

3P013

気相イオンの極低温冷却と気相 NMR 分光法への応用

豊田理研 ○富宅喜代一

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

○Kiyokazu Fuke
Toyota Physical and Chemical Research Institute

【Abstract】 Nuclear magnetic resonance (NMR) technique is widely used for the physical and chemical analysis of condensed phase materials. Although NMR has been well established, it requires a large amount of samples. To compensate this problem, mass spectroscopies are widely used in various research fields: however, this method gives information only on the mass number. Under these circumstances, a new extension of NMR to the gas-phase ions, which enables us to obtain rich information on the structure, becomes increasingly important in both fundamental and applied sciences. We are developing a gas-phase NMR apparatus based on a Stern-Gerlach type experiment in a Penning trap. In this report, we present the experimental procedures and the results on the formation and the manipulation of cold ions under a strong magnetic field, which are the key techniques to detect NMR. We also discuss the newest progress on the apparatus under development.

【序】 質量分析の発展と相俟って、気相イオンの構造の情報が生命科学や医療科学を始めとした非常に広い分野で益々重要となってきた。しかし、気相イオンの一般的な構造解析法は未開拓で、溶液 NMR 分光のような汎用性の高い方法の出現が希求されている。本研究では NMR 分光法を気相イオンに拡張するため、新たにイオントラップ内で Stern-Gerlach 型実験を行う新しい磁気共鳴検出法を提案し、開発を進めている[1]。この方法では非常に弱い磁気共鳴相互作用を検出するために、低速で速度の揃ったイオン束を発生する必要があり、イオンの極低温冷却と精密制御が基盤技術となる。このため新たに強磁場下で動作可能な低速イオン源とイオンの極低温冷却法を開発してきた。ここではこれらの技術を集約して、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紹介し、NMR 検出の技術的問題を議論する。

【実験】 図 1 に最新の NMR 分光装置のイオン光学系の概略図を示している。この光学系はレーザー光イオン化を採用したイオン源と NMR セルから構成されている。NMR セルには高磁場と低磁場用の RF コイルが組み込まれており、超電導磁石内の 9.4T と 3.1T の均一磁場部に位置するように NMR セルを設置している。本方法では 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 磁場を照射して核スピンを反転させ、磁気共鳴するイオン束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磁気共鳴を検出する[1]。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) 以下と予測され、イオン

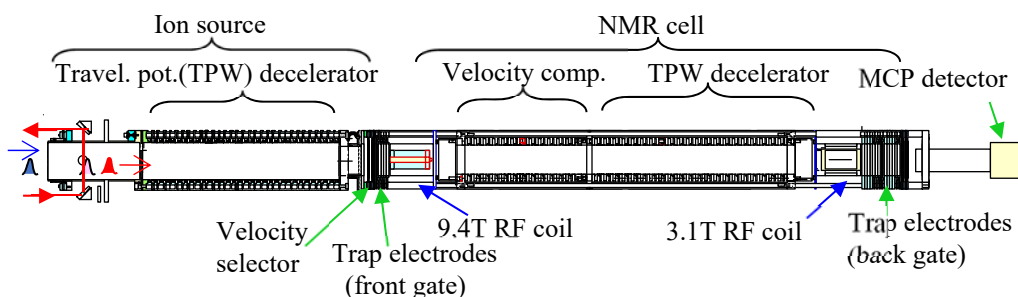


Fig. 1. Ion optics of gas-phase NMR apparatus

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 μ s 以下に抑える必要がある。このため Rabiら[2]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発生法として、超音速分子線で予備冷却した中性分子の光イオン化で生成したイオンを減速する進行波型ポテンシャル(TPW)の多段減速器(図1)を開発した。またNMRセル内に速度選別用のメッシュ電極対と速度分布圧縮用の速度分散補償器を組み込み、減速したイオン束の速度分布幅と時間幅の制御法を開発してきた。前述のようにトラップしたイオン束の核スピンを反転させるために、 π パルス条件を満たしたRF磁場励起が必要となる。本方法ではこの条件を速度調整により設定するため、今回新たに速度微調整用の多段減速器を製作し、速度分散補償器の下流に設置してNMRセルを完成させた(図1)。

【結果と考察】図2に開発したTPW多段減速器を組み込んだNMRセルを示す。磁気共鳴の検出はスピン分極の観測により行うため、RF磁場励起によるスピン反転操作が必要となる。ここでは低速でかつ速度の揃った極低温イオン束のコイル通過時間を変えて π パルス条件を設定するために、速度の微調整が重要となる。この目的でイオン源に開発した減速器と類似の多段減速器を製作した。NMRセル内でのイオン束の空間幅はイオン源と異なり20 - 50 mmと広がるため、抵抗列で繋いだ14枚の円筒電極からなる電極対を3段重ね、約100 mmの周期の減速器とした。



Fig. 2. NMR cell with multi stage decelerator

減速特性を極低温に冷却したp-キシレンイオンを用いて検討した結果、各段で速度分布幅を広げることなく2 - 3%の割合で減速でき、RF磁場励起の微調整に利用できることが明らかになった。

また9.4Tと3.1T用のRFコイルをイオンの往復運動と同期して駆動するために、2台のRF電力増幅器にそれぞれ参照用とゲート用パルスを往復回数分用意する必要がある。このため任意波形発生器を組み込んだRF磁場励起システムを構築し、核スピン分極の検証の準備を進めている。

【参考文献】

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