

イオントラップを用いた銀クラスターイオンの光吸収分光：
光減衰の直接測定と光解離測定

((株)コンボン研¹, 東理大², 豊田工大³) ○笠井千晴^{1,2}, 間嶋拓也^{1,*}, 寺寄 亨³, 築山光一^{1,2}, 近藤 保³

【序】気相クラスターの光吸収分光では、ビーム中のクラスター濃度が希薄なため、通常の透過測定法は適用できず、極めて感度の高い実験手法が求められている。そこで我々は、イオントラップにクラスターを大量捕捉し、共振器の光閉じ込め寿命を計測（キャビティ・リングダウン法）して吸収による光の減衰を極めて高い感度で検知する測定法（光吸収の直接測定）を開発している。一方で、イオントラップを利用すると、従来行われてきた光解離測定の感度も改善できる。つまり、イオンビームを用いる従来の光解離法では光吸収から質量分析までの時間が短く、クラスターサイズが増すに従って、光を吸収したクラスターが解離しないまま分析される恐れがあったが、イオントラップに十分に長い時間捕捉して確実に解離させる条件で測定を行った。本発表では、銀クラスターイオンの実験結果を報告し、これら二つの異なった吸収分光法で得られたスペクトルの強度や形状を比較して議論する。

【実験方法】実験装置を図1に示す[1]。液体窒素温度の He ガス中でマグネトロンスパッターイオン源を運転して銀クラスターイオンを生成し、八極子イオンガイドと四重極偏向器を用いて分析部へ導いた。四重極質量フィルターで質量選別したイオンをさらに四重極偏向器で偏向し、イオントラップへ導入した。イオントラップは、八極子イオンガイドと入口・出口電極および He バッファガスセルから構成されている。入口電極の電位をわずかに越えて入射したイオンは、He ガスとの衝突で減速され、高い電位に設定された出口電極との間に蓄積され、約 10^9 個 / 38 cm^3 のイオンの捕捉が可能である。He ガスセルを冷却して捕捉したイオンの温度を制御できるほか、ソレノイド型超伝導磁石で磁場の印加も可能である。今回、 Ag_9^+ を試料とし、室温条件で実験を行った。光源には 10 Hz で動作する光パラメトリック発振レーザーを用いた。光吸収の直接測定、光解離測定の方法についてはそれぞれ後述する。

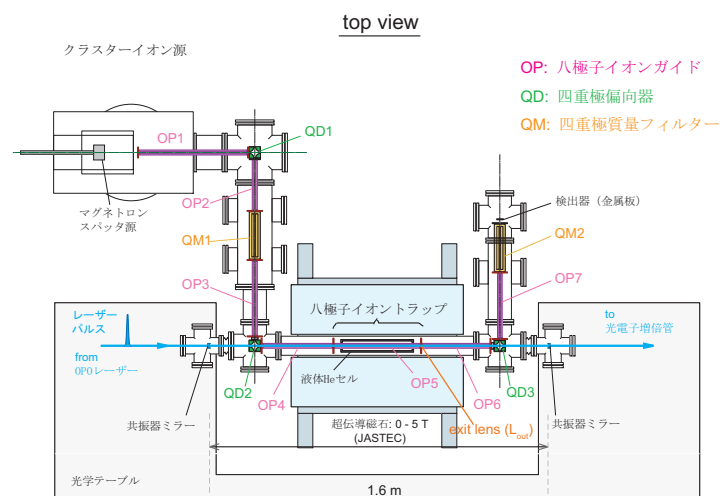


図 1. 実験装置図

* 現在：首都大学東京 大学院理工学研究科 物理学専攻

【直接吸収分光】 イオントラップの両端外側に高反射率ミラー ($R=99.99\%$ @ 308 nm) を設置して共振器を組み、イオントラップ内のイオン密度の高い領域を光軸として波長可変 OPO レーザーからのレーザー光を入射した[2]。共振器の光閉じ込め寿命を測定し、 Ag_9^+ の有無による寿命の差から光吸収量を導出した。測定したスペクトルを図 2 に丸印で示す。エラーバーは統計誤差であり、測定結果のばらつきの標準偏差を測定回数の平方根で割った標準誤差を示した。ミラーの反射率が 99.95%以上の比較的狭い波長範囲に限られているが、クラスターの光吸収を初めて直接測定できた。

一方、この吸収スペクトルは、過去に報告されている光解離スペクトル（中心波長 308 nm、半値全幅 30 nm のローレンツ型）[3]とは明らかに形状が異なっている。そこで、光解離分光でさらに広範囲の測定を試みた。

【光解離分光】 光解離分光では共振器ミラーを取り除いて実験を行った。イオントラップ中に捕捉したクラスターイオンに解離用のレーザーパルスを照射した後、引き出したイオンを質量分析し、親イオンと解離イオンの強度比から光解離断面積を導出した。パルス状のイオンビームとレーザーとを直交させる従来の手法に比べて、イオン強度やビーム同士の重なり領域の安定性が高い上に、光吸収から質量分析までの時間を十分に長くして解離を確実にできる点が特長である。

測定結果を図2に重ねて示す。303–314 nmの波長範囲のデータが直接測定で得たスペクトルと良く一致した一方で、295 nmに強い吸収ピークがあることがわかった。この光解離スペクトルは、表面プラズモン共鳴に由来すると考えられている高温クラスターの単一ローレンツ型スペクトル[3]とは大きく異なっており、むしろ 100 K 程度の低温クラスターと考えられる Kr 錯体 Ag_9Kr^+ について報告されている光解離スペクトル[4]に類似している。今回得られた図 2 のスペクトルは、低温クラスターに特徴的な多数の吸収線からなる構造を示しており、Kr を使わずに初めて測定された低温条件の Ag_9^+ の光吸収スペクトルであると言える。

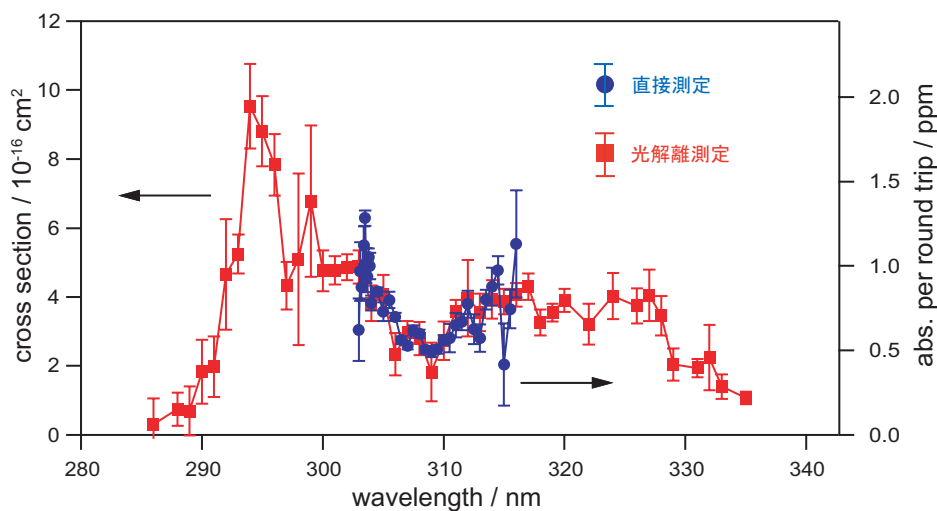


図 2. 光減衰の直接測定スペクトルと光解離スペクトル
(室温での測定。エラーバーは統計誤差を示す。)

[1] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, J. Chem. Phys. (Communication) **127**, 231101 (2007)

[2] 寺寄ら：本討論会 3B10, 間嶋ら：本討論会 3P033.

[3] J. Tiggesbäumker et al., Phys. Rev. A **48**, R1749 (1993)

[4] B. A. Collings et al., Chem. Phys. Lett. **227**, 490 (1994)