3 P004

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])　○冨宅喜代一[1,2]、大島康裕[2]

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

(Kobe Univ[1], IMS[2]) ○Kiyokazu Fuke[1,2] and Yasuhiro Oshima[2]

【序】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活発に行われ、構造の情報もますます重要となってきており、汎用性の高い構造解析法の出現が希求されている。本研究ではこの要請に合致する質量選別した気相イオンに適用可能な NMR 分光法の開発を進めている。気相での中性分子の NMR 分光として分子線磁気共鳴分光が NMR 分光の原点として Rabi や Ramsey ら [1]により開発された。しかし、気相イオンは電荷を有し、また空間電荷の問題で高濃度の試料が作れない等の厳しい実験的制限があるため、従来の方法では対応できない。本研究では新たに後述のイオントラップを用いた Stern-Gerlach 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] 本方法では磁場勾配中を通過するイオン束に働く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、低速でかつ速度分布の非常に狭いイオン束を試料として用意する必要がある。このためイオンの並進速度分布を極低温に冷却し精密制御する技術が要となる。この実験条件を満たすため、ベーキング可能な NMR セルを開発するとともに、イオンの発生と制御用のポテンシャルスイッチ(PSW)および NMR セルの改良を行い、測定原理の検証を進めている。講演では、開発したイオンの冷却と精密制御技術を紹介するとともに、イオンの不対電子に伴うスピン分極の検出の可能性と核磁気共鳴の原理検証の課題について議論する。

【実験】図 1 に実験装置の概略図を示す。イオン源を兼ねる PSW と磁気共鳴用の NMR セルは、図 1 B の磁場分布を持つ超伝導磁石内に設置した。[(2)] NMR セル部は電気絶縁した銅パイプ内に挿入し、非磁性抵抗による加熱でベーキングした。極低温に冷却したイオン束を発生するために、超音速自由噴流法で冷却したアンモニアのピコ秒光イオン化を採用した。光源はピコ秒 YAG レーザーの基本波と OPA 光（473 nm）の倍波との和周波光（193 nm；数μJ)を ArF エキシマーレーザー共振器で約 2 mJ まで増幅して用いた。

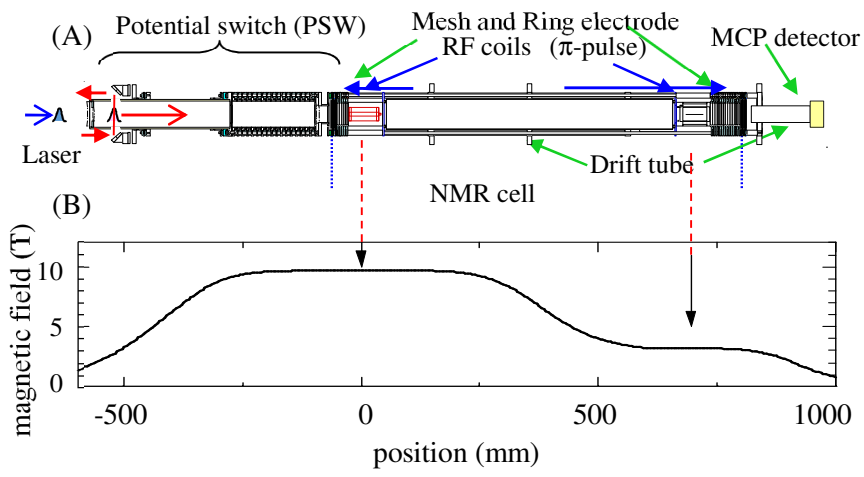
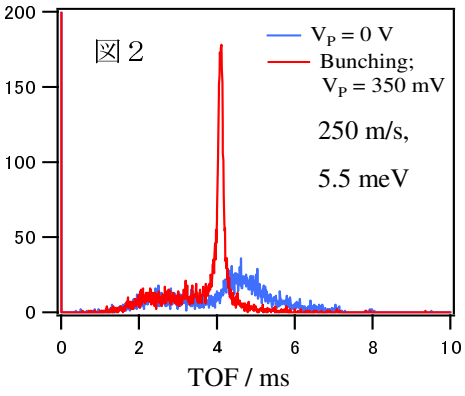


図 1　実験装置概略図：（A）イオン光学系、（B）磁場分布

【結果･考察】本研究で提案している気相イオンの NMR 検出法（磁気共鳴加速法）の原理検証を行うため標準イオンとして NH_3^+を用い、イオンの極低温冷却法を開発した。イオン束の減速は、従来は PSW にパルス電圧を印加し減速と圧縮を同時に行ってきたが、速度制御に制限が多く、また NMR セルとの間に接触電位差が発生し、100 meV 以下の並進エネルギーのイオンのセル内への導入が困難であった。ここではセルを 100° 以上にベーキングする改良を加えるとともに、図１の PSW の減速電極を二分割し、圧縮用のパルス電圧と減速用の CW 電圧を独立に印加する方式を採用することにより、低速イオンの発生と制御が格段に改善された。図２は PSW に CW 電圧を印加して減速した場合（青線）とさらにパルス電圧を加えた場合（赤線）の NH_3^+イオン束の圧縮効果を示しており、図３はこの方式で減速したイオン束の速度分布を示している。この圧縮効果により、NH_3^+について 190 m/s(3.1 meV)以下のイオン束の発生が可能になった。また NMR セルのイオンの透過限界は従来のセルに比べ一桁以上（1.5 meV）改善され、meV 単位でエネルギー制御が可能になった。図４は(a)NH_3^+(6.6 meV)をセルに導入後、往復回数(N)に伴うイオンの TOF スペクトルと、(b)セル付属のメッシュ電極により２回往復後に Slicing 法により速度選別した後のイオン束を示す。速度選別で速度分布幅は急激に減少しイオン束の温度は 0.2 K から 2 mK まで冷却される。これらの結果をもとにして、現在、傾斜磁場内での NH_3^+の不対電子に由来するスピン分極を検討している。またイオンをさらに冷却するために、グラファイトコートしたセルについて同様に検討し磁気共鳴の原理検証実験を進めている。



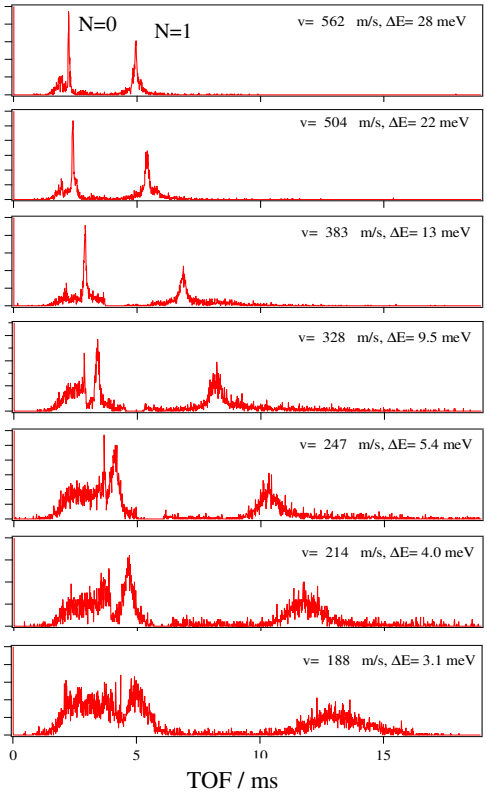


図３ PSW による NH_3^+ イオン束の減速

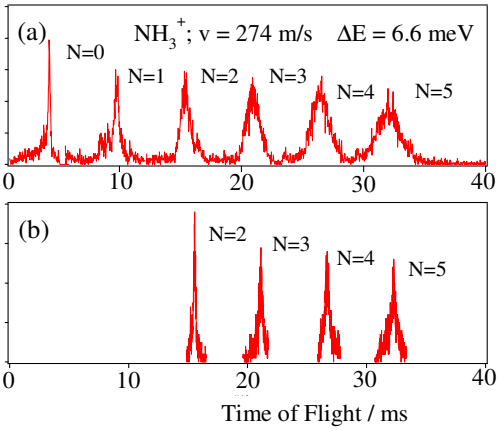


図４ イオン束の Slicing による冷却

【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】開発に際し、戸名正英氏（(株) アヤボ）と分子科学研究所技術課のご支援を頂きました。