

## 論文の内容の要旨

論文題目 捕獲同位体に対応したレーザ周波数制御によるイオン観測

氏 名 鄭 京 勲

### 1. 序論

環境試料中の同位体を分析して得られる情報から自然現象への理解を高めることができるため、幅広い分野にかけて同位体から情報を得るための研究が行われている。そのなかでも長寿命極微量同位体と分類される元素は、1949年に $^{14}\text{C}$ が考古学の年代測定で利用できるということが示されてからは、核科学、地球惑星科学、生体臨床医学などの分野で集中的に研究されている。同位体は宇宙線、中性子捕獲、人工的に生成されるもので分類されており、その存在比は環境構成に強く影響される。このような微量同位体の分析の際イオントラップとレーザ冷却を用いれば、同位体イオンの持つ同位体シフトを利用し、着目同位体イオンだけを選択的に冷却することができる。そうすることで隣り合う同位体や、同じ質量電荷比を持つ同重体の影響を抑え、検出の選択性をさらに上げることが可能になる。また冷却レーザとしてダイオードレーザを導入すれば、装置全体を安価、小型化する効果も得ることができる。そこで我々はイオントラップとレーザ冷却技術を用いた微量同位体分析装置である ICPMS-ILECS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – Ion Trap Laser Cooling Spectroscopy) を開発した。この装置は既往の質量分析装置であるICP-MSをイオン源として導入することで、複数台のレーザを必要とする共鳴イオン化を行わずに、質量選別されたイオンビームを生成することが可能である。またICP-MSは大気から液体試料を連続的に真空チャンバー中に供給できるので、イオンビームの生成が非常に簡便である。

既往の研究により、当装置での同位体比評価手法に対して基礎的評価を行っている。しかしながらこの研究は高温プラズマ状態の多数イオンに対して適用できる成果であり、少数イオン結晶の観測及び、同重体影響の詳しい評価はその研究対象としていなかった。そこで本論文ではバックグラウンドの影響を取り除くバックグラウンドフリー (B.G.フリー) 手法の確立と、同重体の捕獲イオンへの影響評価をその研究対象とした。B.G.フリー手法とは捕獲イオンを結晶化し、CCDにより観測されたイオン画像から個別のイオン数を直接計数することである。したがってバックグラウンドの影響を信号か

ら完全に排除することができる。イオントラップ・レーザ冷却手法により捕獲された少数イオンのクーロン結晶を安定的に観測するためには、イオン冷却に用いられるレーザの周波数が安定していなければならない。そこで本研究の第一目的は、冷却レーザの周波数を安定化するシステムの開発及び評価、そしてそのシステムを用いて偶数及び奇数同位体ともに対してB.G.フリー手法を実現させることとした。着目イオン捕獲の際発生する同重体影響の定量的評価のためには、同重量が制御された環境が必要である。そのような環境を作るため、Caをその分析対象とし、Tiを同重体に設定した試料を用意した。本研究ではCa<sup>+</sup>イオンの捕獲時、同時に捕獲されるTi<sup>+</sup>イオンが、Ca<sup>+</sup>イオンに及ぼす影響を分析することで同重体の影響を評価することを、論文の第二目的とした。

## 2. レーザ制御システムの構築

イオントラップを用いた捕獲イオンの分光実験ではイオンの冷却と、蛍光のプロベイングにレーザが使用される。イオントラップ中に捕獲されたイオンから安定した蛍光信号を得るためには、レーザを用いてイオンを冷却する必要がある。この時イオンエネルギー構造によってはお互い波長がかなり離れている複数のレーザが要求される。また蛍光のスペクトルを観測するためには数GHz程度レーザの周波数を掃引する必要もある。そこで既存のFOL手法をもとにして、Ca<sup>+</sup>の同位体シフトに対応したレーザの周波数制御を行うDFOC (Digital Fringe Offset Control) システムを開発した。DFOCは2台の397 nmと、2台の866 nmの波長を持つ合計4台のスレーブレザが制御でき、二種類の同位体共鳴に周波数を合わせることが可能である。干渉縞信号を連続的に追跡しながら安定化を行うので、1台のエタロンからの信号で複数レーザの制御と周波数の確認を同時に行うことができるため装置構成が簡単になる。さらに追跡している干渉縞がFSRを越えても追跡できるのでエタロンのFSRに制限されず、より広い領域に対して周波数の制御ができる。

Rbの原子線に安定化したマスターレーザは市販の安定化He-Neレーザより高い安定度を持つことが確認され、システムにより制御された4台のスレーブレザはCa<sup>+</sup>イオンのドップラー冷却を遂行するのに十分な安定度を確保した。研究室で製作したエタロンは高精度の制御のためにレーザでそのFSRを測定し、エタロン長の制御にも成功した。これにより外部からの影響を抑制し、安定的にスレーブレザを制御できる環境が構築された。コンピュータによるフィードバック制御を実現することで、1 MHzの精度でスレーブレザの周波数を制御できるようになった。また397 nmと866 nmレーザの周波数を同時に切り替える機能を追加することでCa<sup>+</sup>の同位体シフトに対応する冷却制御を簡便に使用できるようになった。さらに今後制御の高速化のため、改善すべきシステムの箇所についての考察も行った。

## 3. ICPMS-ILECSの効率化

この章ではレーザー制御システムであるDFOCシステムを用いてICPMS-ILECSでのCa<sup>+</sup>同位体イオンのローディング及び捕獲について評価した。イオン引き出しの効率とq値の関係を調べた結果、 $q = 0.15$ でビームの透過効率が一番高くなることを確認した。またこの低いq値の条件で、イオンのローディングが可能ということも確認できたのでローディングイオンへのrf加熱の影響も下げる環境が設けられた。

バッファガスによるイオンローディングの依存性を評価した結果、ガス圧が低くなるほどローディングレートは高くなるが、その分イオンの冷却は困難になる既往の研究結果を確認した。さらにガス圧を下げればローディングレートは低くなるけれども、ローディングイオンの温度をより効率的に下げられ、またトラップ中に捕獲可能なイオンの数も増えることを確認した。低いqと、バッファガスを少なくした環境でイオンローディングを行った結果、ローディング中にイオンが結晶化を起こす程度までイオン温度が下がることを画像により確認した。最後にこのような高真空ローディング環境下で2台の397 nm レーザを導入、引き出すイオンビームの量を極端に減らすことによりICPMS-ILECSでイオンの個別的ローディングにも成功した。

#### 4. イオン蛍光計測の効率化

ICPMS-ILECSでバックグラウンドと同重体による検出時の影響を抑えるB.G.フリー計測を実現させるための装置改善とその評価、及び実験を行った。イオンの捕獲にrf電場を使用する以上、必ず発生する捕獲イオンのマイクロモーションの評価及びその補正を行った。EMCCDイメージングとrf相関法によるx, y軸のマイクロモーションの補正に成功した。またz軸閉じ込め電場の歪みにより、r方向のマイクロモーション成分がz方向に転移されることで、z軸にもマイクロモーションが発生することを確認した。最後にz軸閉じ込め電場によって、捕獲イオンへのrf加熱の影響が変化することも確認した。

イオン蛍光の検出効率を向上させるため、観測系を改善した。既往の観測系の倍率を10倍から20倍に拡大することで、単一イオンに対してのCCDの解像度が向上した。さらにDFOCにより冷却レーザーの周波数が安定したことで、捕獲した偶数Ca<sup>+</sup>同位体イオン1個から約4 ~ 5 kcpsの高い蛍光量が安定的に取得できるようになった。これにより個別イオンとクーロン結晶構造の詳細な観測が可能になった。また超微細構造冷却システムを見直し、奇数同位体である43Ca<sup>+</sup>の冷却及び、個別イオンの観測に成功した。これによりICPMS-ILECSが偶数、奇数同位体共に対してB.G.フリー計測を行える基礎的な環境を確立した。

#### 5. 同重体影響の検討

ICPMSで生成したイオンビームの中に混ざっている着目同位体の同重体が、イオントラップに於いて及ぼす影響について調べた結果を報告した。まず実験のために選定し

た着目同位体と同重体を用いて試料を作成し、その試料により生成したイオンビームの構成を確認した。その結果 $^{48}\text{Ca}$ に対して $^{48}\text{Ti}$ の倍率が変化することが分かった。さらに作成した試料によりICPMS-ILECSでのイオン捕獲時同重体の影響を評価した。同重体がイオンのトラップの際及ぼす影響について調べた。実験結果により、同重体の量がイオンのローディング及び捕獲を妨害することを確認した。最後に捕獲されたイオンの蛍光量から、同時に捕獲された同重体の量の評価可能性があるということを確認した。最後に同重体と一緒に捕獲されたクーロン結晶を準備し、その結晶から同重体を取り除く結晶の浄化について述べた。

## 6. 結論

捕獲イオンの冷却と分光を行うために必要な半導体ダイオードレーザ (ECDL) の周波数制御を行うDFOCシステムを開発した。このシステムにより、4台のスレーブレーザが制御可能となった。DFOCシステムを質量分析装置であるICPMS-ILECSと組み合わせることで、イオンのローディングに影響を及ぼすパラメータを検討した。それにより高真空ローディングが可能となり、高感度イメージング技術と結合させることで、個別イオンのローディング手法を確立した。DFOC技術により捕獲イオンのイメージング効率が上昇したことで、単一イオンと少数イオンが成すクーロン結晶の形を、画像により観測可能になった。それにより、短い時間で変化するイオンの相転移や、捕獲イオンのダイナミクスを観測できるようになった。奇数同位体のドップラー冷却のためのリポンプシステムを改良し、そのシステムを用いて、直接ローディングによる $^{43}\text{Ca}^+$ の超微細構造分光を行い、 $^{43}\text{Ca}^+$ イオンの超微細構造観測を行った。またイオンのクーロン結晶画像を取得したことで、偶数同位体と奇数同位体両方に対して個別イオンの観測が可能な環境を実現した。同重体の量を制御した試料を利用して、捕獲イオンが同重体により受ける影響を確認した。