

1P119 紫外・赤外同時励起による多光子共鳴イオン化

(産総研・計測フロンティア研究部門) ○永井秀和, 中永泰介

【序】 多光子共鳴イオン化により得られる質量スペクトルには、親イオンとともに様々な解離イオンが観測されるが、その生成比は、レーザー光の波長や強度などの条件により、複雑に変化する。我々は昨年の討論会（分子構造総合討論会 2006, 2P169）で紫外レーザーによる共鳴イオン化の際、強力な赤外レーザー（Nd:YAG レーザー1064nm）を同時に入れることで、ヨウ化メチルや二硫化炭素のような分子では、解離イオンが減少し親イオンが多く観測されることを報告した。このような効果が、さらに大きい分子でも現れるのか確認するため、より炭素鎖の長いヨウ化アルキル化合物 $C_nH_{2n+1}I$ ($n=2-4$) について測定を行った。

【実験】 実験方法は前回の報告と同様である。試料は、He 中に約 2%程度シードした分子線、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。イオンは、飛行時間型（TOF）質量分析計によって検出した。紫外レーザーの強度は $100 \mu J/pulse$ 以下、赤外レーザーは $100mJ/pulse$ 程度で、赤外レーザーだけではイオンが観測されない条件で測定した。

【結果と考察】

i) 赤外レーザーの効果

いずれの分子でも、赤外レーザーを加えたことにより、生成するイオンは増加した。図 1 にヨウ化エチルでの測定結果を示す。紫外レーザーだけではほとんど現れない親イオンのピーク ($C_2H_5I^+$) が、赤外レーザーを加えることにより観測されている。ヨウ化メチルの場合と異なり、親イオンに比べ、解離イオンが非常に強く観測されている。解離イオンは $C_2H_5^+$ が最も強く、これから逐次的に解離生成した $C_2H_3^+$ 、 C_2^+ などが主に観測されている。ヨウ素イオン (I^+) はヨウ化メチルの結果に比べ弱い。これらの解離イオンは後述するが、親イオンから解離生成したものと考えられる。赤外レーザーの効果は、二つのレーザーパルスのタイミングが時間幅（約 10ns）内で重なりがあるときのみ観測される。赤外レーザーは、分子の吸収には共鳴していない。紫外レーザーが共鳴している吸収は、解離性の励起状態への遷移なので、励起された分子は寿命 1ps 以下

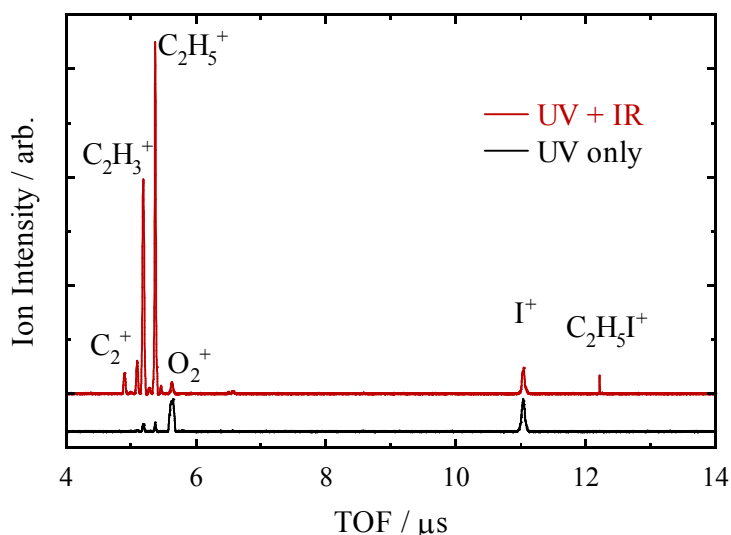


図 1 ヨウ化エチルの TOF 質量スペクトル。紫外レーザー（波長 310nm）のみによる測定（黒線）と紫外・赤外同時励起による測定（赤線）。

の速い過程で解離してしまう。
 そのため、特定の励起状態を経由して共鳴的に励起されるのではなく、赤外光と紫外光の同時2光子的な励起過程が、イオン化の促進に関与していると思われる。

ii) 解離イオンの生成

解離イオンの生成過程は、主に二つ考えられる。ひとつは親分子がイオン化した後に生成した親イオンがさらに光励起されて分解生成する過程（イオン解離）、もうひとつは、励起される際に經由する励起状態から解離が起こり、生成した中性のフラグメントが多光子イオン化により生成する過程(中性解離)である。この場合は、レーザーの波長が中性のフラグメントの吸収に共鳴している必要がある。

図2に示したスペクトルは、図1と同様の測定を、紫外レーザーの波長をヨウ素原子の2光子共鳴遷移波長(304.67nm)にして行った結果である。中性解離したヨウ素原子が2光子共鳴1光子イオン化により検出され、紫外レーザーのみで測定した場合はI⁺のピークが強く現れる。このことから励起状態で解離した中性のヨウ素原子がたくさん生成していることがわかる。図1のスペクトルとは異なり、I⁺のスペクトル幅は広がっている。これは中性解離の際に、反応の余剰エネルギーがヨウ素原子の並進エネルギーに分配されるためであり、親イオンから解離して生成したI⁺とは明らかに区別できる。またもう一方の解離生成物であるC₂H₅のイオンは観測されないため、この波長では、C₂H₅の多光子イオン化は起こっていないことがわかる。そのため図1で観測される解離イオンは、親イオンの解離によって生成していると結論できる。

赤外レーザーを入れた場合（赤線のスペクトル）は、ヨウ素イオンのピークは大きく減少し、親イオン（C₂H₅I⁺）およびその解離イオン（C₂H₅⁺）が観測されている。以上の観測結果から言えることは、赤外レーザーは、親分子の中性解離の抑制には寄与するが、親イオンの解離を抑制する効果は少ないことである。親イオンは、炭素鎖が伸びた大きな分子になる程解離しやすく、R-I⁺ → R⁺ + Iの解離に必要なエネルギーは、ヨウ化メチルイオンに比べ、1eV以上低くなっている。より大きい分子でも解離を抑制して親イオンを多く観測するためには、親イオンの吸収が少なく、イオン化後の解離が進行しないような紫外レーザー光の波長を選ぶことが重要になる。

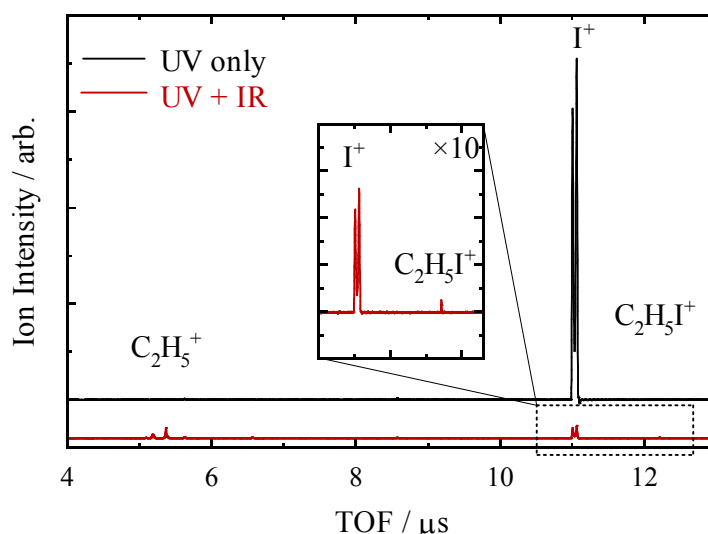


図2 ヨウ化エチル (C₂H₅I) 分子の TOF 質量スペクトル。
 紫外レーザー（波長 304.67nm）はヨウ素原子の (2+1) イオン化により中性解離したヨウ素原子をイオン化する。紫外レーザーのみでは強く観測されるヨウ素イオンが、赤外レーザーにより、減少する。