

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350009

研究課題名(和文) 質量選別した気相イオンの核磁気共鳴分光の研究

研究課題名(英文) Development of NMR spectroscopy for mass-selected molecular ions

研究代表者

富宅 喜代一 (Fuke, Kiyokazu)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：00111766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、未開拓の気相分子イオンの核磁気共鳴(NMR)法を創出するため、新しい測定原理を提案し、NMR分光装置の開発を進めた。気相イオンの非常に弱いNMR信号を検出するために、試料イオンの新しい極低温冷却法の出現が要となる。超音速分子線の光イオン化に基づくイオン源に、新たに進行波型の多段減速器を開発して組み込み、非常に明るく定量的に減速可能なイオン源を完成した。イオンをさらにmK以下に極低温冷却するため、NMRセルに組み込む速度分散補償型冷却器を新たに発案し開発した。今後は、これらの装置を基に極低温の閉殻イオンを効率よく生成できる方法を確立し、測定原理の検証とNMRスペクトルの研究を進める。

研究成果の概要(英文)：The principal aim of this research project is the development of a new gas-phase nuclear magnetic resonance (NMR) detection method for mass-selected molecular ions, which we proposed recently. Since this method is based on a Stern-Gerlach type experiment by observing the nuclear spin states of the ions with different time-of-flights, ultra cold ions with less than 5 mK are required to detect a very weak nuclear spin polarization. We improve the apparatus to generate and manipulate very slow and cooled ions with a kinetic energy of less than 1 meV. We also develop a new ion source based on the photoionization of supersonically cooled molecules coupled with a multi stage decelerator. To cool the ions further down to mK order in a NMR cell, we invent a bunching ion optics using a velocity compensation method. Using this apparatus, we are conducting a proof of principle experiment and trying to measure the first NMR spectrum of the gas-phase closed shell molecular ions.

研究分野：物理化学

キーワード：質量分析 気相イオン 核磁気共鳴 極低温冷却

1. 研究開始当初の背景

気相クラスターの分光学的研究は分子科学の一分野として過去二十年間以上にわたって発展してきており、溶液の物性や反応性を微視的に理解する上で重要な、電子、金属イオンや生体分子イオン等の溶媒和の構造と反応性と密接に関連した研究が進められてきた。この研究では中性やイオンクラスターの構造の情報を得るため、分子で開発されてきた紫外・可視および赤外レーザー分光法が用いられてきている。しかし、これらの分光法で得られる構造の情報は限られており、サイズが大きくなると理論計算の支援を得ても構造決定が困難となるため、研究の進展の大きな障害となっている。また極微量物質の分析が重要な環境科学、大気科学や生命科学等の分野においても分子の視点からの研究が中心となってきており、構造解析が益々重要性を増している。これらの研究では極めて高い検出感度が要求されるため、質量分析法やクロマトグラフィーと組み合わせた方法が重用されている。しかし質量分析法では質量の情報しか得られないため構造決定が困難を極めており、研究進展の大きな障害となっている。これらの研究分野で直面している大きな課題は、気相分子イオンが益々重要な研究対象となってきているにも拘らず、凝縮系の NMR 分光法に相当する一般的な構造解析方法が未開拓な点にある。この構造解析の問題を打破する気相イオンの新しい NMR 分光法の創出は、物理化学分野が他分野に貢献すべき喫緊の課題と考えられる。

原子・分子の新しい冷却技術の導入が過去の新しい分光法の誕生の契機となってきた。これらの例は主に外場の影響が小さく冷却の容易な中性種や原子イオンの研究である。気相分子イオンについても極低温冷却法の導入により新しい分光法の創出が大いに期待されるが、研究開始当初はまだ本研究で利用できる冷却法は無かった。ここでは傾斜磁

場内に極低温冷却した分子イオン束を捕捉し、一定条件で RF 磁場励起することにより、傾斜磁場と核磁気モーメントの相互作用で発生する力が加算され、空間的な核スピン分極が起こることを提案している「磁気共鳴加速」¹⁾。この方法により、気相分子イオンの核磁気共鳴が検出でき、 10^3 個/cm³以下の質量分析濃度での NMR 分光法が可能となる。本研究で目指す気相イオンの核スピン分極の検出は、基礎学問的に気相分子イオンの NMR 分光分野を拓くに留まらず、他分野への応用により化学分析の変革が期待され、上記の構造解析の問題を解決すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では気相イオンの極低温冷却法を新たに開発し、この方法に基づく新しい気相 NMR 分光法を開拓する。またこの方法を軸にした物理化学の新しい研究の流れを創出するため、以下の研究を進める。

(1) 気相分子イオンの極低温冷却法の開発：磁気共鳴加法を用いて非常に微弱な磁気共鳴相互作用を検出するために、無衝突状態でイオンを mK 以下に冷却する必要がある。ここでは超音速分子線法により予備冷却した試料分子を光イオン化する方法を基にした新しい減速方法を開発し、分子イオンの極低温冷却法を確立する

(2) 気相イオンの核スピン分極の観測：(1)で生成したイオン束を傾斜磁場内に設置したイオントラップに捕捉する。トラップ内でのイオンの往復運動と同期して RF 磁場励起することにより、核スピン状態の異なるイオンが空間的に分離する現象(核スピン分極)を観測し、測定原理の検証を行う。

(3) 気体 NMR 法の開拓：プロトンを含む分子イオン(CH₃⁺等)について核スピン分極の RF 周波数依存性を測定し、気相イオンの NMR スペクトルの測定法を開発する。

3. 研究の方法

[核磁気共鳴装置と測定原理] 本研究で用

いる傾斜磁場型超電導磁石と真空装置は科学技術振興機構 先端計測技術・機器開発プログラムの支援で準備した。平成 24 年度に分子科学研究所に装置を移設した後、後述の研究計画を遂行した。

本原理に基づく NMR 検出装置のイオン光学系の概略を図 1A に示す。光学系はイオン源とイオントラップ (NMR セル) で構成され、図 1B は以前に製作した超電導マグネットの磁場強度分布を示す。NMR セルは磁石の傾斜磁場内に設置する。磁石は高磁場 (B_H) と低磁場 (B_L) 域に 9.4 T と 3.1 T の均一磁場域 (約 700 mm 間隔)、この間が最大 25 T/m の傾斜磁場となるよう設計・製作した。NMR セルは両端の円筒電極対からなる捕捉電極と、この内側に設置した 9.4 T と 3.1 T 仕様の 2 種の核磁気共鳴用 RF コイル (磁石の均一領域に配置) で構成される。NMR セルに低速で速度分布幅の充分狭い極低温のイオン束を導入す

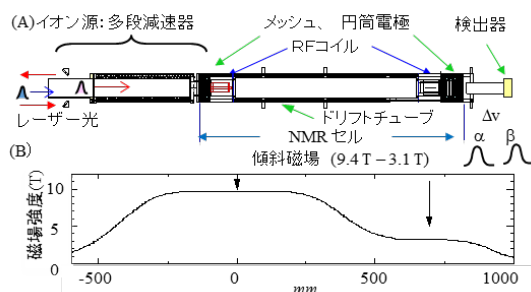


図 1 (A) 実験装置の概略図, (B) 超電導磁石の磁場強度分布

る。(原理説明の簡単化のためにプロトンを例にとる)。と スピンを有するプロトンイオン束は、孤立状態でスピン緩和時間が非常に長く、また行き還りで電磁気力が相殺され並進エネルギーが保存されるため、磁束に沿って核スピン状態を保ちながら長時間往復運動する。この場合、核スピンの磁気モーメント (μ_N) と傾斜磁場 (dB/dz) との相互作用で発生する磁気力も往復で相殺される。しかし、RF コイル内を通過する時間と同期してイオン束を共鳴周波数の RF パルス磁場 (パルス) で励起すると、核スピンは反転 () し往復とも同方向の力が作用す

るようになり、と スピンはそれぞれ連続に加速 (減速) される。この結果、往復回数の増加とともにスピン状態の異なる二つのイオン束の飛行時間差が増加して図 2 のように空間的に分離され、「核スピン分極」が起こる。この変化は下流の検出器で飛行時間差として観測することにより、速度増分 (Δv) が実測される。各周波数で Δv を測定すると NMR スペクトルが得られる。この場合、イオンを高感度で計数するため、測定感度は試料濃度よりは核スピン分極に伴う飛行時間差の観測精度で決まり、イオン束が低速で初期速度分布幅が狭い (温度が低い) ほど検出感度が高くなる。このためイオンの極低温冷却技術が本 NMR 分光法に不可欠な技術である。

[研究の方法]

実験で要請される 5 meV 以下の超低エネルギーでかつ 1 mK 以下の極低温のイオン束の発生、捕捉と制御のために、イオン光学系に残存する浮遊電場の抑制と制御が不可欠である。浮遊電場の発生源は、異種金属の接触で発生する接触電位、電極表面への水の吸着や表面の汚れ等のパッチ効果が考えられる。浮遊電場を改良するため、新たに製作したイオン光学系は銅材料の表面に金メッキを施し、金の銅中への拡散を抑制するために銀メッキをベースとして施した。特に水等の吸着物の除去のために、初期の装置に無かったイオン光学系のベーキングシステムを設計、製作する。本研究で速度分布幅の狭いイオン束を発生するために、イオン源は超音速ジェット法で生成した分子線をレーザー光イオンする方式を採用した。超音速分子線法では、並進温度が数 K 程度まで冷却され分子の速度を揃えることができるが、中心速度は非常に速い。分子線冷却法を用いて本実験で要請される 100 m/s 以下で速度分布幅が mK 以下のイオン束を発生するためには、新しい減速法と精密な速度選別法の開発が必要となる。

以上の点から、分子科学研究所に移設した

気相 NMR 装置について、イオン光学系のベーキングシステム、減速器を組み込んだイオン源と磁気共鳴用の RF コイルを含む NMR セルの開発を進めてきた。以下で、上記の 3 項目の開発経過の詳細について記す。

4. 研究成果

(1) ベーキングシステムの開発：浮遊電場を抑制するため、超電導磁石の狭い空間に収まる非磁性のベーキングシステムを設計、製作した。これにより NMR セルを含む光学系を 120 °C までベーキング可能になった。この結果、加熱前には 20 meV 以上のイオンしかセルを透過しなかったが、加熱後は 1 meV 程度の透過まで改善することが明らかになった。

(2) イオン源の開発：超音速分子線で冷却した中性分子の光イオン化で生成したイオンを磁気共鳴実験を満たす初期速度条件[質量数 100; 運動エネルギー 5 meV (100m/s), 速度分布幅 ± 1 m/s (1 mK)]まで冷却するために、イオン源で予め減速する必要がある。

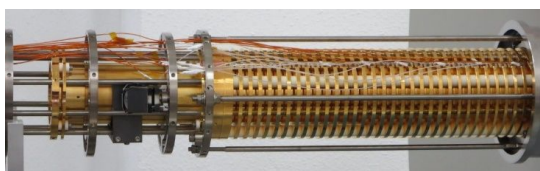


図 2 多段減速器の写真

ここでは光イオン化源にポテンシャルスイッチを組み込んだイオン源を種々製作し、減速機能をもつ出来るだけ明るい特性を持つイオン源を探索した。この結果、図 2 に示す進行波型の多段減速器が目的に最もよく合致し、定量的に減速可能な明るい減速器であることを見出した。図のイオン源を用いることにより、p-キシレンイオンで 100 m/s まで減速可能なことを検証した。また研究対象のイオン種を拡張するために上記の光イオン化を用いたイオン源の他に、二光子光イオン化の比較的困難な水分子や水素、メタン等に適用できる光電子イオン衝撃法を組み込んだイオン源を開発した。超音速分子線で冷却

したこれらの分子の電子イオン衝撃法により、水素イオン等の低速イオンを生成することが可能になった。

(3) NMR セルの開発：上記の初期速度条件を満たすイオンを NMR セルに捕捉し磁気共鳴実験を進めるために、イオン束のさらなる冷却(速度分布幅の圧縮;バンチング)が必要である。このため図 1 に示す NMR セルは、磁気共鳴に必要な RF コイルに加え、イオン束のバンチング機能を備えたイオン光学系を開発し組み込む必要がある。

イオン束のバンチング機能の開発：超音速分子線法で分子の並進温度を数 K 程度(速度分布幅; ± 30 m/s)まで冷却できるが、本実験要件を満たすためにさらに ± 1 m/s まで冷却する必要がある。本研究の開始当初までに NMR セルにメッシュ電極を組み込み、速度選別法により冷却する方法を見出していた。この方法で得られるイオン束 (± 5 m/s) をさらに冷却する方法として、新たに速度分散補償法を導入したポテンシャルスイッチを発明した。上記のイオン源で発生したイオンを NMR セルに捕捉すると、イオン束は負の速度分散を保持してセル内を往復運動する。この速度分散を補償するようなイオン光学系を組み込むことにより、 ± 1 m/s 以下までイオン束を圧縮することが可能になった。

RF コイルの開発：図 1 の 2 か所の均一磁場領域に RF コイルを設置し、で冷却したイオン束の NMR セル内での往復運動に同期させて RF 磁場を印加し、核スピン分極を誘起させる。超高真空中で RF コイルを精密に同調して RF 磁場を発生するために、同調用のトリマーを外部から調整できるようにセルを改良した。また RF 回路周辺で容易に起こる放電は本実験の大きな障害となるため、トリマーの固定は熱伝導性の高いセラミックで固定し、同軸線により配線した。この結果、安定に動作する高性能の RF 回路を完成した。

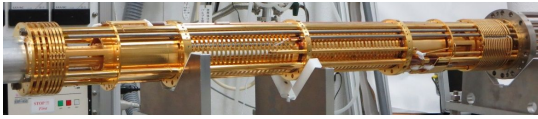


図3 速度分散補償器を備えた NMR セル

図3は新たに開発した速度分散補償器や RF コイルを設置した NMR セルを示す。今後、これらの装置を組み合わせ、早急に測定原理の検証を行うとともに、 CH_3^+ や H_3O^+ 等の閉殻イオンの NMR スペクトルの測定を行い、気相イオンの NMR 分光法を確立する。

(文献)

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

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

“Preparation of cold ions in strong magnetic field and its application to gas-phase NMR spectroscopy”, Kiyokazu Fuke, Yasuhiro Ohshima, and Masahide Tona, Hyperfine Interactions, (査読有), 236(1), 9-18 (2015).

“Design and development of a novel nuclear magnetic resonance detection for the gas phase ions by magnetic resonance acceleration technique”, Kiyokazu Fuke, Masahide Tona, Akimasa Fujihara, and Haruki

Ishikawa,

Review of Scientific Instruments, (査読有), 83, 085106-1-8 (2012).

[学会発表](計 8 件)

富宅喜代一、大島康裕、”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”、第9回分子科学討論会 2015年9月16 - 19日、東京工業大学(東京都)

富宅喜代一、大島康裕、”Preparation of cold ions and its application to gas-phase NMR spectroscopy”, International Conference on Trapped Charged Particles, 2014年12月1 - 5日、高松(香川県)

富宅喜代一、大島康裕、「気相イオンの極

低温冷却法と気相 NMR 分光法の研究」

第8回分子科学討論会、2014年9月22 - 24日、広島大学(広島県)

富宅喜代一、大島康裕、”Preparation of cold ions and its application to gas-phase NMR spectroscopy”, European Conference on Trapped Ions, 2014年9月14 - 19日、Schloss Waldthause (Germany)

富宅喜代一、「質量選別した気相イオンの NMR 分光法の開発」NMR 討論会、2013年11月12 - 14日、石川県立音楽堂(石川県)(招待講演)

富宅喜代一、山中孝弥、戸名正英、大島康裕、「気相イオンの極低温冷却法と気相 NMR 分光法の研究」、第7回分子科学討論会、2013年9月24 - 27日、京都テルサ(京都府)

富宅喜代一、戸名正英、藤原亮正、石川春樹、“Design and Development of a Novel Nuclear Magnetic Resonance Detection for the Mass-selected Gas-Phase Ions by “Magnetic Resonance Acceleration” Technique”, 19th International conference on mass spectroscopy, 2012, September 15-21, 国立京都国際会館(京都府)(invited)

富宅喜代一、大島康裕、戸名正英、「気相イオンの極低温冷却法と気相 NMR 分光法の研究」第6回分子科学討論会、2012年9月15-18日 東京大学(東京都)

6. 研究組織

(1)研究代表者

富宅 喜代一 (Fuke Kiyokazu)

神戸大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号 00111766

(2)研究分担者

大島 康裕 (Ohshima Yasuhiro)

東京工業大学・大学院理学研究科・教授(元分子科学研究所・光分子科学部門・教授)

研究者番号 60213708