

フェムト秒レーザーによるメタロセンからの多価金属イオン生成

(阪市大理¹, JST さきがけ²) ○村上 恵理¹, ハッ橋 知幸^{1,2}

【序】多価イオンは電子不足であり、複数のスピン多重度及び近接する励起状態を持つ。また、表面改質剤や極端紫外光源として期待される新奇活性種である。多価イオンを生成する方法は、電子サイクロトロン共鳴イオン源、電子ビームイオントラップ法があるが、本研究では高強度フェムト秒レーザーを用いて多価イオンの生成を検討した。

我々はメタロセン分子であるフェロセン、クロモセン、ニッケロセン、ルテノセンの気体に、高強度フェムト秒レーザーを照射して多価金属イオンの生成を行った。質量スペクトル、イオン収量のレーザー強度依存性から得た各イオンの生成閾値および吸収スペクトルから、分子の解離機構と多価金属イオンの生成機構を検討し、より効率よく多価イオンを生成させる条件を考察した。

【実験】Ti:Sapphire フェムト秒レーザー(800 nm, 30 fs, 15 mJ, 100 Hz)を用いてイオン化を行った。試料は気化して真空チャンバーへ導入した後、レンズで集光したレーザー光を照射した。イオンの観測には飛行時間型質量分析計を用いた。レーザーの集光強度はキセノンの飽和イオン化強度を指標として決定した。

【結果】図 1 に 800 nm 光照射によりイオン化したフェロセンの質量スペクトルを示した。分子イオン FeCp_2^{2+} の 1 価と 2 価、鉄イオン 1~6 価と炭素イオン 1~3 価が観測された。分子イオンの 3 価が観測されない、多価金属イオンが生成したにも関わらず炭素イオンの生成量が少ないことが特徴として挙げられる。フェロセン以外でも同様な特徴がみられ、ルテノセンのみ、ルテニウムの 7 価まで得ることができた。

イオン生成閾値 $I_{\text{sat}}^{[1]}$ の大きさは $\text{FeCp}_2^+ < \text{FeCp}^+ < \text{FeCp}_2^{2+} < \text{Fe}^+ < \text{Fe}^{2+} < \dots < \text{Fe}^{7+}$ であり、この傾向は他のメタロセンでも同様であった。

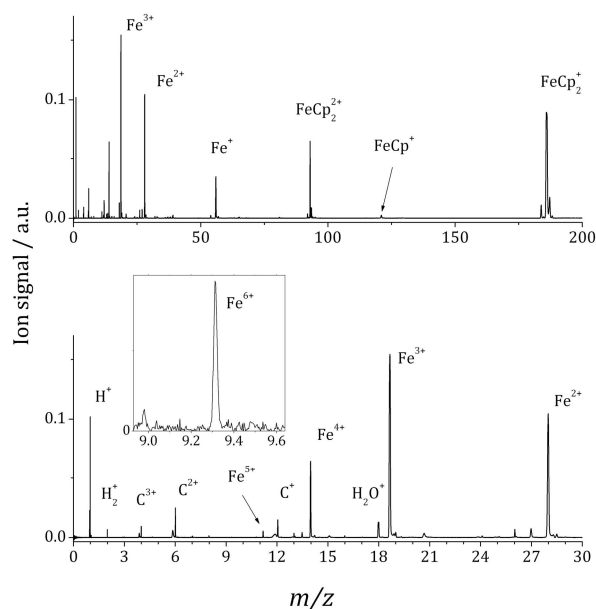


図 1 フェロセンの質量スペクトル

上段:全体 下段:低質量電荷比部分の拡大部分

【考察】得られた結果より、分子の解離機構と多価イオンの生成機構を検討した。図 2 に分子の解離機構の模式図を示す。フェロセンの場合、^[2] 強度の弱いレーザーパルスの立ち上がりで、分子が 2 光子吸収して励起状態となり、さらに多光子イオン化して FeCp_2^{2+} が生成する。さらに 2 光子を吸収して励起状態となったのち、解離して FeCp^+ を生成する。さらに解離すれば、 Fe^+ と $\text{Cp}\cdot$ を生成する。

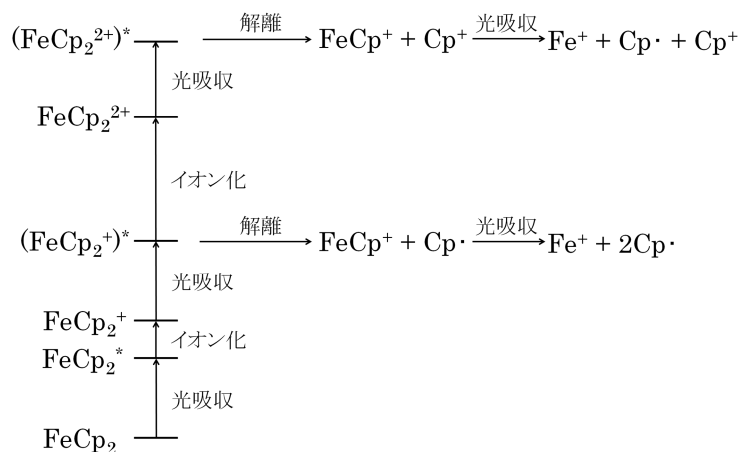


図 2 分子の解離機構の模式図

レーザー強度が大きくなると、 FeCp_2 から FeCp_2^{2+} が生成されるようになる。 FeCp_2^{2+} も 2 光子吸収し、解離を起こす。これにより FeCp^+ と Cp^+ が生じ、さらに解離して Fe^+ と $\text{Cp}\cdot$ となる。 Cp^+ は光を吸収してイオン化し、 Cp^{2+} となった後、クーロン爆発を起こして C^+ , C^{2+} , そして C^{3+} を生成する。 C^{2+} の収量が少ないのは、生成閾値の大きい FeCp_2^{2+} より生じる Cp^+ がイオン化しなければ、 C^{2+} が生成しないためである。800 nm と 400 nm に吸収を持たない $\text{Cp}\cdot$ はそのまま残るが、電荷をもたないため検出されない。

生成した Fe^+ あるいは Fe^{2+} は、レーザー強度が最大のピーク時にトンネルイオン化を起こして逐次イオン化していく。 Fe^+ は FeCp_2^+ と FeCp_2^{2+} から生成されるが、主に生成閾値の小さい FeCp_2^+ から生成されると考えられる。

フェロセン以外の分子でも、質量スペクトルの特徴やイオン生成閾値の大きさの傾向が同様であるので機構は同じであると思われる。ニッケロセンは 800 nm 付近に吸収があるため、1 光子吸収を経て励起状態となりさらにイオン化して解離する。

以上の機構から、より効率よく多価イオンを得るためには、1 光子吸収で分子の解離が起こるようにすればよい。ニッケロセン以外は波長を変えて照射することで、多価金属イオンの生成閾値は 800 nm よりも小さくなると考えられる。

【参考文献】

- [1] S.M.Hankin, D.M.Villeneuve, P.B.Corkum, D.M.Rayner, *Phys.Rev. A*, **64** (2001) 013405.
- [2] T. Yatsushashi, E. Murakami, N. Nakashima, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **13** (2011) 4234.