

分子科学アーカイブス

AC0017

クラスター研究分野の発展と共に歩んで：
気相 NMR 分光法の開発の試み

富宅喜代一 著

公開日 2022 年 8 月 2 日 第1版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(molsci-edit@bunken.co.jp)で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

著者紹介



富宅喜代一（ふけきよかず）

所属：神戸大学名誉教授

（財）豊田理化学研究所 フェロー

専門分野：反応物理化学

クラスター研究分野の発展と共に歩んで：気相 NMR 分光法の開発の試み

Development of Cluster Science: A New Approach to Gas-phase NMR Spectroscopy for Mass Selected Molecular Ions

富宅喜代一

Kiyokazu Fuke

神戸大学名誉教授

(財) 豊田理化学研究所 フェロー (2017 年 4 月 - 2021 年 3 月)

Abstract

This paper presents the overviews of our spectroscopic studies on molecular clusters, which were aimed to explore the dynamics of proton-transfer reaction, and microscopic solvation processes of electron and metal atoms/ions. Motivation for these researches is to understand how the properties of clusters vary as a function of size, particularly the stepwise development of condensed phase attributes, thus allowing us to bridge the gap between isolated molecules and solution.

The second part of this paper describes a new development of a gas-phase nuclear magnetic resonance (NMR) apparatus. NMR technique is widely used as a powerful tool to analyze the physical and chemical properties of materials; however, it is limited to use for those in condensed phases. We constructed a gas-phase NMR apparatus to extend this technique to the gas-phase molecular ions. Here, we outline the principle of the NMR detection based on a Stern-Gerlach type experiment and present the features of the apparatus. We also describe the experimental procedures and the results on the formation and manipulation of ultracold ions, which are the key techniques to detect NMR by the present method. A feasibility of combining this apparatus with ion cyclotron resonance (ICR) cell to conduct the NMR detection of mass selected ions is also discussed.

Key words: molecular cluster, microscopic solvation, gas-phase NMR, ultracold ions, ICR

はじめに

クラスター研究分野は、1970 年台後半からパルス分子線やレーザー蒸発法の導入と波長

可変レーザー分光技術の普及と相俟って長足の進歩を遂げ、分子科学の一分野として発展し今日に至っている。この中で物質の成り立ちの理解が飛躍的に深化され、また炭素を核とした Cn クラスター等をはじめとした新しい物質群も数多く見い出されてきた。著者はこのクラスター研究の進歩と共に歩んできたが、今ではクラスター科学全体を俯瞰することも困難なほど発展してきている。この間、著者は溶液化学現象の微視的描像と動力学を究めるために、基本化学種である電子、プロトン、金属イオンの溶媒和クラスター内での構造と動力学的振る舞いをレーザー分光法により研究してきた。今回、総説執筆の機会を与えて頂いた折に、携わってきたクラスターの分光学的研究の中から幾つかのテーマの簡単な紹介と、この一連の研究の流れの中で次世代への新しい試みとして進めてきた気相イオンの NMR 分光法の開発について少し詳しく紹介させて頂く。

2. クラスター研究の発展と共に歩んで

クラスターの研究は過去 40 年余りの間に研究対象も含め基礎と応用の両面で飛躍的に進展し、分子科学の一分野となるクラスター科学として大きく発展してきた。クラスターの研究は分子線技術の進展と共に 1970 年以前にすでに始まっていたが、生成に非常に大きな真空排気装置を要したため国内外で研究拠点が限定され、また研究内容も主に熱力学的性質に限られていた。しかし、1980 年前後にパルス分子線技術が導入され小規模の真空排気装置でもクラスターが容易に生成できるようになり、また同時期に普及し始めた波長可変色素レーザー技術の発展と相俟って、クラスターの分光学的研究が世界中の多くの実験室で開始された¹。分子線法では試料分子、または He や Ar 等の希ガスとの混合気体を小孔から真空中に噴出させることにより、試料分子の並進と回転温度は極低温に冷却されると共に、クラスター生成が促進される。この冷却過程で基底状態の状態分布がゼロ点準位に偏りホットバンドが極端に減少するので、スペクトルが非常に単純化され帰属も容易になる大きな利点がある。このためレーザー誘起蛍光(LIF)法を用いた有機分子の分光学的研究が国内外で一斉に行われた(1979)¹。また噴出途中の分子線中に置いた金属棒の表面にレーザー光を集光して金属クラスターを生成するレーザー蒸発法が新たに導入され(1981)²、金属を含む周期表のほとんどの元素を組成としたクラスターの生成が可能となった。この研究の流れの中で、後に C₆₀ 等の発見に繋がる炭素クラスターや、触媒反応を視野に入れた金属クラスター等の新しいナノ物質群の研究が非常に盛んに行われるようになった。

筆者のクラスター研究との出会いは、1981 年に慶応義塾大学理工学部が創設された際、茅幸二教授の助手として赴任した時である。それまで大学院では長倉三郎先生のもとで気相有機分子の真空紫外分光、有機単結晶の垂直反射分光装置の開発や二光子吸収分光の研究等を進めた。その後、金沢大学の伊藤道也教授の研究室で 3 年余りお世話になり、研究費は乏し

かったが自由に研究を進める環境を与えて頂いた。ここでは高感度吸収分光法として注目され始めていた熱レンズ効果を用いることにより、無輻射過程で出る熱を実時間で直接観測することを発案し、ナノ秒時間分解能で熱発生過程を検出する熱レンズ法を新たに開発した。この中で励起状態からの化学反応を含めた無輻射過程の速度と量子収量を決める方法を定式化し、当時はまだ発光検出が困難であった一重項酸素やラジカル反応へ適用した。この一連の研究で、励起状態の無輻射失活や光化学反応を高速で観測できる過渡熱レンズ法を世界に先駆けて確立した³。このような溶液中のマイクロな緩和とマクロな熱発生過程の研究は、その後の孤立分子と凝集相の橋架けを目指したクラスター研究に密接に繋がった。

慶応大学で研究室を新しく立ち上げる際に茅教授が準備された実験装置は、波長可変レーザーと超音速ジェット分光装置であった。検出法として新たに導入されつつあった多光子イオン化法に注目され、四重極質量フィルターを準備されていた。当時はまだ、分子線冷却により分光測定が精密化できるようになったばかりで、国内外の研究は主に孤立分子や1:1錯体のLIF分光が中心となっていた。この新しい研究雰囲気の中に飛び込んだ私には、真っ白いキャンバスに好きな絵を描ける状態で、主にマイクロとマクロ現象を繋ぐ視点から、以下のクラスター研究に30年間近く携わった。

(1) 有機分子の微視的水和過程：

サイズが新しい変数となるクラスターの研究を始めるに当たって、最初に注目したのは水和現象であった。溶媒和効果は古くから主に溶液中で研究されてきているが、多数の溶媒分子との非常に複雑な相互作用の環境で平均的な情報しか調べられていなかった。この現象をクラスター中で検討することにより、溶媒和構造と反応に及ぼす溶媒分子の微視的な役割の情報が、溶媒分子数を新たなパラメーターとして得ることが可能になる。この視点から、初めて質量選別したクラスターの分光学的研究により水分子の微視的溶媒効果の検証を試みた。一例として、フェノール分子に水分子を3分子まで配位させた極低温クラスターを生成し、波長可変レーザーを用いた二光子イオン化法により第一励起状態への振電スペクトルを測定した。この結果、一個目の水はフェノールの水素原子の受容体として結合し、二番目の水はドナーとして結合してリング状の水素結合ができることを明らかにした。この研究は、極性分子の溶媒和の問題にクラスターの分光法を用いて立ち入った初めての研究と記憶している^{4,5}。この研究以後、クラスターを用いた溶媒和の研究が非常に盛んに行われるようになり、溶媒和の構造や相互作用の微視的理解が飛躍的に深まってきた。

(2) 水銀ファンデルワールス錯体の分光研究：原子間ポテンシャルの新規決定法の開拓

水銀はランプ光源や光増感反応の励起種として広く利用されてきたが、金属原子の衝突を介した原子間相互作用の研究は加熱セル内での実験に限られていた。本研究で初めて、HgArやHg·N₂等の光化学反応の中間体に相当する衝突錯体が、超音速分子線法により極低温状態

で生成されることを見出した。HgAr錯体の共鳴線(253.7 nm)付近の蛍光励起スペクトル, 基底状態への蛍光スペクトルや励起状態間の多光子吸収遷移の観測から, HgとArの基底状態と励起状態での原子間ポテンシャルを精密に決定した⁶。また他の希ガス錯体やN₂, CH₄分子等との錯体に拡張し, 分光情報と励起状態の緩和ダイナミックスの豊富な情報が得られるようになった。我々のこの一連の研究が契機となり, 以前から行われてきた加熱セル中での共鳴線の拡がりの測定による金属原子と原子・分子間の相互作用の研究は, ファンデルワールス錯体を用いたポテンシャルの精密測定に刷新された⁷。

(3) プロトン移動反応の動力的研究：反応の振動モード依存性の発見

プロトン移動(PT)反応は化学反応の重要な基礎過程として古くから調べられてきたが, 系の複雑な溶液中での研究に限られていたため, 反応の動力的機構は未踏の研究課題となっていた。この機構を明らかにするため, DNAのモデル塩基対として知られる7-アザインドール二量体とPT反応の生成物である互変異性体を分子線法で極低温に冷却して生成し, 励起状態での(二量体→互変異性体)間の反応をレーザー分光法により調べた。この結果, 第一励起状態の零点振動準位から非常に速い反応が進み, トンネル効果が反応に大きな役割を果たすことが直接検証された。また二量体間の異なる振動モードの励起により反応が顕著に促進または抑制される現象が初めて見出された。この現象の解析により, 反応物側と生成物側の両方のポテンシャル曲面の特長と反応の動力的機構が初めて明らかになった⁸。PT過程は重要な反応として今まで非常に多くの系で研究されてきているが, 本研究は反応系と生成系の両側の反応曲面を観測した唯一の実験例となっている。この研究が契機となり, A. Zewail教授ら⁹をはじめ国内外の多くの研究者によりプロトン移動反応のダイナミックスの実験と理論的研究が進められ, PT反応の動力的側面の理解が飛躍的に深まってきた。

前記のレーザー蒸発法による金属クラスター生成法は1983年にR. E. Smalley教授が国内では初めて分子研で紹介され, 応用も含めた発展性に筆者も大きな刺激を受け, 慶応大学で金属クラスターの反応の研究を立ち上げた。分子研に異動後は, 次に述べるレーザー蒸発法を用いた半導体クラスターの研究やその発展的な応用として後述の水和金属イオンの研究を新たに進めた。[下記の(5)(6)(7)の研究については本誌のA0064(2013)で詳しく紹介させて頂いた]。

(4) 半導体クラスターの物性：分子状からバルク状電子構造への遷移の観測

Si等の半導体元素は固体素子として広く利用され, 特に素子の超細密化と相俟ってナノサイズでの構造と物性の情報の重要性が増してきていた。しかし, 20個以下のサイズの半導体クラスターは市販のレーザーでは光イオン化できず, レーザー分光法を用いた幾何構造や電子構造の実験的研究は滞っていた。ここでは誘導ラマン散乱光を用いた真空紫外レーザーを新たに開発し, レーザー蒸発法で生成した数個から100個のサイズのSiやGeのクラスターの

仕事関数の測定に初めて成功した^{10,11}。これらのクラスターは19個以下のサイズでは共に分子状の高い仕事関数 (約 7.5 eV)を有するが, 20 - 22個で1.6 eVのIPの大きなギャップがあり, さらにサイズが大きくなるとバルク状の低い仕事関数(5.9 eV以下)に移行することが明らかになった。この研究で得られたIPの実測値は, SiやGeクラスターの仕事関数の標準値として, 現在までに多くの実験や理論研究で引用されている。

(5) 電子・アルカリ金属原子の微視的溶媒和：溶媒和電子生成の臨界サイズ

溶液中の基本的な化学種である溶媒和電子の生成過程やマイクロな溶媒和構造とダイナミックスの理解を深めるため, 1個のアルカリ原子(Li, Cs)や負イオン(Li⁻, Na⁻)を含む水やアンモニアクラスターを生成し, 溶媒分子数(n)を変数としてイオン化ポテンシャル (IP)や光電子スペクトル(PES)を測定した。その結果, アルカリ原子-水クラスターの IP は n の増加とともに減少し, $n \geq 4$ では一定値となり, バルクの水の光電子放出の実測値(3.2 eV)と一致することを見出した。一方, アルカリ原子-アンモニア系の IP はサイズの増加と共に単調に減少し, 液体アンモニアの光電子放出値 [1.45 eV]に収束することがわかった。この一連の研究から, クラスターの IP は金属の種類でなく溶媒の種類で決まることが検証され, 小さなクラスター内で金属原子が自発的に溶けて溶媒電子が生成することが明らかになった¹²。

また前記の負イオンクラスターの PES 測定では, 電子遷移の終状態は中性クラスターの基底状態や電子励起状態に相当し, スペクトル測定からこれらの状態でのアルカリ原子の溶在状態の情報が直接得られる。Li⁻(H₂O) _{n} では, 4分子の水で第一溶媒和殻が満たされると同時に Li 原子の 2s 価電子が水クラスターに移動し, 初期の水和電子状態が生成されることが実験と理論計算の両方の結果から実証された¹³。Na⁻(H₂O) _{n} でも類似の結果が得られ, 上記の水の IP の特異なサイズ依存性と良く符号し, 非常に小さなクラスター内でアルカリ原子が自発的にイオン化し溶媒和電子が生成することが, 分子レベルで初めて明らかになった。

(6) 金属イオンと水の酸化還元反応の水和水数依存性：サイズで誘起される酸化状態の遷移の発見

金属イオンと水との酸化還元反応の機構を分子レベルで解明するため, レーザー蒸発法で生成した Mg⁺や Ca⁺の水和イオン[Mg⁺(H₂O) _{m} , Ca⁺(H₂O) _{n}]の共鳴線 (Mg⁺; 280.1nm, Ca⁺; 395.3 nm)付近での光解離分光実験を行った。実測スペクトルと理論計算の結果との比較により, 金属イオンの電子構造, 水和構造や酸化反応と水和水数の相関を精査した。 $n=1-5$ のスペクトルは構造や遷移エネルギーの計算結果と良く対応し, Mg⁺(H₂O) _{n} ($n \leq 4$)では Mg⁺イオンは sp 混成し, 第一水和殻は3分子で閉殻となる。 $n \geq 5$ では第一水和殻が4配位の水和イオンが形成され, 金属イオンから配位水への電子移動に伴う吸収帯が低エネルギー側に新たに観測された(クラスター内での Mg²⁺の生成に相当する)。このスペクトル変化は Ca⁺(H₂O) _{n} でさらに顕著に観測され, 分子レベルでの水和構造と酸化状態の相関が初めて実験的に検証された¹⁴。

この水和と酸化過程の関係の理解をさらに深めるために、 Mg^+ (Ca^+) と水クラスター $[(H_2O)_n]$ の衝突反応実験を行った。この反応の生成物は、 $n \leq 5$ と $n \geq 15$ では主生成物として $Mg^+(H_2O)_n$ が、 $6 \leq n \leq 14$ では脱水素反応の生成物 $[MgOH^+(H_2O)_{n-1}]$ が見出され、水和水数の増加と共に一価金属イオンから酸化数のより高い安定な水酸化物($MgOH^+$)イオン($Mg^{1.6+}$)に移行することが実験的に示された。サイズのさらに大きなクラスター($n > 15$)では $MgOH^+$ 生成反応が抑制され、 $Mg^+(H_2O)_n$ のみが観測される。この結果より、クラスター内の水和水がさらに増加すると水素脱離反応が抑制され、より酸化数の高い Mg^{2+} と電子が別々に水和した二中心のイオン対状態 $[Mg^{2+} \cdot (H_2O)_n]$ に移行すると結論した¹⁵。本研究結果は、金属イオンの酸化状態の遷移が水和水数と水和構造により誘起されることを気相で微視的に捉えた初めての実験例である。この水和水数の増加に起因した Mg^+ の段階的酸化反応は非常に多くの研究者の興味の対象となり、その後のクラスターを用いた溶媒和金属イオンの新しい研究の流れの創出の引き金となった^{16,17}。また最近では水素発生のモデル系としてこれらの金属イオンクラスターの反応の研究が始まっている。(前記の研究テーマ(5), (6)が成功裏に進められたのは、岩田末廣氏、橋本健朗氏との実験・理論の密接な共同作業によるところが大きい)¹⁶。

(7) 気相生体分子のレーザー分光法の開発：生体分子の水和の新しい分光学的アプローチ

生体分子の機能発現に水は重要な役割を果たしており、その分子レベルでの水和機構の解明にはクラスターをモデルとした微視的研究が必須になると考えられる。しかし、揮発性の生体分子を含むクラスターイオンの生成が困難なため、分光学的研究は非常に限られていた。著者らはこの現状を打破するため、新たに電気スプレーイオン(ESI)源を組み込んだ生体分子クラスターの光解離分光装置を開発した。この装置でヘミン(ヘモグロビンのヘム核)の吸収スペクトルと光解離過程の溶媒効果を調べるとともに¹⁸、気相タンパク質イオンの初めての分光実験例として、チトクローム *c* のヘム核の励起で誘起される光イオン化過程を研究した¹⁹。

他方、生体分子の反応は揺らぎ効果で非常に大きく促進される。この揺らぎの果たす反応促進の微視的機構を解き明かすには、溶媒分子数と温度を変数としたクラスターからの分子レベルのアプローチが重要と考えられる。しかし、非平衡状態で生成されるクラスターの温度制御は未踏の課題となっていた。ここでは温度制御した溶媒和生体分子イオンの分光法を開発するため、He 気体との衝突で極低温までイオンを冷却可能な多極子イオントラップを製作し、前記のESI源と組み合わせた温度可変(20 - 300 K)の光解離分光装置を開発した²⁰。この装置を用いてトリプトファンやグリシン等のアミノ酸やそのペプチドについて、レーザー分光を用いた構造異性体の溶媒効果と温度効果の研究を行った。これらの装置は最近では気相生体分子イオンの分光研究の基盤装置となっている。

この一連の溶媒和現象の研究の中で、多数のコンフォメーションを取りうる溶媒和クラス

ターの構造を的確に決めるのは、赤外分光を含めた従前のレーザー分光実験だけでは理論計算の支援を得ても限界があることを改めて感じた。この限界を懸念し、クラスターの構造の新しい分光手法として次に述べる気相イオンの NMR 分光法の開発を分子科学研究所在任中 (1994 年) に着想した。しかし新規の NMR 検出原理を実験可能な装置仕様に仕上げるのに時間を要し、具体的な実験は 2007 年に科学技術振興機構の支援を得て開始した。超電導磁石や超高真空仕様の NMR プローブの設計から始め、分子イオンの極低温冷却技術の開発を行い、分光法の完成を目指して次に述べる研究を進めた。

3. 気相 NMR 分光法開発の試み

NMR 分光法は、物質科学や生命科学等の広範な分野で化学分析に重用されている。しかし、NMR 法は測定感度が低いため溶液や固体試料に限定されている。NMR から分子を構成する各原子の環境の情報が得られることを考慮すると、気相試料、特に気相イオンについても、反応や構造解析を含め化学分析に非常に有用と考えられる。特に上記の諸分野で重用されている質量分析法と組み合わせが可能な NMR 法が実現すると、化学分析に大きな波及効果をもたらすことが期待される。質量分析では質量の情報しか得られないため、気相分子イオンの構造決定が大きな課題となっているが、この命題が解消され一般的な構造解析方法の開拓に繋がる。筆者はこの視点から、質量分析部とタンデムに設置し質量選別したイオンの NMR 分光が可能となる磁気共鳴分光原理を提案し^{*}、装置の開発研究を進めた。ここでは (1) 気相での磁気共鳴研究の背景・歴史、(2) 気相イオンの NMR 検出原理と要請される実験条件、(3) 気相 NMR 分光装置の開発と (4) 原理検証実験の試みについて述べる。

3.1 気相での磁気共鳴研究の背景・歴史

凝縮系の核磁気共鳴分光法は Purcell ら²¹ と Bloch ら²² により初めて共鳴が観測され、その後 Ernst によるフーリエ変換型の測定法²³ や二次元 NMR 法の導入²⁴ により飛躍的に発展し、構造解析に不可欠な手段として多分野で広範に利用されるようになった経緯はよく知られている。しかし、NMR 分光法の歴史は Rabi²⁵ が Stern らの方法²⁶ を核磁気共鳴の検出に拡張した分子線磁気共鳴 (MBMR) 法の開発が原点である。Rabi はタンデムに並べた二つの強力な楔形磁石対 (A, B 磁石) の中に精密にビーム径が揃った分子線を通過させ、中間に置いた静磁場 (C 磁石) 内で分子に RF 磁場を照射して核スピン状態を変調させ、誘起される分子線の偏向を観測することにより、原子や分子の磁気モーメントの精密測定に成功した。Ramsey らはこの方法の欠点である分子線の広い速度分布幅に由来する低分光分解能を克服するため、新たに Separated Oscillatory Field 法²⁷ を導入し、MBMR 法をさらに発展させている。この方法は中性分子への適用に限られるが、分子数の計数法を偏向検出に採用しており、NMR の非常に低い検出感度の壁を克服している。また NMR の気相イオンへの拡張として

は、ペニングトラップを用いて g 値を精密に測定した Demelt の方法²⁸を改良し、単一のプロトンに応用した例が 2011 年に Ulmer ら²⁹により報告されているが、この方法は非常に軽い原子にしか適用できない。このような背景で、気相イオンの NMR 検出を実現するには、この一連の Stern-Gerlach 実験を基にして、新しい測定原理を考える必要がある。

筆者は Rabi の方法を気相イオンに拡張するため、超電導磁石内に設置したトラップにイオンを捕捉し、Stern-Gerlach 型の実験を行う「磁気共鳴加速法」を提案し^{30,31}、試行機の開発を進めた*。この方法は超電導磁石内で質量分析を行うイオンサイクロトロン共鳴 (ICR) 法と組み合わせることができる。同一の磁場内に ICR セルと NMR セルを並置することにより、質量分析機能を備えた NMR 分光装置として将来的には化学分析分野の一般機器に発展させることが期待される。

3.2 気相イオンの NMR 検出原理と要請される実験条件

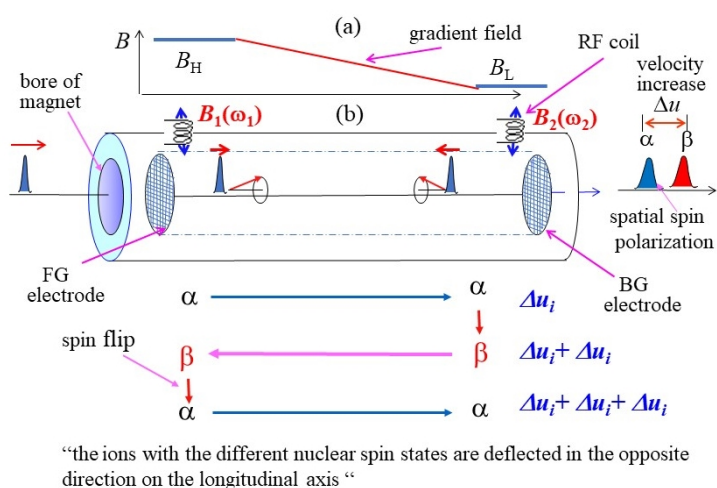


Fig. 1. Scheme of NMR detection for gas-phase ions: (a) Magnetic field distribution of superconductive magnet. (b) RF excitation in the cell and nuclear spin polarization.

初めに気相イオンの NMR 検出として提案した「磁気共鳴加速原理」と装置の概略について述べる*。Figure 1a に示す両端が平坦で、間が傾斜磁場となる磁場分布をもつ超電導磁石のボア内に、Figure 1b に示す捕捉電極を有する長軸のイオントラップ (NMR セル) を設置し、このセル内に近似的に一次元並進運動するイオンを捕捉して Stern-Gerlach 型の実験を行う^{脚注 1}。

気相イオンの磁気共鳴の情報を引き出すために、NMR セルの捕捉電極の内側に高磁場と低磁場仕様の RF コイルを設置する。この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し、磁気共鳴を検出する。(説明を簡単にするために例としてプロトンを導入する) α と β スピンを有するプロトン束はスピン緩和時間が非常に長く、またサイクロトロン運動の磁気モーメントと傾斜磁場 (dB/dz) との相互作用で発生する電磁気力は、行き還りで向きが逆になり速度増分が相殺されるため、磁束に沿って単振動運動する。

この場合、核磁気モーメント (μ_N) と傾斜磁場との相互作用で生じる磁気力 (F_N) も往復で向きが逆転し速度増分 (Δu_i) が相殺される。セル内を往復し RF コイル内を通過するイオン束に同期して共鳴周波数の RF パルス磁場 (π パルス) を照射し、核スピンを順次に反転 ($\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$) させると、往復とも同方向の力が作用するようになり、 α と β 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、核スピン状態の異なる二つのイオン束は

往復回数の増加とともに飛行時間差が増加して Figure 1b のように分離され、「核スピン分極」が起こる。この核スピン分極は、一定の往復回数後に下流側の補足電圧を 0 V に下げて、イオン束の飛行時間差を検出器で観測することにより速度増分 ($\Delta u = \sum_i \Delta u_i$) として実測される。

多原子分子イオンの場合も同様に NMR セル両端での π パルス励起により、核スピン状態の異なるイオン間で分極が起こり、 Δu が測定される。この Δu は共鳴周波数の同じ分子内プロトンの数 (n) に比例するため、イオンの質量 M , 初速度 u_0 , 往復回数 N を用いて次式で与えられる。

$$\Delta u = n (\mu_N / Mu_0) (B_H - B_L) (2N + 1) \quad (1)$$

ここで B_H と B_L は高磁場と低磁場域の均一磁場の強度を示す。この場合、種々の周波数 (ω) で Δu を測定し、 ω に対してプロットすると NMR スペクトルが得られる。本方法ではイオンを高感度で計数するので、測定感度は試料濃度ではなく Δu の測定精度で決まる。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。この検出要件を検討するため、具体例として NH_3^+ の窒素原子に結合した水素の 4 つの核スピン状態に注目し、往復回数と核スピン分極による TOF 分布幅の関係を、本装置の B_H, B_L と NMR セル長の値 (それぞれ 9.4 T, 3.1 T と 750 mm) を用いてシミュレーション計算した。Figure 2 はイオンの初速度と速度分布幅を 100 m/s と 0.4 m/s (FWHM) とした場合の $N = 1, 3, 4, 5$ の TOF 分布を示している。この結果より、3 回から 4 回の往復回数で分極による広がり of 定量的検出が可能になる。また質量が 100 程度のイオンについて分極を定量的に観測するには、試料イオンの初期速度 u_0 と初期速度分布幅 Δv_0 は 100 m/s, 0.5 m/s (FWHM) 程度に制

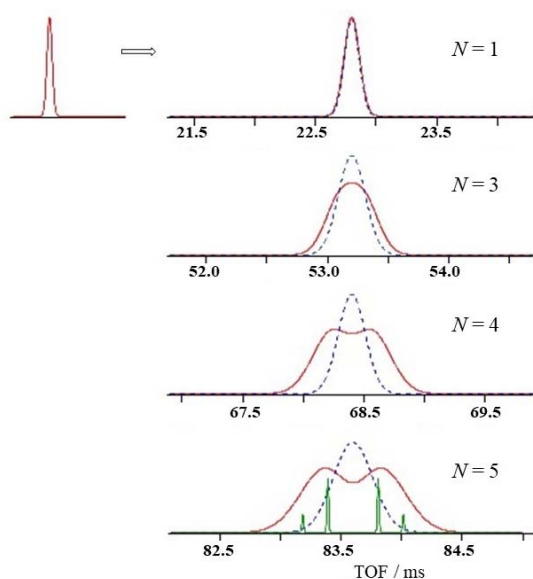


Fig. 2. Simulation calculations of spin polarization for NH_3^+ ; dotted and solid lines are TOF profiles without and with excitation.

御して 5, 6 回往復させる必要がある。この核スピン分極の定量的な観測に必要な速度分布幅はサブ mK の並進温度に相当し、イオンの極低温冷却技術が重要となる。また NMR セル内でこの極低温イオン束を発生させ、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素技術となる。

次に本方法の分光分解能と関連して、前述の分子線磁気共鳴 (MBMR) 法との相違について触れる。本方法の雛型となる前述の MBMR 法は、スキマーを用いた拡がりの小さい分子線 (並進軸

と垂直方向の温度冷却) の発生を達成することにより実現された。Rabi はスペクトル強度の

計算を報告しているが、遷移確率は RF 励起磁場との相互作用時間の関数となることを示している²⁵。彼らが試料の冷却に採用した超音速分子線は並進軸方向に非常に広い速度分布幅をもつため、NMR スペクトルとして速度分布で平均された遷移確率を測定することになり、分光分解能が大きく制限された($\tau \cdot \Delta\omega \geq 1.0$; $\Delta\omega$ はスペクトルの半値全幅, τ は試料分子の検出部滞在時間)³²。このため MBMR 法の分解能は数 100 Hz と低くなり、気相中性分子の NMR 分光法として高い可能性があるにも関わらず普及しなかった。本方法では磁気共鳴検出のためにイオンの並進温度の極低温冷却という未開拓の精密制御技術の開発を要するが、試料イオンの速度は均一になり上記の速度分布に由来する制限がなくなるため、高分解能のスペクトル測定が期待される。

3.3. 気相 NMR 分光装置の開発

本装置の傾斜磁場型超伝導磁石³³と真空排気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を得て神戸大学で設計・製作した。平成 24 年度に分子科学研究所に装置を移設した後、分子研と豊田理化学研究所のご支援を得て以下の研究開発を進めた。

本方法ではイオン源と NMR セルを組み合わせ発生した極低温イオン束をセル内で往復運動させ、両端に設置した RF コイルを通過時に順次、 π パルス照射して磁場励起する。この過程で発生する核スピン分極による速度増分を周波数掃引して測定することにより NMR スペクトルを得る。この分光測定を実現する装置を創製するために以下の指針で開発を進めた。

(1) 傾斜磁場型超伝導磁石と真空排気装置：Stern-Gerlach 型実験で気相イオンの NMR 検出を実現するため、並進軸方向に傾斜磁場を有する超伝導磁石を開発した。本装置は実用段階では ICR セルをイオン源として NMR 分光測定を行うが、要素技術となるイオンの極低温冷却法の開発を容易にするため、試行機ではイオン源として超音速分子線の光イオン化部と減速器を採用した。この方針に従って真空排気装置の設計、製作を行った。

(2) イオン源：主に分子線の光イオン化で発生するイオンを、核スピン分極の検出が可能な速度まで速度分布幅の広がりを抑えて減速する方法の開発を行った^{脚注 1}。また実用機の準備として、NMR セルと組み合わせが可能な ICR セルを製作して特性を調べると共に、ICR セルと NMR セルを組み合わせた極低温冷却法について、シミュレーション計算により検討した。

(3) NMR セル：イオン源で発生し減速したイオン束を捕捉し、速度分布幅を狭帯化して極低温冷却した後に分光測定を行うため、RF 磁場励起機能に加えて捕捉機能と冷却機能を有する NMR セルを開発した。またイオン束の RF 磁場照射用の NMR プローブとして、高磁場と低磁場仕様の RF コイルと同調回路を開発し、NMR セルに組み込んだ。

(4) RF 磁場発生システム：NMR セル内でのイオンの往復運動と同期してコイルを駆動し、共鳴周波数で RF 磁場を発生して分光測定を実現する磁場励起システムを開発した。

(5) イオン光学系のベーキングシステム：本方法で要請される数 meV 程度の低エネルギー

一のイオン束をセル内に捕捉し高透過率を確保するために、イオン光学系に残存する浮遊電場の抑制が不可欠となる。このため超伝導磁石内で作動する非磁性ベーキングシステムを新たに設計・製作した。

以下ではこれらの要素技術と気相イオンの NMR 分光装置の開発について紹介する。

3. 3. 1. 開発装置の概略 製作した試行機は傾斜磁場型超伝導磁石と真空排気装置およびイオン光学系からなる。Figure 3 に開発したイオン光学系の写真と概略図を示す。Figure 3b

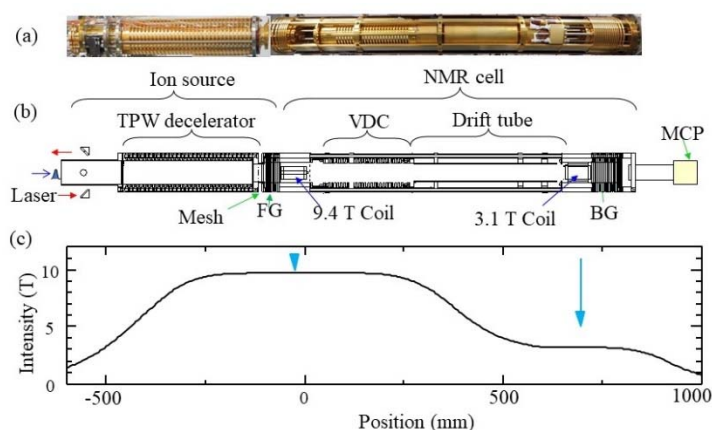


Fig. 3. (a) Photographs and (b) schematics of ion optics in the gas-phase NMR apparatus. (c) Magnetic field distribution of superconductive magnet.

はイオン源と NMR セルに相当し、Figure 3c に示す磁場分布をもつ超伝導磁石のボーアの上流と下流側から挿入して装置が構築される。磁石は高磁場 (B_H) と低磁場 (B_L) 域に 9.4 T と 3.1 T の均一磁場域と、この間が最大 25 T/m の傾斜磁場を有する。イオン源は光イオン化部位と減速器からなる。NMR セルはイオン源に近い上流端の捕捉電極 (FG) と検

出器に近い下流側の捕捉電極 (BG) で構成される。FG と BG の円筒電極対の内側の均一磁場中心には 9.4 と 3.1 T 仕様の 2 種の RF コイルが設置されている。試行機ではイオン源の光イオン化部位で発生させたイオン束を Figure 3b の減速器で所定の速度まで減速し、NMR セルに導入する^{脚注 1}。イオン源での減速だけでは極低温に相当する速度分布幅まで狭帯化できないため、NMR セルの入口には速度選別の目的で 2 枚のメッシュ電極を設置した。また速度分布幅をさらに圧縮し冷却するため、新たに速度分散補償器 (VDC) を導入した (Figure 3b)。前記の磁気共鳴加速法により気相イオンの NMR 検出を実現するために、コイルを含む NMR プローブと磁場励起システムの開発を進めた。

3. 3. 2 傾斜磁場型超伝導磁石と真空排気装置

3. 3. 2. 1 超伝導磁石の設計・製作

Rabi らは前記のように分子線の並進軸と垂直方向に発生するスピン分極を観測し NMR 検出を実現した。本方法では NMR セルに捕捉したイオンについて類似の Stern-Gerlach 実験を行うため、主磁場に沿った並進軸方向でスピン分極を発生し観測する方法を採用する。磁場中のイオンの運動は一次元並進運動と近似でき^{脚注 1}、両端に捕捉電極を配置してセルを構成すると、イオンはこの中を単振動運動する。また両捕捉電極の近傍を均一磁場としてコイルを設置することにより磁気共鳴実験が可能になる。この実験を実現するために磁石の設計指針は以下のように設定し、JASTEC 株式会社の協力を得て設計・製作した³³。

- (1) 高磁場側均一部 12 T で磁場均一度 0.1 ppm。
- (2) 低磁場側均一部 4 T で磁場均一度 1 ppm。
- (3) 上記 (1), (2) 間の間隔を 700 mm, 途中を 30 T/m の傾斜磁場とする。
- (4) 磁石 ; ボーア径 ; 185 mm, 全長 ; 1850 mm。

上記の仕様で磁石の製作は完了したが, 最終検査の際に磁場のクエンチングが起こり, 修理後, 安全運転を配慮して高磁場を 9.4 T に下げて稼働した。磁場分布は Figure 3 c に示す。

3.3.2.2 真空排気装置の設計・製作

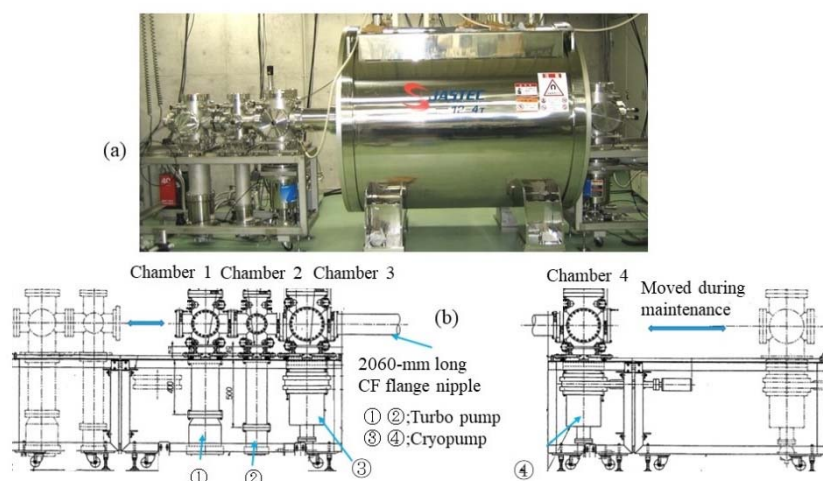


Fig. 4. (a) View and (b) design drawings of vacuum chambers for gas-phase NMR apparatus.

本 NMR 法では極低温イオンの生成が出発点となるため, 試行機ではこの技術開発がより容易に行えるように, 分子線法で予備冷却した分子の光イオン化をイオン源として採用した。Figure 4 に示すように, 高真空度を保ちながら分子線を磁石内に設置したイオン化位置に導入するために, 2 mm のスキマーで仕切った二段の差動排

気真空槽を分子線発生装置として準備した(真空槽 1, 2)。NMR セルに組み込んだコイル対を全長 1850 mm の磁石の高磁場と低磁場の均一部に設置するため, 全長 2060 mm のニップルを磁石ボーアに挿入し, Figure 3 に示すイオン源を上流側から, NMR セルは下流側から挿入した。ニップル内を 10^{-8} Pa 以下に排気するため, 3 番目と 4 番目の真空槽は磁石を挟むように設置し, ニップルを両側から排気した。磁石の近くで安全に組み立て操作ができるように, 真空槽は非磁性材質の SUS316L で制作した。上記の磁石の横方向の漏れ磁場は遮蔽しているが, ボーア径は 185 mm と大きく, 軸方向の漏れ磁場は大きい。このため磁石の両隣に位置する 3 番目と 4 番目の真空槽では, 磁石の漏れ磁場が 200 G 以上となりターボ分子ポンプが使えないため, 2 台のクライオポンプで排気した。1 番目と 2 番目の真空槽については, 磁場の強い中心軸を避けるように配管を延長し, ターボ分子ポンプを床面近くに設置して排気した(Figure 4b)。また磁石のボーア内に設置した光イオン化部と NMR セルを大気中で保守・管理するため, 1-3 と 4 番目の真空排気槽は別々にガイドレール上に設置し, 両側に引き出せるよう設計・製作した。超電導磁石と真空槽からなる装置全体と磁場励起システムの写真は本文最後の Figure 17 に示す。

3.3.3 イオンの極低温冷却技術の開発

気相イオンの加減速法は加速器技術や質量分析技術等で古くから研究されているが³⁵, 本方法の実験要件となる速度分布幅が 0.5 m/s (FWHM) 以下のサブ mK に相当する極低温まで冷却を試みた例は無い。ここでは試行機の研究過程で行ったイオンの減速法と極低温冷却法の開発結果およびシミュレーション計算による特性評価について述べる。

装置部位の設計, 特性評価と最適化条件の探索は市販のイオン軌道計算プログラム (Simion 8.1) を用いて行った。ここでは実験で用いたイオン光学系の電極類を実寸大で Simion 内に構築し (Figure 5 参照), 強磁場下でのイオン束の軌道のシミュレーション計算を行った。Simion を用いることにより, 与えた境界条件に対して有限要素法で電場ポテンシャルを計算し, 4 次の Runge-Kutta 法で運動方程式を解いて, イオンの軌道を計算することが可能である。Simion では磁場ポテンシャルの取り扱いは制限されており, 磁場の実験条件を精度よく再現するために, 超電導磁石の設計時に計算され, 製作後に強度測定で計算精度が検証された磁場ベクトルの値を用いた³³。磁場はセル内に設置した高磁場側の RF コイル中心で最大になるよう設計されている。この位置を中心にイオン源と NMR セル全体が覆われる上流側 600 mm と下流側 800 mm の全長 1400 mm で, 半径 40 mm の円柱空間について,

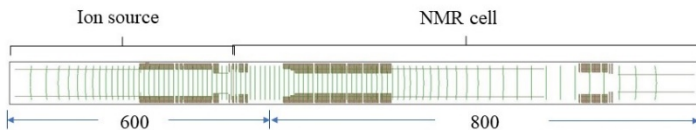


Fig. 5. Electrodes and magnetic field potentials (green lines) of ion optics used in simulation calculation.

円筒対称を仮定して 1 mm 間隔で磁場ベクトルのデータを入力し, 磁場ポテンシャルを計算した。この磁場ポテンシャル (Figure 5 の緑で示す曲線) を先の電場ポテンシャルと重ねて電磁

場ポテンシャルとした。本装置ではイオン束の運動を制御するため, イオンの運動と同期してイオン光学系の電極電場を時間変化させている。ここでは 100 個の電極の電圧制御は Lua 言語を用いたサブルーチンプログラムを作成し Simion に組み込んで行った。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も含め詳しく研究されてきているが, 本装置に必要な低エネルギーイオン (< 50 meV) について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, これらの機能は独自に開発を進めた。

3.3.3.1 イオン源の開発

上記のように本装置では核スピン分極の観測により NMR を検出するため, イオン源と NMR セルを組み合わせる必要があり, 極低温イオン束を発生させる必要がある。^{脚注1} イオン源ではイオンを発生しセルに導入するために, 速度分布幅を最小限に抑えて所定速度まで減速させる。試行機のイオン源は分子線を光イオン化する方式を採用しており, イオン源の開発は減速器を中心に進めた。分子線の発生には速度分布幅の非常に狭い分子線が得られる Jordan 社のパルスバルブ (PSV) を用いた。速度分布幅の拡がりを抑制した減速方法として, 一般に用いられ

ているポテンシャルスイッチ (cw-PSW) 法を改良した(1) パルス PSW 法と, (2) 二段型ポテンシャルスイッチ (TS-PSW) 法を検討すると共に, (3) 進行波型多段減速 (TPW) 法を用いた減速器を新たに開発した。

(1) パルス PSW 減速器

イオンの減速には通常, cw 型のポテンシャルスイッチ (cw-PSW) が使われる。ここでは単純な cw-PSW に改良を加え, 速度分布幅の広がり を抑制した減速器の開発を試みた。cw-PSW ではイオン光学系内に円筒を置き, イオン束が入るのを見計らって円筒に負電圧を印加する。この場合, アインツェルレンズの半分に相当するポテンシャルが発生し, イオンは出口付近で電位差に相当して減速される。イオンが円筒から出切るまで負電圧を印加し続ける場合, 電圧の増加とともに大きく減速されるが, 位相空間体積が保存されるため, 速度分布幅は速度に逆比例して単調に広がる (Figure 8 参照)。また出口に発生する電場の歪に起因したフリッジ効果によりイオンは集光され, 電圧の増加と共に集光位置が出口に近づくため, ビーム径は後方で大きく広がる。また集光点で発生する空間電荷効果により, 速度分布幅がさらに大きく広がる問題もある。この速度分布幅とビーム径の広がりを抑制する目的で, Figure 6 に示すパルス PSW 減速器付のイオン源を製作した。イオン源は長さ 250 mm のドリフトチューブ部と円筒電極を抵抗で繋いだ減速部で構成される。減速部は, 周りからの電場の浸み込みを抑え精度よく圧縮できるように 17 枚の円筒電極を重ねており, 全長は 170 mm である。この方法では, イオン束が出口の電場勾配を通過する時間を見計らって負電圧パルス を切る。この場合, 並進エネルギーの大きい速い成分は出口のポテンシャル勾配をより高くまで登るためエネルギーを失って大きく減速され, 遅い成分は

減速途中で負勾配が無くなり減速が不十分となる。この結果, イオン束の速度分布幅が圧縮

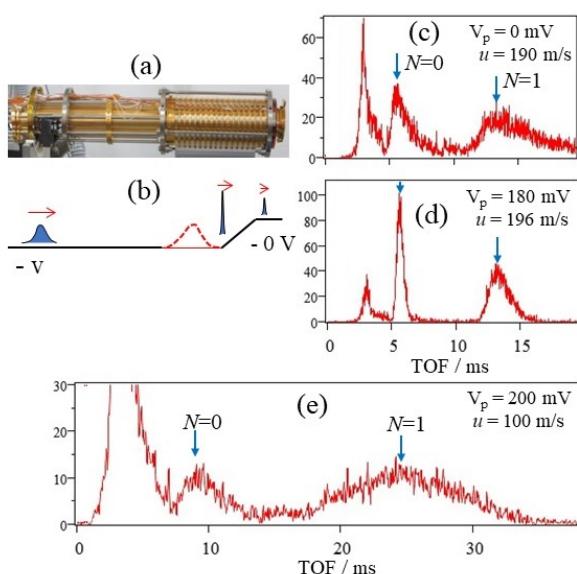


Fig. 6. TS-PSW decelerator: (a) and (b); Photograph and schematic of decelerator. (c), (d), and (e); Deceleration results for p-xylene ions. (see text)

され, 速度広がりを抑えながら減速することが可能となる。この減速器の特性を調べるため, 分子線冷却し, 266 nm 光照射で生成した p-キシレンイオンの減速実験を行った。この結果, cw-PSW 法に較べ減速と同時に速度分布の圧縮が可能となることが検証された。しかし, この方法では速度と速度分布幅の制御に負電圧値とパルス幅を変化させるが, 2つの変数は独立でないため, 速度分布幅を抑えた十分な減速ができないことが実験でも確認された。この制限を取り除き減速機能を向上させるために, 次の方法を検討した。

(2) TS-PSW 減速器

上記の制限を緩和する方策として、二段型ポテンシャルスイッチ (TS-PSW) 法を導入した。この方法では Figure 6b の模式図で示すように、ドリフトチューブ内で出口の負勾配の手前に新たにポテンシャル障壁(赤点線)を設けて二段階で減速する。Figure 6a の 17 枚の円筒電極を 10 枚と 7 枚に二分割し、それぞれを分割抵抗で繋ぐ。レーザー光イオン化の直前にドリフトチューブに負パルス電圧を印加し、イオン化で発生したイオンがドリフトチューブ内を伝搬し障壁域に到着する時間に合わせて、正パルス電圧 ($V_p = 200 \text{ mV}$, $50 \text{ } \mu\text{s}$) を 10 枚目の電極に負パルスに重ねて印加する。イオンは一段目の障壁 (Fig. 6b 赤点線) で予め減速され、減速器出口の障壁で再度、減速・圧縮される。この方法を用いた減速実験例として、Figure 6 に 266 nm 光でイオン化した p-キシレンイオン (p-Xyl^+) の結果を示す。Figure 6c は一段目の減速部は電圧を印加しないで負パルスだけで減速した場合に相当する。最初と二番目のピーク ($N=0$) はそれぞれ直接検出器に到達した p-Xyl^+ のクラスターと単量体のイオン束、三番目のピーク ($N=1$) は NMR セルを 1 往復後、検出器に到達した単量体イオンに相当する。単量体イオンの $N=0$ と $N=1$ のピークの時間差より中心速度 (u) が 190 m/s まで減速されていることが確認される。また Figure 6d は一段目の減速部に 180 mV , $100 \text{ } \mu\text{s}$ の正パルスを負パルスに重ねて印加して予備減速した場合に相当し、減速と同時に大きく圧縮できることが明らかになった。また Figure 6e はこの方法により速度分布幅の広がりを抑えながら 100 m/s 以下まで減速した結果を示す。TS-PSW 法の特性和最適化条件を詳しく調べるために、Simion を用いたシミュレーションを行った。計算結果から、TS-PSW 法では調整パラメータが増え減速と圧縮の制御が容易になることが確認された。また p-PSW 法と同様にイオン束が減速器を出る前に負電圧を 0 V に戻すことにより、cw-PSW 法で問題となった出口でのフリッジ効果によるイオンの集光効果が解消されることが検証された。本研究では高磁場下でイオンビーム径は磁場強度で決まるので問題ないが、磁場の無い場合のイオン実験にもこの方法はビーム広がりの小さい減速器として有効に動作すると考えられる。以上の結果から、TS-PSW 減速器はイオンの速度分布幅をできるだけ抑えて減速し NMR セルに導入できるため、本装置の非常に有効な減速器の候補となることが明らかになった。

(3) 進行波型多段減速器

減速過程でのイオンの損失と速度分布幅の広がりの抑制は後段で行う極低温冷却操作の要となるため、より有効な減速方法として、新たに進行波型多段減速器 (TPW) を開発した。この方法は、最近、極性分子やラジカルの減速器として Stark 減速器³⁶ や Zeeman 減速器³⁷ に応用されており、中性分子の損失を最小限に抑えて減速できる特長がある。この方法の原理は、荷電粒子のシンクロトロン型加速原理として見出されたもので³⁸、ここでは同原理を減速場

に適用する。この方法では、初速度 u のイオン束の並進運動と同期して並進軸上にポテンシ

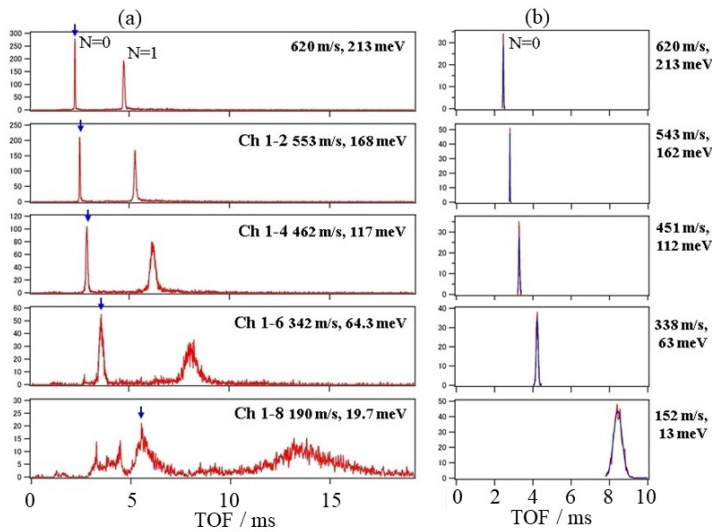


Fig. 7. (a) TOF spectra of decelerated p-xylene ions using TPW method. (b) Results on simulation calculations using Simion 8.1. (see text).

アル障壁を間隔 L で周期的に多段で発生させる。この障壁を時間間隔 ΔT ($\Delta T = L/u$) で順次発生させると、イオン束は進行波型のポテンシャルの減速場の中（上流域）に捕捉され等速で下流側に伝搬される。また、イオンとポテンシャル障壁との相対位置を保ちながら ΔT を一定の割合で大きくしていくと、イオンは初期の位相空間体積中の密度を保ちながら順次、一定の並進エネルギーを減速場で失い減速される。この方法を減速器として応

用するため、32枚の円筒電極を4枚ずつ抵抗列で繋ぎ、8段のポテンシャル障壁(1-8チャンネル)を発生する減速器を設計・製作した (Figure 3)。この減速器の動作を調べるため、分子線冷却し、266 nm 光照射で生成した p-キシレンイオンの減速実験を行った。減速器は各チャンネルで一定の並進エネルギーを失うように、イオンの下流への移動に同期して 1 V、20 μ s のパルス電圧を適切な遅延時間 ($>\Delta T$) を設けて印加し動作させた。Figure 7a は TOF スペクトルの結果を示しており、最上段は 0 V に設定した場合で、最初のピーク ($N=0$) は直接検出器に到達したイオン束、 ($N=1$) ピークは Figure 3b の NMR セルを 1 往復後、検出器に到達したイオンに相当する (ピーク時間差より初速度は中心速度 620 m/s、運動エネルギーは 213 meV と求まる)。二段目、三段目と四段目の図はそれぞれチャンネル 1-2, 1-4 と 1-6 に電圧パルスを順次印加した場合の結果で減速の途中経過に相当する。最下段の図は 8 段のポテンシャル障壁で減速した結果で、イオン束の広がりを最小限に抑えて中心速度として 190 m/s まで減速される。また Figure 7b は同じ質量のイオンを実験と同じ条件で減速した場合の

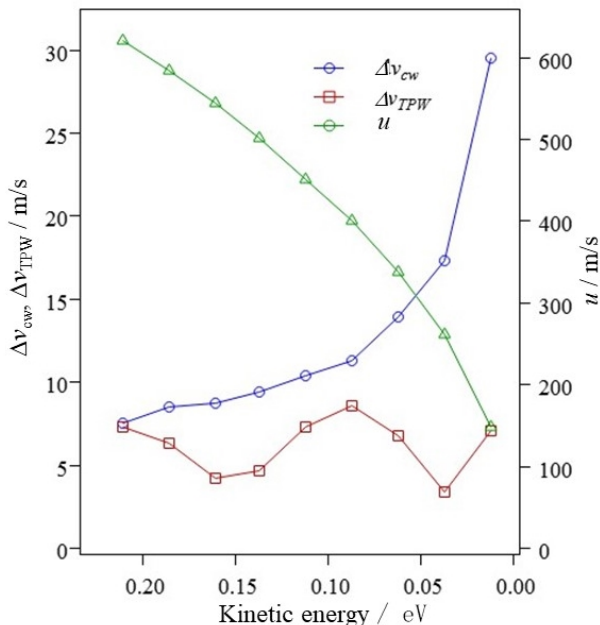


Fig. 8. The results on simulation calculations for the deceleration of ions ($m/e=106$) with cw-PSW and TPW methods. Δv_{cw} and Δv_{TPW} denote the velocity distribution widths, while u represents the velocity.

シミュレーション計算結果を示しており、各ピークはそれぞれ実験の ($N=0$) ピークに対応している。実験結果の方はイオン束幅が少し広がっており、もう少し最適化が必要であることを示している。 Figure 8 に計算で得た TPW 法と cw-PSW 法の減速特性の結果を比較して示す。前述のように cw-PSW 法では減速過程で位相空間体積が保存されるので、減速に伴って速度分布幅は大きく広がるが、TPW 法では分布幅の広がりを制御しながら減速できることを示している。これらの結果から、TPW 法はイオンの位相安定性を確保しながら効率よく減速でき、本装置の最適のイオン源として活用できることが明らかになった。

3.3.3.2 NMR セルを用いた気相イオンの極低温冷却法の開発^{脚注1}

上記の分子線冷却を基にした減速器の開発で核スピン分極の観測要件を満たすイオンの減速は達成されたが、減速後のイオン束の速度分布幅は数 10m/s (数 K) 程度と非常に広い。 Figure 9a に分子線冷却したトリメチルアミンを 213 nm で光イオン化し、生成した TMA⁺イオンを TPW 法で中心速度として 263 m/s まで減速して NMR セルに導入した場合の TOF スペクトルの例を示す (N は往復回数。各往復で得られる結果を重ねて示す)。イオン束は数 K 程度に冷却されているが速度分布幅は ± 15 m/s と広く、数回の往復でセル全体に広がり制御困難となる。NMR 検出のもう一つの速度要件である速度分布幅 (< 1 m/s; $<$ mK) の狭いイオン束を得るために、セルに導入後、セル空間を利用してさらに圧縮し冷却する必要がある。この極低温冷却技術は、前述の ICR セルをイオン源とした NMR 装置に拡張する場合にも必須の技術

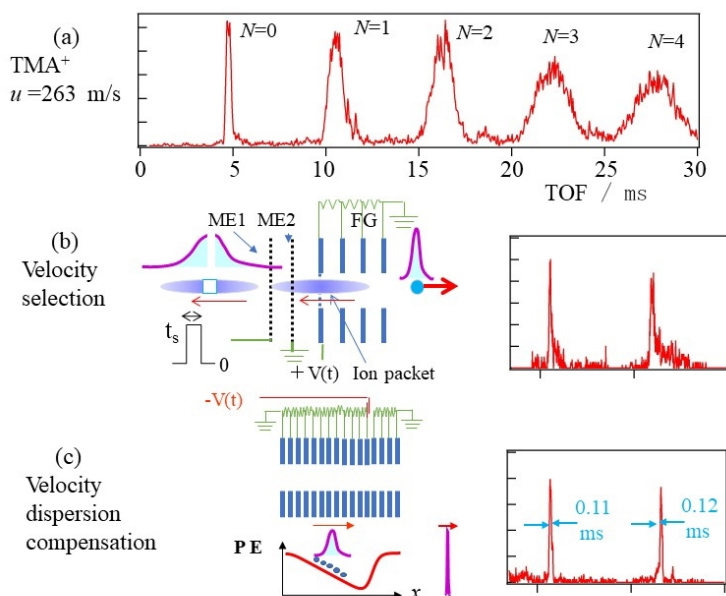


Fig. 9. (a) TOF profiles of TMA⁺ in NMR cell for each round trip. (b), (c); Schematic mechanisms and experimental examples for velocity selection and velocity dispersion compensation processes.

となる。ここでは NMR セル開発の一環として、次に述べる (1) 速度選別と (2) 速度分散補償を組み合わせた方法を、新たに発案し開発した。

(1) 速度選別によるイオンの冷却

分子線の並進速度を揃える方法として、回転セクターで速度分布の一部を切り出す速度選別法が開発されている。この方法にヒントを得た NMR セル内での速度分布の切り出し法を考案した。この場合、後続の NMR 検出の実験が容易になるように、イオンのピーク強度を確保しながら速度分布幅を狭くすることが課題となる。ここではセル内を伝搬するイオン束の速度分布の一部を切り出すために、 Figure 9b の模式図で示す FG 電極のすぐ上流側に一对のツッシュ電極を 7 mm 間隔で設置した (ME 1 ; 上流側, ME 2 ; 下流側)。セル内でイオン束を数回往復させ、イオン束の

ピークが FG を通過する時間に電圧を 0 V に下げ、イオン束の一部を上流側に開放する。この時間の前後に ME1 にパルス電圧を印加して、解放したイオン束の一部をセルに戻す。その後、セル内に戻ったイオン束の内、メッシュ電極で反射された部分のみを下流側の BG 電極にパルス電圧 (0.5 V, ca. 200 μ s) を印加して反射し、セル内に捕捉する。Figure 9b は 3 回往復後にこの一連の操作で速度分布の中央部を切り出し速度選別した結果を示しており、速度分布幅は ± 2 m/s まで大きく狭められる。この方法は、前述の回転セクター法と異なり 1 回の速度選別操作で狭帯化できるので非常に貴重であるが、その仕組みの理解は実験だけでは困難であった。この機構を明らかにし最適化条件を探索するため、シミュレーション計算を行った。この結果、FG とメッシュ電極の組み合わせで発生するシャープなピークは、パルス電圧の印加時に発生する傾斜電場で、メッシュ電極に到達したイオンが加速・圧縮されて発生することが明らかになった。Figure 9b の TOF スペクトルはこのピークを 1 ms 程度の時間幅のパルス電圧を BG 電極に印加して NMR セル内に戻して捕捉したイオン束に相当する。このイオン束は次の方法でさらに圧縮し、後続の NMR 分光実験に供する。ここではピークの発生と BG による切り出し条件を最適化し、極低温冷却の第一段階となる速度選別法を確立した。

(2) 速度分散補償法による極低温冷却

NMR 検出には、上記の速度選別で得られる数 m/s の速度分布幅をさらに圧縮して 1 m/s 以下の極低温に冷却することが必須となる。この冷却を実現するために、速度分散を補償する方法を新たに導入した。NMR セル中のイオン束は速い成分と遅い成分が並進軸の前方と後方を伝搬し、フェムト秒光パルスと類似の負の分散特性を持つ。この速度分散を抑える補償器

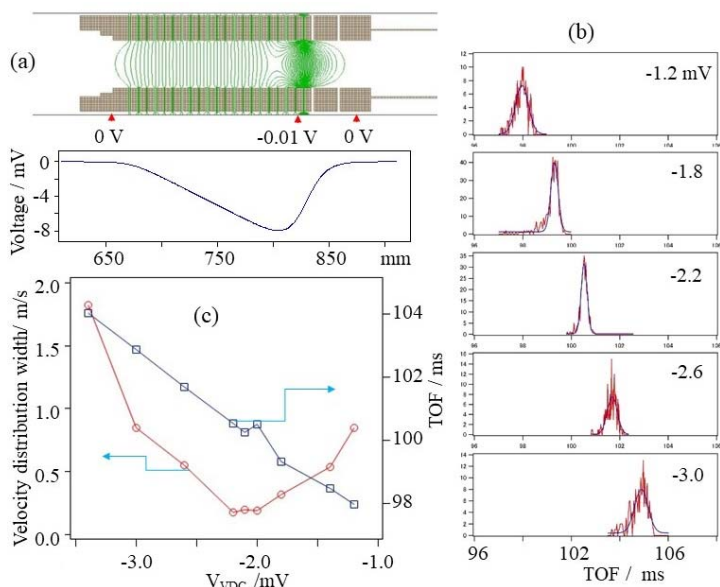


Fig. 10. (a) Potential energy surface and contour lines of VDC at -10 mV. (b) Voltage dependence of calculated TOF profiles at $N=8$; (c) Calculated velocity distribution width (left) and TOF (right) at $N=8$ for several VDC voltages.

の導入により、中心速度を大きく変えないうで速度を揃えることが期待される。この発想を基にして、以下の速度分散補償器 (VDC) を考案し開発した。ここでは浮遊電場の浸み込み防止も兼ねて、Figure 9c に示す分割抵抗で繋いだ 28 枚の円筒電極からなる補償器を製作し、セルに組み込んだ。この補償器の 20 枚目の電極にパルス電圧を印加して、進行方向に Figure 10a に示す負勾配の電場を発生させる。イオン束が補償器内を下流方向に通過する時に電圧を印加す

ると、負エネルギー勾配をもつポテンシャルスイッチとして動作し、並進速度分散が補償さ

れる。Figure 9c は前記の速度選別で狭帯化された TMA⁺を速度分散補償した結果を示しており、分布幅が 0.4 m/s (FWHM) まで圧縮され、極低温状態に冷却されることが実験的に確認された。ここでは分散補償器の動作特性を詳しく調べ最適条件を探索する目的で、速度分散補償過程のシミュレーション計算を行った。Figure 10b は初速度 150 m/s、速度分布幅 2 m/s (FWHM) のイオン (m/e=106) を NMR セルに導入し、1 回 往復後の VDC 通過時に負パルス電圧 (0.9 ms 幅) を印加して分散補償を加えた後、セルを 8 回往復させた場合の TOF スペクトルを示す。Figure 10c に示すように、イオン束の速度分布幅は -1.2 mV の印加電圧では 0.85 m/s と広がるが、-2.1 mV では 0.2 m/s 以下に圧縮される。この結果より、初速度 150 m/s のイオンでは、-2.1 mV の電圧でイオン束の速度分布幅が最少に圧縮される。この補償器はポテンシャルスイッチに相当する減速機能を持ち、Figure 10b に示すように負パルスの印加時間を固定して電圧を下げると、イオンは減速され TOF が増加する。また初速度を 120 m/s、250 m/s と設定して印加電圧との相関を調べた結果、最適電圧としてそれぞれ -1.1 mV、-5.0 mV と得られた。この結果より、速度分散はイオン束のエネルギー分散が電場勾配とほぼ一致するとき最も効率よく補償され、速度分布幅が非常に狭い、サブ mK のイオン束を発生できることが明らかになった。

以上の実験と計算により、NMR 検出の要件を満たす極低温冷却法として、速度選別と速度分散補償を組み合わせた新しい技術が確立された。

3.3.4. NMR 用 RF コイルと同調回路の開発

本方法では、前記のようにセル内を往復運動するイオンに π パルスを照射して核スピンを順次に反転させ、核磁気力で誘起するスピン分極を観測することにより NMR を検出する。類似のパルス磁場励起は溶液 NMR 法で広く用いられているが、市販の溶液 NMR プロブは大気仕様で利用できない。本装置では、超高真空中で動作する RF コイルと駆動用の同調回路からなるプロブを独自に開発する必要がある。試料となる低速イオンのコイル内の高透過率を確保するために、コイル内外面にはチャージアップし易い絶縁体材料は使用できない。またコイルに RF 電流を注入して磁場を発生させるため、周波数の同調とインピーダンス整合用の 2 個の非磁性の可変容量コンデンサ (トリマー) を用いた RF 回路を、それぞれのコイルに

隣接して組み込む必要がある。使用するトリマーの静電容量 (数 pF ~ 数十 pF) は周囲の金属材料との間の浮遊容量に近く、温度、機械的振動や NMR セルのたわみで RF 回路の静電容量が非常に容易に変化する。このため測定直前に真空槽外からトリマーを調節し、回路の同調を最適化する必要がある。ここでは以上の仕様を満たす NMR プロブを新たに開発した。RF コイルは主磁場に沿って並進運動するイオン束に垂直に磁場照射ができるサドル型を採用し、磁場強度の理論計算³⁹を参考にして設計した。Figure 11a にコイルの写真を示しており、均一な磁場発生が可能な内径と長さの比が 2 倍、開孔角が 120 度となるように製作した。コ

イルは機械的強度を保持し NMR セルへの固定が容易になるように考慮して、銅パイプ（内径 26 - 35 mm, 2.5 mm 厚）から切り出して製作し、金（1 μm）/銀（3 μm）メッキを施した。こ

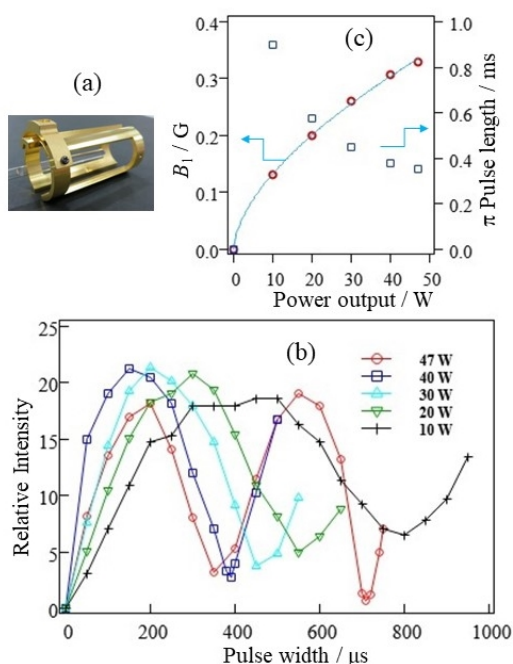


Fig. 11. Calibration of 9T coil: (a) Photo of coil, (b) the pulse-acquire experiments at several RF outputs (P_{RF}); (c) Plots of B_1 (left) and π -pulse duration (right) vs P_{RF} .

このコイルは別途に製作した銅製枠にセラミックネジで電氣的に絶縁して固定し (Figure 12a), Figure 3 の NMR セルの 9.4 T と 3.1 T の磁場中心に設置した。1 m 長の NMR セルにトリマーを取り付け、真空槽外から直線導入器で機械的振動を抑えながら調整できるようにするために、固定治具が重要となる。また必要な RF 磁場を発生するためにコイルを含む同調回路に RF 電力を印加するが、この際、コイルに数百 V_{p-p} の電圧が発生し、放電し易くなる。特に本実験では紫外レーザーによる光イオン化でイオンを発生させるため、高磁場下での散乱光による光電子に誘引された放電が問題となった。ここでは振動と放電の対策を含め、熱伝

導性と機械的特性の優れた ZrO_2 製の固定治具を新たに導入し、同調回路を製作して取り付けた (Figure 12b)。同調回路はセルの機械的たわみと振動に極めて敏感なため、高周波回路の

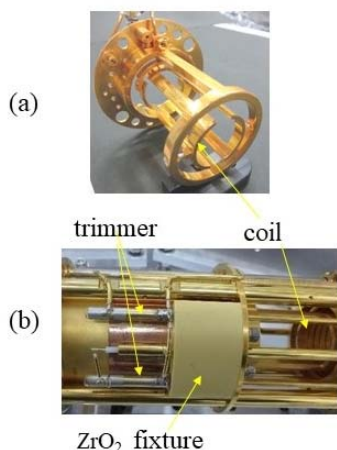


Fig. 12. Photo of (a) RF coil fixture; (b) RF tuned circuit and trimmer fixture made of ZrO_2 .

安定動作の達成に多くの試行錯誤と時間を要したが、気相イオン用の NMR プロブの開発に成功した。

気相イオンの核スピン分極を高感度で観測するために、 π -パルス条件を満たす RF 磁場を正確に発生する必要がある。コイルの磁場発生特性の検証が重要となる。磁気モーメントの回転角 θ は、磁気回転比 γ 、RF 磁場強度 B_1 と励起パルス幅 ΔT により決まり、

$$\theta = \gamma \times B_1 \times \Delta T \quad (2)$$

で表される。 ΔT は通常はイオンの核磁気モーメントを角度 θ だけ回転させるために印加する RF 磁場の時間幅である。

π パルス要件は増幅器の電力設定で決まる B_1 と ΔT で調整す

ることになり、磁気共鳴実験と同じ条件で予めコイルを校正する必要がある。コイルの発生磁場の校正は、NMR セルに組み込んだコイルと後述の NMR 分光器(サムウエイ社, N320-608AA)を組み合わせる FT-NMR 分光計を構築し、電力増幅器の電力と RF パルス幅を変えて水

の NMR スペクトル強度を測定することにより行った。Figure 11b は種々の RF 電力で RF パルス幅を変えて測定したスペクトル強度の例を示している。 π パルス幅は、ここでは 2π の回転角を与える RF パルス時間幅の測定値より決めた。この結果を用いて求めた磁場強度 B_1 と RF 電力の関係を Figure 11c に示す。3.1 T 磁場域では NMR 信号が非常に小さくなるため、管径の太い試料管を用いて同様の実験を行い、 B_1 と RF 電力の関係を求めた。また 3.1 T と 9.4 T の磁場域での水の共鳴周波数は 132.161942 MHz と 400.279747 MHz と求まった。これらの結果を用いて、以下に述べる NMR 分光システムの開発を進めた。

3.3.5. NMR 分光システムの開発

溶液 NMR 分光は近年ではフーリエ変換型の分光法が主流となっているが、本方法では周波数掃引型の分光測定を行う。この場合、9.4 T と 3.1 T 仕様の 2 個のコイルを用いて共通の水素核に RF 磁場励起しながらスペクトル測定を行うので、RF 磁場の周波数比は高磁場と低磁場の磁場強度比に正確に一致させて掃引する必要がある。また測定では数 10 meV 以下の低エネルギーイオンに数百 mG の π -パルス照射するが、この磁場発生の際にコイル上に数百 V_{p-p} の RF 電圧が発生し、イオンの並進運動を乱す可能性がある。イオンの主磁場内でのサイクロトロン運動の周波数は 5 MHz 以下であり、磁気共鳴周波数(数百 MHz)と大きく異なるため、RF 電場はイオンの運動に影響を与えないことが予備実験でも確かめられている。しかし、RF 電場の立上がり(立下り)時間域では周波数が変動し、影響を与えることが予測される。この影響を避けるために、RF 磁場パルスの ON/OFF 時間はイオン束がコイルから離れている

時点に設定する必要がある。これらの点を考慮して NMR 分光システムの開発を行った。

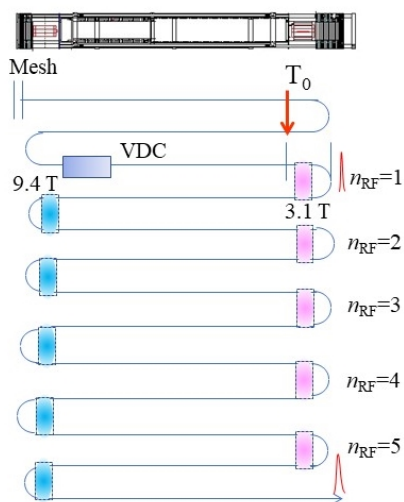


Fig. 13. Scheme of NMR cell and process outline of RF excitation. T_0 : Triggering time (see text). n_{RF} : number of excitations.

Figure 13 に NMR セル内でのイオン束の冷却と 5 回の RF 磁場励起操作を含む具体的な NMR 検出過程の時系列を、イオン軌跡を含めて模式図で示す(捕捉電極は省略する)。メッシュ電極で切り出したイオン束は、速度分散補償器で速度分布幅を圧縮した後、9.4 T と 3.1 T 仕様の 2 個の RF コイルで共鳴磁場励起を繰り返す、最後に BG 電極を開けて検出器で TOF スペクトルを測定する。このためイオンの制御と磁場励起をイオン束の伝搬に同期させる必要がある。この NMR 検出を実現するために、Figure 14 に示す NMR 分光システムを新たに構築した。

400 MHz (9.4 T) と 132 MHz (3.1 T) 付近で動作する RF 周波数発生器と電力増幅器はサムウェイ社から導入し、外部トリガーで周波数を掃引できるように設定した。2 台の周波数発生器は前記の水の実測共鳴周波数の比をプログラムに組み

込んだコンピューター(PC-I)で制御し、コイルの周波数比(= 磁場強度比(B_1/B_0))を一定に保ちながら掃引する (Figure 14)。($f_{9.4T}/f_{3.1T} = 400.279747 \text{ MHz}/132.161942 \text{ MHz} = 3.028706$)。

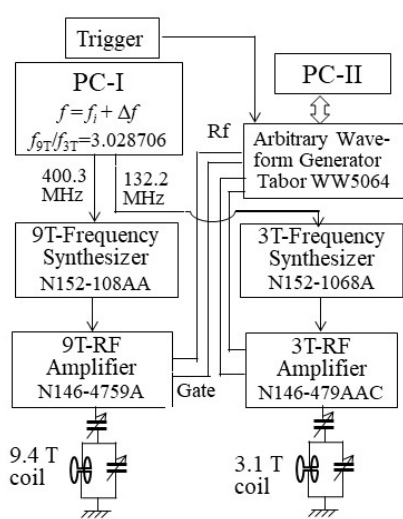


Fig. 14. Block diagram of gas-phase NMR spectrometer including two radiofrequency transmitters.

各周波数でイオンがコイルを通過するタイミングに合わせて一連の磁場励起を行うために、イオンの運動と同期したトリガーを用いる。Figure 14 で示すように、このトリガーで始動する任意波形発生器(AWG; Tabor 社 WW5064)により参照パルス (Rf) とゲートパルス (Gate) を発生し、上記の周波数信号出力をこれらのパルスで仕切って電力増幅器に入力し、増幅した RF 電力を 2 つのコイルに送信して π パルスを発生し照射する。ここで重要となるトリガー信号は NMR セル内を伝搬するイオン束の位置と時間を特定するもので、Figure 13 で示すように光イオン化で発生したイオンが VDC を通過後、時間幅が最も狭くなる BG 電極に到達する時間を測定し、この時間を参照して発生させた。Figure 15 は NMR

セルに導入したイオンの捕捉、極低温冷却と NMR 検出を制御するパルスの系列図を示しており、 T_0 がトリガー信号に相当する。

NMR 検出で要となるゲートパルスは、次の仕様で AWG を用いて発生させた。前記のように π パルス発生時に出る RF ノイズがイオンの運動に影響を与えるのを避けるため、イオンがコイルから離れている時点でパルスの立ち上げ (立下げ) を行う必要がある。このため上記

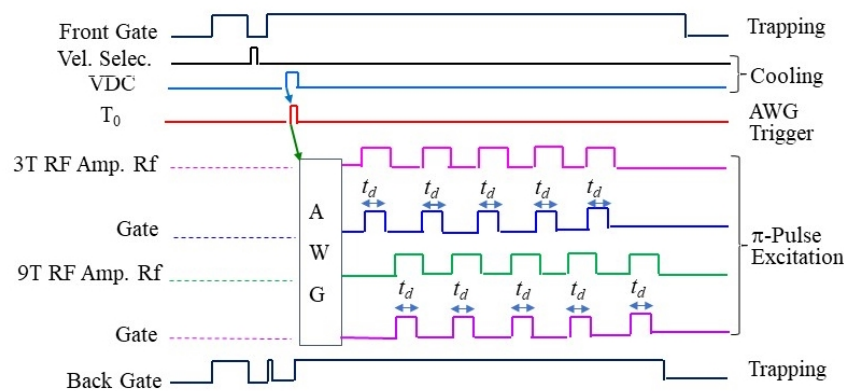


Fig. 15. Pulse sequences for NMR detection; Ion trapping (front and back gates), ion cooling (velocity selection and VDC), and π -pulse excitations. Time and duration time (t_d) of Rf amplifier output are controlled by reference and gate pulses, which are generated by an arbitrary waveform generator (AWG).

の AWG を起動させるトリガー信号は、イオンの BG 電極への到着時間から一定時間 $t_d/2$ (t_d : パルス持続時間) 遡った基準時間 (T_0) をもとにして発生させた。(Figures 13, 15 参照)。また(2)式の ΔT はイオンの速度 (u) で決まるコイル通過時間 ($\Delta T = L / u$) (イオンは NMR セル端で折り返しコイルを 2

度通過するのでコイルの有効長 L は 100 mm) とし、 π パルス要件は増幅器の電力出力を調整して B_1 を変えて満たす方式を採用した。この結果、磁場励起のタイミングを決める Figure

15 のゲートパルスは、コイル配置とイオンの速度で決まる遅延時間と t_d を組み合わせて作成した多重シークエンスパルス波形を任意波形発生器に入力し発生した。この出力信号は T_0 を基準として上記のように電力増幅器のゲートパルスに用い、その RF 出力で 2 個のコイルを駆動した。任意波形発生器の時間軸はサンプルクロックで決まるため、イオンの速度が変化した際は、イオンの往復時間から求まるクロック数を入力し、2 個のコイルの励磁タイミングを同時に容易に設定できるように磁場励起システムを構築した。

3.4 原理検証実験の試み

上記のように気相 NMR 装置の要素技術の開発がほぼ完了し、原理検証実験としてトリエチルアミン (TEA) を用いた核スピン分極の観測を試みた。TEA⁺ は化学環境の同じプロトンを持ち、核スピン分極に伴う速度増分が大きくなることが予測され、試行実験の試料として適している。気相イオンの NMR 検出は本研究で初めて試みるもので、TEA⁺ のプロトン共鳴周波数の情報

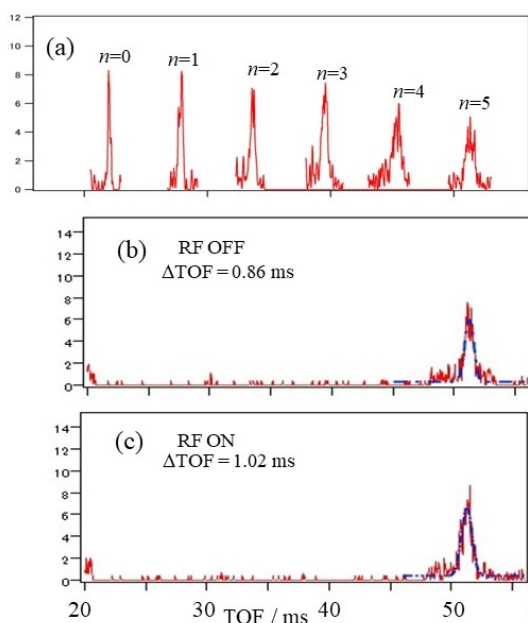


Fig. 16. The results on preliminary trial of proof-of-principle experiment for TEA⁺ (see text): (a) TOF profiles of reciprocated ions in the cell. (b) (c) are TOF spectra ($n=5$) without and with RF excitations.

報が無い場合、水を基準とした TMA の溶液 NMR の文献値⁴⁰を用いた。CH₃-の 9400 G の磁場下での水との共鳴周波数差は +127 Hz と報告されており、本装置のマグネット (9.4 T) では +1.27 kHz に相当する。この値を前記の水の共鳴周波数に加えて TEA⁺ (-CH₂-) のプロトン共鳴周波数 (400.282974 MHz) とし、以下の核スピン分極の観測を試みた。

分子線冷却した TEA を KrF レーザー (248 nm) で光イオン化した後、264 m/s まで減速して NMR セル内に導入した。Figure 16a はセル導入後、速度選別と速度分散補償操作により冷却し、速度分布幅を 4 m/s に圧縮したイオン束の TOF スペクトルに相当する (各往復で得られる結果を重ねて示す)。Figure 16b と 16c は Figure 13 に示す励起方式で 5 回の RF 磁場照射実験の結果をまとめて示している。

Figure 16b は、RF 磁場の無い場合の 5 回往復後の TEA⁺ の TOF スペクトルを示す。また Figure 16c は、5 回の RF 磁場照射後の TOF スペクトル (赤) を示す。図で青色の曲線は、ガウス関数を用いたフィッティングの結果を示している。この図は RF 磁場励起でスペクトル幅 (FWHM) が約 10% 広がる結果を示しているが、イオンの速度が速い点と積算時間が未だ短く実験誤差を含むことが予測されるため、原理検証の成否の判断はできない。本研究では実験継続が困難となったので今回の単一周波数での実験に留まったが、今後、さらに減速したイ

オンについて周波数の掃引も含めた核スピン分極の観測実験を重ね、原理検証とスペクトル測定を十分に検討することが必要である。

またこの原理検証実験に先立って、Stern-Gerlach 実験の一環として、電子スピンの分極の確認実験を行った。前記のように本研究で用いたイオンは光イオン化で生成しており、開殻電子構造を有している。電子スピンと傾斜磁場の相互作用はプロトン核に比べ3桁大きいため、イオンの電子スピン状態の緩和時間が数 ms 以上の場合は、NMR セルに導入したイオンが傾斜磁場を通過して検出器に到達する際に、電子スピン分極が観測されることが期待される。ここでは極低温冷却したアンモニアやトリメチルアミンイオンについて、NMR セルを用いた電子スピンに関わる分極の観測を繰り返したが、分極は実験誤差内で観測できなかった。この結果は最近報告されている電子の分子線磁気共鳴実験の結果と符合し⁴¹、磁場内での電子スピン状態の緩和時間は上記の値に比べ短いと考えられる。

4. まとめ

クラスター研究分野は、パルス分子線、レーザー蒸発法の導入や波長可変レーザー分光技術の普及と相俟って、過去40年余りの間に基礎と応用の両面で飛躍的に進展し、分子科学の一分野となるクラスター科学として大きく発展してきた。この中で物質の究極的な成り立ちの理解が飛躍的に深化されると共に、C_n クラスターや炭素ナノチューブ等の炭素元素を核とした物質群や、触媒反応を視野に入れた金属クラスター等の新しいナノ物質群が見出され、新しい研究分野として非常に大きく発展を遂げつつある。

筆者はこのクラスター科学の飛躍的な進展を目の当たりにしながら、基礎研究に軸足をおいて、水銀錯体や水素結合錯体中のプロトン移動反応の動力学的側面を拓いてきた。また1個の金属原子（イオン）を含む水和クラスターを生成し、水和電子生成や金属イオンの酸化モードの臨界水和サイズを見出すと共に、水和構造に誘引される微視的溶媒和機構の詳細を明らかにした。さらにペプチドやタンパク質等の溶媒和構造や揺らぎ現象に立ち入るために、新たにESI法をイオン源とした光解離分光装置を開発し、生体分子クラスターの温度可変のレーザー分光や微視的溶媒和の研究を進めた。これらの研究は、長倉三郎先生をはじめ、茅幸二教授、岩田末廣教授や多くの諸先輩方に支えて頂きながら進めてこれたことを改めて深く感謝している。まだ旧形態の研究室環境が残る中で、自分の選んだテーマで研究を進めさせて頂けたことも大変有難かった。特に研究者として歩み始めて日が浅く研究方向の定まっていなかった時期に、R. E. Smalley 教授や Y. T. Lee 教授の非常に示唆に満ちた多くの論文に出会えたこと、また後日、ご両人が受賞される前に何度かお話を伺うことができたことも大変幸いであった。分子研在任中には J. C. Polanyi 教授と共同研究をさせて頂く時期もあり、この方たちから研究の感性を養うことの重要さと難しさを学ばせて頂く機会が得られたのは貴重であった。彼らの弛まない実験技術の創生の努力が、今日の分子科学、クラ

スター科学の発展の礎となったと実感させられた。

分子科学のこれまでの発展により生命科学や医療科学等との境界が格段に狭まってきた。その一例は、超音速分子線技術の開発者の J. B. Fenn 教授がその技術の発展的利用により電気スプレーイオン化 (ESI) 法の改良とタンパク質等の生体分子のソフトなイオン化法の実現に繋げ、生命科学分野の研究にブレイクスルーをもたらした⁴²。これらの分野が今後さらに発展し精密化されて行く中で、分子科学の微視的情報と新しい技術が益々求められるようになり、分子科学分野が一層、重要性を増していくと期待される。このために、今後の分子科学分野において、上記のクラスター研究の黎明期に見られたような躍動感がさらに必要と思われる。自然の新しい側面を切り開く新しい発想をもとにした実験技術の創生へのさらなる努力が重要となる。この思いの一端として進めた気相イオンの核磁気共鳴 (NMR) 分光法の現状のまとめと今後の方向性について、残りの紙面で触れる。

気相分子イオンの NMR 検出は本研究で初めて試みるもので、検出原理の発案に始まり、超電導磁石の設計・製作、気相イオンの極低温冷却、RF 磁場励起システム等の要素技術の創生を要した。磁石と真空排気装置は神戸大学で製作し、極低温冷却と RF 磁場励起の要素技術の基礎部分の開発は分子科学研究所で研究所の支援の下で進めた。豊田理化学研究所に異動後は、速度選別に加え新たに速度分散補償法を導入し、本 NMR 法の要となる極低温冷却法の開発を進めた。また、実寸大のイオン光学系を計算機内に構築して、イオン源と NMR セルを用いた冷却操作をシミュレーション計算で再検証し、極低温冷却法を確立した。他方、NMR プロブに相当する RF コイルと同調回路の動作特性を改良し、 π パルスの校正法、周波数掃引と励起法を整備し磁場励起システムを確立した。これらの結果を基にして、トリエチルアミンイオンを用いた気相 NMR 検出の原理検証実験を行った。しかし、分子研の建物改修で本研究の実験継続が困難となり、限られた時間の中で核スピン分極の観測実験を進めたが、条件を変えた実験が出来ず原理検証の成否を判断しうるには至らなかった。さらに、本方法の実用機となる ICR セルをイオン源とした装置については、ICR 質量分析実験を行うと共に、前記の極低温冷却法がこの装置においても有効に機能することをシミュレーション計算により確認し、質量選別した分子イオンの NMR 分光の実現性を検証した。

本方法は Rabi や Ramsey らが開発した分子線磁気共鳴 (MBMR) 法と同様に Stern-Gerlach 実験を基にしているが、大きな相違は質量選別した気相イオンの NMR 分光を行う点である。MBMR 法は、分子線の並進軸と垂直方向の温度をスキマーで制御することにより実現された。しかし、分子線の並進軸方向の速度分布幅は、ボルツマン分布により大きく広がっており、有限の長さの検出部で NMR を分光測定する場合は、数百 Hz 以上の分解能しか得られない。このため MBMR 法は小さい分子にしか適用できないという大きな制限があり、分光分解能の改良が長年の課題となっていた。本方法ではイオンの並進軸方向の極低温冷却により、速度が均

一に揃った試料で NMR 検出を行うため、上記の速度分布幅に由来する分解能の制限がない。このため分子量 500 程度のイオン種にまで高分解能分光測定の実用が期待される。今後は周波数の掃引も含めた核スピン分極の観測を重ね、原理検証とスペクトル測定を十分に検討する必要がある。また研究期間の後半では、実験経過に伴うイオン光学系の汚れの増加に起因した残留水分で発生する浮遊電場の抑制に時間を要した。将来の開発研究では、真空装置内部の清浄度の維持、管理を配慮した装置設計が必須である。

気相 NMR 分光法としての今後の課題は、溶液 NMR 法で発展した多重共鳴法等を導入し、構造解析機能を向上させていく点である。本装置では NMR セルの高磁場と低磁場域で磁場励起でき、また多重コイルの導入により種々の多様な多重励起が可能となる。本研究は気相イオンの新しい NMR の世界の入口に到達した段階にあり、今後、溶液 NMR 法だけに捉われることなく柔軟な発想のもとに、気相イオン特有の手法も含めた新しい構造解析法としての開拓の継続が望まれる。

謝辞

上記のクラスターの研究を進めるに当たって当時の茅幸二教授と岩田末廣教授にいろいろご指導頂きました。また美齊津文典准教授(現東北大教授)、橋本健朗准教授(現放送大教授)、野々瀬真司准教授(現横浜市大)、石川春樹准教授(現北里大教授)、慶応義塾大学、総合研究大学院大学と神戸大学の多くの学生諸君にもご協力頂きました。改めて、ここに心から感謝の意を表します。

また気相 NMR の研究で用いた超電導磁石、真空排気装置と RF 磁場発生機器類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。気相 NMR 分光法の研究開発を継続させて頂いた分子科学研究所の大峯巖元所長、川合真紀前所長、豊田理化学研究所の玉尾皓平所長並びに本研究期間中、ご議論を頂きました茅幸二理研元所長、岩田末廣総研大名誉教授、戸名正英博士(株式会社 アヤボ)に深く感謝致します。開発に当たっては近藤保東大名誉教授、大島康祐教授(現東京工大)に大変お世話になりました。開発初期には神戸大学 藤秀樹教授、藤原亮正博士(現大阪府大准教授)の他、多くの方にご助力頂きました。また装置製作に当たってお世話になりました分子科学研究所技術課と装置開発室に謝意を表します。なお気相 NMR 研究の経費の一部には科研費基盤研究補助金(課題番号 24350009, 15K13630, 18K05190)を充てた。

文献

1) Smalley, R. E. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/smalley/autobiography/>.

- 2) Dietz, T. G. ; Duncan, M. A. ; Powers, D.E. ; Smalley, R. E. J. Chem. Phys. 1981, 74, 6511-6512.
- 3) Fuke, K. ; Ueda, M. ; Itoh, M. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 1091-1096.
- 4) Fuke K. ; Kaya, K. KAGAKU, 1982, 649 - 651.
- 5) Fuke, K. ; Kaya, K. Chem. Phys. Lett. 1983, 94, 97 - 101.
- 6) Fuke, K. ; Saito, T. ; Kaya, K. ; J. Chem. Phys. 1983, 79, 2487 - 2488.
- 7) Breckenridge, W. H. Acc. Chem. Res. 1989, 22, 21 - 27.
- 8) Fuke, K; Kaya, K. J. Phys. Chem. 1989, 89, 614 - 621.
- 9) Douhal, A. ; Kim, S. K. ; Zewail, A. H. Nature 1995, 378, 260 - 263.
- 10) Fuke, K. ; Tsukamoto, K. ; Sanekata, M. ; Misaizu, F. J. Chem. Phys.1993, 99, 7807 -7811.
- 11) Yoshida, S. ; Fuke, K. J. Chem. Phys. 1999, 111, 3880 - 3890.
- 12) Misaizu, F. ; Tsukamoto, K. ; Sanekata, M. ; Fuke, K. Chem. Phys. Lett. 1992, 188, 241 - 246.
- 13) Takasu, R. ; Misaizu, F. ; Hashimoto, K. ; Fuke, K. J. Phys. Chem. 1997, 101, 3078 - 3087.
- 14) Misaizu, F. ; Sanekata, M; Fuke, K; Iwata, S. J. Chem. Phys. 1994, 100, 1161-1170.
- 15) Sanekata, M. ; Misaizu, F. ; Fuke, K. ; Iwata, S. ; Hashimoto, K. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 747 - 754.
- 16) Fuke, K. ; Hashimoto, K; Iwata, S. Adv. Chem. Phys. 1999, 110, 431 - 523.
- 17) Beyer, M. K. Mass Spectro. Rev. 2007, 26, 517 - 541.
- 18) Nonose, S. ; Tanaka, H. ; Okai, N. ; Shibakusa, T. ; Fuke, K. Eur. Phys. J. 2002, D20, 619 - 626.
- 19) Nonose, S. ; Iwaoka, H. ; Tanaka, N. ; Okai, N. ; Shibakusa, T. ; Fuke, K. Eur. Phys. J. 2003, D24, 335 - 338.
- 20) Fujihara, A. ; Matsumoto, H. ; Shibata, Y. ; Ishikawa, H. ; Fuke, K. J. Phys. Chem. A, 2008, 112, 1457 - 1463.
- 21) Purcell, E. M. ; Torrey, H. C. ; Pound, R. V. Phys. Rev., 1946, 69, 37 - 38.
- 22) Bloch, F. ; Hansen, W.W. ; Packard, M. Phys. Rev.1946, 69,127.
- 23) Ernst, R.R. ; Anderson, W.A. Rev. Sci. Instrum. 1966, 37, 93.
- 24) Müller, L. ; Kumar, A. ; Ernst, R.R. J. Chem. Phys. 1975, 63, 5490.
- 25) Rabi, I. I. ; Millman, S. ; Kusch, P. ; Zacharias, J. R. Phys. Rev. 1939, 55, 526 - 535.

- 26) Gerlach, W.; Stern, O. Z. Phy. 1922, 9, 349.
- 27) Ramsey, N. F. Phys. Rev. 1950, 78, 695 - 699.
- 28) Van Dyck, Jr., R. S.; Schwinberg, P. B.; Dehmelt, H. Phys. Rev. Lett. 1987, 59, 26 - 29.
- 29) Ulmer, S.; et al. Phys. Rev. Lett. 2011, 106, 253001.
- 30) Fuke, K.; Tona, M.; Fujihara, A.; Ishikawa, H. Rev. Sci. Instrum., 2012, 83, 085106-1.
- 31) Fuke, K.; Ohshima, Y.; Tona, M. Hyp. Interac. 2015, 236, 9 - 18.
- 32) Ramsey, N. F. In Molecular Beams; Oxford University Press 1956.
- 33) Kominato, K.; Fuke, K.; et al. IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 2010, 20, 736.
- 34) Toennies, J. P.; Winkelmann, K. J. Chem. Phys. 1977, 66, 3965 -3979.
- 35) Brown, I. G. Eds. In The Physics and Technology of Ion Source; Wiley-Vch Verlag GmbH; Weinheim, 2004.
- 36) Bethlem, H. L.; et al. Phys Rev. Lett. 2000, 84, 5744 - 5747.
- 37) Narevicius, E.; et al. Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 093003.
- 38) McMillan, E. M. Phys. Rev. 1945, 69, 143 - 144.
- 39) Ginsberg, D. M.; Melchner, M. J. Rev. Sci. Instrum., 1970, 41, 122 - 123.
- 40) Allred, A. L.; Rochow, E. G. J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 5361 - 5365.
- 41) Fuchs, T. M.; Shafer, R. Meas. Sci. Technol. 2021, 32, 035502.
- 42) Fenn, B. <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/fenn-lecture.pdf>.

脚注 1:

試行機のイオン源では分子線で予備冷却した分子の光イオン化でイオン束を発生する。ノズルから噴出した分子線の速度分布はノズルから離れると共に分子間衝突が無くなり、並進（流線）軸方向の速度は一定値に収束する。また垂直軸方向は速い速度成分が早く並進軸から離れて無くなり、流線軸上の単位体積中に遅い成分が残っていくので速度分布は非常に狭くなる。このため並進軸方向の温度 T_{\parallel} と垂直軸方向の温度 T_{\perp} は異なり、通常、次式で示すような“ellipsoidal Maxwellian 分布”で近似される³⁴。

$$f(v_{el}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{\parallel}} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{\perp}} \right) \exp \left(-\frac{m}{2k_B T_{\parallel}} (v_{\parallel} - u)^2 - \frac{m}{2k_B T_{\perp}} v_{\perp}^2 \right)$$

この式で k_B はボルツマン定数, m と n は分子質量と数密度, u は中心速度, v_{\parallel} , v_{\perp} はそれぞれ並進軸方向の速度と垂直速度である。本装置ではノズルから 1200 mm 下流で光イオン化する

ため、垂直軸方向の速度は 1 m/s 以下と抑えられ運動エネルギーが非常に小さくなる。NMR セル内での捕捉イオンの垂直軸方向の運動は、強い磁場に拘束されたサイクロトロン運動とマグネトロン運動となる。しかし、そのエネルギーは並進軸方向に較べ非常に小さく、セル内のイオンの運動は近似的に並進軸方向の一次元並進運動となり速度分布は次式で表せる。

$$f(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{\parallel}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m}{2k_B T_{\parallel}} (v_{\parallel} - u)^2 \right)$$

本実験での極低温冷却操作は、衝突の無い非平衡状態でイオンを扱うので、イオン源で減速して中心速度 u を所定値 (RF 磁場照射前の初期速度, u_0) まで下げ、主に NMR セル中で速度選別と速度分散補償により速度分布幅を初期値 (Δv_0) まで狭帯化する。

*) 本装置に関する取得特許 : “Gas Phase NMR” ; US 特許. (2010. 12. 21), JP 特許. (2012. 10. 21), UK 特許. DE 特許 (2014. 2. 26).

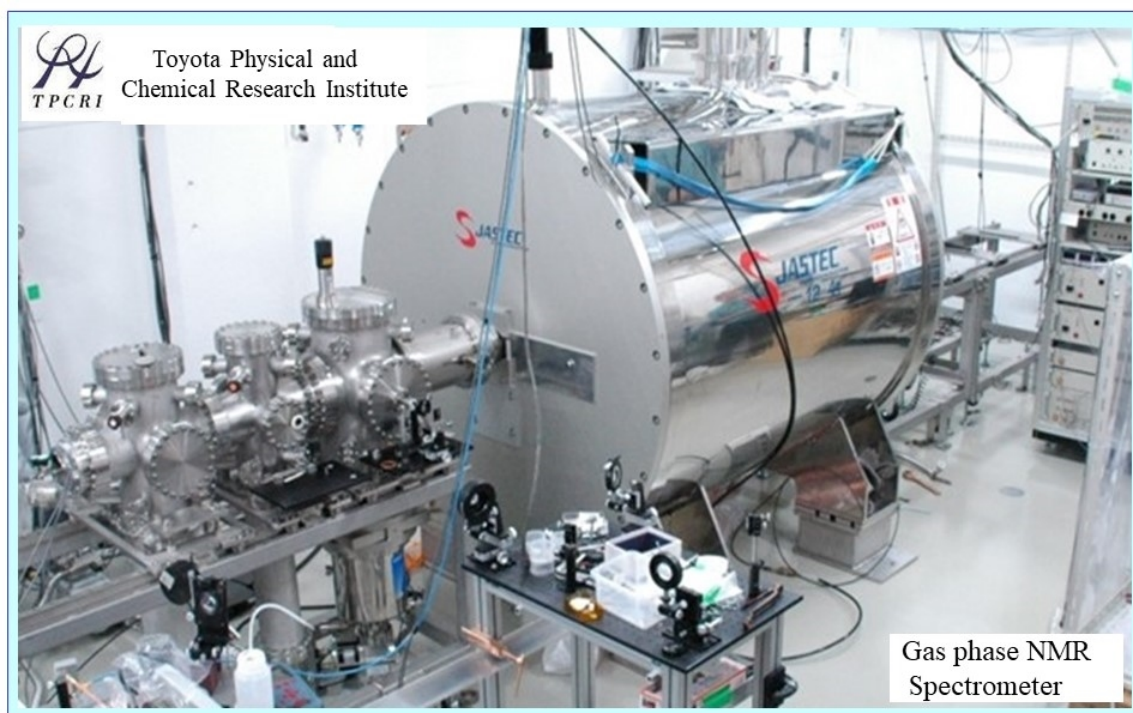


Fig. 17. Gas-phase NMR apparatus (Installed at Institute for Molecular Science;
Photo by Nobuo Mizutani; 2014.06)