

論文の内容の要旨

論文題目： イオントラップ・レーザ冷却法の同位体分析への適用

氏名 北岡雅則

1. 序論

長寿命極微量放射性同位体は地球上の大気圏，水圏，岩石圏の広い範囲にわたって存在し，特徴的な同位体比を示す．したがって，これらの同位体の分析手法は生体臨床医学，地球惑星科学，宇宙科学などで重要である．しかしながら，長寿命極微量放射性同位体を崩壊カウントにより計測するには宇宙放射線等の背景カウントを完全に除去し，崩壊を確実に捉えなければならず容易ではない．したがって，崩壊カウントよりも原子カウントの方が，優位性が高いと考えられており，現在は加速器質量分析が最も実用的に使用されているが大型施設が必要となる．そこで，共鳴イオン化質量分析や原子捕獲微量分析といった中性原子に対するレーザ分光を基礎とした手法の開発が進んでいる．一方，イオントラップ・レーザ冷却技術を用いることで，電磁場によるイオンの操作が可能となるため中性原子の場合よりも操作性が高く必要なレーザパワーも低くできる．さらに，誘導結合プラズマ質量分析器（ICP-MS）をイオン源として利用することにより大気圧から液体サンプルを連続的に供給可能となるためサンプルの供給効率を高めることが可能である．ICP-MSはイオン化効率が高く，ほぼすべての元素に対して適用可能という点で，利便性が高い．捕獲されたイオンは極低温まで冷却され，スペクトル線幅が同位体シフト以下に狭窄化される．その結果として，分光学的手法により同位体を選択的に観測することが可能であり，原理的には観測への同重体の影響を避ける事が可能となる．これらの事実は，極微量放射性同位体の新たな分析手法を提供する可能性を示している．

そこで，本研究では複数の安定同位体が存在し，様々な分野で応用が期待されている Ca^+ を対象に ICP-MS とイオントラップ・レーザ冷却法を組み合わせることによる同位体イオンの捕獲および観測技術を確立し，イオンの捕獲時の挙動を測定することで，本手法を同位体分析へ適用することを目的とした．具体的には，第一段階としてイオントラップ中に同位体が同時に捕獲された場合の少数同位体の観測技術として，レーザとイオンの相互作用を利用した同位体イオンの制御手法を確立し，超微細構造を有する奇数同位体である $^{43}\text{Ca}^+$ の観測を実現した．次に，ICP-MS から供給されたイオンをイオントラップまで導き，捕獲・観測を行った．その際のイオンの挙動を調べ，解析結果を利用して本手法を同位体分析へ適用した．さらに，分析技術の高度化，高精度化に向けたシステムの開発を行い，捕獲イオンのイメージングを実行した．

2. イオントラップ中でのレーザとイオンの相互作用を利用した同位体観測

同位体分析技術の確立のためには，まずイオントラップ中で同位体イオンの挙動を知ることが重要である．特に，天然存在比を有するサンプルから生成されるイオン集団から，

目的の同位体を観測可能にする必要がある。イオントラップ中で目的の Ca 同位体のレーザー誘起蛍光 (LIF) を観測するためには、天然存在比が大きく大量に生成・捕獲される 40Ca^+ の影響を除去しなければならない。不要な同位体と同時に捕獲された希少同位体を選択的に取り扱う手法として選択的加熱冷却 (SHC) 法を採用した。これは不要同位体を加熱することにより選択的にイオントラップから排除すると同時に対象同位体を冷却するようにレーザーとイオンの相互作用を制御する手法である。しかしながら、大量のイオンが存在する状況での SHC 法によるイオン挙動は調べられた例がなく、特に SHC 法のみを選択性によって奇数同位体であり、かつ天然存在比が小さい 43Ca^+ を観測した例は存在しない。そこで SHC 法の適用可能条件を詳細に調べることにより、同位体選択的にローディングされていない状況からの 43Ca^+ の観測を実現することを目的とした。

まず、天然混合サンプルから同位体非選択的なイオン化手法であるレーザーアブレーションによって生成した Ca^+ を線形イオントラップに捕獲し、SHC 法を用いて 44Ca^+ の観測を実現した。その結果、適切なポテンシャルを設定することにより、レーザー周波数、パワー、照射時間を調整すること無しに 40Ca^+ を除去し、 44Ca^+ を観測することが可能であることが明らかになった。明らかになった条件を利用することにより $42,48\text{Ca}^+$ についてもそれぞれ観測することが可能になった。 43Ca^+ については特別な取り扱いが必要である。 43Ca^+ は奇数同位体であり核スピン $I = 7/2$ を有するため、レーザー冷却で用いる光学遷移のエネルギー準位に超微細構造を持つ。閉じたサイクルを形成し、直接レーザー冷却するためには、複数台のレーザーが必要となる。特に、 43Ca^+ の直接冷却に利用する遷移周波数のひとつは 40Ca^+ を冷却してしまう周波数である。それぞれのレーザーパワーと共鳴周波数からの離調を調整することにより SHC 法を実行し、 43Ca^+ の観測を実現した。スペクトルの観測より、 43Ca^+ の同位体シフトおよび超微細構造に対応する周波数でピークを確認した。これにより、 46Ca^+ を除く安定同位体に関して天然存在比でトラップ中に存在する同位体の中から目的の同位体を選別して直接観測を行う手法を確立した。

3. ICP-MS からイオントラップへ供給された同位体イオンの挙動

Ca はこれまでにイオントラップ・レーザー冷却実験で同位体観測の実績があるが、同位体濃縮されていないサンプルから 46Ca^+ を含むすべての安定同位体を観測した例は 1 例のみであり、100% の選択性は実現されていない。ICP-MS をイオン源として利用することで、微量同位体の完全な選択的捕獲が実現される。そのためには、ICP-MS からのイオン輸送、イオントラップでの減速・捕獲、レーザー冷却および LIF 観測を実現する必要がある。本研究では本手法の重要なパラメータとして RF 電圧振幅、衝突・反応セルのガス流量、減速用バッファガスの圧力、磁場とレーザー偏光の影響を取り上げ、それらのパラメータ最適値を求めた。これらの最適パラメータを設定することにより、微量分析に必要な 0.1% 以上のイオン輸送効率を実現した。さらに、Ca の微量同位体である 46Ca^+ および 43Ca^+ の捕獲およびレーザー冷却を実現した。完全に同位体選択的な捕獲・観測が可能となったため、

特に $^{46}\text{Ca}^+$ について 100% 純粋なクーロン結晶を生成し、線幅の狭いスペクトルを観測することが可能となった。以上の結果より、本装置が微量な同位体を検出する能力を有していることが確かめられた。

次に、同位体分析装置として利用するためには、イオンの捕獲挙動について定量的に評価する必要がある。そこで、本手法におけるイオンのローディングに関するダイナミクスおよび液体サンプル中に含まれる Ca の同位体濃度に対する検出量の依存性を調べる必要がある。イオンの捕獲挙動に関してはイオントラップへの入射量と損失量からイオン数のレート方程式を記述し、バッファガス圧力に対する依存性を調べることによりレート方程式が成立していることを確認した。これに付随してバッファガスおよびレーザ冷却の影響を調べ、加熱・冷却効果を評価することができた。濃度に対する検出量の依存性ではサブ ppb レベルの濃度の溶液からイオンを引き出し、イオントラップで捕獲することに成功し、レート方程式との対応を調べた。幅広い濃度に対応するためには、イオン数と LIF との間にスケールリングファクターを導入して補正する必要がある。さらに、同位体ごとのローディングについても調べ、LIF 量から同位体比を評価する手法を考案した。偶数同位体については LIF とレート方程式との関係により相対的な同位体比を評価することが可能となった。以上により、ICP-MS をイオン源とするイオントラップ・レーザ冷却法を同位体分析へ適用するための基礎を確立した。

4. 同位体分析の高度化・高精度化に向けた捕獲イオンイメージング

バッファガス存在下では効率的なレーザ冷却が実行できず、クーロン結晶を観測することは出来ない。このような条件下で多数のイオンが捕獲されている場合、LIF の量から絶対的なイオン数を決定することは困難である。同位体分析をさらに高感度化・高精度化するためには、バッファガスを排気した超高真空条件で効率的なレーザ冷却を行い、結晶化させ、イオンの直接イメージングによりイオン集団の像を撮影し、イオン集団の性質からイオン数を評価する必要がある。CCD カメラによる結晶化したイオンの直接撮影によりイオン 1 個からの LIF を空間的に分解して得ることができる。また、この方法では観測対象以外の同位体・同重体の存在を画像から直接的に把握することができる。

そこで、イメージングシステムの開発を行い、イオンの直接イメージングを実現することにより、イオン数の評価および観測対象以外のダークイオンの観測を行った。ダークイオンの観測は協同冷却により結晶化したイオン集団の中から暗くなっている部分を観測することにより行った。また、RF 光子相関法を実現することでイメージングの質を低下させる原因であるマイクロモーションの影響を評価した。これにより、適切な条件下でイオン 1 個 1 個を分解して撮影することに成功した。

5. 結論

SHC 法による捕獲同位体イオンの挙動を調べ、捕獲パラメータに対する依存性を調べた。

これにより、レーザ光を利用して複数の同位体が同時に多数捕獲されてしまっても、対象とする同位体のみをトラップ領域に維持したまま不要同位体を除去することが可能となった。ICP-MSからのイオン輸送・捕獲を実現し、装置パラメータを最適化することにより、 $^{46}\text{Ca}^+$ を含むCaの全安定同位体を捕獲することに成功した。捕獲イオン数に関するレート方程式との対応により相対的な同位体比を測定した。これにより、同位体分析の基礎を確立した。さらに、CCDカメラによる直接イメージングを実現し、分析技術のさらなる高感度化・高精度化の可能性を示した。