

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13726

研究課題名(和文)数フェムト秒パルスレーザー光を光源とする多光子イオン化質量分析の研究

研究課題名(英文) Study on Multiphoton Ionization Mass Spectrometry Using a Few-Femtosecond Laser Pulse as an Ionization Source

研究代表者

今坂 藤太郎 (Imasaka, Totaro)

九州大学・未来化学創造センター・特命教授

研究者番号：30127980

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では深紫外超短光パルス光源とする多光子イオン化質量分析計を開発し、フラグメントイオンを抑制して分子イオンを効率よく観測できる新しい質量分析法について研究した。これを実現するためチタンサファイアレーザーの第三高調波(267 nm)の光パルスを圧縮する方法について検討した。その結果、希ガスをを用いる自己位相変調によりレーザーパルスのスペクトル幅を拡大し、パルス幅を圧縮できることを明らかにした。また、これを多光子イオン化質量分析の光源に用いて有用性を検討した。この方法は、今後超高速現象の解明のための新しい計測手段として利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a multiphoton ionization mass spectrometer using an ultraviolet ultrashort optical pulse as an ionization source for suppressing the fragment ions and for observing a molecular ion. For this purpose, we studied a method to compress the third harmonic emission of a Ti:sapphire laser. Finally, we could expand the band width of the spectrum and reduce the laser pulse width based on self phase modulation in a rare gas. This laser pulse was used in multiphoton ionization mass spectrometry to study the advantage of this method. This type of approach would be useful for studies of ultrafast phenomena as an advanced spectrometric technique.

研究分野：分析化学

キーワード：レーザー分光 分析化学 質量分析 光源技術 爆発物

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 分析化学の教科書では、質量分析の章においてアルコールやアルデヒドは分子イオンが得難いと記載されている。とくに爆発物である過酸化アセトン(TATP)等の過酸化化合物やトリニトロトルエン(TNT)等のニトロ化合物は分子イオンがほとんど観測されず、試料分子の同定が困難なことが少なくない。分子イオンの増強は、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)の例を挙げるまでもなく、質量分析における長年の課題である。しかし、分子イオンを普遍的に観測する方法は、現在まで見出されていない。

(2) 申請者は TATP をレーザーイオン化質量分析の研究を行った。その結果、光パルス幅の短縮により分子イオンを飛躍的に増強できることを明らかにした。これに対して、通常の電子イオン化や真空紫外単一光子イオン化では、このような分子イオンの増強は困難である。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では申請者が開発した過渡ラマン法とポンプ-プローブ法を組合せる二色誘導ラマン現象により、多数の回転ラマン光を深紫外域で発生させる。それらの位相同期及びチャープ(長波長成分が短波長成分より先行すること)の補正により、数フェムト秒の光パルスに圧縮する。そのパルス幅を周波数分解光ゲート(FROG)法及び自己相関(AC)法により測定する。

(2) 上記のレーザーを、現在まで開発してきた質量分析計と組み合わせ、電子イオン化法等では分子イオンが得られない TATP 等を測定し、パルス幅の短縮により普遍的にフラグメント化が抑制できることを示す。

(3) 上記のレーザーを用いて分子中の原子が動く前にイオン化できれば、質量分析において分子イオンを効率よく観測できると期待される。すなわち分子を効率よく2光子イオン化できる深紫外超短パルス光を用いることにより、TATPのような爆発物を高効率かつ選択的にイオン化できると考えられる。更に、可視光と紫外光をポンプ-プローブ光として用いれば、超高速反応現象を研究することも可能になる。しかし、このような深紫外域における超短光パルスを用いて光イオン化する研究は、現在まで殆ど報告されていない。したがって、本研究によれば科学計測の新分野を開拓できるだけでなく、基礎科学の分野においても未知の“時間領域”、“周波数領域”における新領域が展開できると期待される。

### 3. 研究の方法

フェムト秒チタンサファイアレーザーの基本波(800 nm)のスペクトル形状を制御し、

水素分子の回転エネルギーだけ周波数が異なる二色レーザー光を得る。これを水素に集光して分子を一斉に回転させる。そこに、上記レーザーの第三高調波(267 nm)を導入してその位相を変調し、深紫外域で多数の回転ラマン光を発生させる。基本光と第三高調波の遅延を制御してパルス幅を圧縮し、超短光パルスが発生させる。パルス幅を自己回折(SD)法に基づく FROG 法、また質量分析計を非線形応答検出器とする AC 法により測定する。この超短パルスレーザーを質量分析計と組合せ、爆発物の TATP 等を分析する。このような応用例を通して、超短光パルスイオン化法により分子イオンを普遍的に増強できることを実証する。

その具体的な手順を以下に述べる。

(1) チタンサファイアレーザーの基本波(800 nm)を、ビームスプリッターを用いて2:1の強度に分割する。これを特注する誘電体鏡を用いて反射させ、スペクトル波形を整形する。すなわち、スペクトル間隔が回転ラマンシフト周波数(587 cm<sup>-1</sup>)に一致する数本のスペクトルとなるように調整する。この二色レーザーの時間波形は57 fs 間隔の光ビートとなり、水素の回転周期と一致する。この光パルスを用いて水素分子を一斉に回転させる。

(2) 次に第三高調波発生装置により、上記チタンサファイアレーザーの基本波の一部を深紫外光(267 nm)に変換する。誘電体鏡を用いて前述の二色レーザー光と第三高調波を空間的に重ね、凹面鏡を用いて水素を充填したキャピラリー導波路に集光する。両者の時間間隔は遅延回路を用いて調整する。

(3) 発生した光パルスを圧縮するには、生じたラマン光のスペクトル位相を求める必要がある。そこで自己回折(SD)に基づく FROG 法によりラマン光を測定する。得られたスペクトログラム中のトレースの傾きからチャープ量を求める。その値を観測しながらポンプ光とプローブ光の遅延量を調整し、光パルスを圧縮する。本研究では既報の遅延量の調整に基づく方法を採用するが、適切にパルス圧縮できない場合はプリズム対を用いる方法についても検討する。

(4) 前述のパルス幅測定装置は、空気中でパルス幅を測定することになる。したがって、その後に質量分析計まで光を伝播させると、空気の分散によりパルス幅が広がる。この問題を克服するため質量分析計を検出部とする AC 法によりパルス幅を測定する。これにより質量分析計内において深紫外超短パルスレーザーのパルス幅を計測する。

(5) 本研究では、発生させた深紫外超短パルス光を用いて有機化合物をイオン化し、質量分析における有用性を示す。

#### 4. 研究成果

(1) 当初の予定に従い、チタンサファイアレーザーの基本波(800 nm)を、ビームスプリッターを用いて2:1の強度に分割した。特注した誘電体鏡を用いて前者を反射させ、スペクトル波形を整形した。誘電体鏡の角度を変えることにより、スペクトル間隔を回転ラマンシフト周波数(587  $\text{cm}^{-1}$ )に近い2本のスペクトルを得た(この二色レーザーの時間波形は57 fs 間隔の光ビートとなる)。この光パルスを水素に集光して、分子を一斉に回転駆動させることを検討した。しかし、レーザー光に対する誘電体鏡の耐損傷性が不十分なため、透過スペクトルが時間と共に変化し、最終的に鏡の表面に永久的な損傷が生じた。この損傷については、製造元より当初からその可能性を示唆されていた。したがって、現在の技術では更なる改良が見込めず、この方式は断念することにした。

(2) 第三高調波発生装置によりチタンサファイアレーザーの基本波の一部を深紫外光(267 nm)に変換した。ビーム結合器(誘電体鏡)を用いて前述の二色レーザー光と第三高調波を空間的に重ね、凹面鏡を用いて水素を充填したキャピラリー導波路に集光した。しかし、前述のように誘電体鏡の損傷のため、この方式は採用できないことが判明した。そこで、一色の基本波を励起光とするインパルスラマン散乱法を用いて回転ラマン光を発生させることにした。また、両者の時間間隔を調整してパルス圧縮する方法を検討した(400 nmの近紫外光を用いてパルス圧縮する方法は既に報告されている)。この方法では4本の回転ラマン線が得られたが、それらの強度が弱く、超短パルス光発生に必要なスペクトル帯域を十分確保することができなかった。一方、第三高調波のスペクトル幅を測定したところ、近赤外域より広い周波数帯域が得られと考えていたが、逆に帯域が狭くなっていることがわかった。これは第三高調波発生用の非線形光学結晶(BBO)が厚いためと考えられたので、薄いBBO結晶を特注により製作した。これを用いて実験したところレーザー光により損傷したので、再度耐久性の高い素子を製作して用いたが、最終的に十分な帯域のスペクトル幅が得られなかった。

(3) 光パルスのスペクトル位相を求めるため、自己回折(SD)、相互相関(X)、第二高調波発生(SHG)、第三高調波発生(THG)、過渡回折(TG)等に基づくFROG法を開発した。その結果、測定したスペクトログラムにおけるトレースからチャープ量を求めることが可能になった。

(4) 質量分析計を検出部とするAC法に基づき光パルス幅を測定する方法について研究した。プリズム対の光パルス圧縮器と組み合わ

せることにより、プリズムの移動量から光パルス幅を容易に推定できる新しい方法を開発した。これにより質量分析計内において深紫外超短パルスレーザーのパルス幅を測定することが可能になった。

(5) 深紫外超短パルス光を用いて農薬、PM<sub>2.5</sub>に含まれる発がん性のニトロ芳香族化合物、残留性有機化合物等を測定し、レーザーイオン化質量分析の有用性を示した。

(6) 前述の二色レーザーを用いて水素分子の位相を変調し、多数の回転ラマン光を発生させてスペクトル幅を拡大して紫外光のパルス幅を圧縮する方法は、予想した成果が得られなかった。また、一色レーザーを用いるインパルスラマン散乱法も、ラマン光の発生効率が低く、十分な帯域のスペクトル幅が得られなかった。そこで、希ガスの相互位相変調によりスペクトル幅を拡大する方法について検討した。その結果、スペクトル幅が5倍程度拡大できる予想外の結果が得られた。また、プローブ光単独の場合でも自己位相変調によりスペクトル幅が同程度まで拡大できることがわかった。自己位相変調、すなわち単一のレーザーを用いる方法は、実験装置が簡易化されるため、実用の点では大変有望である。

しかし、深紫外域では空気の分散が大きく、超短パルス光は空気中を伝播させるだけでパルス幅が大きく拡大する。近赤外～近紫外域では、光パルスを補正するための負分散鏡を入手して用いることができる。しかし、深紫外域では負分散鏡は開発されておらず、このようは方法を適用することができない。一方、近紫外域ではプリズム対を用いる方法が採用されているが、本研究の深紫外域では自己収束により光パルスが歪むことがわかった。そこでチタンサファイアレーザーの基本波を予め負にチャープさせておき、目的とする場所で光パルスを圧縮する方式について検討した。

(3)で開発したSD FROG法を用い、基本波のチャープ量を変えながら深紫外光パルスの位相変化を計測した。その結果、発生する光パルスのチャープ量を連続的に制御することがわかった。また、希ガスの自己位相変調により75 fs前後の光パルスを24 fsまで圧縮できることが判明した。なお、理論限界であるフーリエ限界パルス幅は15 fsと求められ、条件の最適化により更なる光パルスの圧縮が可能と考えられる。

得られた光パルスをレーザー多光子イオン化質量分析計に導入し、2光子イオン化することがわかっているペンタクロロベンゼンを測定した。その結果、上記の光パルス圧縮により、2光子イオン化信号強度が明瞭に増大することが確認できた。これらの結果より、発生した深紫外超短パルス光をイオン化光源に用いる方法は、TATPなどの爆発物の分

子イオンの観測、高感度な測定、信頼性の高い分析に利用できると推察される。

希ガスの自己位相変調を用いてスペクトル帯域を拡大し、負分散鏡やプリズム対を用いて光パルスを圧縮する方法は、近赤外域ではよく利用されている。とくにキャピラリー中に充填して用いる方法は、効率のよい方法として知られている。しかし、深紫外域ではこの自己位相変調が予想外に強く、キャピラリー中に希ガスを充填しなくても十分な効果が得られることがわかった。また、前述のように深紫外域では負分散鏡の製造が困難であり、プリズム対を用いて高次の分散の影響が無視できず、自己収束などの好ましくない効果が起こる問題がある。しかし、本研究の基本波のチャープ量を制御して深紫外超短パルス光のチャープ量を最小化する方法は、極めて簡単で実用性の高い方法である。本研究において実験条件の最適化を図れば、更に光パルスの短縮化が期待できる。たとえば当初のポンププローブの配置を止めて基本波の全ての出力を用いて第三高調波を発生させてキセノンに集光する、集光に用いた凹面鏡の焦点距離を長くする、また必要な場合には希ガスをキャピラリー中に充填してスペクトルを更に広帯域化し、光パルス幅を短縮できると考えられる。したがって、更に短い光パルスの発生と、これを用いる超高速光イオン化質量分析の研究が実現できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計22件)

Y. Nakano, T. Imasaka, Cross-Correlation Frequency-Resolved Optical Gating for Characterization of an Ultrashort Optical Pulse Train, *Appl. Phys. B*, DOI: 10.1007/s00340-017-6732-9、査読あり

H. Kouno, T. Imasaka, The Efficiencies of Resonant and Nonresonant Multiphoton Ionization in the Femtosecond Region, *Analyst*, Vol. 141, 2016, pp. 5274-5280. DOI: 10.1039/c6an00577b、査読あり

Y. Kida, K. Sakamoto, T. Imasaka, High-Energy Multicolor Femtosecond Pulses in the Deep Ultraviolet Generated through Four-Wave Mixing Induced by Three-Color Pulses, *Appl. Phys. B*, Vol. 122, 2016, pp. 214. DOI 10.1007/s00340-016-6493-x、査読あり

[学会発表](計40件)

A. Hamachi, T. Imasaka, T. Imasaka, Femtosecond Ionization Mass

Spectrometry: an Advanced Tool for the Analysis of Pollutants, Explosives, and Nerve Agents (Plenary), The 13th Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis), 2016, December 8, Chang Mai, Thailand

Y. Nakano, T. Imasaka, Generation of Sub-Cycle Optical Pulses via Four-Wave Raman Mixing (Keynote), The Asia Pacific Physics Conference and 22nd Australian Institute of Physics Congress (APPC-AIP Congress 2016), 2016, December 4-6, Brisbane Convention and Exhibition Centre, Queensland, Australia

N. T. H. Lien, V. Duong, V. T. T. Duong, T. Imasaka, Y. Tang, S. Shibuta, A. Hamachi, D. Q. Hoa, T. Imasaka, Detection of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Oils in Vietnam by Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry (Invited), The 9th International Conference on Photonics and Applications (ICPA-9), 2016, November 9, Nin Binh, Vietnam

T. Imasaka, Femtosecond Ionization in Mass Spectrometry for Observing a Molecular Ion (Invited), The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, (Pacifichem 2015), 2015, December 17-19, Marriott Waikiki Beach, Waikiki, Honolulu, Hawaii, USA

T. Imasaka, A. Hamachi, T. Okuno, T. Imasaka, A Simple Method for the Measurement of the Optical Pulse Width On-Site the Mass Spectrometer, Conference on Lasers and Electro Optics 2015 (CLEO 2015), May 10-15, San Jose, California, USA

[図書](計1件)

T. Imasaka, Multi-Color Laser Emission for the Generation of Ultrashort Optical Pulse, 2017, pp. 1-189, MDPI AG

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

九州大学・未来化学創造センター・特命教授・今坂 藤太郎 (IMASAKA, Totaro)

研究者番号 : 30127980