

高強度短パルスレーザー励起による cyclohexane と

2,3-dimethyl-1,3-butadiene の分子イオン検出

(阪市大院理) ○田中倫規、村上政直、Panja Subhasis、八ッ橋知幸、中島信昭

【序】近年、分子と強光子場の相互作用は非常に興味深い物理化学の分野として発展してきた。パルス形成による化学反応の制御は、高強度フェムト秒レーザーイオン化における最も関心が注がれている分野である。当研究室ではこれまで、高強度フェムト秒レーザーによる有機化合物のイオン化について研究を行なってきた[1, 2]。励起波長の選択により効率よく分子イオンを検出することができることを見出し、環境汚染物質など微量検出への応用を示唆してきた。本研究では、励起波長選択による効率のよい分子イオン検出が期待できない分子を、励起パルスのパルス幅を短くすることにより、効率よく分子イオンを生成することができることを見出した[3]。さらに、ポジティブチャープの 200 fs、最短パルスである 40 fs と 15 fs における分子イオン生成や、飽和レーザー強度を比較した。

cyclohexane と 2,3-dimethyl-1,3-butadiene をイオン化した。cyclohexane はこれまでいくつかのパルス幅の条件で測定されてきているが、0.8 μm 励起では効率よく分子イオンを検出することに成功していない。これは励起波長とカチオンが共鳴しているからである。cyclohexane 同様、2,3-dimethyl-1,3-butadiene も励起波長とカチオンが共鳴している。

【実験】励起波長は 0.8 μm 、パルス幅は 200 fs、40 fs、15 fs、繰り返し周波数は 100 Hz、集光レーザー強度は $10^{13} \sim 2 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ の条件で行なった。レーザーを Ar チューブ内で集光させスペクトル幅を広げ、チャープミラーにより再圧縮することにより 15 fs のレーザーパルスを得た。40 fs のレーザーパルスは最短パルスで、200 fs はポジティブチャープの条件である。レーザー強度は Xe をイオン化し、飽和レーザー強度を見積もることにより行なった。生成したイオンは、飛行時間型質量分析計により検出した。

【結果】パルス幅 15 fs、32 fs、205 fs における、レーザー強度 $4 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ での cyclohexane の TOF マススペクトルを図 1 に示す。15 fs パルスによる励起では分子イオンが主に検出された。32 fs パルス励起では分子イオン量よりもフラグメントイオン量が明らかに増加した。特に C_2H_n^+ が増加した。さらに 205 fs パルス励起になると分子イオンはほとんど検出されず、32 fs の条件よりも C_2H_n^+ の量が増加した。cyclohexane では短パルス励起により効率よく分子イオンを検出することができた。レーザー強度を変えたときのそれぞれのパルス幅における分子イオンの生成比を図 2 に示した。2,3-dimethyl-1,3-butadiene でも同様に、15 fs パルスによる励起で最も効率よく分子イオンを検出し、200 fs パルス励起ではフラグメントイオンが多量に検出された。また、200 fs での励起で cyclohexane はフラグメントイオンのみが検出され、ほとんど分子イオンは検出されなかったが、2,3-dimethyl-1,3-butadiene では多量のフラグメントイオンを伴い分子イオンも検出された。

さらに両分子の飽和レーザー強度をそれぞれのパルスで見積もった。

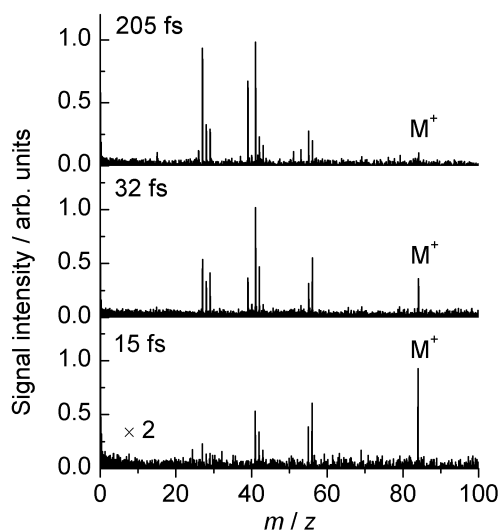


図1 $4.0 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ における、パルス幅 205 fs、32 fs、15 fs での cyclohexane の TOF マススペクトル。205 fs と 32 fs では質量の小さいフラグメントが多量に検出されているが、15 fs では分子イオンが主に検出された。

【考察】短パルス励起による高効率分子イオン検出、言い換えればフラグメント化の抑制について、イオン化した後の励起状態の観点

から考察した。短パルスによるイオン化では、パルス内でイオンの励起状態に遷移しない、もしくは遷移したとしても C-C 結合が 1 振動する間にパルスが通り過ぎてしまい解離ポテンシャルへ遷移するための十分な時間が無いため、解離への経路が抑制されると推察した。

イオン化した後、分子イオンは直ちにイオンの基底状態になる。長いパルスの場合、cyclohexane カチオンは励起波長 $0.8 \mu\text{m}$ に共鳴を持つため、同じパルス内で光を吸収して励起状態に遷移し、ここから無輻射遷移を経由して前期解離や振動励起状態を経由した熱的解離が推察される。また、イオンの励起状態が解離型ポテンシャル、あるいは遷移した先が部分的に解離型ポテンシャルであるならばイオンは解離するかもしれない。短パルス励起によるイオンのフラグメント化はこれらの過程が起こらないため抑制されると推察した。

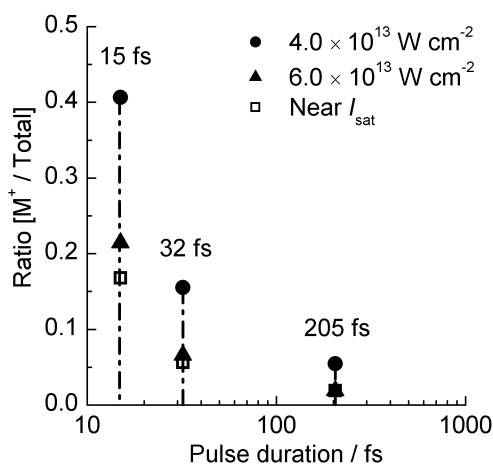


図2 ●: $4.0 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ 、▲: $6.0 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ 、□: 飽和レーザー強度付近での、cyclohexane のトータルイオン量に対する分子イオン量の比。飽和レーザー強度付近で 205 fs と 35 fs ではほとんど分子イオンは検出されないが 15 fs では 32 fs の 2 倍以上検出された。205 fs、32 fs、15 fs における飽和レーザー強度はそれぞれ $6.6 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ 、 $9.4 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ 、 $1.1 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ と見積もった。

[1] H. Harada, M. Tanaka, M. Murakami, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, S. Sakabe, Y. Izawa, S. Tojo, and T. Majima, *J. Chem. Phys. A*, 107 (2003) 6580.

[2] M. Murakami, R. Mizoguchi, Y. Shimada, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 238.

[3] M. Tanaka, S. Panja, M. Murakami, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, in press.