

レーザー分光分析の手法開発とその化学的応用

小幡 睦憲

大分県・工業技術院研究交流センター

Development of laser spectrometry and chemical application

Mutsunori OBATA

Oita-Aist Joint Research Center

要旨

有機溶液に溶けている芳香族物質の量を、レーザー光をこの溶液に照射することで発生する電流で測定する二光子イオン化分析法の実験を行った。YAG レーザーを用いて 420nm~600nm の波長の光を使用し、また、電流を測定するために、溶液内に 0.5cm 間隔で 2 枚の電極を入れ、この電極間に 1kV の電圧を印加した。溶液に溶かす物質の種類を変化させて、電流の流れる量の変化を調べ、各種組合せでのイオン化しきい値を求めた。その結果、2つのしきい値があることが分かった。現在の所、全体的な誘電率と、イオン化した分子と溶液との近接領域での誘電率を示していると考えている。

今回の実験では、二光子イオン化による測定により、分子レベルでの相互作用の情報を得ることができた。

1 はじめに

二光子イオン化とは、溶液中に溶けている物質が、光を吸収し、励起状態となり、さらに、次の光を吸収してイオン化ポテンシャル以上のエネルギーを受けるとイオン化する現象である。このような、二光子吸収過程は、強い光であるレーザー特有の現象である。二光子イオン化を用いた分析では、溶液の吸収域の影響を受けずに、溶液中に溶けている物質のみをイオン化できる利点がある。このため、励起波長の影響を正確に調べることができ、溶質分子の反応性や励起過程などの分子内部の構造を解明することができる。

今回は、溶液に照射するレーザー光の波長を 420nm~600nm にして、イオン化電流の変化を測定した。溶液として、 $n\text{-ヘキサン}$ を、溶かす物質として、 アトリア を使用した。その結果からイオン化しきい値を求めた。

このイオン化しきい値は、Born の式より溶液の誘電率と関連性がある。実験結果より誘電率を求め、二光子イオン化による測定結果について検討を行った。

本報告では、最初に二光子イオン化の原理や特徴について説明し、実験で求めたイオン化しきい値と溶液の誘電率との関連性について述べる。次に実験結果より得られた溶液の誘電率と文献値との比較を行い、最後に考察と今後の課題について述べる。

2 二光子イオン化

Fig.1 は一光子イオン化と二光子イオン化の概略を示している。分子は紫外線などの光を照射することで、イオン化する。このような、1つの光子エネルギーによるイオン

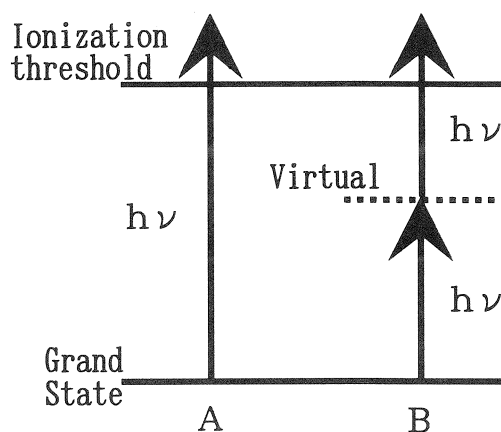


Fig.1 二光子イオン化の概念図

化現象を一光子イオン化という。

一方、二光子イオン化過程は Fig.1 に示すように、1光子の吸収に対して実在が存在せず、仮想的な中間状態を経て、連続的に光を吸収してイオン化する現象のことである。この場合、ほとんどの電子は連続的に光を吸収できないため、イオン化できない。このため通常のランプ光程度の光強度では、二光子イオン化による電流を測定することはできない。レーザー光はランプ光に比べて、単色性や指向性が優れているだけでなく、その輝度が高く、特に集光したときは極めて強い光の場を作ることができる。従って、原子や分子にレーザー光を集光照射すると、光子密度が著しく大きくなるため、原子や分子は励起またはイオン化する。このようにレーザー光を用いることにより、従来では検出

できなかった反応中間体や励起種に対する観測ができるようになった。

二光子イオン化においても、レーザー光を用いることにより、光強度が著しく強くなったため、連続的な光吸収の起こる確率が大きくなり、ランプ光では、検出できなかったイオン化電流を測定できるようになった。

本研究では、照射する光のエネルギーを変化させることで、イオン化が発生する開始エネルギー、つまりイオン化しきい値を求め、求めた結果から溶液の誘電率を計算して、既に報告されている溶液の誘電率との比較を行った。

3 イオン化しきい値

二光子イオン化電流は、吸光度と余剰エネルギーと式(3-1)のような関係がある。余剰エネルギーとはイオン化しきい値のエネルギーよりも過剰なエネルギーをいう。

$$\text{イオン化電流} \propto \text{吸光度} \cdot (\text{余剰エネルギー})^{5/2} \quad (3-1)$$

式(3-1)より、二光子イオン化電流は吸光度と余剰エネルギーの積の2.5乗に比例している。ここで、横軸を照射エネルギーに、縦軸を二光子イオン化電流を吸光度で補正し、0.4乗した値にすると、式(3-1)は式(3-2)となる。

$$\frac{(\text{イオン化電流}/\text{吸光度})^{2/5}}{C} = 1 \cdot \{(\text{光エネルギー}) - (\text{イオン化しきい値})\} \quad (3-2)$$

つまり、エネルギー依存性は直線となり、横軸との交点がイオン化しきい値を示すことになる。

また、溶液中では、溶質分子や、イオン化によって生成するイオンや電子は、溶液分子により囲まれて、溶媒和の相互作用が生じるために安定化される。このため、溶液中でのイオン化しきい値は気相中と比べて低くなる。このため、溶液中でのイオン化しきい値と気相中でのイオン化しきい値には式(3-3)のような関係式が成り立つ。

$$I_{th} = I_G + P^+ + V_0 \quad (3-3)$$

I_{th} : 溶液中でのイオン化しきい値

I_G : 気相中でのイオン化しきい値

P^+ : 生成カチオンの安定化エネルギー

V_0 : 電子の安定化エネルギー

P^+ (生成カチオンの安定化エネルギー) は Born の式(3-4)より、溶液の誘電率から求められる値である。

$$P^+ = -e^2(1 - 1/\epsilon)/2R \quad (3-4)$$

ϵ : 溶液の誘電率

R : 生成カチオンのイオン半径

ここで、 I_G 、 V_0 、 R は文献値からの値を代入した。つまり、イオン化しきい値が求まれば、溶液の誘電率が求まることとなる。今回は、実験結果より求めた溶液の誘電率と文献値での誘電率の比較を行い、以上のような過程で求めた誘電率について検討を行った。

4 実験装置

Fig.2は実験装置を示している。石英ガラス容器内に測定溶液を入れ、電流を測定するために、電極を2枚入れた。電極間距離は0.5cmである。YAGレーザーより発生した波長355nmの光を波長変換装置を用いて420nm~600nmの波長に変換し、そのレーザー光をレンズを用いて、電極の中心付近の溶液内に集光した。二光子イオン化した電流は、電極間に高圧電源を用いて1kVの電圧を印加し、電流計で測定した。

Fig.3は波長変換装置を示している。YAGレーザーの基本波長1064nmを非線形結晶BBOで第2高調波532nmおよび第3高調波355nmに変換する。この第3高調波355nmをポンプ光(pump beam)として、非線形結晶BBOに照射すると、シグナル光(signal)とアイドラー光(idler)が発生

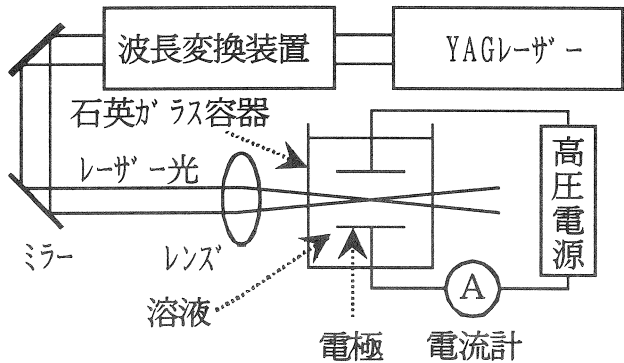


Fig.2 実験装置

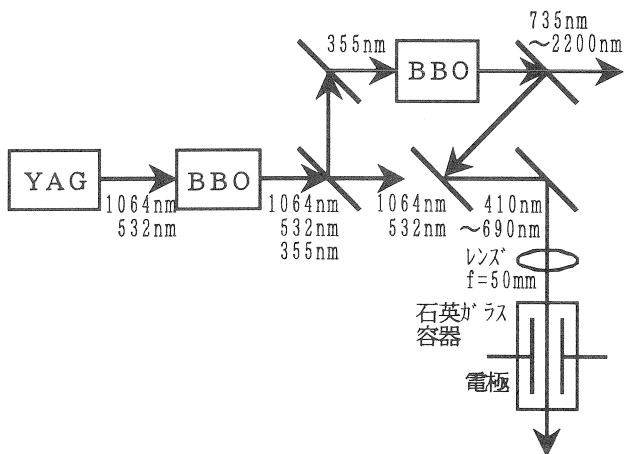


Fig.3 波長変換装置

する。非線形結晶の角度を変化させると、それぞれ波長が変化する。実験ではシグナル光(signal)410nm~690nm を使用した。なお、使用した装置は以下の通りである。

- YAG レーザー : Spectra Physics PS-102
- 波長変換装置 : Spectra Physics MOP0-710
- パワーメーター : PHIR 10A
- 高圧電源 : Hamamatu DC Supply Model C665
- 電流計 : Keithley 6517A

5 実験結果と考察

Fig.4 は、*l*-リカチン溶液にアントラセンを 10^{-6} mol/l 溶かした溶液での波長依存性を示している。Fig.5 は溶液が *n*-ヘキサンの場合である。縦軸はレーザーエネルギーの2乗で規格化した電流値の0.4乗の値を、横軸は照射したレーザーエネルギーの2倍の値を示している。

これらの横軸の切片の値からイオン化しきい値を求めることができる。いずれの場合においても、高エネルギー側と低エネルギー側の2つのしきい値が確認された。高エネルギー側のイオン化しきい値は一光子の場合と同じであるが、低エネルギー側でのイオン化しきい値は二光子イオン化での特有の現象ではないかと考える。Fig.4,5 より求めたイオン化しきい値を Table 1 に示した。

Table 2 に求めたイオン化しきい値から誘電率を計算した結果を示した。*n*-ヘキサンの場合は、ほぼ文献値と同じ値が得られた。しかし、*l*-リカチンは0.23小さい値が得られた。

現在のところ、高エネルギー側のイオン化しきい値から求めた ϵ は、全体的な溶液の誘電率を示していると考えられる。低エネルギー側から求めた誘電率は、カチオンの近接領域での誘電率を示しているのではないかと推測している。二光子イオン化によって発生したカチオン分子と接している所では溶液の分極が発生して、誘電率が大きくなることが予測されるためである。

このようにレーザー二光子イオン化法を用いることにより、一光子イオン化では観測できなかった低エネルギー側のイオン化しきい値を観測することが可能となり、その値から非極性溶液中に存在する溶質分子の環境を明らかにする可能性があることが分かった。

6 まとめ

まだ、十分なデータが得られたとはいえないが、レーザーを用いた波長依存性の測定から一光子イオン化では得られなかった分子環境に関する情報を得ることができた。本報告では、誘電率との関連性について述べたが、他の溶液や溶質の測定を行い、さらに検証を進める予定である。

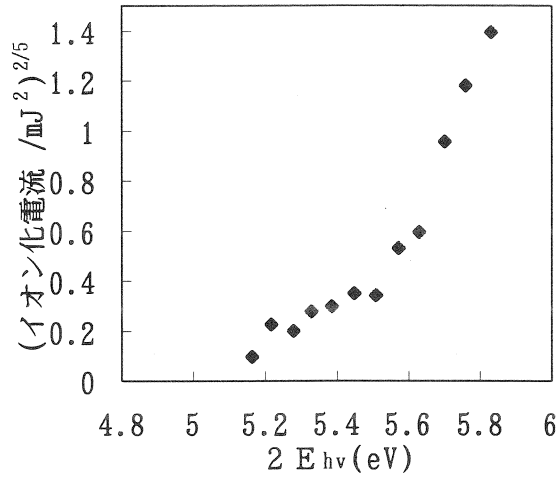


Fig.4 *l*-リカチン溶液でのアントラセンの波長依存性

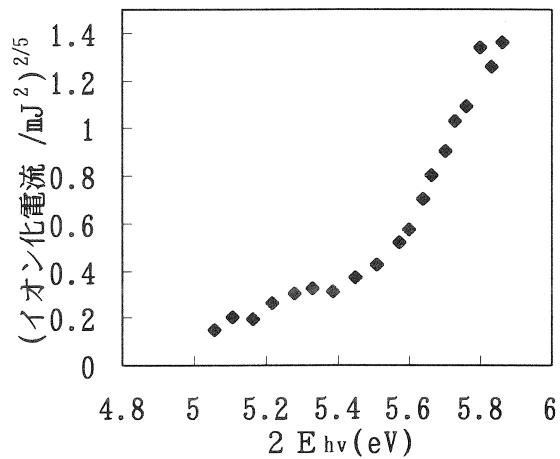


Fig.5 *n*-ヘキサン溶液でのアントラセンの波長依存性

Table 1 各溶液でイオン化しきい値

溶液	アントラセン	
	I_{th}	I_{th}'
イソオクタン	5.40eV	4.95eV
<i>n</i> -ヘキサン	5.40eV	4.85eV

Table 2 各溶液での誘電率

溶液	文献値 ⁽¹⁾		アントラセンの実測値			
	V_1	ϵ	ϵ	ϵ'	P^+	$P^{+'}$
<i>l</i> -リカチン	-0.24	1.92	1.69	2.05	-1.79	-2.24
<i>n</i> -ヘキサン	0.04	1.89	1.90	2.49	-2.07	-2.62

参考文献

- (1) L.G.Christphorou and K.Siomos, "Interface Physics", Vol 2, Academic Press, London, 1984, p221