

3A08 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) 戸名 正英¹, 石川 春樹¹, 藤原 亮正², 櫻井 誠¹,
○富宅 喜代一¹

【序論】生命科学、物質科学の進歩と相俟って、検出感度の優れた質量分析法が化学分析手段として広く用いられている。しかし、この方法では質量数の情報しか得られないため、分解生成物の解析等により構造の情報を推定する試みが盛んに行われている。分子・クラスターの研究分野においても、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予測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。このようにして気相イオンの一般的な構造解析法が欠落しているため、多くの分野で研究進展の障害となっている。我々はこの問題を克服するために、NMR 法の原点である Rabi の分子線磁気共鳴法⁽¹⁾を新たに気相イオンに展開する磁気共鳴加速法を提案し、開発を進めている。本測定法では、気相イオンの熱的擾乱を抑制し微弱な核磁気共鳴信号を検出するため、イオンの並進運動の極低温冷却が重要な基盤技術となる。ここでは、急峻な傾斜磁場内に Penning トラップ型の NMR セルを設置し、NMR 検出の要件を満たす低速でかつ速度分布の非常に狭い極低温のイオン束の発生と制御法の開発を進めている。講演では、気体 NMR 装置の開発の問題点と現状報告について述べる。

【実験】質量選別した気相イオンの NMR 検出の測定原理となる磁気共鳴加速法については、昨年度の講演要旨に詳しく記したので省略する。⁽²⁾ 本方法では、低速イオン束を勾配磁場型の超伝導マグネットの中に捕捉し、併置した RF 磁場に共鳴するイオンの飛行時間の変調をマイクロチャンネルプレート (MCP) で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。⁽³⁾ 以下では、磁場を 9.4 T に下げて実験を行った。また測定原理の検証とクラスターへの応用を考慮して、試作機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。図 1 に

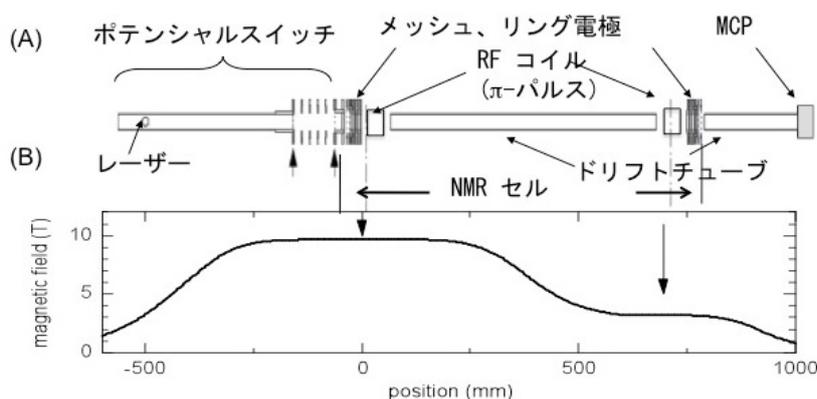
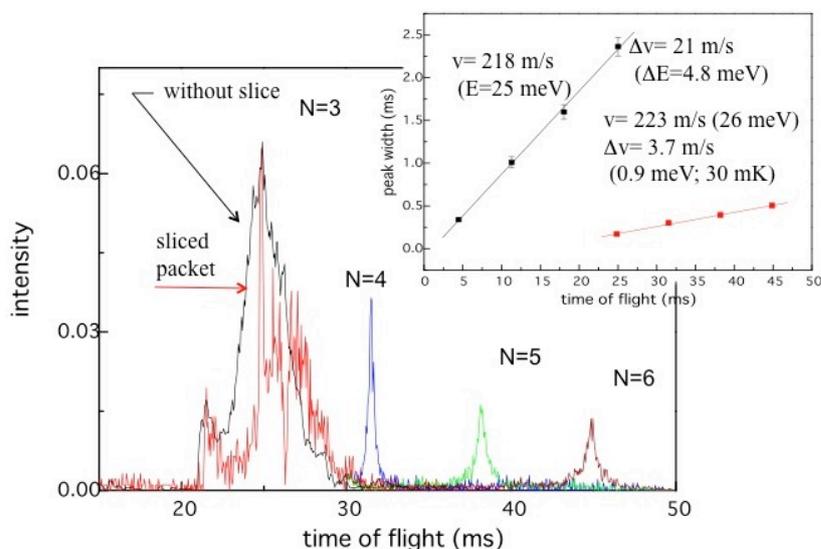


図 1 イオン束源と NMR セルの概要 (図 1B は磁場強度)

イオン源を用いている。図 1 にイオン源と NMR セルを含む実験装置の概要を示す。イオンの磁気集光による検出器の負担を軽減するため、パルスノズルで発生した分子線の光イオン化はポテンシャルスイッチ PSW 内の (3T の磁場強度の位置でピコ秒 YAG レーザ

一の高調波を用いて行った。前回の報告では NMR セル両端のメッシュ電極対によりイオンを捕捉したが、往復運動の際にイオンがメッシュを通過し急激に減衰するため、高感度の NMR 検出の障害となった。この問題を避けるため、イオン捕捉にリング状の平板電極を複数枚重ねたリング電極を採用した。この結果、捕捉に伴うイオン損失がゼロとなり、捕捉時間が飛躍的に長く設定できるため、NMR 測定感度が格段に向上すると期待される。また後述のように NMR セルに速度選別機能を持たせるため、リング電極の外側にメッシュ電極対を設置した。磁気共鳴用の RF コイルは超高真空仕様のサドルコイルを自作した。 π パルス発生用の RF 電力と RF 磁場強度は、コイル内に設置した水試料のプロトン NMR 信号の観測により最適化した。

【結果・考察】 NMR の測定原理となるイオンの磁気共鳴加速を実現するために、低速 (< 200 m/s, < 30 meV) でかつ速度分布の狭い ($< \pm 1$ m/s, < 10 mK) イオン束を発生する必要がある。最近、極低温の中性分子種の発生技術は非常に進歩してきている。またイオン種の冷却法も研究されてきているが、ここで求められるダイナミックに捕捉した一般的なイオン種の



極低温冷却技術は未だ発展途上にある。特にセル内壁の浮遊電場の原因となるパッチ効果の制御は、冷却法の改良の要となる。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 PSW で減速して、低速のイオン束の発生を試みた。このイオン束を NMR セル内に導

図 2. イオン束の減速と速度選別による極低温冷却

入し、速度選別の実験を行っている。図 2 はトリメチルアミン(TMA)を用いた実験例を示す。Ar 気体とともに噴出した TMA(初速 650 m/s、速度分布幅 ± 10.5 m/s)を約 220 m/s まで減速して NMR セルに導入し、3 回往復させて速度分布を分散させてメッシュ電極による切り出しで速度選別し、速度分布を ± 1.8 m/s まで狭くしている(並進温度、30 mK に相当)。図は切り出し後、セル内を N 回往復するイオン束の様子を示す。NMR セルを含むイオン光学系の各製品の材質、表面処理等の浮遊電場抑制のための多数の工夫の結果、NMR 測定に必要なイオン束の極低温冷却技術はほぼ確立され、測定原理の検証実験と最初の NMR スペクトル測定を目指して研究を進めている。講演では装置の開発状況と実験的問題点について議論する。

文献(1) 1. I. I. Rabi, et al., Phys. Rev. 55, 526 (1939). (2) 富宅、他、2010 年分子科学討論会要旨集 1A19. (3) 小湊、他、IEEE Trans. Appl Supercond., 20, 736 (2010).