

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685012

研究課題名(和文) 広帯域紫外コヒーレント光源を用いた高性能質量分析法の開発

研究課題名(英文) Development of a high-performance mass spectrometer based of a broadband ultraviolet coherent light source

研究代表者

財津 慎一 (Zaitzu, Shin-ichi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60423521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高性能レーザーイオン化質量分析計のための革新的なレーザー光源として、深紫外から真空紫外にわたる超短パルスレーザー光源の開発を実施した。近赤外(800nm)超短パルスレーザーを基本光とし、希ガスを非線形媒質とした高次高調波および四光波混合過程によって、深紫外(266nmおよび200nm)広帯域光への波長変換に成功した。また、波長変換の効率が最大となるガス圧条件を実験的に決定し、明らかになったその条件を満たすビーム集光条件より、更なる高効率化への指針を得た。真空紫外光を簡易に測定するための新しい分光計測装置を構築し、波長160nmの真空紫外光が観測可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A light source emitting ultrashort laser pulses at wavelengths ranging from deep ultraviolet (DUV) to vacuum ultraviolet (VUV) for a high-performance laser ionization mass spectrometer has been developed. A fundamental ultrashort laser pulses at a wavelength in the near-infrared region (800 nm) were converted into broadband DUV ultrashort pulses at wavelengths of 266 nm and 200 nm through a high-order harmonics generation and four-wave mixing process using a noble gas as a nonlinear optical medium. In addition, we determined pressure conditions and beam focusing geometries to obtain the maximum conversion efficiency for DUV and VUV, and led to a way to improve the conversion efficiency. A 160-nm radiation was successfully detected by a simple spectroscopic measurement apparatus for VUV developed in this research.

研究分野：レーザー工学

キーワード：質量分析計 超短パルスレーザー 波長変換 紫外レーザー 環境分析

1. 研究開始当初の背景

高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能二重収束型質量分析計(HRGC/HRMS)に代表される高性能分析装置は、環境・人体中に存在する極微量の有害物質の測定に広く用いられてきた。このような高性能分析装置開発においては、近年、レーザーイオン化/質量分析法の発展が著しい。この装置を高分解能ガスクロマトグラフと結合することにより、極めて高い選択性と感度を兼ね備えた、多成分網羅的分析が実現された。この手法で鍵となるイオン化原理としてはこれまで、多光子イオン化(MPI)法と単光子イオン化(SPI)法が用いられてきた。ともに飽和炭化水素を含む広い有機化合物の分析に適用されてきたが、そのイオン化効率の増強には依然として大きな改善の余地が残されていた。

このような状況の中で、申請者は近年の広帯域超短パルスレーザー光源の高性能化が、この手法に革新的な進展をもたらすと考えている。帯域幅 50 nm を超え、時間幅が 35 fs を下回る最先端光源が研究室レベルで運用可能となり、超高速科学・非線形光学の分野において目覚ましい展開を見せている。この光源をレーザーイオン化質量分析へ適用するためには、基本光波長(近赤外: 800 nm)から、有機化合物が吸収バンドを有する深紫外・真空紫外への波長変換技術の開発が必要不可欠である。しかしながら、分析化学の分野においては、このような技術革新を目指した研究展開は未だ不十分であると言わざるを得なかった。

2. 研究の目的

深紫外-真空紫外広帯域コヒーレント光源を用いた、新しい高性能レーザーイオン化質量分析装置を開発する。この手法によって、環境中に存在する農薬・多塩素化芳香族化合物、テロ関連物質(過酸化アセトン化合物、ニトロトルエン類等)、発がん性多環芳香族化合物の高選択的なフェムトグラムレベル分析を実現する。新しい紫外広帯域コヒーレント光源の発生方法として、分子コヒーレント運動を利用した光波変調・四光波混合法を開発する。この光源によって、新しいイオン化手法であるコヒーレント制御イオン化法を初めて高感度分析へ適用する。

3. 研究の方法

本研究では四光波混合に着目し、近赤外超短光パルスを基本光とした紫外超短光パルスへの波長変換と広帯域化を実施した。

図1は本研究で用いた光学系である。

[実験操作1: 高次高調波の発生]

チタンサファイアレーザーによる基本光を BIBO 結晶に入射し、第二高調波(波長: 400 nm)を発生させた。

基本波と発生した第二高調波を半波長板と複屈折板を透過させた後に BBO 結晶に入射し、第三高調波(波長: 267 nm)を発生させた。

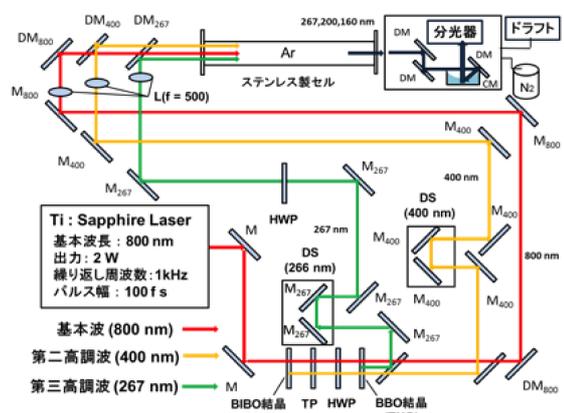


図1 光学系

発生した第三高調波を第三高調波用の半波長板に透過させ、第二高調波と偏光をそろえた。

基本波と第二高調波、第三高調波を2つのディレイステージを用いることにより時間的に重ね合わせ、ビームプロファイラを用いることにより3本のビームを空間的に重ね合わせた。

時間的、空間的に重ね合わせた3本のレーザー光を気体媒質である Ar を充填したステンレス製セルに入射し、四光波混合を引き起こした。

ステンレス製セルを透過したビームをダイクロミックミラーにより分離した後、凹面鏡を用いてスペクトロメータに集光し、第三、第四高調波(波長: 200 nm)のスペクトルを取得した。

取得したスペクトルの強度を観測しながら、第二高調波、第三高調波の光軸を調整し、発生した光の強度を最適化した。

Ar の圧力を 0.1 atm ずつ増加し、第三、第四高調波の強度の Ar 圧依存性を測定した。

同時に基本光をステンレス製セルに入射することにより、第四高調波の強度の変化を測定した。

[実験操作2: 真空紫外光の測定]

図2は深紫外-真空紫外光測定装置図である。

波長域(115 nm-400 nm)の重水素ランプ(D<sub>2</sub>ランプ)を用いてスペクトルを測定した。

チャンパー内に窒素を30分間充填し、D<sub>2</sub>ランプのスペクトルを測定した。

窒素の充填時間を10分、20分、30分、1時間と変化させ、真空紫外域の強度がどのよ

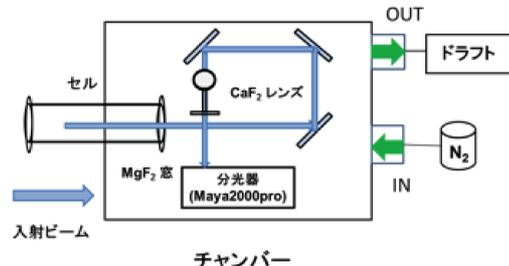


図2 深紫外-真空紫外光測定装置

うに変化するのか観測した。

測定装置内で用いる光学素子である  $F_2$  レーザー用ミラー、 $CaF_2$  レンズ、凹面鏡とステンレス製セルの  $MgF_2$  窓による真空紫外域の光の吸収の影響を調査するため、これらの素子を反射、透過させたスペクトルの測定を行った。

検出器に窓材が取り付けられた分光器と取り付けられていない分光器を用いることにより、真空紫外域の感度の変化を確認した。

窒素チャンパー内で集光したレーザー光をより多く分光器に入射できるようにチャンパーをグローブボックス化した後、真空紫外光が十分に測定できるかを確認した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 深紫外光(第三・第四高調波)の発生

図3は基本波と第二高調波の四光波混合により得られた第三高調波のスペクトルである。

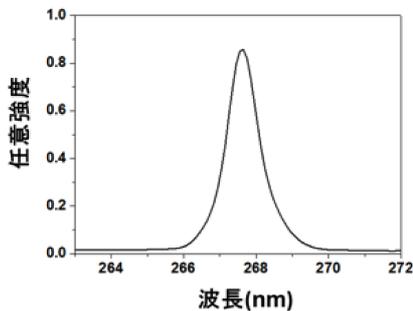


図3 第三高調波(266nm)スペクトル

測定したスペクトルのスペクトル幅は 3.5 nm であり、結晶により発生させたスペクトルのスペクトル幅 0.7 nm と比較して 5 倍程広がっていた。これは第二高調波のスペクトルが自己位相変調や相互位相変調により同様の形で広がっていることが原因として考えられる。

四光波混合により発生した第三高調波の強度は Ar 圧により変化すると考えられるため、Ar 圧依存性を測定した。得られた Ar 圧依存性を図4に示す。

図4は Ar 圧を 0 atm から 1.0 atm まで 0.1

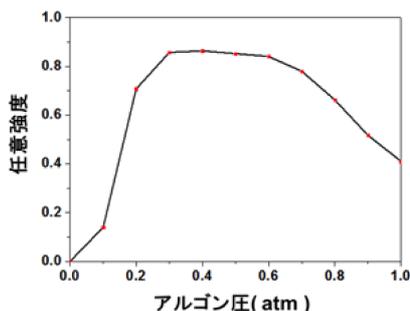


図4 第三高調波強度の Ar 圧力依存性

atm 毎に増加した場合における第三高調波のピーク強度の変化である。第三高調波のピーク強度は 0.4 atm のとき最大となったが、ガス圧を増加し続けることにより発生しな

くなると予想される。高次高調波発生により発生した第三高調波の Ar 圧依存性と似た傾向を示す一方で、以上のような結果が得られたのは、位相整合条件が満たされなくなるためである。

図5は四光波混合により発生した第四高調波のスペクトルである。

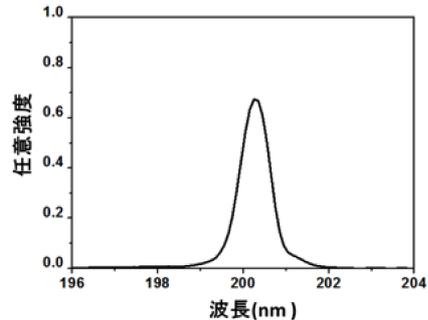


図5 第四高調波(200nm)スペクトル

第四高調波のスペクトルを取得した際の Ar 圧は 0.4 atm であり、これは四光波混合による 3 倍波の発生効率が最大となった Ar 圧である。スペクトル幅は 0.87 nm であり、これをガウシアン型のフーリエ限界パルスと仮定してパルス幅を計算すると、67.5 fs となった。次に、第四高調波強度と Ar 圧依存性を図6に示す。

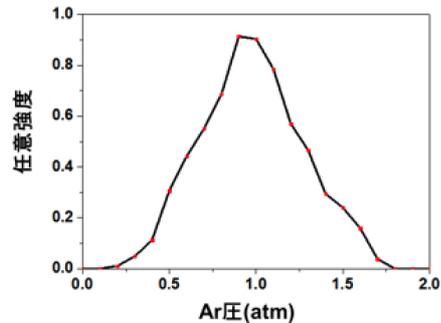


図6 第四高調波強度の Ar 圧力依存性

アルゴン圧を 0.1 atm 気圧ずつ増加していくことにより、信号強度の変化を測定した。図6からアルゴン圧の増加に伴い信号強度は増加し 0.9 atm で最大となった。一般的に、発生する高調波の強度はガス圧に比例するため、Ar 圧の増加に伴い第四高調波の強度は増加する。しかし、ガス圧がある値を超えると位相整合条件を満たすことができなくなるため、発生する第四高調波の強度は減少したものと考えられる。

##### 4.2 真空紫外光測定装置の作製

図7(a)(b)は窒素充填前後の  $D_2$  ランプのスペクトルである。窒素はガスポンプのメーターを 3 atm に設定し、1 時間充填した。図7(b)では真空紫外域である波長 160 nm 付近のピークを強く測定することができた。また、図8は  $N_2$  の充填時間毎の  $D_2$  ランプのスペクトルである。

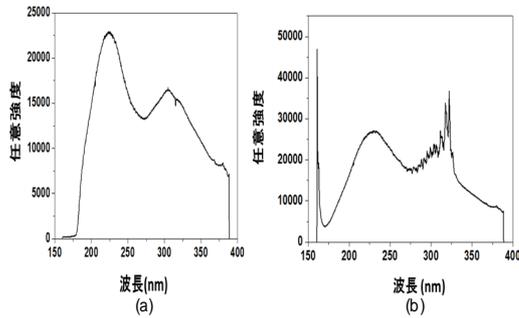


図7 (a)窒素充填前(b)充填後のD<sub>2</sub>ランプスペクトル

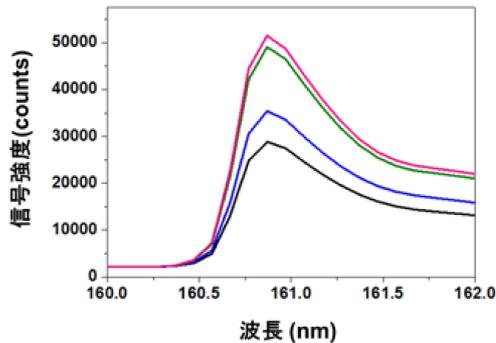


図8 真空紫外光信号の窒素充填時間依存性

図8のスペクトルからN<sub>2</sub>を充填するごとに真空紫外域の強度は増加していることがわかる。しかし、1時間以上N<sub>2</sub>を充填しても強度変化はあまり見られなかった。従って、本研究装置では真空紫外光を測定するためにはN<sub>2</sub>を1時間程度充填すればよいとわかった。

#### 4.3 真空紫外光発生条件についての考察

四光波混合において効率よく高調波を発生させるためには位相整合条件を満たす必要がある。レーザー光の伝搬距離のことをコヒーレント長という。レーザー光の集光距離がコヒーレント長と等しければ、理想的な集光条件のもと四光波混合を行うことが可能である。また、レイリー長の2倍の値が実際の集光距離(共焦点距離)となることから、この値をコヒーレント長と近い値に設定する必要がある。従って、本項ではコヒーレント長とレイリー長の計算を行い、本研究において高効率に四光波混合を行うことができるような条件を検討した。

コヒーレント長 $L_c$ は位相不整合 $\Delta k$ を割った値であり、式(1)で表される。

$$L_c = \pi / \Delta k \quad (1)$$

ここで、 $\Delta k$ は $\Delta k = 2k_1 - k_2 - k_3$  ( $k_{1-3}$ は波数ベクトル)で表される位相不整合である。これを既知の気体水素の屈折率の値を用いて、第四高調波、第五高調波対して計算した最適なコヒーレント長 $L_c/2$ をAr圧に対してプロットした結果をそれぞれ図9(a)、(b)に示す。

レイリー長の計算は、レンズに入射した際

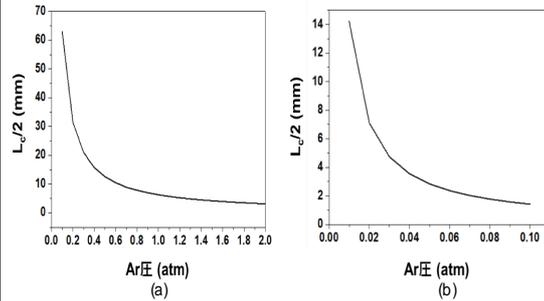


図9 (a) 第4高調波(b)第5高調波に対するコヒーレント長のAr圧力依存性

のビーム径を測定し、その値を以下の式(2)に代入して焦点でのビーム径 $W$ を計算した。その後、焦点でのビーム半径 $r_0$ を式(3)に代入することによりレイリー長 $X_R$ を計算し、その2倍である共焦点距離を求めた。

$$W = \pi \omega^2 / \lambda \quad (2)$$

$$X_R = \pi \omega_0^2 / \lambda \quad (3)$$

焦点距離500 mmのレンズで集光した際の波長800 nmのレーザー光の共焦点距離は20.4 mm、波長400 nmのレーザー光は10.2 mm、波長267 nmのレーザー光は6.7 mmであった。

高効率に四光波混合を引き起こし、深紫外域から真空紫外域の光を発生させるには、相互作用長とコヒーレント長が等しくなる必要がある。本研究では、波長400 nmの第二高調波1光子と波長267 nmの第三高調波2光子の四光波混合により第四高調波が発生している。第四高調波が最も効率よく発生するAr圧は0.8 atmであったが、このとき第四高調波発生最適なコヒーレント長は6.9 mmであり、第三高調波の共焦点距離もおよそ6.9 mmであった。従って、十分な相互作用長を取ることができたことにより高効率に第四高調波を発生することができたものと思われる。一方で、基本波と第三高調波の四光波混合による第五高調波発生に関しては、基本波の共焦点距離が20.4 mmであり、第三高調波の共焦点距離と比較してかなり長い。これが本実験において第五高調波の発生を制限する要因であったことが明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

大地田弘樹、財津慎一、今坂藤太郎、レーザーイオン化質量分析法への応用に向けた広帯域深紫外および真空紫外超短光パルスの発生、日本分析化学会第63年会、2014年9月17日、広島大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

財津慎一 (ZAITSU SHINICHI)  
九州大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：60423521

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：