

(産総研・計測フロンティア研究部門) ○永井秀和, 中永泰介

【序】 共鳴四波混合はレーザー光の周波数 (ω_1) を希ガス原子などの2光子吸収に共鳴させ、同時に入射したもう一つのレーザー光 (ω_2) と和周波 ($2\omega_1+\omega_2$) あるいは差周波 ($2\omega_1-\omega_2$) を発生させる方法であり、真空紫外域のコヒーレント光発生の有効な手法として利用されている。その効率は、競合する他の多光子過程により阻害されると考えられており、その過程としてまず考えられるのが多光子共鳴イオン化である。しかしながら、実際に競合する過程としてイオン化の効率を観測した例は報告されていない。我々は逆に多光子共鳴イオン化が、共鳴四波混合との競合により抑制されるのではないかと考え、これを確かめるため、紫外レーザーによるXe原子の(2+1)共鳴イオン化に対して、同時にプローブ光として赤外レーザー光を加えることで、イオン化の抑制が起こることを観測した¹⁾。イオン化の抑制はレーザー光の強度や偏光方向に依存しており、共鳴四波混合と多光子共鳴イオン化の競合で説明することができた。今回同様な現象が分子においても観測できるか調べるため、ヨウ化メチル (CH_3I) の(2+1)共鳴イオン化について同様の測定を行った。

【実験】 試料はHe希釈したヨウ化メチルのパルス分子線を用いた。イオンの検出は飛行時間型(TOF)質量分析計で行った。紫外レーザー光(304~320nm)はYAG励起の色素レーザーの2倍波、赤外レーザー光はYAGレーザーの基本波(1064nm)を用いた。二つのレーザーはダイクロイックミラーによりビームを重ねあわせ、凹面鏡($f=25\text{mm}$)によって集光し、試料に照射した。YAGレーザーのトリガーに用いた遅延パルス発生器でタイミングを調節し、二つのレーザーパルスが同時に試料に到達するようにした。またレーザーの偏光方向を変えるため、赤外レーザーには $\lambda/2$ 波長板を入れた。

【結果と考察】 図1は、ヨウ化メチルの多光子共鳴イオン化励起スペクトルである。これは、紫外レーザー光のみをヨウ化メチル分子線に照射し、観測されるヨウ化メチルのイオン強度をレーザー光の波長に対してプロットしたもので、レーザーの波長がヨウ化メチルの2光子吸収遷移に共鳴したときだけイオン化が起こり、スペクトルピークが得られる。共鳴するヨウ化メチルの電子励起状態は、ヨウ化メチルの $5p\pi \rightarrow 6p$ に相当するRydberg状態で、1光子吸収スペクトルでは観測されていないことから、2光子許容1光子禁制の A_2 対称性を持つ²⁾。 $0-0$ バンド(0_0^0)と2つの振動バンド(5_0^1 と 6_0^1)が強く観測され、わずかにほっとバンド(3_1^0)が現れている。回転構造はこの分解能(約 0.2cm^{-1})では分離されていないが、ピークの幅から見積もられる回転温度は20K以下である。

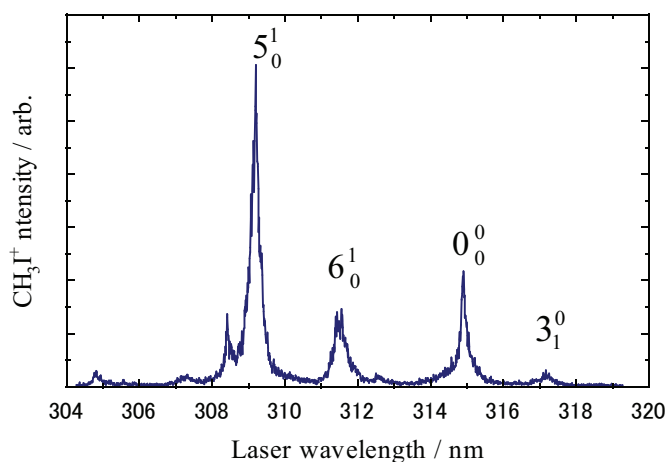


図1 ヨウ化メチル(2+1)共鳴イオン化励起スペクトル

図1の励起スペクトルで観測された三つのピークに紫外レーザーの波長を合わせ、赤外レーザー光(1064nm)を同時に入れると、イオン強度が著しく減少した。図2は、 0_0^0 バンドの波長(314.93nm)で測定したヨウ化メチルのTOF質量スペクトルで、紫外レーザーのみ(図2a)の測定と、赤外レーザーを加えた場合を比較したものである。赤外レーザーの偏光方向は紫外レーザーに対して平行(図2b)および垂直(図2c)の条件で測定したものである。いずれの場合も赤外レーザーを入れることで、イオン強度は半分以下に減少している。他の2つのバンドでも同様な結果が観測された。このようなイオン化の抑制は、赤外レーザーを入れたときに起こる共鳴四波混合過程がイオン化と競合しているためである。この波長ではおそらく紫外2光子と赤外1光子の差周波混合であると考えられる。つまり紫外光と赤外光の周波数をそれぞれ ω_{UV} 、 ω_{IR} とすると $2\omega_{UV} - \omega_{IR}$ に相当するコヒーレント光が発生していることになる。イオン強度の減少効率はレーザー強度に依存し、赤外レーザー強度に対してイオン強度はほぼ反比例する。図2の結果は紫外レーザー強度約0.1mJ/pulseに対して赤外レーザー強度10mJ/pulse以上の条件で測定したものである。図1の励起スペクトルで観測された三つの振動バンドで同様な結果が得られたことから、共鳴四波混合の効率が、共鳴する励起状態が同じ電子状態であれば振動準位によらないことを示している。回転線は区別していないので、2光子遷移における回転の選択側から許容な遷移 $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$ 全てが含まれていることになる。このうち $\Delta J=0$ 以外の遷移は、共鳴四波混合におけるポンプ光(紫外レーザー)とプローブ光(赤外レーザー)の偏光方向が垂直である場合、一部禁制になる。図2で偏光方向が垂直のほうがイオン強度の減少効率が小さいのはこのためである。

以上、原子と同様に分子の場合でも共鳴多光子イオン化が、共鳴四波混合過程により抑制されることが明らかになった。共鳴四波混合により発生するコヒーレント光を効率よく分離・検出することが出来れば、様々な分子種の高感度検出法として応用が期待できる。

【参考文献】

- 1) 永井、中永、日本化学会第89春季年会予稿集 2E6-13
- 2) Gedanken, Robin, Yafet, *J. Chem. Phys.* **76**, 4798 (1982).

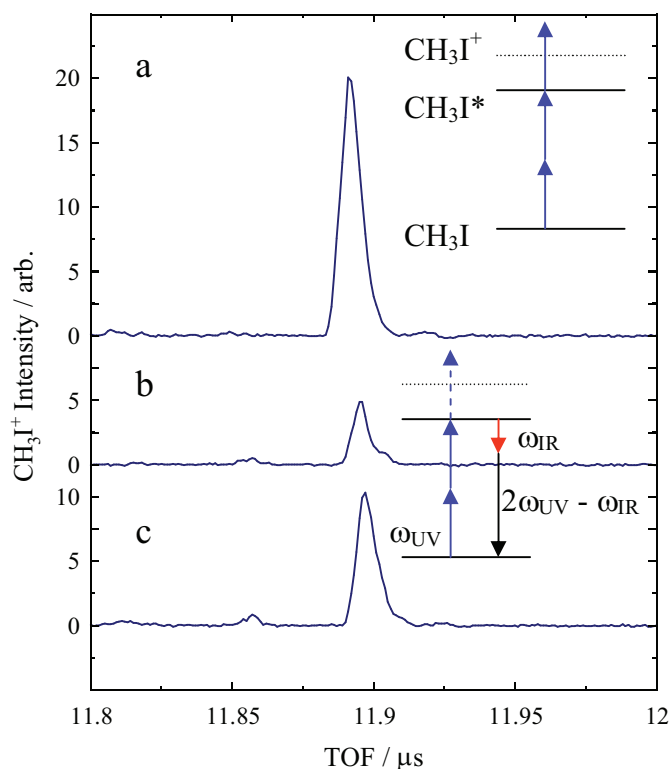


図2 ヨウ化メチルのTOF質量スペクトル。イオン化の波長は314.93nm (0_0^0 バンド)。a: 紫外レーザーのみ。b: 紫外+赤外(1064nm)同時励起。二つのレーザーの偏光方向は平行。c: bと同様、偏光方向は垂直。