

1. 質量分析の基礎

【目的】

真空装置内の気体の分圧測定や試料の組成分析に用いられる質量分析の基礎を学ぶ。また、四重極質量分析計から発展した四重極線形イオントラップの原理と実際を学ぶ。

【原理】

質量分析計は、試料に含まれる原子・分子のイオンを生成し、電磁場によって比電荷ごとに生成イオンを分離・検出する装置である。質量分析計の特徴の1つは、わずかな量の試料でも組成分析できることである。ここでは代表的な2つの質量分析計と四重極線形イオントラップの原理について解説する。

《偏向磁場型質量分析器》

質量 m 、電荷 Q をもつ粒子が一樣な磁場 B の中を運動するとき、荷電粒子は速度 v と垂直な方向に力をうける。特に、粒子の運動方向と磁場の方向が直角の場合には、粒子は円軌道を描き、その半径は次式によって与えられる。

$$r_c = \frac{mv}{QB} \quad (1)$$

一樣な磁場に入射される荷電粒子の加速電圧を V とすると、粒子の速度と運動エネルギーの関係は

$$QV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2)$$

であるから、これから v を求めて(1)式に代入すると

$$r_c = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2V}{Q/m}} \quad (3)$$

となる。加速電圧 V を一定とすれば、比電荷(Q/m)に応じて円弧の半径 r_c に差が生じるので、適当な位置にスリットをおくことによって質量分析が可能となる。図1には90度の扇形磁場(斜線部)に入射された荷電粒子の軌道を示した。真ん中の軌道は、磁場への入射角と出射角が90度となる中心軌道である。この特別な配置では、点Pからある角度で出射された一定の運動量 mv をもった粒子は直線POを延長したQ点上に集まる。磁場の値を変化させることにより、点Qに収束させる粒子の比電荷を変えることができるので、質量分析計として動作させることができる。磁場を使った質量分析計は高い分解能をもった装置を作ることができるが、電磁石を用いるので装置が大型になってしまう欠点がある。また、分析するイオンの質量を変化させるためには電磁石に流す電流の値を変化させて磁場の値を変える必要があるので、高速掃引には向いていない。

《四重極質量分析計》

四重極質量分析計は主に真空装置内の気体の分圧測定に用いられる装置であり、1953年にポール(W. Paul)によって発明された。磁場を用いる他の装置と比べると小型・簡便であり、広範囲の質量を高速に分析できる利点がある。通常は図2のように4本の円柱電極に数100 kHz～数MHzの高周波交流電圧($V_{ac}\cos\Omega t$)と直流電圧(V_{dc})を印加して質量分析を行う。

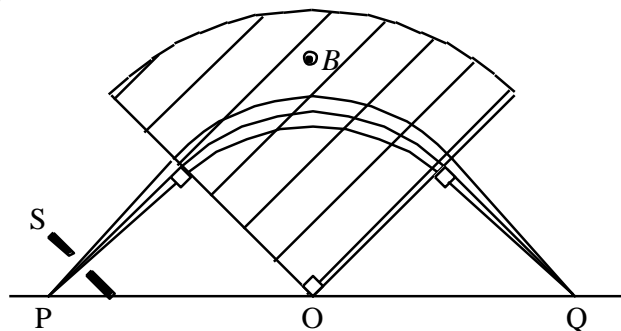


図1. 均一扇形磁場による荷電粒子の偏向と収束

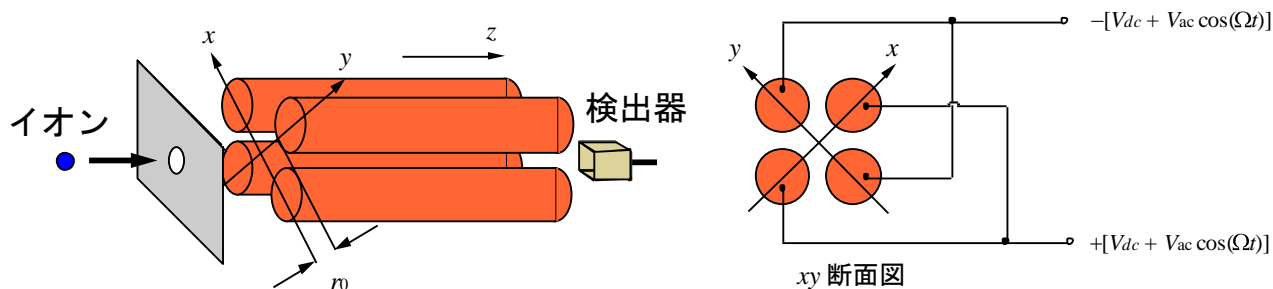


図2 四重極質量分析計の模式図

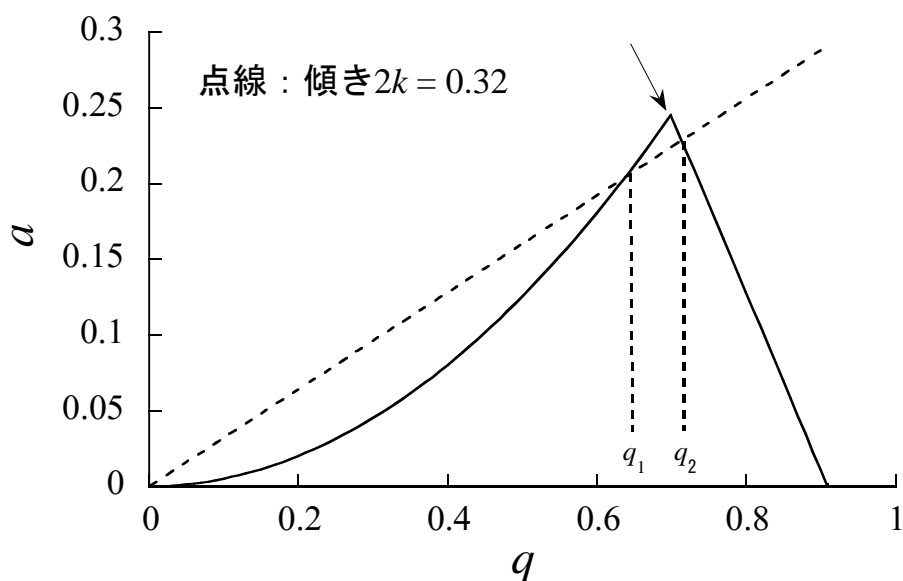


図3 四重極質量分析計におけるイオン軌道の安定領域図

分析計に入射したイオンは高周波電場による力を受け、ほとんどのイオンは電極にぶつかって失われるが、ある特定の条件を満たすイオンだけが4本の電極間を通過して検出器に入り、イオン電流として検出される。比電荷 Q/m をもつイオンが通過する条件は、次に定義されるパラメータ a, q が図3の黒太線の内側(安定領域)に設定された場合である。ただし r_0 は向かい合う4本の円柱電極間の最短距離の半分である(図2)。

$$a \equiv \frac{8QV_{dc}}{mr_0^2\Omega^2}, \quad q \equiv \frac{4QV_{ac}}{mr_0^2\Omega^2} \quad (4)$$

質量分析を行う場合は、矢印で示した安定領域の角の部分($a = 0.237, q = 0.706$ 付近)を利用する。パラメータ a, q の比は

$$\frac{a}{q} = \frac{2V_{dc}}{V_{ac}} = 2k \quad (5)$$

で与えられるから、電圧比が $k \leq 0.168$ となるように V_{ac}, V_{dc} の値を設定すれば、原点を通る直線は安定領域を横切る(図3図点線)。電圧比 k の値を一定に保ちながら V_{ac}, V_{dc} の値を変化させれば、(4)式から電圧変化に応じて安定領域を横切る比電荷 Q/m の値が変化するので、質量分析を行うことができる。安定領域の境界と直線の交点を q_1, q_2 、同じ電荷 Q を持つイオンの、対応する質量を m_1, m_2 とすると、質量分解能は次式のように与えられる。

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{(m_1 + m_2)/2}{m_1 - m_2} = \frac{q_1 + q_2}{2(q_2 - q_1)} \quad (6)$$

分解能をあげるためには k の値を0.168に近づければよい。ちょうど $q = 0.706$ (安定領域の角の q)のときの比電荷の逆数と周波数・電圧の関係は、

$$\frac{m}{Q} = \frac{1}{0.706 \pi^2 r_0^2 f^2} V_{ac} \quad (7)$$

となり、質量が大きくなるにつれて、大きな交流電圧 V_{ac} が必要となることがわかる。理想的な条件では、安定領域を横切る幅 ($\Delta q = q_2 - q_1$) は電圧比 k の値で決まるので、質量分解能 $m/\Delta m$ は質量によらず一定値をとる。しかし実際の四重極質量分析計は有限の電極から構成されているために、イオンが透過する条件は安定領域よりも、むしろ電極の幾何学的な大きさによって制限される。従って、質量分解能を上げようとするときイオンの透過率が低下する。また分解能は、電極の長さ、イオンの入射エネルギー、ビーム広がり、入射スリットの大きさ等によっても左右される。実際の装置では $m/\Delta m$ は質量 m に比例し、質量によらず Δm が一定となる傾向がある。

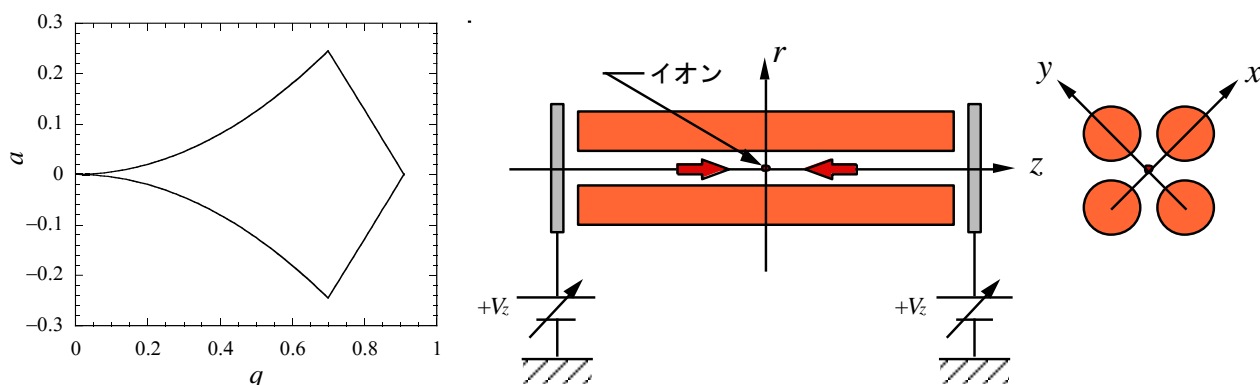


図4 線形イオントラップの安定領域(左図)と電極構造(右図)。図3では $a < 0$ の領域は示されていないが、この領域もイオンを閉じ込めることができる安定領域である。

《イオントラップ》

イオントラップ (ion trap) とは電磁場によってイオンを空間の狭い領域に閉じ込める実験装置の総称であり、主に次の2つのタイプに分けることができる。

1. 交流電場と直流電場を組み合わせるタイプ
2. 静磁場と直流電場によって閉じ込めを行うタイプ

本実験では、1.の交流電場を用いたイオントラップを用いる。図2に示した四重極質量分析計では、特定の比電荷をもつイオンを z 方向に入射すると質量分析を行うことができる。これは見方を変えると、イオンが x, y 方向に対して閉じ込められている(トラップされている)ことを意味する。3次元的なイオンの閉じ込めを行うには円柱電極の両側に図4のようなプレート状の電極を配置して、正の直流電圧 (V_z) をかけてやればよい。イオンは z 座標の原点からずれると、プレート電極間に生じる電場によって、矢印で示した方向に力を受け、 z 方向に対しても閉じ込められる。線形イオントラップ中にイオンが閉じ込められるかどうかは、四重極質量分析計と同様に(4)式で示したパラメータ a, q の値によって決まる(図4左図)。黒線の内側領域を線形ポールトラップ(四重極線形イオントラップ)の安定領域と呼ぶ。

【所要装置】

《机上》			
線形イオントラップ	1,	直流電源	2
発振器(ファンクションジェネレーター)	2,	デジタルオシロスコープ	1
ネオントランス	1	デジタルカメラ	1
解析用PC	1,	拡大鏡(ルーペ)	1
アルミナ微粒子	1,	スポイト	1

【実験】

2グループに分かれ、実験A, B(1日), シミュレーション実験C(1日)を交互に2日間かけて行う。

A. 線形イオントラップに閉じ込められた帯電微粒子の振動数の測定

イオントラップの操作方法については付録Aのマニュアルを必ず参照すること。

《測定原理》

図5のように線形イオントラップを横向きに置き、閉じ込められた帯電微粒子を上から観察すると、振動によって棒状になった粒子が観察される。本測定ではストロボ効果(発光ダイオード(LED)を点滅させ、粒子の静止画像を捉えること)によって微粒子の振動数を測定する。

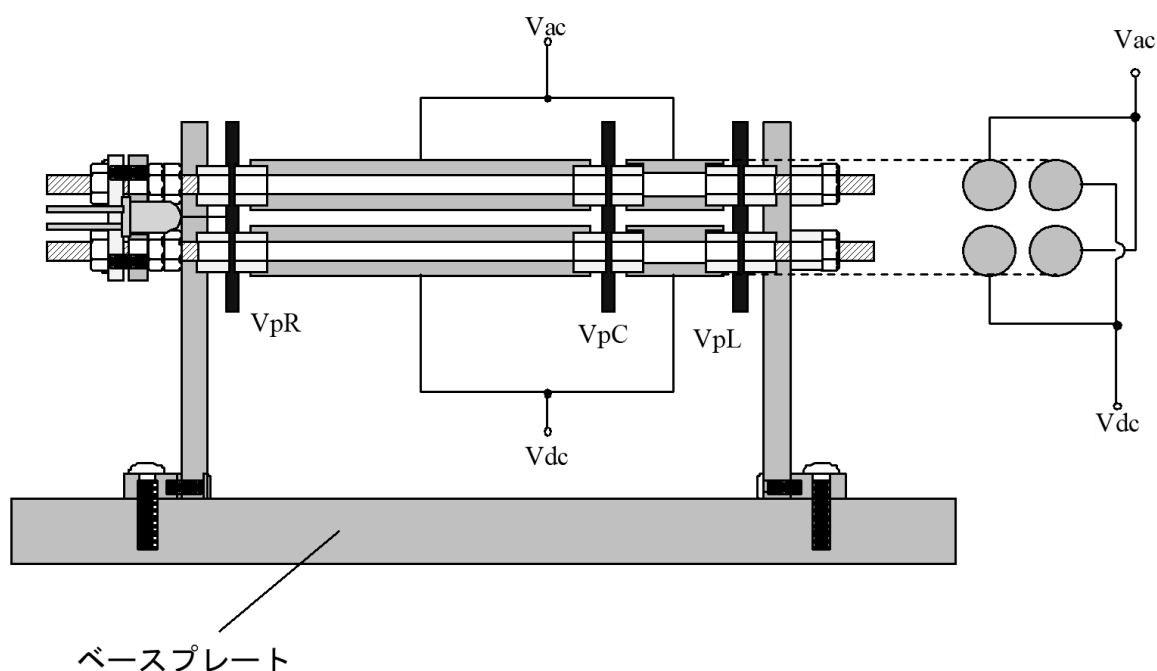


図5 実験で用いる線形イオントラップの構造(記号VpR, Vac, Vdcなどはテキスト中での電圧の呼び名である)。

《測定手順・課題》

1. 線形イオントラップの電源スイッチが投入されており、所定の設定電圧に調整されていることを確認する。また、LED用発振器のスイッチが投入されており、LEDがデューティ比100%で点灯していることを確認する(付録Aを参照)。
2. 所定の方法で微粒子をトラップする。もともと電荷をもたない微粒子が帯電するのは、高電圧がかかった電極に衝突するためであるから、トラップさせるにはスポットから出てくる微粒子を円柱電極の内側にぶつけると良い。目視で微粒子がトラップされていることを確認する(縦長の棒状にみえるはずである)。
3. LED用発振器のデューティ比を10%, 周波数を1 Hzに設定する。LEDは1 Hzで点滅する。
4. 実験者の一人がLEDの点滅周波数を1 Hzから少しずつ上げて行く。もう一人は微粒子の様子を注意深く観察する。発振器の周波数をイオントラップの駆動交流周波数に近づけると, 粒子が振動する様子が見え始める。この振動がほとんど止まる周波数が、イオントラップの交流周波数に等しいことを確かめよ(それが微粒子の振動数 f である)。
5. 微粒子の振動数 f の1/2倍, 2倍, 3倍でLEDを点滅させ、観察した微粒子の様子をノートにスケッチせよ。また、なぜそのように見えるのか考察をノートに記せ。

B. 線形イオントラップに閉じ込められた帯電微粒子の質量と比電荷の測定

《測定原理》

図6のように縦置きにした線形イオントラップに微粒子を閉じこめ、重力を利用して帯電微粒子の質量と比電荷を測定する。

質量測定の方法

実験では、まず1段目のイオントラップ(短い方)に単一微粒子を閉じ込める。そして真ん中のプレート電極電圧を0 Vにして、2段目のイオントラップに落下させる。以下に示すように、落下距離と落下時間を測定し、質量 m を求める。

落下する微粒子は数10 μm の大きさをもっているため、空気による抵抗力を受ける。速度に比例する力の比例係数を γ とすると、2段目のイオントラップでは重力と空気抵抗力が釣り合うと考えられ、以下の関係が成り立つ。

$$m \frac{dv_z}{dt} = mg - \gamma v_z = 0, \quad v_z = \frac{mg}{\gamma} \quad (8)$$

2段目のトラップ内で距離 L だけ落下し、落下に要した時間を T_L とすれば

$$v_z = \frac{L}{T_L} = \frac{mg}{\gamma}, \quad \gamma = \frac{mg}{L} T_L \quad (9)$$

となる。ここで、微粒子が球体であると仮定し、その半径を a とすると、比例定数 γ は $\gamma = 6\pi\mu a$ と表せる(参考文献[4]を参照)。ここで μ は空気の粘性率であり、一般に温度、圧力、湿度に依存するが、本測定では $\mu = 1.8 \times 10^{-5} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ を用いる。(9)式から、

$$\gamma = 6\pi\mu a = \frac{mg}{L} T_L \quad (10)$$

となる。粒子の密度を ρ とすると、質量 m は、

$$m = \frac{4\pi a^3}{3} \rho \quad (11)$$

とかけると、トラップした粒子の半径は(10), (11)式から

$$a = \sqrt{\frac{9\mu L}{2\rho g T_L}} \quad (12)$$

と求められ、質量 m は(12)式の結果を再び(11)式に代入すれば求められる。粒子が落下した距離 L と落下に要した時間 T_L を測定すれば、トラップした粒子の質量 m が決定できることになる。本実験では微粒子が落下していく様子を高速連写撮影し、連写のコマ数を数えることによって T_L を決定する。なお、本実験で用いる微粒子の大きさにはバラツキがあり、測定ごとに T_L の値が変化するに注意せよ。

比電荷測定の方法

線形イオントラップにはイオンを安定にトラップできるパラメータ領域がある。図4によると、 $a = 0$ のときにイオンを安定に閉じ込められるパラメータ q の最大値は $q_{\text{max}} = 0.91$ である。そこで、微粒子がトラップされている状態で線形イオントラップの交流周波数を徐々に減少させ、パラメータ q の値を大きくしていく。そして最終的にイオンが失われたときの交流電圧の振幅 V_{ac} と角周波数 Ω を決定すれば、トラップされていた帯電微粒子の比電荷は次式によって求められる。

$$\frac{Q}{m} = \frac{0.91\Omega^2 r_0^2}{2V_{\text{ac}}} \quad (13)$$

本実験で用いる線形イオントラップの内径は $r_0 = 3.5 \text{ mm}$ である。

《測定手順》



図6 縦置きした線形イオントラップ

1. LED用発振器のデューティ比を100%に設定し、上段のイオントラップに帯電微粒子を多数トラップする。
2. カメラに写っている画像を見ながら、プレート電圧 (V_{pc}) をOFFにし、微粒子を落下させる。微粒子がはっきりと見えなかった場合、ピントを調整しなおし、同様の操作を繰り返す。微粒子がはっきり映るまでピント調整を行うこと。
3. 最後に連写撮影を行い、撮影したファイルに微粒子が落下する様子が撮影されていることを確認する。以上で測定の準備が整った。
4. 1段目のイオントラップに微粒子を“1個だけ”閉じ込める。どうしても多数の微粒子が閉じ込められてしまう場合には、別途用意された“きれいな”スポイトで空気を送り、不要な微粒子を捨てる。
5. 2段目のイオントラップ(下側)に閉じ込められているイオンを全て捨て、空にしておく(プレート電圧を一旦OFFにし、再びONに戻す。或いは2段目のイオントラップの下穴からスポイトを挿入し、1段目の微粒子が失われないように気をつけながらスポイトで風を吹付けて、溜まっている微粒子を吹き飛ばす)。
6. 付属のデジタルカメラを連写モードに設定し、シャッターボタンを押して撮影を開始した後、真ん中のプレート電圧 (V_{pc}) を0 Vにして微粒子を落下させる。(注意)シャッターボタンは押し続けること。押し続けた時間だけ連写撮影される(最大2秒間撮影可能)。
7. 微粒子が落下していく様子が撮影できたかどうかを確認する。撮影に失敗したらもう一度手順4からやり直す。撮影の確認が取れて、さらに、落下してきた1個の微粒子が2段目のイオントラップに閉じ込められているのを確認できたら、引き続き次の比電荷測定を行う。
8. 1人の実験者が線形イオントラップ駆動用発振器の周波数をゆっくりと下げていく。もう1人の実験者は微粒子の様子を観察しつづける。
9. 微粒子がイオントラップから失われたら、そのときの交流電圧 ($V_{p-p} = 2V_{ac}$) と周波数 ($\Omega/2\pi$) を記録する。
10. 線形イオントラップの駆動周波数を元に戻し、以上の測定を少なくとも3回繰り返す。

L	25	[mm]
r_0	3.5	[mm]
μ	1.80E-05	[kg/m/s]

データ番号	コマ数	T_L [s]	a [m]	m [kg]	$\Omega/2\pi$ [Hz]	$2V_{ac}$ [V]	Q/m	Q [C]	N_Q [個]	コメント
1										
2										
3										

図7 データ整理表

《課題》

以下のデータ解析では表計算ソフトを利用して効率よく行うこと(図7参照)。

1. 撮影した連写ファイルをデジタルカメラ上でコマ送り再生し、微粒子が電極に書かれた黒線の間隔 ($L = 25 \text{ mm}$) を通過するのに要した時間 T_L を連写ファイルのコマ数から求め、落下速度 v_z を求める。※時間分解能 Δt は1/60秒であるから、 T_L には1/60秒程度の誤差を見込む必要があることに注意せよ。
2. 粒子の半径及び質量を求めよ。計算に必要な微粒子の密度は $\rho = 3.97 \text{ g cm}^{-3}$ を用いること。また、重力加速度は $g = 9.80665 \text{ m/s}^2$ とせよ。
3. 比電荷測定で得られた交流周波数と振幅のデータから微粒子の比電荷を求めよ。
4. 閉じ込めた微粒子の電荷 Q 及び電荷数 N_Q ($N_Q = Q/e$, e : 素電荷 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) を求めよ。
5. 粒子直径(表1)と比較して、実験結果が妥当かどうかを確認する。結果が2桁以上異なる場合には計算間違いを疑うこと。
6. 測定結果の正確さに大きな影響を与える測定値は何であるか調べよ(表に入力した測定値を誤差の範囲で変化させたとき、結果に与える影響の大きさを調べてみる)。

表1 実験で用いられるアルミナ微粒子の直径

粒度	累積高さ50%の 粒子直径 d [μm]	粒度	累積高さ50%の 粒子直径 d [μm]
#320	46.0 \pm 2.5	#500	28.0 \pm 2.0
#400	34.0 \pm 2.0	#600	24.0 \pm 1.5

C. 四重極質量分析計の計算機シミュレーション

本課題の目的は、四重極質量分析計の計算機シミュレーションを行うことによって分析計の原理と特性を理解することである。プログラムの利用方法は、付録Bを参照すること。また、数値計算やシミュレーションに必要となる物理定数は「理科年表」および「物理化学実験の手引き」を参照すること。

《課題》

以下の課題において、シミュレーションの設定値で特に指定がないものは既定値 ($L = 120 \text{ mm}$, $E_{\text{in}} = 70 \text{ eV}$, $a/q = 0.3356$, $R_{\text{in}} = 0$) を入力すること。また以下の記述では、質量の単位を統一原子質量単位 [u] とする。

- 四重極質量分析計の設定値を $f = 3.0 \text{ MHz}$, $r_0 = 3.5 \text{ mm}$, $a/q = 0.3356$ とする。 H_2^+ , H_2O^+ , N_2^+ , O_2^+ , CO_2^+ の各分子イオンを質量分析するために必要な、高周波電圧の振幅 V_{ac} と直流電圧 V_{dc} を式(5), (7)に従って表計算ソフト (EXCEL) を用いて計算せよ。ただし、それぞれの分子質量を $M = 2, 18, 28, 32, 44 \text{ u}$ とする。原子1個当たりの質量 m (kg) を求める必要があることに注意せよ。また、1価のイオンがもつ電荷は素電荷 e に等しいことに注意せよ。
- シミュレーションプログラムの既定値でメニュー「Ion Trajectory」をスタートさせると、質量分析計を通過する H_2O^+ ($M = 18$) イオンの軌道が表示される。課題1で求めた H_2O^+ に対する V_{ac} , V_{dc} の値をシミュレーションプログラムに入力し、イオン軌道を表示させ、 H_2O^+ が必ず質量分析計を透過することを確認する。また、①XY平面上でのイオンの入射位置 $R_{\text{in}} = (x^2 + y^2)^{1/2}$ の値を0~0.25 mmまで0.05 mmステップで増加させたとき、②Vdcを現在の値から0.1 Vステップで0.6 V程度増加させたとき、X-Y, Z-X, Z-Y座標でのイオンの軌道がどのように変化するか観察し、実験ノートにスケッチせよ。
- プログラムを一旦終了し、「QmassFilter 2019」を再起動する。メニューから「Mass Spectrum」を選択し、水分子イオン (H_2O^+) の質量スペクトルデータが入力されたファイル (ファイル名: H2O) を読み込むと質量分析スペクトルを描くことができる。以下のa) ~ d)の条件で質量スペクトルを描き、ピーク強度 (高さ), スペクトル幅 ΔM (半値全幅), 質量スペクトルの形状 (スケッチ) をノートに記録せよ。調べる質量の範囲は $M = 17.5 \sim 18.5$, 質量ステップを0.025とすること。なお、上で述べたように、設定値の中で特に指定がないものは既定値 ($L = 120 \text{ mm}$, $E_{\text{in}} = 70 \text{ eV}$, $a/q = 0.3356$, $R_{\text{in}} = 0 \text{ mm}$) を入力すること。
 - 質量分解能の設定を $a/q = 0.333, 0.334, 0.335, 0.3356$ と変化させる
 - 質量分析管の長さを $L = 70, 90, 120, 160 \text{ mm}$ と変化させる
 - 入射エネルギーを $E_{\text{in}} = 30, 70, 110, 150 \text{ eV}$ と変化させる
 - イオンの入射ビーム位置 R_{in} を $0 \text{ mm}, 0.05 \text{ mm}, 0.1 \text{ mm}, 0.15 \text{ mm}$ と変化させる

(注)シミュレーションソフトは複数同時に起動できるので、スペクトルの区別が付けられる範囲で効率的に計算を進めること(4~5個程度が目安)。

- シミュレーションプログラムを一旦終了した後に再起動し、安定同位体の質量スペクトルデータが入力されたファイルを読み込んで、最大の存在度をもつ同位体のピーク質量 M , ピーク強度, スペクトル幅 ΔM (半値全幅) を記録せよ。調べる質量範囲は理科年表を参考にして決めること。なお、既定値 ($L = 120 \text{ mm}$, $E_{\text{in}} = 70 \text{ eV}$, $a/q = 0.3356$, $R_{\text{in}} = 0 \text{ mm}$) を入力すること。
- 真空装置内に存在する気体分子が仮に一種類だとしても、同位体の存在や分子の解離 (分解) によって質量

スペクトルには多数のピークが生じる。表2に、主な気体分子から検出されるピークの相対強度(パターン係数)を示した。ランダムに与えられたデータファイル(当日指定)の質量スペクトルを描き、表2と比較することによって、サンプルデータに含まれる親分子を特定し、それぞれの割合を求めよ。

- (注1) 親分子の数は3種類または4種類である。質量分析の範囲を $M = 0.5 \sim 33.5$ とせよ。まず、質量ステップを0.5程度に設定し、質量スペクトルの大まかな傾向を観察する。その後、質量ステップを小さく設定し(例えば0.05以下)、より狭い質量範囲で各スペクトルの強度を調べる。
- (注2) スペクトル強度を求める方法は、マニュアル「課題C-5での質量スペクトル強度の求め方」を必ず参照すること。
- (注3) 質量0付近を細かく調べると、 $M = 0$ に向かってピークがあるように見える。これは、 $M = 0$ の条件で $V_{ac} = 0$ となるためであり、どのような質量のイオンでも方向さえ合えば四重極質量分析計を通過してしまうためである。したがって、 $M = 0$ へ向かって増加する信号はピークではない。

表2 主な気体分子のパターン係数[5]。親分子の質量における信号強度を100%としたときにスペクトルに現れる他の質量の相対強度を示す。例として N_2 の場合を説明する。親分子(N_2)の質量数は28であり、その信号強度を100%としたとき、質量数14の信号強度が7%、質量数29の信号強度が0.7%である。このような質量スペクトルパターンが得られた場合、 $M = 28$ のピークはCOではなく N_2 に由来することが分かる。

気体	H2	CH4	H2O	CO	N2	O2
質量数	2	16	18	28	28	32
相対強度	100 (2)	100 (16)	100 (18)	100 (28)	100 (28)	100 (32)
	2 (1)	85.9 (15)	21.1 (17)	4.7 (12)	7 (14)	11 (16)
カッコ内は質量数を示す		19 (14)	0.9 (16)	1.7 (16)	0.7 (29)	
		8.1 (13)	0.5 (19)	1.2 (29)		
		3.4 (1)		0.8 (14)		
		2.8 (12)				
		1.1 (17)				

【予習課題】

- 実験課題A, B, Cの手順を(例えばフローチャート形式で)実験ノートにまとめよ。
- 実験課題Bに関連して、半径 $a = 0.1 \text{ mm}$ 、速さ $v = 1.2 \text{ m/s}$ で空気中を落下する水滴(密度 $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$)が受ける空気抵抗力を求めよ。また、空気の粘性率 $\mu = 1.8 \times 10^{-5} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ を用いると、この雨滴に働く重力が空気抵抗力とほぼ同じ値を取ることを確かめよ。また、(12)式を使って求めた半径とも矛盾しないことを確かめよ。

【レポート課題】

実験結果、本テキストの内容、及び参考文献を調べ、下記のレポート課題について説明・解答せよ。

【実験A】 線形イオントラップに閉じ込められた帯電微粒子の振動数の測定

- 線形イオントラップにおける荷電粒子の閉じ込めの原理を詳しく説明せよ。
- 線形イオントラップ中の帯電微粒子に働く全ての力を列挙し、それぞれの力について解説せよ。
- LED 用発振器のデューティー比が 100%のとき、微粒子が棒状に見えるのはなぜか説明し、帯電微粒子の振動数の測定原理を説明せよ。また、微粒子の振動数の 1/2 と 2 倍の振動数で発光ダイオードを点滅させたときに観察された粒子の状態をスケッチし、なぜそのように見えるのか理由を説明せよ。

4. 微粒子をより鮮明に観察するためにはどのような工夫が必要か考察せよ。

【実験B】 線形イオントラップに閉じ込められた帯電微粒子の質量と比電荷の測定

1. 測定結果に基づいて下表の空欄を埋め、レポートに添付せよ。ただし、有効数字は2桁とする。

データ番号	コマ数	T_L [s]	a [m]	m [kg]	$\Omega/2\pi$ [Hz]	$2V_{ac}$ [V]	Q/m	Q [C]	N_Q [個]
1									
2									
3									

2. 測定する微粒子の半径がたとえ同じだとしても、本実験方法では測定結果に不確かさが生じてしまう。本実験方法によって求められた粒子の半径 a 、電荷 Q の不確かさが生じる原因を考察せよ。また、それらの不確かさを小さくするための方法を考案し、説明してみよ。

【実験C】 四重極質量分析計の数値シミュレーション

1. 四重極質量分析計の原理を詳しく説明せよ。特に、質量スペクトルを測定するためにはパラメータ a , q をどのように設定し、何をどのように変化させればよいか解説せよ。
2. 課題C3(a)-(d)の結果に基づいて下表を埋め、以下のグラフ(a)~(d)を作成してレポートに添付せよ。

a/q	peak height	ΔM	L (mm)	peak height	ΔM	E_{in} (eV)	peak height	ΔM	R_{in} (mm)	peak height	ΔM
0.333			70			30			0		
0.334			90			70			0.05		
0.335			120			110			0.1		
0.3356			160			150			0.15		

- (a) 横軸を a/q 、縦軸を peak height, 及び ΔM としたグラフ
- (b) 横軸を L 、縦軸を peak height, 及び ΔM としたグラフ
- (c) 横軸を E_{in} 、縦軸を peak height, 及び ΔM としたグラフ
- (d) 横軸を R_{in} 、縦軸を peak height, 及び ΔM としたグラフ

3. 課題 C-3(a)-(d)で行った結果から、i) a/q の設定値、ii) 質量分析管の長さ L 、iii) イオンの入射エネルギー E_{in} 、iv) 入射イオンビームの半径 R_{in} 、が質量スペクトルの質量分解能と信号強度に与える影響についてそれぞれ説明し、質量スペクトル測定に適した条件について自らの考えを述べよ。

4. 元素名 X と質量数 A (最大の存在度をもつ同位元素) を記入し, 表の空欄を埋め, レポートに添付せよ。

Element $^A X$				
M_{peak}				
peak height				
ΔM				
M (literature)				

5. 課題 C-4 で求めた4種類の同位元素の質量スペクトルのデータ(ピーク強度, ピーク質量, 半値全幅)に基づいて, 横軸を質量(M_{peak}), 縦軸を質量分解能($M_{peak} / \Delta M$)とするグラフを作成し, レポートに添付せよ。また, 得られたグラフの傾向について説明せよ。
6. 気体分子のパターン係数について, それが生じる原因を詳しく説明せよ。
7. 課題 C-5 の結果から, サンプルデータに含まれる親分子を特定し, それぞれの割合を推定せよ。なお自分が調べた入力ファイル名を明記すること。

【参考文献】

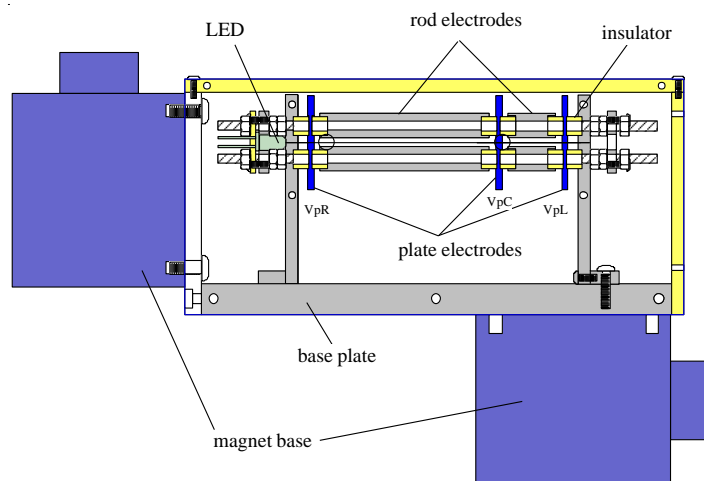
- [1] 理科年表, 丸善 (2009).
- [2] 真空の物理と応用, 熊谷寛夫 他著, 物理学選書11, 裳華房 (2001).
- [3] 超高真空実験マニュアル, 日本真空協会編, 日刊工業新聞社 (1991).
- [4] 流体力学, 吉沢徹著, 東京大学出版会 (2001).
- [5] 真空技術, 堀越源一著, 東京大学出版会 (1994).

(付録A) イオントラップ・操作マニュアル

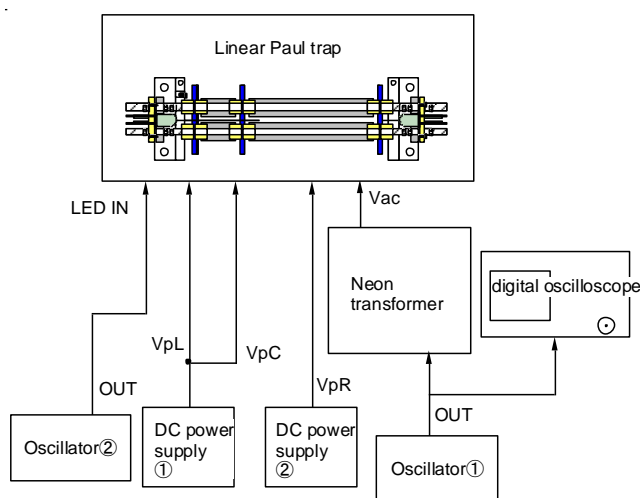
1. イオントラップ装置の概要

図 A1 に線形イオントラップの構造を、図 A2 に装置全体のブロック図を示す。ケーブル類は既に接続されている。図 A2 の結線図に示すように、発振器①からの正弦波交流電圧はネオントランスによって電圧増幅される。ネオントランスの2次側出力からは数 kV の交流電圧 (Vac) が出力され、イオントラップを動作させる駆動電圧としてロッド電極に印加される。z 軸方向のイオンの閉じ込めに必要な直流電圧 V_z は、2 台の直流電源①、②によって3ヶ所のプレート電極 (V_{pL} 、 V_{pC} 、 V_{pR}) に印加される。また、イオン照明用の発光ダイオード (LED) を点灯させるために、発振器②の出力が (LED IN) に入力されている。表1にイオントラップ側の入力用同軸 (BNC) コネクタと各装置からの出力信号の対応関係を示す。

(注意) ネオントランスの2次側出力は数 kV の高電圧であり、大変危険なので絶対に触らないこと。説明がないボタンやつまみの操作は絶対に行わないこと。操作方法が分からない場合は必ず担当教員に質問すること。



図A1 線形イオントラップの構造



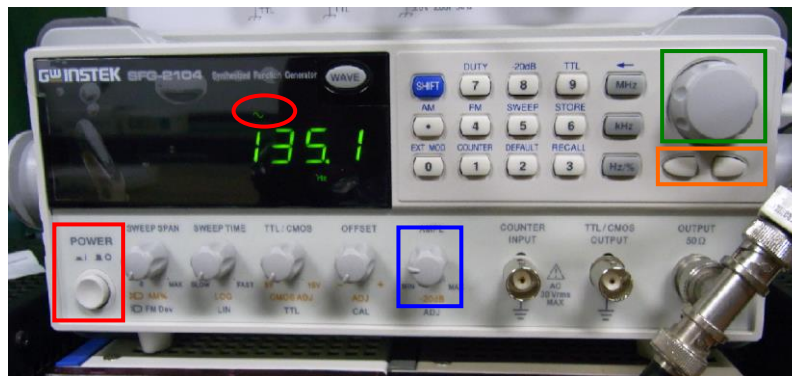
図A2 線形イオントラップ駆動装置の結線図

表A1 線形イオントラップ用接続コネクタの対応

装置の出力信号	入力コネクタ	役割
ネオントランス出力	Vac	トラップ駆動電圧Vac
直流電源①	VpL、VpC	z方向直流電圧
直流電源②	VpR	z方向直流電圧
発振器②	LED IN	照明用LED入力

2. イオントラップ駆動用発振器① (INSTEK 社製 SFG-2104) の操作手順

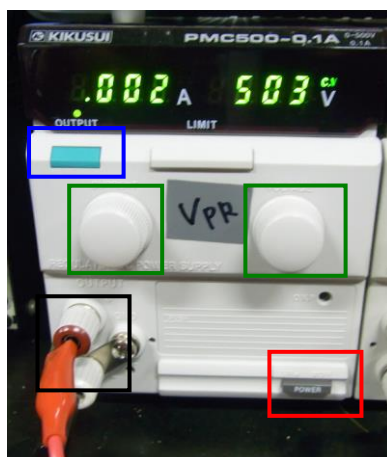
- (1) powerスイッチを投入する(写真A1・左下・赤枠内)。
- (2) 波形マーク(写真A1・赤丸)が正弦波(～)になっていない場合にはWAVEボタンを数回押して正弦波(～)にあわせる。
- (3) "AMPL"ツマミ(写真A1・青枠)は絶対に回さない(既に適切な値に設定されている)。
- (4) 発振器の周波数は適切な値に設定されているが、念のため、デジタルオシロスコープの波形を観察しながら、交流電圧の振幅が最大となるように発振器の周波数を微調整する。周波数の微調整は右上の回転ノブ(写真A1・緑枠)を回して行う。調整したい周波数の桁は回転ノブ下の左右キー(⇐ ⇨; 写真1・橙色の枠)を押して設定する。なお、周波数の値を大きく変更したい場合には、テンキーを押して、設定したい周波数の数値をディスプレイに表示させた後、周波数レンジのボタンを押せばよい。例えば、135.1Hzに設定したい場合、**1** + **3** + **5** + **.** + **1** + **Hz**と続けてボタンを押す。



写真A1. トラップ駆動用発振器<INSTEK社製 SFG-2104>

3. 直流電源 ①、②の設定手順

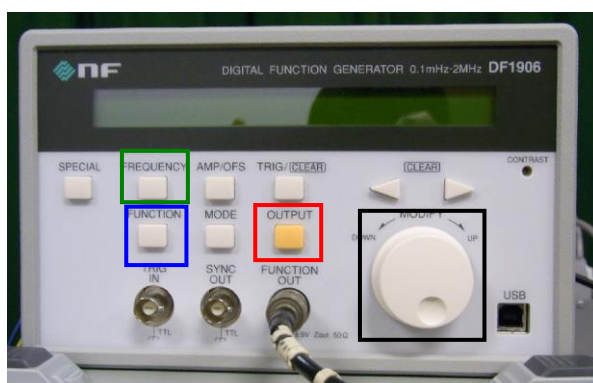
- (1) 右下のpowerボタン(写真A2・赤枠)を押して電源を投入する。ディスプレイには約490~500V程度の値が表示されているはずである。この時、白いツマミ(写真A2・緑枠)を回さないこと。
- (2) 緑色のoutputボタン(写真A2・青枠)を押すと出力端子から電圧が供給される(注意:感電の恐れがあるので出力端子の金属部分(写真A2・黒枠)には絶対に触らないこと)。



写真A2 線形イオントラップ用直流電源①、②。赤い端子が正電圧、白い端子が負電圧を出力する。写真の接続では白い端子はGND端子に接続されており、負電圧の出力はない(0Vになっている)。

4. イオン照明用LED点灯用発振器の操作法(NF社製 DF-1906)

- (1) powerスイッチを投入する(正面ディスプレイの裏側にある)。
- (2) 出力波形を矩形波(Ⅱ)に設定する。波形はFUNCTIONキー(写真A3・青枠)を押し、MODIFY回転ノブ(写真A3・黒枠)を回すと変更できる。ディスプレイ左下の表示が正弦波(～)、三角波(Ⅲ)、矩形波(Ⅱ)、ARB1、ARB2、ARB3、ARB4、DCの順に切りかわる。
- (3) 矩形波(Ⅱ)に設定された状態で、もう一度FUNCTIONキーを押すとデューティ比を変更できる。デューティ比を100%に設定してみよ。デューティ比の値は、右側のMODIFY回転ノブ(写真A3・黒枠)を回すと変更できる。
- (4) OUTPUTスイッチを押すと(写真A3・赤枠)、LEDが明るく点灯するはずである。
- (5) 周波数の変更をするときは、パネルのFREQUENCYボタン(写真A3・緑枠)を押す。右側の白い回転ノブを回すとLEDの点滅周波数を変更できる(デューティ比100%未満の場合)。調整したい周波数の桁を変えるには、回転ノブの上にある左右キー(◀ ▶)を押す。

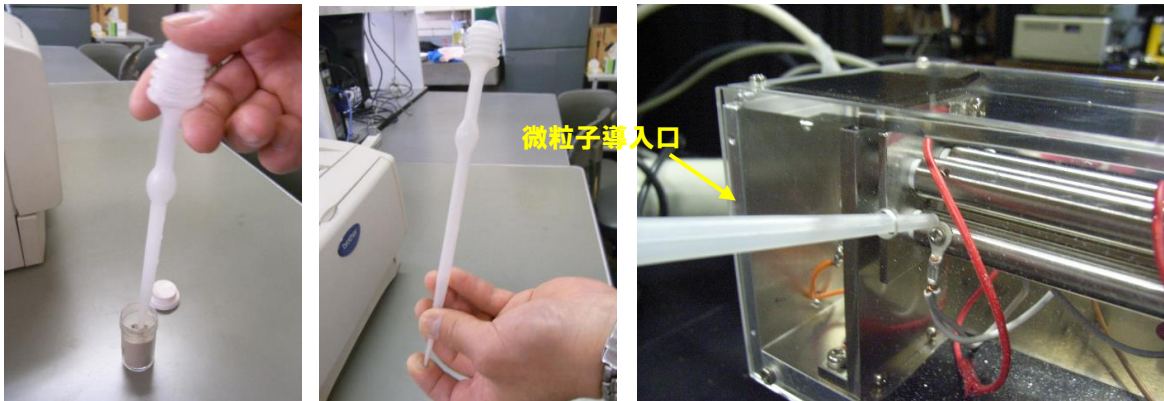


写真A3 LED駆動用発振器 <タイプ2:NF社製 DF-193A>

5. 実験課題における具体的な操作

A. 線形イオントラップに閉じ込められた帯電微粒子の振動数の測定手順

1. デジタルオシロスコープの波形を見て、印加する交流電圧が最大となるようにイオントラップ駆動用発振器① (INSTEK 社製 SFG-2104)の周波数を微調整する。なお、デジタルオシロスコープに表示されている電圧の値 (V_{p-p} 値)の読みを10 億にした値が、実際にイオントラップに印加されている電圧 (2Vac) である (最大で約 3000~4000V)。
2. デューティー比 100%で LED を点灯させる。



写真A4 スポイトによる微粒子の導入方法。吸い込む粒子はなるべく少量にする。

3. 帯電微粒子の導入には、プラスチック製のスポイトを用いる(写真 A4)。以下の手順で微粒子を導入する
 - I. スポイトにアルミナ粒子を少量吸い込む。スポイトに吸い込む微粒子はなるべく少量にすること。
 - II. 写真 A4 に示すように吸込み口を指先で抑えて下に向ける。先端に微粒子が少量溜まった状態になる。
 - III. そのままスポイトをイオン導入口に差込み、ロッド電極の内側の表面に向かってそっと粒子を吹きつける。拡大鏡(ルーペ)を使って、目視で粒子がトラップされていることを確認する。

(注意)微粒子が電極に衝突したときの電圧の大きさに従って、微粒子に帯電する電荷量が決まる。電極には交流電圧が掛かっているため、粒子に帯電する電荷量は、粒子を入射するたびに変化する。また、負に帯電する場合もある。
 - IV. トラップできなかった場合は、手順(II)、(III)を繰り返す。
4. 目視で微粒子がトラップされていることを確認する。その時の実験条件(イオントラップの駆動周波数、交流電圧の振幅、プレート電圧)を記録せよ。
5. LED 用発振器のデューティー比を 10%, 周波数を 1Hz に設定する。パネルの **FREQUENCY** ボタン(写真 A3・緑枠)を押す。右側の白い回転ノブを回して周波数を 1Hz に設定する。
6. 実験者の一人が LED の点滅周波数を 1Hz から少しずつ上げて行く。もう一人は微粒子の様子を注意深く観察す

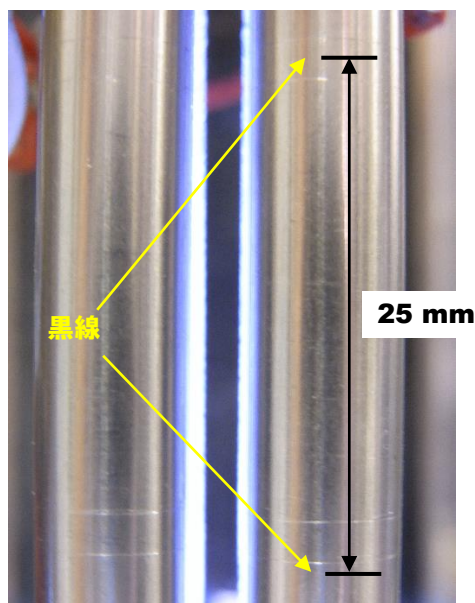
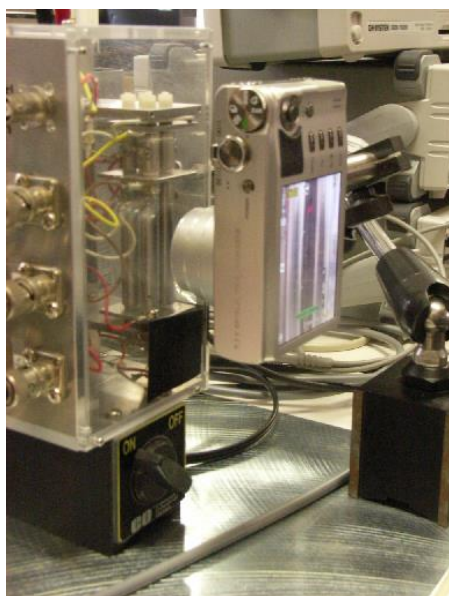
る。発振器の周波数をイオントラップの駆動交流周波数に近づけると、粒子が振動する様子が見え始める。この振動がほとんど止まる周波数が、イオントラップの交流周波数に等しいことを確かめよ(それが微粒子の振動数 f である)。

7. 微粒子の振動数 f の 1/2 倍, 2 倍, 3 倍で LED を点滅させ、観察した微粒子の様子をノートにスケッチせよ。また、なぜそう見えるのか理由をノートに記せ。

B. 線形イオントラップに閉じ込められた帯電微粒子の質量と比電荷の測定

1. イオントラップの電源を全て OFF にする。
2. 写真 A5 のように線形イオントラップを縦置きにする。
3. イオントラップの電源を再び全て ON にする。オシロスコープの波形を参考にして、イオントラップに印加する交流電圧が最大となるようにイオントラップ駆動用発振器①の周波数を設定する。また、デューティー比 100% で LED を点灯させる。
4. デジタルカメラの設定が以下の通りになっていることを確認する。
撮影モード: 連写モード、超高速連写 LOW (1秒あたり60枚)、
ピント調整: マニュアル・フォーカス (MF)、オートパワーオフ機能: OFF
5. 写真 A5 のように、2段目のイオントラップ内部を拡大して観察できるようにデジタルカメラをセッティングする。間隔 25 mm の“黒線”が画面の両端にくるようにセットすること。まず、電極に刻印してあるケガキ線(または黒線)に焦点が合うようにデジタルカメラのピントを調整する(デジタルカメラの操作法は TA が説明する)。さらに、トラップした微粒子にピントを合わせるために、以下の方法によってピント調整を行う。
 - I. 上段のイオントラップに微粒子をトラップする(多数の微粒子でよい)。
 - II. カメラに写っている画像を見ながら、プレート電圧 (VpC) の output スイッチを OFF にし(写真 A2・青枠)、微粒子を落下させる。カメラのモニターに微粒子がはっきりと見えなかった場合、ピントを調整し、上段のイオントラップに微粒子を閉じ込め同様の操作を繰り返す。モニターに微粒子がはっきりと映るまでピント調整を行う。
 - III. 最後に多数の粒子が落下する様子を連写で撮影し、撮影ファイルに微粒子が落下する様子が撮影されていることを確認する。
6. 次に本番の測定を行う。まず、1段目のイオントラップに微粒子を1個だけ閉じ込める。この際、スポットに粒子を補給する必要は殆ど無い。スポットに付着した微粒子だけで十分だからである。
7. 1段目のイオントラップに微粒子を1個だけ閉じ込めたことを目視で確認した後、2段目のイオントラップに閉じ込められている微粒子を以下の方法で捨てる。

- I. V_{pR} の電圧を一度 0V (出力 OFF)にし、再び ON にする。
 - II. それでも微粒子が残っている場合には2段目のイオントラップの下穴からスポイトを挿入し、1段目の微粒子が失われないように気をつけながらスポイトで風を吹付けて、溜まっている微粒子を吹き飛ばす。
8. 1段目のイオントラップにある 1 個の微粒子を落下させ、以下の方法で微粒子が落下していく様子を撮影する。
 - I. 実験者の一人がシャッターボタンを先に押し続け、その直後にもう一人の実験者が真中のプレート電圧 (V_{pC}) の output スイッチを OFF にする(写真 A2・青枠)。
 - II. 超高速連写の撮影時間は最大で2秒間(シャッターボタンを押し続けて2秒間)しかないので注意すること。 また、シャッターボタンを途中で離すと、そこで撮影が終わってしまうので、ボタンを押し続けること。 帯電微粒子は output スイッチを OFF にした直後に落下するはずであり、2秒間の撮影時間で落下の様子を十分に撮影できる。
 9. 撮影した連写ファイルをデジタルカメラで再生し、落下していく微粒子が撮影できていれば、テキストの実験手順に従って引き続き比電荷の測定に進む。 撮影に失敗した場合は、手順6に戻る。
 10. 指定された測定が終わったらデータ解析に進む。



写真A5. 縦置きにした線形イオントラップとデジタルカメラのセッティング

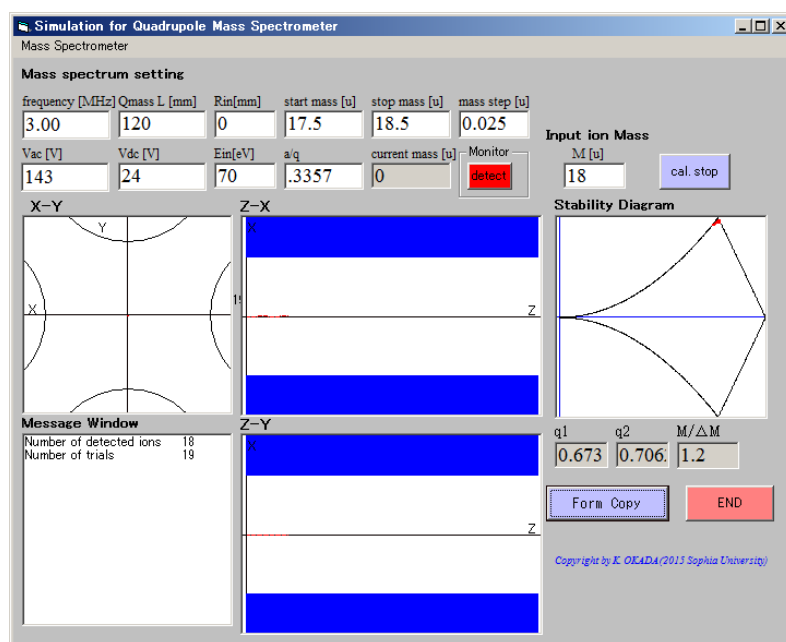
B. データ解析

1. 撮影した連写ファイルをデジタルカメラ上でコマ送り再生し、微粒子が黒線の間隔 ($L = 25 \text{ mm}$) を通過するのに要した時間 T_L を連写ファイルのコマ数から求め、落下速度 v_z を求める。※時間分解能 Δt は $1/60$ 秒であるから、 T_L には $1/60$ 秒程度の誤差を見込む必要があることに注意せよ。
2. 実験テキストの説明に従い、EXCEL を活用してデータ解析を行う。

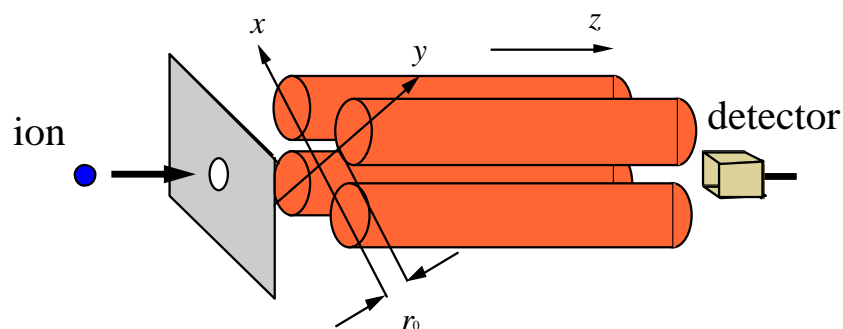
(付録B) 質量分析シミュレーション操作マニュアル

1. シミュレーションプログラムの使い方

デスクトップにあるアイコン「**QmassFilter_2019**」をダブルクリックしてシミュレーションソフトを起動すると図B1に示したようなメインウィンドウが現れる。



図B1 シミュレーションプログラムを起動した後のメインウィンドウ



図B2 四重極質量分析計の座標の取り方

メニューバーにある「**Mass Spectrometer**」の中の「**Ion trajectory**」をクリックすると四重極質量分析計に入射したイオンの軌道が表示され、一方、「**Mass Spectrum**」をクリックすると、データファイルに従って入射イオンの質量スペクトルを描く。

1-1. 入力パラメータの説明

以下の設定値で「※」が付いた項目は課題Cにおいて調整が必要である。その他の入力ボックスは設定値を変更する必要はない。

■ 質量分析計設定

- **frequency [MHz]**: 四重極質量分析計に加える交流周波数の設定値
- **Vac [V]**: 四重極質量分析計に加える高周波交流電圧の振幅(※課題 C-2)
- **Vdc [V]**: 分析計に印加する直流電圧(※課題 C-2)
- **Qmass L [mm]**: 四重極質量分析計の長さ(※課題 C-3)
- **start mass[u]・stop mass[u]**: 質量スペクトル測定を開始・終了する質量(統一原子質量単位)(※課題 C-4, C-5)
- **mass step[u]**: 質量スペクトル測定のとときに、掃引する質量のステップ幅(※課題 C-4, C-5)

■ 入射イオンパラメータ

- **Input ion mass M [u]**: 入射するイオンの質量(※課題 C-2 のみで有効。変更する必要はない。)
- **E_{in} [eV]**: 入射イオンエネルギー(eV 単位)(※課題 C-3)
- **R_{in} [mm]**: 入射イオンビームの半径(※課題 C-3)
- **a/q**: パラメータ a, q の比の設定(質量分解能の設定)(※課題 C-3)

■ その他

- **current mass [u]**: 質量スペクトル測定時の質量表示
- **detect**: 入射イオンが検出器に到達すると赤く点灯するモニター
- **Form Copy**: ウィンドウをクリップボードにコピー
- **cal. stop**: 計算をストップする
- **END** ボタン: プログラムを終了する

2. シミュレーション課題

2-1. 「Ion Trajectory」プログラム【課題C-2】

四重極質量分析計に入射されたイオンの軌道を計算し、その結果を表示するプログラムである。課題C-2のみで利用される。**END** ボタンが押されるまで入射イオンの向きをランダムに変えながら軌道計算を実行し続ける。プログラムを実行すると図B1のようなグラフが現れる。

- **X-Y グラフ**: 四重極質量分析計の断面 (**X-Y** 平面) 上のイオン軌道を描く (図 B1、図 B2 参照)。
- **Z-X グラフ**: 四重極質量分析計の **Z-X** 平面上でのイオン軌道を描く。入射イオンが分析計を透過した場合、モニターに **detect** のマークが赤く点灯する。
- **Stability Diagram** (安定領域図): 設定された質量 **M [u]**、周波数 **frequency [MHz]**、振幅 **Vac [V]**、**Vdc [V]** 等によって計算されたパラメーター (**a, q**) が、安定領域のどこに位置するか表示する。「**q1**」, 「**q2**」のテキストボックスには設定された傾き **a/q** の直線と安定領域の交点における **q** の値を表示する。また、「**M/ΔM**」はその時の質量分解能の値を表示する。
- メッセージウィンドウ: **END** ボタンを押したときに、四重極質量分析計に入射したイオン数と、検出イオン数の結果を表示する。

2-2. 「Mass Spectrum」プログラム【課題C-3~C-5】

四重極質量分析計にランダムに入射したイオンの軌道計算を繰り返し行って透過したイオン強度を求め、質量スペクトルを描く計算プログラムである。このプログラムではメインウィンドウの **a/q**, **start mass [u]**, **stop mass [u]** の設定値に従って、**Vac**, **Vdc** の値は自動的に変わるため、**Vac**, **Vdc** の値を設定する必要はない。

■ パラメータ設定の手順

1. 例えば調べたい質量範囲が **M = 17.5~18.5** であるとき、**start mass [u] = 17.5**, **stop mass [u] = 18.5** と入力する。**mass step [u]** (質量ステップ) は与えられた課題に合わせて各自が適切な値を設定する必要がある。質量ステップを粗く (大きく) 設定すれば計算時間は短くなるが、スペクトルの詳細が不明確になる。ステップを小さく設定するとスペクトルの細かい構造を調べることができるが、計算に長い時間がかかる。
2. パラメータ **a/q** は質量分析計の分解能を決める。課題の指示通りの値を設定すること。
3. その他の入力項目についてはテキスト中の指示通りに入力する。

■ 計算の実行手順

1. メニューの「**Mass Spectrum**」をクリックすると、ダイアログボックスが現れる。
2. 「**gas_data**」フォルダの中にある質量スペクトルのデータ・ファイル (例えば「**H2O**」ファイル) を選択してクリックすると、質量スペクトルを表示させるウィンドウが現れ、計算を開始する (図 B3 を参照)。なお、グラフの操作については以下を参照すること。

3. 計算を途中で止めたいときは、メインウィンドウの **cal. stop** ボタンを押す。
4. 計算が終了すると **Message Window** に「END」と表示される。

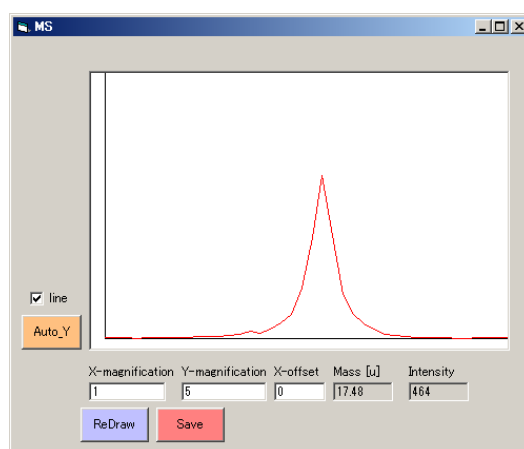


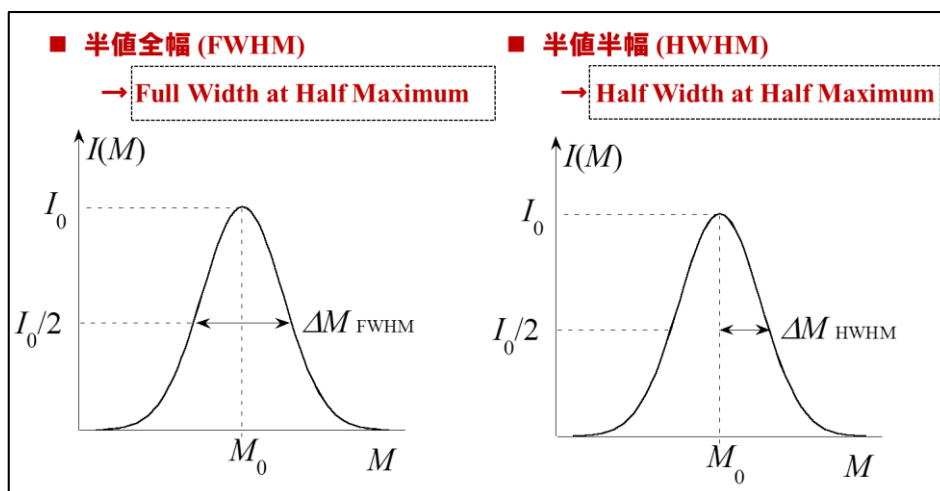
図3. 質量スペクトルの測定例

■ 質量スペクトルグラフの操作及び「質量」と「ピーク値」の読取り

- グラフ全体を表示したいときは、**Auto-Y** ボタンを押す。
- スペクトルのピーク質量を調べるには、マウスのカーソルをピークに合わせ「**Mass [u]**」ボックスの数値を読み取る。また、その時のスペクトルのピーク値は「**Intensity**」ボックスの数値に表示される。
- 「**X-offset**」値は、例えば「**-0.1**」を入力して再描画ボタンを押すと、スペクトルの位置が左に **0.1 u** だけずれて表示される。
- グラフの拡大、縮小を手動で行いたいときは、「**X-magnification**」、「**Y-magnification**」の値を適宜変更し、**ReDraw** ボタンを押す。例えば **M = 17.5~18.5 u** の範囲で表示されているグラフの「**X-magnification**」の値を「2」と設定すると、**M = 17.5-18.0 u** の範囲だけが拡大表示される (**M = 18.0-18.5** の領域が見えなくなる)。
- **Save** ボタン: 描いたスペクトルをテキストデータとして保存する。

■ 半値幅とは

質量スペクトルの半値幅とは、下記の図の通りであり、ピーク値の半分の値における質量幅を表す。課題C-3, 4で読み取るスペクトル幅はFWHMである。



■ 課題 C-5 での質量スペクトル強度の求め方

課題C-5では、スペクトル強度比を求める必要がある。この場合、スペクトルのピーク値ではなく、スペクトルの面積を計算する必要がある。本課題ではスペクトル面積に相当する計算を行うための **Sum signal** ボタンがある。手順を以下に示す。

1. 下図の影で覆われたスペクトルの強度を求めたいとする。スペクトルの値が十分に小さくなる質量範囲(M_left, M_right) の値を読み取り、それを赤点線で囲んだテキストボックス“M_left [u]” と “M_right[u]” に入力する。
2. **Sum signal** ボタンを押すと、スペクトル強度がテキストボックス“Sum”に表示される。

(注意) 質量数が異なるスペクトルの強度を比較する場合には、同じ質量ステップ(質量分解能)で測定したスペクトル同士を比較する必要がある。異なる質量ステップで求めたスペクトル同士を比較することはできない。

