

波長可変高強度フェムト秒レーザーによる有機分子の イオン化/フラグメンテーション

(阪市大院理・レーザー総研*・阪大院工**) ○村上政直、島田義則*、溝口竜二**、
八ッ橋知幸、中島信昭

【序】

近年高強度フェムト秒レーザーによるイオン化が注目されており、親イオン化/フラグメント化についての議論が行われている。親イオンのみが検出される条件を見つけることは、フェムト秒レーザーによる質量分析における一つの課題と言える。これらの議論として、当研究室の原田らは励起波長と親イオンとが共鳴することにより分解する^{1,2)}と報告した。本研究ではアントラセン、ビフェニル、ジベンゾフラン、ジベンゾ-*p*-ダイオキシンをイオンと励起波長が共鳴する 800 nm と共鳴しない 1400 nm でイオン化し、比較した。今回はじめて 1400 nm で実験をした結果、親イオンが支配的に観測され、800 nm では親イオンとフラグメントイオンとが観測された。

【実験】

励起光源として、チタンサファイアレーザー光（波長 800 nm、パルス幅<30 fs、出力>15 mJ、繰り返し 100 Hz、RMS stability < 2%、Thales Laser）（本実験ではパルス幅 130 fs、集光したときの最大強度 $\sim 2.8 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ ）と、この光を光パラメトリック発振増幅器（TOPAS、Quantronix）に通して得られた波長 1400 nm、パルス幅 150 fs、($\sim 1.7 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$)の光を用いた。レーザー強度依存性を測定するために ND フィルターで光を弱め、レンズ($f=200 \text{ mm}$)でチャンバー内に集光した。レーザー強度はよく研究されている Xe のイオン化の結果を参照³⁾し見積もった。サンプルは反応チャンバー内で加熱気化し、空間電荷効果の影響を避けるため $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ に保った。イオンの検出には反射型飛行時間質量分析計を用い、MCP からの信号をオシロスコープで読み取り、1000 回積算した。

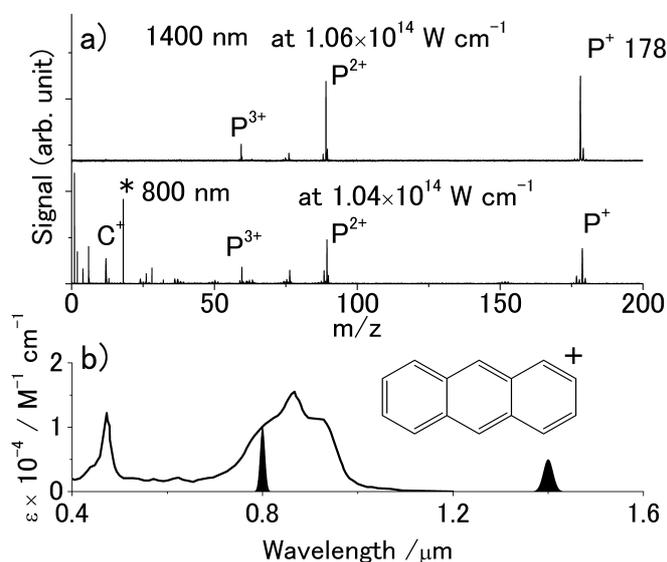


図1 a)アントラセンの質量スペクトル、上段 1400 nm、下段 800 nm 励起、1400 nm では親イオンが効率的に生成 b)アントラセンの親イオンの吸収スペクトル、黒塗りはレーザー励起波長。

【結果、考察】

アントラセンでは、1400 nm、800 nm とともに、3 価までの親イオンが検出された。また、800 nm では、レーザー強度の増加に伴い $C_{7-1}H_n$ フラグメントイオンが見られた (図 1.a)。励起波長 800 nm に比べ 1400 nm の方が同じレーザー強度では、全イオンに対する親イオンの比率が大きくなった (図.2)。図 1.b にアントラセンのカチオンの吸収スペクトルを示した。800 nm ではイオンと共鳴するが、1400 nm では共鳴しないことがわかる。これより、800 nm では親イオンが生成した後に強光子場と共鳴し、フラグメント化に至ったと考えられた。

同様にビフェニル、ジベンゾフランでも、親イオンと共鳴する 800 nm に比べ、共鳴しない 1400 nm では親イオンが強く検出された。また、全ての分子について 1400 nm であってもレーザー強度の増加に伴い親イオンの比率が減少した。イオンの非共鳴多光子吸収による解離や、 H^+ イオンが分裂したピークを持って検出されたことから、多価イオンからのクーロン爆発が原因と考えられる。

アントラセンでは、イオンの観測領域を制限するアパーチャーの直径を 12 mm から 1 mm に小さくすることにより、800 nm ではレーザー強度の増加に伴う親イオンの検出量の飽和が見られた。集光したレーザー光が空間的な分布を持っていることを考慮すると、レーザー強度の高い領域ではフラグメント化が、低い領域では親イオン化が起こっていると考えられる。

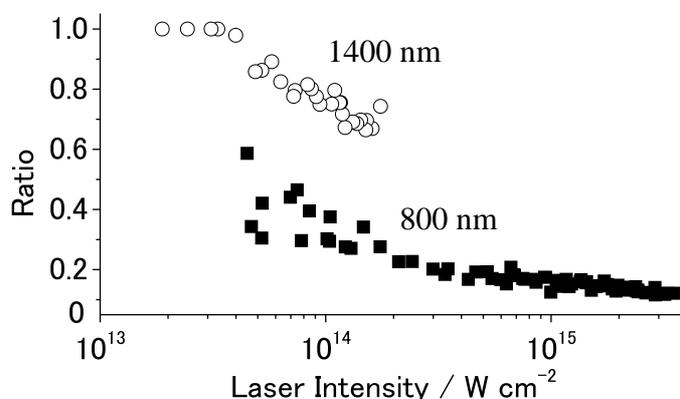


図 2 アントラセンの全イオンに対する親イオンの比、■は 800 nm、○は 1400 nm、800 nm では、水の解離による影響を避けるため全イオンから H^+ を除いた。800 nm に比べると 1400 nm では親イオンが効率的に生成しているといえる。

【結論】

アントラセン、ビフェニル、ジベンゾフランでも、親イオンと共鳴のない長波長でのイオン化ではフラグメントが少なく、親イオンが効率的に観測されることを見出した。

【参考文献】

- 1) Harada H.; Tanaka M.; Murakami M.; Shimizu S.; Yatsunami T.; Nakashima N.; Sakabe S.; Izawa Y.; Tojo S.; Majima T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6580.
- 2) Harada, H.; Shimizu, S.; Yatsunami, T.; Sakabe, S.; Izawa, Y. Nakashima, N.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 563.
- 3) Hanakin, S. M.; Villeneuve, D. M.; Corkum, P. B.; Rayner, D. M. *Phys. Rev. A*, **2001**, *63*,013405.