

質量選別機能を備えた気相イオン NMR 分光法の開発

(神戸大院・理¹, 大阪府大・理²) ○富宅 喜代一¹, 戸名 正英¹, 藤原亮正²,
石川 春樹¹, 櫻井 誠¹

【序論】生命科学、物質科学の進歩と相まって、検出感度の優れた質量分析法が構造解析の重要手段として広く用いられるようになってきている。しかし、この方法で得られる情報は質量数に限られており、構造の情報を引き出すために、解離生成物のデータを用いた種々の解析法が議論されてきているが、依然として多分野で構造解析の研究進展の大きな障害となっている。分子・クラスターの研究分野に限っても、気相イオンの構造解析には通常、赤外や紫外分光法等が用いられ、理論計算の結果との比較から構造の推定が試みられているが、サイズの増加とともに構造の特定は非常に困難となる。これらの問題は質量分析濃度で豊富な構造情報を得る解析法が欠落していることに起因している。我々はこの問題点を克服するために、NMR 法の原点である Rabi の分子線磁気共鳴法¹⁾を新たにイオンに展開する気相イオンの核磁気共鳴分光法を提案し、開発を進めている。また核磁気共鳴の情報と同時にイオンの質量分析が行えるように、イオンサイクロトロン共鳴質量分析部の開発も同時に進めている。ここでは開発状況と種々の実験的問題点について議論する。

【測定原理】気相イオンはスペースチャージの影響が小さい、 10^6 個/cm³程度以下の濃度でしか扱えないため、RF 波の吸収、発光を利用した現状の NMR 分光法では、信号を得ることは

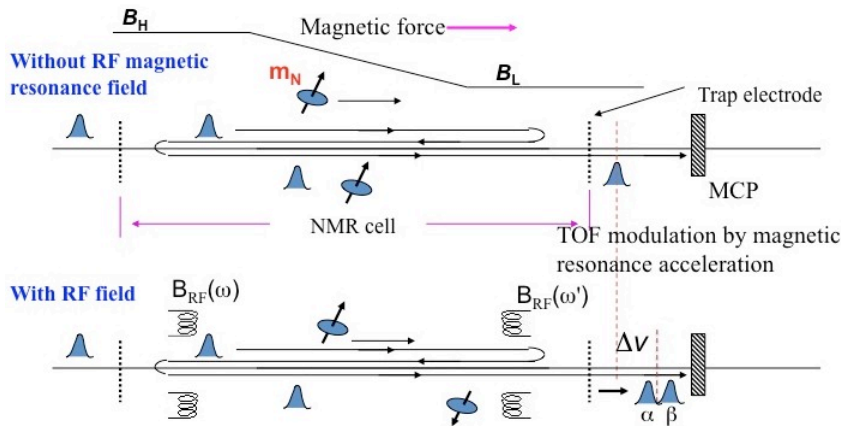


図1 測定原理の模式図

できない。本方法では核スピン副準位に分布したイオン数をカウントすることで、この濃度の問題を克服している。図1に測定原理の模式図を示す。均一な高磁場と低磁場および、その間に大きな傾斜磁場をもつ

磁石内に、フロントゲート

とバックゲートに相当する捕捉電極で構成された NMR セルを設置する。このセルは一種の Penning トラップに相当し、セル内に高磁場側からイオン束（例としてプロトン）を注入すると、イオンはサイクロトロン運動による磁気モーメントおよび核磁気モーメントと磁場勾配の相互作用で発生する磁気力のため加減速を伴いながらセル内を往復する。セル両端の均一磁場部に RF コイルを設置し、セル内を通過するイオンに π パルス（共鳴周波数をもつ弱磁

場)を照射すると、核スピンは反転する。気相での磁気緩和は遅いため α および β スピンは連続的に加速または減速され、往復運動の回数が増えるに従って、図1のように核スピン状態の分極が起こる。一定時間後にバックゲートを開けて、MCP検出器により飛行時間(TOF)の変調として観測する。この測定で得られる速度増分(Δv)を周波数に対してプロットすることにより、NMRスペクトルが得られる。

実際の装置では、NMRセルの上流にイオンサイクロトロン共鳴セルを設置し、イオン源で発生したイオンの捕捉と質量選別および速度選別を行う。

【実験】イオン源、ICR質量分析部及びNMRセル部の排気システムと制御回路を製作した。本方法では、低速イオンを勾配磁場型の超伝導マグネットの中で捕捉し、併置したRF磁場に共鳴するイオンの飛行時間の変調を観測することにより、磁気共鳴の情報を引き出す。このためマグネットとして、高磁場が12 T、低磁場が4 T、最大勾配30 T/mの超伝導磁石(JASTEC)を製作した。以下の実験では、磁場を9.4 Tに下げて行った。また測定原理の検証とクラスターへの応用を考慮して、試作器では超音速分子線法と光イオン化法を組み合わせたイオン源を用いている。イオンの検出は、マイクロチャンネルプレート(MCP)を採用しているが、1T以上の磁場内で使用するためポーア径の小さいMCP($< 5 \mu\text{m}$)を用いている。

【結果・考察】

本気相NMR法を確立する第一段階として、ICR質量分析部の開発と質量スペクトル測定を行い、現在、分解能20000、信号検出に必要なイオン個数の最小値は350個の値を得ており、当初目標の基本性能に到達している。またNMRの測定原理となるイオンの磁気共鳴加速を実証するために、低速でかつ速度分布の狭いイオン束を必要とする。ここでは超音速分子線法を用いて速度分布の狭い中性分子線を発生させ、光イオン化後にポテンシャルスイッチで減速して、低速のイオン束(100 ~ 300 m/s)の発生を試みている。このイオン束をNMRセル内に導入し、磁場内に捕捉した低速のイオン束の質量選別と速度選別の実験を行っている。また図1に示す磁気共鳴加速の要となるNMR用RFコイル(NMRプローブ)の開発も進めている。コイルで発生する磁場の強度と均一性および π パルスの発生条件は、コイル内に設置した水試料のNMR信号を観測することにより改良している。講演では装置の基本性能、開発状況と実験的問題点について議論する。

文献1. I. I. Rabi, et al., Phys. Rev. 55, 526 (1939).

(謝辞) NMRセルの製作に当たって、分子科学研究所の装置開発室に大変お世話になりました。また、ICR質量分析部の製作では、東京大学工学部丸山教授のご支援を得ました。