リニアイオントラップからの 新しいイオン引き出し方法の開発

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

博士課程前期2年 質量分析グループ 加納英朗

目次

1	はじめ)に
2	リニアイオントラップの動作原理	
	2.1	リニアイオントラップ
	2.2	リニアイオントラップからのイオンの排出
	2.3	リニアイオントラップの利点
3	実験装置の設計と製作	
	3.1	電極構造の決定
	3.2	装置の設計と製作
	3.2	リニアイオントラップへの電圧印加について36
	3.3	イオンの生成方法について40
4	軸方向	回排出による予備実験
	4.1	イオンの生成と蓄積の確認43
	4.2	挿入極板の追加がトラップの動作に及ぼす影響
5	トラッ	・プ軸と直交する方向へのイオン排出65
	5.1	イオン直交排出の確認66
	5.2	RF電圧に関するパラメータ
まとめ	5	81
謝辞82		
参考文献83		

1 はじめに

空港の税関における違法薬物の密輸阻止等において、当該物質を現場で直ちに 同定する「その場分析」ができれば非常に有用である.このような用途への応用 が考えられるイオン化法として、Robert B. Cobyらによって2005年に開発され た、"Direct Analysis in Real Time (DART) "と呼ばれるイオン化法がある [1]. DARTは、①試料の前処理が不要であり、②気体・液体・固体を問わずイオ ン化することができ、③大気圧下でイオン化できるという特徴があり、その場分 析に適している.DARTを用いて試料採取現場での測定を行う場合、前処理の施 されていない現場試料は非常に多種類の物質が混合された状態でイオン化され る.そのような混合物質の中には、整数質量が等しい分子等も含まれる可能性が あるため、正確な物質の同定を行うには高い質量分解能が不可欠となる。そこ で、DARTイオン源を小型で高分解能が得られる質量分析装置である多重周回飛 行時間型質量分析装置 (MULTUM) [2]に接続することで、現場での分析を実現 できると考えられる.MULTUMは、Fig.1に示すように、4つの扇形電極を用い



Fig. 1 扇形電極によるイオンの多重周回

て飛行するイオンの軌道を曲げ,∞の形の軌道上を何度も周回させる。一般に, 飛行時間型質量分析装置では,イオンの飛行距離が長くなればなるほど質量分解 能が向上する.MULTUMでは,∞字型の軌道を多重周回させることで,長い飛行 距離を確保し,小型の装置でありながら高い質量分解能を得ることができる.

しかしDARTイオン源を用いて大気圧下でイオン化した試料をMULTUM等の飛 行時間型質量分析計へと導入するためには以下のような問題がある.DARTを用 いた試料のイオン化においては,試料は連続的にイオン化されるが,飛行時間型 質量分析計で質量分離を行うには,イオンをパケット化してパルス的に質量分離 部へと打ち込む必要がある.この問題に対する解決策として,Fig. 2に示す直交 加速(OA)法[3]によるイオンのパルス化が考えられる.OA法は,連続的に導入 されてくるイオンの流れと直交する方向に電場をパルス的に印加し,イオン流の 一部分をパケット化する方法である.このOA法を用いたMULTUMへのイオン導



Fig. 2 直交加速 (OA) 法

入により、DARTのような大気圧イオン化法とMULTUMとの接続が可能となる. しかしながら、OA法によるイオンの打ち込みは、連続的に生成されるイオンの 一部しか分析に用いることができないため、イオンの大半が捨てられてしまうと いう問題がある.例えば、違法薬物の分析を行う場合を考える.違法薬物には分 子量 200 程度のものが多いため、ここでは*m/z* = 200程度のイオンを想定する. ここで、OA法におけるイオンの利用割合は以下の式で表すことができる.

連続イオン流のイオンの速度は3000 ~ 4000 m/s程度である.一度に加速され るイオンパケットの長さはMULTUMの扇形電極の大きさにより制限される。本 研究室が開発した最も小型のMULTUMであるMULTUM-S[4]では,約 5 mmまで の長さのイオンパケットを周回させることができ、これが上限となる。そしてパ ケット化されたイオンをMULTUMへ打ち込み測定を行う周期は、MULTUMでの 質量分離、データ取得に要する時間、および電源電圧の降下などの要因によって 制限され、およそ1msとなる。その間、イオンはパケット化されず、捨てられ続 ける、上記の例において概算すると、少なく見積もっても99.8%以上のイオンが 捨てられていることになる。これらの捨てられるイオンを蓄積しておき、分析に 用いることができれば、微量な試料の測定に有利となる。そこで、OA法による パケット化の代わりに、イオントラップを用いてイオンを蓄積し、その後パルス 的に排出してMULTUMへ導入する方法が考えられた。このようなイオントラッ プによるイオンのパケット化については、すでにFig. 3に示すポールトラップ[5] を用いMULTUMへイオンを入射する方法が大阪府立大学の岩本らのグループに よって実現されている[6]。本研究ではイオンを蓄積するイオントラップとして、 Fig. 4に示すリニアイオントラップ[7]を用いてMULTUMへの導入を行う方法を開 発した.



リニアイオントラップはポールトラップに比較して以下の2つの点で優れている。①入射されたイオン量に対する蓄積されるイオンの割合が高いこと、②ト ラップ容量が大きいことの2点である。これら2つの特長により、リニアイオン トラップと飛行時間型質量分析装置を組み合わせることができれば、ポールト ラップを用いるよりも、試料を有効に使えるようになる可能性がある。

しかし、リニアイオントラップからイオンをパルス的に排出させる良い方法が これまでなかった.ポールトラップにおいては、Fig. 3に示すエンドキャップに 排出用電圧をパルス的に印加するなどして、イオンのパルス排出が可能である が、リニアイオントラップにおいてはFig. 4に示す押し戻し電極に同様に排出用 パルス電圧を印加しても、排出電場がトラップ内部に十分到達しないためパルス 的な排出ができない.この問題を克服するために、Fig. 5に示すようにリニアイ オントラップのロッド電極間に電極板(挿入極板)を挿入し、これに排出用パル ス電圧を印加することで、蓄積されたイオンをロッド電極の間隙から排出させる という新しい方法が考案された[8].動作原理については2.2章に詳しく述べる が、この方法では、イオンの蓄積中は極板の電位をロッド電極の中間電位に固定 しておき、イオンの排出時のみ極板にパルス的に排出電圧を印加する.本研究で は、実際に上記のようなリニアイオントラップ装置を製作し、イオンのトラップ と排出が可能であることを実証することが目的である.



Fig. 5 ロッド電極間隙からのイオン排出

2 リニアイオントラップの動作原理

この章では、一般的なリニアイオントラップについて述べた後、本研究で用いた軸直交引き出し型リニアイオントラップについて説明する.

2.1 リニアイオントラップ

2.1.1 イオントラップの形状

リニアイオントラップは、Fig. 6に示すように互いに平行に配置された4本の



Fig. 6 リニアイオントラップ

ロッド電極と、それらと直交する2枚の押し戻し電極からなるイオントラップで あり、イオンはこれら6つの電極に囲まれる空間にトラップされる。ロッド電極 に対しては、隣り合うロッド同士に振幅が等しく位相が反転した交流電圧が印加 されている。この交流電圧により、ロッド電極で囲まれた空間において

$$x^2 - y^2 = const \tag{2.1}$$

で表される直角双曲線形状の等電位線をトラップ軸と直交する断面に生じさせ、 2.1.2節で説明する原理によってイオンの閉じ込めを行う.

従って、ロッド電極近傍までイオンの蓄積領域とするためには、ロッド電極断面 形状は(2.1)式で表されるものと同様の直角双曲線形状としなくてはならない。

2.1.2 イオンの閉じ込め

リニアイオントラップのイオン閉じ込めは、ロッド電極に印加された交流電圧 および押し戻し電極に印加された直流電圧によって行われる。次ページFig. 7に 示すように、断面が(2.1)式で表される直角双曲線になっている4本のロッド電極 に、直流電圧Uと交流電圧Vcoswtを印加する場合を考える。このとき4本のロッ ド電極に囲まれた空間では

$$\varphi = (U + V \cos \omega t) \frac{(x^2 - y^2)}{r_o^2}$$
 (2.2)

で表されるポテンシャルが *x-y* 断面に生じる.ここで *x*軸, *y*軸の原点はロッド電極の内接円中心にとった.また, *r*_o はFig. 7に示すように,ロッド電極の内接円 半径を表す.



Fig. 7 ロッド電極への電圧印加

(2.2)式で表されるポテンシャルにより, ロッド電極に囲まれた空間には, それぞ れ x方向, y方向に

$$\begin{cases} E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -(U + V \cos \omega t) \frac{2x}{r_o^2} \\ E_y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} = (U + V \cos \omega t) \frac{2y}{r_o^2} \end{cases}$$
(2.3)

で表される電場が生じる. 質量*m*, 電荷*e*をもつイオンの場合, 電場中でのイオンの運動方程式は*x*, *y*方向それぞれ

$$\begin{cases} m \frac{d^2 x}{dt^2} + 2e(U + V \cos \omega t) \frac{x}{r_o^2} = 0 \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} - 2e(U + V \cos \omega t) \frac{y}{r_o^2} = 0 \end{cases}$$
(2.4)

と表すことができる. ここで,

$$\omega t = 2\xi , \qquad a = \frac{8eU}{mr_o^2 \omega^2} , \qquad q = \frac{4eV}{mr_o^2 \omega^2}$$
(2.5)

のように置換すると、(2.4)式はMathieu方程式と呼ばれる次の微分方程式

$$\begin{cases} \frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a + 2q\cos 2\xi)x = 0\\ \frac{d^2 y}{d\xi^2} - (a + 2q\cos 2\xi)y = 0 \end{cases}$$
(2.6)

となる。Mathieu方程式の解は詳しく解析されており[9], x方向の一般解は

$$x = Ae^{\mu\xi} \sum_{-\infty}^{+\infty} C_{2s} e^{2is\xi} + Be^{-\mu\xi} \sum_{-\infty}^{+\infty} C_{2s} e^{-2is\xi}$$
(2.7)

で表される[10]. y方向についても符号のみ異なり解の形は同じである.

ここで、A、Bはイオンの初期条件で決まり、 C_{2s} , μ は a と q のみで決まる関数 である. この解は時間が経過してもイオンが一定振幅を越えない安定な軌道をた どる安定解と、時間とともに振幅が無限に増大する不安定解とに分けられる. 安 定解においてはイオンがトラップ内部に安定に閉じ込められることになる. Mathieu方程式の解が安定解を与える a, q の関係は (a, q) 平面に図示するこ とができる. このような図は安定領域図 (stability diagram) と呼ばれており、 Fig. 8に示すものである.



Fig. 8 安定領域図

a, qは(2.5)式に示したようにロッド電極への印加電圧U, V の関数であるので, この領域に入るようにロッド電極への印加電圧を調整することで,イオンを発散 させずに閉じ込めることが可能となる. a, q << 1 の場合,トラップ内に閉じ込 められたイオンの運動は(2.7)式を断熱近似により解析的に解くことによって求ま り,

$$x(t) = A_o \left(1 + \frac{q}{2} \cos \omega t \right) \cos \omega_o t \tag{2.8}$$

ここで,

$$\omega_o = \frac{\beta\omega}{2} \quad , \quad \beta^2 = a + \frac{q^2}{2} \tag{2.9}$$

となる.y方向の運動も同様に表される.この運動は,

$$\psi_{eff} = \frac{m\beta^2 \omega^2}{8e} \left(x^2 + y^2 \right)$$
(2.10)

で与えられるポテンシャル中におかれた質量*m*,電荷*e*の粒子の運動と同じである.

(2.10)式のψeffは有効ポテンシャルと呼ばれる。閉じ込められたイオンはこの調 和振動ポテンシャル中で角周波数ω。の調和振動を行い,その運動の振幅は閉じ込 め用RF電圧の周波数ωで変調されたものである。

今回製作したリニアイオントラップでは,ロッド電極に直流電圧Uは印加せ ず,交流電圧Vcosωtのみを印加した状態で用いた.従って a の値は 0 となり, Fig. 8に示した安定領域図内の赤線で示した領域においてイオンがトラップされ る.

残るz方向, すなわちリニアイオントラップの軸方向へのイオンの閉じ込めは, 押し戻し電極への直流電圧の印加により達成される. 押し戻し電極に印加された 直流電圧によるポテンシャルは, 導体であるロッド電極の存在により, トラップ の内部深くまでは到達せず, Fig. 9に示すようなポテンシャルを生成する. この井 戸型に類似した形状のポテンシャルにより z 軸方向へのイオンの閉じ込めを行 う.

このような閉じ込め原理から、リニアイオントラップでは z 軸方向の長さを長くするだけで、イオンの蓄積容量を大きくとることができる.



Fig. 9 z軸方向へのイオン閉じ込め

2.2 リニアイオントラップからのイオンの排出

リニアイオントラップに蓄積されたイオンを飛行時間型質量分析装置へ導入するには、イオンをパルス的に排出する必要がある。リニアイオントラップからイオンを排出する方法は、大きく分けてイオントラップの軸方向へ排出する方法と、イオントラップの軸と直交する方向へ排出する方法の2つが考えられる。

トラップの軸方向ヘイオンを排出する方法は,押し戻し電極に排出用の電圧を 印加することで達成できる.しかし,Fig. 9に示したように,押し戻し電極に印 加された電圧によるポテンシャルは,トラップの内部まで十分に到達しないた め,軸方向への排出では蓄積された全イオンが1つにまとまったイオンパケット の形でイオンを排出することができず,飛行時間型質量分析装置へのイオン導入 には適さない.

そこで、トラップ軸と直交する方向へ排出する方法について考える。トラップ 軸と直交する方向へ排出する方法としては、例えばFig. 10に示すように、ロッド 電極の1つにイオン排出用の穴を空け、ロッド電極に排出用のパルス電圧を印加 する方法が考えられる[11].しかしこの方法では、穴の空けられたロッド電極が



Fig. 10 ロッド電極に空けられた穴からイオンを排出する方法

イオンの閉じ込め用ポテンシャルを乱してしまう[11].またロッド電極の構造が 複雑になるため、加工が難しくなる.さらに、ロッドに印加する電圧について も、イオン閉じ込め用交流電圧と排出用パルス電圧の2種類の電圧を速やかに切 り替えて印加できるようにしなくてはならないため、電源回路の設計が難しくな る.

そこで別の方法として、ロッド電極の間隙からイオンを排出させる方法を考え る. この方法を実現するためには、トラップ内部に蓄積されたイオンに対して ロッドの間隙へと向かわせるような排出電場を印加する必要がある.しかし、こ のような電場を仮にリニアイオントラップの外部から印加したとしても、導体で あるロッド電極に囲まれたイオン蓄積領域には十分に電場が到達しない.そこ で、Fig. 11に示すようにロッド電極の間隙に板状の電極(挿入極板)を挿入し、こ れに排出用パルスを印加する方法が考案された[8].この方法では、極板をロッド 電極間に挿入することにより、ロッドに囲まれたイオンの蓄積領域に排出用パル ス電場を十分到達させることができる.



Fig. 11 挿入極板の挿入によるイオンの排出方法

次に、ロッド電極間のどのような位置に挿入極板を挿入すべきかについて考え る.ロッド電極に印加されている交流電圧は、2.1章で述べたように隣合うロッ ド同士に180度異なる位相の電圧が印加されている.そのため、ロッド電極の中 間では、電位が時間的に変化せず一定である.そこで、ロッド電極の中間位置に 極板を挿入することとすれば、イオンの蓄積中は挿入極板の電位を一定のロッド 中間電位に維持しておくだけでイオンの蓄積に影響を及ぼさないようにできる. そのため挿入極板に交流電圧を印加する必要がなく、印加する電圧は排出用パル スのみになるため、電源の設計が容易となる.以上の理由から、挿入極板はロッ ド電極の中間位置に挿入することとした.なお、本研究で製作した装置では、 ロッド中間電位はGNDである.

イオンの排出時には、まずイオンをトラップするためにロッド電極に印加して いる交流電圧を速やかに停止する.これは、交流電圧が印加されたままの状態で イオンの排出を行うと、排出されるイオンの加速エネルギーが交流電場によって 変化してしまうためである.その後ただちに挿入極板に排出用パルス電圧を印加

することで、蓄積されたイオンをイオンパケットとして同時刻に排出することが できる.

2.3 リニアイオントラップの利点

第1章で述べたように、MULTUMへのイオンの打ち込みに関しては、既に Fig. 12で示すポールトラップを用いた方法が実現されている。ここでは、本研究 のテーマであるリニアイオントラップを用いる方法の利点について説明する。

ポールトラップにおけるイオンの閉じ込めは、リニアイオントラップでx,y方 向へのイオン閉じ込めに用いた交流電場による閉じ込めを,x,y,z方向全てに 対して行うことで達成される.これを実現するため、ポールトラップの電極構造 はFig. 12に示すように、トラップ軸を対称の軸とする回転双曲面形状となってい る.イオンを蓄積する理論的な原理は、リニアイオントラップの蓄積原理と同じ



蓄積されたイオン

Fig. 12 ポールトラップ

である。イオンを蓄積するには、リング電極のみに閉じ込め用交流電圧(以降、 RF電圧と呼ぶ)を印加しておき、エンドキャップはDC電位もしくはGNDとして おいても蓄積できる。ポールトラップではエンドキャップに排出用パルス電圧を 印加するだけで,蓄積されたイオンをトラップ軸方向ヘパルス排出することがで きた.従ってリニアイオントラップに比べてイオンのパルス排出を容易に実現で きた.一方,リニアイオントラップに蓄積されたイオンをパルス排出するために は,2.2章で述べたような構造が必要となる.しかしながら,ポールトラップに 比べてリニアイオントラップには下記のような利点がある.

①入射イオン量に対する蓄積イオン量の割合が高い

②蓄積容積を大きくできる

①に関して、ポールトラップでは、蓄積されるイオンはトラップ軸に沿って入 射し、エンドキャップに空けられた小さな穴を通ってトラップ内に入る.このと き、ポールトラップにおいては、イオンがトラップ内で捕らえられずにエンド キャップに衝突したり、そのまま素通りしてしまうことがある[11].そのため、 ポールトラップでは入射してくるイオン量の一部しか蓄積することができない. 一方、リニアイオントラップでは、イオンの入射方向にはDC電圧しか印加されな いため、イオンの入射・閉じ込めが比較的容易となる.またイオンの入射方向に 細長い形状であるため、トラップ中に導入されたバッファガスと入射イオンが衝 突する空間の距離が長い.このような特徴から、リニアイオントラップではバッ ファガス密度が十分高く、入射イオンのエネルギーが小さい、特定の条件下にお いて、入射イオン量の100%を蓄積可能というシミュレーション結果も報告され ている[12].

次に②に関して、トラップの内接円半径が一定とした場合、球形のイオン蓄積 領域を持つポールトラップはトラップの容積を拡大することができないのに対 し、円筒形のイオン蓄積領域を持つリニアイオントラップは、軸方向への長さを 延長するだけで容易にイオンの蓄積容積を拡大できる利点がある。従って、蓄積 容量を増加させる場合には、リニアイオントラップの方が実用面で有利である。

3 実験装置の設計と製作

実験装置の製作に先立ち,装置各部の長さや印加電圧の大きさなど,具体的な パラメータを決定した.

3.1 電極構造の決定

3.1.1 製作する装置に要求される条件

I 装置全体の外形寸法

本研究では、ポールトラップからMULTUMへのイオン打ち込み実験[6]に用いら れていた真空チャンバーをそのまま流用し、チャンバー内のイオントラップを ポールトラップからリニアイオントラップへと置換して実験を行うこととした. イオントラップ用真空チャンバーの内部は半径 13.5 cm、長さ 16 cmの円筒形で ある. 従って、製作するリニアイオントラップは固定用の部品などの周辺部品を 含めて、全体がこのチャンバー内に十分収容できる寸法とせねばならない.本実 験で用いた真空チャンバーの長さや配置を表した図を次ページFig. 13に示す.



Fig. 13 真空チャンバー配置図

2010年2月2日火曜日

II イオンの時間収束

同一の質量電荷比をもつイオンであっても,排出用パルス電圧を印加されてイオ ンが加速を始める時刻における,イオンの初期位置・初期速度のバラツキによっ て,検出器に到達する時刻にバラツキが生じる.このような検出器到達時刻のバ ラツキは,質量分解能を低下させる.そのため,イオンの初期条件の違いによる 検出器までの到達時間の差を小さく収束させる必要がある.本研究では,イオン の時間収束のために二段階加速法を用いることとした.二段階加速法とは,Fig. 14に示すようにイオンの加速を2つの段階に分けて,それぞれ異なる電場強度で 加速する方法である.



Fig. 14 二段階加速法

二段階加速法について以下で簡単に説明する.二段階加速法では,質量 m,電荷 e のイオンをまず電極 I と電極 II の間に印加されている 1 段目の加速電場 E₁で加 速する.このとき,イオンの初期位置の違いによって電場 E₁から受けるエネル ギーが異なる.運動方程式に従って,1 段目加速領域の中心線上にあるイオンが 検出器に到達するまでの飛行時間を計算すると,

$$t = \left(2s\sqrt{k} + 2D\frac{\sqrt{k}}{\sqrt{k}+1} + L\right)\sqrt{\frac{m}{2e\left(V_1 + V_2\right)}}$$
(3.1)

となる、ここでkは

$$k = \frac{V_2}{V_1} \tag{3.2}$$

とおいた.ここで, Fig. 14のイオンA, Bのように1段目加速領域の中心軸上から位置が外れたイオンについても,

$$L = 2s(\sqrt{k})^3 - 2D \ \frac{k}{\sqrt{k+1}}$$
(3.3)

ととれば、検出器面へのイオンの飛行時間が1次のオーダーで収束する. これは 直観的には、検出器までの距離が長いイオンAの方が、Bよりも多くのエネル ギーを1段目の加速で獲得するために飛行速度が速く、検出器面でちょうどイオ ンAがイオンBに追いついているものと理解できる.

二段階加速法では、上述の原理によりイオンの初期位置の違いによる検出器到 達時間の差を収束させる。本研究では、Xeイオンを試料として用いたときの検出 器到達時刻のバラツキを 20 ns程度以下に収束させることを目標とした。

Ⅲ 出射されるイオンパケットの,進行方向と直交する方向のサイズ 出射されるイオンパケットのサイズは,MULTUMを周回させることができる大 きさにしなくてはならない.周回可能なイオンパケットの大きさはMULTUMの セクター電極の大きさによって決まる.本研究では,MULTUM-Sにおいて確実に 周回可能なイオンパケットのサイズを目標とし,Fig. 15に示すように長さ 5 mm,幅1mm以内のサイズを目標として設定した.



周回可能なイオンパケットのサイズ

IV その他の条件

本研究では,真空チャンバーや検出器などはポールトラップによるMULTUM打ち込み実験目的で作られたものを流用した.そのため,Fig.13に示したように, リニアイオントラップと検出器との間には,途中に円形スリットなどが固定されている.これらのスリットは,本研究の目的とは関係のないものである.しかしながら,リニアイオントラップからパルス排出されたイオンを,検出器に到達させるためには,これらスリットの存在も考慮してイオンパケットを排出する必要がある.これらの条件は,本研究における実験上の制約として,設計に盛り込まれなくてはならない.

3.1.2 電極構造

3.1.1節の条件を満たす電極の構造として, Fig. 17, Fig. 18に示すような電極 構造を考案した. ただし, 図中のx, y, z軸はFig. 16で定義するようにとった.



Fig. 16 x, y, z 軸の定義



Fig. 17 電極配置図(x-z 断面図, この図ではロッド電極は描いていない)



Fig. 18 電極配置図(x-y 断面図)

ロッド電極の間に挿入する電極板はa1, a2, b, c1, c2の5枚あり, ロッド電極 の内接円に接するように配置している. リニアイオントラップを出たイオンは, 直後に配置された四角い筒状のd1, d2電極内を通過する. 各電極の役割について は後述する. また本研究では,加工の容易さからロッド電極は円柱で代用した. このような断面が直角双曲線でないロッド電極を用いた場合は,四重極以上の高 次多重極場が生じイオンをトラップすることができる容積が小さくなる[13] [14]. 断面が直角双曲線ではない円柱状のロッド電極を用いた場合に生じる高次 多重極場の中で最も影響が大きいのは六重極場である. この六重極場を打ち消す ため,本研究ではFig. 19に示すようにロッド内接円半径:ロッド半径の比は 1: 1.147 を採用した. ロッド電極の内接円半径 ro は 5 mm, ロッド電極半径は 5.74 mmである.



Fig. 19 ロッド半径と内接円半径の比

この電極構造は、3.1.1節の各条件に次のように対応させている。

I 装置全体の外形寸法

装置を固定する部品等を考慮しても、十分に真空チャンバー内に収容可能な大き さである.

II イオンの時間収束

電極 b, d1, d2 に印加するパルス電圧を調整することで,二段階加速法を用い て任意の位置でイオンを時間収束させる.なお,イオンの初期運動エネルギーの 違いによる検出器到達時刻の分散は,二段階加速法では収束させることができな いが,加速電圧を十分大きく設定することにより初期エネルギーの違いによる影 響を小さく抑えることができる.

Ⅲ 出射されるイオンパケットのサイズ

Fig. 17におけるal, a2電極へ正電圧を印加することによって, 排出されるイオ ンパケットの z 方向の広がりを調整する.またFig. 18におけるcl, c2電極も同 様に, イオンパケットの y 方向の広がりを調整することを意図した設計となって いる. この設計において実際にイオンの y, z 方向への広がりを, 条件の範囲内 に収束させることが可能かどうかについては, 次節のシミュレーションでイオン の軌道を計算することによって検討している.

IV その他の条件

リニアイオントラップから検出器に到達するまでの経路に存在する,円形スリットを通り抜けられるようにするには,al,a2,cl,c2の各電極に印加する電圧によってイオンパケットのサイズを調整することで対応する.これについても,次節のシミュレーションによって排出されたイオンの軌道を計算することで検討した.

なお、2つの箱型電極のうち、d2電極に関してはポテンシャルリフト[15]とし ての働きを兼ねさせる設計となっている。以下に電極d2のポテンシャルリフトと しての動作について説明する。電極 b-d1 間, d1-d2 間で二段階加速されたイオ ンが電極d2を通り抜け、検出器に向けて飛行する際、d2に印加されている加速用 の負電圧が印加されたままの状態であると、電極d2を出たイオンには直後にd2 に向けて引き戻される力が働く。この力により加速されたイオンの運動エネル ギーが減少してしまう。そこで、Fig. 20に示すように箱型の電極d2内部をイオン が通過中に、d2の電位を周囲の真空チャンバーと同じGND電位に合わせるとい う操作を行う。箱型電極d2内部を通過中のイオンは、d2の電位が変更されても力



Fig. 20 ポテンシャルリフトとしての電極d2の動作

テンシャルリフトとして動作させるため、電極d2に印加する加速電圧は、イオン が電極d2内部に入るまでの時間 ta だけタイミングを遅らせてから速やかにGND 電位に変更する.

3.1.3 イオン軌道のシミュレーション

3.1.1節の III 及び IV の条件について, 3.1.2節の方法でイオンを空間収束させ られることを確かめなくてはならない. また,印加するパルス電圧は II の時間 収束条件についても同時に満たさなくてはならない. これら II ~ IV の条件を全 て同時に満たすような印加電圧についてシミュレーションにより検討を行った. その結果, x 軸, y 軸方向への初期位置分散が 1 mm以内, z 軸方向への初期位 置分散が 6 mm以内のイオンであれば,上記の条件を全て同時に満足する電圧設 定を見つけることができた.従って上述の範囲内に蓄積されたイオンに関して は,3.1.1節の条件を満足するような排出を行うことができる.上述の範囲外に 蓄積されたイオンについては,本研究ではシミュレーションできておらず,うま く排出されない可能性がある.本研究では,このような上述範囲外のイオンをう まく収束させて排出する設計を見つけることができず,やむを得ずこれらイオン の損失を無視している.

イオンの空間的な収束についてシミュレーションした結果をFig. 21, Fig. 22 に示す.



Fig. 21 z 軸方向のイオン軌道計算



Fig. 22 y 軸方向のイオン軌道計算 28

各極板へ印加した電圧は以下の通り:::

al, a2:180V b:630V c1, c2:530V d1:-305V d2:-1500V

Fig. 21ではリニアイオントラップのトラップ領域の中心を z = 0 とし, z 軸方向に長さ 6 mmの範囲で分散したイオンを出射するシミュレーションを行っている. またFig. 22では、トラップの軸を y = 0 とし、y 軸方向に長さ 1 mmの範囲で分散したイオンを出射している. シミュレーション結果から、z 軸方向、y 軸方向ともに直径 5 mmの円形スリット、直径 8 mmの円形スリット及び検出器に設けられた 8 mm × 8 mmの正方形のスリットをイオンが通過できることがわかる. また、MULTUM設置を想定している位置において、イオンの空間的広がりは z 軸方向に 1 mm、y 軸方向に 1.65 mmであり、条件 III の 1 mm × 8 mm という大きさの上限条件以下に収束している.

次に,条件 II を満たすため,イオンの時間的な収束についてシミュレーショ ンした結果をFig. 23に示す. Fig. 23は,トラップの軸を中心に x 軸方向に± 0.5mmの範囲で分散したイオンを出射し,x 軸方向の各地点を通過する時刻を縦 軸にとったシミュレーション結果である.時刻は,トラップ中心軸上から排出さ れたイオンが各地点を通過する時刻を基準として,それとの差で表している.例 えば,トラップの軸からx 軸方向に 10 cm離れた位置を通過する時刻は,最も早 いイオンと最も遅いイオンとの間でおよそ 90 nsほどの差があることを表す.シ ミュレーションでは,検出器の検出面において,イオンの到達する時刻の差を 13 nsまで収束させることができ,II の条件を満たしている.



Fig. 23 イオンの時間収束

なお,リニアイオントラップ中に蓄積されたイオンは,2.1.2節の(2.10)式で表 される有効ポテンシャル中に閉じ込められ,調和振動をする.

$$\psi_{eff} = \frac{m\beta^2 \omega^2}{8e} \left(x^2 + y^2\right)$$
(2.10)

ここで、係数 <u> $m\beta^2\omega^2$ </u> は時間的に一定な定数であるため、理論上イオンは閉 じ込め用RF電圧からはエネルギーを受け取らない. 従って、トラップ内のイオン の運動エネルギーは、主に熱運動のエネルギーよって決まるが、これは 1 eV程 度以下であり、加速電場から受け取るエネルギー(約 1.5 ~ 2.0 keV)に比べると 十分小さい. 以上の理由により、シミュレーションでは、計算を容易にする目的 で初期運動エネルギーを無視し、いずれも挿入極板に排出電圧を印加する直前の イオンの初期速度は0と見なしている.

3.2 装置の設計と製作

3.1章で決定した電極配置を実現させるため、リニアイオントラップの設計を 行った.装置の素材に関しては、加工のしやすさと材料入手の容易さから、電極 部分にはアルミニウム、絶縁部分にはアクリルをそれぞれ使用することとした. 装置の設計には、三次元CADソフトのVecterWorks2008を使用した.

リニアイオントラップのロッド電極の固定位置や平行度,挿入極板の固定位置 などは,装置を理論通り動作させるためには可能な限り精度良く作られていなけ ればならない.本研究では,部品の高精度な加工に一般的に用いられることの多 いNC工作機械を用いず,旋盤やフライス盤などの汎用工作機械のみを用いて,全 て自作している.そのため,可能な限り高い精度が出る構造となるように,設計 段階で以下のような工夫をした.

Fig. 24に挿入極板を固定している構造を示す. 4本のロッド電極を固定しているアクリル製のフランジに,挿入極板も一緒に固定する構造となっている.



Fig. 24 ロッド電極と挿入極板の固定

この構造においては、アクリル製フランジ単一の加工精度を高くすれば、ロッド 電極と挿入極板の相対的な位置関係の精度が高まる.従って、アクリル製フラン ジの加工精度が最も重要となる.また、ロッド電極の形状は、イオンのトラップ に関与しない装置外側の部分については、Fig. 24に示したように削り取ってあ る.この構造は、ロッド電極に印加されたRF電圧による電場が、排出されたイオ ンの運動に悪影響を及ぼすのを抑制することを意図している。

Fig. 25にアクリル製フランジの二面図を示す.



Fig. 25 アクリル製フランジ(挿入極板の設置位置を赤色で示した)

アクリル製フランジは、まずアクリル製の円盤を切り出し、その円の中心を基準 として x, y, z 軸それぞれの座標における構造を削り出していった. このような 座標を指定して削り出す加工方法を、二面図で指定した精度で行える汎用工作機 械として、縦フライス盤を用いた. 縦フライス盤は、回転する金属製の刃に対し て、加工する物体を載せた台が x, y, z の3軸方向に平行移動することで、複雑 な物体形状の精密な加工を行うことができる汎用工作機械である. 物体を載せた 台のx, y, z 軸それぞれの方向の位置決定は、目盛りダイヤルによって行われ る. この目盛りダイヤルの最小単位、即ち台の位置決定精度は 20 μmである. 従って,理想的には 20 μmの加工精度が達成可能であるが,実際には回転する 刃の摩耗や,刃と加工される物体の接触面での応力による変形などによって精度 は低下する.本研究では,およそ 50 μmの加工精度を達成することができたと 見なした.

また,挿入極板とロッド電極をアクリル製フランジのみで位置決めし固定する ために, Fig. 25に示したように挿入極板を固定する構造とロッド電極を固定する 構造とを,フランジの深さ方向(z 軸方向)で分離して作製するという方法を用い た.この設計は,同一平面内に挿入極板とロッド電極を固定する構造を両方とも 作製すると,アクリル製フランジの電極を固定する構造が非常に複雑化して構造 の厚み等が減少してしまい,アクリルの強度が低下して割れてしまうのを防ぐた めに採用した.

Fig. 26に製作したアクリル製フランジの写真を示す.



Fig. 26 製作したアクリル製フランジ

Fig. 27に設計した装置の全体図を示す.



Fig. 27 装置全体図

各挿入極板,箱型電極とロッド電極の位置や大きさなどは3.1.2節で述べた通り である.最後に3.1.2節で触れなかった,押し戻し電極の位置と大きさを表す断 面図をFig. 28に示す.


イオンを蓄積する領域の z 軸方向への長さは,設計・製作上の問題により当初 決定していた 30 mmより 4 mm長い,34 mmとした.これにより,イオンと ラップの蓄積容積が当初の設計より若干増大するが,イオンの排出においては特 に問題は生じない.



Fig. 29に製作したリニアイオントラップ装置全体の写真を示す.

Fig. 29 リニアイオントラップ装置全体写真

3.3 リニアイオントラップへの電圧印加について

3.3.1 ロッド電極へのRF電圧の印加

2.1章で示したように、リニアイオントラップを動作させてイオンをトラップす るためには、リニア電極にRF電圧を印加する必要がある。隣合うリニア電極同士 は、電圧の位相が180度異なるRF電圧を印加するため、周波数と振幅が等しく位 相のみ180度異なるRF電圧を生成しなくてはならない。このRF電圧の生成には、 ポールトラップで使用されていたアンプと共振回路を、Fig. 30で示したように異 なる2つの極性のRF電圧が生成されるように、2次側コイルの中心部を接地する 改造を施し、流用した、アンプからの正弦波出力を増幅する共振回路は、



Fig. 30 共振コイルの改造

Fig. 31に示すように空芯トランスの2次側コイルL2とリニアイオントラップの ロッド電極間の浮遊容量により共振周波数が決定される.



Fig. 31 共振周波数の決定

今回用いた共振回路では、2次側の L と C の値を調整する仕組みをもたなかったため、共振周波数は(3.1)式で表される値に固定したままで、1次側コイルに印加する交流電圧の周波数を調整することで共振をとった.

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \tag{3.1}$$

第4章以降で述べる実験では、2.1章で述べた *q* の値を変化させて実験を行った.ここで、*q* の値はリニアイオントラップのロッド電極に印加するRF電圧の周 波数と振幅の関数である.このうち、RF電圧の周波数は上述の理由により変更で きないため、実験ではRF電圧の振幅のみを変化させて *q* の値を調整した.

Fig. 32にロッド電極に実際に印加されたRF電圧の波形を示す.



Fig. 32 ロッド電極に印加されたRF電圧(配線調整前)

Fig. 32では位相の異なる2つのRF電圧の振幅が8%異なっているが,これはFig. 31においてWで表された配線部分による問題である.WはコイルL2とリニア電極 を接続する配線であるが,この配線の状態のわずかな違い(周辺の金属の存在や 配線の曲がり具合など)によって配線系統のインダクタンスが変化してしまい, RFの振幅に差が生じてしまう.そのため,実験に際しては毎回RF電圧の測定を 行い,可能な限り2つのRF電圧の振幅を一致させるように配線の状態を調整し た.しかしながら,調整をしてもなお,実験時のRF電圧振幅の差は最大で5%程 度残った.このRF電圧のわずかなアンバランスにより,挿入極板の挿入位置の電 位は,設計通りに時間的に一定な電位とはならない.そのため,本研究で製作し た装置では,極板の挿入によりイオンの蓄積になんらかの影響が生じる可能性が 残されてしまった.なお,Fig. 32における共振周波数は1574.3 kHzである.

3.3.2 挿入極板への排出パルスの印加

トラップ軸と直交する方向ヘイオンをパルス排出するためには,挿入極板 al ~ c2と箱状電極 d1, d2 に排出用のパルス電圧を印加する必要がある.シミュ レーション通りの理想的なパルス電圧を挿入極板に印加した場合に, Xeイオンが 1段目加速終了に要する時間は,およそ 1 µsほどのオーダーであった.従っ て,それよりも十分に早く電圧を変化させることのできるパルス電源が必要とな る.必要とするパルス電源のうち,電極 b, d1, d2に電圧印加するためのものに ついては,ポールトラップを用いたイオン排出研究[6]に使われていたパルス電源 を流用することができた.電極 al, a2, c1, c2に印加するためのパルス電源 は,プリント基板を用いてスイッチング回路を新規作成して用いた.Fig. 33に作 成したスイッチング回路の回路図を示す.



Fig. 33 スイッチング回路(同一のものを4つ作成)

この回路は、1.5 kVまでのパルス電圧を立ち上がり時間 50 ns以内で印加することができ、必要な性能を満たしている.

3.3 イオンの生成方法について

本研究で開発したリニアイオントラップの最終的な目標は,連続的に入射され るイオンをトラップ内に蓄積した後,時間的・空間的に収束させて出射すること である.しかし本研究では,考慮しなくてはならない要素を減らすため,まずは イオンの出射に絞って研究を行うこととした.そこで,トラップ内に蓄積するイ オンを外部から入射させずに,Fig.34に示すようにトラップに電子を打ち込んで トラップ内の中性ガスをイオン化し,内部で直接イオンを生成した.このような 方法をとることで,イオンがうまく入射されないなどの問題を回避でき,イオン の出射に関する問題だけを考慮すればよくなる.



Fig. 34 イオントラップ内部でのイオン生成

4 軸方向排出による予備実験

今回製作したリニアイオントラップの動作試験を以下の手順により行った.

第4章の予備実験:

Fig. 35に示すように、蓄積されたイオンをトラップの軸方向へ排出した.



Fig. 35 イオンのトラップ軸方向排出

この排出方法は,押し戻し電極に印加する押し戻し電圧を変化させることで,イ オンを押し戻し電極に空けられた穴から排出する.イオンはパルス的には排出さ れず,時間収束も空間収束も行われないが,既存の排出方法であり確実に排出で きるため,イオントラップ内でのイオンの生成確認や,製作した装置がリニアイ オントラップとして動作していることを確認するための予備実験に用いた.第4 章の予備実験では,Fig.35に示したように押し戻し電極出口から25 mm離れた 位置に検出器としてMCPを設置した.実験の手順は以下に示す通り.

①トラップ内部でイオンが生成されていることを確認

②生成されたイオンを一定時間蓄積した後排出し、イオンが蓄積できることを確認

ここで①及び②は,製作した装置がリニアイオントラップとして動作しているこ とを確認するための実験であるため,挿入極板を除去し通常のリニアイオント ラップの形で行った.次に,挿入極板を挿入した状態と挿入しない状態におい て,リニアイオントラップの特性に違いが出るのかどうかを調べるために以下の 実験を行った.

③イオンを連続的に生成,軸方向排出し,動径方向へのイオン閉じ込めに違いが あるかを調べる

④蓄積時間の経過による蓄積イオン量の減少速度に違いがあるかを調べ、極板の 挿入によるイオン蓄積寿命の変化があるかを調べる

なお、第4章の予備実験では、試料として Xe ではなく真空チャンバー内の残 留ガスを用いた。その理由は、予備実験を行った時点では装置材料として用いた アクリルからの水放出が非常に活発に起きており、何もガスを導入しない状態で も真空度が悪く、試料としてXeガスを導入できなかったためである。

これらの予備実験の後,第5章において,ロッド電極の間隙からイオンを直交 排出することが可能かどうかを確かめる実験(軸直交排出実験)を行った.

4.1 イオンの生成と蓄積の確認

4.1.1 イオンの生成確認

最初に、リニアイオントラップ内部へと電子が確実に打ち込まれ、トラップ内 部でイオンが生成されていることを確かめるため、トラップ内部で生成されたイ オンを蓄積せずにそのまま連続的に排出させる実験を行なった.この実験では挿 入極板は挿入せずに行った.

測定手順・実験条件

測定手順

- ①Fig. 36に示すように、リニアイオントラップの軸方向の一方の端にフィラメントを取り付けて、電子をトラップの軸に沿ってトラップ内に打ち込み、リニアイオントラップ内部で直接イオンを生成する。フィラメント電圧は3.5V、フィラメント電流は4.0Aで、フィラメントからのエミッション電流は480μA程度である。
- ②リニアイオントラップのロッド電極にはRF電圧を印加しておき、トラップ軸 と直交する方向のイオン閉じ込めを行う.一方,Fig. 36の2つの押し戻し電 極A,BにはDC電圧を印加し、軸方向へのイオンの排出を行う.
- ③Fig. 36に示すように、トラップ軸方向の延長に設置されたMCPにより、イ オンを検出する.
- ④ロッド電極に印加するRF電圧を変化させ、検出されるイオン量を調べることにより、検出されているイオンがトラップ内部で生成されたものであるかどうかを検討する.



Fig. 36 装置配置模式図

本実験ではイオンをパルス的に排出していないため、イオンはランダムなタイ ミングで検出器に到達する(Fig. 37).



Fig. 37 検出器に到達するイオン(赤矢印)

この出力信号から検出器に到達するイオンの流量を見積もるため, MCPに接続されたオシロスコープのカップリング抵抗値を1MΩに設定した. Fig. 38に示すよ

うに、オシロスコープとMCPを合わせた回路系は、浮遊容量とカップリング抵抗 によって構成される平滑回路となっている。



Fig. 38 信号の平滑

カップリング抵抗値を 1 MΩという十分大きな値にとることで、上記平滑回路の 時定数が十分大きくなり、MCPからの多数の出力信号の電荷が、浮遊容量の元と なる配線やMCP電極部等に蓄積して信号が平滑され、DC出力となる(Fig. 39).



 Fig. 39
 平滑後のDC出力信号

 (MCPからの出力はFig. 37と同じ)
 46

このDC出力電圧を用いてMCP出力信号電流の大きさを求めた。MCP出力信号電 流は検出器に到達するイオンの流量におよそ比例することから,検出器に到達す るイオン電流量を見積もることができる。

実験条件

・フィラメント電位:-70 V

・試料:残留ガス (真空度 4.4×10⁻⁴ ~ 4.6×10⁻⁴ Pa)

・RF周波数:1574.3 kHz, RF電圧:0~200V_{0-peak}の範囲で変化させた

・MCP電圧:-1.8 kV

・押し戻し電極A電位:+60V,押し戻し電極B電位:-80V

なお,押し戻し電極電位は,イオンの検出量が多くなるよう実験中に適宜調整す ることにより決定した.

結果と考察

残留ガスの主成分は、装置の絶縁材料として使用したアクリルから放出される 水と、大気に含まれる主なガスである窒素と酸素であると推測される.従って、 第2章で述べたリニアイオントラップの原理より、水・窒素・酸素のそれぞれが 安定領域から外れる境界においては、検出器へ到達するイオン電流量の急激な減 少が予想される.本実験の条件では、RF電圧が 103 V、160 V、183 Vを超える と、それぞれ水、窒素、酸素が安定領域を外れる.

Fig. 40の結果は、装置チャンバー内の残留ガスの主成分は水であると仮定する と予想とよく一致する。100 V近傍で水が安定領域から外れて検出器へ到達する 量が減少することで、イオン検出量の急激な減少が起きている。また、水に比べ ると変化量が小さいが、160 V近傍で窒素の不安定化によるものと思われるイオ ン検出量の減少も見られる。この結果より、トラップ内部への電子直接打ち込み によるイオン生成は期待通りにできることが確認された。



Fig. 40 検出器に到達するイオン電流量

4.1.2 イオンの蓄積確認

トラップ内でのイオン生成が正常に行われていることが確認できたため、次に 生成したイオンを一定時間蓄積できることを確かめる実験を行った.ここでも挿 入極板は挿入せずに実施した.

測定手順・実験条件

測定手順

- ①ロッド電極にRF電圧を印加する.
- ②さらに押し戻し電極A, Bにロッド電極に対して正電位の押し戻し電圧を印加し、トラップ内部で生成される正イオンを蓄積できる状態にする.
- ③この状態で電子を打ち込み、トラップ内でイオンを生成する.
- ④フィラメントと押し戻し電極Aの間に設置した電子シャッターに 100 Vの
 - 電圧を印加し、電子打ち込みを止める(Fig. 41, Fig. 42).

⑤50 ms間イオンを蓄積する.

⑥押し戻し電極A, Bにロッド電極に対してそれぞれ正電位・負電位の排出電圧

を印加し,トラップされていたイオンを軸方向へ排出する. 実験の模式図,およびタイムチャートをそれぞれFig. 41, Fig. 42に示す.



Fig. 42 タイミングチャート

実験条件

- ・フィラメント電位:-70V
- ・試料:残留ガス (真空度 4.4×10⁻⁴Pa)
- ・RF周波数:1574.3kHz, RF電圧:60V0-peak
- ・MCP電圧:-1.8kV

押し戻し電圧の大きさと排出用電圧の大きさ,電子打ち込み時間等の値は,実験 を行いながら検出イオン量が多くなるよう適宜調整して以下のように決定した.

電子打ち込み時間:70 ms

押し戻し電圧:押し戻し電極A, Bともに, ロッド電極電位に対して + 40 V 排出用電圧:ロッド電極電位に対してそれぞれ, 押し戻し電極Aに + 200 V, 押 し戻し電極Bに - 200 V. 排出用電圧印加時間は 10 ms.

結果と考察

Fig. 43にMCPからの信号を示す. 横軸の飛行時間[μs]は, イオンの排出電圧 を押し戻し電極に印加した時刻を0としてプロットしてある.



Fig. 43 50ms間蓄積後、排出されたイオン(100回積算) 51

主要なピークが3本と、10µs程度のところに小さなピークが1本確認できる. この結果から、イオントラップへの電子の打ち込みを停止してから 50 msの蓄積 時間を経過しても、イオンはトラップ内に残っておりイオン蓄積ができているこ とが確認できた.以下、得られたスペクトルについてさらに考察する.3本の主 要ピークの強度比は、最も強く出ているピークに対しておおよそ1:1/2 及び 1:1/3 となっている.この3本の主要ピークは、それぞれ質量が異なる3種類 の物質が検出されているとも考えられるが、そうだとすると残留ガスの主成分は ほとんどが水だとした4.1.1節の仮定に矛盾する.このことについてさらに調べる と、複数本のピークは以下に挙げる性質があった.

性質 I : 隣り合うピークとの時間間隔は,RF電圧周期のほぼ3倍になっている. 性質 II : 押し戻し電極に印加する排出用電圧の値を変更すると,ピーク同士の強 度比が大きく変化する(相対強度比にして,1万倍程度のオーダーで非常に大き く変化).

特に性質IIに関しては,質量の異なる物質が飛行時間によって複数本のピークに 分離されているのだとすると,排出電圧の条件によってこれほどまで大きく検出 される強度比が変化することは考えにくい.このことから,質量の異なる物質が 飛行時間によって分離されているのではなく,イオンが排出される際にRF電場か ら何らかの影響を受けて,間欠的に排出されるために複数のピークが生じるので はないかと考えている.なお,排出時にRF電場を切った場合には,イオンは軸方 向へ排出されなくなる.

チャンバー内残留ガスの成分については、第5章の実験において軸直交排出を 行い、具体的なマススペクトルを得た。上記の考察の補足説明のため、少し話が 飛んでしまうが、Fig. 44に第5章の軸直交排出により取得した残留ガススペクト ルを載せた。これを用いて4.1.1節及び4.1.2節で行った考察の妥当性についてこ こで検証しておく。



Fig. 44 残留ガスのマススペクトル(軸直交排出)

予想された通り,残留ガス中で水は主要な成分であることがわかった.しか し,水だけでなく*m/z* = 19 及び *m/z* = 21 にも,窒素よりも強いピークが出てい ることがわかる.これらは電子打ち込みによるイオン化の際に生じたフラグメン トイオンではないかと考えているが,同定はできていない.

得られたスペクトルを4.1.1節の実験結果と比較する.4.1.1節の軸方向連続排 出実験の結果は,RF電圧 100 Vと 110 Vの間で急激なイオン検出量の減少が起 きていた.一方,残留ガススペクトル中の水 (*m/z* = 18) と *m/z* = 19 の未同定 イオンは,それぞれRF電圧 103 Vと 108 Vで不安定化し,これら2つの成分は Fig. 44の結果から残留ガスの85%を占めていることがわかった.従って,Fig. 44で示した残留ガスの成分割合は,4.1.1節の実験結果とよく一致している.ま たこの結果から、4.1.2節の実験結果にあるFig. 43の3つのピークは、やはり 別々の物質が検出されているわけではないことが確認できる。

最後にFig. 44のスペクトル取得時の実験条件を以下に示す. それぞれのパラメー タについての詳細は第5章を参照されたい.

実験条件:

挿入極板電圧値

al, a2:667V b:665V c1, c2:805V d1:-509V d2:-1518V d2電極ポテンシャルリフト動作時刻:排出パルス印加後 2.026 µs

電子打ち込み時間:150ms

トラップ時間:1ms

押し戻し電極電圧:70V

RF停止信号入力時刻:排出パルス印加前 7.5µs

RF電圧と周波数:270V 1629.3kHz

MCP電圧:-2.0kV

真空度:3.3×10⁻⁴Pa

試料:残留ガス

4.2 挿入極板の追加がトラップの動作に及ぼす影響

4.2.1 イオンの連続生成と連続排出

挿入極板の追加により、リニアイオントラップの特性に影響があるのかどうか を調べるため、4.1.1節で行ったのと同じイオンの連続生成・連続排出実験を行 い、挿入極板の有無による結果を比較した。測定手順は4.1.1節の実験とほぼ同 じだが、押し戻し電極Aに印加する電圧のみ、Fig. 45に示すように +30 V、+60 V、+100 Vの3通りに変化させた。このことについては詳しくは後述するが、挿 入極板の挿入による影響が排出電場の大きさに依存しているのかどうかを調べる 目的で変化させた。



Fig. 45 押し戻し電極印加電圧

実験条件

- ・フィラメント電位:-70 V
- ・試料:残留ガス (真空度 4.4×10⁻⁴ ~ 4.6×10⁻⁴ Pa)
- ・RF周波数:1574.3 kHz, RF電圧:0 ~ 200V_{0-peak}の範囲で変化させた
- ・MCP電圧:-1.8 kV
- ・押し戻し電極A電位:+30 V, +60 V, +100 V, 押し戻し電極B電位:-80V
- ・挿入極板電位:GND電位(ロッド中間電位)

結果と考察

Fig. 46, Fig. 47, Fig. 48にそれぞれ押し戻し電極Aの電圧が+30 V, +60 V,
+100 Vのときの結果を示す. 4.1.1節の実験と同様に横軸にRF電圧[V0-peak],縦
軸にMCP信号電流[μA]をプロットした.



Fig. 46 イオン連続排出の比較(押し戻し電極A:+30 V)



Fig. 47 イオン連続排出の比較(押し戻し電極A:+60 V)



Fig. 48 イオン連続排出の比較(押し戻し電極A:+100 V)

Fig. 46 ~ Fig. 48 いずれの結果を見ても,挿入極板の挿入によってイオンの 排出量は減少する傾向にあることがわかる.挿入極板がある場合とない場合とに おいて,イオンの検出量の最大値を比較すると,押し戻し電極AのDC電圧が +30 Vのとき38%,同じく +60 Vのとき25%, +100 Vのとき3%,それぞれ低下して いる.また全体に,押し戻し電極Aの電圧が高いほど,挿入極板の有無によるイ オン検出量の違いが小さくなる傾向が見られる.この傾向が生じる原因について は,はっきりしたことはまだわかっていないが,押し戻し電極Aの電位を変化さ せることでトラップ内に打ち込まれる電子のエネルギーが変化することなどが関 係しているのではないかと考えている.

押し戻し電極Aの印加電圧の違いによるイオン検出量の傾向の違いは,水が不 安定化するRF電圧 = 103 Vの前後のイオン検出量の変化にも現れている.挿入 極板の有無に関わらず,押し戻し電極Aの電圧が高い場合ほど,水が不安定化す る前後でのイオン検出量の差が小さくなっていることがわかる.この傾向が現れ る理由は,イオンの生成が押し戻し電極Aの近傍で主に行われていると仮定する と以下のように説明できる.すなわち,押し戻し電極A近傍で作られたイオン は,Aの電位が高いほど軸方向への運動エネルギーが大きくなるため,リニアイ オントラップ内部を速やかに通り抜けてしまい,結果ロッド電極に印加されたRF 電圧による影響を受ける時間が短くなってしまう.そのため,RF電圧による安 定・不安定な質量の選択を受けにくくなり,RF電圧 = 103 Vでシャープにイオ ン検出量が低下しなくなる傾向が現れているものと考えられる.

以上の結果から、極板を挿入することにより、トラップの動径方向へのイオン 閉じ込めに影響が及ぼされていることが確かめられた。このことは2.2章で述べ た直交排出型リニアイオントラップの原理において、極板の挿入がイオン閉じ込 めに影響しないと考えられることに矛盾する。挿入極板の挿入によってリニアイ オントラップの特性が変化してしまう原因については、2通り考えられる。1つ は、極板を挿入することにより何らかの要因で原理的に特性が変化してしまうと いうものであり、もう1つは原理的なことではなく、極板の位置精度等の問題で 極板を挿入すると特性が変化するというものである。後者には、3.3.1節で述べ た、RF電圧のアンバランスなども考えられる。極板挿入によるトラップの特性変 化が原理的なものであるかどうかを調べるには、挿入極板を挿入したリニアイオ ントラップによるイオン閉じ込めのシミュレーションを行う必要があるが、本研 究ではこのシミュレーションを行っていないため、特性が変化した原因を特定す るには至っていない.

4.2.2 極板挿入によるトラップされたイオンの蓄積寿命への影響

4.2.1節の連続排出実験により,極板の挿入が動径方向へのイオン閉じ込めに なんらかの影響を及ぼしていることが示唆された.そこで次に,イオンをトラッ プに蓄積し,蓄積されたイオンの蓄積寿命に前述の影響がどのように現れている のかを調べるため,以下の実験を行った.

測定手順・実験条件

測定手順

- ①ロッド電極にRF電圧を,押し戻し電極A,Bにロッド電極に対して正電位の 押し戻し電圧を印加し、トラップ内部で生成される正イオンを蓄積できる状 態にする。
- ②電子を打ち込んでトラップ内でイオンを生成し、トラップの蓄積上限量まで イオンを蓄積する.
- ③一定時間イオンを蓄積した後,押し戻し電極に排出用電圧を印加し,イオン をトラップの軸方向へと排出する.

④Fig. 49に示すように、検出器からの信号電圧を時間で積分することにより、 検出器に到達した全イオン量に比例する量を測定する。

⑤蓄積時間を変化させ、蓄積時間の経過によって蓄積されたイオンが減少して いく速度を極板有りの場合と無しの場合とで比較する。

手順④に関して,連続排出ではない本実験において,検出器に到達したイオン量の増減を見積もるため,Fig. 49に示すように検出器からの信号電圧を時間で積分したもの,すなわち全ピークの面積を求めた.



Fig. 49 検出器信号電圧の時間積分

Fig. 49において, 斜線部分で表されるピークの面積は, 検出器に到達した全イオン量にほぼ比例する. 従って, 検出器に到達したイオン量そのものはわからないが, イオン量の増減についてはこの面積から議論することができる.

また,手順②に関して,トラップの蓄積上限量までイオンを蓄積させることとし たが,そのためにはどのくらいの時間電子を打ち込んでイオンを生成し続けれ ば、トラップが蓄積上限に達するのかをあらかじめ調べておく必要がある.この ため予備実験として、イオン蓄積量が上限に達する電子打ち込み時間を、挿入極 板有り・無しそれぞれの場合において以下のように調べた.

予備実験測定手順

①ロッド電極にRF電圧を,押し戻し電極A,Bにロッド電極に対して正電位の 押し戻し電圧を印加し、トラップ内部で生成される正イオンを蓄積できる状態にする.

②電子を打ち込んでトラップ内でイオンを生成し、一定時間イオンを蓄積.

- ③蓄積後,押し戻し電極に排出用電圧を印加し,イオンをトラップの軸方向へ と排出する。
- ④検出器からの信号電圧を時間で積分し、検出器に到達した全イオン量に比例 する量を測定する。

⑤電子打ち込み時間を変化させて、検出器に到達するイオン量を調べる.

電圧等の実験条件の設定は、4.1.2節の実験と同一で以下の通り.

実験条件

- ・フィラメント電位:-70V
- ・試料:残留ガス (真空度 4.4×10⁻⁴Pa ~ 5.2×10⁻⁴Pa)
- ・RF周波数:1574.3kHz, RF電圧:60V0-peak
- ・MCP電圧:-1.8kV
- ・押し戻し電圧:押し戻し電極A,Bともに、ロッド電極電位に対して + 40 V
- ・排出用電圧:ロッド電極電位に対してそれぞれ,押し戻し電極Aに + 200 V, 押し戻し電極Bに - 200 V. 排出用電圧印加時間は 10 ms.
- ・電子打ち込み時間: 1 ms ~ 200 msの範囲で変化させた

・蓄積時間:50 ms

予備実験結果:

Fig. 50に予備実験の結果を示す.



Fig. 50 電子打ち込み時間と検出イオン量

Fig. 50を見ると,挿入極板無しの場合にはおよそ150 ms,挿入極板有りの場合 にはおよそ20 msの電子打ち込みにより,トラップの蓄積上限に達していること がわかる.この結果から,電子打ち込み時間を 150 ms以上に設定すれば,挿入 極板有り・無しいずれの場合でもトラップの蓄積上限までイオンを蓄積した状態 となると思われる.また,極板の挿入によりトラップの蓄積上限量が小さくなる こともわかる. なお、挿入極板有りの場合のデータにおいて、トラップの上限蓄積量に達した 後も電子を打ち込み続けると、電子打ち込み 200 msの時点で蓄積上限量から 19%のイオン量低下が見られた.このようなイオン量の低下現象は想定していな かったものであり、この現象については原因が現時点ではよくわかっていない.

予備実験の結果より、電子打ち込み時間を 150 msに設定して蓄積寿命を比較 する実験を行った。

実験条件

- ・フィラメント電位:-70V
- ・試料:残留ガス (真空度 4.4×10⁻⁴Pa ~ 4.8×10⁻⁴Pa)
- ・RF周波数:1574.3kHz, RF電圧:60V0-peak
- ・MCP電圧:-1.8kV
- ・押し戻し電圧:押し戻し電極A, Bともに、ロッド電極電位に対して + 40 V
- ・排出用電圧:ロッド電極電位に対してそれぞれ,押し戻し電極Aに + 200 V, 押し戻し電極Bに - 200 V. 排出用電圧印加時間は 10 ms.
- ・電子打ち込み時間:150 ms
- ・蓄積時間:10 ms ~ 500 msの範囲で変化させた

結果と考察

結果をFig. 51に示す.



Fig. 51 イオン蓄積時間と検出イオン量

Fig. 51を見ると, 蓄積開始から 10 ms経過後のイオン検出量は挿入極板有り の場合と無しの場合で2倍程度異なっている. これは, 予備実験で明らかになっ たように, 極板の挿入によってトラップの蓄積容量が小さくなっていることを示 している. 極板の挿入により蓄積上限量は50%程度減少している.

一方,トラップされたイオンの蓄積寿命を評価するため,Fig. 51を蓄積時間 10 msの検出イオン量でノーマライズし,イオン量の減少速度を比較した(Fig. 52).



Fig. 52 イオン蓄積時間と検出イオン量(ノーマライズ後)

Fig. 52を見ると、極板を挿入した場合の方が挿入しない場合に比べ、トラップ に蓄積されたイオンがより早く失われていくことがわかる。従って、ロッド電極 間隙への極板の追加によって、トラップの蓄積容量だけでなく蓄積されているイ オンの蓄積寿命も低下してしまっていることがわかった。これらの原因について は、3.3.1節で述べたロッドに印加されるRF電圧のアンバランスが影響している 可能性がある。ここで、本来であればRF電圧のアンバランスの程度と蓄積容量・ 蓄積寿命の関係について詳しく調べたかったが、本研究では軸直交排出が行える かどうかの検証を主目的としたため、研究時間の制約からやむを得ずRF電圧のア ンバランスが極力小さくなるように共振回路の配線を調整し、次章で述べる軸直 交排出実験を行うこととした。

5 トラップ軸と直交する方向へのイオン排出

挿入極板へ排出用パルス電圧を印加し,ロッド電極の間隙からイオンをトラッ プの軸と直交する方向へと排出する実験を行った.行った実験は以下の通りであ る.なお,本章の実験においては,装置を長期間かけて真空チャンバー内で保管 することで,アクリルからの水放出量が若干減少したため,Xeを試料として導入 することができた.

~実験の流れ~

5.1章 イオンの直交排出が可能であることを確かめる実験:

(1)電極d2の出口から約15mmの位置に検出器を設置し、トラップ軸と直交する 方向ヘイオンが排出されていることを確かめる

(2)トラップの軸から80cm離れた位置に検出器を設置し、試料のスペクトルがシ ミュレーション結果通り取得できるのかを確かめる

5.2章 RF電圧に関するパラメータ:

シミュレーションでは考慮されていない以下のRF電圧に関するパラメータを変化 させ、スペクトルの分解能やトラップ中に蓄積されたイオンの蓄積寿命などに対 する影響を調べた。

(1)RF電圧を停止してからイオン排出用パルス電圧を印加するまでの遅延時間 (2)ロッドに印加するRF電圧の大きさ

5.1 イオン直交排出の確認

5.1.1 イオンの軸直交排出の確認

挿入極板への排出パルス印加により,トラップ軸と直交する方向ヘイオンが排 出されていることを確認しなくてはならない.そのために,Fig. 53のように,電 極d2のイオン出口から約15mm離れた位置に検出器を設置し,信号を検出する実 験を行った.



Fig. 53 イオン出口直後に検出器を設置

各電極への電圧印加は、Fig. 54に示すタイミングチャートのように行った.



Fig. 54 電圧印加タイミングチャート

ロッド電極に印加されたイオン蓄積用交流電圧を停止後,速やかに各挿入極板へ 排出用パルスを印加することでイオンの排出を行う.taはポテンシャルリフト動 作までの遅延時間である.

なお,排出時の各極板への印加電圧は,オシロスコープの画面を見ながら,Xeイ オンのピークが現れるまで徐々に電圧を上げていき,ピークが現れた後は信号強 度が強くなるように適宜調整して決定した.Fig. 55の信号検出に成功した時の実 験条件・パラメータは以下の通り:

挿入極板印加電圧

a1, a2:667V b:330V c1, c2:805V d1:-250V d2:-800V
d2電極ポテンシャルリフト動作時刻:排出パルス印加後 2.026µs
電子打ち込み時間:200ms トラップ時間:50ms

RF停止信号入力時刻(5.2.2節で詳述):排出パルス印加前 7.5µs RF電圧と周波数:270V,1629.3kHz 押し戻し電極電圧:70V MCP電圧:-1.8kV 真空度:3.3×10⁻⁴Pa

実験結果

検出した信号をFig. 55に示す. 中央に大きく現れているピークは, Xeガスの導入 を止めると消えたことから, Xeである. 飛行距離が短く分解能が低いため, Xe の同位体は分離できていない. またXeの2価イオンについては, 飛行時間が小さ すぎるためにパルス電圧のスイッチングに起因する電気的なノイズに埋もれてし まい, この実験では確認できなかった. この実験により, 本研究で試みた新しい 方法によってイオンの軸直交方向排出が実際に可能であることが確認できた.



排出口直後のXeイオン

Fig. 55 トラップから直交排出されたXeイオン(1価)の信号

5.1.2 スペクトル取得

検出器の設置位置を、シミュレーションを行ったトラップの軸から約80cm離 れた位置まで離し、スペクトルの取得を目指した.その後、極板電圧の最適なパ ラメータを決定した.この実験は、製作したリニアイオントラップが、どの程度 までイオンを時間収束させられるかの評価を目的として行った.

実験結果

シミュレーションで決定した電圧値を各電極に印加し,取得したXeのスペクトル をFig. 56に示す.

各電極への印加電圧やその他の実験条件は以下の通り:

Fig. 56のスペクトルを取得した時の実験条件・パラメータは以下の通り:

挿入極板印加電圧

al, a2:180V b:630V c1, c2:530V d1:-305V d2:-1500V d2電極ポテンシャルリフト動作時刻:排出パルス印加後 2.276µs

電子打ち込み時間:150ms

トラップ時間:50ms

RF停止信号入力時刻(5.2.2節で詳述): 排出パルス印加前 7.5µs

RF電圧と周波数:270V, 1599.3kHz

押し戻し電極電圧:70V

MCP電圧:-2.0kV

真空度:4.1×10⁻⁴Pa



Fig. 56 シミュレーション条件で取得したXeスペクトル

シミュレーションによると,FWHMは 13 ns程度になっていなければならない が、実際にはそれよりも大きい 33 nsとなっている.これは、極板位置の誤差 等、シミュレーション条件と実際の装置条件との違いによって結果が合わないも のと考えられた.そこで挿入極板の電圧値を調整し、二段階加速の条件を変更し て、より高い分解能が得られる電圧値を探索した.二段階加速の条件を変更する には、3.1.2節で述べたように、基本的には電極 b,d1,d2 に印加する電圧値を 調整する.しかしながら、実際に調整を行うと、イオンパケットを時間収束させ るために電極 b,d1,d2 の印加電圧のみを変更した場合、イオンの強度が弱く なってしまうことがあったため、イオンの強度を確保するために電極 al,a2,c1, c2 についても同時に調整を行った.このようにイオンの強度が変わってしまうの
は、挿入極板の電圧変更により排出されるイオンの空間収束の条件が変化するた めであると考えている。

Fig. 57にパラメータ調整後のXeのスペクトルを示す. Xeの同位体ピークがはっ きり分離している.¹³²XeのピークのFWHMは13nsであり,シミュレーションで 求めた時間収束時のFWHMと非常によく一致した.また目標としていたFWHM 20 ns以下という値を達成することができた.このときの質量分解能は590であ る.時間収束に影響した3つの電極 b, d1, d2 の中で,スペクトルの分解能に最 も強く影響したのは,電極 d1 の電圧値であった.このことは,3.1.1節で述べた 二段階加速法の原理を考えると理解できる.二段階加速の条件は,1段目と2段 目の加速領域の電圧比によって決まるが,1段目と2段目の間にある電極 d1 の 電位の変化は上記電圧比を最も効率良く変化させるからである.



Fig. 57 電圧調整後のXeのスペクトル

Fig. 57のスペクトルを取得した時の実験条件・パラメータは以下の通り: 挿入極板印加電圧

al, a2:200V b:660V c1, c2:660V d1:-470V d2:-1500V d2電極ポテンシャルリフト動作時刻:排出パルス印加後 2.346µs 電子打ち込み時間:150ms トラップ時間:50ms RF停止信号入力時刻(5.2.2節で詳述):排出パルス印加前 7.5µs RF電圧と周波数:270V, 1599.3kHz 押し戻し電極電圧:70V MCP電圧:-2.0kV 真空度:5.5×10⁻⁴Pa

5.1.1節,及び5.1.2節の実験結果より,本研究で試みたリニアイオントラップ のロッド間隙に極板を挿入するという新しいイオン引き出し方法を用いて,リニ アイオントラップに蓄積されたイオンを①パルス排出し,さらに②時間収束させ ることが可能であることが実証できた.

5.2 RF電圧に関するパラメータ

5.1章においては、調整するパラメータについては主に、挿入極板に印加する電 圧値に注目していた。本装置において調整可能なパラメータには、挿入極板電圧 以外にRF電圧の停止タイミングや電圧値等のRF電圧に関するパラメータが存在 する.これらのパラメータについては、シミュレーションでは全く考慮されてい ない.そこで本章においては、RF電圧に関する2つのパラメータを系統立てて変 化させることで、これらのパラメータがイオン量や半値幅に影響を与えるのか、 与えるとすればどのような影響を与えるのかについて確かめてみることとした.

5.2.1 RF電圧を停止してからイオン排出用パルス電圧を印加するまでの時間

ロッド電極に印加されたRF電圧は,停止信号を入力しても直ちには停止せず, Fig. 58に示すように停止までに 7 μs程度時間を要する.



Fig. 58 RF電圧の停止(黄線:停止信号の入力タイミング)

このため、RF停止信号を入力してから、排出用パルス電圧を挿入極板に印加する までに、数µ秒待機する必要がある。本実験では、この時間を変化させて、検出 器に到達するイオン量とスペクトルの半値幅の変化を調べた。

実験条件は以下の通り:

挿入極板電圧値

al, a2:667V b:665V c1, c2:805V d1:-509V d2:-1518V d2電極ポテンシャルリフト動作時刻:排出パルス印加後 2.026 µ s

電子打ち込み時間:200ms(トラップ内のイオン蓄積量は蓄積上限量)

トラップ時間:1ms

RF停止信号入力時刻:排出パルス印加前 3.5~9.0µsの間で変化

RF電圧と周波数:270V, 1629.3kHz

押し戻し電極電圧:70V

MCP電圧:-2.0kV

真空度:4.2×10⁻⁴~4.7×10⁻⁴Pa

なお、本実験においては実験時間が比較的長時間に及んだため、チャンバー内の 真空度が実験中に上記のように変化している。この真空度の変化により、検出さ れるイオン量が影響を受ける可能性があるため、以下の方法でこれらの影響を補 正した.

- 1. RF停止タイミングを変化させてデータを取得する際,目的のデータ取得と交互 に一定条件(RF停止タイミング6μs)のデータを取得する.
- 一定条件で取得したデータを使って、イオン量のデータをノーマライズし、真空度の変化による影響を補正する。

実験結果

結果をFig. 59に示す。横軸はRF停止信号を入力してから排出パルス電圧を印加す るまでの時間、縦軸はスペクトルの全ピーク面積と¹³²Xeピークの半値幅をとっ た.



RF停止信号入力後、排出パルスを印加するタイミング

Fig. 59 RF停止信号入力後,排出パルスを印加するタイミング

4.5μsより短い時間では、スペクトルの分解能が悪く同位体ピークを分離できな かったため、半値幅をプロットしていない。また3.5µsより短い時間では、排出 されるイオンがRF電圧に乱され、安定した信号を得ることができなかった。結果 を見ると、イオン強度の大きなスペクトルを得るには、RF停止信号入力後、排出 パルスを印加するまでの時間が短い方が良いことがわかる。排出パルス印加時の RF電圧の大きさが小さくなるのに伴い,急速に検出器に到達するイオン量が減少 している。

しかし一方で、分解能の高いスペクトル、すなわちFWHMの小さなスペクトル を得るには、RF停止信号入力後十分にRF電圧が停止するまで待ってから、排出 パルスを印加した方が良いことがわかる.これは、排出パルス印加時にトラップ 用RF電場が残存していると、排出されるイオンパケットの初期位置、及び初期運 動エネルギーのばらつきが大きくなってしまうためである.

上記のイオン量とFWHMの関係はトレードオフになっており,両方が最良となる排出パルス印加タイミングは存在しない.しかし実用的観点から,分解能・イオン量ともにある程度以上の性能が確保できるタイミングとして,7~8 μs 程度が妥当なのではないかと筆者は判断する.

5.2.2 ロッド電極に印加するRF電圧の大きさ

ロッド電極に印加するイオン閉じ込め用RF電圧の大きさを変化させ、直交排出 によるスペクトルの分解能やトラップ内でのイオン蓄積寿命などにRF電圧の大き さが影響しているのかどうかを調べる実験を行った.またこの実験により、RF電 圧の大きさをどの程度に設定するのが良いのか検討した.

実験条件は以下の通り:

挿入極板電圧値

→5.2.1節の実験と同じ

d2電極ポテンシャルリフト動作時刻:排出パルス印加後 2.026μs 電子打ち込み時間:200ms(トラップ内のイオン蓄積量は蓄積上限量) トラップ時間:10~500msの間で変化させた RF停止信号入力時刻:排出パルス印加前 7.5µs RF電圧と周波数:180V,230V,270V,330V 1629.3kHz MCP電圧:-2.0kV 真空度:3.3×10⁻⁴~5.2×10⁻⁴Pa

本実験においても、真空度の変化などの影響を抑えるため、5.2.1節の実験と同様 の方法で実験条件の変動による影響を見積もり、計算で補正した.

実験結果

横軸にイオンの蓄積時間,縦軸にスペクトルの全ピーク面積をとったものを Fig. 60に示す.このデータから,RF電圧の大きさとイオンの蓄積寿命との関係を 見積もることができる.



Fig. 60 RF電圧とイオン蓄積寿命

本実験では、500msのイオン蓄積に際して、トラップ内に蓄積されたイオン量が どの程度変動するのかを調べた。Fig. 60を見ると、RF電圧が180Vの場合には、 蓄積時間の経過とともに失われるイオン量が、他の電圧値の場合と比べて有意に 大きい.このことから、RF電圧が180Vの場合には、他のRF電圧値の場合に比べ てイオンの蓄積寿命が短いことがわかる。一方、RF電圧230V、270V、330Vの 場合には、蓄積されたイオンの減少量に有意な差はない。このことから、これら 3つのRF電圧ではイオンの蓄積寿命に有意な差がないことがわかる。

この結果から、今回製作したリニアイオントラップ装置でXeイオンの効率良い蓄積を行うためには、230V以上のRF電圧で動作させる必要があることがわかった.

またイオンの検出量を比較すると、全体としてRF電圧が大きくなるほど、検出 されるイオン量が減少する傾向があった.このことは、RF電圧が大きくなるほど トラップに蓄積できるイオン量が減少する傾向にあることを示している.一方理 論上は、RF電圧が大きくなるほど2.1.2節(2.10)式で表される有効ポテンシャルの 深さが深くなるため、蓄積されるイオンの電荷密度上限が上がり蓄積できるイオ ン量は増大する.RF電圧増大に伴う蓄積イオン量の減少原因については、はっき りしたことはまだわかっていないが、RF電圧が増大するとトラップ内部へ打ち込 まれる電子がRF電圧に乱される程度が大きくなると考えられるため、イオン生成 段階において何らかの原因がある可能性も考えられる.

なお, RF電圧180V, 230V, 270V, 330Vは, 2.1.2節(2.6)式の *q* の値に換算すると, それぞれ *q* = 0.21, 0.27, 0.32, 0.39 となる(試料が¹³²Xeの場合).

次に、縦軸に¹³²XeのFWHMをとったものをFig. 61にプロットした.

79



Fig. 61 RF電圧と¹³²XeピークのFWHM

Fig. 61を見ると,全体としてRF電圧が大きくなるほど,FWHMが小さくなる 傾向がある.これは前述したように,RF電圧の大きさが大きいほど蓄積されてい るイオン量が減少するためであると考えられる.すなわち,蓄積されているイオ ン量が少ないほど,トラップ内のイオンにはたらく空間電荷の反発力が弱まるた め,蓄積イオンの分布がトラップの軸付近に集中するようになり,トラップ内の イオン雲の初期位置の広がりが小さくなる.結果として半値幅が小さくなってい る可能性がある.しかしある程度RF電圧が大きくなると,このようなFWHMが 小さくなる傾向は頭打ちとなり,RF電圧 270 Vと 330 Vの結果を比較すると, FWHMに有意な差があるとは言えない.

また,RF電圧 180 Vのデータにおいては,蓄積開始直後に急激にFWHMが減 少する様子が見られる.この原因としては以下のことが考えられる.RF電圧が比 較的小さい条件では,有効ポテンシャルの深さが浅くなり,イオンを閉じ込める 有効電場が弱くなる.そのためトラップ軸から大きく外れた位置に蓄積されてい るイオンや,運動エネルギーの大きなイオンが短時間のうちにトラップ外に出て 行ってしまい,結果としてイオン雲の初期位置や初期運動エネルギーの広がりが 小さくなるために,FWHMが小さくなるものと考えられる.

まとめ

本研究では、リニアイオントラップに蓄積されたイオンをMULTUM等の飛行 時間型質量分析装置へ導入するために、ロッド電極間に極板を挿入して、挿入さ れた極板に排出用パルス電圧を印加し、ロッドの間隙からイオンを排出するとい う新しいイオン引き出し方法を開発した。

挿入極板のロッド電極間への挿入によるトラップへの影響について,残留ガス を用いてトラップ軸方向へのイオン排出実験を行い評価した.その結果,極板挿 入によりイオントラップの特性に変化はないとした予想と異なり,トラップの蓄 積上限イオン量と蓄積寿命が,極板を挿入することによって変化することが観察 された.この原因としては,ロッド電極へ印加するRF電圧のアンバランスなどが 考えられる.

次にキセノンイオンを用いて、リニアイオントラップのロッド間隙からイオン をパルス排出する実験を行い、トラップに蓄積されたイオンのパルス排出に成功 した.また二段階加速法を用いて、排出されたイオンを時間収束させられること を確認した.本研究では、キセノンイオンが最も良く時間収束したスペクトルに おいて、80cmの飛行距離を飛行後、¹³²XeイオンピークのFWHMが 13 nsという 結果を得た。

以上より、今回開発した方法を用いて、リニアイオントラップに蓄積されたイ オンを時間収束させてパルス排出することができることが実証できた.

82

謝辞

本研究をすすめるにあたり、多くの方から多大なるご支援、ご指導をいただきま した。豊田岐聡先生には、質量分析に関する幅広い知識から物理に取り組む姿勢 まで、非常に多くのご指導と助言をいただきました。 終始あたたかいご指導をい ただき心から感謝いたします。石原盛男先生には、電子回路の設計やノイズ対策 等や数値計算の方法,装置の設計思想などに関して非常に多くのご指導をいただ きました。終始あたたかいご指導をいただき心から感謝いたします。 大阪府立大 学の岩本腎一先生には.実験をする際にイオントラップ装置についての実験技 術,関連知識等多くのご助言,ご協力をいただきました。研究室の後輩であり共 同研究者である湯浅泰智君には、イオントラップのシミュレーションについて多 大なるご協力を頂きました。本研究のシミュレーションに用いた計算は、湯浅君 の計算したものを使わせて頂きました。特任研究員の新間秀一さんには、スペク トルの読み方や実験の手順等の知識面を始め、 回路の製作や必要物品の手配に至 るまで、研究を進める上で多大なるご協力をいただきました。技術職員の市原敏 雄さんには,装置の設計から金属工作の手順まで終始お世話になりました.同じ く技術職員の坂本道夫さんには、金属加工の技術的な指導から工作機械の扱い方 に至るまで、装置の製作に際して非常に多くのご支援を頂きました。研究室の先 輩である長尾博文さんには、実験を進める上で重要な事項について、数多くの知 識をいただきました.特任研究員の青木順さんには,イオントラップ中でのイオ ンの挙動等に関して、多くの助言と示唆をいただきました。特任研究員の江端新 吾さんには、研究への取り組み方や論文の引用の仕方など、多岐に渡り丁寧なご 指導を頂きました.質量分析グループの学生の岸原範明君,片山彰浩君,中園真 修君、別府亜由美さんには、研究に関することだけではなく、研究室内の掃除を はじめ、研究生活の様々な点で多くのご協力をいただきました。心から感謝いた 2010 年 2 月 1 日 加納英朗 します

参考文献

[1]R. B. Cody, J. A. Laramee, H. D. Durst, Anal. Chem., 77(2005) 2297-2302

[2]M. Toyoda, M, Ishihara, S. Yamagichi, H, Ito, T. Matsuo, R. Roll, H. Rosenbauer, *J. Mass. Spectrom.*, **35** (2000) 163

[3]J. H. J. Dawson, M. Guilhaus, Rapid Commun. Mass Spectrom., 3(1989)155-159

[4]T. Ichihara, S. Uchida, M. Ishihara, I. Katakuse and M. Toyoda, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 55 (2007), 363-368

[5]V. W. Paul, H. Steinwedel, Z. Naturforschg, 8a (1953) 448

[6]K. Iwamoto, H. Nagao, M. Toyoda, Eur. J. Mass. Spectom., 15 (2009) 249-260

[7]J. Drees, W. Paul, Z. phys., 180 (1964) 340-361

[8]豊田岐聡 「リニアイオントラップ質量分析装置」 公開特許公報(A)特開2008-186730 財団法人大阪産業振興機構(2008)

[9]March&Hughes, *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York, (1989)

[10]不破敬一郎・藤井敏博 編著 「四重極質量分析計 原理と応用」 講談社(1976)

[11]J. C. Schwartz, M. W. Senko, J. E. P. Syka, Am. Soc. Mass. Spectrom., 13(2002) 659-669

[12]G. G. Dolnikowski, M. J. Kristo, C. G. Enke, J. T. Watson, Int. J. Mass Spectrom. and Ion proc., 82 (1988) 1-15

[13]R. Takai, K. Nakayama, W. Saiki, K. Ito, H, Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn., 76(2007) 014802

[14]M. Sudakov, D. J. Douglas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **17** (2003) 2290-2294

[15]D. Okumura, K. Kumondai, S. Yamaguchi, M. Toyoda, M. Ishihara, I. Katakuse, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 48 (2000), 357-359