

## 2A21

### 高強度レーザー電場によるトンネルイオン化：低イオン化ポテンシャルでの挙動

(阪市大院理) ○八ッ橋知幸、大林高志、中島信昭

【序】高強度フェムト秒レーザー ( $10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  ~) により作り出される電場下、分子は非共鳴的にイオン化する。レーザー電場による分子のイオン化では、原子には見られない特徴として分子イオンの分解と抑制イオン化と呼ばれる現象が知られている。我々は前者の主たる原因がカチオンラジカルの共鳴遷移に起因するものであることを明らかにした[1]。後者は同じイオン化ポテンシャルを有する原子と比べた場合、分子の方がイオン化に高いレーザー強度が必要であるという現象として知られており、酸素分子などの二原子分子を対象に実験、理論から活発な議論がなされている。一方、多原子分子についても抑制イオン化は見られるが[2]、分子構造や分子物性との相関に関する知見はほとんどない。我々は今まで試みられた事のない、低いイオン化ポテンシャルを有するアミンに着目し、得られた結果から抑制イオン化について一つの解釈を得た。

【実験】図1に示した5種類のアミン類のイオン化はTi:Sapphireレーザー (800 nm, 45 fs, 100 Hz) をレンズで集光することにより行った。イオンの分析には飛行時間型質量分

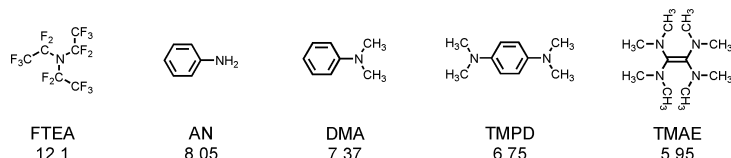


図1 実験に用いたアミンと垂直イオン化ポテンシャル (eV)

析計を用い、背景圧力は $10^{-7}$  Pa、サンプル圧力は空間電荷効果を避けるため $10^{-5}$  Pa台とした。また、イオン引き出し電極にはイオン化観測領域の制限のため $500 \mu\text{m}$ のスリットを設けた。

【結果】図2にTMPDの質量スペクトルを示した。レーザー強度が低い場合 (a) には分子イオン ( $M^{2+}$ ) が主として観測され、レーザー強度を上げると解離イオンが見られるようになる (b)。フェムト秒イオン化ではスペクトルの解離イオン分布が電子衝撃法 (c) によるものと大きく異なることが特徴の一つである。

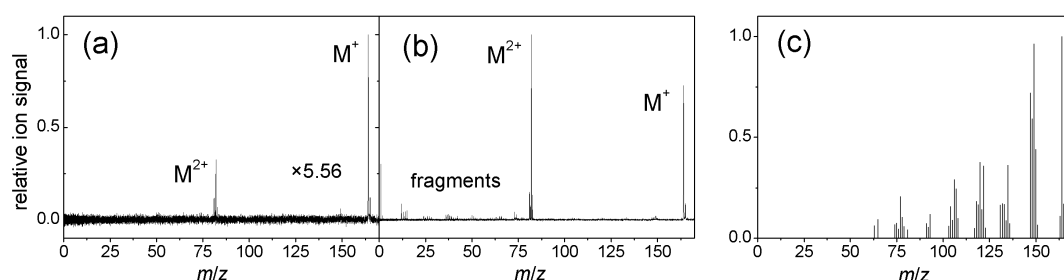


図2 TMPDの質量スペクトル (a)  $1.4 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  (b)  $7.0 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  (c) EI法 (GC-MS)

イオン化の定量的評価のため飽和イオン化強度 $I_{\text{sat}}$  [2]を指標として用いた。 $I_{\text{sat}}$ は図3のように高強度領域から外挿した全イオン収量と強度軸との交点として定義され、一定のイオン化確率 (イオン化機構に依存) を与えるレーザー強度である。集光点でのレーザー強度はトンネルイオン化理論から得られるキセノンの $I_{\text{sat}}$ 値 ( $1.1 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ ) を基に実験的に求めた。得られた結果を図4

に示す。これまで試みられた分子 (○ [2]) の $I_{\text{sat}}$ 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4実線) から大きく外れているのに対して、アミン (●) はほぼ同等であることがわかる。希ガスはADK理論で再現できていることから、実験で得られた $I_{\text{sat exp}}$ とADK理論で得られた $I_{\text{sat ADK}}$ の比が抑制イオン化を定量的に表すと考えた。実験条件の異なる値も含めて比を図5に示した[5]。抑制イオン化が活発に議論されている酸素の比は2.0である。試みたアミンのうちFTEA、TMAE以外はベンゼン環を有するが、抑制の度合いはベンゼン (1.9) よりも小さいことが分かる。最大の比を与えるアミンはTMAEであった。

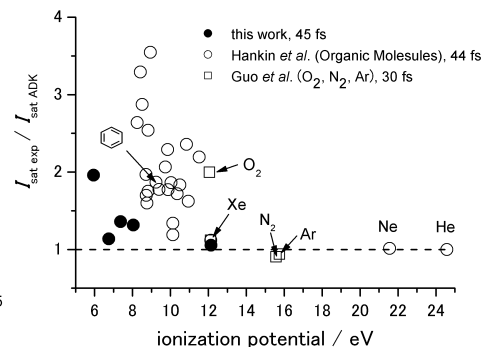
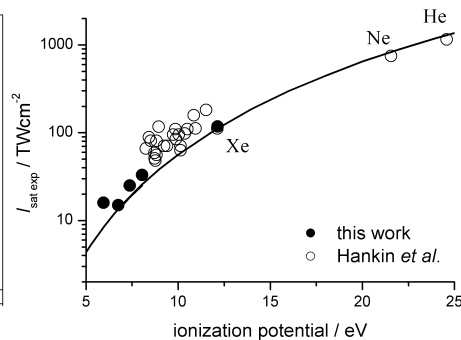
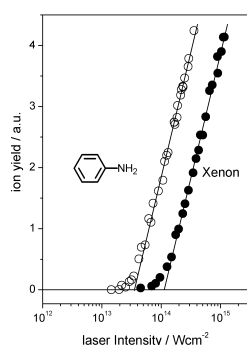


図3  $I_{\text{sat}}$  導出例

図4  $I_{\text{sat}}$  実験値 (実線は ADK 理論値)

図5  $I_{\text{sat}}$  比 (実験、ADK 理論)

【考察】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が、多原子分子の場合は軌道が複雑になるため議論は困難である。一方、イオン化に関わらないとされてきた電子の関与が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  $10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$  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[4]。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。試みられた他の分子と異なり、アミン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の電子放出に特徴があり、原子様のイオン化様式であることを意味している。アミンの電子放出は窒素上の非共有電子を含む $\pi$ 電子からである (FTEA は非共有電子のみ)。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 $\pi$ 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電子のイオン化とは対照的であり、本研究で分かったアミン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。

- [1] T. Yatsushashi *et al.* *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 9414, Murakami *et al.* *Chem.Phys.Lett.* **2005**, *403*, 238. [2] S. M. Hankin *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5082. [3] M. V. Ammosov *et al.* *Sov. Phys. JETP* **1986**, *641*, 1191. [4] 乙部、矢花、分子構造総合討論会 **2005**、2D11. [5] T. Yatsushashi *et al.* *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7763.