

## フェムト秒レーザーによる固体有機分子の直接イオン化

(阪市大院理) ○八ッ橋知幸、大西健互、村上政直、泉枝里、中島信昭

【序】これまで我々は主に気相における有機分子を対象に、高強度レーザー照射によるイオンの生成機構と生じたイオンの解離過程について研究を進めてきた[1]。固体に関してはナノ秒レーザーによる脱離後にフェムト秒レーザー照射によって気相中の分子をイオン化する試みは多いが、本実験では高強度フェムト秒レーザーをアントラセン、コロネン、フラレン等の固体表面に直接照射してイオン化を行った。本手法は非共鳴イオン化過程のためあらゆる分子がイオン化出来、非加熱で揮発性の分子を対象に出来ること、気相に比べて低いレーザー強度でよいため残留ガスの影響が少ないことやMALDIに比べてマトリックスの選択が不要などの利点がある。波長、パルス幅の効果ならびに固相と気相での結果を比較する事により、イオンの放出機構ならびに解離機構を検討した。フェムト秒レーザー照射による固体からのイオン脱離はナノ秒レーザー照射の場合のような熱的機構ではなく、多価イオン化、電荷再分配、クーロン爆発を経て起こると考えられた。

【実験】イオン化は全半導体レーザー励起Ti:Sapphireレーザー(800 nm, 30 fs, 15 mJ, 100 Hz)の基本波あるいは光パラメトリック増幅器からの光(1.4  $\mu\text{m}$ 他)を減光した後、レンズで集光して行った。試料は結晶、蒸着、あるいは塗布により石英基板上に準備した。イオンの分析には飛行時間型質量分析計を用いた。高強度レーザーの場合、集光強度の決定は困難であるが、キセノンの飽和イオン化強度 $I_{\text{sat}}$ [2]を指標として決定した。 $I_{\text{sat}}$ は図1のように高強度領域から外挿した全イオン収量と強度軸との交点として定義され、一定のイオン化確率を与えるレーザー強度であり、トンネルイオン化理論から得られるキセノンの $I_{\text{sat}}$ 値を基に実験的に求めた。

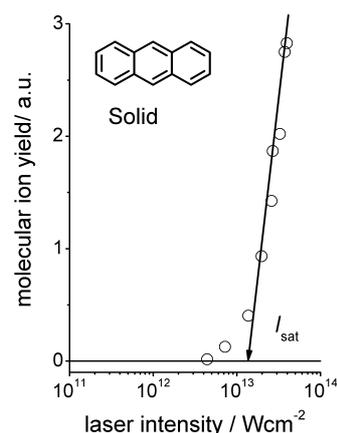


図1 アントラセン分子イオン収量のレーザー強度依存性(結晶、800 nm, 44fs)

【結果】図2に800 nm光照射による固相アントラセンの質量スペクトルを示した。レーザー強度が低い場合(c)には分子イオン( $M^+$ )と水素イオンが主として観測され、レーザー強度を上げると解離イオンが見られるようになる(a, b)。同強度で気相での結果と比較すると、固相では特に低質量数の解離イオンと炭素1価、2価イオンが主として生じていることが分かる(図3)。

固相フラレンの場合に特徴的なのは1価の分子イオンと解離イオンしか観測されなかった事である。1.4  $\mu\text{m}$ 光

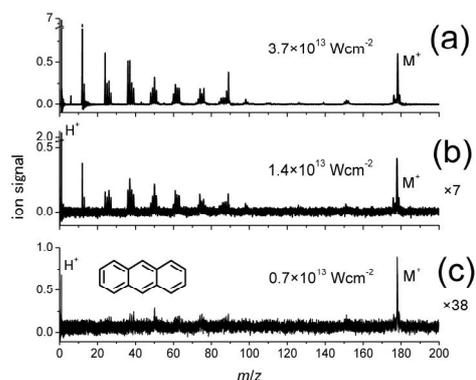


図2 アントラセンの質量スペクトル(結晶、800 nm, 44 fs)

を照射しても多価の分子イオンの生成は見られず、むしろ気相でピコ秒パルス照射した時のような分解を示した。400 nm, 200 fs励起でも同様な結果が報告されている[3]。一方、気相フラーレンの場合は解離が生じるような強度[4]や長波長のフェムト秒レーザー光を用いる[5]と必ず多価の分子イオンが生成することが知られている。

【考察】金属や無機物、高分子を対象とした固体表面のレーザー照射による研究は主としてablationを中心に盛んに行われている。有機分子を用いた場合は、表面と内部のイオン化ポテンシャルの違いはあるものの、金属のようにバンド構造を形成することはなく、Van der Waals相互作用で結びついているため、基本的には分子個々の特徴が現れると期待される。ナノ秒レーザー、自由電子レーザー[6]での脱離は熱的あるいは化学結合切断などをきっかけとして起こる

(fluenceの効果)。一方、フェムト秒レーザー照射ではじめに生じる現象はイオン化である(intensityの効果)。気相での実験では空間電荷効果を避けるため $10^{-5}$  Paと希薄な条件下で行っているが、固体では高密度にイオンが生成する。フラーレン固体において $1.4\mu\text{m}$ 光照射でも多価イオンが全く検出されないこと、固相では $\text{C}_2^+$ ではなく $\text{C}^+$ が多く見られることを考えると、まず非共鳴イオン化により多価の分子イオンが生じ、続いて周囲の中性分子へのホール移動により電荷の再分配が起こり、結果として高密度に生成した1価(励起)分子イオン同士のクーロン反発によりイオンの放出及び分解が起こると考えられる。さらに強度を上げると多量に放出された電子(雲)によりイオンが固体表面より引き出される可能性もある。フェムト秒レーザーによる固体の脱離イオン化ではナノ秒レーザーの場合のように融解に引き続く脱離過程と異なり、イオン化の後続過程として静電的に脱離が起こると結論出来る。

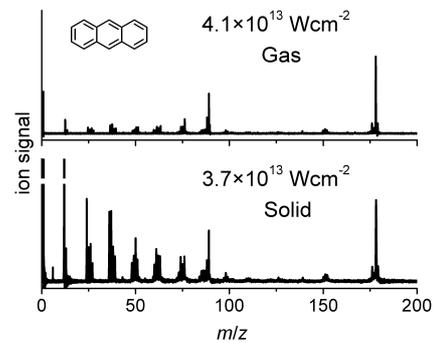


図3 アントラセンの質量スペクトル比較(結晶、800 nm, 固相 44 fs, 気相 37 fs)

- [1] Yatsuhashi et al. J. Chem. Phys, 126 (2007), 194316,  
Tanaka et al. J. Chem. Phys in press, Murakami et al. J. Chem. Phys, 126 (2007) 104304, Yatsuhashi et al. J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 7763. Yatsuhashi et al. J. Phys. Chem. A, 109 (2005) 9414, Murakami et al. Chem.Phys.Lett. 403 (2005), 238.  
[2] Hankin et al. Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 5082.  
[3] Kobayashi et al. J. Chem. Phys. 126 (2007) 061101.  
[4] Hertel et al. Adv. At. Mol. Opt. Phys. 50 (2005) 219.  
[5] Bhardwaj et al. Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 043001.  
[6] Hamada et al. Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 113.

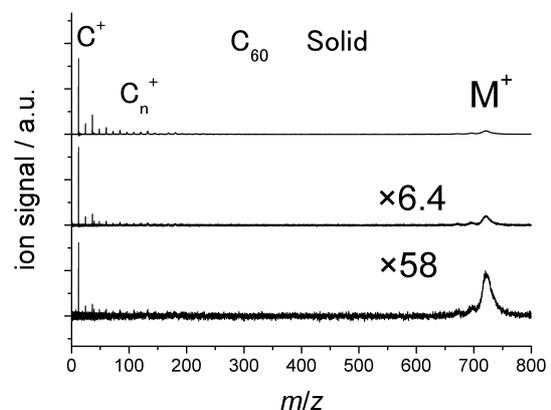


図4 フラーレンの質量スペクトル(塗布、1400 nm、68 fs)