

イオントラップ SWIFT 質量選別装置の開発と 強光子場反応実験への応用

(東大院理) ○渡辺 勇輔, 歸家 令果, 山内 薫

【序】強光子場において、分子は多重イオン化に伴う解離過程によってイオンフラグメントとなる。そのため、化学結合の解離や組み換えが、一価のイオン状態で起こるのか、より電荷数の高いイオンで起こるのかを同定することは難しい。そこで本研究では、特定の電荷数をもつイオン分子種のみをイオントラップにて蓄積し、その強光子場下でのイオン化及び解離反応過程を調べた。

イオントラップは真空中にイオンを長時間捕捉できるため、反応始状態のイオン源として有力な手法である。本研究

では、rf型イオントラップにSWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform) と呼ばれる質量選別法¹を導入することにより、特定の質量をもつイオン種のみをトラップ可能な質量選別装置を開発した。イオントラップ内でのイオンの並進運動は近似的に調和振動とみなすことができ、その振動周波数はイオンの質量に依存する。したがって同じ周波数の振動電場をイオンに印加することで、イオントラップ内でのイオンの振動運動を励起し、イオントラップの外に除去することができる。SWIFT法は、複数のイオン種を同時に励起するような電場波形(SWIFT波形)を逆Fourier変換を用いて合成し、イオンを選別する手法である(図1)。

この質量選別装置の性能を評価するため、アニリン分子に高強度の紫外光レーザーを照射したときに生成する解離イオンから、特定のイオン種のみを選別する実験を行った。さらに、選別したイオンに紫外光レーザーを照射したときに生成する解離イオンを検出した。この結果をアニリンの光解離により生成するイオンと比較し、アニリンの解離イオン化過程の解明を目指した。

【実験】実験装置の概略を図2に示す。装置は超高真空チャンバー内に設置されたイオントラップと、イオンを検出するための飛行時間(TOF)型質量分析計で構成されている。本研究では次の2種類の実験を行った。

① 装置の評価実験

パルスノズルから噴出したアニリン試料を、イオントラップ中心部でNd:YAGレーザーの4倍波($\lambda = 266 \text{ nm}$, $\Delta t \approx 6 \text{ ns}$)により二光子解離イオン化し、生成した親イオン及びフラグメントイオンをイオントラップで捕捉した。次にイオントラップのエンドキャップ電極(図2の E_1 , E_2)に任意波形発生器からのSWIFT波形を印加し、イオンを質量選別した。選別後、イオントラッ

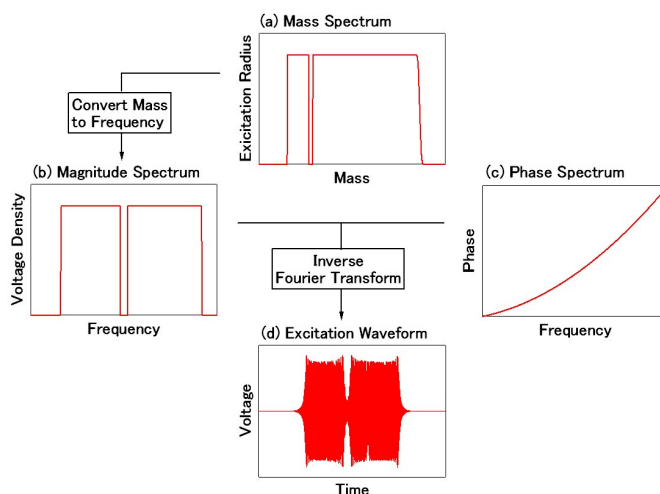


図1. SWIFT 波形の合成過程。(a)の質量スペクトルを(b)の振幅スペクトルに変換し、(c)の変調された位相スペクトルと合わせて逆 Fourier 変換により(d)の SWIFT 波形が得られる。

プ内の残存イオンを飛行時間型質量分析計で検出した。

② 質量選別したイオンの紫外光レーザーによる光解離実験

実験①と同様の手順でアニリンを Nd:YAG レーザーの 4 倍波 ($\lambda = 266 \text{ nm}$, $\Delta t \approx 6 \text{ ns}$) により光解離し、SWIFT 波形により特定のイオン種のみを選別した。選別したイオンに同じ 266 nm の紫外光レーザーを照射し、生成した解離イオンを飛行時間型質量分析計で検出した。

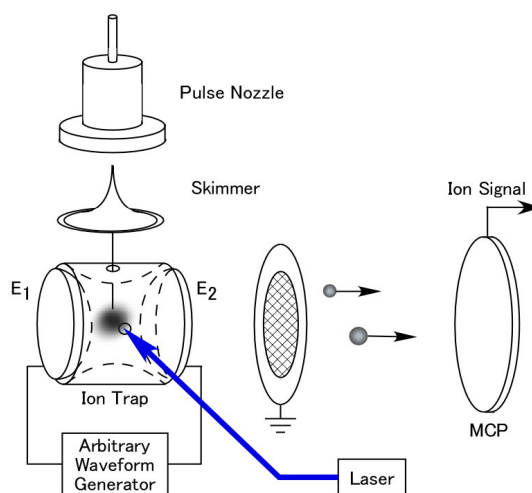


図 2. 実験装置図

【結果・考察】実験結果を図 3 に示す。(a)は中性のアニリン分子に 266 nm のナノ秒紫外光レーザーを照射したときの TOF 質量スペクトルである。アニリンの解離性イオン化では、アニリンの二光子イオン化に引き続く多段階の光子吸収過程により、多種類のフラグメントイオンが生成する²。

(b)は実験①として、アニリンの解離イオンのうち質量数 66 のイオン (C_5H_6^+) のみをトラップしたときの質量スペクトルである。イオンの選別は枠内に示された SWIFT 波形により行った。質量選別の結果、目的とする C_5H_6^+ イオンのみがトラップされていることがわかる。これにより、今回開発した質量選別装置を用いて、特定の質量電荷比のイオンのみを選択的に捕捉可能であることが確認できた。

(c)は実験②として、トラップされた C_5H_6^+ イオンに紫外光レーザーを照射したときの光解離イオンの質量スペクトルである。質量数 37, 38, 39, 40 (それぞれ C_3H^+ , C_3H_2^+ , C_3H_3^+ , C_3H_4^+) に強いフラグメントピークが見られる。これは、 C_5H_6^+ を始状態とする解離過程では、 C_2H_m が抜け C_3H_n^+ ($n=1\sim 4$) が生成する反応が支配的であることを示している。

以上のように、このイオントラップ SWIFT 質量選別装置がイオンの反応追跡に有用であることが示された。今後、この装置を用いてフェムト秒超短パルスレーザーを用いた強光子場下での分子ダイナミクスの研究を行う予定である。

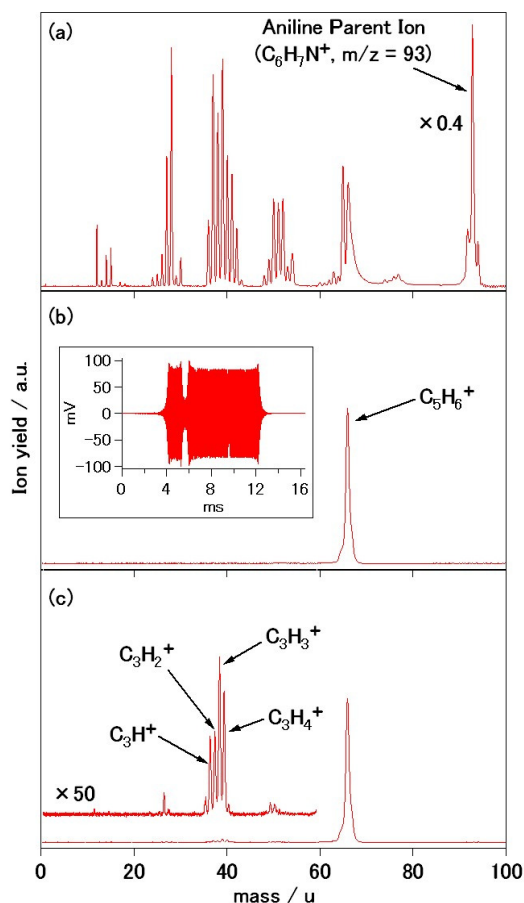


図 3. (a)アニリンの二光子光解離イオン化に伴う TOF 質量スペクトル、(b)質量選別後の質量スペクトル、及び(c)質量選別したイオンに紫外光レーザーを照射したときの質量スペクトル。

¹S.Guan and A.G.Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **157/158**, 5(1996).

²H.Kühlewind, H.J.Neusser and E.W.Schlag, *Chem. Phys.* **82**, 5452(1985).