

1P-007 気相イオンの極低温冷却法と気相 NMR 分光法の研究

(神戸大院理¹・分子研²) 富宅喜代一¹、大島康裕²、戸名正英¹

Formation of Ultra-cold Ions and its Application to Gas-phase NMR Spectroscopy

(Kobe Univ¹ and IMS²) Kiyokazu Fuke¹, Yasuhiro Oshima², and Masahide Tona¹

【序】 NMR 分光法は溶液や固体試料の構造解析法として、物質科学、生命科学の広汎な分野で利用されている。この方法は、熱平衡で発生する核スピン状態間の非常に小さいポピュレーション差を吸収・発光法により検出するため、NMR 信号の検出感度は非常に低い。このため、濃度の希薄な気相イオンへの適用例は報告されてこなかった。他方、気相イオンの検出感度は非常に高く、また種々のイオン化法の開発と相俟って、質量分析法が化学分析手段として多分野で利用されている。しかし、この方法では質量の情報しか得られないため、種々のタンデム型の分析器とシミュレーション法を組み合わせた親イオンの構造分析が主流となっている。このような現状で、気相イオンの NMR 分光の実現は、分子科学研究の新分野開拓に留まらず他分野への大きな貢献が期待されるが、未踏の試みとして残されている。従来の吸収・発光の検出による NMR 法では、質量分析濃度の気相イオンの信号検出に 10^9 以上の感度向上が求められ、実現は困難である。本研究では、新たに傾斜磁場内で核スピんに働く磁気作用を共鳴的に連続して増強する磁気共鳴加速法を提案し、気相イオンの磁気共鳴信号の検出法の開発を進めている。¹⁾ この方法では非常に弱い気相イオンの磁気相互作用を飛行時間差測定で検出するため、イオンの並進速度分布を mK 以下の極低温に冷却する技術が基盤となる。講演では、冷却法の技術的問題点とそれを克服する新しい NMR セルの製作および信号検出の課題について報告する。

【実験】 本研究では、高分解能で質量分析した気相イオンの NMR 分光を実現するために、機能の類似したイオンサイクロトロン共鳴(ICR)セルと NMR セルを磁場内で併設し、ICR 法で質量選別し捕捉したイオンの NMR 分光が実現できるよう、装置の設計、製作を進めてきている。ここでは測定原理

の検証を容易にするため、超音速分子線のレーザーイオン化で生成したイオン束を用いて、NMR セルの基本動作の検証を行った。図 1 に装置の概要と磁場分布を示しており、傾斜磁場内に設置した NMR セル

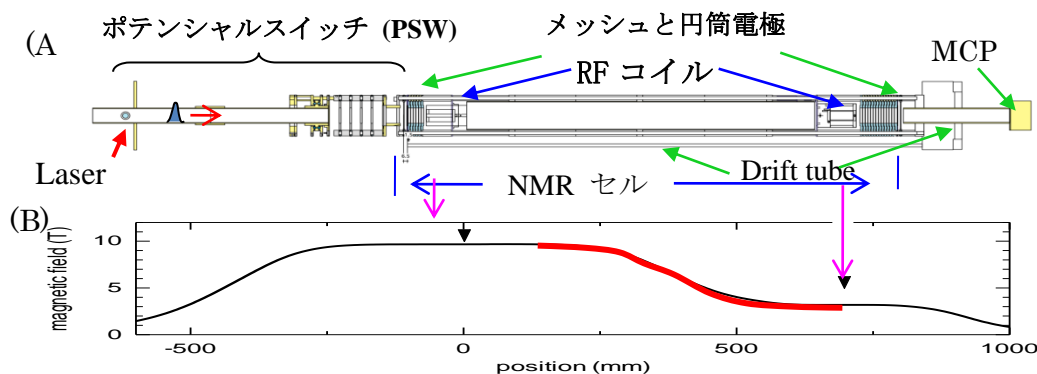


図 1 実験装置の概要 (A) と磁場分布 (B)
セルはペニング型のイオントラップで、セルの両端にイオン捕捉用の円筒電極と RF コイルを設置して

いる。この中にイオン束を導入すると、多数回の往復運動の後、出口電極の電圧の制御により取り出し、飛行時間を測定することが可能である。このイオン束の往復運動に同期してセル両端の RF コイルで π パルス照射することにより、共鳴条件を満たしたイオンのみ磁気力が連続的に作用して加減速され、空間的な核スピン分極が起こる。この分極を飛行時間差として検出することにより、イオンの磁気共鳴の情報を引き出すことが可能となる。¹⁾ この核スピン分極は、イオン束の初期速度と速度分布幅ができるだけ小さい方が検出し易くなり、従って、極低温のイオン束の発生と制御が本方法の実現の要となる。昨年度までの研究で、気相 NMR 装置の試

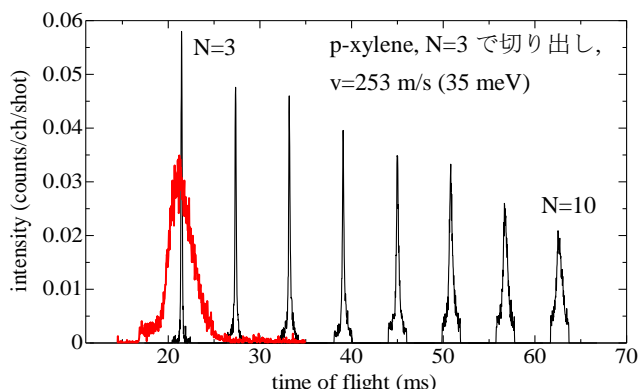


図 2 NMR セル内でのイオン束の精密制御

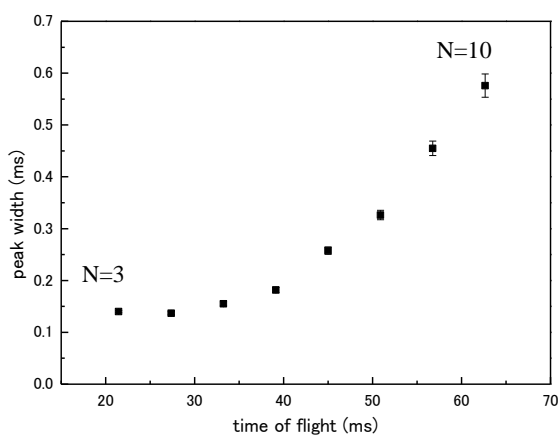


図 3 冷却イオンのセル内での加熱

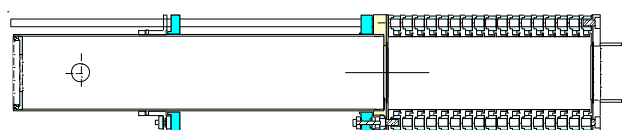


図 4 イオン源の概略図

作機的设计、製作を終え、本方法の実現に向けた技術的な課題の検討行ってきた。現在、これらの技術を集約したイオン源と NMR セルの設計、製作を進めている。

【結果と考察】図 2 に一次試作の NMR セルで測定したイオン束の飛行時間分布を示す。超音速分子線で速度を揃えた p-キシレンを YAG レーザーの 266 nm でイオン化後、PSW で 253 m/s まで減速し、セルに導入して 3 往復させたイオン束が図中の幅の広いピーク（分布幅 24 m/s）に相当する。その後メッシュ電極で切り出して速度分布を約 1/60 にした後、10 回まで往復させた結果がシャープなピークに相当する。これらのピークの幅を飛行時間に対してプロットした結果を図 3 に示している。傾きから求まる速度分布幅は、切り出し直後は 0.4 m/s と非常に狭いが、往復回数が 6 回以降は徐々に分布幅が 4 m/s まで広がる。種々の検討を重ねた結果、この変化は (1) PSW 中での不均一な減速と (2) セル内に残存する不均一な浮遊電場によると考えられる。ここでは NMR 検出に必要なイオン束の冷却と制御条件をさらに良くするため、イオン光学系の改良を進めている。一例として、上記 (1) の減速環境を改善するため、図 4 のイオン源の製作を進めている。PSW のドリフトチューブ径を 1.5 倍に拡大して浮遊電場の影響を抑えるとともに、減速領域を 170 mm に拡張して 17 段の円筒電極により構成している。チューブにイオン束の初速度に相当する約 0.2V の電圧を印加すると、イオン束のエネルギー分散にはほぼ一致した電場勾配が減速領域に発生し、非常に均一に 10 meV 以下に減速されると考えられる。講演では、これらのイオンの極低温冷却と精密制御について議論するとともに、NMR 検出の実現に向けて実験課題について述べる。

【文献】¹⁾K. Fuke, et al., Rev. Sci. Instrum. Vol. 83, Issue 8 (2012).