

(産総研・計測フロンティア) ○永井秀和

Infrared laser desorption ionization of strontium nitrate

(AIST, RIIF) ○Hidekazu Nagai

【序】レーザー脱離イオン化法 (LDI) は、マトリックス支援レーザーイオン化法 (MALDI) に代表されるように、試料の気化およびイオン化がパルスレーザーの照射により瞬間的にできるため、固体試料の質量分析におけるイオン化法として広く利用されている。そのイオン化の機構は、対象となる物質の特性 (光吸収や固体表面の状態など)、レーザー光の波長や強度など様々な要素が複雑に関係している。また脱離の際に発生するのはイオンよりも中性粒子が多いと考えられている。しかしながら中性粒子を同時にイオン化観測した例はまだ少ない。本研究では、ストロンチウム同位体分析のためのレーザーイオン化飛行時間質量分析 (TOF-MS) において、試料の導入に硝酸ストロンチウムの赤外レーザー照射による脱離を用いたところ、レーザー脱離によって発生したイオンと、共鳴イオン化 (REMPI) によって発生したイオンが同時に観測された。脱離とイオン化の二つのレーザーパルスの時間差による質量スペクトルの変化などから、硝酸ストロンチウムの赤外レーザーによる脱離イオン化過程について考察を行った。

【実験】 装置の概要を図 1 に示した。試料は 0.1% の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 0.5 μL をステンレス板に滴下し乾燥させたものを用いた。質量分析はリフレクトロン型飛行時間質量分析計を用いた。試料のプレートを電極に固定し、入射角 45° で YAG レーザーの基本波 (1064nm、パルス幅 9ns) を照射した。イオンの引出し電場はパルス幅 3 μs で、レーザーパルスと一定の遅延時間を設けてイオンの加速を行った。イオン化レーザーは色素レーザーの 2 倍波 (波長 293.3nm) で、電極板と平行に試料上部 5mm を通過させた。二つのレーザーパルスおよび加速電場のパルスのタイミングの制御は、デジタル遅延パルス発生器により行った。レーザーはどちらもビーム径 2mm に絞り、レンズを入れずに平行光として照射した。パルスエネルギーは、ポンプ光が 10~14mJ、プローブ光が 0.1mJ である。

【結果と考察】 観測された TOF 質量スペクトルを図 2 に示した。二つのレーザーパルスの遅延時間を変えて測定した 3 種のスペクトルを並べて比較している。遅延時間が 1 μs のスペクトルには、LDI によって生成した Sr と

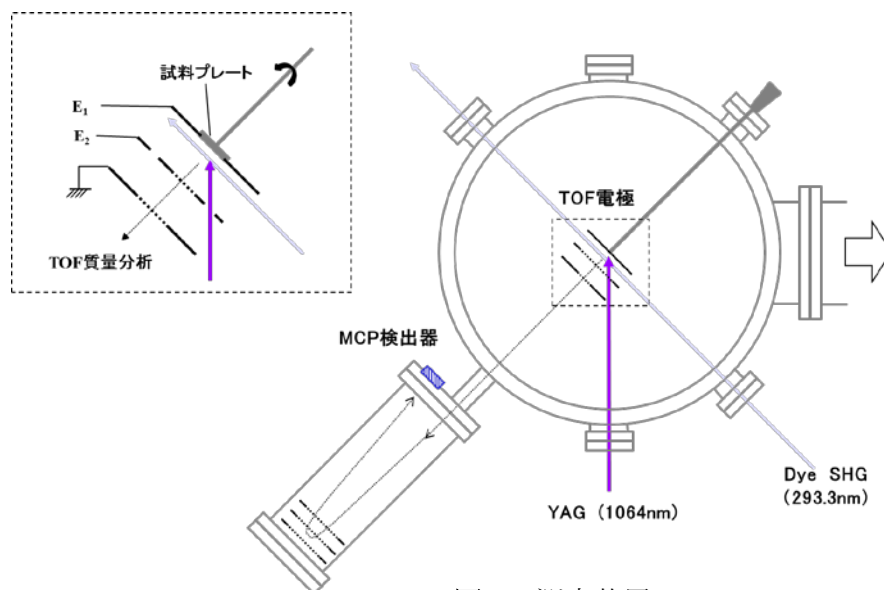


図 1 測定装置

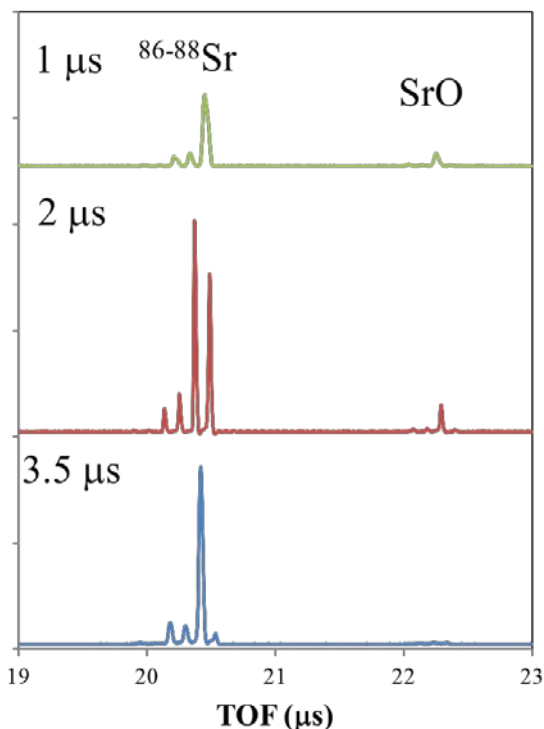


図2 TOF-MS スペクトル

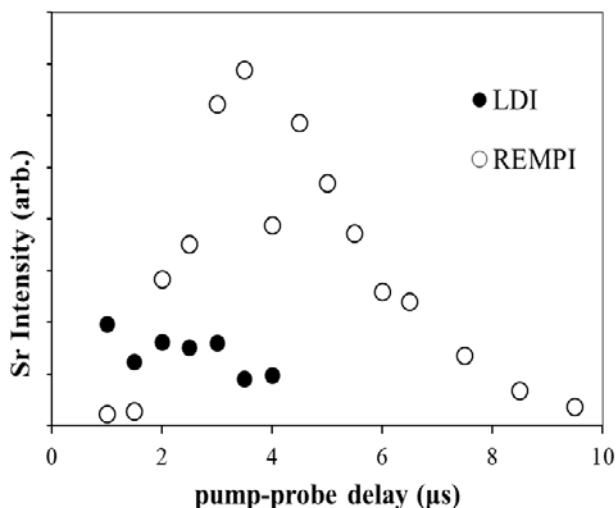


図3 遅延時間による Sr 強度変化

SrO の 3 つの安定同位体が観測されている。遅延時間が $2\mu\text{s}$ になると、中性の Sr が REMPI によって生成した Sr イオンのピークが $0.1\mu\text{s}$ ずれて現れる。遅延時間の経過とともに、LDI による Sr と SrO のピークは減衰し、 $3.5\mu\text{s}$ のスペクトルでは、REMPI による Sr が主に観測され、SrO はほとんど見られない。SrO は硝酸ストロンチウムの熱分解 $2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{SrO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ による生成物として知られているが、レーザー脱離の過程でも多く生成していることがわかる。ただイオンとしては Sr のほうが 5 倍程度多く観測されていることから、さらに原子まで分解が進んでしまうか、イオンが分解 ($\text{SrO}^+ \rightarrow \text{Sr}^+ + \text{O}$) している可能性が考えられる。REMPI で生成する Sr イオンは、試料表面から拡散してくる中性の Sr 原子とイオン化レーザーの重なり

りや、タイミングによりその生成効率は変わるため、レーザーパルスの遅延時間やイオン化レーザーの通過する試料表面からの距離に大きく依存する。どんなに効率が良くてもせいぜい 10% 程度と思われるが、それにもかかわらず REMPI による Sr の強度は最大で LDI の 5 倍近くになることから、イオンよりも中性の原子の方が圧倒的に多量に生成していることがわかる。

図 2 に LDI と REMPI によって生成した Sr イオン強度の遅延時間による変化を示した。REMPI は $2\mu\text{s}$ ぐらいから立ち上がり、 $3.5\mu\text{s}$ 付近で最大になった後も $9\mu\text{s}$ ぐ

らいまで残っている。これは中性の Sr 原子の発生がレーザーのパルス幅 (9ns) 以内に起こっているとすると、発生した Sr 原子の速度分布を反映していると考えられる。一方 LDI はレーザー照射から引出し電場の遅延時間に対応した強度変化を示しているが、照射直後から、生成イオンの拡散により減衰している。またイオンの拡散がある程度進むと質量スペクトルのピークとして収束しなくなるため、中性の原子に比べて減衰は早い。これは明らかに中性の原子に比べイオンのほうが高速度に分布していることを示している。また、ここには示していないが、LDI で発生する SrO イオンも Sr イオンとほぼ同様の時間変化を示していることが分かった。このことから Sr イオンはほとんど SrO イオンからの解離によって生成していることが推測される。