

原子衝突研究協会誌 2008年第5巻第2号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



The Society for
**ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2008年3月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第5巻 第2号

目次

季村峯生さんの訃報に接して(松澤 通生)	... 3
解説 「強光子場下における有機分子のイオン化」(八ッ橋知幸, 中島信昭)	... 5
第15回原子衝突セミナーのご案内(行事委員会)	...22
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ(庶務)	...22
今月のユーザー名とパスワード	...23
編集委員会事務局の移転について(編集委員会)	...23

強光子場下における有機分子のイオン化

八ッ橋知幸, 中島信昭
大阪市立大学 大学院理学研究科
tomo@sci.osaka-cu.ac.jp

平成 20 年 2 月 13 日原稿受付

1. はじめに

高強度フェムト秒レーザーの出現は光化学の領域をはるかに越えた強度の光電場と分子の相互作用の研究を可能にした[1]. 現在の最高到達集光強度は実に 10^{21} Wcm^{-2} である[2]. 一方, 水素原子核と電子の間に働いている電場は 1 cm あたり約 50 億ボルトである. これは $3.5 \times 10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ に相当する. 高強度レーザーと分子の相互作用により 10^{13} Wcm^{-2} 付近では非共鳴多光子イオン化が生じ, さらに強度を上げると光電場によるイオン化が始まる. 図 1 に強光子場(強光電場)を印加したときの水素原子のポテンシャルを示した. 横軸を原子核から電子の距離とし, 交番電場が最大になった時を図示してある. レーザー電場の反転がイオン化に対して遅い場合(断熱)は電子がレーザー電場によって歪められたポテンシャル障壁を透過するトンネルイオン化, そして電子が障壁を越えて飛び出す障壁越えイオン化が起こる.

1995 年頃まで高強度レーザー科学研究の主要な対象はヘリウム, キセノンなどの希ガスや酸素, 窒素に代表されるような 2 原子分子であった. 希ガスでは ADK (Ammosov-Delone-Krainov) 理論[3], PPT (Perelomov-Popov-Terentev) 理論[4], KFR (Keldysh-Faisal-Reiss) 理論[5]などを初めとするイオン化理論との比較が議論されていた[6]. 一方, 有機分子を対象とした研究は 1995 年の Dewitt と Levis による芳香族化合物のイオン化が最初であろう [7]. 彼らの発見はそれまでのナノ秒, ピコ秒のレーザーによるイオン化

と異なり, 比較的低強度 (10^{13} Wcm^{-2}) のフェムト秒パルスを用いると有機分子の分子(親)イオンが主に生成するというものであった. 同様な結果は同年に Aicher ら[8]や Ledingham ら[9]によっても報告されている. ちなみに分子イオンは長らく親イオンと呼ばれていたが, ジェンダーの問題から最近では分子イオンと呼ぶようにしている. また, ここでは分子イオンが解離した 2 原子以上で構成されるイオンを分子解離イオンと呼び原子イオンと区別する. フラグメントイオンは分子解離イオンと原子イオンであるとする.

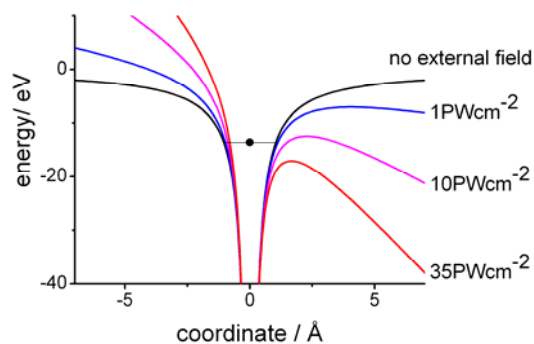


図 1: 強光子場により変形を受けた水素原子のポテンシャル

希ガスと有機分子の大きな違いはまずイオン化ポテンシャルである. 希ガスの場合はキセノンの 12.13 eV が最小であるが, 有機分子においては 5.95 eV から 16.2 eV までの範囲(垂直イオン化ポテンシャル)のものが市販で入手できる. そして最大の違いは解離過程の存在である. この存在が有機分子イオン化の最大の興味であり, 複雑な点である[10]. フラグメントイオンを伴わない分子イオン生成という発見以後様々な有機分

子が試みられた。しかし、フェムト秒パルスを用いても必ずしも分子イオンを生成しないことが明らかとなり、なぜ分子イオンが解離するかの議論が盛んとなった。これらの研究において重要な点の一つに集光強度の決定がある。希ガスの場合にはヘリウムのイオン化をADK理論で評価することにより集光強度を推定出来るが、有機分子の場合にはイオン化強度領域がヘリウムと大きく異なるため困難さを伴う。「集光強度の決定」及び我々の実験系に関しては2で述べ、「フェムト秒パルスによる分子イオンの生成」に関しては3で述べる。

一方、イオン化機構に関して抑制イオン化(suppressed ionization)という問題がある。これはイオン化速度がイオン化ポテンシャルによって一義的に決まらないという発見に発端がある。ほぼ同じイオン化ポテンシャルを有する希ガスと2原子分子であってもイオン化速度に違いが見られ、例えば窒素とアルゴンではほぼ同等なのに対して酸素とキセノンでは酸素の方がイオン化速度が小さい。有機分子では Hankin らが種々の有機分子のイオン化を試み、希ガスで予想されるイオン化速度より有機分子の方が遅いことを示している[11]。「有機分子の抑制イオン化」に関しては4にて述べる。

通常の電子衝撃法を用いた質量分析でも2価イオンの生成と解離(電荷分離)が観測されるが、レーザー強度が 10^{15} Wcm^{-2} に達すると価数の大きい分子イオンが生じるためクーロン反発により分子イオンは解離する。これを利用した共分散相関図(covariance mapping) [12]によるクラスタの解離過程の同定や、質量選別運動量画像法による詳細な2体、3体解離過程が検討されている[13]。 10^{16} Wcm^{-2} を越える電場イオン化領域では大多数の電子が飛び出し、残った多価の炭素イオンが互いのクーロン反発により解裂する。この現象はクーロン爆発と呼ばれている[14]。「有機分子のクーロン爆発」については5にて述べる。

最後に高強度レーザーによるイオン化を有機ハロゲン化合物の検出に用いた例として「微量

分析への応用」に関して6で、有機分子の超高速分光に用いた例として「超高速光誘起過程の観測:分子内電荷移動励起状態の観測」について7で述べる。

2. 集光強度の決定

a) 実験

我々はイオン化の実験(図2)に半導体レーザー励起チャープパルス増幅チタンサファイアレーザー(図3, Thales Laser Alpha100/XS, $0.8 \mu\text{m}$, $< 30 \text{ fs}$, $> 15 \text{ mJ}$, 100 Hz , RMS stability $\sim 1 \%$)と光パラメトリック発振・増幅器(Quantronix, Topas)を用いた。

イオンの分析には反射型飛行時間質量分析計(図4, Toyama, KNTOF-1800, $m/\Delta m > 2500$)を用いた。サンプルは気化して導入し、空間電荷効果を避けるため圧力を 10^{-5} Pa 台として実験を行った(背景圧力は $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下)。加速電極には $1 \text{ mm}\phi$ のピンホールあるいは $500 \mu\text{m}$ のスリットを明け、レーザーの集光部分で生成したイオンのみを検出するようにしてある。クーロン爆

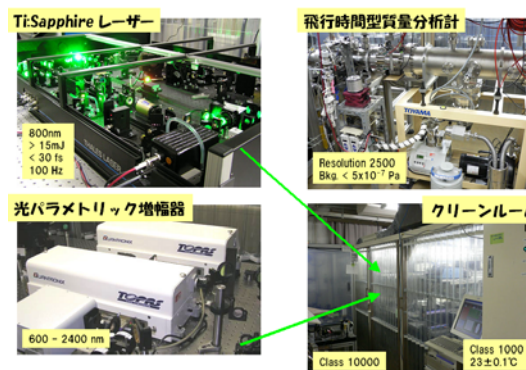


図2: 大阪市立大学に設置したレーザー装置

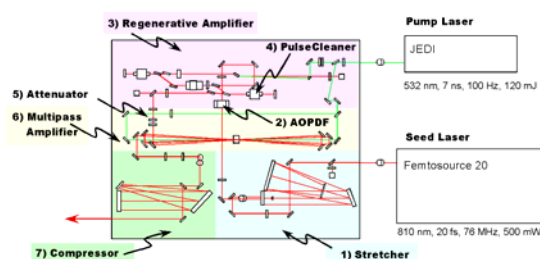


図3: 半導体レーザー励起チャープパルス増幅 Ti:Sapphire レーザー (100 Hz , 15 mJ , 30 fs) の構成図

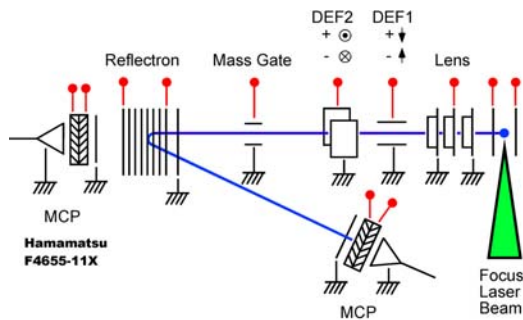


図4: 反射型飛行時間質量分析計の構成図

発の実験では質量分析計を直線型として用いた。

b) 集光強度

高強度レーザーを用いる場合は集光強度の見積もりが極めて重要である。通常はレーザーのパルスあたりのエネルギー、集光断面積、パルス幅から算出する、あるいは光電子スペクトル[15]からもとめる方法があるが、真空槽内での集光断面積を定常的に測定することは困難である。また、いずれにせよ体積効果を取り除くことは困難である[16]。一つの簡便な相対的方法として、希ガスのイオン収量から集光強度を見積もる方法がある[11]。全イオン収量を縦軸に、強度の対数を横軸にし、高強度側からイオン収量を外挿して強度軸と交差した点が飽和イオン化強度 (I_{sat}) である。これにより集光強度の絶対値を得る(図5)。この値はトンネルイオン化速度を求めるADK理論[3]から算出した値で再現出来、前述

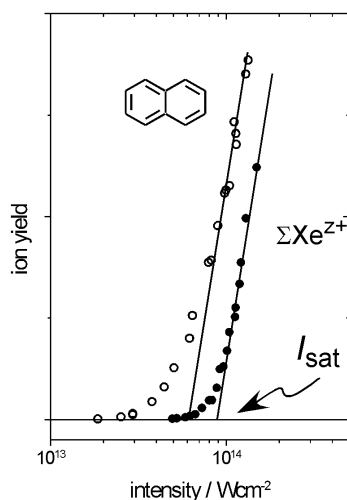


図5: 飽和レーザー強度 (I_{sat}) の決定方法:キセノン(●) およびナフタレン(o) 全イオン収量のレーザー強度依存性

した実験パラメーターから得られた値とは2倍以下の精度で合致する。

3. フェムト秒パルスによる分子イオンの生成 [10]

有機分子の定義を紐解くと CO, CO₂, 炭酸塩, シアン化合物などの簡単な炭素化合物を除いて、炭素原子を含む化合物が有機化合物に分類されている。前述したようにフェムト秒レーザーによる有機分子のイオン化の特筆すべき点の一つは、レーザー強度が 10^{13} Wcm^{-2} 程度の領域において分子イオンのみが観測され、分子イオンが解離したフラグメントイオンが非常に少ない例が見つかったことである[7]。この結果はナノ秒およびピコ秒レーザーをイオン化に用いた結果と対照的で、フェムト秒レーザーを用いたイオン化法は分子イオンの検出法として期待された。しかしながら、その後波長 $0.8 \mu\text{m}$ のパルスではフラグメントイオンが主に観測される事例が数多く見つかった。むしろ解離を決める第一の要因は分子イオンの安定性であるが、様々な要因がこれまで提案されてきた。例えば分子の大きさ、分極率、 σ 結合、 π 結合の数などである。また、解離機構に関しては内殻励起、電場変調ポテンシャル、白色光、電子再衝突などの寄与が提案された。他にも実験上の問題点、例えば強度の見積もりの不具合(レーザー強度が実際より小さく見積もられている)やイオン光学系の問題(集光点で生成したイオン以外も観測している)が指摘されている。

一般にカチオンラジカルは中性分子に比べて長波長側に吸収を有する。それ故たとえ中性分子が非共鳴イオン化されたとしても、生じたラジカルは吸収を有する可能性がある。一例として図6にポリマー中に固化したアミンにレーザー照射し、中性からカチオン状態に変化させたときの着色の様子を示した。我々は生じた分子イオンがレーザー光($0.8 \mu\text{m}$)と共鳴する場合には解離したイオンが多く生じること[17]、共鳴を避けた長波長パルス照射では波長が $0.8 \mu\text{m}$ や短波長の

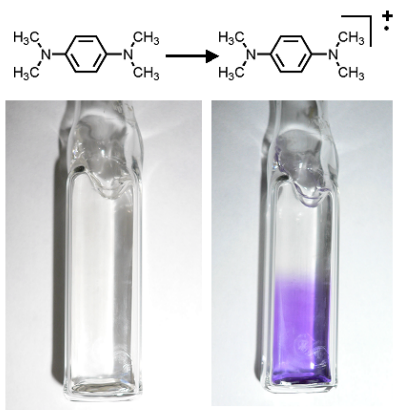


図 6: イオン化による *N, N, N', N'*-tetramethyl-1,4-phenylenediamine の着色(ポリマー中)

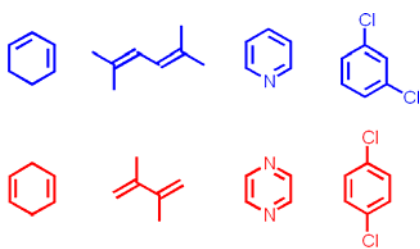


図 7: 波長 $0.8 \mu\text{m}$ (130 fs) レーザー照射により分子イオンを与える分子(上段)と解離イオンを与える分子(下段)

パルスを用いた場合と比べてフラグメントイオンの生成が劇的に抑制されることを見いだし[18], カチオンの励起状態が解離に関わっていることを明らかにした。

図 7 に示した化合物はそれぞれ構造が類似しているが, 波長 $0.8 \mu\text{m}$ パルスによるイオン化を行うと上段の分子では分子イオンが主に得られ, 下段の分子ではフラグメントイオンが主に生じる。これらの分子は全て $0.8 \mu\text{m}$ にイオンの吸収がないか, あるかで分別出来る。

他方, 強光子場による励起状態生成の可能性が Markevitch らにより提案されている[19]. イオン化領域以下の強度において, レーザー電場による揺動により電子が振盪され, 非断熱遷移により励起状態が生成することが理論計算により示されている[20]. イオンの解離については強光子場印加による Stark シフトの結果, 離散していた励起状態が連続状態的になり(吸収スペクトルの白色化), 結果レーザー電場が励起状態と結合し, 非断熱遷移によって生成した励起

状態を経てイオン化, さらにはイオンの励起状態も同様に連続的になるため非断熱遷移が起こり励起状態生成を経て解離する機構が提案されている. 実験的には非共鳴多光子励起による励起状態生成との区別が出来るかどうかはわからないが, 解離イオンの収率については計算結果と実験結果の合致が得られている[21]. ただし, この機構ではある特定の波長により解離が起こる事については説明が出来ない. 事実 Trushin らは金属カルボニル錯体を検討し, ニッケルテトラカルボニルでは短波長 ($0.81 \mu\text{m}$) 励起で分子イオンが, 長波長 ($1.35 \mu\text{m}$) 励起でフラグメントイオンが生成することを見出している. これは単に長波長のレーザー光を用いれば解離が抑えられるというわけではなく, 波長が $0.81 \mu\text{m}$ の場合はイオンと非共鳴, $1.35 \mu\text{m}$ ではイオンと共鳴の波長であることにより生じた結果である[22]. つまり, 依然として state-to-state の概念は有効であって, Stark シフトによる吸収スペクトルのブロードニングにより波長依存性が無くなるとは言えない。

また, イオンの共鳴があっても分子イオンを生成するという報告があるが[23], 吸収の結果, 解離ポテンシャルに達しない限り解離は付与エネルギー, 分子の振動モードや解離エネルギーが関わってくる RRKM(統計)的問題であり, レーザー強度やパルス幅そして構造に対する定量的な考察がないことには議論出来ない. もちろんレーザー強度が大きければ全ての分子は多価イオンとなりクーロン爆発により解離に至る。

図 8 にはナフタレンの結果を示した. ナフタレンカチオンラジカルの吸収のない $1.4 \mu\text{m}$ イオン化ではほぼ分子イオン (M^+) のみが生じ, さらに分子イオンは 3 価まで観測できている. この結果は解離が少なく, 多価のイオンが生成するという意味で原子様といえ, これまで波長 $0.8 \mu\text{m}$ によるイオン化では分解が多いために解析や理論との比較が困難であった分子のトンネルイオン化の研究がようやく可能になったといえる. 但し, $1.7 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ と強度が比較的大きいためクーロン反発により解離が生じている ($m/z = 26, 51$).

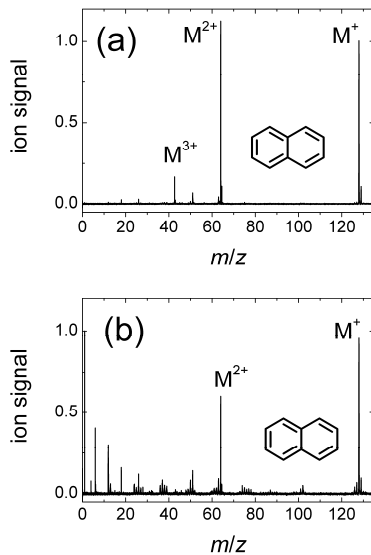


図 8: ナフタレンの質量スペクトル (a) 1.4 μm (130 fs) イオン化.
(b) 0.8 μm (45 fs) イオン化. レーザー強度は共に
 $1.7 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$. M^{2+} は 2 価の分子イオンを表す

種々の検討により、イオンの吸収スペクトルと分解には明確な相関があることが分かった。我々は光吸収によりイオンの励起状態が生成し、その後高速な内部転換(ic)を経ることにより励起エネルギーが振動エネルギーとして蓄積される、いわゆるホット分子機構[24]で分解が生じると解釈した(図 9)。励起—内部転換過程をパルス幅内で繰り返すことで内部エネルギーは増大し、分解速度は飛躍的に増大する。故に波長をイオンと非共鳴にする、あるいはパルス幅を短くすることにより分解を抑えることが出来ると期待できる[25]。実際 15 fs パルスを用いると解離イオンの割合が減少することを見出している[26]。

イオンの共鳴以外に分子イオン分解の有力な原因として電子の再衝突機構が提案されている。これはイオン化により放出された電子がレーザー

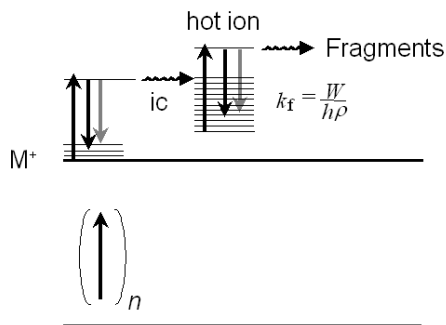


図 9: 提案した分子イオン解離機構の模式図. 文献 17b より転載

電場により加速され、電場の反転により再びイオンに衝突して分解を引き起こすというものである。事実、電子再衝突が原子や二原子分子での多価イオンの生成(電子再散乱)[27]や高次高調波発生(電子再衝突)[28]に大きく寄与していることが知られているが、有機分子ではほとんど検討されていない。1.4 μm では 0.8 μm に比べて同じ強度でも電場による動重力エネルギーが大きい(3.1 倍)ことから、衝突のエネルギーが大きく(10^{14} Wcm^{-2} で最大 58 eV)、この効果がより大きく現れると期待できる。円偏光を用いた場合は放出された電子の軌道が電場により歪められ、再衝突の確率はほぼ零となるはずであり、電子再衝突の効果が検証できる。

ここで、イオン化においては強度の定義も重要であることを述べておく。前述したように集光強度はレーザーのパルス当たりのエネルギー、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、有効強度を反映するからである。このことは実験的には知られていたが、Sureshらによってスケールリングファクターが提案されたのは最近である[29]。有効強度は直線偏光の強度を基準にし、希ガス(キセノン)のイオン収量が円偏光と直線偏光で同じになるように円偏光の強度を合わせたものである。図 10 に ADK 理論で求めたキセノンのイオン収量を示した。円偏光の強度を 1.3 倍すると直線偏光とイオン収量がほぼ同じになることが分かる。

ナフタレンにおいて有効強度に対し多価イオンの生成比率とフラグメントイオンの生成を比較した場合は図 11a から明らかなように、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(□)で増大が見られ、これは電子再散乱の影響であると言える。一方、図 11b から分かるとおりの $7 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ (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

の結果は振動モードの少ないベンゼン[30]や不安定な多価(3, 4価)の C_{60} [31]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. 電子衝突のエネルギーが振動モードに分配された場合, ナフタレン程度の分子になると一つのモードあたりに分配されるエネルギーが小さくなるため分解には至らないのだと言える[32].

$10^{15} \sim 10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ の領域では Mathur らにより

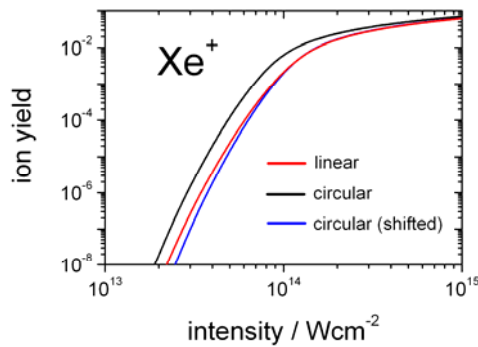


図 10: ADK 理論により得られたキセノン1価イオン収量の強度依存性

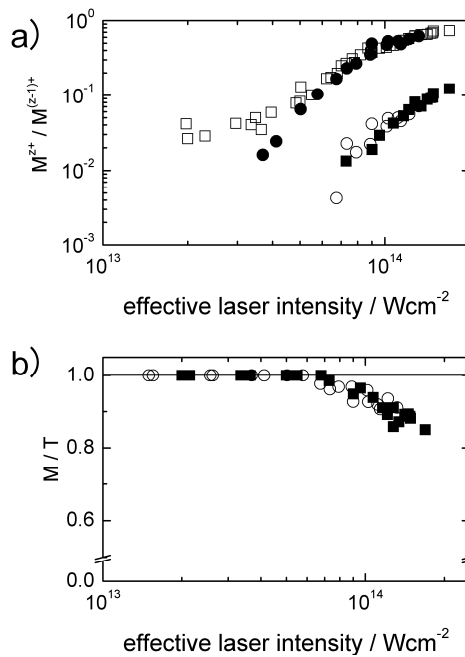


図 11: a) 有効レーザー強度 ($1.4 \mu\text{m}$, 130 fs) に対するナフタレン多価イオンの生成比率. 1価対2価 (●, ◻) および 2価対3価 (○, ◼). 円及び四角はそれぞれ円偏光, 直線偏光を表す. b) 全イオン収量 (T) に対する分子イオン (全ての価数の合計, M) 収量の比率. 円偏光 (○) および直線偏光 (◼). 文献 32 より転載

ベンゼン[33], アルコール[34]などが試みられ, 直線偏光と円偏光の差が議論されているが, 前述の有効強度は考慮しておらず, 電子再衝突の効果なのか, 有効強度の違いによるものなのかはわからない.

一方, 有効強度で比較した場合, 波長 $0.8 \mu\text{m}$ のパルスを用いると直線偏光よりも円偏光の方がアントラセンの解離が促進されることが分かった[35]. 図 12 には全イオン収量と分子イオン収量の有効レーザー強度依存性を示した. 全イオン収量は直線, 円偏光で変わらないが, 分子イオン収量は直線偏光を用いた場合の方が多い. 図 13 には分子イオンに対する水素脱離イオンの比率のレーザー強度依存性を示した. ここでは比較のために下軸には直線偏光の強度(有効強度), 上軸には円偏光の強度を示してある.

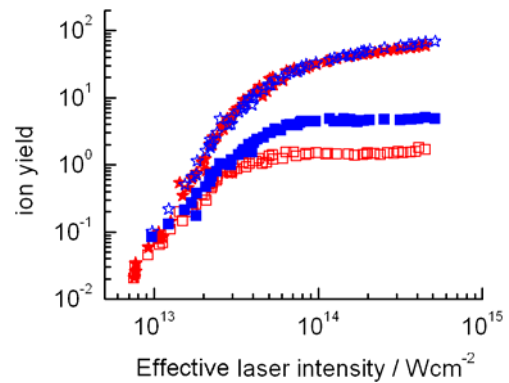


図 12: 直線偏光 (☆, ◼) および円偏光 (★, ◻) の波長 $0.8 \mu\text{m}$ (40 fs) パルスによりイオン化したアントラセンの全イオン (星) および分子イオン (四角) 収量.

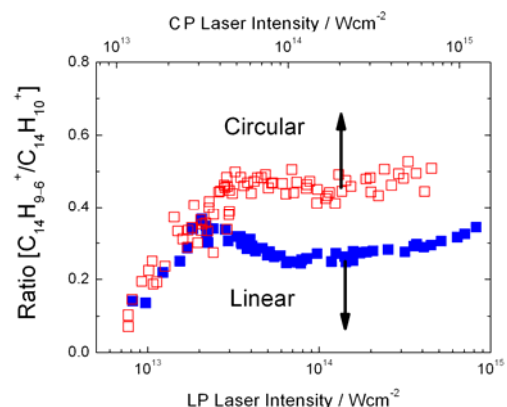


図 13: 直線 (◼) および円偏光 (◻) の $0.8 \mu\text{m}$ (40 fs) パルスにより生じたアントラセンのイオン収量比 ($C_{14}H_{9.6}^+ / C_{14}H_{10}^+$). 円偏光のレーザー強度軸は同収量のキセノンイオンを与える直線偏光の強度に合わせてある

$2 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ を越えると円偏光を用いた方が解離が増していることがわかる。これは電子再衝突による解離機構では理解できない。

図 14 にイオン化ならびにイオンの励起過程を図示した。飽和強度以上ではレーザーの集光体積にある分子はレーザーの偏光方向と分子軸方向に関わらずイオン化される。つまりイオン化された分子は多価となったり解離したりするが、最初に来る分子イオンの総量は偏光に関わらず同じである。しかしながら、イオンの励起はレーザーの偏光方向がイオンの遷移モーメントと揃わなくてはならない。つまり、円偏光の方が直線偏光を用いるより励起出来るイオンが多く、分解に至る確率が大きいといえる。

以上、解離とイオンの吸収スペクトルとの関係、パルス幅効果、偏光の影響を考慮すると、イオンの励起状態が解離に関わっていることは間違いないといえる。励起状態がどうやって生成するのか、つまりレーザーパルス後半で光吸収により生成するのか、電場による振盪で生成するのかはまだ議論されているが、近年では我々の提案したイオンの光吸収による励起状態生成が解離に結びつく事を支持する結果が種々報告されている[36].

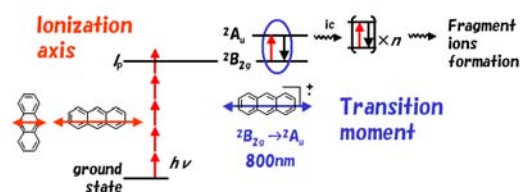


図 14: 波長 $0.8 \mu\text{m}$ パルスによるアントラセンのイオン化および後続励起過程の模式図

4. 有機分子の抑制イオン化 [37]

ほぼ同じイオン化ポテンシャルを有する希ガスと分子を比較した場合、イオン化速度が同等であるか、あるいは小さい事が実験、理論から検討されている[38]. 特に2原子分子では最高被占

軌道の対称性から議論が進み、抑制イオン化の原因として HOMO からの異方的な電子放出に起因する干渉効果が議論されている。さらに分子版 ADK 理論である MO-ADK[39]が提唱されており、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)でも議論されている[40]. しかしながら、いずれも複雑な非対称性分子に関しては軌道が複雑になるため議論の対象となっていない。また、イオン化機構が非共鳴多光子イオン化であるかトンネルイオン化であるかの議論も尽きない。分子のイオン化が起こる強度領域はおおよそ 10^{13} Wcm^{-2} 程度からであるが、原子のイオン化機構を判断する際によく用いられる Keldysh の γ 因子[5a]の値は例えばベンゼンの場合、波長 $0.8 \mu\text{m}$, $3 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ で 1.61 であり、非共鳴多光子領域にある。一方障壁越えイオン化[41]の値は $2.92 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ であり、矛盾が生じる。光電子スペクトルに現れる超閾イオン化特有の周期的なピークを観察することによりイオン化機構を判断している例があるが[42], いずれにせよ分子がイオン化する強度は非共鳴多光子あるいはトンネルイオン化どちらかとは非常に判断しづらい領域にある。

また、近年 ADK 理論を代表とする一電子近似のモデルが適当ではない事例が議論されており[43], 例えば金属のイオン化においても顕著な結果が報告されている[44]. 原因は多電子が関与した電子相関の結果であるとされているが、いずれにせよ(計算化学的に)比較的大きな分子の場合、最高被占軌道の対称性やその他の要因により抑制イオン化を解釈することは難しい。一方、ADK 理論はイオン化ポテンシャルが第一の因子であって計算も容易であり、第一近似としては未だ有用である。

Hankin らは種々の有機分子を試み、飽和イオン化強度 (I_{sat}) なる指標を導入してイオン化を定量的に評価することを試みた[11]. 試みた有機分子(22 種類)いずれも飽和イオン化強度は実験値の方が ADK 理論から得られる値よりも大きく、原子に比べてイオン化し難いことが示唆された。しかしながら、分子構造や分子物性との相関

に関する系統だった知見はほとんどない。そこで、我々はさらに広い(垂直)イオン化ポテンシャルの範囲、アミンでは 5.95 eV から 12.1 eV [37], メタン類では 9.54 eV から 13.60 eV の範囲[45]のものを対象に系統的なイオン化実験を行い、トンネルイオン化理論と比較した。

Hankin らにより試みられた分子(図 15, ○)の I_{sat} はトンネルイオン化速度を記述する ADK 理論[3]により得られた値(図 15 実線)から大きく外れているのに対して、アミンやメタン類はほぼ同等であることがわかる。

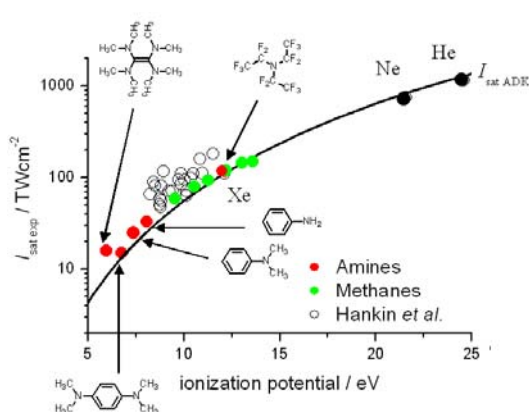


図 15: 波長 0.8 μm (45 fs) のパルスにより得られたアミン(●)およびメタン類(●)の飽和イオン化強度の実験値($I_{\text{sat exp}}$)とイオン化ポテンシャルの関係 [37, 45]. Hankin らによって得られた有機分子および希ガスの $I_{\text{sat exp}}$ (○, 0.8 μm , 44 fs [11])も示してある. 実線は ADK 理論によって得られた飽和レーザー強度($I_{\text{sat ADK}}$)

イオン化に関わらないとされてきた電子の関与が抑制イオン化の要因として近年注目されている。HOMO 以外からのイオン化と電子相関によるレーザー電場の遮蔽である。後者はポテンシャルの深い位置にいる電子が 10^{14} Wcm^{-2} 程度のレーザー電場でも分極(局在化)するため、結果トンネル障壁が増加してレーザー電場を実効的に遮蔽し、イオン化しにくくなることで説明される[40]。これまでイオン化では単一電子のみが考慮されてきたが、多電子系ではむしろこれらの考え方が自然であると思われる。また、トンネルイオン化ではイオン化する電子がレーザー電場に断熱的に追従出来るかどうかが重要である。

これらは全てレーザーの交番電場によるイオン化の特徴であり、分子構造、電子の属する分子軌道の性質に大きく影響を受けると予想される。これまで試みられた他の分子と異なり、アミンやメタン類では抑制イオン化が比較的小さい、つまり、多電子系にもかかわらず一電子近似である ADK 理論で記述できたことはアミンやメタン類の電子放出に特徴があり、原子(希ガス)様のイオン化様式であることを意味している。アミンやハロゲン化メタン類の電子放出は窒素上、ハロゲン上の非共有電子を含む π 電子からである。局在化した非共有電子は電場に断熱的に追従しやすく、また、ベンゼン環の π 電子による遮蔽効果が小さいと期待できる。これは非局在化した π 電子のイオン化とは対照的であり、アミンやハロゲン化メタン類の特徴的な原子様のイオン化は分子軌道に強く依存した高強度レーザー電場イオン化の特徴を明確に示した結果だと言える。

5. 有機分子のクーロン爆発 [46]

クーロン爆発としては原子まで還元される超高強度領域 ($> 10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$) での研究と分子解離イオンが主に見られる強度領域の研究に分かれる。前者では 1995 年に 10^{15} Wcm^{-2} 領域において Cornaggia によりアセチレン系分子のクーロン爆発過程が共分散相関図を用いて検討された[47]。また、比較対称性の良いフラーレンやベンゼンなどが 10^{16} Wcm^{-2} を越える強度領域で江[48]や清水[49]らによって研究された。その結果、charge-hopping 過程によるレーザーの偏光方向への多価原子イオンの異方的爆発と分子変形の関係、運動エネルギーと価数の関係、運動エネルギーと分子の大きさの関係、重原子による爆発の阻害効果など興味深い結果が得られた[50]。

一方、分子解離イオンについての報告例はそれほど多くない。分子解離イオンに着目したものとしてはハロゲン化メタン[51]やヘテロ環を有す

る分子[52], アルコール[53]等々の研究がある. 特にアルコールに関しては質量選別運動量画像法により詳細な2体, 3体解離過程が検討されている[53].

多原子分子における解離に際して2つの結合が切断される場合や, 放出源が確定出来ない分子解離イオンの場合は分子構造に由来する爆発を明確に示すことは困難である. そこで我々は擬1次元的自由度を有する三重結合に着目し, その剛直性に由来する分子構造特異的なクーロン爆発を明らかとした [46].

図 16 にレーザーの偏光方向をイオンの飛行軸に対して平行にした時の ethynylbenzene の結果を示した. フラグメントイオンのピークが分裂しているのはクーロン爆発によりイオンが飛行軸に対して前後に放出される事に起因している. 図から三重結合の末端を重水素化することにより分裂ピークが $m/z = 13$ から 14 になる事が分かる. これは末端 CD (CH)が運動エネルギー(約 5 eV)を伴いレーザーの偏光方向に特異的に異方的爆発を起こしているためである. 図 17 にはレーザーの偏光方向をイオンの飛行軸に平行にした場合と直交とした場合における ethynylbenzene-*d* の水素および重水素イオンの運動エネルギー分布を示した. 水素イオンは等

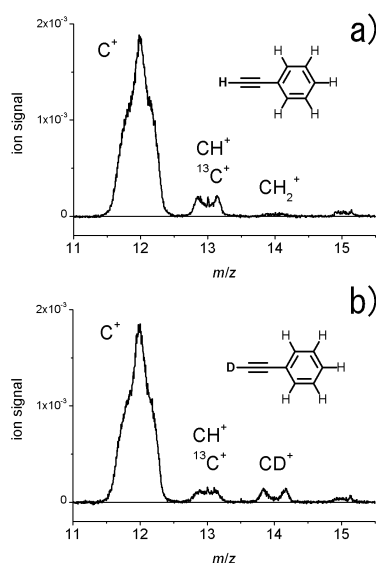


図 16: 波長 800 nm (40 fs, $4.3 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$)パルスによりイオン化した Ethynylbenzene-*h* (a) および-*d* (b) の質量スペクトル. レーザーの偏光方向はイオンの飛行軸に対して平行

方的に放出されているのに対し, 重水素イオンの放出はほぼ完全にレーザーの偏光方向に放出されていることが分かる. また, CD が得られるということは結合解離エネルギーの大きい三重結合が切断されている. このような過程は RRKM 的な結合解裂ではなくクーロン反発による解離であることを意味している. 同時に C_2D^+ , そして C_3D^+ までもが異方性を伴って観測されており, エチニル基に関わる部分が全てレーザー偏光方向に沿って爆発していることが分かった.

また, 爆発した水素, 重水素イオンの運動エネルギーは $3.1 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ において平均 35 eV, 最大 80 eV であり, これだけのエネルギーを得るには隣接炭素原子が少なくとも4個になっていなければならない. レーザー電場による電子の振盪によって過渡的な電荷の局在化が起こり爆発するものと考えられる. アントラセンにおける 40 eV の水素イオン放出においても電子-正孔局在化により説明されているが[54], 三重結合の末端のみに着目することにより, 過渡的な電荷の局在化と異方性放出が明確に示せたと考えてい

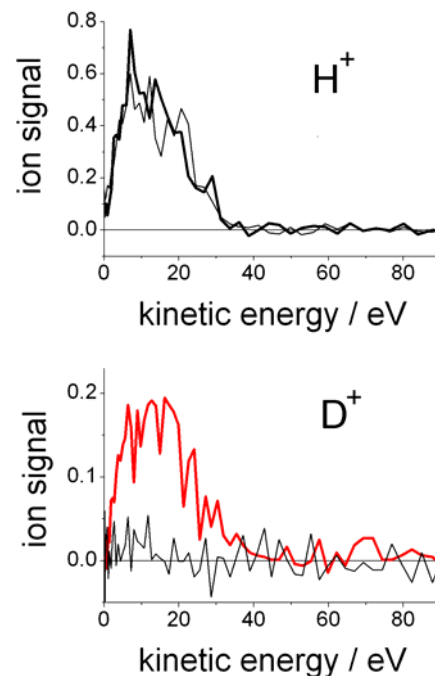


図 17: Ethynylbenzene-*d* のイオン化で生じた水素および重水素イオンの運動エネルギースペクトル(800 nm, 40 fs, $1.5 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$). レーザーの偏光方向はイオンの飛行軸に対して平行(太実線)および直交(実線)として測定

る(図 18). 単一分子からの高エネルギープロトン放出は分子内水素移動過程[55]と合わせて非常に興味深い課題であるといえる.

6. 微量分析への応用 [56]

テトラクロロダイオキシンを代表とする環境汚染物質であるハロゲン化物では、重原子効果による系間交差速度の増大のために蛍光による検出が困難な場合がある. 特に多ハロゲン化物では励起状態の寿命が短いため共鳴イオン化法も適用しづらい. 高強度フェムト秒レーザーによるイオン化では非共鳴多光子, あるいはトンネルイオン化によりイオンが生じるため, あらゆる分子がイオン化できる.

しかしながら, 分子を問わずイオン化できる反面, **3**で述べた理由で分解も生じてしまう. 図 19 には波長 $0.8 \mu\text{m}$ のパルスでイオン化した芳香族ハロゲン化物の結果を示した[17b]. イオンの吸収と分解には明確な相関があり, 例えば図中枠で囲った2塩素置換体では置換位置によってイオンの吸収が異なるためにパラ体では分解が多く生じ, オルト, メタ体では分子イオンが生じた. 質量分析では同一質量の分子は区別出来ないため, 共鳴による分解は異性体の区別にもある程度有効であると言える. イオン化波長を選ぶ事によりダイオキシン類の検出に関して有効であるという結果を得ている. 無置換のダイオキシンの場合, $1.4 \cdot \text{m}$ では分子イオンの生成比 100 %が可能であり, 三塩素置換体ではフラグメ

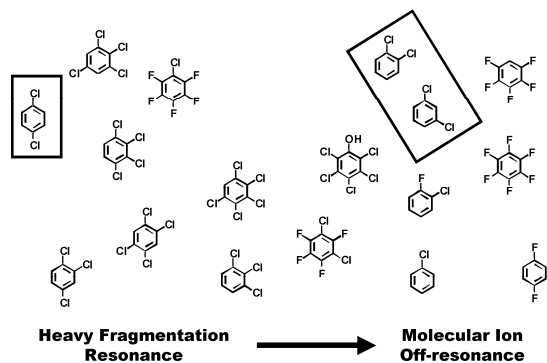


図 19: $0.8 \mu\text{m}$ (130 fs) によりイオン化を試みたハロゲン化ベンゼン[17b]

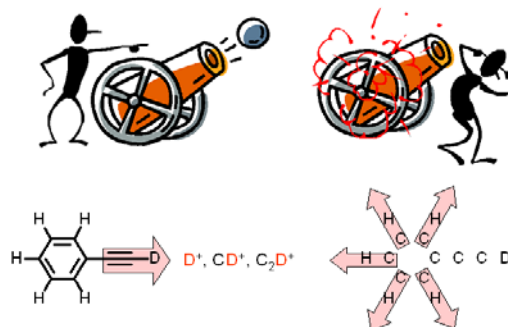


図 18: レーザー偏光方向に沿って放出されるエチニル基由来のフラグメントイオンと等方的に放出されるベンゼン環由来のフラグメントイオン

ントイオンが多く見られるものの分子イオンは明瞭に観測できた(図 20).

また, 本イオン化法ではフラグメントイオンの生成分布が電子衝突イオン化法などの場合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. さらに, 強度や波長を選択すれば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)どちらも可能である. REMPI によりダイオキシンを峻別する手法が提案されているが[57], 極めて選択性が高い一方, 分子を極低温にする必要がある.

他に爆発物検知の観点からフェムト秒イオン化法のニトロ化合物への適用を試みているグループがある[58]. 我々もダイオキシンの他に本手法により環境ホルモンである長鎖アルキル基を有するフェノール類の検出を検討している[59].

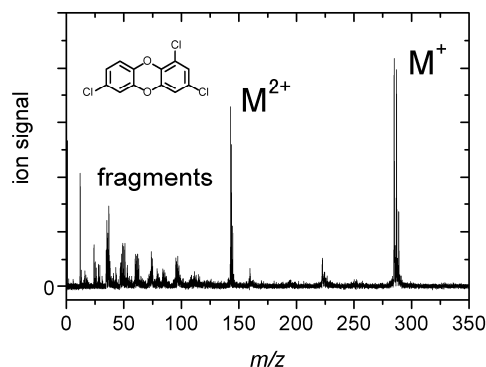


図 20: 1,3,6-Trichlorodibenzo-*p*-dioxin の質量スペクトル($1.4 \mu\text{m}$, 130 fs, $6.6 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$). 文献 10a より転載

7. 超高速光誘起過程の観測: 分子内電荷移動励起状態の観測 [60]

高強度レーザー場中での分子イオンの吸収の重要性は東京大学の板倉ら[61], マックスプランク量子光学研究所の Fuß ら[62]によっても見いだされた. これをきっかけに共通の研究対象である分子内電荷移動励起状態[63]の励起ダイナミクスについて, イオン化の波長効果を中心としてマックスプランク量子光学研究所の Fuß, Schmid, Trushin との共同研究を行った.

7.1 イオン化による検出法

超高速光反応の観測に高強度レーザーによる非共鳴イオン化・質量分析検出を用いた[64]. 蛍光検出では検出することができない, いわゆる **Dark State** が存在するが, 非共鳴イオン化では全ての状態がイオン化検出にかかるため **Dark State** は存在しない. また, 時間原点の決定も容易である. この手法では分子イオンに加え, フラグメントイオンが生じるが, その生成の割合はポテンシャル曲面上の位置に依存する. なぜなら, 紫外光励起により生じた波束がポテンシャル曲面を滑り落ちるに従い振動の余剰エネルギーが大きくなり, イオン化された場合はその余剰エネルギーによりイオンの分解が起きるからである. いくつかのフラグメント分子が生成する場合, ポテンシャル曲面上の場所によりそれぞれの生成比率に違いが出るため時間挙動は異なる. フラグメントの種類が多ければ多数の速度を正確に求めることが出来る. これまで金属カルボニル錯体[65], シス-トランス異性化[66], 開環反応[62]などについて成功を収めている.

さらに, 2で述べたように生成したイオンが光吸収による分解を起こすことから, 異性体の区別, 励起状態間の区別が可能であり, イオン化波長を様々に変えて試みた結果, この手法が下記に示すようにコヒーレント振動の検出や, 異なる励起状態の区別などに非常に有用であることを明らかにした[60].

7.2 コヒーレント振動の検出

4-アミノベンゾニトリル類(図 21)の S_2 (L_a 励起)からの励起ポテンシャル曲面上の波束の動き(図 22)を検討した. ベンゾニトリル類を第二励起状態に励起(270 nm, 75 fs, $<10^9$ Wcm $^{-2}$)した後, 遅延をつけて種々の波長のパルスでイオン化(405 nm – 2.1 μ m, 40 – 60 fs, 10^{13} Wcm $^{-2}$)した. 両者の偏光面は異方性の測定以外はマジックアングルとした.

L_a 上に発生させた波束は円錐型交差(CI)を経て 100 fs 以内に L_b および CT(分子内電荷移動励起状態)に分岐した. 一旦 CT 状態に移った波束が S_1 (L_b)にある波束と交わり合う時間は 2 ps 以内であった. イオン化波長を可視部から赤外領域まで広い範囲で変化させた結果, 長波長の光でイオン化することでより詳細に反応を観察することが可能になった. 図 23 ではイオン化波長を 1.3 μ m にすることによりコヒーレント振動に加え初期の減衰が明瞭に観測出来ていることがわかる.

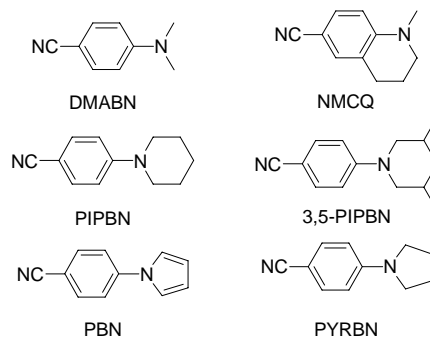


図 21: 解離性イオン化法による時間分解測定実験に用いたアミノベンゾニトリル類の構造式

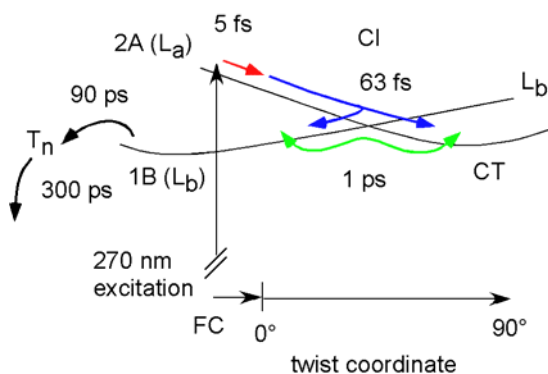


図 22: DMABN の励起状態動力学 [67].

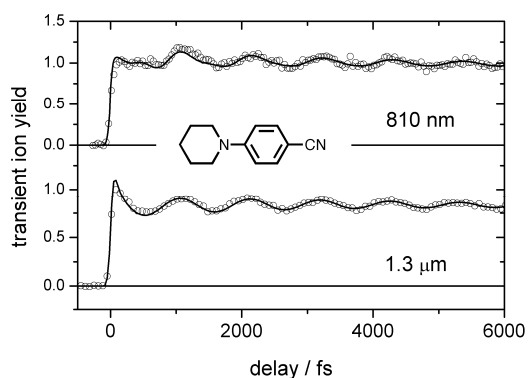


図 23: PIPBN ($m/z = 185, (M-H)^+$)の時間分解質量スペクトル。イオン化波長は図中に明記。実線はコヒーレント振動を考慮したフィッティング結果

DMABN について得られたコヒーレント振動 (図 24) を解析した結果, 量子化学計算, 超音速ジェット中での振動分光の結果を基に $S_1 (L_b)$ での振動がこれまで長年の議論の対象であった $\text{twist} (\theta)$ および $\text{arching} / \text{inversion} / \text{pyramidalization} / \text{wagging} (\omega)$ の高位の振動モード (図 25) に帰属できた [68].

一方, PIPBN [69] では後者, PYRBN [70] では前者の振動に帰属できた。帰属には分子軌道法により得られた振動数と実際に得られたコヒーレント振動を比較することになるが, 絶対値を比較して結論することは困難である。そのため PIPBN と 3,5-PIPBN のように質量効果のみが現れる分子の振動数の相対比を計算値の相対比と比較した。

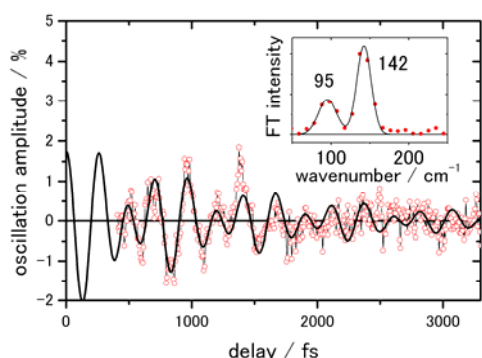


図 24: DMABN ($m/z = 146, M^+$)イオン信号のコヒーレント振動部分。イオン化波長は $2.1 \mu\text{m}$ 。挿入図は振動部分をフーリエ変換したもの。実線はコヒーレント振動を考慮したフィッティング結果。文献 68 より転載 [71]

イオン化が効率よく起こるのは L_b 状態とイオン状態のエネルギー差が最も小さい位置であり, エネルギー差が大きい位置ではイオン化の効率は悪い。そのため波束の往復によりイオン化収量にコヒーレントな振動が現れることになる。イオン信号の変調の度合いは図 26 に示すように L_b 状態およびイオンのポテンシャル曲面間のエネルギー差, つまり相対的な形状 (位置) の違いにより決まる。

PIPBN では $\text{arching} (\omega)$ のポテンシャル曲面はピペリジノ環の立体的な束縛によりイオンと中性では大きくずれているが, $\text{twist} (\theta)$ は曲率の違いのみである。一方 DMABN では両者のモードとも曲率の違いのみである。その相違が振幅の変調の大きさ (PIPBN では ω が大きく観測でき, θ はそれに隠れている。一方, DMABN では小

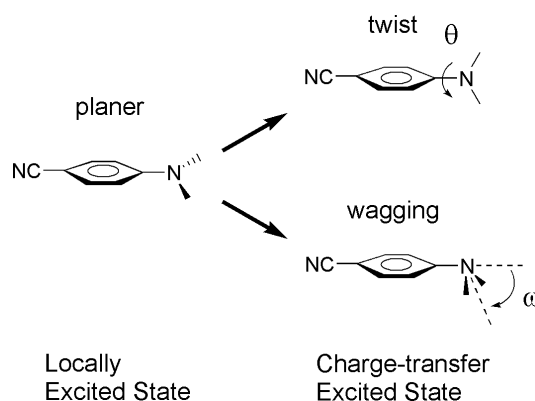


図 25: DMABN の分子内電荷移動に伴って起こる構造変化の提案例

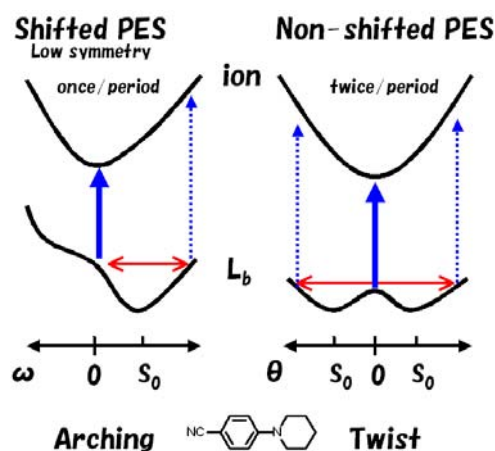


図 26: Arching (ω) および $\text{twist} (\theta)$ の変位に対する PIPBN の励起状態およびイオン状態のポテンシャルエネルギー曲面

さいが両者が観測できた)に関係している. また PIPBN ではコヒーレント振動が現れる周期も arching 軸では波束の 1 往復で 1 回なのに対して twist 軸では 2 回現れる. コヒーレント振動は波束が CI から S_1 へのポテンシャル曲面に沿って加速されることにより励起されることから(図 22), CI は S_1 (L_b)の極小から twist / arching の振動モード軸の方向に変位した位置にあると期待出来る. また, CI は S_1 と CT の間にあることから, 同時にこれは CT の反応軸(twist, arching)の方向も示していることになる.

7.3 励起状態間の識別

a) 気相での CT 状態の生成 [67]

紫外励起パルスとイオン化検出パルスの偏光面を平行および直交状態にしてそれぞれ過渡イオン信号 S_{\parallel} (平行), S_{\perp} (直交)を測定し, 式 1 により異方性を求めることが出来る. 異方性の結果から同一ポテンシャル曲面上での異なる励起状態 (L_a と CT)の識別が可能である.

$$\text{anisotropy} = \frac{S_{\parallel} - S_{\perp}}{S_{\parallel} + 2S_{\perp}} \quad (1)$$

波長 $0.81 \mu\text{m}$ のパルスでイオン化した場合, 分子イオン信号に異方性は見られず, 解離イオンのみに異方性が見られた. これは図 27 によって説明できる. Franck-Condon (FC) 状態に励起された状態でイオン化するとイオン状態は $0.81 \mu\text{m}$ に吸収を持たないため, 分解せずに分子イオンが生じる. この場合多光子イオン化は分子の配向を問わないので紫外励起パルスに対す

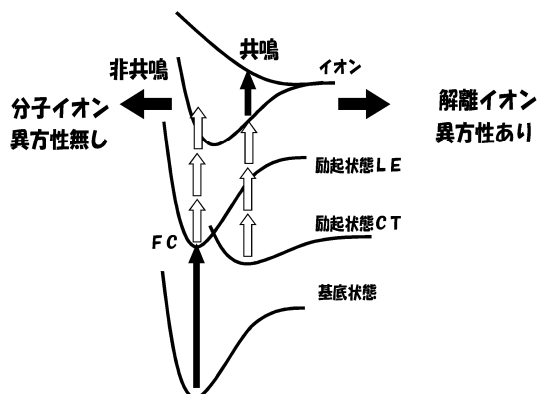


図 27: 異方性発現の概念図

るイオン化検出パルス間の相対偏光面を変えてもイオン信号に変化は生じない. 一方, 波束が異なる励起状態 (CT)に移ると, 大きな構造変化を伴うためイオン状態が $0.81 \mu\text{m}$ に吸収を持ち, その結果解離イオンが生じる. このため解離イオンにのみ異方性が現れることになる. これは気相中においても過渡的にはあるが CT 状態が生じていることを示す明確な証拠である.

b) L_b 状態の生成過程 [68]

分子イオンでもイオン化波長を選ぶと異方性が見られる. 625 nm でイオン化した場合は初めから異方性が見られ, これは FC 位置での L_a 状態が 625 nm に吸収を有しており, 励起状態を経てイオン化するからである.

一方 $2.1 \mu\text{m}$ でのイオン化では異方性が遅れて生じている (図 28). これは図 29 によって説明できる. L_a 状態に励起された波束はポテンシャル曲面を滑り落ちていくが, より上の励起状態とは $2.1 \mu\text{m}$ の検出パルスでは遷移が生じないため異方性はない. しかし, 円錐型交差 (CI) を経て波束が CT 状態と L_b 状態に分岐した後は L_b と L_a 間のエネルギー差が $2.1 \mu\text{m}$ に相当するため共鳴遷移が起き L_a を介してイオン化するため, 結果として異方性が遅れを伴って現れるのである.

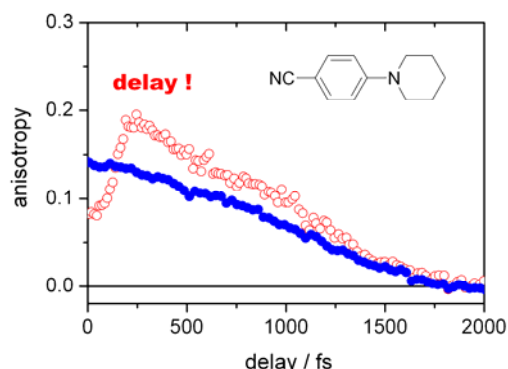


図 28: PIPBN 分子イオン異方性の励起-検出遅延時間依存性. イオン化波長は 625 nm (●)および $2.1 \mu\text{m}$ (○)

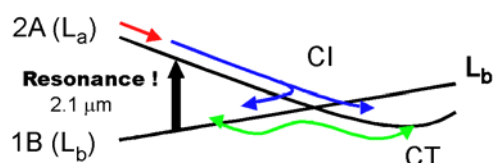


図 29: 波長 $2.1 \mu\text{m}$ パルスによるイオン化において異方性が遅れて発現する起源の概念図

c) 対称性の帰属 [70]

CT 状態の対称性の帰属について PYRBN では計算, 実験両方で 2A という結果が得られているが, π 電子を PYRBN に比べて4つ多く有する PBN では 1B, 2A あるいはその両者という計算結果が出ており, 明らかではなかった. しかし, 我々の実験では異方性は正となり, これはイオンの遷移モーメントの方向が紫外励起パルスと平行(分子軸方向), つまり対称性は 2A であることを示している. 図 30 に量子化学計算により得られた twist 軸に対するイオン状態の準位図と π 軌道の準位図を示した. CT 状態の生成が HOMO (a_2) から LUMO (b_1) への遷移とした場合, イオンの基底状態は A_2 であり, イオンの吸収が 2A となるのは $A_2 - A_2$ の遷移である. 他方, CT 状態の生成が HOMO - 1 (b_1) から LUMO (b_1) への遷移であればイオンの基底状態は B_1 であり, イオンの吸収が 2A となるのは PYRBN と同じく $B_1 - B_1$ の遷移である. 理論計算によると前者は twist による構造変化ではエネルギー差の変化はなく, 後者ではエネルギー差が小さくなる. 以上のことから PBN でも PYRBN と同様 CT 状態は L_a に帰属した.

以上のように本手法においては非共鳴イオン化を用いて検出しているが, 波長を選択すること

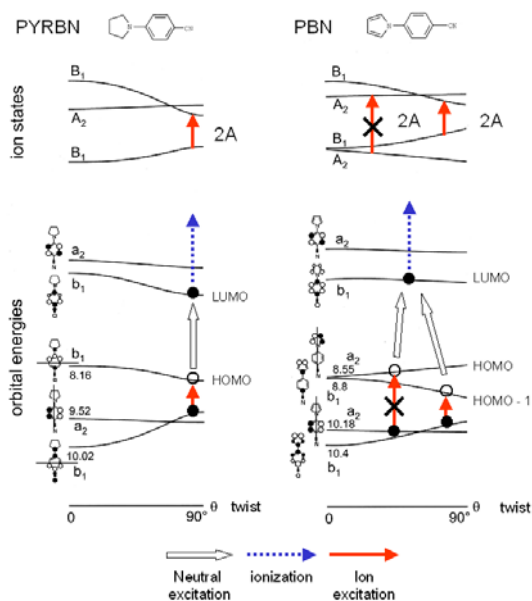


図 30: (上)イオン状態の準位図, (下)twist 軸に沿った π 軌道の準位図. 文献 70 より転載[72]

により共鳴条件を励起状態やイオン状態で得ることが出来る. 励起状態の動的挙動の観測手段としてイオン化による検出法の新たな可能性を示すことが出来たといえる.

8. おわりに

ここでは強光子場下における有機分子のイオン化について我々の研究を中心に紹介した. 現在我々は分子とレーザー場との相互作用について基礎的なイオン化過程の検討と, 得られた知見を基とした微量分析などへの応用を試みている. 本稿の内容は全て気相の分子を対象としたものであったが, 現在は溶液, そして固体を対象とした研究を進めている.

本研究の一部は文部科学省 科学研究費補助金 特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御/強光子場による有機分子のイオン化・クーロン爆発」の一環として行われた. 微量分析への応用は(財)レーザー技術総合研究所の島田義則氏, 溝口竜二氏(現レーザー技術振興センター)との共同研究である. 10^{16} Wcm^{-2} 以上の高強度領域におけるクーロン爆発の研究は京都大学化学研究所の阪部周二教授, 清水政二博士(現 三星ダイヤモンド工業)との共同研究である. 超高速光反応観測はドイツ, マックス・プランク量子光学研究所の Werner Fuß 博士, Wolfram E. Schmid 博士, Sergei A. Trushin 博士との共同研究であり, マックス・プランク学会研究奨励金, アレクサンダー・フォン・フンボルト財団研究奨励金により行われた.

研究室ホームページ

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/laser/>

八ッ橋ホームページ

<http://www.laserchem.jp>

参考文献

- [1] N. Nakashima, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, S. Sakabe, and Y. Izawa, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 131 (2000).
- [2] <http://www.guinnessworldrecords.com/>
- [3] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov, *Sov. Phys. JETP*, **64**, 1191 (1986).
- [4] A. M. Perlmov, V. S. Popov, and M. V. Terentev, *Sov. Phys. JETP*, **23**, 924 (1966).
- [5] a) L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP*, **20**, 1307 (1965), b) F. H. M. Faisal, *J. Phys. B*, **6**, L89 (1973), c) H. R. Reiss, *Phys. Rev. A*, **22**, 1786 (1980).
- [6] S. L. Chin, in: S. H. Lin, A.A. Villaeys, Y. Fujimura (Eds.), *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy* vol. 16, World Scientific Pub., Singapore, 2006. pp.249.
- [7] M. J. Dewitt, and R. J. Levis, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8670 (1995).
- [8] K. P. Aicher, U. Wilhelm, and J. Grotemeyer, *J. Am. Mass Spectrom.*, **6**, 1059 (1995).
- [9] K. W. D. Ledingham, R. M. Deas, A. Marshall, T. McCanny, R. P. Singhal, H. S. Kilic, C. Cosmidis, A. J. Langley, and W. Shaikh, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **9**, 1522 (1995).
- [10] a) N. Nakashima, T. Yatsuhashi, M. Murakami, R. Mizoguchi and Y. Shimada, in: S. H. Lin, A.A. Villaeys, Y. Fujimura (Eds.), *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy* vol. 17, World Scientific Pub., Singapore, 2006, pp.179; b) N. Nakashima, and T. Yatsuhashi, in: K. Yamanouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante (Eds.), *Springer Series in Chemical Physics* vol. 85, Springer, Berlin, 2007, pp.25.
- [11] S. M. Hankin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, *Phys. Rev. A*, **64**, 013405 (2001).
- [12] L. J. Frasinski, K. Codling, and P. A. Hatherly, *Science*, **246**, 1029 (1989).
- [13] A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1127 (1999).
- [14] L. J. Frasinski, K. Codling, Barr J. Hatherly, I. N. Ross, and W. T. Toner, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2424 (1987).
- [15] B. Walker, B. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1227 (1994).
- [16] E. P. Benis, J. F. Xia, X. M. Tong, M. Faheem, M. Zamkov, B. Shan, P. Richard, and Z. Chang, *Phys. Rev. A*, **70**, 025401 (2004).
- [17] a) H. Harada, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, S. Sakabe, Y. Izawa and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 563 (2001). b) H. Harada, M. Tanaka, M. Murakami, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, S. Sakabe Y. Izawa, S. Tojo and T. Majima, *J. Phys. Chem. A.*, **107**, 6580 (2003).
- [18] M. Murakami, R. Mizoguchi, Y. Shimada, T. Yatsuhashi, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 238 (2005).
- [19] A. N. Markevitch, S. M. Smith, D. A. Romanov, H. B. Schlegel, M. Yu Ivanov, and R. J. Levis, *Phys. Rev. A*, **68**, 011402 (2003).
- [20] X. Li, S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, R. J. Levis, and H. B. Schlegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 233 (2005).
- [21] A. N. Markevitch, D. A. Romanov, S. M. Smith, H. B. Schlegel, M. Y. Ivanov, and R. J. Levis, *Phys. Rev. A.*, **69**, 013401 (2004).
- [22] S. A. Trushin, W. Fuß, and W.E. Schmid, *J. Phys. B* **37**, 3987 (2004).
- [23] L. Robson, K. W. D. Ledingham, A. D. Tasker, P. McKenna, T. McCanny, C. Kosmidis, D. A. Jaroszynski, D. R. Jones, R. C. Issac, and S. Jamieson, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 382 (2002).
- [24] N. Nakashima and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7763 (1989); T. Yatsuhashi and N. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 579 (2001).
- [25] 溝口竜二, 島田義則, 篠原秀則, 八ッ橋知

- 幸, 中島信昭, *レーザー研究*, **32**, 717 (2004).
- [26] M. Tanaka, S. Panja, M. Murakami, T. Yatsushashi, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **427**, 255 (2006).
- [27] V. R. Bhardwaj, S. A. Aseyev, M. Mehendale, G. L. Yudin, D. M. Villeneuve, D. M. Rayner, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3522 (2001).
- [28] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1994 (1993).
- [29] M. Suresh, J. McKenna, B. Srigengan, I. D. Williams, E. M. L. English, S. L. Stebbings, W. A. Bryan, W. R. Newell, E. J. Divall, C. J. Hooker, and A. J. Langley, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **235**, 216 (2005).
- [30] V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 253003 (2001).
- [31] V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 043001 (2004).
- [32] T. Yatsushashi and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9414 (2005).
- [33] F. A. Rajgara, M. Krishnamurthy, and D. Mathur, *Phys. Rev. A*, **68**, 023407 (2003).
- [34] F. A. Rajgara, M. Krishnamurthy, and D. Mathur, *J. Chem. Phys.*, **119**, 12224 (2003).
- [35] M. Murakami, M. Tanaka, T. Yatsushashi, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, **126**, 104304 (2007).
- [36] B. J. Pearson, S. R. Nichols, T. Weinacht, *J. Phys. Chem. A*, **127**, 131101 (2007); D. Wu, Q. Wang, X. Cheng, M. Jin, X. Li, Z. Hu, and D. Ding, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 9494 (2007).
- [37] T. Yatsushashi, T. Obayashi, M. Tanaka, M. Murakami, and N. Nakashima, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 7763 (2006).
- [38] M. J. DeWitt, E. Wells, and R. R. Jones, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 153001 (2001).
- [39] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, **66**, 033402 (2002).
- [40] K. Shiratori, K. Nobusada, and K. Yabana, K. *Chem. Phys. Lett.*, **404**, 365 (2005).
- [41] S. Augst, D. Strickland, D. D. Meyerhofer, S. L. Chin, and J. H. Eberly, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2212 (1989).
- [42] N. P. Moore, A. N. Markevitch, and R. J. Levis, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1107 (2002); E. E. B. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchapyguine, M. Wittmann, and I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2128 (2000); D. Mathur, T. Hatamoto, M. Okunishi, G. Prümper, T. Lischke, K. Shimada, and K. Ueda, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 9299 (2007).
- [43] M. Lezius, V. Blanchet, M. Yu Ivanov, and A. Stolow, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1575 (2002).
- [44] M. Smits, C. A. de Lange, A. Stolow, and D. M. Rayner, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 213003 (2004).
- [45] M. Tanaka, M. Murakami, T. Yatsushashi, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, **127**, 104314 (2007).
- [46] T. Yatsushashi, M. Murakami, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, **126**, 194316 (2007).
- [47] C. Cornaggia, *Phys. Rev. A*, **52**, R4328 (1995); C. Cornaggia, M. Schmidt, and D. Normand, *Phys. Rev. A*, **51**, 1431 (1995).
- [48] J. Kou, V. Zhakhovskii, S. Sakabe, K. Nishihara, S. Shimizu, S. Kawato, M. Hashida, K. Shimizu, S. Bulanov, Y. Izawa, Y. Kato, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, **112**, 5012 (2000).
- [49] S. Shimizu, J. Kou, S. Kawato, K. Shimizu, S. Sakabe, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 609 (2000).
- [50] S. Shimizu, V. Zhakhovskii, M. Murakami, M. Tanaka, T. Yatsushashi, S. Okihara, K. Nishihara, S. Sakabe, Y. Izawa, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 379 (2005); S. Shimizu, V. Zhakhovskii, F. Sato, S. Okihara, S. Sakabe, K. Nishihara, Y. Izawa, T. Yatsushashi, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3180 (2002); S. Shimizu, V. Zhakhovskii, M. Murakami, M. Tanaka, T. Yatsushashi, S. Okihara, K. Nishihara,

- S. Sakabe, Y. Izawa, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 379 (2005).
- [51] P. Graham, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, S. M. Hankin, T. McCanny, X. Fang, P. F. Taday, A. J. Langley, and C. Kosmidis, *Laser Part. Beam*, **19**, 187 (2001).
- [52] P. Tzallas, C. Kosmidis, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, T. McCanny, P. Graham, S. M. Hankin, P. F. Taday, and A. J. Langley, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 529 (2001).
- [53] R. Itakura, P. Liu, Y. Furukawa, T. Okino, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **127**, 104306 (2007).
- [54] A. N. Markevitch, D. A. Romanov, S. M. Smith, and R. J. Levis, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 063001 (2004).
- [55] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, and E. J. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 258302 (2007).
- [56] 島田義則, 溝口竜二, 篠原秀則, 八ッ橋知幸, 中島信昭, *分析化学*, **54**, 127 (2005); 中島信昭, 八ッ橋知幸, 篠原秀則, 島田義則, *応用物理*, **73**, 215 (2004); 島田義則, 中島信昭, 八ッ橋知幸, 特許公開 2007-51992; 中島信昭, 原田日出男, 清水政二, 八ッ橋知幸, 阪部周二, 井澤靖和, 特許公開 2003-121416; 中島信昭, 井澤靖和, 阪部周二, 八ッ橋知幸, 特許公開 2002-148239.
- [57] N. Kirihara, H. Yoshida, M. Tanaka, K. Takahashi, N. Kitada, T. Shiomitsu, and Y. Suzuki, *Organohalogen Compounds*, **66**, 731 (2004).
- [58] C. Weickhardt and K. Tönnis, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **16**, 442 (2002); A. D. Tasker, L. Robson, K. W. D. Ledingham, T. McCanny, S. M. Hankin, P. McKenna, C. Kosmidis, D. A. Jaroszynski, and D. R. Jones, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4005 (2002).
- [59] M. Tanaka, M. Kawaji, T. Yatsuhashi, and N. Nakashima, submitted.
- [60] W. Fuß, W. E. Schmid, K. K. Pushpa, S. A. Trushin, and T. Yatsuhashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1151 (2007).
- [61] R. Itakura, J. Watanabe, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5598 (2001).
- [62] W. Fuß, W. E. Schmid, and S. A. Trushin, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8347 (2000); S.A. Trushin, W. Fuß and W.E. Schmid, *J. Phys. B*, **37**, 3987 (2004).
- [63] T. Yatsuhashi, Y. Nakajima, T. Shimada, H. Tachibana and H. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8657 (1998); T. Yatsuhashi, Y. Nakajima, T. Shimada and H. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3018 (1998); T. Yatsuhashi and H. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8166 (1997).
- [64] W. Fuß, W. E. Schmid, and S. A. Trushin, *ISRAPS Bull.*, **11**, 7 (2000).
- [65] S. A. Trushin, W. Fuß, and W. E. Schmid, *Chem. Phys.*, **259**, 313 (2000).
- [66] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, and S. A. Trushin, *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 423 (2004); W. Fuß, W. E. Schmid, and S. A. Trushin, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7101 (2001).
- [67] W. Fuß, K.K. Pushpa, W. Rettig, W.E. Schmid, and S.A. Trushin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 255 (2002).
- [68] S.A. Trushin, T. Yatsuhashi, W. Fuß, and W.E. Schmid, *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 282 (2003).
- [69] T. Yatsuhashi, S.A. Trushin, W. Fuß, W. Rettig, W.E. Schmid, and S. Zilberge, *Chem. Phys.*, **296**, 1 (2004).
- [70] W. Fuß, W. Rettig, W.E. Schmid, S. A. Trushin, and T. Yatsuhashi, *Faraday Discuss.*, **127**, 23 (2004).
- [71] Reprinted from Chemical Physics Letters, 376, S. A. Trushin, T. Yatsuhashi, W. Fuß, and W. E. Schmid, Coherent oscillations in the charge-transfer system 4-dimethylamino-benzonitrile, 282-291, Copyright (2003), with permission from Elsevier.
- [72] [[Original citation](#)] Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry