

ヨウ化メチルの近赤外多光子イオン化と分子配向

(産総研・計測フロンティア) 中永泰介、永井秀和、大村英樹

【序】強力なレーザー光を分子に照射することにより分子を配向させることが可能である。これは分子の分極とレーザーの振動電場の相互作用によるものであり、配向用のレーザーとしてNd:YAGの基本波など非共鳴赤外レーザーを用いることが多い。レーザーが強いほど配向度は高くなるが、多光子吸収による光解離・イオン化も顕著になる。そこで、Nd:YAGレーザーを用いた多光子吸収光反応と配向との関係を明らかにする必要があるが、Nd:YAG基本波の多光子吸収反応の例は意外と少ない。我々は光化学でモデル分子となっているヨウ化メチルの近赤外多光子イオン化反応の特徴と配向の効果を確認したので報告する。

【実験】図1に用いた装置の概念図を示す。Nd:YAGレーザーの基本波を $f=120$ のレンズで集光して照射することによりヨウ化メチルをイオン化し、飛行時間型質量分析計で検出した。レーザーの強度は $100 \sim 300 \text{ mJ/pulse}$ の範囲で変化させた。ヨウ化メチルは 0.1% 以下の濃度でヘリウムに希釈した試料を背圧 $1 \sim 2 \text{ bar}$ でパルスバルブから真空中に噴出させ超音速分子線とした。ヨウ化メチルの

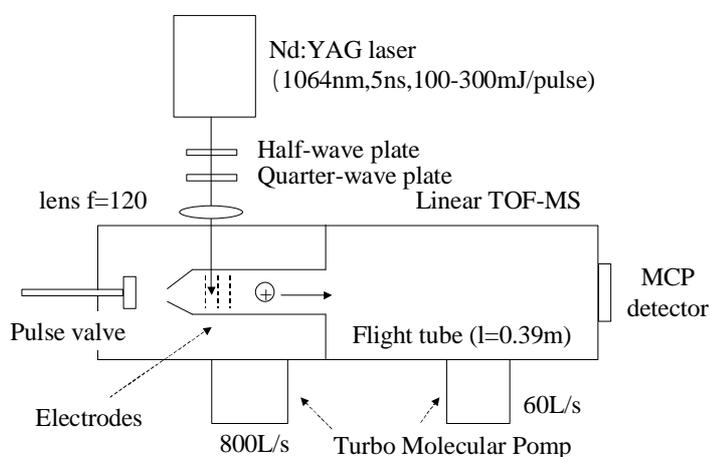


図1 装置の概念図

濃度が 0.1% 以上になるとクラスターの寄与により質量スペクトルの形状がひずむ。レーザーの偏光は $1/2$ 波長板、 $1/4$ 波長板を用いて調整した。

【結果】図2に得られた質量スペクトルの一例を示す。主なイオンは CH_3I^+ 、 I^+ 、 CH_3^+ である。興味深いのは分子イオンが生成していることであり、以下にのべる理由からフラグメントの I^+ 、 CH_3^+ も分子イオン CH_3I^+ が分解して生成したと結論した。すなわち、この系ではナノ秒レーザーを用いた多光子吸収にもかかわらず分子イオン化が主なイオン化経路となっている。

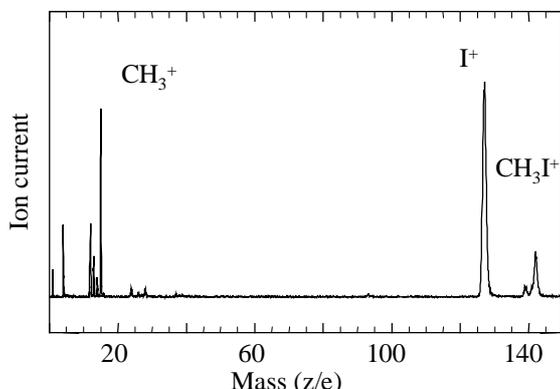


図2 ヨウ化メチルの多光子イオン化TOF-MS

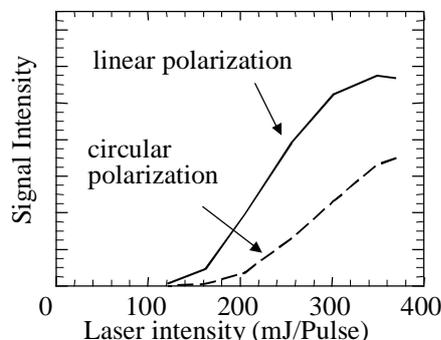


図3 ヨウ素イオンシグナルのレーザー強度依存性

図3に偏光の種類によるヨウ素イオンの生成効率を示す。直線偏光を用いた場合の

方が低いレーザー強度でシグナルが出始める。これは、直線偏光の場合分子が偏光軸に向き多光子吸収が起こりやすくなるものと思われる。

図4にヨウ素シグナルの形状のビーム条件や、レーザー強度に対する依存性を示す。われわれのシステムでは、分子線は電極メッシュを通してTOFの飛行方向に平行に入るため、分子線の速度を観測可能である。シグナルが2つ観測されるが、飛行時間の小さいシグナルが分子線のシグナル、遅いシグナルはメッシュと衝突して現れる速度ゼロの成分である。

図4aはレーザーとパルスバルブのディレイを変化させて測定したもので、分子線が完成したと思われる250-400 μ sの間でシグナルが分裂しているのがわかる。図4bはディレイを300 μ sに固定し、レーザー強度を変化させたものでレーザー強度が強い場合分裂幅が大きくなっている。

ここで観測された分裂は、分子がレーザーの偏光方向に配向している場合、または、励起状態が反発型で回転の周期内で分解する場合に現れる。レーザー電場による配向はレーザー強度、および、分子の回転温度に大きく依存することが知られているのでこの分裂の原因は分子配向によるものと考えられる。

これを確認するため、TOFシグナルのシミュレーションを行った。仮定として

- 1) 分子は準平衡状態を経て分解し、直前に吸収した光子の偏光に関する情報はなくなっている。
 - 2) 配向はレーザー電場と分子の分極との相互作用で決まるエネルギーにしたがってボルツマン分布する。
 - 3) ヨウ素の速度分布は、円偏光で測定したシグナルから得た速度分布をスケールリングして用いる。
- を用いた。さらに、レーザーは理想的に集光されていると仮定し、回転温度とヨウ素の速度をパラメーターとして実測のシグナルにあわせるように計算した。

得られた結果を図5に示す。計算で得られたスペクトルは、すその部分を除いてほぼ実測を再現している。計算に用いた回転温度は25K、ヨウ素の速度は310m/sである。これは運動エネルギー0.06eVに相当し、ピコ秒レーザーを用いた分子イオン化の実験結果¹⁾と一致している。以上のことから、フラグメントイオンは分子イオンから生成していると結論した。

ヨウ化メチルはNd:YAGレーザーの4倍波(266nm)に相当するエネルギーのところAバンドがありこれに共鳴した4光子吸収が起こる。励起された分子は、解離型のポテンシャルをへて分解するが、レーザー強度が大きくなると、さらに上の励起状態にあがり分子イオン化まで進む。これは基本波を用いた場合、ピークパワーを高くできること、またAバンド内でさらにもう1光子吸収可能であるためと考えられる。4光子吸収により分解したヨウ素は、比較的高い並進エネルギーを持つため、これがイオン化されたものが、すそにあるピーク(速度600m/sに相当)として観測されたものと考えられる。

1) Szaflarski and El-Sayed, J.Phys.Chem. 92, 2234(1988)

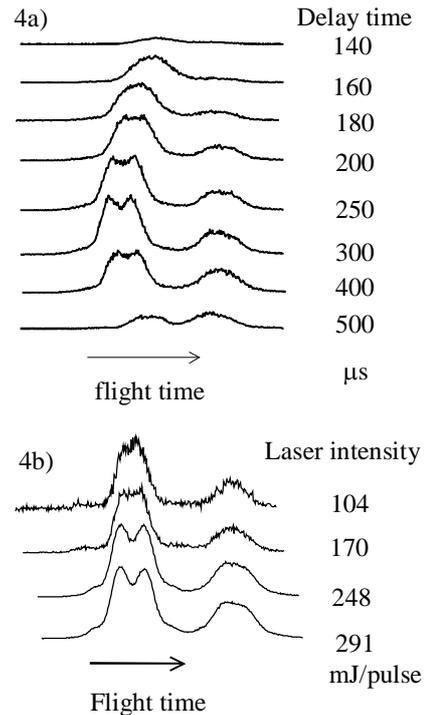


図4 ヨウ素シグナル形状変化

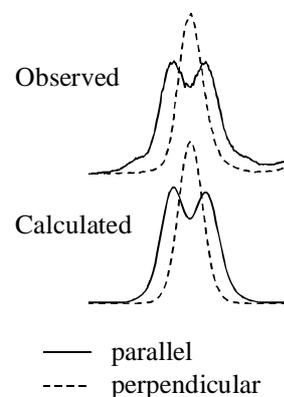


図5 TOFシグナルの計算