

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：73903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13630

研究課題名(和文) NMR分光法創生を目した気相分子イオンの極低温冷却法と核スピン分極検出法の研究

研究課題名(英文) Preparation of cold ions and detection of nuclear polarization for gas-phase NMR spectroscopy

研究代表者

富宅 喜代一 (Fuke, Kiyokazu)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：00111766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では気相イオンのNMR分光法を開拓するため、Stern-Gerlach型の磁気共鳴検出法の開発を進めており、基盤技術の開発研究を行った。ここでは速度分散の補償機能をもつイオン光学系を新たに開発しNMRセルに組み込むことにより、強磁場下でセルに捕捉した気相イオンについて速度分布幅を非常に狭くする方法を見出した。この補償器の下流に進行波型多段減速器を組み込んだイオン束の精密速度制御法を新たに開発し、極低温冷却法を確立した。また捕捉したイオンの磁気共鳴の情報を引き出す目的で、RFコイルを用いたRF磁場励起システムを開発した。これらの装置を用いて本NMR法の原理検証実験を進めている。

研究成果の概要(英文)：We are constructing a gas-phase NMR apparatus of molecular ions based on a Stern-Gerlach type detection technique using a Penning trap (NMR cell). In this method, ultracold molecular ions are introduced in the cell and its magnetic resonance is probed by observing the modulation of their TOFs induced by the RF magnetic excitation at both ends of the cell. Thus, the preparation and manipulation of cold ions under the strong magnetic field are the basic techniques of this method. We present new experimental techniques and the results on cold trimethylamine ions with translational temperature of less than 1 mK, which are prepared through deceleration, slicing, and bunching of the ions generated by the photoionization of supersonically cooled trimethylamine. We also developed a RF magnetic excitation system for the NMR detection. Using these techniques, we are conducting a proof of principle experiment of new NMR method for gas-phase ions.

研究分野：物理化学

キーワード：核磁気共鳴 気相イオン 極低温冷却 核スピン分極 質量分析

## 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過去に三十年間近くにわたって発展してきており、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に制限があり、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、研究進展の大きな障害となっている。また物質科学、生命科学や医療科学等においても分子の視点からの研究で極微量物質の化学分析が益々重要さを増し、検出感度が極めて高い質量分析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ず、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。本研究ではこの問題を解決するために NMR 分光法を気相イオンに拡張することを目しており、超電導磁石内のイオントラップ(NMR セル)に捕捉したイオンについて Stern-Gerlach 型の実験を行う「磁気共鳴加速法」を新たな検出法として提案すると共に、装置の開発研究を進めている。

## 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すると共に、核スピン分極の検出に基づく新しい気相 NMR 分光法を開拓することを目的としている。磁気共鳴加速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、イオンを無衝突状態で mK 以下に冷却する必要がある。このため新しい減速方法と NMR セル内での速度分散補償による冷却法を開発し、極低温の分子イオンの生成法を確立する。また後述のように磁気共鳴加速法では生成したイオン束を傾斜磁場内に設置した NMR セルに捕捉し、セル両端の RF コイルで  $\pi$  パルス励起してイオンの核スピンを反転させる操作が必須となるため、最適の RF 磁場励起システムを開発する。これらの方法を用いてイオンの往復運動と同

期して RF 磁場励起し、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）を観測することにより測定原理の検証を行う。

## 3. 研究の方法

初めに気相イオンの NMR 検出として提案している「磁気共鳴加速」原理と装置の概略について述

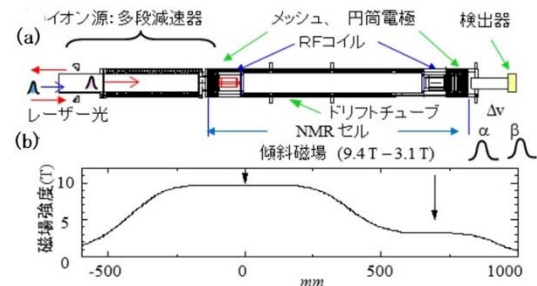


図 1 (a) 実験装置の概略図, (b) 超電導磁石の磁場強度分布

べる。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。光学系は上流側のイオン源と下流側の NMR セルで構成され、図 1b は以前に製作した超電導磁石の磁場強度分布を示す。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・製作しており、NMR セルは磁石の傾斜磁場内に設置する。NMR セルは両端に円筒電極対からなる捕捉電極と、その内側に設置した 9.4 T と 3.1 T 仕様の 2 種の核磁気共鳴用 RF コイルで構成される。(原理説明の簡単化のためにプロトンを例にとる)。 $\alpha$  と  $\beta$  スピンを有するプロトンイオン束は、スピン緩和時間が長く、また行き還りでサイクロトロン運動で発生する電磁気力が相殺されるため、磁束に沿って長時間、往復運動する。この場合、核スピンの磁気モーメント ( $\mu_N$ ) 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 ( $\pi$  パルス) で励起すると、核スピンは

反転 ( $\alpha \rightarrow \beta, \beta \rightarrow \alpha$ ) し往復とも同方向の力が作用するようになり,  $\alpha$  と  $\beta$  スピンを有するイオ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核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 1 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を観測することにより, 速度増分 ( $\Delta v$ ) として実測される. 分子イオンの場合, 速度増分は共鳴周波数の同じ分子内プロトンの数に比例するため, 各周波数で  $\Delta v$  を測定すると NMR スペクトルが得られる.

本方法では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ため, イオンの極低温冷却が重要となる. この検出の要件となる試料イオンの初期速度  $v_0$  と初期速度分布幅  $\Delta v_0$  は, 往復回数と速度分布幅の関係を求める核スピン分極のシミュレーション計算の結果より, 質量数 100 程度のイオンについて, 100 m/s, と 0.5 m/s (FWHM) と予測される. この速度分布幅は並進温度としてサブ mK に相当し, イオンの極低温冷却が必要である. 極低温イオン束を NMR セル内で発生させ, 非常に弱い核磁気共鳴相互作用を観測するために, セル内の浮遊電場の抑制と低エネルギーのイオン束の精密制御が要となる.

4. 研究成果

本研究で用いた傾斜磁場型超伝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設計・製作した. 平成 25 年に分子科学研究所に移設した後, 後述の研究開発を遂行した.

#### (1) イオン源と低速イオンの生成法の開発

本研究では超音速分子線で予備冷却した試料分子の光イオン化でイオンを発生している. 分子線で生成するイオンは中心速度は速く速度分布幅も広いので, イオン源に減速器を設置しイオンを減速する必要がある. ここでは中性分子種の極低温

冷却で利用されている位相空間安定性の理論を基にした進行波型多段減速器の開発をイオンで初めて試みた. 図 2 に新たに開発した減速器の (a) 写真と (b) 概略図をに示しており, 32 枚の電極からなり 4 枚一組で 8 段の減速器を設計・製作した. この方法では電極群に上流から下流に移動するイオンの到達と同期して適切な遅延時間と時間幅のパルス電圧を印加して周期的なポテンシャルの壁を発生させ, イオンを繰り返し加減速させながら減速する. この方法を用いて 266 nm でイオン化した

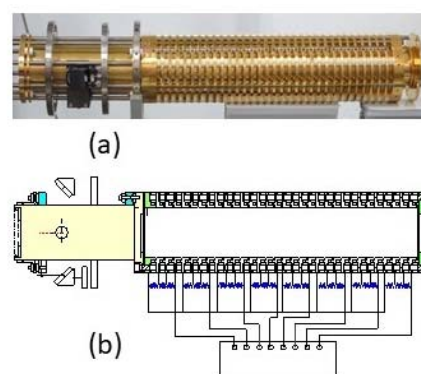


図 2 多段減速器を含むイオン源の写真と断面図 p-Xylene イオンの減速実験を行い, イオンが定量的に減速され, 中心速度が 170 m/s 以下に, また遅いイオンは 100 m/s 以下まで減速されることを検証した. この結果, 進行波型多段減速器を組み込んだイオン源が最も明るく定量的に減速できることが明らかになってきた. 今後はこの方法を気相 NMR 装置のイオン源として利用する.

#### (2) NMR セル内でのイオンの極低温冷却と精密制御法の開発

上記の方法により 100 m/s 以下のイオンの生成も可能であるが, 速度分布幅は広く信号強度は弱い. NMR セルに導入し共鳴信号を測定するために, さらに減速と圧縮が必要である. このため NMR セルは①イオンの捕捉と極低温冷却の機能と②NMR 検出の機能を持たせる必要がある. イオンの速度制御法は高エネルギーイオンについては加速器等で

詳しい研究はあるが、本装置に必要な低エネルギーイオンの研究はまだ限られている。また超高真空中での NMR 検出の研究例もほとんど無く、これらの技術は独自で開発を進めた。

① 速度分散補償を用いた極低温冷却法の開発

これまでの研究で NMR セルの高磁場側の捕捉電

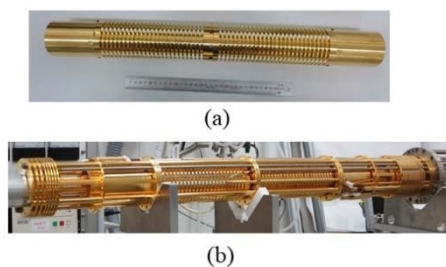
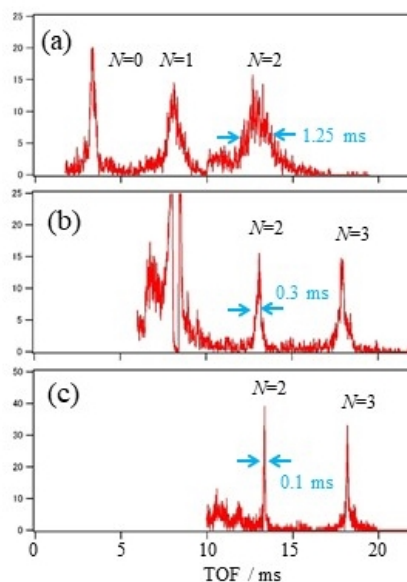


図 3 速度分散補償器と改良型 NMR セル

極の上流側に一对のメッシュ電極 (透過率 90%) を設置し、この電極にパルス電圧を印加して速度を変えないで速度分布を切りだす速度選別法を開発した。イオン源から導入直後は  $\pm 10$  m/s (0.16 K) で、速度選別後は  $\pm 1.2$  m/s (2.2 mK) と狭まり冷却される。しかし、この方法だけで目標の 1 mK 以下の冷却は困難なので、新たな冷却法として速度分布の分散補償法の開発を行った。NMR セル内で並進運動中のイオン束は特定の温度に相当する速度分布幅をもち、飛行時間とともに空間幅が広がる傾向を有す。この速度分散に補償を加えることにより、速度分布の大きな圧縮が実現できる。ここではシミュレーション計算を基にして 25 枚の薄い円筒電極を抵抗列を介して重ねた分散補償器 (図 3a) を製作し、図 3b のように NMR セルの中央部に設置した。この場合、イオン束が勾配の中央部に来た時に速度分散と同じ傾きを与える負電圧パルスを補償器の中央部に適切な時間幅で印加すると、イオン束は速度が揃いつつ減速される。この分散補償器の特性を調べるため、図 4 に示すジメチルアミンイオンを用いた速度選別と速度分散補償の実験を行った。図 4a は分子線冷却したジメチルアミンを 213 nm で二光子イオン化した後、335 m/s (27 meV) ま

で減速して NMR セルに導入し往復運動させた場合の飛行時間スペクトル (TOF) を重ねて示してお図 4



速度選別と速度分散補償の実験例

り、 $N$  はセル内での往復回数を示す。分子線法により数 K まで冷却されるが、速度分布幅は  $\pm 15$  m/s と非常に広い。このイオン束を前記の速度選別法で  $\pm 3$  m/s まで狭めた結果を図 4b に示す。このイオン束の速度を速度分散補償器により揃えた結果を図 4c に示す。補償器によるイオン束の圧縮では印加するパルス電圧と遅延時間が制御因子となり、-57 mV の電圧パルスによりイオン束のピーク強度が数倍増大すると同時に速度分布の圧縮が起こる。この結果、速度分布幅は  $\pm 0.17$  m/s (0.25 mK) と非常に狭くなり、目標の mK 以下の温度に相当する速度の揃ったイオン束の発生が可能となった。

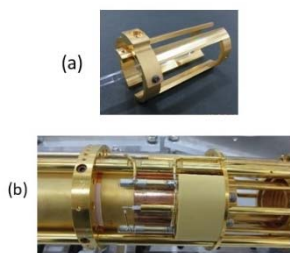
② イオンの精密速度制御法の開発

本研究では核スピンを反転させる  $180^\circ$  パルス条件の設定はイオンの速度を変調して行う。イオンの速度は上記のイオン源の減速器と NMR セル内の速度分散補償器により決まるが、イオンの速度を微調整することは困難である。このためセル内に速度変調器を設置し速度を精密に制御する必要

がある。この目的で SIMION 8.1 によるポテンシャルの形状の解析を行うと共に、図 3a の速度分散補償器の下流側の電極対に追加工して進行波型多段減速器を新たに製作した。この減速器の速度変調機能を調べるため、p-Xylene イオンを用いた減速実験を行った。この結果、速度分布幅に影響を与えずに約 1 m/s の精度で速度を微調整できることが明らかになり、磁気共鳴実験の際の速度の微調整に非常に有効であることが明らかになった。

### (3) RF コイルと RF 磁場励起法の開発

測定原理で述べたように、本方法では磁気共鳴加速で誘起される核スピン分極を観測することにより磁気共鳴を検出する。NMR セル両端の RF コイルでセル内を往復運動するイオン束を RF 磁場励起し、核スピンを順次  $180^\circ$  反転させる。磁気モーメントの回転角  $\theta$  は磁気回転比  $\gamma$ 、RF 磁場強度  $B_1$



と励起パルス幅  $\Delta T$  により決まり、本実験では  $\Delta T$  はイオンのコイル通過時間に相当する。イオンの核スピンを反転させるために、検証実験ではイオンの速度を考慮して最適の  $B_1$  を発生するコイルを設置し、反転を満たす  $\pi$  条件は前記のイオンの速度の微調整により行う。市販のプロープは利用できないため、本研究では新たに超高真空中で作動する RF コイルと回路系の開発を独自に進めている。RF コイルは有効にイオン束を磁場励起できるサドル型の形状を採用し設計・製作した。図 5a に開発したコイルの例を示す。RF コイルの作動のため近いところに周波数の同調とインピーダンス整合用の 2 個の非磁性トリマーを  $ZrO_2$  製の治具を用いて組み込んだ RF 回路系を設計・製作した。図 5b は 3.1 T 側のコイルと治具に固定した一對

のトリマーを示している。トリマーは外部から回転導入器を通して微調整する。気相イオンの核スピン分極を高感度で観測するために、イオン束を励起するパルス幅をできるだけ正確に設定する必要がある、発生する磁場強度を予め測定し校正しなければならない。ここでは高磁場側 (9.4 T) と低磁場側 (3.1 T) とともに有効長 40 mm で内径が 26 mm のコイルを組み込み、水の NMR スペクトル測定により校正した。図 6a は 9.4 T コイルで得られた

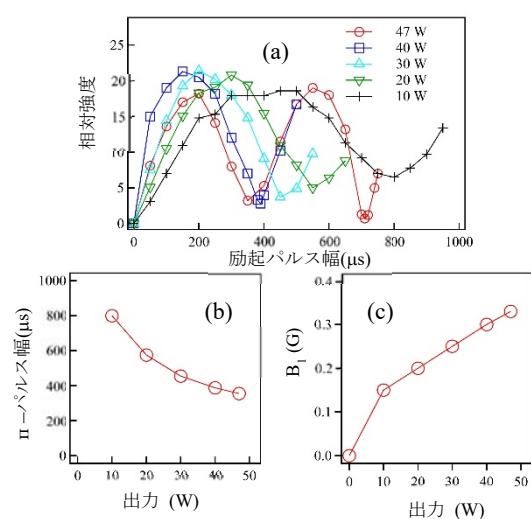


図 6 9T コイルの特性 (本文参照)

NMR スペクトル強度と励起パルス時間幅の関係を RF 増幅器の出力、47, 40, 30, 20, 10 W について示す。水の共鳴周波数は 400.279743 MHz で  $-163$  Hz の励起パルスで測定した結果である。この図で 47 W の結果は  $380^\circ$  に相当するパルス幅まで示しており、最初の極小は  $180^\circ$ 、2 番目の極小は  $360^\circ$  に相当する。 $360^\circ$  パルスでは強度がほぼゼロに落ちるが、 $180^\circ$  パルスでは Radiation Dumping の影響で強度はゼロにならない。この結果は試料の純水からの強い放射の影響によるもので、 $180^\circ$  パルスで寄与が大きい。ここでは  $180^\circ$  パルスの時間幅をより正確に決めるため、 $360^\circ$  パルスの値から求めた。図 6b と図 6c は RF 出力と  $180^\circ$  パルスの時間幅および RF 出力と磁場強度 ( $B_1$ ) の関係を示す。

これらの結果より,新たに設置した高磁場用コイルは並進速度が 250-100 m/s のイオンに適用できることが明らかになった.

3.1 T コイルでは磁場強度が 1/3 程度になり水の NMR 信号の検出感度が 1 桁以上低下するため, 9.4 T コイルに比べ動作確認が困難である. RF 回路の同調条件は NMR セルのフレームの構造に非常に敏感なので,コイルの校正は NMR セルに組み込んだ状態で行う必要がある.図 1 に示すように 3.1 T コイルはセルの先端から 850 mm に設置されており,水試料の入った NMR チューブをコイル内に設置するために特殊な固定治具が必要である.ここではセルの下流端で NMR チューブをコイル中央に保持する治具と 1 m のアルミパイプに NMR チューブを組み込んだ試料管を新たに製作し, NMR スペクトル強度のパルス幅依存性を測定した. 3.1 T コイルの共鳴周波数は 132.16142 MHz で-1000 Hz 程度の周波数の励起パルスで測定した. この結果, 310  $\mu$ s (50 W), 350  $\mu$ s (40 W) の結果を得ることができ,上記の並進速度での原理検証実験に適用できることが検証された.

以上のようにして,気相 NMR 分光装置について NMR 検出に必要な NMR セルとイオンの極低温冷却技術の開発を進めてきた. また新たに速度変調器を開発すると共に RF コイルを含めた磁場励起技術の開発を行い, NMR セルの最適化を行った. 今後は標準サンプルとして高い測定感度が期待されるトリメチルアミン等に注目し,イオンの減速条件を最適化しながら RF 磁場励起実験を行い,核スピンの観測と原理検証実験を集中的に進めていく.

## 5. 主な発表論文等

[学会発表等] (計 3 件)

①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. 9. 18, 東京工業大学 (東京都)

②富宅喜代一, 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 10 回分子科学討論会, 2016. 9. 15, 神戸ファッションマート (兵庫県)

③富宅喜代一, 気相イオンの極低温冷却と気相 NMR 分光法への応用, 第 11 回分子科学討論会, 2017. 9. 18, 東北大学 (宮城県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

富宅 喜代一 (FUKE, Kiyokazu)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号: 00111766