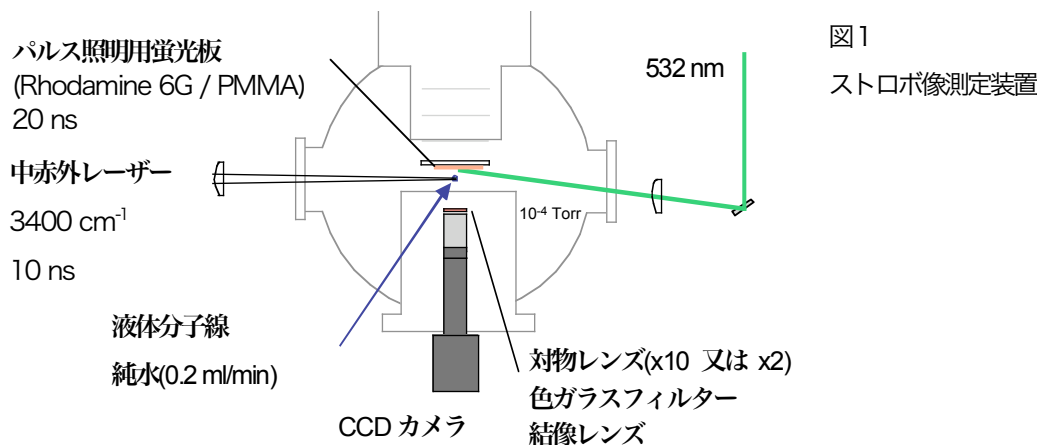


2B15 水の振動励起による状態変化とイオン生成

(コンボン研・豊田工大) ○外山南美樹・河野淳也・近藤保

【序】 真空中において水溶液の液体分子線へ中赤外レーザー照射し水の OH 伸縮振動を励起すると、水溶液中の中性分子やイオンを水和クラスターとして単離できる¹。その単離過程を明らかにするため、純水への中赤外レーザー照射の 0~100 ns 後に水の OH 伸縮振動の 4 倍音に共鳴した近赤外レーザーを照射し、気相に放出された $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ を観測した²。 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ 生成量の時間変化から、近赤外レーザー照射後 $0.2 \pm 0.2 \mu\text{s}$ と $1.7 \pm 0.2 \mu\text{s}$ 後にそれぞれ液体表面および内部から放出される 2 つの成分があることが分かった³。本研究では、真空中に導入した純水への中赤外レーザー後のストロボ顕微鏡像を撮影し、液体の形状変化を観察した。液体の状態変化とイオン放出の時間スケールを比較し、各成分の放出機構を明らかにした。

【実験】 ヘリウムガス置換後、減圧下で脱気した純水を直径約 20 μm の小孔から流量 0.2 ml/min で噴出させ、真空中 ($< 10^{-4}$ Torr) に導入した。この液体分子線に中赤外 (3400 cm^{-1} , 10 ns) および近赤外 (13500 cm^{-1} , 8 ns) レーザーを照射後、放出されるイオンを印可時間可変のパルス電場で引き出し、飛行時間型質量分析法で分離、検出した。さらに、この質量スペクトルをレーザー照射位置のノズル先端からの距離 (d) を変えながら測定した。また、図 1 に示す配置でパルス照明 (閃光時間約 20 ns) を用いて中赤外レーザー照射後のストロボ像を撮影した。赤外レーザー照射からパルス照明までの遅延時間を変えながら液体の形状変化を観測した。



【結果】 図 2 に示す液体分子線の顕微鏡像から、本実験条件では d が 1 mm 以下では連続液体流、1.5 mm 以上では液滴状態になっていることが分かった。イオンは d が 1.7~4 mm の位置に中赤外と近赤外レーザーを照射した場合にのみ観測された。この結果から、 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンは連続流部分からは生成せず、液滴部分からのみ生成することが分かった。

図 3 に $d \sim 4$ mm の液滴部分に中赤外レーザーのみを照射した後のストロボ像を示す。レーザー照射後 100 ns ではレーザー入射方向前方 (右側) から表面の蒸発がみられ、後方部分 (左側) は縦長に変形している。レーザー照射後 1000 ns では後方部分がもとの位置から約 0.15 mm 前方に移動し、前方部分が分散して不鮮明になる。レーザー照射後 4000 ns で液滴は完全に崩壊し数 μm 以下の液滴が飛散するのが観測された。

図4に OHのイオン強度のパルス電場印加時間 (t_{on}) 依存性を示す。イオン強度が $t_{on}=2\sim 3\ \mu\text{s}$ で緩やかに増加し、 $t_{on}>3\ \mu\text{s}$ でほぼ一定になる成分1 (●) と、 $t_{on}<0.5\ \mu\text{s}$ で急激に増加し $t_{on}>1\ \mu\text{s}$ でほぼ一定になる成分2 (□) が観測された。

【考察】 中赤外レーザー照射後の液滴のストロボ像から分かる液滴の状態変化は、イオンの飛行時間型質量スペクトル解析およびイオン加速の時間分解測定の結果から得られた液体分子線内部および表面からのイオン放出機構のモデル³と整合する。照射した中赤外レーザーのエネルギーは液滴表面 (<1 μm) で吸収される。水分子の振動励起緩和後、このエネルギーは密度波として数10 ns で液滴内を進行し⁴、約100 ns 後に液体表面からの蒸発が始まる。この時、液体表面のイオンは周りの水分子と一緒に高温の液体表面から気相に放出される (図4、成分2)。その後、1~5 μs の時間領域では液滴全体が崩壊し、内部のイオンは気体分子およびクラスター、微小液滴と共に気相に放出される (図4、成分1)。

液体表面で吸収された中赤外励起エネルギーによる液体表面の蒸発と内部の分散過程を観測し、それによるイオンの気相放出機構を明らかにした。

[1] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 77.

[2] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Lett. 35 (2006) 966.

[3] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 459 (2008) 194.

[4] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 7671.

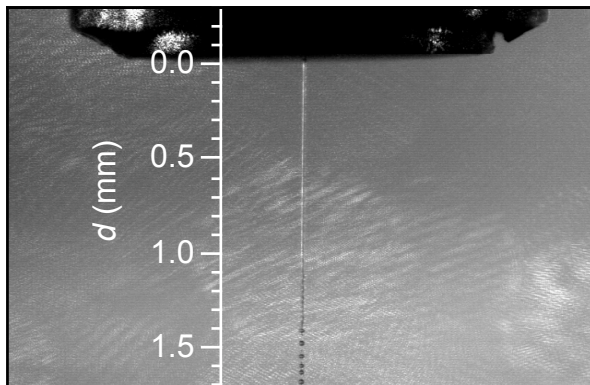


図2 液体分子線の顕微鏡像

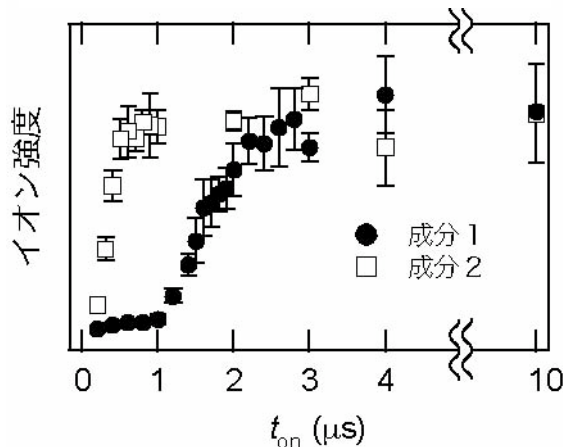


図4 イオン強度の加速電場印加時間依存性

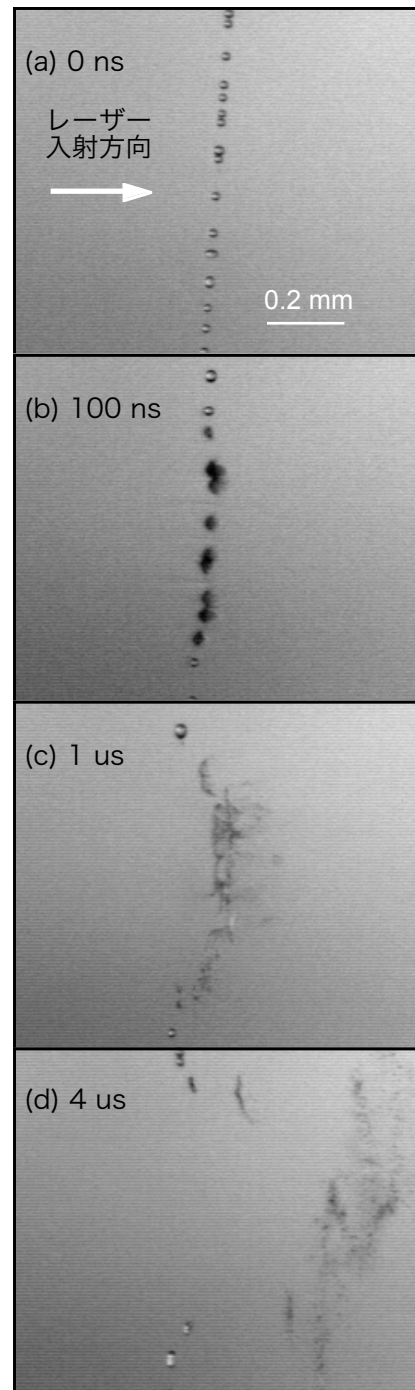


図3 中赤外レーザー照射後のストロボ像