

1B14

赤外高強度フェムト秒レーザーによるイオン化の波長・偏光依存性

(阪市大院理) ○八ッ橋知幸、中島信昭

【序】高強度フェムト秒レーザーによるイオン化ではナノ秒レーザーによるイオン化と比べて分子イオンが選択的に生成する場合があることが見いだされている。しかしながら、800 nmパルスでは解離したイオンが観測される場合も多い。この違いは様々に議論されてきたが、我々は生じた分子イオンがレーザー光と共鳴する場合には解離したイオンが多く生じること、¹⁾共鳴を避けた長波長パルス照射では分子イオン生成が主であることを見いだした。²⁾共鳴以外に分子イオン分解の有力な原因として電子再衝突機構が提案されている。³⁾これはイオン化により放出された電子がレーザー電場により加速され、電場の反転によりイオンに衝突して分解を引き起こす機構である。事実、電子再衝突が原子や二原子分子での2価イオンの生成や高次高調波発生に大きく寄与していることが知られているが、比較的大きな分子ではほとんど検討されていない。

本研究ではナフタレンの分子イオンの分解および多価イオン生成に対するレーザー偏光依存性の検討を行った。結果電子再衝突による2価イオンの生成は認められたが、分解は認められなかった。他にも分解の機構は提案されているが、実験上の問題点の指摘を除けば妥当性のない説が多い。共鳴後の分解に至る機構にはまだ議論の余地があるが、フェムト秒レーザーによる分子イオンの生成、分解において最も重要なのは分子イオンとレーザー光との共鳴であると結論した。

【実験】イオン化にはチタンサファイアレーザー (800 nm, < 30 fs, > 15 mJ, 100 Hz, RMS stability < 2 %) により励起される光パラメトリック発振・増幅器を用いた。イオンの分析には反射型飛行時間質量分析計を用いた。背景圧力は 10^{-7} Pa、サンプルは加熱気化して導入し、圧力は空間電荷効果を避けるため 10^{-5} Pa台として実験を行った。

【結果と考察】図1 a)にイオン収量のレーザー強度依存性を示した。希ガスのイオン化の場合は理論計算との比較から電子再衝突の影響を確かめることが出来る。つまり、キセノンの1価のイオン収量 (○) は理論値とよい一致を示しているが、2価 (△) の場合は理論値より収量が多く、これは電子再衝突による増加であると言える。一方ナフタレン分子の場合はイオン化収量の実験値を理論で再現することが困難である。このため、イオン化に円偏光を用いて放出された電子の軌道を歪める事により再衝突を防ぎ電子再衝突の効果を検証することが必要である。しかし、偏光を変えた場合はそれに伴う強度の変化が重要である。集光強度は通常レーザーの出力、集光断面積、パルス幅から算出するが (平均強度：時間平均)、この場合強度は直線偏光でも円偏光でも変わらない。しかしながら、実際には直線偏光と円偏光ではイオンの収量が異なる (円偏光の方が小さい)。これはイオン化では電場の振幅の大きさ、実質強度を反映するからである。同じ電場振幅を得るためには円偏光では直線偏光に比べて2倍の強度が必要である。しかしながら単純に平均強度を2倍して比較するだけではイオン化収率は一致しない。そこで、逐次イオン化領域での希ガスのイオン収量が偏光に依存しないことを利用してレーザー強度の比較を行い、平均強度から実質的なイオン化の強度への変換を行った。実質強度で比較した場合は図1 b)から明らかのように、低強度において2価イオン生成は円偏光 (●) を用いた場合に比べて直線偏光 (□) で大幅な増大

が見られた。これは電子再衝突の影響であると言える。しかしながら、図 1 cから分かるとおり $7 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ (最大衝突エネルギーは13 eV) まで分解は生じず、さらに高強度でも直線、円偏光で分解に差は見られない。この結果はベンゼン⁴⁾や C_{60} (3, 4価からの分解)³⁾の場合と異なり、分解に再衝突機構の大きな寄与はないことを意味する。

電子再衝突が生じていることは2価イオンの生成の結果から明らかであるが、電子衝突のエネルギーが振動モードに分配された場合には一つのモードあたりのエネルギーは小さく、反応速度は小さくなる。しかしながらRRKM計算によれば10eVの内部エネルギーを有した場合のナフタレンイオンの解離 (H , C_2H_2 脱離) は 10^6 s^{-1} 以上となり、もしその速度で分解すれば質量分析計の加速領域内で分解しており観測できるはずである。しかし、相当する質量数のイオンは検出できなかった。つまり、電子再衝突によりイオンが得る内部エネルギーは10eVより小さいことになる。強度を上げていくと偏光に関係なく分解が起こり始めるが、得られた解離イオンは C_2H_2^+ および $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$ であった。このことは分解が不安定な多価イオンの解離、クーロン爆発に起因することを示差している。一方、ナフタレンの2価イオンの生成は電子の非弾性衝突によりイオンの励起状態が生じ、さらに電場でイオン化されることで説明できる。

フェムト秒イオン化で生じた分子イオンの分解機構は他にも提案されているが、実験上の問題点の指摘を除けば妥当性のない説が多い。共鳴後の分解に至る機構にはまだ議論の余地があるが、以上より分子イオンの分解において最も重要なのは分子イオンとレーザー光との共鳴であると結論できる。本イオン化法では強度、波長の選択により分子イオンが生成するソフトなイオン化 (分子量決定)、そしてフラグメントイオンを生成するハードなイオン化 (単位構造決定) どちらも可能であり、さらにフラグメントイオンの生成分布が他のイオン化法と異なるため、これまでの手法と合わせてより詳細、正確な構造の解析に役立つと考えられる。これまでに我々はダイオキシン類のフェムト秒レーザーイオン化検出を試み分子イオンの検出に成功している。⁵⁾

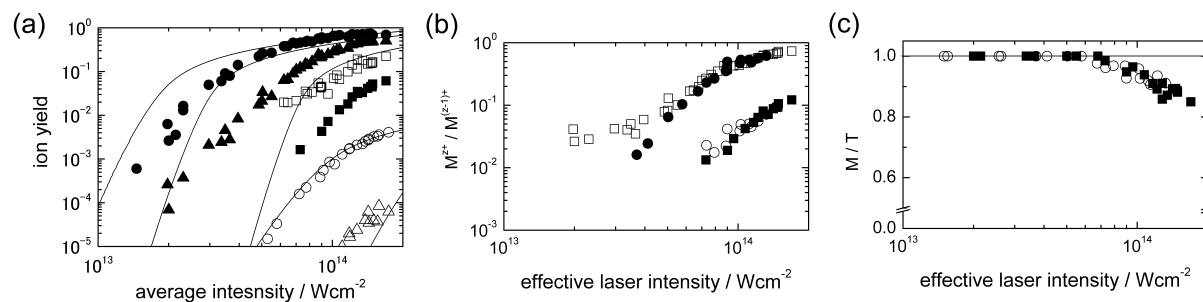


図 1 (a) Ion yield of naphthalene as a function of average laser intensity of linearly polarized light. M^+ (●); M^{2+} (▲); M^{3+} (■); Fragments (□). The results of Xe^+ (○) and Xe^{2+} (△) are also plotted. The ADK predictions are represented by the full curves for M^+ , M^{2+} , M^{3+} , Xe^+ , and Xe^{2+} , respectively. (b) Ratio of doubly to singly charged (●, □) and triply to doubly charged (○, ■) molecular ions plotted as a function of effective laser intensity. Circles and squares indicate circularly polarized and linearly polarized light, respectively. (c) Ratio of the sum of molecular ions of all charge states (M) to total ions (T). Circularly polarized light (○); linearly polarized light (■).

【参考文献】

- 1) Harada *et al. Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 563-570. *J.Phys.Chem.A* **2003**, 107, 6580.
- 2) Murakami *et al. Chem. Phys. Lett.* **2005**, 403, 238.
- 3) Bhardwaj *et al. Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 043001.
- 4) Bhardwaj *et al. Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 253003.
- 5) 島田ら、分析化学、**2005**, 54, 127.