

Title	イオントラップ ナイ ニ チクセキ シタ シキソ ブ ンシ ノ コウ カイリ
Author(s)	キムラ, マサヒロ
Citation	大阪大学低温センターだより. 93 p1-p.5
Issue Date	1996-01
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10936
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

イオントラップ内に蓄積した色素分子の光解離

理学部 木村正広、豊田岐聡（内線5748）

E-mail: kimura @ phys.wani.osaka-u.ac.jp,

toyodam @ phys.wani.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

分子同士が衝突して起きる化学反応も、光に対する物質の応答もミクロな立場から見れば(光子を含めた)粒子と粒子との衝突に帰することができる。しかしこの素過程を観測しようとするとき、壁の影響やまわりを取りまく媒質の影響が介在してきて純粋な素過程として眺めることはむづかしい。イオンを対象とする場合、これらの困難はイオントラップを使うことにより取り除くことができる。

イオントラップとは電磁場の作用により荷電粒子を真空の狭い領域に長時間蓄積することのできる装置である。現在多く用いられている回転双曲面型電極から成るトラップを考案したのはPaulであり、1954年にさかのぼる[1]。

レーザークーリング法を蓄積されたイオンに適用することによって数mKあるいは数十 μ Kにまでイオンの運動を冷却することも可能である。このことによってドップラー幅を非常に狭くでき、また電磁波との相互作用時間を長くできることから高分解能の分光研究が行われている。今日では一個のイオンを蓄積してそれを観測することができるようにまでなっており、新しい原子分光の分野が開かれた。それまでは多数の原子の集まりを相手にして励起状態の寿命なども原子の集まりの平均値としてしか得られなかったのが、蓄積された一個のイオンを相手にすればそのような平均値ではない単一イオンの遷移時間そのものが見えることになった[1]。

イオンの集団としての振る舞いもトラップ内では興味深い現象を示す。このような系は荷電粒子の極性が一種類のプラズマとみなされる。非線形振動現象やカオス現象などが2種類のイオン集団が存在するときに観測されている[2]。 a をイオン間の平均距離とすると、プラズマの性質を特徴づける結合定数、 $\Gamma = (e^2/a) / kT$ が大きいとき (≥ 100)は強結合プラズマと呼ばれ、荷電粒子間の強い相関による現象が現れる。たとえば数個のイオンから成る格子定数が約20 μ mの結晶構造や、 $\sim 10^3$ 個のイオンが形成する殻構造も観測されている。

イオントラップの今一つの応用分野は質量分析装置としてのものであり、本稿ではこれを利用して行った色素分子イオンの光解離実験を紹介する。

2. イオントラップとは

我々が使用しているイオントラップを図1に示す。これは双曲面型のリング電極と回転双曲面を持った二つのエンドキャップ電極から成り、 z 軸に回転対称な装置である。リング電極に V のポテンシャル

を加えると、このような空間内のポテンシャルは r, z 座標を使って次のような調和ポテンシャルの形で表される。

$$\Phi = V(r^2 - 2z^2) / (r_0^2 + 2z_0^2)$$

ただし、 $r_0^2 = 2z_0^2$ とする。

z 軸方向に磁場をかけてイオンの r 方向の拡散を押さえ、エンドキャップをリング電極に対してプラスの電位をかけることによって z 方向の拡散を押さえる方式のものがペニングトラップとよばれる。それに対してリング電極に $V_{ac} \cos \omega t (+ V_{dc})$ の交流電圧(+直流電圧)を加えるだけでイオンをトラップするものがPaulトラップ(またはrfイオントラップ)とよばれる。この場合、イオンの質量対電荷比 m/q と V_{ac} , V_{dc} , ω の間にある範囲の条件が満足されたときだけイオンは安定に蓄積される。逆にこのことを利用すれば質量分析ができるのである。

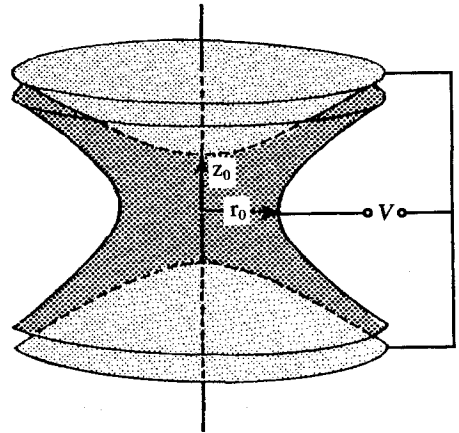


図1 イオントラップの電極形状。本実験で使用したトラップでは、 $r_0 = 11.3\text{mm}$, $z_0 = 8\text{mm}$ 。

3. 質量分析器としての応用

rfイオントラップを使った質量分析のやり方にはいくつかある。

1) 飛行時間法

エンドキャップ電極にパルス電圧を加えて蓄積イオンを追い出し、一定距離を飛行する時間を測定することによってイオンの質量を分析する方法である。イオントラップの電極の形として双曲面型を採るのはイオンを調和振動させるためであり、単にトラップするだけであれば双曲面である必要はなく、中心部で電場が極小になるような電極形状であればよい。我々はブラウン管の電子銃の円筒電極を利用したトラップをも作って飛行時間測定の実験に用いている。

図2はローダミン6Gを窒素レーザー光でイオン化してトラップし、1秒後に払い出したものと14時間以上蓄積した後に払い出したものを飛行時間スペクトルとして示す。14時間経過しても50%以上のイオンはまだ生き残っていることが分かる。長時間トラップ後のピーク幅が狭くなっているのはイオンが冷却されて中心付近に集まってきたためイオンの速度のばらつきが小さくなったためと考えられる。

2) rf振幅掃引法

rf電場の振幅・周波数とイオンの質量とで決まる安定条件をはずれたときに、イオンはトラップからはじき出される。rf振幅を掃引したときにトラップの外へ追い出されるイオンを検出すればイオンの質量分析ができる。

3) 共鳴払い出し法

双曲面型のトラップ内でイオンは閉じ込め用rf電場より遅い周期の固有振動をしている。この遅い周波数の交流電場を重ねて加えてやればイオンはこれに共振して振幅が増大し、ついにはトラップ外に飛び出すのでこれを検出する。共振周波数はイオンの質量に依存しているために質量分析ができることになる。

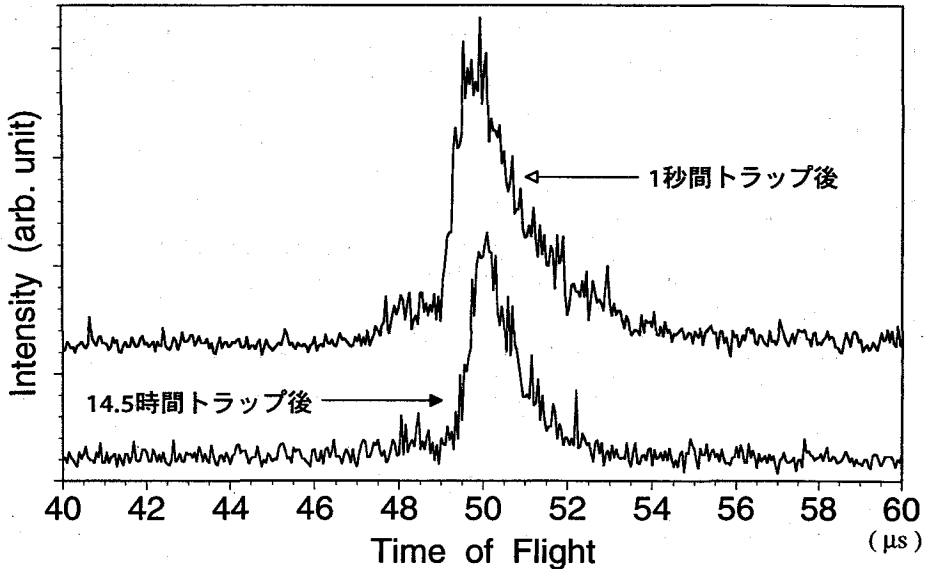


図2 窒素レーザー照射で生成したローダミン6 Gイオンを、1秒間と14時間以上の蓄積後に飛行時間 (Time of Flight) 法で検出したもの。

いずれにしても質量分析装置としてのrfイオントラップの特徴は次のようなものである。

- 1) 装置が小型で安価である。
- 2) 熱エネルギーに近い低エネルギーのイオン-分子衝突反応を観測できる。
- 3) 非常に遅い反応素過程を観測できる。

4. ローダミン6 Gイオンの光解離

ローダミン6 G分子の塗布された板に窒素レーザーを照射することにより生成したローダミンイオンを蓄積する。このイオンにYAGレーザーのSHG光 (波長532nm) を照射するとイオンの解離が生じる。本実験で使ったSHG光は連続発振光であり、レンズによる集束も行っていないため、強度は $\leq 40 \text{ mW/cm}^2$ と通常のパルスYAGレーザーの強度に比べてはるかに弱い。図3はイオン生成後に532nm光を照射しないときのスペクトル(a)と10秒間照射した場合のスペクトル(b)とを示す。

解離した娘イオンと親イオンの強度に対する532nm光の照射時間依存性と強度依存性を図4に示す。一般に色素分子の基底1重項 S_0 状態と励起 S_1 状態の間の遷移によって可視領域から紫外領域にかけて強い吸収が現れる。励起 S_1 状態から再び基底 S_0 状態へ落ちるときの放射が色素レーザーとして利用されて

いるものであるが、 S_1 から励起3重項状態 T_1 に遷移する確率も小さいながらも。この3重項状態から基底 S_0 状態へはスピン禁制遷移のため遷移確率が非常に小さく T_1 は準安定状態である。したがっていったん T_1 に移るとここに長くとどまるためレーザーを照射し続けるとこの励起状態の占有数が次第に増加

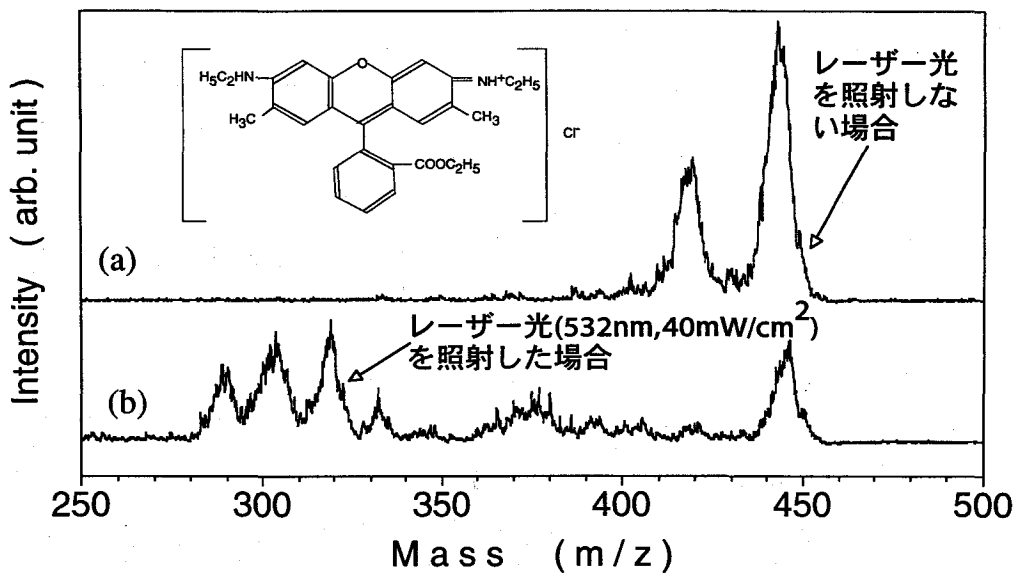


図3 蓄積したローダミン6Gイオンに532nmレーザー光を照射したときのスペクトル(b)と、照射前のスペクトル(a)。

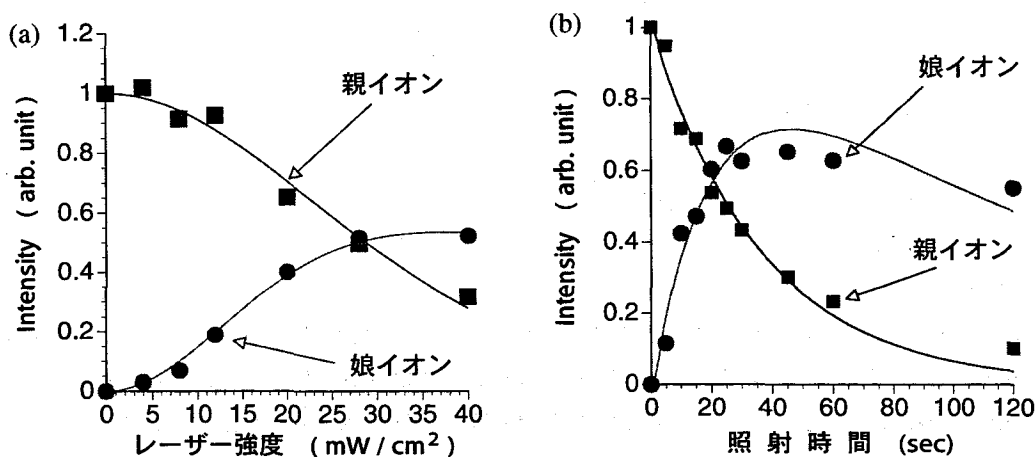


図4 ローダミン6Gの親イオンと解離してできた娘イオンのレーザー強度依存性(a)とレーザー照射時間依存性(b)。実線はフィッティングの結果を示す。

する。この T_1 状態のイオンがさらに532nmの光子を吸収して上の電子励起状態 T_2 に遷移すれば分子の解離が起きると考えられる。

T_1 への光励起速度, T_2 からの解離確率, T_1 の緩和時間, トラップ内のイオン蓄積時間をパラメータとしてレート方程式を立て, 図4 (a), (b)の実験データに適合するようにこれらのパラメータを決定した結果が図の実線である[3]。これから得られた準安定状態の寿命 $\sim 10^2$ msは溶液中のローダミン分子の場合 (\sim ms) に比べて非常に長い。

本実験はまだ予備的なものであるが, 色素分子イオンの光解離の測定にイオントラップを使うことによって, まわりの媒質や壁の影響を受けない状態で分子イオンの遅い応答特性を測定できることを示した。さらに精度を上げた測定を準備している。

参考文献

- [1] W. Paul, Rev. Mod. Phys. **62**, 531 (1990).
- [2] A. Kajita, M. Kimura, S. Ohtani, H. Tawara, and Y. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2996 (1991).
- [3] M. Toyoda, M. Kimura, and T. Matsuo, J. Phys. Soc. Jpn., to be submitted.