

レーザーイオン化の基礎と応用

八ッ橋 知幸

Fundamentals and Applications of Laser Ionization

Tomoyuki YATSUHASHI

Laser ionization has been studied since 1960's, and a variety of analytical applications have also been developed. In this paper, the ionization mechanisms such as direct photoionization, resonance enhanced multiphoton ionization, and nonresonant multiphoton ionization were reviewed and discussed. Then the ionization processes under intense laser fields were presented such as above-threshold ionization, tunnel ionization, over the barrier ionization, and electron rescattering. The generation of attosecond soft X-ray pulses achieved by high harmonics produced by intense laser ionization was also introduced as a hot topic in physics and chemistry.

Key words: resonance enhanced multiphoton ionization, nonresonant multiphoton ionization, tunnel ionization, attosecond pulses, high harmonics generation

高電場の印加, 加熱, そしてさまざまな高エネルギー粒子 (放射線, 光, 電子, 原子, 分子, イオン等) の衝突により物質はイオン化される. なかでも光を用いたイオン化法は, 狭いエネルギー分布や任意のエネルギーを与えられるという点が特徴的である. そのため光電子スペクトルの測定には, 希ガスランプ, 例えばヘリウムの輝線 (エネルギー 21.22 eV, 波長 58.4 nm, 線幅 3 meV) が標準的に用いられてきた. 液体クロマトグラフ質量分析 (liquid chromatography-mass spectrometry; LC-MS) における大気圧光イオン化 (atmospheric pressure photoionization; APPI) に使用されるのはおもにクリプトンランプ (10.6 eV, 117 nm) である. いずれも連続状態への1光子イオン化が起こる. 一方, 1光子イオン化が可能な波長で発振するレーザーはごく限られる. そのため, レーザーによるイオン化の研究は必然的に多光子イオン化によるものが主となった. 1963年にルビーレーザー (1.79 eV, 694 nm) による固体表面のレーザーイオン化, いわゆるレーザー脱離イオン化が報告されたが¹⁾, これは光熱過程によるものであった. マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (matrix assisted laser desorption/ionization; MALDI) では現在, おもに窒素レーザー (3.68 eV, 337 nm) が用いられ

ている. 気相に比べ溶液中や固体中のイオン化ポテンシャルは1 eV以上小さいが, 窒素レーザーでは試料を1光子イオン化することはできない. マトリックスが紫外光を吸収し, 生成した電子励起状態が内部転換, そしてプロトン発生・移動することで目的試料のイオンが生じることになる. 1960~1970年代にレーザー多光子イオン化によるイオン電流の測定²⁾, 質量スペクトルの観測³⁾, 波長の異なる複数のレーザーを用いたイオン化⁴⁾などが盛んに行われ, 禁制遷移の発見⁵⁾など分光学的にも大きな成果を挙げた. また, これまでにレーザーによるイオン化と飛行時間型質量分析計を組み合わせた報告はきわめて多数にのぼる⁶⁾. 本稿では, レーザー (光) によるイオン化機構, 高強度レーザーによるイオン化^{7,8)}, そして近年急速に発展している真空・極端紫外光パルス光源や, イオン化により初めて達成したアト秒軟X線パルス発生とその応用について概説する.

1. レーザーイオン化

光電効果に代表されるように, 試料から電子が脱離する過程を本来イオン化とよぶ. しかし, 広義には MALDI に代表されるようなプロトン (カチオン) が付加する過程や,

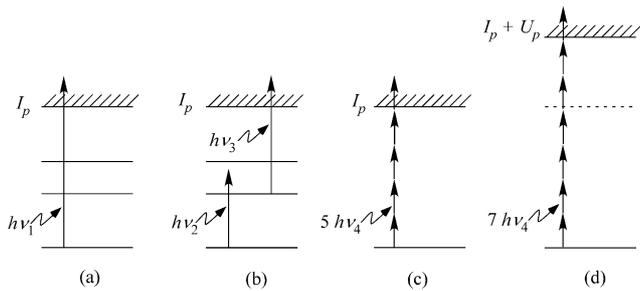


図1 光イオン化機構。(a) 1光子イオン化, (b) 共鳴多光子イオン化, (c) 非共鳴多光子イオン化, (d) 超閾イオン化。
 I_p : ionization potential, U_p : ponderomotive energy.

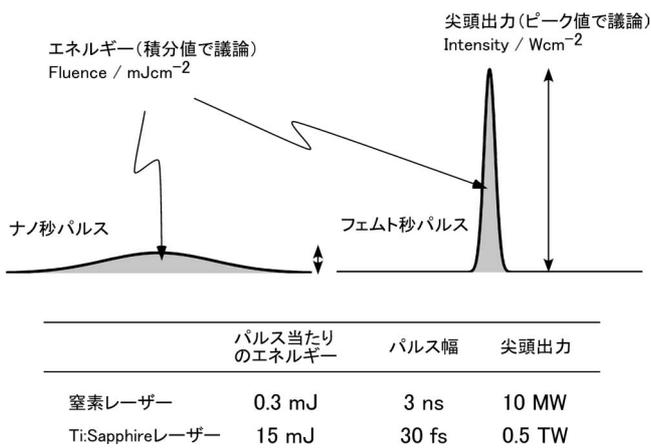


図2 ナノ秒レーザーとフェムト秒レーザーの比較。

電子あるいは負イオンが付着してイオンになる過程も含まなければならない。これらは電荷を有するイオンになるという意味では同じであるが、本稿では光、特にレーザーにより試料から電子を脱離させるイオン化について述べる。

図1に分子のエネルギー準位図と光イオン化の機構を示した⁹⁾。しかし、これらの機構を論じる前に、まずレーザーで用いられる単位を改めて確認する必要がある。それらはエネルギー(単位はJ)、フルエンス(単位は mJcm^{-2})、出力(単位はW)、尖頭出力(単位はW)、そして強度(単位は Wcm^{-2})である。エネルギーとフルエンスは光子数を勘案した値である。パルスレーザー1発当たりのエネルギーを光子1個のエネルギー $h\nu$ ($h\omega$) で割れば光子数となる。一方、時間を勘案した値は出力と強度である。1秒間のエネルギー積算値が出力であり、パルス幅あたりのエネルギーが尖頭出力、そして単位面積あたりの尖頭出力が強度である。図2にナノ秒レーザーとフェムト秒レーザーを比較した。エネルギーでは50倍ほどの違いであるが、尖頭出力では500万倍の違いになることがわかる。ナノ秒およびピコ秒レーザーによるイオン化機構は波長およびフルエンスで決まることが多いが、フェムト秒レーザーについては強度に依存するイオン化現象が起こる。

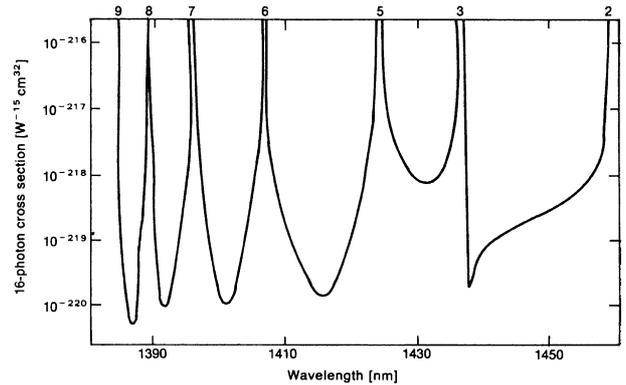


図3 水素原子の16光子イオン化断面積と励起波長の関係(計算値)。図中の番号は14あるいは15光子吸収で共鳴する準位の主量子数(文献16より引用)。

あらためて図1をみると、図1aの1光子イオン化はイオン化閾値を超える光子のエネルギーが必要なだけである。有機化合物の垂直イオン化ポテンシャルはおおよそ6 eVから16 eVまでの範囲にあり、一般的な有機物のイオン化ポテンシャルは8 eV程度であるから、1光子イオン化には真空紫外光が必要である。シンクロトン放射光や自由電子レーザーを用いれば、波長可変の真空紫外光を得ることができる。しかし、この波長領域に発振する汎用レーザーの選択の余地はごく少ない。そのため1光子イオン化にレーザーが利用されることはほとんどなかった。しかし近年、ソフトイオン化の観点から、イオン化閾値付近に励起可能な真空紫外光が注目されている。戸野倉らはナノ秒色素レーザー¹⁰⁾、あるいはナノ秒Nd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm, 3.49 eV)をキセノンに集光して第九高調波(118 nm, 10.5 eV)を発生させ¹¹⁾、多環芳香族化合物をはじめとする分子の非解離イオン化に成功した。また、揮発性有機化合物などのオンサイト分析が可能な装置もすでに市販されている¹²⁾。

いずれにせよ、汎用のパルスレーザーを用いたイオン化の研究で大勢を占めるのは多光子(非線形)吸収過程によるイオン化である。多光子吸収過程と分光については一連の成書がある¹³⁾。多光子吸収過程は段階的多光子吸収と同時多光子吸収とに大別される¹⁴⁾。前者は一光子吸収が段階的に起こり、後者は複数の光子が同時に分子と相互作用し、その結果多数の光子が吸収される過程である¹⁵⁾。

図1bに示した共鳴多光子イオン化では共鳴可能な励起(中間)状態を経てイオン化する。一般には共鳴増強多光子イオン化(resonance enhanced multiphoton ionization; REMPI)とよばれる。共鳴可能な励起(中間)状態になるには一光子吸収過程でもよいし、後述する非共鳴多光子吸収過程によってでもよい。図3に水素のイオン化断面積と

レーザー波長の関係 (理論) を示した¹⁶⁾. いくつかの波長では非共鳴多光子吸収過程によって水素の共鳴準位に合うため, イオン化断面積がきわめて大きくなるのがわかる.

1980年代には紫外レーザーによる分子の多光子イオン化の研究が盛んに行われ, 多光子イオン化で分子は激しく分解するものとされた. 分子イオンと解離イオンが同時に生じる原因として, 1) 分子イオンの超励起状態が生じ, 自動イオン化により分子イオンと解離イオンが生じる機構, 2) 分子イオンが光を吸収して解離イオンを与え, 生じた解離イオンがさらに光を吸収することで次々と解離する機構, 3) 分子の励起状態からの速い解離過程によりフラグメントが生じ, さらにイオン化される機構などが提案された. 2) では光吸収と解離速度が拮抗する結果, 中性分子, 分子イオン, そして解離イオンと光を吸収する状態が次々と移り変わり, 激しく分解が起こる. そのため光吸収の梯子が掛け替わるという意味で, Schlagらにより ladder-switching-model と名付けられ^{17,18)}, さまざまな研究者により詳細に研究された^{19,20)}. しかし, 今坂らはレーザーのパルス幅をフェムト秒オーダーまで短くすることで, 紫外光による共鳴多光子イオン化であっても分解が抑制できることを示し, ハロゲン化ベンゼン²¹⁾ やダイオキシン²²⁾ の検出などへ応用できることを示した.

共鳴多光子イオン化は1つのレーザーを使用しても起こるが, 分子を選択してイオン化を行う場合は通常2波長のレーザーを用いる. 超音速分子線により分子を冷却したのち, 1つめの波長可変レーザーで分子 (状態) を選択した励起を行い, 2つめのレーザーでイオン化する. そのため, 励起 (中間) 状態が反応してしまう場合や, 極端に寿命が短い場合に適用するのは困難である. 段階的多光子吸収のため2つのレーザーパルス間の時間にイオンの収量が大きく依存するが, これを利用した励起状態の時間分解イオン化検出も盛んに行われた. また, REMPIを行うことで振動回転準位が分離された精密スペクトルが得られることから, 現在もさまざまな分析に用いられており, 自動車の排ガスなどのリアルタイム成分分析が可能な装置も市販されている¹²⁾.

図 1c には非共鳴多光子イオン化 (nonresonant multiphoton ionization) を示した. 通常の光源を用いると1つの分子に対して光子は1つ以下しか吸収されない. しかし, 強力なパルスレーザーを集光照射すると, 単位時間・面積あたりの光子数が多いため, 共鳴準位がなくとも複数の光子が同時に分子と相互作用し, その結果多数の光子が吸収されてイオン化される. 量子力学的には, 仮定の準位を経て光の吸収が起こると説明できる²³⁾. 例えば, MALDIで

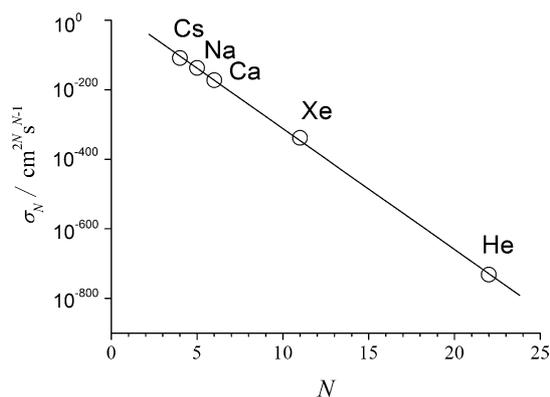


図4 N 光子イオン化断面積と非線形性次数 N の関係 (文献25のデータを用いて作図).

使用されている窒素レーザー (337 nm, 0.3 mJ, 3 ns) でベンゼン ($I_p = 9.25$ eV, 直径 5.3 Å) の3光子非共鳴イオン化が可能かどうか考える. 仮にこのレーザーを 30 μm 径 (7.1×10^{10} Å²) に集光したとすると, 強度は 1.4×10^{10} Wcm^{-2} となる. しかし, 波長 337 nm の1周期 (1.1 fs) の間には平均的に0.06個の光子しかベンゼンを透過せず, 同時多光子吸収の可能性はない. 一方, ピコ秒レーザー (532 nm, 0.3 mJ, 30 ps) を同じように集光したとすると, 強度は 1.4×10^{12} Wcm^{-2} となる. 波長 532 nm の1周期 (1.8 fs) の間には平均15個の光子がベンゼンを透過することになるので, 同時に複数の光子吸収が起こってもよいといえる.

イオン化に必要な光子の数 N , つまり非線形性次数は, イオン化ポテンシャルを I_p とすると $I_p/h\omega$ より大きな最初の整数となる. 1960~1970年代にわたってイオン収量のレーザー強度 (フルエンス) 依存性がさまざまな原子について詳しく調べられた²⁴⁾. N 光子イオン化速度 r_N は式 (1) で表される. ここで σ_N は N 光子イオン化断面積, I はレーザー強度である. 図4に, 波長 1.06 μm のレーザーにより測定した種々の原子のイオン化断面積 σ_N と非線形性次数 N の関係を示した²⁵⁾. セシウムは $N=4$, ヘリウムでは $N=22$ である. N が1つ増加すると断面積はおおよそ35桁小さくなる. このようにイオン収量を測定する限りにおいて, レーザー強度依存性の結果 (レーザー強度が 10^{13} Wcm^{-2} 程度まで) から, 非共鳴多光子吸収によるイオン化機構は正しいものと認識されてきた.

$$r_N = \sigma_N \left(\frac{I}{h\omega} \right)^N \quad (1)$$

2. 高強度レーザーイオン化

1982年にチタンサファイア結晶, そして1985年にチャープパルス増幅が登場した. 高強度レーザーの実験に

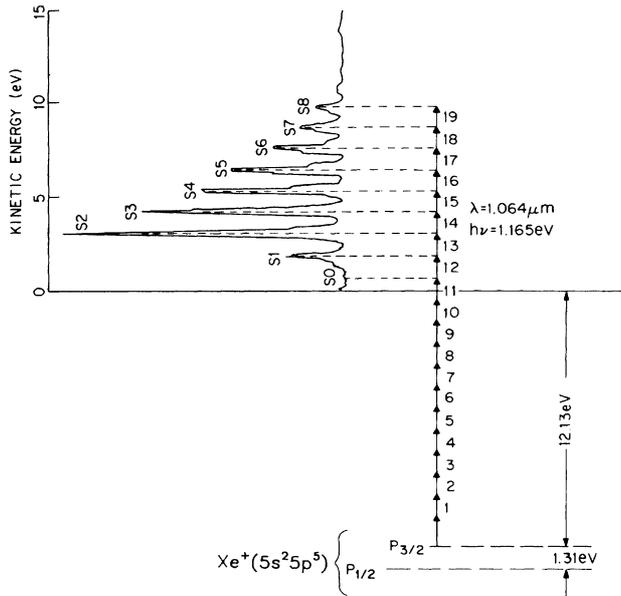


図5 キセノンのエネルギー図と光電子スペクトル. イオン化閾値は11光子吸収に相当(文献27より引用).

おいても、それまでのジュールクラスのピコ秒大エネルギーレーザーからミリジュールクラスの卓上フェムト秒レーザーが使用されるようになった。一方、高強度光科学の始まりといえるのは1979年の超閾イオン化(above-threshold ionization; ATI)の発見である²⁶⁾。キセノン($I_p = 12.13$ eV)のイオン化に必要な波長 $0.5 \mu\text{m}$ の光子の数は6であり、キセノンイオンの取量はレーザー強度の6乗に依存する結果が得られていた。しかし、Agostiniらが光電子スペクトルを測定したところ、スペクトル上には6+1光子イオン化に相当する分散ピークが見いだされた²⁶⁾。つまり、本来のイオン化に必要な光子数以上の光子が吸収されたことになる。波長 $1 \mu\text{m}$ のレーザーを用いると、本来イオン化には11光子必要なはずが19光子吸収まで観測された(図5)。生じたイオンがさらに光を吸収することも考えられるが、吸収光子数によらず光電子スペクトル上のピークの大きさが同程度であることに注目しなければならない²⁷⁾。1章で述べた非共鳴多光子過程では非線形性次数が1つ増加すると断面積は35桁小さくなるはずであり、摂動論の元での多光子吸収の描像では光電子スペクトルに現れる分散ピークの強度比について説明ができない。

一方、本来自由電子は光を吸収しないが、高強度レーザーパルスによるイオン化で生じた核近傍の自由電子はレーザー強度の空間勾配に起因する力(輻射圧)を受ける。電子は電場の大きい領域から遠ざかる方向に加速されて、式(2)に示すポンデロモティブ(動重力)エネルギーとよばれるエネルギーを獲得する。

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega^2} = 9.337 \times 10^{-14} I \lambda^2 \quad (2)$$

ここで U_p/eV はポンデロモティブ(動重力)エネルギー、 e/C は電気素量、 E_0/Vm^{-1} は電場強度、 m/kg は電子の静止質量、 ω/s^{-1} はレーザー周波数、 I/Wcm^{-2} はレーザー強度、 $\lambda/\mu\text{m}$ はレーザー波長である。光電子スペクトル上の分散ピークについてはトンネルイオン化で生じた電子波束の干渉によって生じることも示されているが²⁸⁾、実効的なイオン化ポテンシャルが本来のイオン化ポテンシャルとポンデロモティブエネルギーの和になると考えてもよい(図1d)。

図5の場合は $1.10 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ で $U_p = \hbar\omega$ となり、さらに $1.1 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ では $U_p = I_p$ となる。このように、電子が獲得するポンデロモティブエネルギーが光子のエネルギーやイオン化ポテンシャルと同等になると、原子に属している束縛電子なのか、それともレーザー電場に捕らわれた自由電子が原子核に接近したのかの区別がつかなくなる。つまり摂動論のもとでの多光子吸収という描像は不適であり、むしろ古典的な電場という描像のほうが理解しやすい。レーザー強度 $10^{13} \sim 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ は電場強度にして $10^8 \sim 10^9 \text{ Vcm}^{-1}$ に相当する。これはフィールドイオン化(10 kV 程度印加)の 10^7 Vcm^{-1} やアトムプローブ法(10^8 Vcm^{-1})の値に匹敵する。一方、水素原子の核と電子の間の電場強度は $5.1 \times 10^9 \text{ Vcm}^{-1}$ である。このような強いレーザー電場(強光子場)に分子が曝されると、電子を束縛しているクーロンポテンシャルが歪み、電場イオン化が起こる。レーザー波長に比べて、原子や分子の大きさが無視できるとすると、強光子場に曝された水素原子のクーロンポテンシャルは式(3)と表せる。

$$V(r, t) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + eE(t)z \quad (3)$$

ここで $V(r, t)/\text{eV}$ はクーロンポテンシャル、 $\epsilon_0/\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$ は誘電率、 $E(t)/\text{Vm}^{-1}$ は電場強度である。図6には横軸を原子核からの距離とし、レーザー電場、レーザー電場がないときの水素原子のポテンシャル、そして交番電場が最大になったときの水素原子のポテンシャルを図示してある。

1964年にKeldyshは強光子場中におかれた原子のイオン化についての理論を発表し、後にKeldyshパラメーターとよばれる因子 γ を導入した式(4)を示した²⁹⁾。

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_T} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (4)$$

ここで、 ω_T/s^{-1} はトンネルイオン化の速度、 I_p/eV はイオン化ポテンシャルである。光は交番電場であり、レーザー電場の反転がイオン化速度に対して遅い場合、つまり γ が

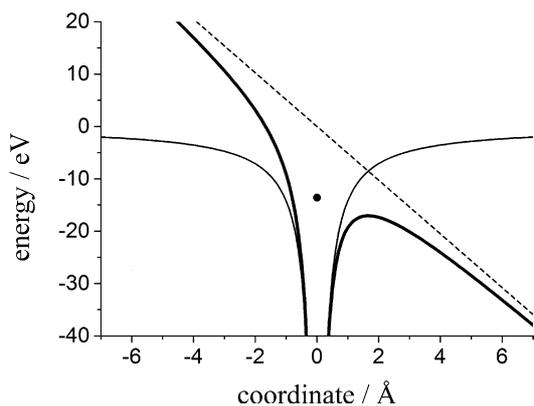


図6 水素原子のクーロンポテンシャル. 実線: 電場なし, 点線: 電場 ($5.13 \times 10^9 \text{ Vcm}^{-1}$, $3.5 \times 10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$), 太線: 電場あり.

1 よりかなり小さい場合には, レーザー電場によって歪められたポテンシャル障壁を電子が透過するトンネルイオン化 (tunnel ionization) が起こり, γ が1 より大きい場合には多光子イオン化が起こるとした. さらに電場強度が大きくなれば電子が障壁を越えて飛び出す障壁越えイオン化 (over the barrier ionization, または barrier suppression ionization) が起こる (図6の状況).

1 電子近似の元でのトンネルイオン化速度はADK理論で計算できる³⁰⁾. 図7にはADK理論で計算されたキセノンイオン収量のレーザー強度依存性を示した. イオン化確率はレーザー強度の増加とともに急激に増加し, $1.4 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ 程度で100%に達する. イオン化確率が飽和した後, 体積効果によりイオン収量はレーザー強度の1.5乗で増加する (イオン検出体積を制限しない場合).

高強度レーザーを用いたトンネルイオン化の主たる研究対象は, 1995年頃までは希ガスや窒素に代表されるような2原子分子であった. DewittとLevisは比較的低強度 (10^{13} Wcm^{-2}) のフェムト秒パルスを用いると, それまでのナノ秒, ピコ秒のレーザーによるイオン化とは異なり, 芳香族化合物の分子 (親) イオンがおもに生成することを1995年に発見した³¹⁾. 同様な結果は同年にAicherら³²⁾やLedinghamら³³⁾によっても報告されている. フェムト秒レーザーを用いたイオン化では, 解離や系間交差が起こる前にレーザーパルスが分子を通過するため ladder-switching は起こりにくい. 蛍光検出が困難なPCBやダイオキシンを含むハロゲン化ベンゼン³⁴⁾, 環境ホルモン³⁵⁾, 爆発物由来のニトロ化合物などのイオン化検出が報告されている.

レーザー強度をさらに大きくすると多価分子イオン生成が優勢となる場合がある. 図8にはフラーレンを波長1.8 μm のフェムト秒レーザー (70 fs, 10^{15} Wcm^{-2}) でイオン化

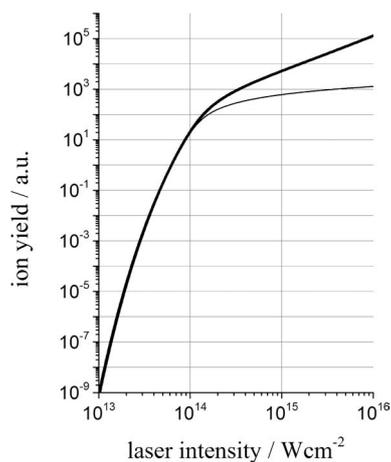


図7 ADK理論をもとに計算したキセノンイオン収量とレーザー強度の関係 (レーザー強度は空間, 時間ともガウシアン分布を仮定). 実線: イオン検出体積制限あり, 太線: イオン検出体積制限なし.

して12個の分子イオンを生成した例を示す³⁶⁾. 念のため, これはプロトンが12個付加したのではなく, 電子が12個脱離して生成したイオンである. 一方, 通常の有機化合物では4個イオンが最高価数である³⁷⁾. さらにレーザー強度が 10^{16} Wcm^{-2} に達すると電子が数十~百個はぎ取られ, 超多価イオンとなった分子はクーロン爆発により多価の炭素イオンに解離する³⁸⁾.

また, トンネルイオン化は電場の振幅方向と分子の波動関数に強く依存した現象であり³⁹⁾, 直線偏光を用いると, レーザーの偏光面に対して特定の配向にある分子のイオン化確率が大きくなる. そのため気相中の分子配向は通常ランダムであるが, 分子の頭と尾を区別した配向選択的イオン化や⁴⁰⁾, クーロン爆発による構造異性体の区別が可能になる⁴¹⁾.

3. 高次高調波, アト秒軟X線パルス発生とその応用

1960年に発明されて以来, レーザーは短パルス化, 高強度化, 単色 (広帯域) 化, 短 (長) 波長化, 安定化を目指して進化してきた. 高強度超高速レーザーの科学の発展については一連の成書がある⁴²⁾. 2008年には80アト秒の単一パルス発生が報告されている⁴³⁾. レーザーのパルス幅が短くなるにつれ, より短寿命の対象が観測可能になった. ナノ秒パルスでは化学反応における中間体の観測, ピコ秒パルスでは励起状態の観測, フェムト秒パルスでは遷移状態の観測⁴⁴⁾, そしてアト秒パルスではついに電子の動きを捉えることが可能になった⁴⁵⁾. 特に, 高強度レーザーによるイオン化によりアト秒パルス発生が可能になったことは特筆すべき点である. 時間と周波数のフーリエ変換の関係から, アト秒パルスを発生させるには可視光や紫外光

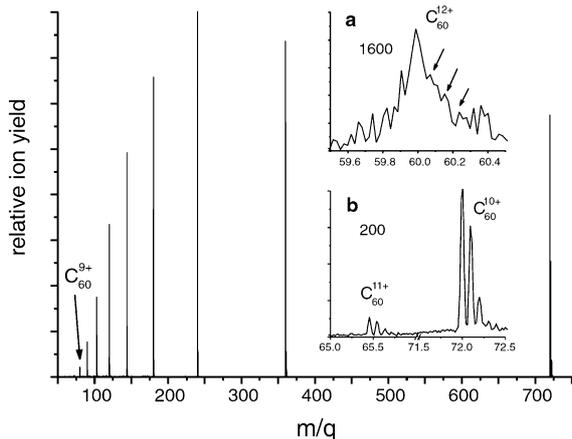


図8 フラーレンの質量スペクトル (文献 36 より引用).

の帯域では不可能である。可視光領域では 2007 年にパルス幅 2.6 fs が達成されたが、汎用のレーザーで最も短波長に発振するフッ素レーザー (157 nm, 7.87 eV) の 1 周期は 0.53 fs であり、数十アト秒パルスの発生にはより短波長の光が必要である。

一般に、レーザーにより短波長の光を得るには高調波発生が用いられる。強い光電場により原子内の電子の非線形分極を誘起することで、中心対象性を有する原子気体から奇数倍の周波数の高調波が発生する。一方、高強度フェムト秒レーザーを希ガスに集光照射することで、1987 年に 248 nm (350 fs) の 17 次 (14.6 nm)⁴⁶⁾、そして 1993 年には 806 nm (125 fs) の 109 次 (7.4 nm) の高調波発生が報告された (図 9)⁴⁷⁾。しかし、図 9 に示したように、高次高調波の強度が次数によって大きく変化しないプラトー領域、そしてある波長で急激に発生しなくなるカットオフ領域があるなどの特徴は、非線形分極を元にした機構では説明できない。

1993 年に Corkum によって、後に three-step-model とよ

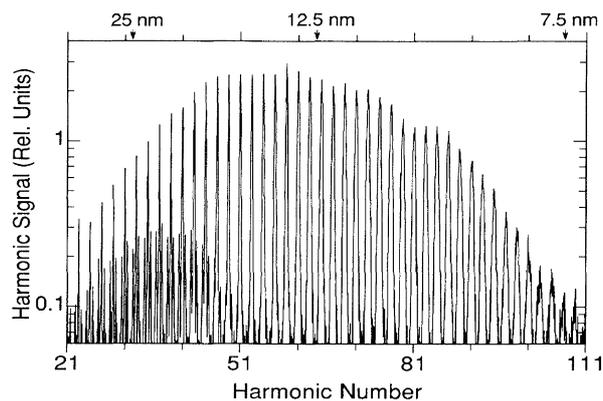


図 9 フェムト秒レーザー (800 nm, 125 fs, 10^{15} Wcm^{-2}) により発生させた高次高調波。横軸は高調波の次数および波長を示す (文献 47 より引用)。

ばれる高次高調波発生機構が示された⁴⁸⁾。図 10 に示すように、まずレーザー電場によって歪められたポテンシャル障壁を電子がトンネル効果により透過する (1st step)。ここでトンネルイオン化は電場強度が最大、つまりレーザー周期のピーク付近でのみ起こる。次に、この電子はレーザー電場により加速されて元の原子から離れるが、電場が反転するので次の半周期で元のイオン付近に回帰する (2nd step)。 10^{16} Wcm^{-2} (800 nm) で電子が獲得するポンデロモティブエネルギーは最大 1900 eV に達する。最後に元のイオンに属する電子との再散乱 (多電子励起、弾性散乱、非弾性散乱)、あるいはイオン核との輻射性再結合 (高次高調波発生) が起こる (3rd step)。つまり、高次高調波の発生はレーザーの半周期ごとに起こるため原理的にアト秒の現象である。

Three-step-model は半古典的ではあるが、さまざまな現象を統一的に説明した。現在では量子力学的な取り扱いも進んでいる。このモデルでのトンネルイオン化は質量分析でいうところのフィールドイオン化に相当し、電子再散乱

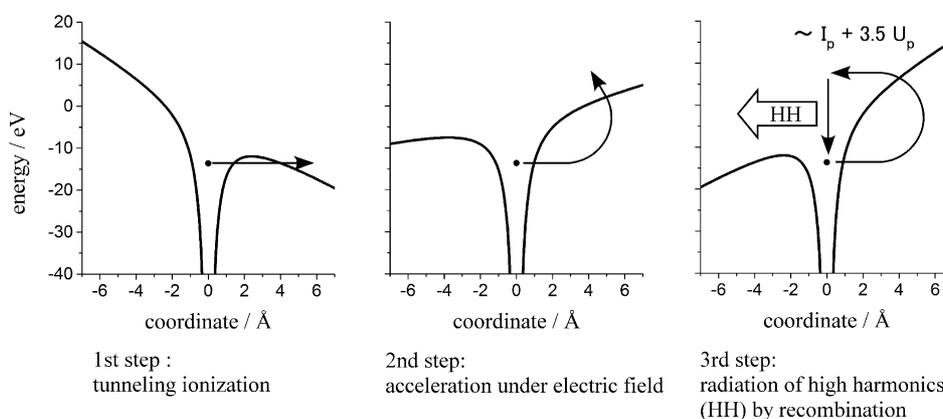


図 10 高次高調波発生 of three-step-model.

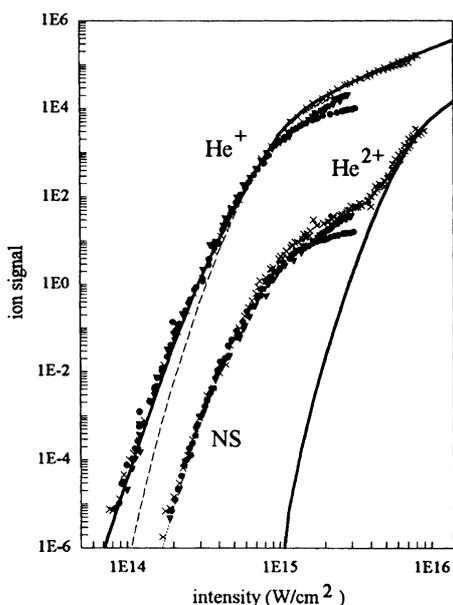


図 11 ヘリウムイオン収量のレーザー強度依存性 (文献 49 より引用).

は電子イオン化に相当するといえる。図 11 にヘリウムの 1 価および 2 価イオン収量のレーザー強度依存性を示す⁴⁹⁾。2 価イオンの収量がトンネルイオン化の予想 (実線) より多くなっているのは、再散乱により 2 価イオンが生成したためである。逐次的に起こるトンネルイオン化⁵⁰⁾ に対して、非逐次イオン化 (nonsequential ionization, NS) とよばれている。図 10 から明らかなように、three-step-model では直線偏光のレーザーが必要である。円偏光を用いると、イオン化で生じた電子は元の原子に回帰することはできない。そのため NS は起こらず、また高次高調波発生効率も格段に小さくなる。

高次高調波発生法はここ 10 年で急速に進歩・発展し⁵¹⁾、複数の希ガスをを用いることによる発生効率の飛躍的増加⁵²⁾、2 波長のレーザー光を用いることによる連続光発生⁵³⁾、長波長レーザーを用いたカットオフ領域の短波長化などが達成された。また、高次高調波により 2001 年に 530 as、2006 年に 130 as、そして 2008 年に 80 as の単一アト秒パルス発生が達成された⁴³⁾。これまでスペクトルの線幅で議論していたオージェ過程の直接観測⁵⁴⁾ や軌道によるイオン化速度の違い (2s 軌道と 2p 軌道ではイオン化に 21 as の遅れが生じる)⁵⁵⁾ など、電子に関わる超高速現象が次々と実験的に解明されている。また、イオン化で生じた電子とイオン核との相互作用により高次高調波が生じることを利用した分子軌道トモグラフィーなど、画期的な成果も報告されている^{56,57)}。

一方、高強度レーザーによる高次高調波発生では、図 9 に示したように分離の困難な多数の櫛状の高調波ピークが

発生し、分析用の光源としては使いづらい面もある。足立らは最近、チタンサファイアレーザーの第三高調波 (270 nm, 4.59 eV) を Kr ガスに集光することにより、数十フェムト秒のパルス幅を有する単一の第九高調波 (90 nm, 13.8 eV) の高効率発生に成功し、時間分解光電子分光の進展が期待されている⁵⁸⁾。

本稿ではレーザーイオン化の基礎と応用について概観した。軟 X 線から近赤外光までのレーザーについて述べたが、中赤外光のレーザーについても広義の意味でのイオン化への応用が期待されている。例えば 2.94 μm で発振する Er:YAG レーザー⁵⁹⁾、5.5~10 μm を出力できる差周波⁶⁰⁾、そして自由電子レーザー⁶¹⁾ を用いたいわゆる IR-MALDI では、フラグメントが抑えられる、多価イオンが生成するなどの特徴がある。近年、同波長領域で発振する Er:ZBLAN ファイバーレーザーが京都大学と三星ダイヤモンド工業により開発され、連続発振で 24 W⁶²⁾、Q スイッチによるパルス発振 (2.8 μm , 90 ns, 100 μJ , 120 kHz) で 12 W の出力、そして 0.1 GWcm^{-2} 程度の集光強度が得られている⁶³⁾。

一方、レーザーの小型化も格段にすすみ、超小型 (22 cm^3) のピコ秒 Nd:YAG レーザーで十分な出力があるものもすでに市販されている。筆者らはこれを用いて LC-MS の大気圧多光子イオン化 (atmospheric pressure multiphoton ionization; APMPI) に成功した。また、ファイバーレーザーの発達により高出力フェムト秒レーザーも装置組み込みが十分可能なサイズになった。

イオン化分析用の汎用光源としてレーザーの選択肢が以前に比べて格段に多くなっていることは幸いであり、既存の装置にも活用されることを望む。もちろん、アト秒高次高調波だけでなく X 線自由電子レーザー⁶⁴⁾ を用いた最先端のイオン化分析手法の発展にも大いに期待したい。

文 献

- 1) R. E. Honig and J. R. Woolston: "Laser-induced emission of electrons, ions, and neutral atoms from solid surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, **2** (1963) 138-140.
- 2) E. K. Damon and R. G. Tomlinson: "Observation of ionization of gases by a ruby laser," *Appl. Opt.*, **2** (1963) 546-547.
- 3) M. Klewer, M. J. M. Beerlage, J. Los and M. J. Vanderwiel: "Ion-pair formation in two-photon absorption of molecular cesium (563-635 nm)," *J. Phys. B*, **10** (1977) 2809-2814.
- 4) V. S. Antonov, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. M. Matiuk, V. G. Movshev and V. K. Potapov: "Stepwise laser photo-ionization of molecules in a mass-spectrometer: New method for probing and detection of polyatomic-molecules," *Opt. Lett.*, **3** (1978) 37-39.
- 5) P. M. Johnson: "The multiphoton ionization spectrum of

- benzene," *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 4143-4148.
- 6) D. M. Lubman (ed.) : *Lasers and Mass Spectrometry* (Oxford University Press, New York, 1990).
 - 7) N. Nakashima, T. Yatsuhashi, M. Murakami, R. Mizoguchi and Y. Shimada: "Ionization and fragmentation of some organic molecules with intense femtosecond laser pulses," *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy Vol. 17*, eds. S. H. Lin, A. A. Villaeys and Y. Fujimura (World Scientific Pub., Singapore, 2006) pp. 179-219.
 - 8) N. Nakashima and T. Yatsuhashi: "Intact molecular ion formation of some organic molecules by femtosecond lasers," *Progress in Ultrafast Intense Laser Science II*, eds. K. Yamanoouchi, S. L. Chin, P. Agostini and G. Ferrante (Springer, Berlin, 2007) pp. 25-41.
 - 9) 中島信昭, ハッ橋知幸 : レーザーと化学 (共立出版, 2012).
 - 10) K. Tonokura, T. Nakamura and M. Koshi: "Detection of chlorobenzene derivatives using vacuum ultraviolet ionization time-of-flight mass spectrometry," *Anal. Sci.*, **19** (2003) 1109-1113.
 - 11) N. Kanno and K. Tonokura: "Vacuum ultraviolet photoionization mass spectra and cross-sections for volatile organic compounds at 10.5 eV," *Appl. Spectrosc.*, **61** (2007) 896-902.
 - 12) <http://www.toyama-jp.com>
 - 13) S. H. Lin, A. A. Vilaeys and Y. Fujimura (eds.): *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy Vol. 1-20* (World Scientific, Singapore, 1984-2011).
 - 14) 佐藤博保 : レーザー光化学 (三重大学出版会, 1999).
 - 15) M. Göppert-Mayer: "Über Elementarakte mit zwei quantensprünge," *Ann. Phys.*, **401** (1931) 273-294.
 - 16) N. B. Delone and V. P. Krainov: *Multiphoton Processes in Atoms, 2nd ed.* (Springer, Berlin, 1999) p. 93.
 - 17) U. Boesl, H. J. Neusser and E. W. Schlag: "Visible and UV multiphoton ionization and fragmentation of polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 4327-4333.
 - 18) W. Dietz, H. J. Neusser, U. Bosel, E. W. Schlag and S. H. Lin: "A Model for multiphoton ionization mass spectroscopy with application to benzene," *Chem. Phys.*, **66** (1982) 105-127.
 - 19) E. W. Schlag and H. J. Neusser: "Multiphoton mass spectrometry," *Acc. Chem. Res.*, **16** (1983) 355-360.
 - 20) D. A. Gobell, J. J. Yang and M. A. El-Sayed: "Laser multiphoton ionization-dissociation mass spectrometry," *Chem. Rev.*, **85** (1985) 529-554.
 - 21) J. Matsumoto, C-H. Lin and T. Imasaka: "Enhancement of the molecular ion peak from halogenated benzenes and phenols using femtosecond laser pulses in conjunction with supersonic beam/multiphoton ionization mass spectrometry," *Anal. Chem.*, **69** (1997) 4524-4529.
 - 22) Y. Watanabe-Ezoe, X. Li, T. Imasaka, T. Uchimura and T. Imasaka: "Gas chromatography/femtosecond multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry of dioxins," *Anal. Chem.*, **852** (2010) 6519-6525.
 - 23) M. D. Levenson and S. S. Kano (狩野 覚, 狩野秀子ほか訳) : 非線形レーザー分光学 (オーム社, 1988).
 - 24) S. L. Chin, N. R. Isenor and M. Young: "Multiphoton ionization of Hg and Xe," *Phys. Rev.*, **188** (1969) 7-8.
 - 25) M. V. Ammosov, N. B. Delone, M. Yu. Ivanov, I. I. Bondar and A. V. Masalov: "Cross sections of direct multiphoton ionization of atoms," *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.*, **29** (1992) 33-111.
 - 26) P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite and N. K. Rahman: "Free-free transitions following 6-photon ionization of xenon atoms," *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979) 1127-1130.
 - 27) T. J. McIlrath, P. H. Bucksbaum, R. R. Freeman and M. Bashkansky: "Above-threshold ionization processes in xenon and krypton," *Phys. Rev. A*, **35** (1987) 4611-4623.
 - 28) D. G. Arbó, K. L. Ishikawa, K. Schiessl, E. Persson and J. Burgdörfer: "Intracycle and intercycle interferences in above-threshold ionization: the time grating," *Phys. Rev. A*, **81** (2010) 021403.
 - 29) L. V. Keldysh: "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *Sov. Phys. JETP*, **20** (1965) 1307-1314.
 - 30) M. V. Ammosov, N. B. Delone and V. P. Krainov: "Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field," *Sov. Phys. JETP*, **64** (1986) 1191-1194.
 - 31) M. J. Dewitt and R. J. Levis: "Near-infrared femtosecond photoionization of cyclic aromatic hydrocarbons," *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 8670-8673.
 - 32) K. P. Aicher, U. Wilhelm and J. Grotemeyer: "Multiphoton ionization of molecules: A comparison between femtosecond and nanosecond laser pulse ionization efficiency," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6** (1995) 1059-1068.
 - 33) 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: "A comparison of femtosecond and nanosecond multiphoton ionization and dissociation for some nitro-molecules," *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **9** (1995) 1522-1527.
 - 34) 島田義則, 溝口竜二, 篠原秀則, ハッ橋知幸, 中島信昭 : "フェムト秒レーザーを用いるダイオキシン類のイオン化", *分析化学*, **54** (2005) 127-134.
 - 35) M. Tanaka, M. Kawaji, T. Yatsuhashi and N. Nakashima: "Ionization and fragmentation of alkylphenols by 0.8-1.5 μm femtosecond laser pulses," *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 12056-12062.
 - 36) V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum and D. M. Rayner: "Internal laser-induced dipole force at work in C₆₀ molecule," *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 203004.
 - 37) T. Yatsuhashi and N. Nakashima: "Formation and fragmentation of quadruply charged molecular ions by intense femtosecond laser pulses," *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 7445-7452.
 - 38) S. Shimizu, V. Zhakhovskii, F. Sato, S. Okihara, S. Sakabe, K. Nishihara, Y. Izawa, T. Yatsuhashi and N. Nakashima: "Coulomb explosion of benzene induced by an intense laser field," *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 3180-3189.
 - 39) X. M. Tong, Z. X. Zhao and C. D. Lin: "Theory of molecular tunneling ionization," *Phys. Rev. A*, **66** (2002) 033402.
 - 40) H. Ohmura, N. Saito and M. Tachiya: "Selective ionization of oriented nonpolar molecules with asymmetric structure by phase-controlled two-color laser fields," *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 173001.
 - 41) T. Yatsuhashi, N. Nakashima and J. Azuma: "Coulomb explosion of dichloroethene geometric isomers at 1 PWcm⁻²," *J. Phys. Chem. A*, **117** (2013) 1393-1399.
 - 42) *Progress in Ultrafast Intense Laser Science I-X*, eds. K. Yamanouchi *et al.* (Springer, Berlin).
 - 43) E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz and U. Kleineberg: "Single-cycle nonlinear optics," *Science*, **320** (2008) 1614-1617.
 - 44) A. H. Zeweil: "Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond," *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 5660-5694.
 - 45) P. B. Corkum and F. Krausz: "Attosecond science," *Nature Phys.*, **3** (2007) 381-387.
 - 46) A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer and C. K. Rhodes: "Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases," *J. Opt. Soc. Am. B*, **4** (1987) 595-601.
 - 47) J. J. Macklin, J. D. Kmetec and C. L. Gordon III: "High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses," *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 766-769.
 - 48) P. B. Corkum: "Plasma perspective on strong field multiphoton

- ionization," *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 1994–1997.
- 49) B. Walker, B. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer and K. C. Kulander: "Precision measurement of strong field double ionization of helium," *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 1227–1230.
 - 50) M. Uiberacker, Th. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. Yakovlev, M. F. Kling, J. Rauschenberger, N. M. Kabachnik, H. Schröder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Muller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz: "Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms," *Nature*, **446** (2007) 627–632.
 - 51) K. Midorikawa: "High-order harmonic generation and attosecond science," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 09001.
 - 52) E. J. Takahashi, T. Kanai, K. L. Ishikawa, Y. Nabekawa and K. Midorikawa: "Dramatic enhancement of high-order harmonic generation," *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 053904.
 - 53) E. J. Takahashi, P. Lan, O. D. Muecke, Y. Nabekawa and K. Midorikawa: "Infrared two-color multicycle laser field synthesis for generating an intense attosecond pulse," *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 233901.
 - 54) M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann and F. Krausz: "Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy," *Nature*, **419** (2002) 803–807.
 - 55) M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komminos, Th. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz and V. S. Yakovlev: "Delay in photoemission," *Science*, **328** (2010) 1658–1662.
 - 56) J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum and D. M. Villeneuve: "Tomographic imaging of molecular orbitals," *Nature*, **432** (2004) 867–871.
 - 57) H. Niikura, N. Dudovich, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum: "Mapping molecular orbital symmetry on high harmonic spectra using two-color laser fields," *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 053003.
 - 58) S. Adachi, T. Horio and T. Suzuki: "Generation of intense single-order harmonic pulse in the vacuum ultraviolet region using a deep ultraviolet driving laser," *Opt. Lett.*, **37** (2012) 2118–2120.
 - 59) D. Feldhaus, C. Menzel, S. Berkenkamp, F. Hillenkamp and K. Dreisewerd: "Influence of the laser fluence in infrared matrix-assisted laser desorption/ionization with a 2.94 μm Er: YAG laser and a flat-top beam profile," *J. Mass Spectrom.*, **35** (2000) 1320–1328.
 - 60) S. Yoshihashi-Suzuki, I. Sato and K. Awazu: "Wavelength dependence of matrix-assisted laser desorption and ionization using a tunable mid-infrared laser," *Int. J. Mass Spectrom.*, **270** (2008) 134–138.
 - 61) R. Cramer, F. Hillenkamp and R. F. Haglund Jr.: "Infrared matrix-assisted laser desorption and ionization by using a tunable mid-infrared free-electron laser," *J. Am. Mass Spectrom.*, **7** (1996) 1187–1193.
 - 62) S. Tokita, M. Murakami, S. Shimizu, M. Hashida and S. Sakabe: "Liquid-cooled 24 W mid-infrared Er: ZBLAN fiber laser," *Opt. Lett.*, **34** (2009) 3062–3064.
 - 63) S. Tokita, M. Murakami, S. Shimizu, M. Hashida and S. Sakabe: "12W Q-switched Er: ZBLAN fiber laser at 2.8 μm ," *Opt. Lett.*, **36** (2011) 2812–2814.
 - 64) <http://xfel.riken.jp/>

(2013年7月8日受理)