

円偏光したフェムト秒レーザーによるアントラセンの フラグメントイオン化

(阪市大院理) ○村上政直、田中倫規、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、分子イオン化、フラグメント化について反応制御の可能性が議論されている。当研究室では過去にフラグメントイオン化の要因について励起波長と分子イオンとが共鳴することにより分解すると報告^{1,2}した。また、他のフラグメントイオン化の要因として、レーザー電場によって放出された電子が反転したレーザー電場によってイオンの核へと加速され衝突する、電子再衝突が報告³されている。電子再衝突はレーザーの偏光を円偏光にすることにより抑えられ、解離も抑制されることが知られている。電子再衝突の最大エネルギーはポンドロモーティブ力に比例することから、長波長の方が効果は大きいと予想されるが、前述のアントラセンの実験では共鳴する短波長励起の方がフラグメントイオンが多かった。従って、フラグメント化には電子再衝突より、分子イオンと励起波長との共鳴の方が効果的といえる。

本研究では分子イオンと共鳴する波長のフェムト秒レーザーで偏光を直線、円偏光に変えて集光照射し、フラグメントイオン化にどのような影響があるかを調べた。

【実験】 波長 800 nm、パルス幅 38 fs のチタンサファイアレーザー(Alpha 100/XS, Thales Laser)光を $\lambda/4$ 板で偏光を直線(検出器の飛行軸に対して平行)、円偏光に変え、レンズ($f=200$ mm)でチャンパー内に集光し気相アントラセンに照射した。照射対象であるアントラセン(Aldrich, 99%)はチャンパー内で熱して蒸気にし圧力 2.7×10^{-5} Pa に保った。アントラセン分子イオンは 800 nm に吸収を持ち、その遷移モーメントは分子イオンの長軸方向である。生成したイオンは飛行時間型質量分析計で観測した。レーザー強度は直線、円のそれぞれの偏光について飽和イオン化強度⁴(I_{sat})を 1.14×10^{14} Wcm⁻² として見積もった。またフラグメントイオンの異方性を調べるため、レーザーの偏光を検出器の飛行軸に対して平行、直交にした時のイオンも同様に検出した。

【結果、考察】 レーザー強度に対する幾つかのイオンの量を図 1 に示した。直線偏光(図 1b)に比べると円偏光(図 1a)では、 2×10^{13} Wcm⁻² 以上のレーザー強度では分子イオン (□, ■) に対して、 C_6^+ (▽, ▼) などのフラグメントイオンが相対的に増加していることがわかる。図には示していないが、 H^+ を除く全てのイオンが円偏光で増加した。クーロン爆発などでは、レーザーの偏光方向に対してイオンが異方性を持って検出されることが知られている。前述のフラグメントイオンの増

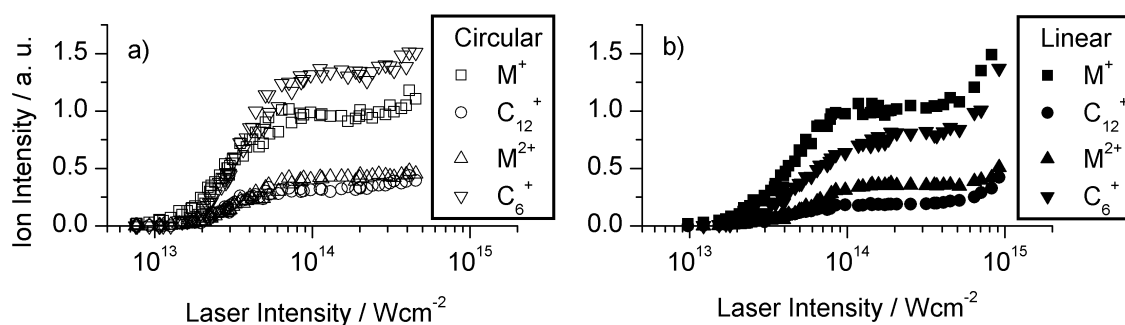


図 1 a)円偏光、b)直線偏光でのイオンのレーザー強度依存性。四角(□,■)は 1 価の分子イオン ($C_{14}H_{10}^+$)、丸(○,●)は $C_{12}H_{8.6}^+$ 、三角(△,▲)は 2 価の分子イオン、逆三角(▽,▼)は $C_6H_{4.0}^+$ を表す。

加が異方性によるものか、円偏光によるものかを見分ける必要がある。検出器の飛行軸に対して平行、直交方向に偏光したレーザーでイオン化させると $C_{14.5}H_n$ イオンと 1 価から 3 価までの分子イオンは異方性を持たないことが確認できた。異方性を持たないイオンの内の、フラグメントイオンの比率を図 2 に示した。レーザー強度が $2 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ 以上の時、円偏光での解離イオンの増加が見られる。

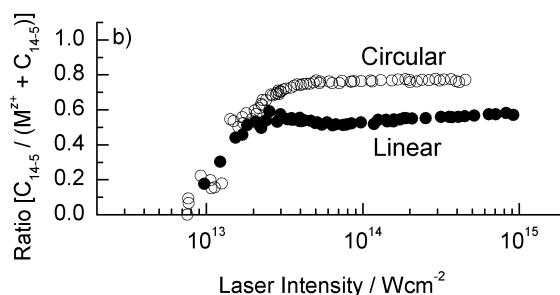
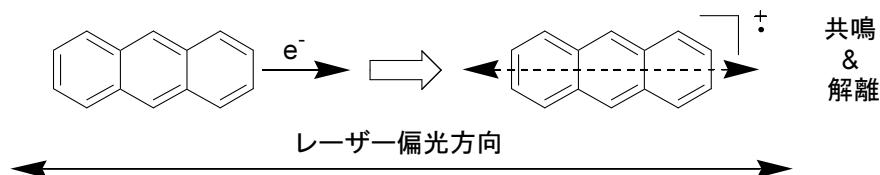


図 2 フラグメントイオンの比率。円偏光でフラグメントイオンが増加した。

フラグメントイオンの円偏光での増加について、分子の軸を考慮して解釈した。図 3 に反応スキームを載せた。レーザー強度が高いとレーザー偏光が分子の長軸 (図 3-a)、短軸 (図 3-b) のどちらに向いていてもイオン化効率に大きな差はないと推定できる。しかし、レーザー偏光が分子の短軸方向と平行の場合 (図 3-b)、レーザー偏光は分子イオンの遷移モーメント (分子イオンの長軸方向) と直交するため、分子イオンとレーザー波長との共鳴は抑えられ、結果的に解離は抑制される。円偏光ではこのような分子とレーザー偏光との配置による選択性はない。従ってレーザー強度が高い時、円偏光励起ではどのような方向に分子 (分子イオン) が向いていようとも、共鳴し解離をする。従って円偏光ではフラグメントイオンが増加したと解釈した。

a) 平行 (高、低強度両方)



b) 直交 (高強度のみ)

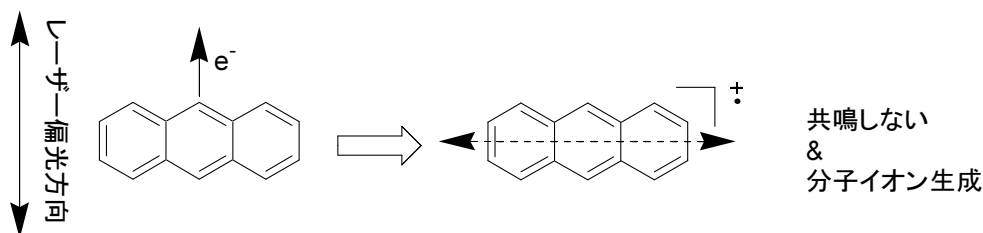


図 3 イオン化、フラグメントイオン化の反応スキーム。レーザー偏光が分子の長軸と a) 平行、b) 直交の時。点線矢印は 800 nm での分子イオンの遷移モーメントの向きを表す。直交 (b) の時にはレーザー強度が高くなければイオン化しにくく、共鳴、解離もしにくい。

【参考文献】

- ¹ H. Harada, M. Tanaka, M. Murakami, S. Shimizu, T. Yatsunami, N. Nakashima, S. Sakabe, Y. Izawa, S. Tojo, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6580.
- ² M. Murakami, R. Mizoguchi, Y. Shimada, T. Yatsunami, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 238.
- ³ V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 253003.
- ⁴ S. M. Hanakin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, D. M. Rayner, *Phys. Rev. A*, **2001**, *63*, 013405.