

## 論文内容の要旨

論文題目 Development of ion-trap gas electron diffraction apparatus for determining geometrical structure of molecular ions and probing their reaction

(イオントラップ電子回折装置の開発と分子イオンの構造決定および反応追跡への応用)

氏名 加藤 景子

### I. 序

化学反応過程を理解するに当たり、分子構造を決定することは重要な課題である。20世紀半ばから回転スペクトルや電子回折法により数多くの中性分子の幾何学的構造が決定されてきた。

1960年に発明されたレーザーは、分光法のみならず、レーザー光によって誘起される単分子反応の研究、ならびに光イオン化によって生成されたイオン種の解離過程ダイナミクスの研究等に精力的に用いられるようになった。また、分子線技術の発展により、クラスターと呼ばれる数個～数10個の原子・分子の集合体が生成できるようになり、クラスターの構造・物性、そしてそのサイズ依存性に関心が寄せられるようになった。これらイオンやクラスターの性質、ならびに動的過程を理解するにあたり、分子の構造に関する情報は重要な役割を担う。しかしながら、基本的なイオン分子種やクラスターの幾何学的構造については、中性分子から対象イオンのみを分離した実験や、クラスターのサイズを限定した実験が行われていないため、これら分子の幾何学的構造の関しては実験データが十分には無いのが現状である。

そこで、本研究では Paul 型イオントラップを用いて、分子イオンを、質量を選別した上で微小空間領域に単離し、一定時間保持した。そして、トラップされた分子イオンについて、レーザー分光法と電子回折法を組み合わせることによって、エネルギー構造とともに幾何学的構造の決定を目指した。研究成果は以下の2点にまとめられる。

## 1. 芳香族分子のイオントラップ励起分光

芳香族分子に紫外領域のレーザーを照射すると、親イオン生成の後、さらに光子を吸収して解離生成物イオンが生成されることが知られている。アニリンでは、五員環構造を持つと考えられているシクロペンタジエニルカチオン( $C_5H_6^+$ )がアニリンカチオンの光解離反応:  $C_6H_5NH_2^+ \rightarrow C_5H_6^+ + HNC$  から生成されると知られているにも関わらず、過去の研究では中性のアニリン分子に光を照射しており、カチオンからの解離を直接観測した例がない。そこで本研究ではイオントラップ中にアニリンカチオンを捕捉し、ナノ秒の可視域レーザー光の照射により、光解離生成物  $C_5H_6^+$  の生成過程を調べた。

## 2. イオントラップ電子回折装置の設計と製作

光化学反応過程によって生成された中間生成物やクラスターイオンの構造を決定するためにイオントラップ法と電子回折法を組み合わせることを着想した。そして、そのためのイオントラップ電子回折装置の設計と開発を行った。

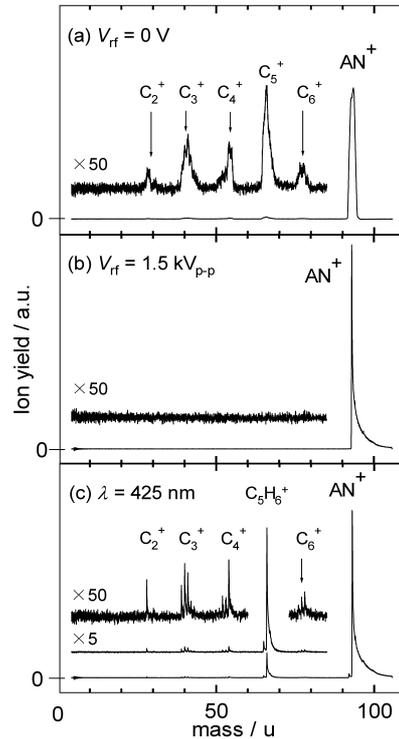


図 1. イオン質量分析装置によるアニリンイオンの TOF スペクトル。(a) RF 電場なし、(b) RF 電場を印加した場合、(c) RF 電場を印加し、さらに可視レーザー光を照射した場合。

## II. アニリンイオンの光解離フラグメントスペクトルの測定

アニリン中性分子を、He をキャリアーガスとして超音速ジェットとし、スキマーで切り出してイオントラップ電極内に導入した。アニリン中性分子に対し、紫外パルスレーザー

( $\lambda = 293.86 \text{ nm}$ ,  $\Delta t \sim 10 \text{ ns}$ ) を照射し、中間状態として  $S_1$  状態のオリジンバンドを經由した 2 光子 REMPI 法によってアニリンカチオンを生成した (図 1 (a))。この際、イオントラップのリング電極に周波数 1 MHz、振幅 1.5 kV<sub>p-p</sub> の交番電場を印加することにより、アニリンカチオンのみをトラップした (図 1 (b))。トラップされたアニリンカチオンに可視パルスレーザー光 ( $\lambda = 415 \sim 435 \text{ nm}$ ,  $\Delta t \sim 10 \text{ ns}$ ,  $I \sim 3.5 \text{ MW/cm}^2$ ) を照射した。そして、エンドキャップに負のパルス電圧を印加することによって、アニリンカチオンとともに、アニリンカチオンから新たに生成した光解離生成物を引き出し、質量選別の後、マイクロチャンネルプレート (MCP) にて検出した (図 1 (c))。

可視レーザー光の波長を掃引し、主生成物である  $C_5H_6^+$  の、アニリンカチオンに対する比を測定することによって、解離フラグメント励起スペクトルを観測した (図 2)。図 2 に示すように  $C_5H_6^+$  の収率は 432 nm 付近 (FWHM  $\sim 14 \text{ nm}$ ) で最大となる。ま

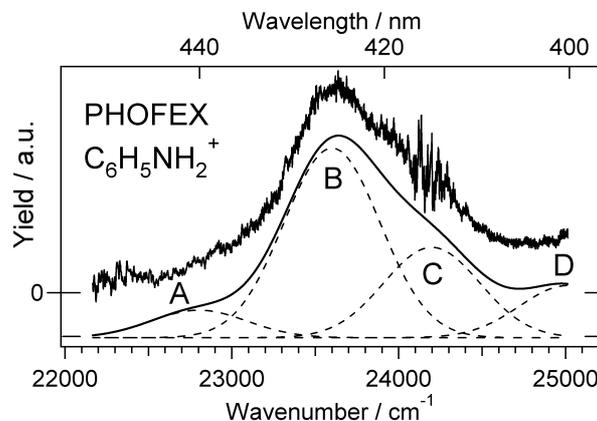


図 2. アニリンカチオンの解離フラグメント励起スペクトル。

た,  $C_5H_6^+$  の収率のレーザー強度依存性からアニリンカチオンから 2 光子吸収によって  $C_5H_6^+$  が生成している事がわかった。励起光 ( $\lambda \sim 423 \text{ nm}$ ) の 1 光子分のエネルギーはアニリンカチオンの  $2^2B_1 - 1^2A_1$  遷移のエネルギーにほぼ一致する。このことは,  $C_5H_6^+$  の生成は, アニリンカチオンが  $2^2B_1$  状態を中間状態とした 2 光子吸収過程の後に解離を起こすことを示している。

### III. 電子回折法によるトラップされた分子イオンの構造決定

#### 1. イオントラップ電子回折装置

イオントラップに捕捉されたイオンの電子回折像を測定するためにイオントラップ電子回折装置 (図 3) を設計・製作し, その性能を評価した。

スキマーによって切り出された中性気体分子をレーザーによりイオン化し, 生成されたイオンをイオントラップ中にトラップする。トラップされたイオンに対し, 熱電子銃から 25 keV に加速された高速電子をコンデンサーレンズ, 偏向器, 対物レンズを通して照射する。分子イオンから散乱された電子を MCP とフォスファースクリーンを組み合わせたイメージング検出器によって検出し, 2 次元回折像として CCD カメラにより観測する。この際, 散乱されなかった電子は, MCP 検出面前に設置した Faraday カップによりその電流値を測定する。

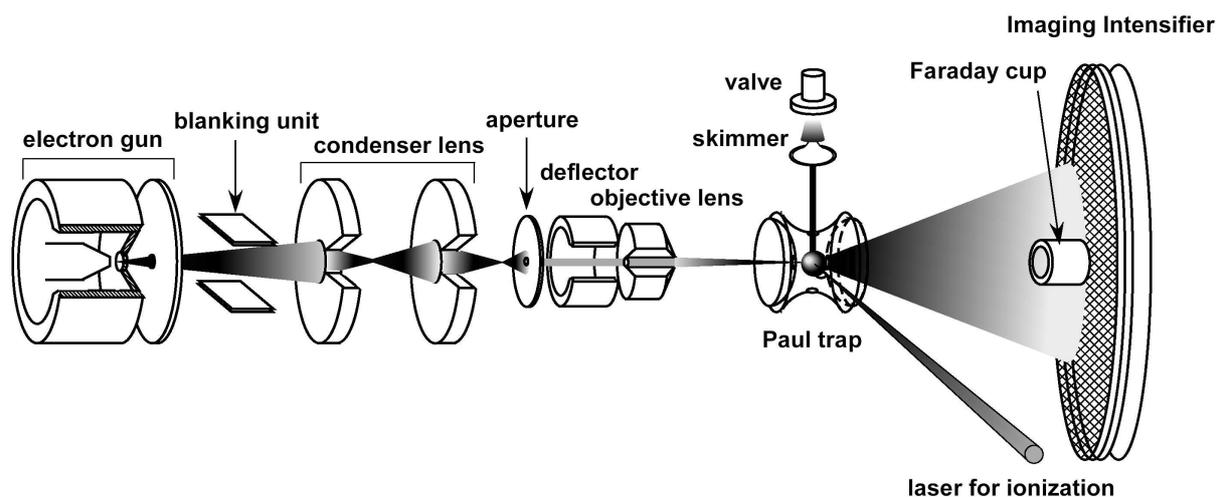


図 3. 開発中のイオントラップ電子回折装置図。

#### 2. イオントラップの性能評価

イオン分子種の電子回折実験においては, トラップされているイオンの捕捉時間とサンプル密度を評価する必要がある。

##### (1) イオンの捕捉時間

トラップされているイオンは残留ガスとの衝突やイオン自体の寿命によってトラップ領域から外れていく。このことを, トラップ時間ならびにキャリアーガスの有無を変えて調べた。図 4 に

中性の  $CCl_4$  に  $\lambda \sim 800 \text{ nm}$  ,  $\Delta t \sim 100 \text{ fs}$  のレーザーを照射して生成した  $CCl_3^+$  の実験結果について示した。図 4 から  $CCl_3^+$  に関しては, キャリアーガスの導入により捕捉効率が上昇することがわかった。

## (2) イオンの空間分布

捕捉イオンの空間分布を調べるためにアニリンカチオンをトラップし, 照射するレーザー光を空間的に掃引することによって, アニリンカチオンから生成される解離生成物の量を測定した。生成量の変化をガウス関数でフィットをしたところ, その半値全幅は  $\sim 0.9 \text{ mm}$  であった。また, このとき MCP の信号強度から  $\sim 7 \times 10^4$  個のイオンがトラップされていることが明らかとなった。このことから, トラップされているイオンの密度は  $\sim 3 \times 10^4 / \text{mm}^3$  であることが示された。この密度は圧力  $10^{-7} \text{ Pa}$  の残留ガス密度とほぼ同程度であることがわかった。

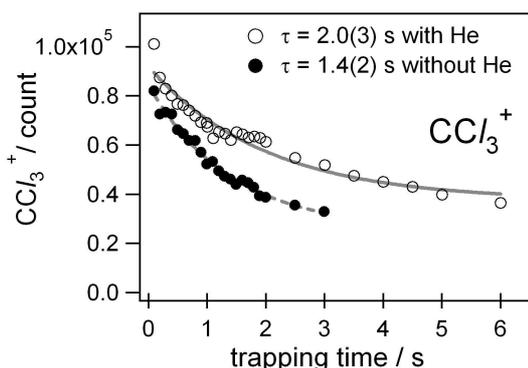


図 4.  $CCl_3^+$  の捕捉時間について。実線ならびに点線は実験値の減衰関数  $\exp(-t/\tau)$  によるフィット結果を示す。

## 3. サンプルからの散乱電子数

### (1) 信号強度の見積もり

トラップされている分子イオンの散乱断面積から算出される単位時間あたりの散乱電子数 ( $n_s$ ) の入射電子線中の電子数 ( $n_i$ ) に対する比は,  $n_s/n_i \sim 1.7 \times 10^{-10}$  である。一方, 検出される電子としては, トラップされているイオンからの散乱電子以外に Faraday カップからの反跳電子や 2 次電子, ならびに残留ガスからの散乱によるものがあり, それらはノイズ源となっている。チェンバー内圧力  $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  の残留ガスから予想されるバックグラウンド電子 ( $n_n$ ) は入射電子に対し,  $n_n/n_i \sim 1.9 \times 10^{-10}$  である。したがって, トラップされている分子イオンからの散乱電子を観測するためには, 超高真空下での実験を行うこと, 並びに主なノイズ源である Faraday カップに由来するバックグラウンド電子の割合を  $10^{-10}$  以下に抑えることが必要となる。

### (2) 半円型 Faraday カップの製作

Faraday カップに由来するノイズ電子を減らすために, 半円型の電極に電圧をかけ, 非散乱電子の軌道を入射方向と逆方向に曲げてから, Faraday カップにて電子を検出した。入射電子が  $\sim 1 \mu\text{A}$  の時, チェンバー内圧力が  $2.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  の条件下で MCP によって検出されたバックグラウンド電子の数を, 入射電子数に対して,  $n_n/n_i \sim 2.06(7) \times 10^{-9}$  まで減らす事が出来た。

## 4. トラップされたイオンからの電子回折像

開発した半円型 Faraday カップを用いて, トラップした  $CCl_3^+$  からの電子回折像の測定を行った。イオン生成用のレーザーを照射した場合と, しない場合の測定を行い, それぞれの 2 次元画像を引き合わせた結果, トラップされた  $CCl_3^+$  からの散乱電子の観測を確認する事が出来た。