

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

二光子イオン化による感度の向上を目的として、イオン化電流を検出するために溶液中に入れる電極間の電圧や電極の形状を変化させて、電場によるイオン化電流の変化を調べた。二光子イオン化は、光エネルギー密度の強いレーザー光を有機溶媒に溶けている溶質に照射することで、溶質分子内の電子が二光子吸収により、イオン化エネルギー以上に励起される現象である。このイオン化電流を検出することで、濃度や溶液と溶質の相互作用を調べることができる。

今回は、感度の向上のために、平行平板電極に印加する電圧を変化させる方法と針電極を用いる方法の2種類の実験を行った。平行平板電極では、溶液内に0.5cm間隔で2枚の電極を入れ、この電極間に100V~3kVと変化させて電圧を印加し、イオン化電流量の変化を調べた。その結果、明らかな電場依存性が確認された。針電極を用いた実験では、先の鋭く尖った針からの距離によって電場の強さが異なる。この性質を利用して、針の先端からの距離を変えてレーザーを照射して、イオン化電流の変化を調べた。この実験結果からも電場依存性が観測された。

今回の実験で、感度向上のために、レーザーが照射している場所の電界強度を強くすることが有効であることが分かった。

1 はじめに

溶液中に溶けている物質にイオン化エネルギー以上の光を照射すると、溶けている物質はイオン化する。一方、レーザー光のような光子密度の非常に高い光を照射すると、光子によって励起された電子が元の基底状態に戻る前に次の光子により励起され、さらに高いエネルギー状態に励起される。この繰り返しにより、励起された電子のエネルギーが分子のイオン化エネルギー以上になると、分子はイオン化される。このような現象を多光子イオン化と呼ぶ。

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中間励起状態に関する観測ができるようになった。多光子イオン化法に代表される非線形光学現象は、今まで明らかにできなかった溶液分子と溶質分子の相互作用や界面での分子の分散状態を調べる手段として有力な方法である。昨年度より、有機溶液中に溶けている芳香族物質にレーザーを照射して、多光子イオン化で最も観測が容易な二光子イオン化現象について、検討してきた。

二光子イオン化場合は、溶液中に溶けている物質が、光を吸収し、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なり、イオン化する。この場合、光のエネルギーは、一光子イオン化に比べて半分となる。芳香族の場合、二光子イオン化に必要な波長が可視光付近にあ

り、紫外光等を使用する系と比較して、照射場所の位置決定が容易でき、実験が比較的簡単にできる。また、多光子イオン化の中で、イオン化確率が一番高いため、1mJ/10ns程度のエネルギーでpA程度の電流が容易に得られるため、電流測定にも特殊な計測器を必要とすることなく実験をすることができる。

今回は、感度の向上を目的として、電場依存性について、2種類の実験を行った。平行平板電極に印加する電圧を変化させる方法と針電極を用いる方法の実験を行った。平行平板電極では、溶液内に0.5cm間隔で2枚の電極を入れ、この電極間に100V~3kVと変化させて電圧を印加し、イオン化電流の量の変化を調べた。針電極を用いた実験では、針の先端からの距離を変えてレーザーを照射して、イオン化電流の変化を調べた。

2 二光子イオン化

二光子イオン化には2種類のイオン化過程がある。Fig.1は一光子イオン化と二光子イオン化(連続過程)(段階的過程)の概略図を示している。連続過程では、イオン化された電子が仮想的な中間状態で、連続的に光を吸収してイオン化する。段階的過程では、実在する中間状態があり、一度励起された電子は中間状態に緩和された後に、二度目の光吸収によりイオン化する。

芳香族分子のイオン化するには場合は 200nm より短い紫外光が必要となる。この場合、溶液の吸収域の影響を受ける。二光子イオン化では、必要とする光のエネルギーが半分となるために溶液の吸収域の影響を受けずに、溶液中に溶けている芳香族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。実験では、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。

二光子イオン化電流は、吸光度と余剰エネルギーと式(2-1)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。

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

式(2-1)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(2-1)は式(2-2)となる。

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

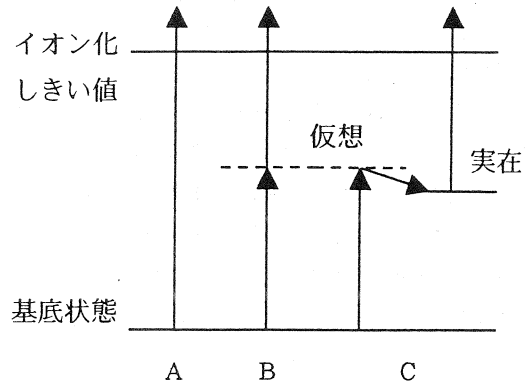
本報告では、式(2-2)で補正した形で、グラフ表示している。

3 実験装置

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、平行平板電極を 2 枚入れた。(Fig.2 参照) 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により、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 100V~3kV の電圧を印加し、電流計で測定した。

波長変換装置は、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



A: 一光子イオン化 B, C: 二光子イオン化

Fig.1 多光子イオン化の概念図

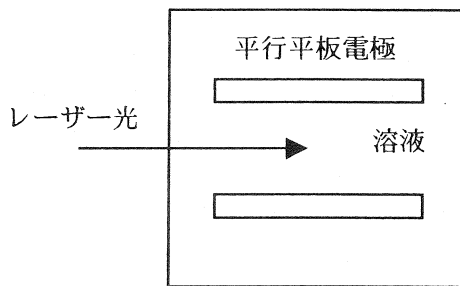


Fig.2 平行平板電極

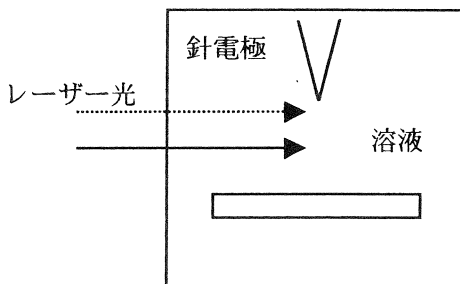


Fig.3 針電極

パワーメーター : PHIR 10A
高圧電源 : Hamamatu DC Supply Model C665
電流計 : Keithley 6517A

針電極は、電解エッチング法で作成した。1MのNa(OH)の水溶液に0.5mmφのタングステン線を浸し、0.1Aの交流電流で電解研磨をした。タングステン線は電解研磨により細くなり、線が切れることで、電流が遮断され、研磨が終了する。これにより、鋭い先端をもった針電極を作成した。

針電極の実験では、針電極と平板電極の距離を平行平板電極の場合と同じ0.5cmとした。Fig.3に示すように、レーザー光を針電極先端付近(先端から1mmの位置)と電極間の中間位置に照射して、電界強度の違いによるイオン化電流の変化を調べた。

4 実験結果と考察

Fig.4, 5は、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液にペリリンを 10^{-6}mol/l 溶かした溶液での電場依存性を示している。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。

Fig.4は平行平板電極間に100V~3kVの電圧を印加して、イオン化電流の変化量を調べた結果を示している。100V, 500V, 3kVと電圧が増加するにしたがって、イオン化電流が増加している。100Vに比べて、3kVでは最大で約4倍のイオン化電流が観測された。各直線のX軸との交点がイオン化しきい値である。つまり、最小のエネルギーで二光子イオン化が発生するところである。グラフより各交点には大きな差がなく、イオン化しきい値は電圧変化によって変化していなかったと考える。電場の変化により、傾きのみが変化している。この原因については、まだよく分からないが、今回の実験での電場の変化では、溶液と溶質の電気的な相互作用に大きな変化はなかったと推測できる。

Fig.5は針電極と平板電極間に100Vの電圧を印加して、レーザーを針から1mm(近傍)に照射した場合と針電極と平板電極の中間位置に照射した場合での、イオン化電流の変化を示している。図からもわかるように、針近傍に照射した場合の方が、より大きなイオン化電流が観測された。針電極近傍では、平行平板電極と比較して、高電界が発生していると考えられるが、期待したほどのイオン化電流の増加はなかった。この原因として、高電界が発生しているのは、針電極の先端の近傍のみで、中間地点では、平行平板電極の場合と比較して、同じ程度の電界しか得られていない。また、高電界の発生している面積も小さいため、高電界による電流増幅が十分に発生していない可能性がある。今後、針対針電極にして、電極間距離を小さくするような実験をする必要がある。

5 まとめ

感度向上を目的として、レーザーを用いた二光子イオン化の電場依存性の実験を行った。その結果、電場依存性が確認され、大幅な感度向上の可能性があったことが分かった。

今回の実験では最大で4倍の感度向上ができた。

参考文献

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

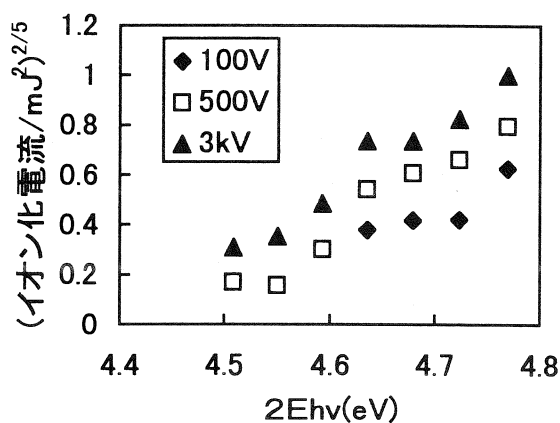


Fig.4 平行平板電極

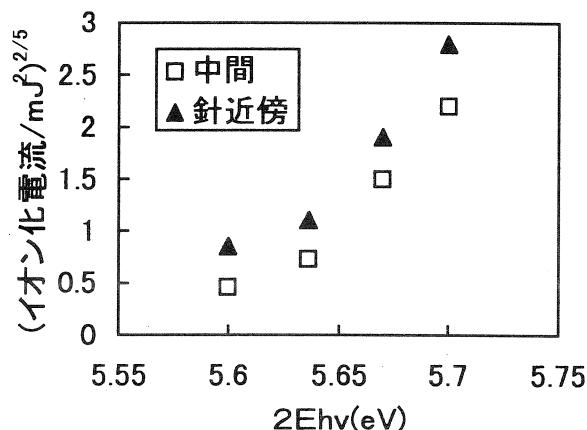


Fig.5 針電極