

1P024

高強度フェムト秒レーザーによるハロゲン化フェニルアセチレンのクーロン爆発

(阪市大院理) ○ハッ橋知幸、古川智史、中島信昭

【序】我々は主に有機分子を対象に、気相における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]。また最近、液相や固相を対象とした場合にも興味深い結果を得ている[2]。集光強度 10^{15} Wcm^{-2} 程度のレーザーを分子に照射すると、分子は多価イオン化した後にクーロン反発により解離（クーロン爆発）し、分子イオンと共に多価に荷電したイオンが生成する。例えば、 C^{3+} 、 Si^{4+} 、 Cl^{4+} 、 Br^{5+} 、そして I^{6+} などである。それぞれの単体でのイオン化ポテンシャルは 83、103、129、176、そして 242 eV である。我々が用いている波長 800 nm のレーザーのエネルギーは 1.55 eV であるから、多光子吸収で単体をイオン化するには 54、67、84、114、そして 156 光子が必要になり、多光子過程によるイオン化の描像は描きにくい。また、多価になるほどイオンがレーザー電場の振幅方向に放出されることも分かっている。多価原子イオンの運動エネルギーについての検討例は多いが、到達する価数についての議論はほとんどない。

我々は剛直な三重結合を有するフェニルアセチレン (Scheme 1, X = H, D) を用い、イオンの放出が分子構造に大きく依存していることを見出した。これらの分子の場合、クーロン爆発に際してハロゲンと隣接炭素との荷電反発のみを考えれば良い。三重結合に由来する解離イオンはレーザーの偏光方向に多く放出され、水素、重水素イオンの運動エネルギーは平均 35 eV、最大 80 eV であった[3]。これは隣接炭素原子が 4 価以上に荷電していることを意味している。さらに、一重結合を残したまま三重結合が切断されて生じる CD^+ も特異的に異方的爆発を起こしている事が分かった。本研究では三重結合の末端をハロゲンで置換したフェニルアセチレンを用い、生じた多価イオンの運動エネルギーとその放出の異方性について検討した。



Scheme 1

【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) を減光した後、レンズで集光して行った。試料は既報に従い合成し、真空槽に導入した。イオンの分析には飛行時間型質量分析計を用いた。集光強度はキセノンの飽和イオン化強度[4]を指標として決定した。

【結果】図 1 にレーザーの偏光方向をイオンの飛行軸に対して平行、および垂直にした時の 2-Iodo-1-phenylacetylene から放出された I^{6+} の質量スペクトルを示した。イオンのピークが分裂しているのは、クーロン爆発によりイオンが飛行軸に対して前後に放出される事に起因して

おり、この分裂から運動エネルギーを見積もることが出来る。塩素イオンは4価、臭素イオンは5価、そしてヨウ素イオンは6価まで、大きな運動エネルギーを有するイオンが観測され、価数が大きいイオンほどレーザーの偏光方向に放出された。 $1.9 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ における多価イオンの運動エネルギーの最大値はそれぞれ 290 eV (C^{3+})、 230 eV (Cl^{4+})、 190 eV (Br^{5+})そして 110 eV (I^{6+})であった。

【考察】図2には 10^{15} Wcm^{-2} 程度で観測された最も大きい価数のイオン化ポテンシャルを示した。キセノンが4価 (110 eV)までしか到達しないのに比べて、塩素、臭素、そしてヨウ素はより多価に荷電する事がわかる。しかし、同じハロゲン族であるフッ素は 10^{16} Wcm^{-2} まで強度を上げてても2価までしか到達しない[5]。

レーザー電場により分子が多重イオン化し、結果として分子末端に多価状態が局在化することで大きな荷電反発が生じ、クーロン爆発により多価原子イオンが生じたと考えられる。その際、何価まで荷電するかはイオンの荷電反発による解離速度、すなわち運動エネルギーと関係している。ヨウ素は質量が一番大きいため、解離する前に電荷が十分に上昇できる。しかし、質量の小さいフッ素は2価まで上昇した時点で解離してしまうため、3価 (115 eV) まで到達しないと考えられる。

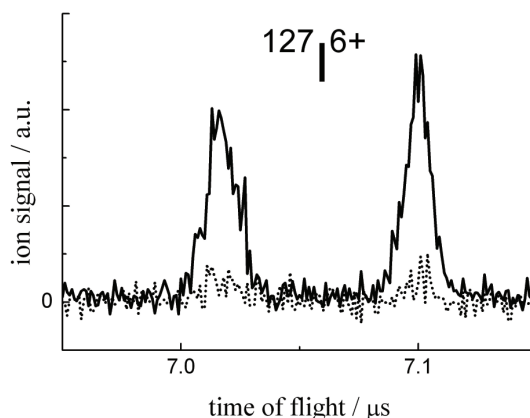


図1 2-Iodo-1-phenylactylene から放出された I^{6+} の質量スペクトル 実線はレーザーの偏光方向がイオンの飛行軸に対して平行の場合、点線は直交の場合

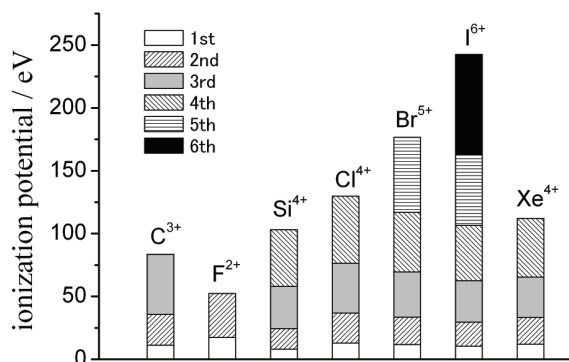


図2 多価イオンのイオン化ポテンシャル

[1] N. Nakashima, S. Shimizu, T. Yatsunami, S. Sakabe, Y. Izawa, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000) 131, N. Nakashima, T. Yatsunami, *Progress in Ultrafast Intense Laser Science*, Springer, 2 (2007) 25.

[2] 八ッ橋知幸, 化学と工業, 62 (2009) 637.

[3] T. Yatsunami, M. Murakami, N. Nakashima, *J. Chem. Phys.* 126 (2007), 194316.

[4] S. M. Hankin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, D. M. Rayner, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5082.

[5] S. Shimizu, V. Zhakhovskii, M. Murakami, M. Tanaka, T. Yatsunami, S. Okihara, K. Nishihara, S. Sakabe, Y. Izawa, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 379.