

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・分子研) 富宅喜代一

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

(Kobe Univ., IMS) Kiyokazu Fuke

【序】近年、生命科学を始め非常に多くの分野で質量分析が化学分析に利用され、気相イオンの構造の情報が益々重要となってきた。このため溶液 NMR 分光のような汎用性の高い構造解析法の出現が気相イオンでも希求されている。NMR 分光は気相で始まっており、Stern-Gerlach 実験を基にして Rabi らは分子線磁気共鳴分光法を開発している。⁽¹⁾ しかし、この方法は中性分子に限定され、気相イオンに適用できる NMR 分光法は未開拓である。本研究では NMR 分光法を気相イオンに拡張するために Stern-Gerlach 型の新しい磁気共鳴検出法を提案し、開発を進めている。⁽²⁾ 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、低速で速度の揃った試料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基盤技術となる。イオンの運動制御は加速器をはじめ古くから研究が進められてきたが、10 meV 以下の運動エネルギーの超低速イオンの生成と精密制御は、浮遊電場の問題を含め未開拓の課題として残されている。ここでは新たに低速イオン源と種々のイオンの極低温冷却法を強磁場下で開発し、気相 NMR 法の原理検証実験を進めている。講演ではこの冷却方法をまとめて紹介するとともに、NMR 信号検出の技術的問題点について議論する。

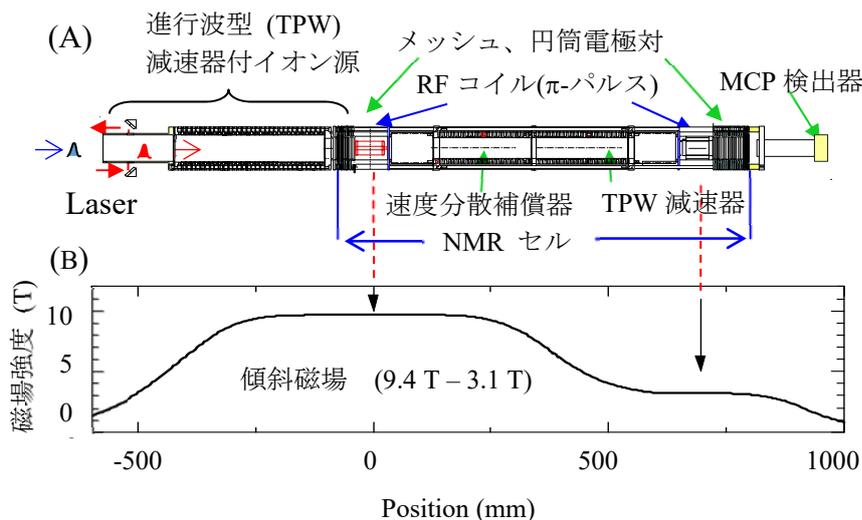


図 1 実験装置概略図：(A) イオン光学系、(B) 磁場分布

に繰り返し加算的に速度変調を加える。この結果、核スピン状態の異なるイオンを時間的(空間的)に分極させ飛行時間差として検出する。⁽²⁾ この検出を可能にするイオン束の要件は、シミュレーション計算により初速度と速度分布幅は 100 m/s(数 meV)と ± 0.5 m/s(1 mK)以下

【実験】図 1 に最新の NMR 分光装置の概略図を示しており、図 1B の磁場分布をもつ超電導磁石内に、減速器付きイオン源と新たに開発した NMR セルを設置している。本方法では図中の NMR セル内に捕捉したイオン束の往復運動に同期してセル両端で RF 磁場を照射し、磁気共鳴するイオン束

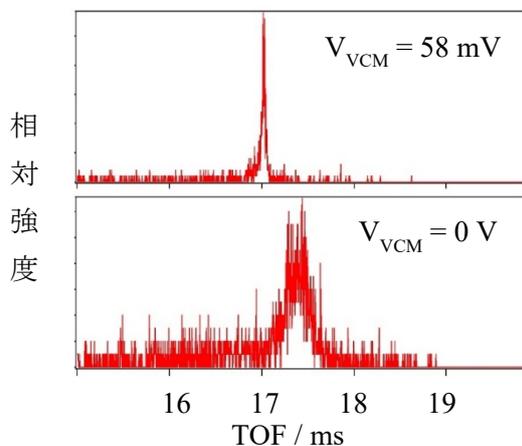
と予測され、イオンを極低温冷却する必要がある。また検出を容易にするもう一つの要件として、NMRセルに導入するイオン束の初期時間幅を 100 μs 以下に抑える必要がある。このため Rabi ら⁽¹⁾が克服した分子線の垂直速度成分の冷却とは別に、新たに並進速度成分の冷却法の開拓が要となる。本研究ではこれまで極低温イオン束の捕捉のための環境整備と、イオン束の発生と精密制御法の開発を行い、核スピン分極の検証の準備を進めている。

【結果と考察】本研究でイオンの極低温冷却は以下の過程で実現できることが明らかになった。(1) 超音速分子線中の試料分子の光イオン化（並進速度;600 m/s、速度分布幅 ± 15 m/s、



約 2 K)、(2) イオン源の減速器による減速 (< 150 m/s)、(3) NMRセル付属のメッシュ電極対による速度選別 (± 2 m/s, 20 mK)、(4) 速度

分散補償器と多段減速器を設置した NMRセル 分散補償器によるイオン束の圧縮 (± 0.3 m/s, < 1 mK)。超音速分子線法は予備冷却に適しているが、中心速度は速いため光イオン化後に減速する必要がある。この減速に通常のポテンシャルスイッチを用いると、低速のため強度の減衰が大きくなるため、より明るい方法として新たに進行波型の多段減速器を開発した。この方法は減速器内でイオンの並進運動に同期してポテンシャル障壁を多段階で発生させて並進エネルギーを徐々に取り除く方法で、イオンの減速に伴う速度分布の広がり が最小限に抑えられ、明るい減速器として機能する。(3)の速度選別法はイオンの速度分布を切り出して冷却する新規の方法で、速度に影響を与えることなく速度幅を効率よく狭めることができ、容易に数十 mK まで冷却可能である。しかし、この方法はイオン強度の損失が大きい



難点がある。本方法で要請される 1 mK 以下までイオン強度を確保しながらさらに冷却を実現するには、別の工夫が必要となる。セル内のイオン束の並進運動では、速いイオンが前方に遅いイオンが後方に分布した負の速度分散特性を有する。この分散を補償する一種のポテンシャルスイッチを NMRセル内に設置することにより、速度分布幅を精密に制御することが可能となる。図 1 と図 2 の NMRセル中央部の左側の電極対は、この原理

を基にした速度分散補償器で、図 3 は p-キシレンイオンの分散補償の結果を示す。分割抵抗で繋いだ 25 枚の円筒電極からなる分散補償器に印加する電圧 (V_{VCM}) を調整することにより、0.1 meV 以下の精度でイオン束の速度分布幅の制御が可能となる。現在、これらの技術を集約し磁気共鳴の原理検証の準備を進めている。

【文献】 1) Rabi, I. I., et al., Phys. Rev. **55** 526 (1939). 2) Fuke, K. et al., Rev. Sci. Instrum., **83**, 085106-1-8 (2012); Hyperfine Interactions, 236(1), 9-18 (2015).

【謝辞】 研究を進めるにあたり東京工業大学大島康祐教授に大変お世話になりました。また装置製作に際し、分子科学研究所装置開発室のご支援を頂きました。