

4P-014 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・アヤボ) 富宅喜代一¹、山中孝弥²、矢野隆行²、戸名正英³、大島康裕²

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

(Kobe Univ¹, IMS², Ayabo³) Kiyokazu Fuke¹, Takaya Yamanaka², Takayuki Yano², Masahide Tona³ and Yasuhiro Ohshima²,

【序】本研究では気相イオンに適用可能な NMR 分光法の開発を進めている。従来の溶液や固体試料について開発されてきた NMR 法で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、共鳴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いない。しかし近年の質量分析技術の進歩と相俟って、気相イオンの研究が非常に盛んになり構造の情報も重要な研究対象となっており、汎用性の高い構造解析法の出現が希求されている。気相での NMR 分光については、濃度の希薄な中性分子線の磁気共鳴分光が NMR 分光の原点として Rabi や Ramsey により開発されており、また高圧気体の分光も通常の溶液 NMR 法を用いて行われている。他方、気相イオンについては空間電荷の問題で高濃度の試料が作れないため、従来の方法では対応できない。本研究では新たに後述のようなイオントラップを用いたシュテルン-ゲルラッハ型の磁気共鳴検出法を提案し、気相 NMR 分光法の開発を進めている。²⁾ 本方法では非常に弱い磁気相互作用で発生するスピン分極を飛行時間差測定で検出するため、試料として低速でかつ速度分布の非常に狭いイオン束を用意する必要がある。このためイオンの運動を精密制御し、並進速度分布を mK 以下に冷却する技術が必要となる。この実験条件を満たすため、イオンの制御を目的としたポテンシャルスイッチ(PSW)とベーキング可能な NMR セルを開発し、測定原理の検証を進めている。講演では、現在開発しているイオンの冷却技術や新しい NMR セルの特性と原理検証の問題点について議論する。

【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

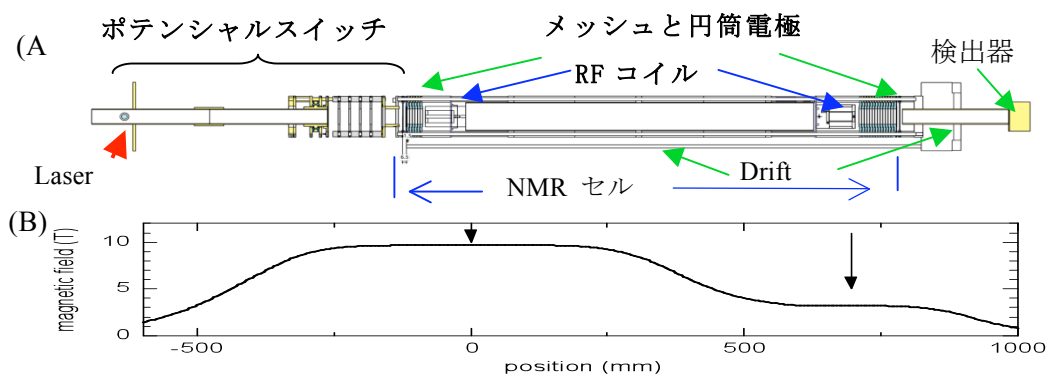
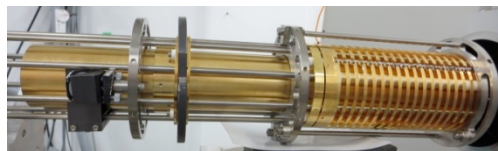


図1 実験装置の概要(A)と磁場分布(B)

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、製作を進めてきた。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いる。傾斜磁場内に設置した NMR 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 (TOF) 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 RF コイルで π パルスを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。²⁾ この核スピン分極の検出には極低温のイオン束の発生と制御が要となる。現在、これまでの技術を集約した新しいイオン源と NMR セルの製作を行い、NMR 信号の検出に向けた実験を進めている。

【結果と考察】本方法用いた NMR 検出では標準的なイオン束 (質量数 ; 100-200) の速度は 200 m/s 以下で、速度分布は 1 m/s 以下に制御する必要がある。このイオン束の制御は PSW と NMR セル内のメッシュ電極対を用いて実現できる。²⁾ しかし、この冷却したイオン束を NMR セル内で捕捉する際、イオン束の加熱が起こり NMR 検出の障害となることが明らかになっている。この原因は(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。この問題を解決するために、新たに均一電場勾配の発生可能な PSW とベーキング可能な NMR セルを開発した。図 2 に新たに製作した PSW を示す。改良点は



内径の拡大と、減速部を長くしてイオン化直後のイオン束の速度分散と

図 2 PSW の概観図 (減速部 177 mm) 同じ電場勾配を発生するよう工夫した点である。図 3 は PSW の電場をオフにする時間とイオン束の挙動の関係を示す。図で TOF の短いピークは NMR セルを直接通過した信号で、TOF の長い方のピークはセル内を 1 回往復した後に検出器に到達したピークである。ピーク幅から速度分散が非常に効率よく保障されることがわかる (最適条件では初速度分布幅の 1/15 以下に圧縮され

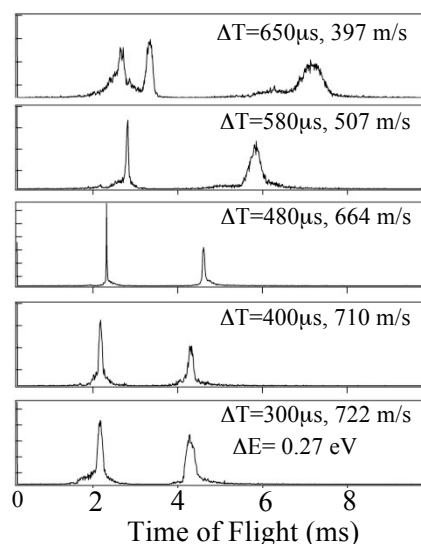


図 3 PSW の印加時間依存 (る)。



図 4 NMR セルの概観図 (全長 940 mm)

磁性のヒータの設計が困難なため付属していなかった。今回、新たにヒーターを付属した NMR セルと超伝導磁石のボア内でセルを内包する真空パイプの冷却装置を設計・製作し、特性の検討を進めている。また並行して本磁気共鳴原理の検証実験を進めている。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 検出実現の実験的課題について述べる。

【文献】¹⁾ Rabi, I. I. et. al., 1939, *Phys. Rev.* 55, 526. Ramsey, N. R., 1949, *Phys. Rev.* 76 996.

²⁾ Fuke, K. et al., *Rev. Sci. Instrum.* 2012, 83, 085106-1-8.

【謝辞】実験装置の開発に際し、分子科学研究所技術課と装置開発室のご支援を頂きました。