

3B10

フォントラップ法によるサイズ選別クラスターイオンの 光吸収分光：光解離に依らない直接測定

(豊田工大¹, (株)コンボン研², 東理大³) ○寺寄 亨¹, 間嶋拓也^{2,*}, 笠井千晴^{2,3},
近藤 保¹

【序】光吸収分光はクラスターの電子構造研究の有力な実験手段である。しかしながら、イオンビームとして生成されるクラスターの濃度が極めて希薄なため、通常の透過測定法のように光の減衰を直接計測することは難しく、従来、二次的な現象である光解離やレーザー誘起蛍光を観測する手段がとられてきた[1]。これら間接的な手法では、観測時間内にクラスターが必ずしも解離や発光に至らない場合が問題となり、光の減衰を直接検知する超高感度な実験手段の開発が課題となってきた。

そこで、極めて感度の高い測定法として、共振器に注入された光の閉じ込め寿命を計測する手法を開発してきた。キャビティ・リングダウン法[2]として従来専ら気相分子が測定対象とされてきたこの手法について、我々は固体試料に適用する新しい原理を開拓し、さらに吸収ばかりでなく磁気光学効果による偏光回転を検出する手法を開発して、従来法を発展させた「フォントラップ法」を確立した[3-5]。

このフォントラップ分光法の新たな展開として、イオントラップに捕捉したイオン種を測定対象とする新規イオン分光法を開発し、サイズ選別された孤立クラスターイオンの光吸収を「直接」測定する実験を目指している。イオントラップを利用して、クラスターの密度を高めるばかりでなく、温度や磁場などの実験条件の制御が可能である。これまでに、マンガンイオン (Mn^{+}) の紫外吸収 (${}^7P_{2,3,4} \leftarrow {}^7S_3$ 遷移) とそのゼーマン分裂、ファラデー偏光回転の測定、さらにトラップした Mn^{+} イオンのスピン偏極に成功して報告してきた[6-9]。本講演では、初めてクラスターで行った実験として、銀クラスターイオン (Ag_N^{+}) の紫外吸収スペクトル測定について報告する。

【実験装置】実験装置の概略を図1に示す。クラスターイオン源で生成したイオン種をイオンガイドで導き、四重極質量フィルターで質量数を選別後、長さ40 cmの線形イオントラップに蓄積した。イオントラップは液体ヘリウムで冷却でき、イオン減速用のバッファ He ガスを介してトラップされたイオンが冷却される。また、図には示していないが、イオントラップはソレノイド型超伝導磁石の中に設置されており、5 Tまでの縦磁場を印加できる。イオントラップを挟むように配置された2枚の高反射ミラー ($R > 99.95\%$) で長さ $d = 1.6$ m の共振器を構成した。そこへ波長可変パルスレーザー光を入射して指数関数的に減衰する出力光を信号とし、その減衰時定数(光閉じ込め寿命)を測定した。時定数 τ (イオン有)と τ_0 (無)から、1周回あたりの吸光度 $A = (2d/c)(\tau^{-1} - \tau_0^{-1})$ を算出した [c : 光速]。

* 現在：首都大学東京 大学院理工学研究科 物理学専攻

【測定結果と考察】測定対象として、表面プラズモン共鳴による比較的強い光吸収を持つことが知られている銀クラスターイオン (Ag_N^+) を最初の試料に選んだ。例えば、9 量体は 310 nm 付近に吸収ピークを持ち、その断面積は約 10^{-15} cm^2 である。但し、 Mn^+ のような単原子イオンの吸収断面積は約 10^{-13} cm^2 であり、それに比べると 2 桁程度低い。これは分子やクラスターでは電子遷移の振動子強度が振動・回転状態の異なる多くの内部モードに分散するためである。そこで可能な限り多くのイオンをトラップして実験を行った。ところが、イオンが均一に分布していると仮定して約 1 ppm の吸収信号を期待したが、トラップの中心部をプローブした初期の実験では、信号強度は雑音レベル (0.1 ppm 程度) にとどまった。そこでイオン分布の均一性に疑問を持ち、トラップ内部のイオン分布を詳細に調べた結果、中心部の密度が低いリング状の分布が確認された[10]。

これらの検討に基づいてイオン密度の高い領域を狙う配置に共振器を再調整して測定に挑んだ結果、図 2 のように Ag_N^+ ($N=7-10$) について 1 ppm レベルの紫外吸収を捉えることができた。従来の光解離実験で報告されている表面プラズモン共鳴に由来する吸収スペクトル (Ag_9^+ では中心 4.02 eV、幅 $\sim 0.5 \text{ eV}$) とは明らかに合致せず、クラスターの温度など内部状態の相違が原因と考えられる。スペクトルの温度依存性、さらに同じ温度条件で我々が得た光解離スペクトル[11]との比較にも言及する。

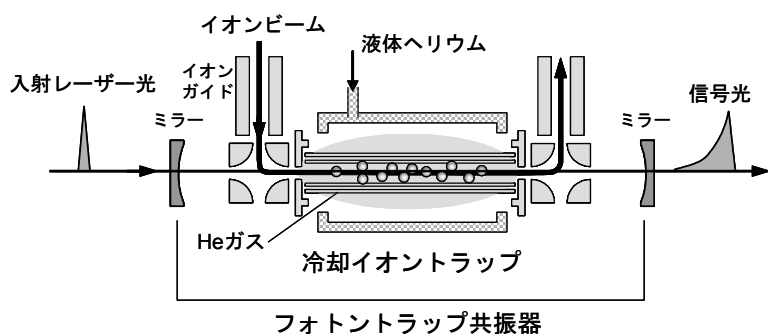


図 1. フォトトラップ法による捕捉イオン種の
光吸収分光：装置の概略

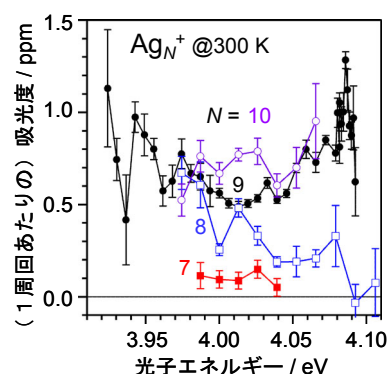


図 2. Ag_N^+ の吸収スペクトル

- [1] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A (Feature article) **111**, 7671 (2007).
- [2] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 2544 (1988).
- [3] A. Terasaki, T. Kondow, and K. Egashira, J. Opt. Soc. Am. B **22**, 675 (2005).
- [4] K. Egashira, A. Terasaki, and T. Kondow, J. Chem. Phys. (Communication) **126**, 221102 (2007).
- [5] 寺寄, 江頭, 近藤: 分光研究 **56** (2), 62 (2007).
- [6] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, J. Chem. Phys. (Communication) **127**, 231101 (2007).
- [7] T. Majima, A. Terasaki, and T. Kondow, Phys. Rev. A **77**, 033417 (2008).
- [8] 寺寄, 間嶋, 近藤: 原子衝突研究協会誌「しょうとつ」**5** (4), 3 (2008).
- [9] 寺寄, 間嶋, 江頭, 近藤: 日本物理学会誌, 2008 年 9 月号掲載予定.
- [10] 間嶋ら: 本討論会 3P033.
- [11] 笠井ら: 本討論会 3P025.