

1P-014 多光子共鳴イオン化の共鳴四波混合過程による抑制

(産総研・計測フロンティア研究部門) ○永井秀和

【序】 原子や分子の二光子共鳴を利用した共鳴四波混合は、共鳴周波数に固定したポンプ光 (ω_1) と同時に入射したプローブ光 (ω_2) により和周波 ($2\omega_1+\omega_2$) や差周波 ($2\omega_1-\omega_2$) を発生させる方法であるが、イオン化エネルギーが $3\omega_1$ や $2\omega_1+\omega_2$ より低い場合、同時に二光子共鳴三光子イオン化が競合する過程として存在し、その効率に影響している。逆に多光子共鳴イオン化は、プローブ光として同時に別のレーザー光を加えることで共鳴四波混合を引き起こすことにより抑制される。これまでの研究において、Xe 原子の紫外レーザーによる (2+1) 共鳴イオン化が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が観測されている¹⁾。またヨウ化メチルのような分子の多光子共鳴イオン化でも同様な現象が観測されている²⁾。

我々は以前の研究で^{3,4)}、ヨウ化メチルなどのヨウ化アルキル分子や、二硫化炭素の多光子イオン化において、赤外レーザー光を同時に照射することによりフラグメントイオンが減少することを観測し、この現象が分子の光分解が抑制されるためと当時は報告した。これは例えばヨウ化メチル (CH_3I) の場合³⁾、光分解により生成した I 原子が、レーザー光の波長を原子の二光子吸収に共鳴させた場合、(2+1) 多光子共鳴イオン化により I^+ が強く観測されるが、赤外レーザーを加えることによりこれが減少し、代わりに前駆イオンである CH_3I^+ が増加する現象が観測された。この観測結果は、I 原子の (2+1) 多光子共鳴イオン化が、赤外レーザーを加えたことにより、共鳴四波混合との競合が起こりイオンの生成が抑えられたとも解釈できる。本研究では CH_3I や CS_2 からの解離原子 (I および S) の (2+1) 多光子共鳴イオン化質量スペクトルに与える赤外レーザーの効果について詳細な測定を行い、解離した原子イオンの減少が共鳴四波混合過程との競合によるものであることを確認した。

【実験】 試料は He 希釈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。

【結果と考察】 図 1 に CH_3I から解離した I 原子の TOF 質量スペクトルを示す。黒の実線は紫外レーザー光のみによる測定で、赤と青線は赤外レーザーを加えた場合の結果である。紫外レーザー光の波長 (307.74nm) は、I 原子の基底準位 $5p^5\ ^2P_{3/2}$ から励起準位 $5p^46p\ ^4S_{3/2}$ への二光子遷移に共鳴している。スペクトルのピークが分裂しているのは、紫外レーザーによる分解反応の余剰エネルギーが I 原子の並進に分配されることと、その角度分布がレーザー光の偏光方向 (TOF 検出軸方向) に異方性を持つためである。赤外レーザー光 (1064nm) を同時に照射した場合、 I^+ の分裂したピークは 90% 近く消失してしまう。これはレーザー光のアライメントに非常に敏感で二つのレーザー光が少しでもずれるとスペクトルは変化しない。また二つのレーザー光のパルスのタイミングがずれても観測されなかった。このイオン化の

抑制効果はレーザーの偏光方向を変えても同様であるが、赤外レーザーの偏光方向が平行の場合（青線）分裂は小さくなり、垂直な場合（赤線）はピークの分裂がなくなる。赤外レーザー光の出力を上げていくとこのピークは増加することから、これは赤外レーザーの関与した別の過程で生成したイオンであると考えられる。またピークの分裂が小さく赤外レーザーの偏光方向に依存することから、おそらく赤外レーザーが関与して生成した前駆イオン (CH_3I^+) が解離することで生成したものと考えられる。

図2に示したように CS_2 においても同様な結果が得られた。 CS_2 はこの波長 (308.22nm) で二光子のエネルギーで CS と S に解離する。 S 原子のイオン化は、基底準位 $3p^4\ ^3P_2$ から励起準位 $3p^4 4p\ ^3P_2$ への二光子共鳴を経由している。分裂の小さなピークと裾野を引くようにブロードなピークの二成分になるのは、解離の過程で一部 CS 分子の三重項励起状態 ($a^3\Pi$) が生成しこれに対応する S 原子の並進エネルギー低くなるためである。

このように分子が変わっても同様にイオン化が抑制されることから、赤外レーザー光を加えた効果は分子の解離が抑制されたのではなく、共鳴四波混合過程との競合により解離原子のイオン化が抑制されたと考えるのが妥当である。さらに確認のため四波混合により発生した真空紫外光を同時に検出する実験を計画している。

【参考文献】

- 1) H. Nagai, T. Nakanaga, Phys. Rev. A 84, 063408 (2011).
- 2) 永井、中永、第3回分子科学討論会、3P024.
- 3) 永井、大村、中永、分子構造総合討論会 2005、2P169.
- 4) 永井、中永、分子構造総合討論会 2006、1P119.

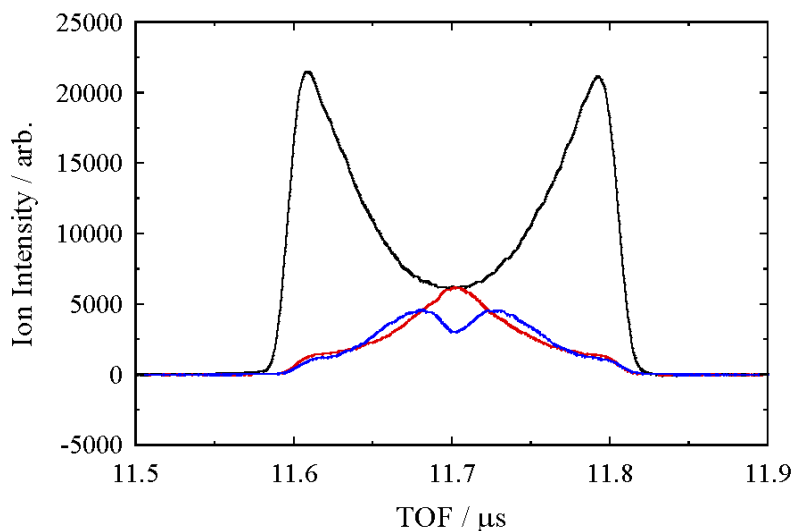


図1 CH_3I から解離した I の TOF 質量スペクトル。紫外レーザー(307.74nm)のみ (黒線)、赤外レーザー(1064nm)の偏光方向が紫外レーザーと平行 (青線) と垂直 (赤線) で測定

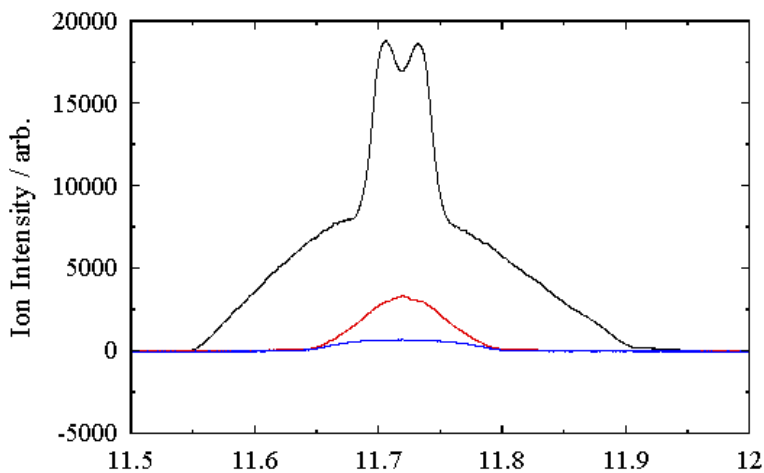


図2 CS_2 から解離した S の TOF 質量スペクトル。紫外レーザー(308.22nm)のみ (黒線)、赤外レーザー(1064nm)の偏光方向が紫外レーザーと平行 (青線) と垂直 (赤線) で測定