

2P169 赤外・紫外レーザー同時励起による、多光子イオン化 - 分子イオン化の促進効果

(産総研・計測フロンティア研究部門) 永井秀和, 大村英樹, 中永泰介

【序】多光子共鳴イオン化法は、レーザー光の波長や強度により、親イオンと解離イオンの生成比が変化し、共鳴する分子の励起状態によっては、ほとんど親イオンが観測されない場合もある。我々は、ヨウ化メチル分子の紫外光による共鳴イオン化の際、強力な赤外光 (Nd:YAG レーザー1064nm) を同時に入れることで、解離イオンが減少し、親イオンが多く観測されることを観測した。同様な分子イオン化の促進効果が、二硫化炭素分子の多光子イオン化でも観測された。どのようなメカニズムでこのような効果が現れるのか、解離イオンの速度分布による質量スペクトルの変化を観測し、イオン化と解離過程について考察した。

【実験】試料は、He 中に約 3%シードし、背圧 1 気圧でパルスバルブから真空チャンバーに噴出した分子線をスキマーによって切り出したものを用いた。励起光源には Nd:YAG レーザーの基本波(1064nm)と色素レーザーの 2 倍波 (300 - 325nm) を用いた。二つのビームを重ねあわせ、凹面鏡 (焦点距離 200mm) を使い集光し、分子線に照射した。多光子イオン化されたイオンは、飛行時間型 (TOF) 質量分析計によって検出した。分子線とレーザーおよび TOF の検出方向は、すべて直交関係にある。紫外光の偏光方向は、TOF の検出方向と平行で、赤外光の方は、波長板によりこれと平行あるいは垂直になるように変えて測定した。

【結果と考察】

ヨウ化メチル: 図 1 にヨウ化メチルを 307.74nm の紫外レーザーで多光子イオン化したときの TOF 質量スペクトルが、赤外レーザーの強度を次第に強くして加えていったときの変化を示す。紫外レーザーのみで測定したスペクトルには、親イオン (CH_3I^+) はほとんど観測されず、主に I^+ のピークが観測される。これはヨウ化メチルの紫外吸収 (A バンド) により解離したヨウ素原子 ($^2\text{P}_{3/2}$) が、2 光子共鳴 1 光子イオン化により検出されたものである。

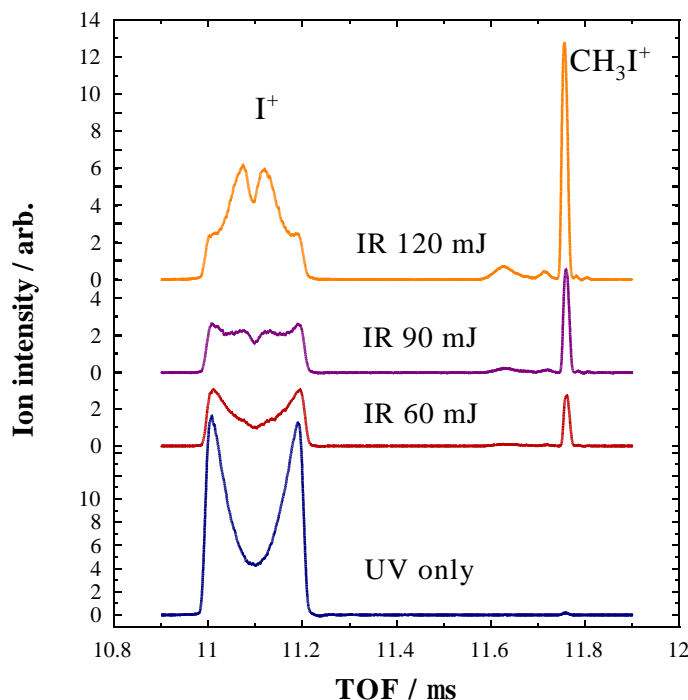
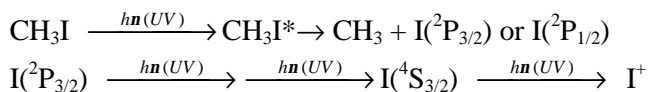


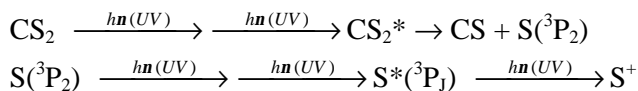
図 1. ヨウ化メチルの紫外 (307.74nm)・赤外(1064nm) 同時励起による多光子イオン化スペクトル



TOF スペクトルのピークが分裂しているのは、分解したヨウ素原子が、並進エネルギーをもつためである。ヨウ素のピークは、赤外レーザーが入ると初めは減少し、赤外レーザー (偏光方向

は紫外と平行)の強度がある程度以上になると、別の形の(分裂の小さい)ピークがあらわれてくる。またこのピークは、赤外光の偏光方向を垂直に変えると分裂が無くなる。この分裂の小さなヨウ素原子のピークは、親イオン(CH_3I^+)が赤外レーザーによって分解した並進エネルギーの低いヨウ素原子と考えられる。ヨウ化メチルの A バンドは、220~320nm までの広い吸収で、解離型の励起状態への遷移であるため、ここに励起された分子はそのままでは解離してしまう(寿命 166fs)が、赤外レーザーにより、ここからの中性解離が抑制されることがわかる。二つのレーザーの間に、パルス幅(10ns)程度の時間差を与えるとこのような効果は見られない。赤外レーザーによる、さらに上の励起状態への遷移による分子イオン化が促進されていると考えられる。

二硫化炭素：図 2 に同様に二硫化炭素の結果を示す。紫外レーザーのみで励起した場合(青線のスペクトル)は、主に S^+ が観測されるが、赤外レーザーを加えると(赤線のスペクトル)親イオン(CS_2^+)が主に観測される。 S^+ のピークは、シャープに分裂したものと、ブロードな幅を持ったピークの 2 成分が重なっている。赤外レーザーにより、減少するのは、ブロードな成分であることから、ヨウ化メチルと同様に、この S^+ は中性解離によって生成した S 原子が(2+1)の共鳴イオン化により生成したものであると思われる。C-S の結合エネルギーは、紫外光のエネルギーよりも高いので、紫外 2 光子により励起された状態($^1\text{B}_2$ か $^1\text{A}_2$)から解離していると考えられる。



また、シャープな成分は、この励起状態から、さらに 1 光子でイオン化された親イオンがさらに光分解して生成した S^+ であると思われる。

$\text{CS}_2^* \xrightarrow{h\nu(\text{UV})} \text{CS}_2^+ \xrightarrow{h\nu(\text{UV})} \text{CS} + \text{S}^+$
 ここでの赤外レーザーの効果は、2 光子励起された状態からの解離に競合して分子イオン化を促進するものである。

以上、機構の詳細は明らかではないが、多光子励起過程の途中で共鳴する中間状態での中性解離が、赤外レーザーを加えることで抑制され、親分子のイオン化が促進されることがわかった。親イオンの強度は、赤外レーザー強度の 1 次、紫外レーザー強度の 3 次に依存しており、少なくとも赤外 1 光子、紫外 3 光子が関与していることは確かである。

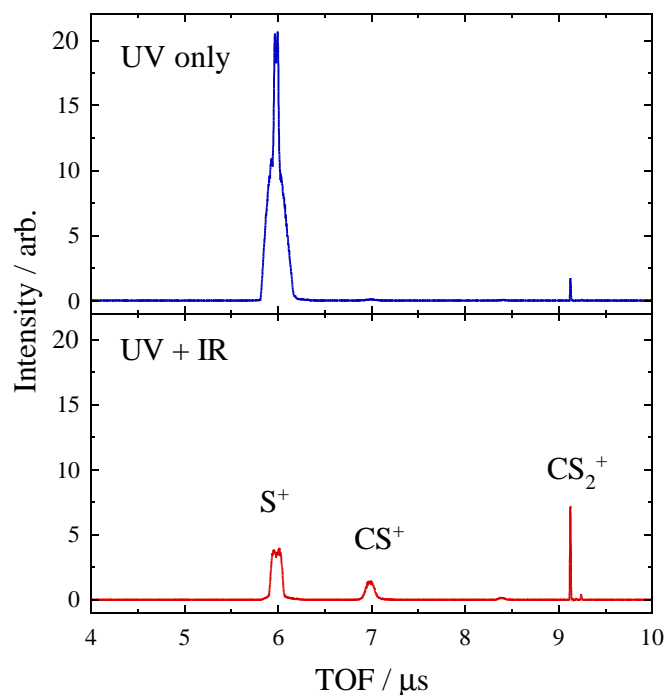


図 2. 二硫化炭素の紫外(308.21nm)・赤外(1064nm)同時励起による多光子イオン化スペクトル