

### 3P171 静電型イオン蓄積リングによるポルフィリンイオンの蓄積

(都立大院理<sup>1</sup>, 首都大院理工<sup>2</sup>, 都立大理<sup>3</sup>, 首都大都市教養<sup>4</sup>)

安田 有里<sup>1</sup>, 後藤 基<sup>2</sup>, 石川 佳宏<sup>3</sup>, 神野 智史<sup>1</sup>, 高雄 智治<sup>1</sup>, 花田 勝彦<sup>2</sup>,  
田沼 肇<sup>4</sup>, 東 俊行<sup>4</sup>, 奥野 和彦<sup>4</sup>, 城丸 春夫<sup>4</sup>, 阿知波 洋次<sup>4</sup>

#### 【はじめに】

静電型イオン蓄積リングはビーム軌道を静電場のみで制御しているため、生体高分子のような巨大分子も蓄積することができる。TMU E-ringでは、電極部分を液体窒素で冷却することにより、冷イオン衝突や分光実験を目指している。

本研究で対象としたポルフィリン類は、可視領域に強い吸収帯をもち、化学のみならず、生物や医学において重要な物質である。しかし、このポルフィリン類の分光実験は大半が溶液中で行われているものであり、気相におけるイオンの電子状態についてはほとんど報告されていない。そこで、本研究では、5,10,15,20-Tetraphenyl-21H, 23H-porphine [ $H_2TPP$ ] (図1)をイオン化してリングに蓄積し、気相での分光実験を行うことを目的とした。現在、分光実験へ向けて蓄積条件の検討を行っている。

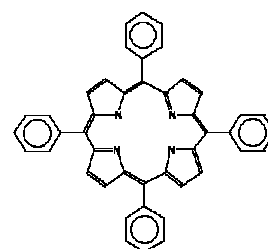


図1  $H_2TPP$

#### 【 $H_2TPP$ 正イオンの周回実験】

サンプル基板の上に形成した $H_2TPP$ キャスト膜に、直接パルスレーザーを照射してイオンを生成させた。これを遅延パルス電場により引き出して、飛行時間測定により正、負のイオンの発生を確認した。これらをリングに入射して周回を観測した。

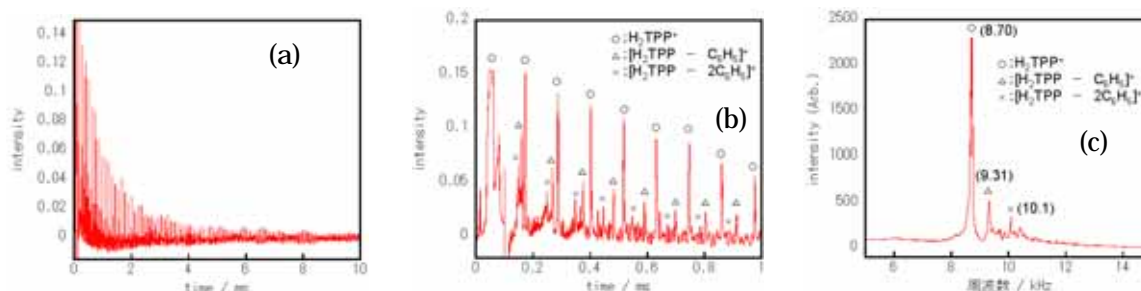


図2. 正イオンの pickup 信号 (a) 蓄積時間 0-10ms の領域、(b) 0-1ms の領域の拡大図、(c) 蓄積時間 0-10ms を対象とした FT 質量スペクトル

まず正イオンを周回させ、リング内に設置した円筒電極でパルスビームの誘導電荷を検出した結果を図 2(a-c)に示す。0-1ms領域の拡大図から、 $H_2TPP$ のフラグメントイオンが発生し、同時に周回していることが分かる。さらに詳しい情報を得るためにフーリエ変換を行うと、9.31 kHzと 10.1 kHzにピークが見られた。これらは $H_2TPP$ からフェニル基がそれぞれ1個、2個解離したフラグメントイオンに帰属された。

#### 【 $H_2TPP$ 負イオンの周回実験】

負イオン周回実験の結果を図 3(a-c)に示す。負イオンの場合は自動電子脱離の寄与

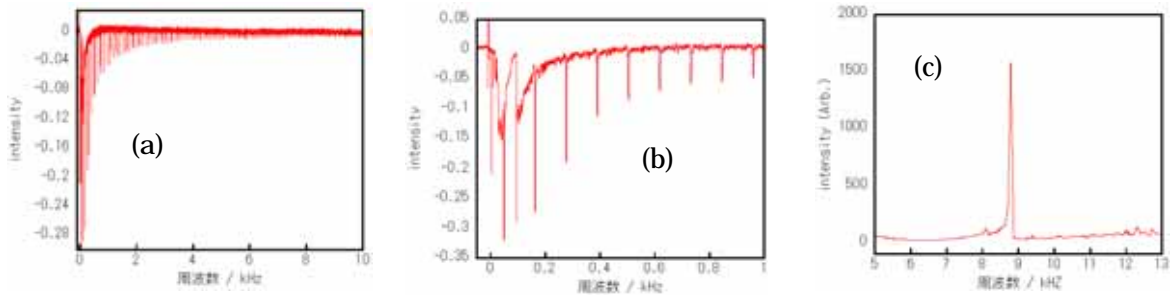


図3. 負イオンの pickup 信号 (a) 蓄積時間 0-10ms の領域、(b) 0-1ms の領域の拡大図、(c) 蓄積時間 0-10ms を対象とした FT 質量スペクトル

のために寿命は短くなっていることがわかる。また FT 質量スペクトル示すように、フラグメントイオンは観察されなかった。

リング内を周回するイオンにはエネルギー幅があるため、蓄積時間数十ミリ秒ほどで周回イオンのバンチ構造が壊れてしまい、誘導電荷型検出器では観測できなくなる。そこで、リング内を周回する間に生成した中性粒子を検出し、長寿命成分を測定した。結果を図4に示す。半減期 5.3ms の短寿命成分は、高温の  $\text{H}_2\text{TPP}$  の自動電子脱離によるものと思われる。一方長寿命成分の寿命は 1.7s であり、周回中に冷却したイオンが残留ガスとの衝突により失われる過程に対応する。

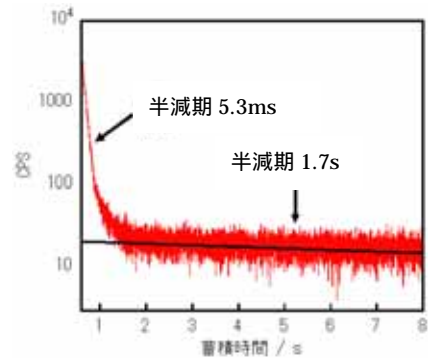


図4.  $\text{H}_2\text{TPP}$  負イオン周回時における中性粒子の信号

【 $\text{H}_2\text{TPP}$  負イオンと  $\text{C}_{60}^-$  の同時周回実験】

$\text{C}_{60}$  と  $\text{H}_2\text{TPP}$  を含んだ混合試料にレーザーを照射し、生成した  $\text{H}_2\text{TPP}^-$  と  $\text{C}_{60}^-$  の同時周回実験を行った結果を図5(a-c)に示す。図5bは0から1m秒までを拡大したもので、時間が経つにつれて周回するイオンの量が逆転していることが分かる。さらに、このTOF信号を10m秒までの領域でフーリエ変換すると、 $\text{H}_2\text{TPP}^-$  に加えて  $\text{C}_{60}^-$  の強いピークとその解離生成物の  $\text{C}_{58}^-$  が観測された(図5c参照)。以上の結果は、 $\text{H}_2\text{TPP}^-$  より  $\text{C}_{60}^-$  の方が長寿命であることを反映している。この時間領域における寿命は高温負イオンの自動電子脱離によって決まると考えられており、電子親和力が大きい  $\text{C}_{60}$  (2.7eV) が電子親和力の小さい  $\text{H}_2\text{TPP}$  (1.7eV) より長寿命であることは、これを裏付ける結果となった。

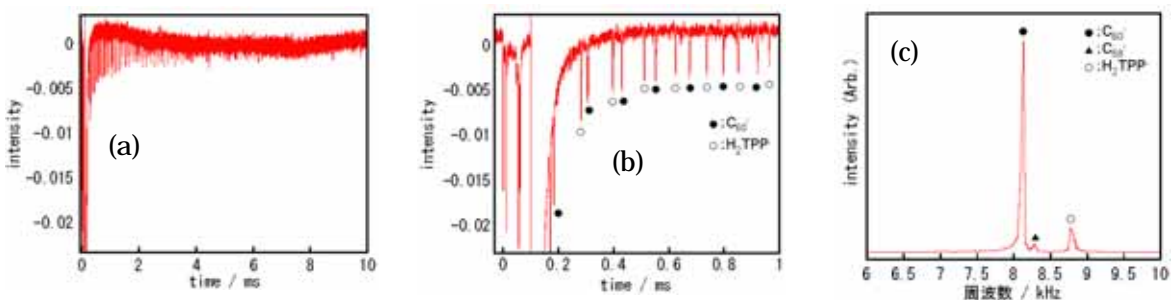


図5. 負イオンの pickup 信号 (a) 蓄積時間 0-10ms の領域、(b) 0-1ms の領域の拡大図、(c) 蓄積時間 0-10ms を対象とした FT 質量スペクトル