2P004

気相イオンの極低温冷却法の開発と気相 NMR 分光法への応用

(神戸大院理[1]· 分子研[2]· 東工大[3]) ○冨宅喜代一[1,2]、大島康裕[3]

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

(Kobe Univ[1], IMS[2], Tokyo Tech[3]) Kiyokazu Fuke[1,2] and Yasuhiro Oshima[3]

【序】最近、物質科学、生命科学の多くの分野で化学分析に検出感度の非常に高い質量分析が広範に利用されるようになり、気相イオンの構造の情報が益々重要となってきている。このため汎用性の高い気相イオンの構造決定法の出現が希求されている。本研究では気相イオンの新規の構造解析法を創出するため、Stern-Gerlach 型の磁気共鳴検出法を提案し、NMR 分光法の開発を進めている。(1) 本方法では非常に弱い磁気共鳴相互作用の検出に飛行時間測定を用いるため、試料として低速で速度の揃ったイオン束の生成が要となり、イオンの極低温冷却と精密制御が不可欠となる。イオンの運動制御は加速器をはじめ古くから研究開発が進んでいるが、10 meV 以下の運動エネルギーの極低温イオンの生成と精密制御は、浮遊電場の問題を含め未解決の課題が残されている。ここでは新たに本 NMR 法のイオン源として、制御性が高くビーム強度が得られる traveling potential well (TPW)型の減速器を開発し、原理検証実験を進めている。講演ではこの減速器を用いた冷却技術を紹介するとともに、NMR 信号検出の技術的問題点について議論する。

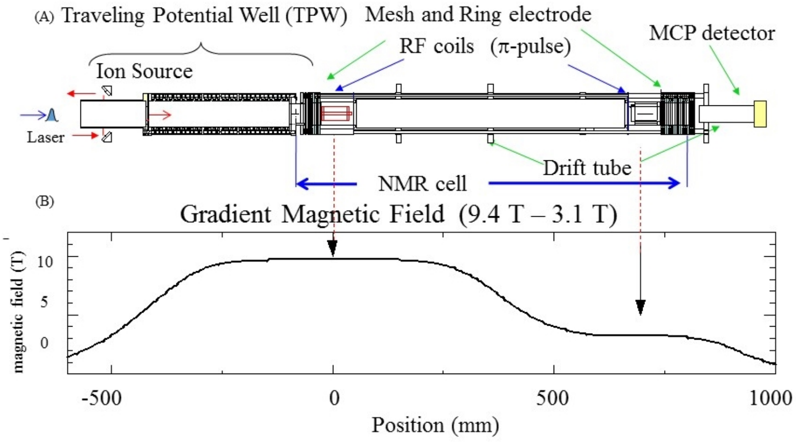

図 1 実験装置概略図：(A) イオン光学系、(B)磁場分布

【実験】図 1 に実験装置の概略図を示す。TPW 型イオン源と磁気共鳴用の NMR セルは図 1B の磁場分布を持つ超電導磁石内に設置した。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分子線を YAG レーザー(266 nm)でイオン化し、減速器内を通過させた。図 2 に TPW 型減速器の写真を示す。減速器は、加速器の位相安定原理を利用したもので、最近、中性分子に用いられている Stark 減速器や Zeeman 減速器と同様である。(2) 32 枚からなる電極を非磁性抵抗チップで結合した 4 枚組で 8 チャネルに分割し、図 3

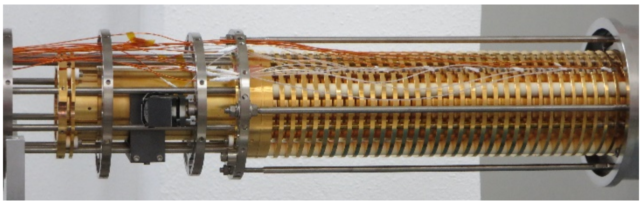

図 2　TPW 型減速器の写真

に示すようにイオン束の下流への並進運動に同期してポテンシャル障壁を発生する。各チャネルでのエネルギー損失は、印加する電圧とパルス幅で精密に設定できる。

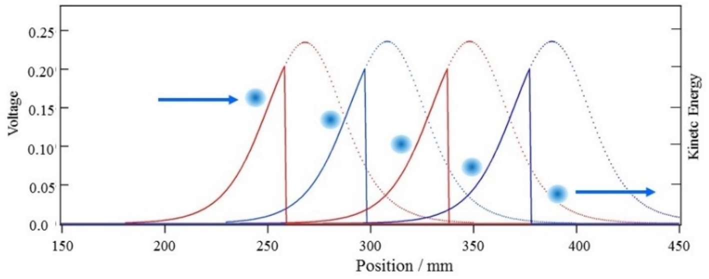

図３　Traveling potential well の概略図と減速機構

【結果と考察】飛行時間測定による気相イオンの NMR 検出のために、試料イオンの速度を数 meV 以下に減速し、速度分布幅を 1 m/s 以下に設定する必要がある。従来は、この条件を満たすためにポテンシャルスイッチを用いて 1 段でイオンの減速を試みてきた。しかし、減速過程では位相空間容積が増加するため、10 meV 以下に減速するとイオン束のピーク強度が大きく減少し、その後のイオンの信号処理が困難になる問題があった。この点を改良し NMR 検出を実現するために、新たに TPW 型減速器を試作し検討した。この方法では、イオン束の速度分布の中心部に相当するイオンの並進運動に同期させて約 40 mm の一定間隔でポテンシャル障壁を順次発生させ、位相を保ちながら各チャネルで一定量のエネルギー減少を起こさせる。この位相から外れた分子は、下流の障壁に到達する際時間が前後するため、これらの分子の位相は同期分子の位相の周りで振動する。(2) このため、位相空間体積が保存されながら減速される。図 4 は NH_3^+イオンを用いて、減速実験を行った例を示す。Ar 気体を用いた分子線の光イオン化で発生したイオン束（694　m/s, 42.4　meV）　を各チャネルで約 4 meV エネルギーを減少させ、8 段で 4.3 meV まで減速した結果である。図の第一ピークは NMR セルを直接通過し検出器に到達したイオン、第二ピークはセル内で一回往復させて検出したイオンで、ピーク時間差から運動エネルギーが求まる。この結果から、本方法を用いることにより、位相空間体積が保存され定量的に減速されることが明らかになった。この減速器のもう一つの特徴は最終段に bunching 機能を用たせることによりイオン束の圧縮が可能となり、従来に比べより明るいイオン源として利用できる点である。この結果を基にして、現在、標準イオンとなる t-ブチルイオン等の閉殻イオンの冷却を試み、磁気共鳴の原理検証実験の準備を進めている。

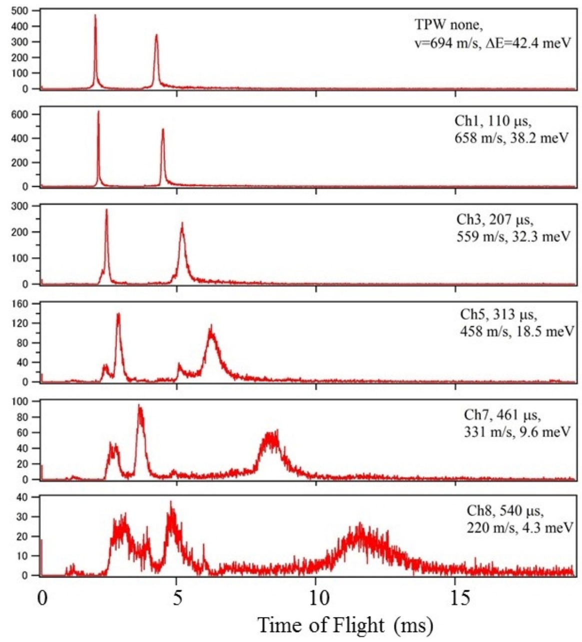

図 4 TPW 減速器による NH_3^+の減速イオン

【文献】(1) K. Fuke, et al. Rev. Sci. Instrum. 2012, 83, 085106.　Hyperfine Interactions, Online May 2015.　(2) G. Meijer, et al., Chem. Rev. 112, 4828 (2012).

【謝辞】開発に際し、分子科学研究所技術科のご支援を頂きました。