



総研大 物理科学研究科 構造分子科学専攻・機能分子科学専攻
第3回 夏の体験入学 05年8月7~10日



分子運動の量子状態操作法の開拓のための初歩 レーザー光イオン化質量分析法による 共鳴イオン化スペクトルの測定

分子科学研究所 電子構造研究系 電子状態動力学研究部門

教 授
助 手
学振特別研究員
特別共同研究員

大島 康裕
長谷川 宗良
須磨航介
北野健太(京大院理)

研究で用いる重要なアイテム

レーザー

- 1)きれいな「波」としての「光」
 - 時間 or エネルギーに関して極限的な分解能
- 2)大きな電場強度
 - 分子に対する非線形的、非摂動的な効果

超音速分子線

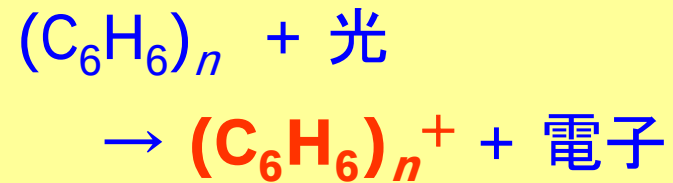
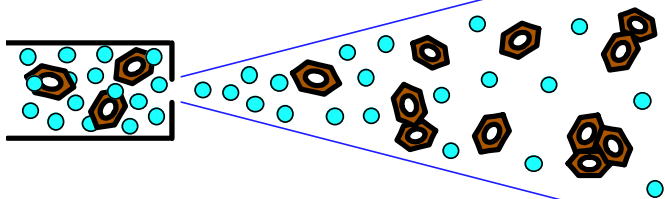
- 極低温への断熱的な冷却
 - 最低状態に分布を制限

質量分析

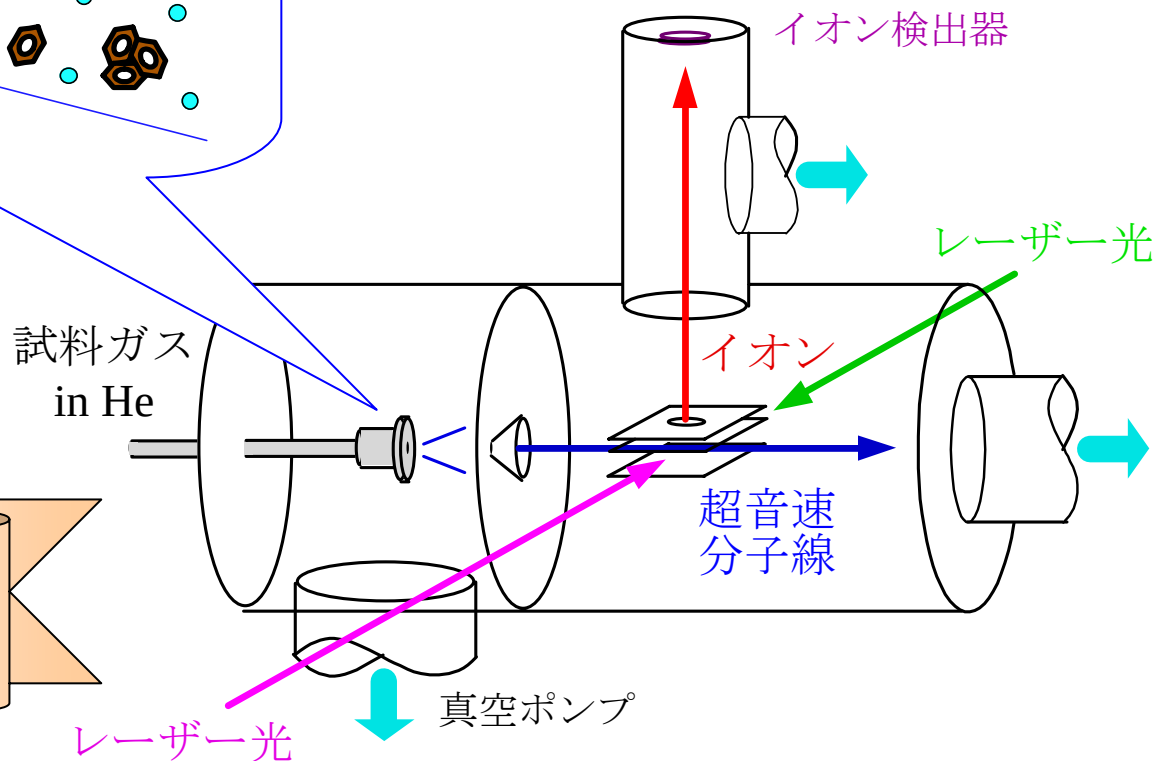
- 共鳴光イオン化の利用
 - 波長 & 質量の2重選別

今回の体験入学のメニュー

断熱冷却により
弱い分子間力で結合した
「分子クラスター」が生成



3つのアイテム
を使いこなす！



「分子運動の量子状態操作法の開拓」のための初歩

レーザー光イオン化質量分析法による 共鳴イオン化スペクトルの測定

分子科学研究所 電子構造研究系 電子状態動力学研究部門 大島グループ

0. はじめに

実際の分子は空間を飛行し、回転し、振動している。室温の条件であっても、典型的な分子で1秒間に300 m 飛び回り、 10^{11} 回も回転し、振動は $10^{12} \sim 10^{13}$ 回に達する。このような分子の運動を自在に操作することは、分子科学を研究する者にとって大きな夢の1つである。この夢の実現には、レーザーに代表される様々なアイテムを活用する必要がある。われわれのグループにおける「体験入学」では、これらのアイテムを利用した実験を自分たち自身で行ってもらい、分子科学（特に、物理学的理論・測定法に立脚した研究分野である「物理化学」）の最先端を、実際に「体験」してもらうことを目的としている。

ここで用いるアイテムは、具体的には「レーザー」「質量分析」「超音速分子線」の3つである。以下、これらアイテムに関して簡単に説明し、さらに、実際に行ってもらう実験の概要について述べる。

1. レーザー

レーザー (laser) という言葉は、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation の略であり「光輻射場における誘導放出による光の増幅」を意味する。つまり、電気回路や電波に関するものと同様に、光についての「発信機」もしくは「増幅器」と言える。レーザーが光を発する原理については、専門書を参考にして下さい。

レーザーには、光を発生するレーザー媒体にどのような物質を用いるかによって、様々な種類がある。また、発する光の特徴（波長、連続的かパルス的か、波長の広がり、パルスの幅、など）は、レーザー媒体へのエネルギーの供給方法（励起法）にも依存する。

本研究室では、以下のような各種レーザーを、目的に応じて使い分けている。

- ① チタンサファイアレーザー：波長 800 nm 付近（可変）の極短パルス光を発生する。
- ② エキシマーレーザー：308 nm のパルス光を発生。主に、色素レーザー励起用。
- ③ Nd:YAG レーザー：1064 nm, 532 nm, 355 nm のパルス光。色素レーザー励起用。
- ④ 色素レーザー：350~800 nm の範囲のパルス光を発生。
- ⑤ He-Ne レーザー：633 nm の連続光を発生。主に、光軸あわせ用。
- ⑥ 半導体レーザー：800~1000 nm の範囲の連続光を発生。

レーザーから放出される光は、波としての性質が極めて良い。より具体的には、光の電場・磁場が、どの位置でも規則正しい正弦波になっている。このような状態を、波の位相がそろっている、もしくはコヒーレントである、という。そのため、通常の光源（太陽や電灯など）からの光に比べて、以下のような優れた性質を持つ。

- 1) 指向性が良い。レーザー光は細いビーム状であり、ほとんど一直線に進む。ビームを遠方に飛ばしても、その広がり小さく、100 m 進んでも直径数 mm から数 cm にしか広がらない。
- 2) 単色性が良い。レーザーから発せられる光は、ほとんど単一の波長の光のみから出来ており、プリズムや分光器で分けても色が変わらない（＝単色である）。今回の実験で使用する色素レーザーでは、波長の広がり、発振波長に対して 10 万分の 1 以下である。最高性能としては、 10^{-15} 以上の単色性が実現されている。
- 3) 時間幅が狭い。色素レーザーのパルス幅は数 ns である。ある種のレーザーでは、パルス幅を極めて狭くすることができ、例えば、本研究室所有のチタンサファイアレーザーでは、100 fs 程度である。ここで、f（フェムト）とは 10^{-15} を意味する。現在の世界記録では、1 fs 以下が実現されている。
- 4) エネルギー密度が高い。レーザー自体の出力は、色素レーザーで 0.1 W 程度であり、通常の光源よりも小さいぐらいである。しかし、パルスレーザーの場合は、短い時間のみにエネルギーを集中することができる。例えば、色素レーザーの瞬間出力は MW クラスである。さらに、指向性が良いことから小さく集光できるので、直径数 μm に絞れば、光の電場として 10^{10} V/m 程度にもなる。

エネルギー密度が高いことは、光を粒子としてみなした場合の密度、光子数密度、が高いことを意味する。色素レーザーの 1 パルスあたり 10^{16} 個以上の光子があり、直径数 μm に絞れば、 1 cm^3 あたりに換算して 10^{19} 個にもものぼる。そのため、1 つの分子と数個の光子が同時に相互作用することが、しばしば起こりうる。

エネルギー密度が高いと、非線形な光学過程を引き起こすことができる。例えば、ある種の無機塩の結晶にレーザー光を照射すると、入れた波長とは異なる光が出てくる。特に、波長が半分の光（第 2 高調波と呼ぶ）を使うことが多い。

《実験 1》

- 1) 実験室にある、様々なレーザーから発せられる光の色を観察してみよう。どのくらいの波長だろうか、当ててみよう。
- 2) 色素レーザーの発振波長を変化させて、レーザー光の色の変化を観察しよう。
- 3) 分光器を用いて、電球や蛍光灯の光のスペクトルを測定しよう。また、レーザーからの光のスペクトルを測定しよう。どのような違いがあるだろうか？
- 4) レーザー光を非線形光学結晶に入れて波長変換すると、どのように色が変わるか観察してみよう。

2. 質量分析

2-1. 概論

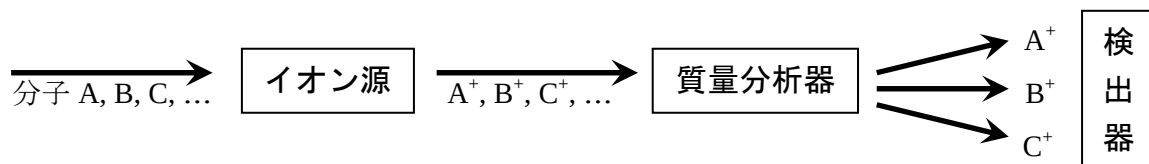
分子の質量（分子量）は、最も重要な性質の1つである。ひとたび分子量が分かれば、その分子が何であるか同定することが可能になる（より正確に言えば、可能な化学組成が推定できる）。

《問題 1》

ある2つの安定な分子は、その分子量が16および17であった。それらの分子は何か。

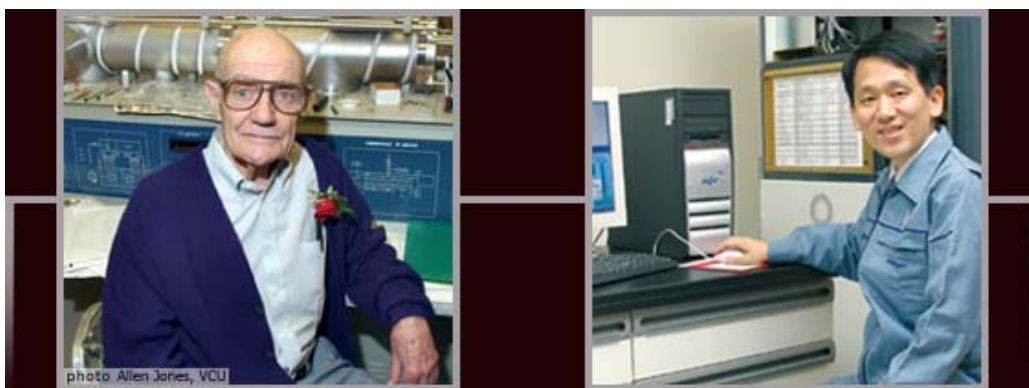
分子の質量は、イオン化して測定する。中性のままでは、その質量を秤量して分子量を決定するため、少なくとも mol 単位の純物質が必要となる。一方、イオンや電子のような荷電粒子の質量（正確には、質量/電荷の比）は、原理的には粒子1個でも測定可能である。よって、電子をはぎ取ったり付加したりして正もしくは負イオンにして測定を行えば、極微量の試料のみで十分である。（電子1個の質量は、分子全体に比較して無視できる程度である。）

イオンの質量は、電場や磁場を用いて測定する。外場によりイオン（荷電粒子）に働く力は、質量/電荷の比によって決まる。よって、電場や磁場を作用させてイオンの運動状態を変化させ、検出器に到達する際の位置や時間によって、質量/電荷比を決定することができる。電場・磁場の作用させ方によって、様々なタイプがある。



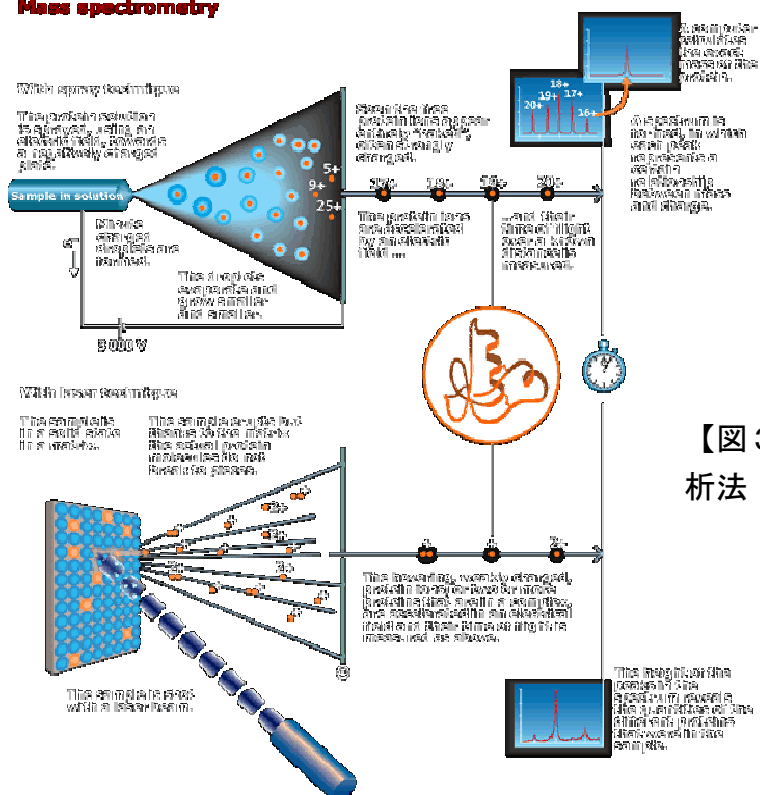
【図 1】標準的な質量分析器の構成

質量分析では、その分解能が重要である。質量数 M と $M + \Delta M$ を区別できる場合、その質量分析器の分解能を $M/\Delta M$ であらわす。大きな分子（例えばタンパク質）を取り扱うほど、高い分解能が必要になってくる。

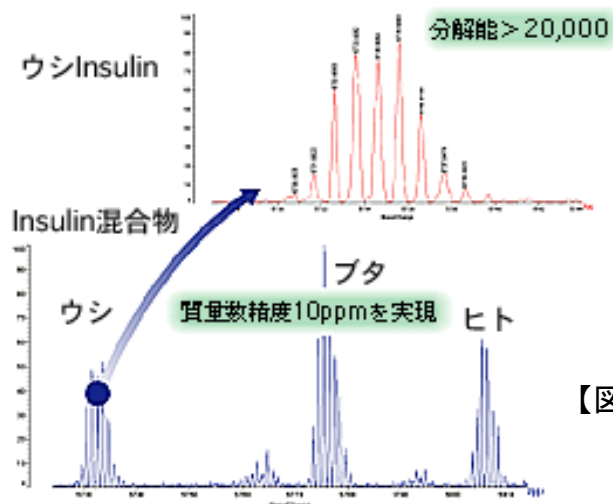


【図2】2002年ノーベル賞受賞のFenn教授と田中耕一さん

Mass spectrometry



【図3】タンパク質の質量分析法（Fenn方式と田中方式）



【図4】島津製作所の質量分析器の性能

2-2. 飛行時間型 (TOF) 質量分析

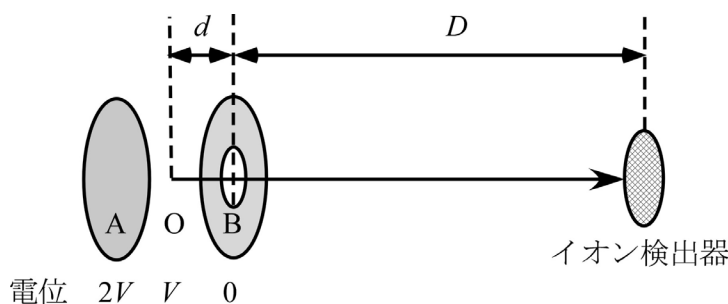
図5に示すように、2枚の電極間でパルス的に分子をイオン化する場合、イオン化してから検出器にイオンが到達する時間 t は、分子の質量に依存する。つまり、位置 O でイオンが持っていた静電的なポテンシャルエネルギーが、電極 B の位置における運動エネルギーと等しいことから、速度を v として以下の関係になる。

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

ここで、電極 B と検出器の間は電場がゼロなので、 $d \ll D$ として、

$$t = \frac{D}{v} = D\sqrt{\frac{m}{2eV}} \quad (2)$$

$$m = \left(\frac{2eV}{D^2}\right)t^2 \quad (3)$$



【図5】TOF 質量分析器（1段加速）

つまり、質量数は、イオンの飛行時間 (time-of-flight: TOF) の2乗に比例する。

《問題2》

1) 以下の条件のときの TOF を求めよ。

$2d = 5 \text{ mm}$, $2V = 1500 \text{ V}$, $D = 72 \text{ cm}$, $m = 78$ (ベンゼンの質量数)

2) 上記の条件で、イオン化の位置が 0.5 mm ずれると TOF はどれだけ変化するか。

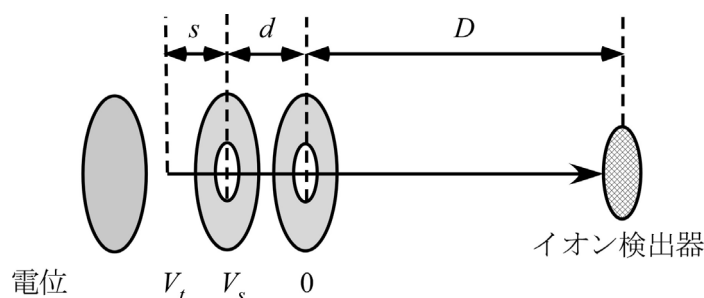
以上の例題でもわかるように、イオン化の位置のずれによる TOF のずれの影響は大きい。そこで、図6のように、3枚の電極を用いて、イオンの加速を2段階に分けて行なう。この場合の TOF は

$$t = \left(2s\sqrt{k} + 2d\frac{\sqrt{k}}{\sqrt{k}+1} + D \right) \sqrt{\frac{m}{2V_t}} \quad (4)$$

となり、やはり質量数の平方に比例する。ここで、 $k = V_t/V_s$ である。

2段加速 TOF 分析器において、

$$D = 2s(\sqrt{k})^3 - 2d\frac{k}{\sqrt{k}+1} \quad (5)$$



【図6】TOF 質量分析器（2段加速）

と設定すると、イオン化の位置がずれても、TOF が同一になるようにすることができる。これは、イオン化の位置の違いによるスピードの差を適当に調整することが可能になったためである。

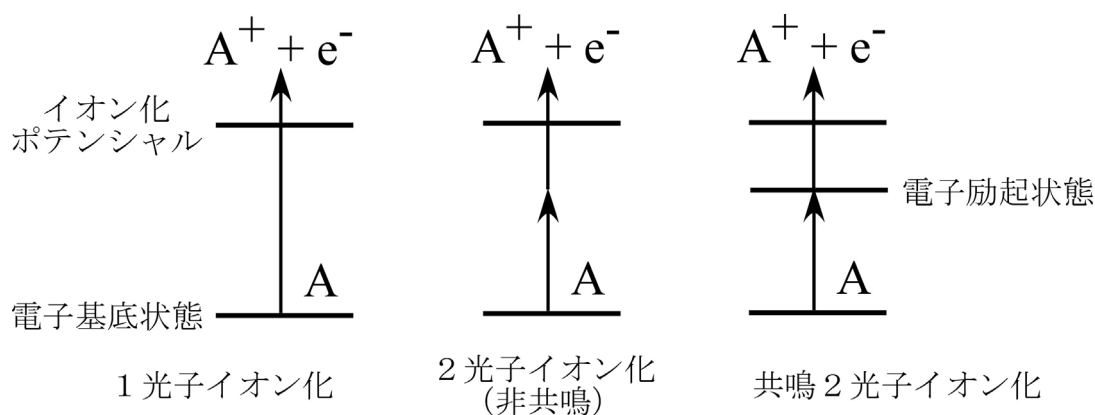
2-3. 光イオン化

分子にある値以上のエネルギーが与えられると、電子が飛び出して分子はイオンになる。この時のエネルギーの値を、イオン化ポテンシャルという。分子が光を吸収して、光のエネルギーによってイオン化することを、光イオン化という。

光の振動数を ν [s^{-1}]とすると、そのエネルギーは $E[\text{J}] = h\nu$ である。ここで h は、プランク定数。振動数 ν と波数 $\tilde{\nu}$ が比例関係 $\nu = c\tilde{\nu}$ にあることから $E[\text{J}] = hc\tilde{\nu}$ となり、波数もエネルギーに比例する。また波数と波長 λ とは逆数関係 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ にある。波数の単位としては、分子のエネルギーが手ごろな桁数になるため、 $[\text{cm}^{-1}]$ が良く用いられる。

上記のエネルギーは、その振動数（波長）対応した光の粒＝光子 1 個分が持つエネルギーと考えてよい。電灯など通常の光では、光子数密度が低いために分子が光を吸収する割合は低く、たとえ吸収してもたかだか光子 1 つである。一方、レーザーを用いて光子数密度を上げてやれば、1 つの分子が 2 個以上の光子を吸収することも容易に起こりうる（多光子吸収）。この場合、分子はその光子数分だけエネルギーをもらう。よって、光子 1 個のエネルギーが小さくても（光の波長が長くても）、光子 2 個を吸収して分子がイオン化することが起こる（2 光子イオン化）。

分子が光を吸収する度合い（吸収確率）は、1 光子吸収ならば光強度の 1 次、2 光子吸収ならば光強度の 2 次に比例する。また、2 光子イオン化において、光子 1 個分のエネルギーが分子の電子励起エネルギーに等しい場合、吸収確率は極めて大きくなる。この場合を、共鳴 2 光子イオン化と呼ぶ。



【図 7】 光イオン化

《問題 3》

- 1) ベンゼンのイオン化ポテンシャルは、8.4 eV である。1 光子イオン化するには、光の波長はどのような値でなければならないか。2 光子イオン化ではどうか。
- 2) ベンゼンが電子基底状態から第一励起状態へ遷移する際には、 $38,000 \text{ cm}^{-1}$ のエネルギーが必要である。このエネルギーに対応する光の波長を求めよ。この電子遷移に共鳴させて 2 光子イオン化させることは可能か。

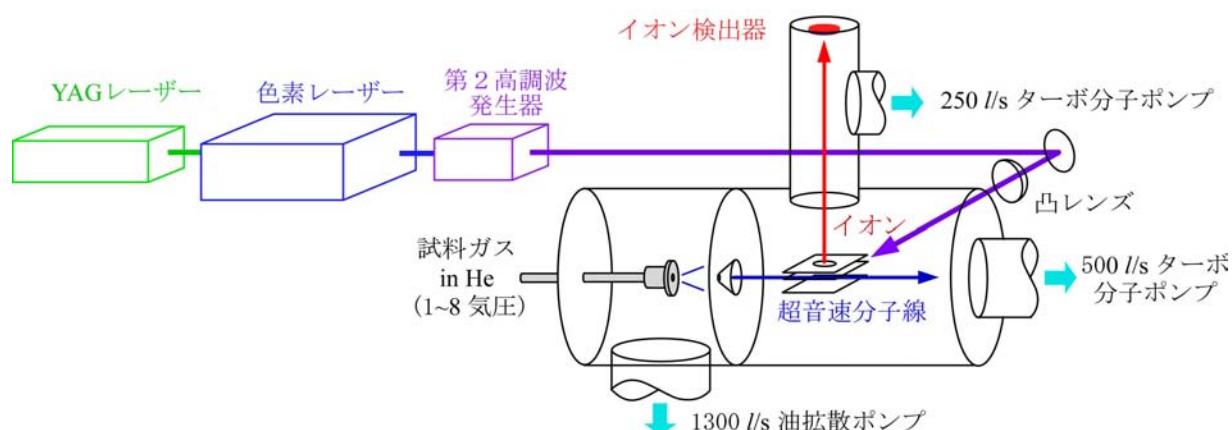
レーザー光の強度を上げ、光子数密度をさらに上げていくと、イオンがさらに複数の光子を吸収してエネルギーをもらい、ついにはより小さなイオン（と中性分子や原子）に解離してしまうことが起こる。この解離のパターンを検討することにより、複雑な分子でも質量スペクトルの測定のみで構造を推定することができる。

2-4. 実験装置

今回の実験で用いる装置の概要を図8に示す。TOF 質量分析器本体の内部は、各種の真空ポンプによって高真空に排気されている（ 10^{-6} Torr $\approx 10^{-9}$ 気圧以下）。

イオン検出器は、1つのイオンが到達すると $\approx 10^6$ 個の電子に変換する。その電子の流れを信号として検出するので、イオンを1個のレベルで検出可能である。

イオン検出器からの信号は、レーザー光でトリガーをかけたデジタルオシロスコープに取り込まれる。つまり、イオン化の時刻をゼロとして、イオンの到達時間を測定する。



【図8】実験装置の模式図

《実験2》

- 1) ベンゼンを試料として、2光子イオン化 TOF 質量スペクトルを観測してみよう。電極にかかる電圧を変化させてみて、2重加速法の効果を確認しよう。最も分解能が良くなる条件を探そう。計算式と一致しているだろうか。また、この装置の質量分解能を求めよう。
- 2) レーザー光の強度を変化させて、ベンゼンイオンの信号強度の変化を調べよう。光とイオン信号の強度を、両対数プロットしてみよう。
- 3) レーザー光を強くしていくと、ベンゼンイオンが解離したイオンが観測されるようになる。TOF スペクトルの横軸を時間から質量数に変換して、これらの解離イオンの質量数を決定しよう。さて、彼らはなんだろうか？
- 4) 試料にエチルベンゼンやプロピルベンゼンを用いて、解離イオンを観測しよう。その中でも強いものはなんだろうか？ なぜ、それらは強いのだろうか？

3. 超音速分子線

3-1. 分子の運動と温度

気体や液体中では、分子は様々なスピードで動き回り、周りの分子と衝突してエネルギーを受け渡しあっている。衝突が十分激しく起こっていると、数万個以上の分子が存在する場合、その集団中での各分子の持つエネルギーの分布は時間的に変化しなくなる。このような状況を熱平衡状態とよぶ。温度とは、分子の運動の激しさを表す指標であり、平衡状態にある分子集団の平均運動エネルギーに比例する。温度が高くなれば、平均エネルギーは大きくなり、かつ、分布の広がりも大きくなる。

3-2. 超音速ジェットによる断熱冷却

一般に、温度を下げていけば、気体や液体は固化して固体になってしまう。気体のまま温度を極低温まで冷やすことができる方法が超音速ジェット法である。

小さな穴から高圧の気体試料を真空中に噴出すると、穴から出た直前は、互いに激しく衝突し合いながら全体として流れ（分子流）をかたちづくる。この過程の間では、分子集団全体ではエネルギーの受け渡しがなく（断熱過程）、全ての分子の速度が、方向および大きさともに揃ってくる。温度は、相対的な分子運動の激しさを意味するので、全体としては大きなスピードで流れていても、流れの中の分子から見ると温度がだんだんと低下していくことになる。

分子流は進行方向に垂直にも広がっていくので、密度が低下して最終的には衝突が起こらなくなる。この時点で、冷却の効果がなくなり温度が凍結される。このような状況が超音速ジェットである。ここでは、最終的な温度が絶対0度近く（ $\approx K$ ）に達することもしばしばである。なお、気体での音速は温度とともに増加するので、逆に極低温では音速は極めて小さくなる。超音速ジェットでは、分子流自身のスピードがその温度での音速を超えてしまうので「超音速」と名づけられている。

このように無衝突条件になった後で、さらに小さな穴を通すことによって超音速ジェットの一部を切り出したものを、超音速分子線と呼ぶ。分子線内では、極低温で衝突がないという、ある種の極限的な状況が作り出されている。

3-3. 分子間力とクラスター

気体や液体を冷却すると固化するのは、分子と分子の間には力（分子間力）が働いており、互いに引き付けあうからである。断熱的に極低温まで冷却される超音速ジェット中でも、分子間力の働きによって複数個の分子が寄り集まった集団ができる。ただし、流れとともに密度が徐々に低下するので、集合化がある程度で打ち切られた有限個の集団になる。このような分子集合体をクラスターと呼ぶ。

分子間力は、通常の化学結合と比較して $1/10 \sim 1/100$ 程度の強さしかないので、衝突な

によって室温程度のエネルギーもらうと、ほとんどのクラスターは構成分子へと分解してしまう。このように「壊れやすい」クラスターは、液体や固体の一部を切り出したモデルとみなすことができ、分子間力を詳細に研究する上で理想的な対象である。また、気体中のような孤立した分子や、液体や固体のような無限個の集団とは、全く異なった性質を示す可能性がある」と期待されている。

超音速ジェット法を用いると、一般には、構成分子数（クラスターサイズと呼ばれる）がさまざまなクラスターが、混ざり合って生成する。そのサイズの分布は、生成条件によって変化する。試料気体の圧力を高くするなど、より激しく衝突を起こす条件にするほど、大きなサイズのクラスターが生成する。構成分子の種類によっては、特定のサイズのクラスターの強度が、他と比較して強くなる場合がある。このサイズを魔法数と呼び、その個数のクラスターが特に安定になることを示している。

クラスターをサイズごとに調べるための工夫が、今までに色々と考案されている。その1つが、共鳴2光子イオン化の利用である。サイズが異なるクラスターは吸収する光の波長も異なるので、レーザー光の波長を掃引して TOF スペクトルを測定すると、あるサイズのイオン信号が特定の波長で増大する。つまり、サイズを選別して観測することができる。

《実験3》

- 1) ベンゼンを試料として、そのクラスターを2光子イオン化 TOF 質量分析法で観測してみよう。どのくらい大きなサイズまで観測できるだろうか。また、魔法数とみなせるサイズはあるだろうか。
- 2) ベンゼンイオンおよびベンゼン2量体イオンをモニターしながら、レーザー光のレーザー光の波長を掃引してイオン強度の変化を測定しよう。

参考文献

一般的な物理化学の基礎知識としては、例えば、
アトキンス著「物理化学(下)」東京化学同人。
大野公一著「量子物理化学」東京大学出版会。
山口一郎著「物理化学 I」朝倉書店。

レーザーに関しては、
霜田光一著「レーザー物理入門」岩波書店。

クラスターに関しては
梶本興亜編「クラスターの化学」培風館。

付 録

物理定数			
光 速	c	2.99792458×10^8	m s^{-1}
プランク定数	h	$6.6260755 \times 10^{-34}$	J s
静電単位	e	$1.60217733 \times 10^{-19}$	C
ボルツマン定数	k	1.380658×10^{-23}	J K^{-1}
アボガドロ数	N_A	6.0221367×10^{23}	mol^{-1}
原子質量単位	u	$1.6606402 \times 10^{-27}$	kg

原子量	
^1H	1.007825035(12)
^{12}C	12.0 (厳密に)

その他	
円周率	π 3.14159265358979