘起される光解離反応を観測できた。可視紫外領域の光解離実験では、量子化学計算と併せて、電子励起状態と基底状態における分子錯体イオンのポテンシャルエネルギー曲面を特徴づけ、その曲面上における反応過程を理解した。また赤外領域の光解離実験では、分子錯体イオンの振動モードを選択的に励起させ、振動緩和過程と解離生成物のもつエネルギー分布について議論した。

論文審査の結果の要旨

本研究では、光解離イオン画像観測法を用いて、分子錯体イオンの光解離反応を観測し、その解離過程とイオン-分子間相互作用を解明することを目的とした。本研究では複数種類の分子錯体イオンを対象とした。可視紫外光励起による電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面上での解離過程と、赤外光励起によって振動モード選択的に励起された分子錯体イオンの振動前期解離過程を調べた。

第一章では、本研究の学術的背景と目的を記述した。

第二章では、画像観測法の実験原理と手法を説明した。本実験では、直線二段反射型飛行時間質量分析計に位置敏感型検出器を組み合わせた自作の画像観測装置を使用した。実験では、対象となる分子錯体イオンを質量選別し、直線偏光の解離レーザー光によって光解離させた。生成した解離イオンを位置敏感型検出器によって検出して、解離イオンの観測画像を取得した。また、観測画像を解析して、解離イオンの速度分布と角度分布が得られることを記述した。

第三章では、 $(\text{CO}_2)_2^+$ の可視領域における光解離過程の画像観測について記述した。また電子励起状態を含む $(\text{CO}_2)_2^+$ のポテンシャルエネルギー曲面の量子化学計算と、非断熱遷移を考慮した分子動力学シミュレーションを行い、異なる2つの解離過程を明らかにした。

第四章では、 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ の可視領域と紫外領域における光解離過程の画像観測について記述した。可視光励起で観測された解離イオン O_2^+ の生成過程と、紫外光励起で観測された H_2O^+ の生成過程を、量子化学計算によるポテンシャルエネルギー曲面とともに議論した。

第五章では、 $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の中赤外領域における光解離過程の画像観測について記述した。実験では $\text{H}_2\text{O}^+\text{Ar}$ の各振動モードを選択的に光励起して、解離イオン H_2O^+ を画像観測した。解離イオンの放出速度分布をもとに、解離生成物の並進・回転・振動自由度にどのようにエネルギーが分配されたかを決定し、そして与えた振動エネルギーが緩和する経路について議論した。

以上の成果は、分子錯体イオンにおける光誘起反応研究に新たな可能性と知見を与えるものである。また同時に、本人が自立して研究活動を行うために必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。ゆえに、中島祐司提出の博士論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。