

修士論文

イオントラップを駆動するための高電圧矩形波発生器
の開発および性能評価

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

三原 淳史

1 章	はじめに	3
2 章	デジタルイオントラップの動作原理	5
2.1	RF イオントラップ	5
2.2	デジタルイオントラップ	10
2.2.1	デジタルイオントラップ内のイオンの運動	11
2.3	共鳴励起排出	14
2.3.1	交流電圧を重畠させる方法	15
2.3.2	AM 変調を用いた方法	18
3 章	高電圧矩形波発生器	22
3.1	概要	22
3.2	MOSFET を用いた高速スイッチング回路	26
3.2.1	MOSFET を用いた高速スイッチ	26
3.2.2	伝送線路トランス	28
3.3	高速停止回路	30
3.3.1	飛行時間型質量分析計のイオン源として用いるイオントラップ ...	30
3.3.2	高速停止回路	30
3.4	AM 変調回路	32
4 章	実験	35
4.1	実験装置	35
4.2	実験 1 デジタルイオントラップの安定領域	37
測定手順・実験条件	37	
結果と考察	39	
4.3	実験 2 共鳴励起排出	40
4.3.1	交流電圧を重畠させる方法	40
測定手順・実験条件	40	
測定結果と考察	40	
4.3.2	AM 変調を用いる方法	44
測定手順・実験条件	44	
測定結果と考察	44	
まとめ	48	
謝辞	49	
参考文献	50	

1章 はじめに

イオントラップとは、イオンを真空中の空間内に電磁場を用いて三次元的に閉じ込める技術及び装置の総称である。閉じ込めるために、交流電場を用いるRFイオントラップまたはポールトラップと呼ばれているもの、静電場及び静磁場を用いるペニングトラップと呼ばれているもの等がある。

RFイオントラップは1953年にV.W.Paulにより考案された[1]。ドーナツ状のリング電極とその上下に配置したエンドキャップ電極から構成され、高周波電圧を両電極間に印可することでイオンを振動させ、その空間内に閉じ込めておくことができる。このとき一度に全ての質量範囲のイオンを閉じ込めることはできない。安定にトラップできるイオンの質量範囲は、印可する高周波電圧の周波数と電圧によって変化する。

これまでRFイオントラップは、周波数1 MHz程度の高電圧（1kV程度）の正弦波を用いていた。高電圧の正弦波を生成するには、共振器を用いる必要があり、周波数を変えることは困難である。そこで、電圧の振幅を変えることでトラップされるイオンの質量範囲を変化させていた（電圧駆動）。ところで、印可する電圧は必ずしも正弦波である必要はなく、周期的な波形であればイオンを閉じ込めることができる。例えば、矩形波電圧を用いるイオントラップ装置はデジタルイオントラップと呼ばれている[2,3]。矩形波電圧であれば、共振器を用いないで高電圧の高周波を生成でき、正弦波と同様にイオンを閉じ込めておくことができる。共振器を用いないため、電圧駆動に加えて、周波数を変えることで、トラップされるイオンの質量範囲を変化させる（周波数駆動）ことができる。そのため、従来の手法と比べて、性能向上や多機能化が期待できる。また、共振器を用いないという利点から、正弦波のときに行っていたような共振状態を探す同調作業は必要なく、様々なタイプのイオントラップ装置に繋ぎ変えて使用することも容易にでき、実際に実験する上で有利である。ところで、高周波の矩形波は、直流電圧間の高速なスイッチングにより生成することができるが、今回必要な高電圧（1kV程度）を1 MHz程度の繰り返し率で高速にス

イッティングすることができる電源は市販されていない。そこで本研究では、デジタルイオントラップの電源として用いるための高電圧矩形波発生器を開発し、その性能評価を行った。本論文では、2章でデジタルイオントラップの動作原理と数値計算を用いたシミュレーション、及び従来までの共鳴励起排出法とは違うAM変調による共鳴励起排出法について説明する。3章では、開発した高電圧矩形波発生器について説明する。4章では、装置の性能評価のために行った実験とその結果を報告する。

2章 デジタルイオントラップの動作原理

デジタルイオントラップは、イオンを閉じ込めるために、交流電場を用いる RF イオントラップの一種である。この章では、RF イオントラップの動作原理を述べた後、デジタルイオントラップについて、その動作原理、及び本研究で行った数値計算によるシミュレーションについて述べる。

2.1 RF イオントラップ

RF イオントラップの詳しい原理等については、解説書[4]が多く出版されている。そのため、ここでは本研究に関することのみ述べる。

RF イオントラップは図 2.1 に示すようにリング電極とその上下に配置したエンドキャップ電極から構成され、イオンはこれら 3 つの電極に囲まれた空間内に閉じ込められる。各電極は z 軸に対して回転対称で、それらの内面は次式で表される回転双極面になっている。

$$\pm \frac{r^2}{r_0^2} \mp \frac{z^2}{z_0^2} = 1 \quad (2.1)$$

ここで r_0 はリング電極の内接半径で、 z_0 はイオントラップの中心からエンドキャップまでの距離である。なお、 r_0 と z_0 との間には次式の関係が成り立つよう決められる。

$$r_0^2 = 2z_0^2 \quad (2.2)$$

2 つのエンドキャップ電極に $+V_0/2$ 、リング電極に $-V_0/2$ の電圧を印加すると電極間には次のようなポテンシャルが発生する。

$$U(r,z) = \frac{V_0}{2r_0^2}(r^2 - 2z^2) \quad (2.3)$$

V_0 が直流電圧の場合のポテンシャル分布を図 2.2 に示す. V_0 が直流電圧の場合のポテンシャル分布を図 2.2 に示す. この場合では r 方向にはイオンを閉じ込めようとする力が, z 方向にはイオンを逃がそうとする力が働くことになる.

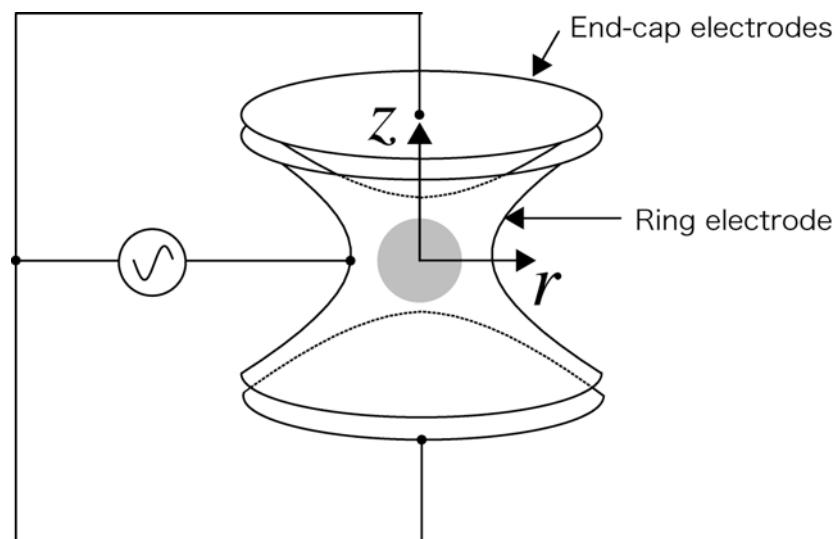


図 2.1 RF イオントラップの電極構造.

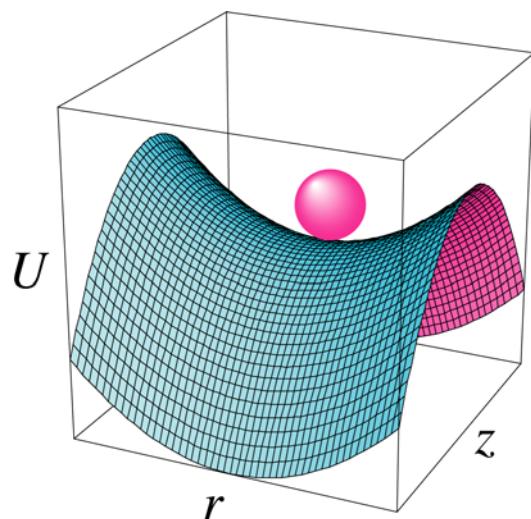


図 2.2 RF イオントラップ内のポテンシャル分布.

しかし、 V_0 が交流電圧の場合は、 r 方向の電場の向きと z 方向の電場の向きが交流電圧の位相に応じて周期的に変化するため、イオントラップ内のイオンは r 方向と z 方向の引力と斥力を交互に受けることになる。

今、リング電極とエンドキャップ電極の間に角振動数 Ω 、振幅 V_{AC} の交流電圧と直流電圧 V_{DC} を印加すると、トラップ内のポテンシャルは、式(2.3)の V_0 を $V_{\text{AC}} \cos \Omega t + V_{\text{DC}}$ に置き換えることにより、

$$U(r, z) = \frac{V_{\text{AC}} \cos \Omega t + V_{\text{DC}}}{2r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (2.4)$$

となる。よってトラップ中の質量 m 、電荷 e のイオンの運動方程式は r 、 z 方向それぞれについて

$$\begin{cases} \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{V_{\text{AC}} \cos \Omega t + V_{\text{DC}}}{r_0^2} \frac{e}{m} r = 0 \\ \frac{d^2 z}{dt^2} - 2 \frac{V_{\text{AC}} \cos \Omega t + V_{\text{DC}}}{r_0^2} \frac{e}{m} z = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

とかける。ここで次のように置換を行う。

$$\begin{cases} \tau = \frac{\Omega t}{2} \\ a_z = -2a_r = -\frac{8eV_{\text{DC}}}{mr_0^2 \Omega^2} \\ q_z = -2q_r = \frac{4eV_{\text{AC}}}{mr_0^2 \Omega^2} \end{cases} \quad (2.6)$$

すると式(2.5)式の2つの運動方程式は同じ形で表されて、

$$\frac{d^2 u}{d\tau^2} + (a_i - 2q_i \cos 2\tau)u = 0 \quad (u = r, z) \quad (2.7)$$

となる。

式(2.7)は Mathieu の方程式と呼ばれ、その解は詳しく解析されている[5]。Mathieu の方程式の一般解は次式で与えられる。

$$u(\tau) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta_i)\tau + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta_i)\tau = 0 \quad (2.8)$$

A と B は初期条件で決まり、 C_{2n} は a_i と q_i の関数である。この方程式の解は a_i, q_i が図 2.3 に示した曲線内にあれば安定である。図 2.3 は安定領域（スタビリティーダイアグラム）と呼ばれ、 r 軸方向の安定境界線 ($\beta_r = 0, \beta_r = 1$) と z 軸方向の安定境界線 ($\beta_z = 0, \beta_z = 1$) に挟まれた領域である。 a_i, q_i は Mathieu パラメータと呼ばれる。

$a_i, q_i \ll 1$ の場合、式(2.8)は断熱近似により解析的に解くことができる

$$u(t) = A_0 \left(1 + \frac{q_i}{2} \cos \Omega t \right) \cos \omega_{si} t = 0 \quad (2.9)$$

$$\omega_{si} = \frac{\beta_i \Omega}{2} \quad (2.10)$$

$$\beta_i^2 = a_i + \frac{q_i^2}{2} \quad (2.11)$$

となる。これはボテンシャル

$$\phi_{eff}(r, z) = \frac{m\Omega^2}{8e} (\beta_r^2 r^2 + \beta_z^2 z^2) \quad (2.12)$$

の中の電荷 e 、質量 m のイオンの運動に等しい。式(2.9)であらわされる運動は、角振動数 ω_{si} の大きな振幅の振動の上に、閉じ込め用 RF 電圧の角振動数 Ω の小さな振動が重畠した運動をする。 ω_{si} は永年周波数と呼ばれる。永年周波数はイオンの質量電荷比に依存し、質量電荷比が異なるイオンは、各々の永年周波数でイオントラップ内を振動している。図 2.4 に RF イオントラップ中の $^{107}\text{Ag}^+$ の運動シミュレーションを示す。イオントラップの大きさは、 $z_0 = 8 \text{ mm}$, $r_0 =$

11.3 mm 印可する電圧は, $\Omega/2\pi = 1 \text{ MHz}$, $V_{\text{AC}} = 200 \text{ V}$, $V_{\text{DC}} = 0 \text{ V}$, で, イオンはトラップの中心で x, y, z 方向に初速度を 100 m/s を持ち, イオンを一個だけトラップした場合を想定している. このとき, $q_z = 0.143$, $a_z = 0$, $\omega_{\text{sc}}/2\pi = 50.65 \text{ kHz}$, $\omega_{\text{sr}}/2\pi = 25.25 \text{ kHz}$ である.)

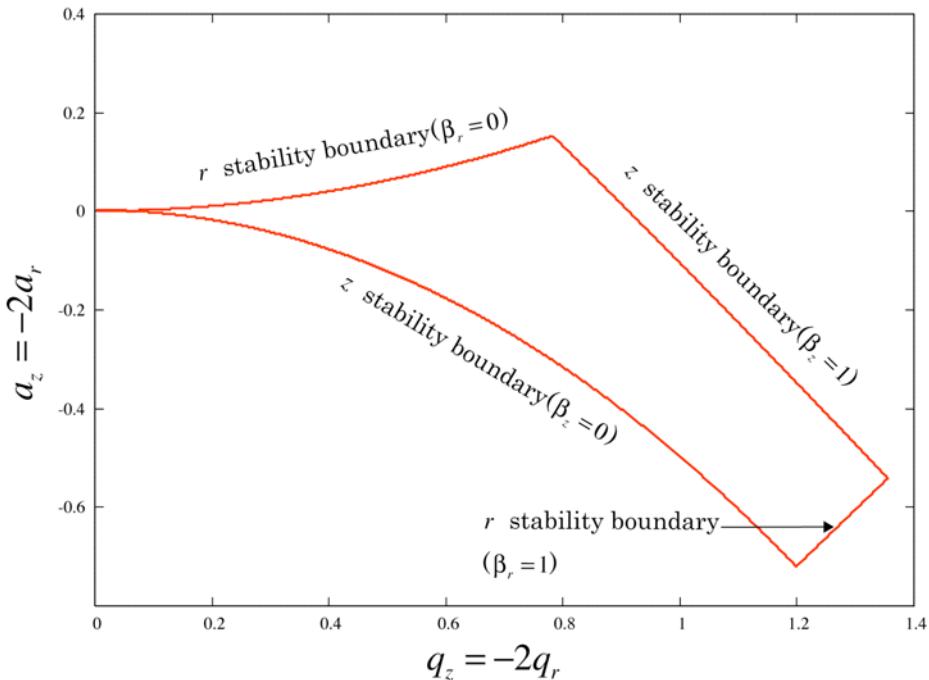


図 2.3 RF イオントラップの安定領域.

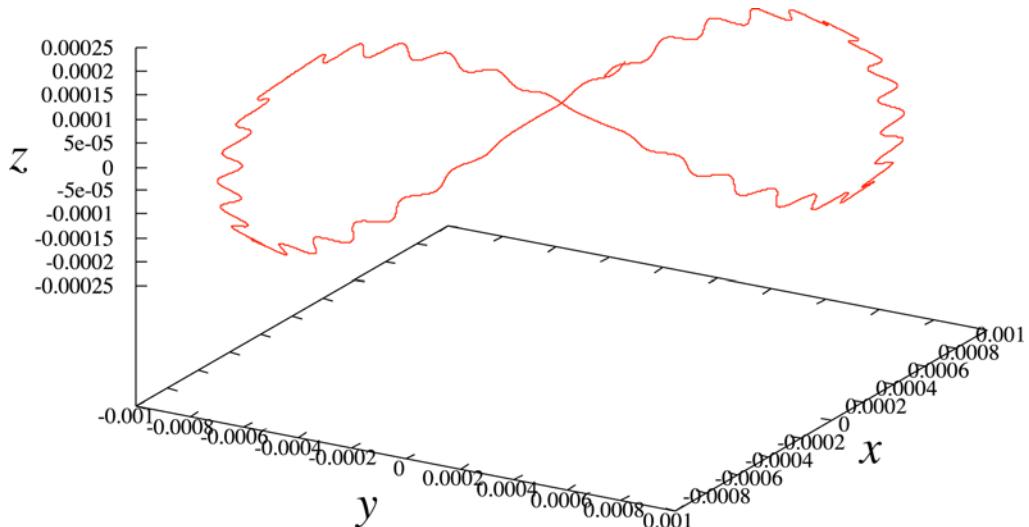


図 2.4 RF イオントラップ中の $^{107}\text{Ag}^+$ の運動シミュレーション

2.2 デジタルイオントラップ

これまで RF イオントラップは、閉じ込め用電圧として正弦波電圧を用いていた。しかし、印可する電圧は必ずしも正弦波である必要はなく、周期的な波形であればイオンを閉じ込めることができる。例えば、矩形波電圧を用いるイオントラップ装置はデジタルイオントラップと呼ばれている[2,3]。

デジタルイオントラップの電極構造は、図 2.1 に示す従来の RF イオントラップと同じである。ただしデジタルイオントラップでは、図 2.5 に示す矩形波電圧をリング電極とエンドキャップ電極の間に印加する。このとき、イオントラップ内のイオンの運動は、式(2.7)の Mathieu 方程式を拡張した次式に従う運動をする。

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} + (\theta_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \cos 2n\tau) u = 0 (u = r, z) \quad (2.13)$$

式(2.13)は Hill の方程式と呼ばれる。

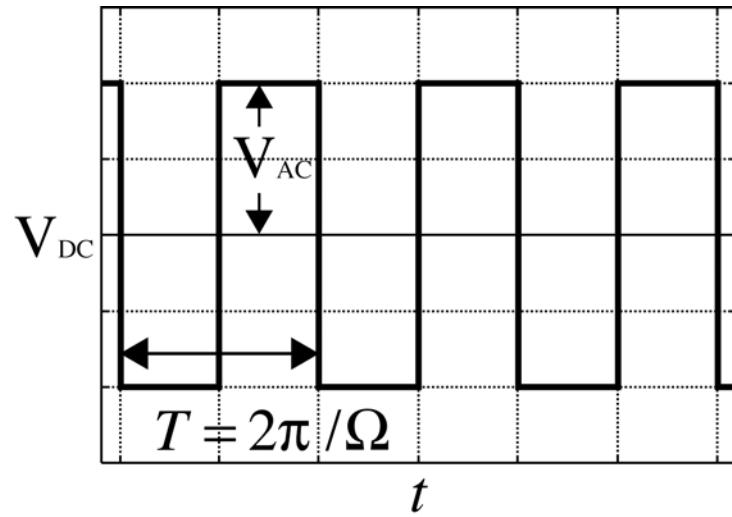


図 2.5 デジタルイオントラップに印可する矩形波電圧。

2.2.1 デジタルイオントラップ内のイオンの運動

デジタルイオントラップ内のイオンの運動、及び安定性を知るために数値計算によるシミュレーションを行った。上でも述べたようにデジタルイオントラップ内のイオンの運動は、式(2.13)の Hill の方程式に従い、この解を解析的に求めることは非常に困難である。そこで、微分方程式の解を数値的に求める方法によるシミュレーション[6]を行った。また、トラップの安定性を知るためには、以下の行列を用いた数値計算[2]を用いた。

(計算方法)

デジタルイオントラップ内のイオンが従う Hill の方程式は線形方程式であるため、ある時刻 $t = t_0$ のときと、それから印可する矩形波電圧の一周期後の時刻 $t = t_0 + T$ のときの位置と速度は次式で表される。

$$\begin{pmatrix} u(t_0 + T) \\ \dot{u}(t_0 + T) \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} u(t_0) \\ \dot{u}(t_0) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Phi_{11} & \Phi_{12} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$\Phi_{11}, \Phi_{12}, \Phi_{21}, \Phi_{22}$ は、互いに独立の位置と速度のペア

$$\begin{pmatrix} u_1(t_0) \\ \dot{u}_1(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} u_2(t_0) \\ \dot{u}_2(t_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

について、 $t = t_0 + T$ の位置と速度を運動方程式により求め、連立方程式(2.17)を解くことにより求められる。

$$\begin{cases} \begin{pmatrix} u_1(t_0 + T) \\ \dot{u}_1(t_0 + T) \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} u_1(t_0) \\ \dot{u}_1(t_0) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} u_2(t_0 + T) \\ \dot{u}_2(t_0 + T) \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} u_2(t_0) \\ \dot{u}_2(t_0) \end{pmatrix} \end{cases} \quad (2.17)$$

λ_1, λ_2 を Φ の固有値とするとき、 $t = t_0 + nT$ のときのイオンの位置と速度は次式で与えられる。ここで Q は、式(2.19)により定義される。

$$\begin{pmatrix} u(t_0 + nT) \\ \dot{u}(t_0 + nT) \end{pmatrix} = \Phi^n \begin{pmatrix} u(t_0) \\ \dot{u}(t_0) \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} \lambda_1^n & 0 \\ 0 & \lambda_2^n \end{pmatrix} Q^{-1} \begin{pmatrix} u(t_0) \\ \dot{u}(t_0) \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} = Q^{-1} \Phi Q \quad (2.19)$$

式(2.18)よりイオンが安定にトラップできる条件は、 λ が複素解をもつときであり、以下の固有値方程式(2.20)より式(2.21)を満たすときである。

$$\begin{vmatrix} \Phi_{11} - \lambda & \Phi_{12} \\ \Phi_{21} & \Phi_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (\Phi_{11} + \Phi_{22})\lambda + 1 \quad (\Phi_{11}\Phi_{22} - \Phi_{12}\Phi_{21} = 1) \quad (2.20)$$

$$|\Phi_{11} + \Phi_{22}| < 2 \quad (2.21)$$

以上の数値計算を用いて得られるデジタルイオントラップの安定領域を図 2.6 に示す。ここで V_{DC} 、 V_{AC} は図 2.5 に示すように定義する。また a_i, q_i は正弦波電圧を用いたときと同様、以下のように定義する。

$$\begin{cases} a_z = -2a_r = -\frac{8eV_{DC}}{mr_0^2\Omega^2} \\ q_z = -2q_r = \frac{4eV_{AC}}{mr_0^2\Omega^2} \end{cases} \quad (2.22)$$

矩形波電圧を用いた場合においても、正弦波電圧の場合と類似した安定領域が描かれる。図 2.7 にデジタルイオントラップ中の $^{107}\text{Ag}^+$ の運動シミュレーションを示す。イオントラップの大きさは、 $z_0 = 8 \text{ mm}$ 、 $r_0 = 11.3 \text{ mm}$ 印可する電圧は、 $\Omega/2\pi = 1 \text{ MHz}$ 、 $V_{AC} = 200 \text{ V}$ 、 $V_{DC} = 0 \text{ V}$ 、で、イオンはトラップの中心で x, y, z 方向に初速度を 100 m/s を持ち、イオンを一個だけトラップした場合を想定している。このとき、 $q_z = 0.143$ 、 $a_z = 0$ 、 $\omega_{sz}/2\pi = 50.65 \text{ kHz}$ 、 $\omega_{sr}/2\pi =$

25.25 kHz である。)

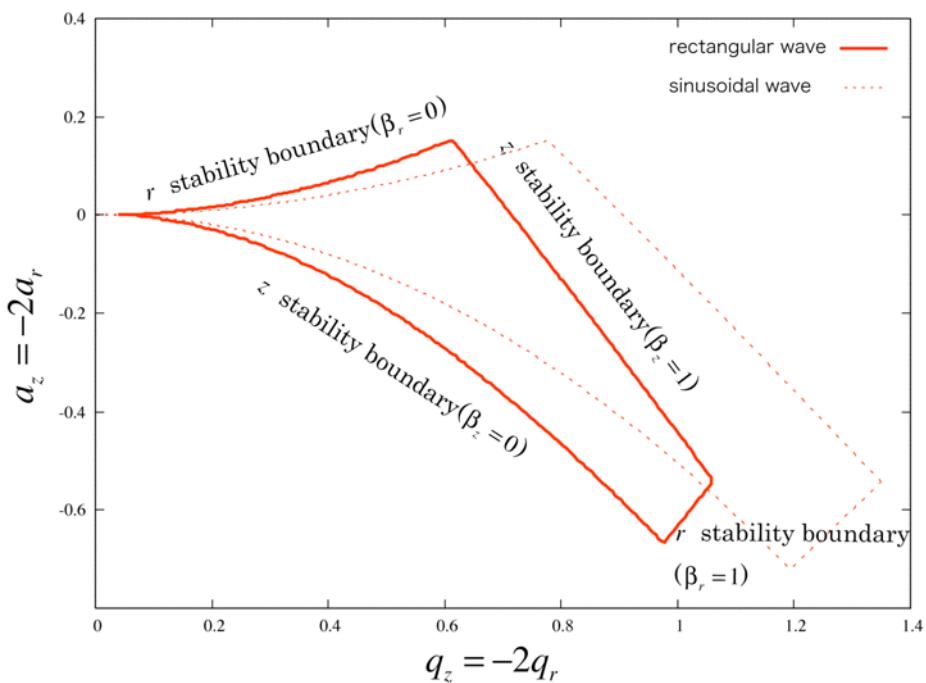


図 2.6 デジタルイオントラップの安定領域。

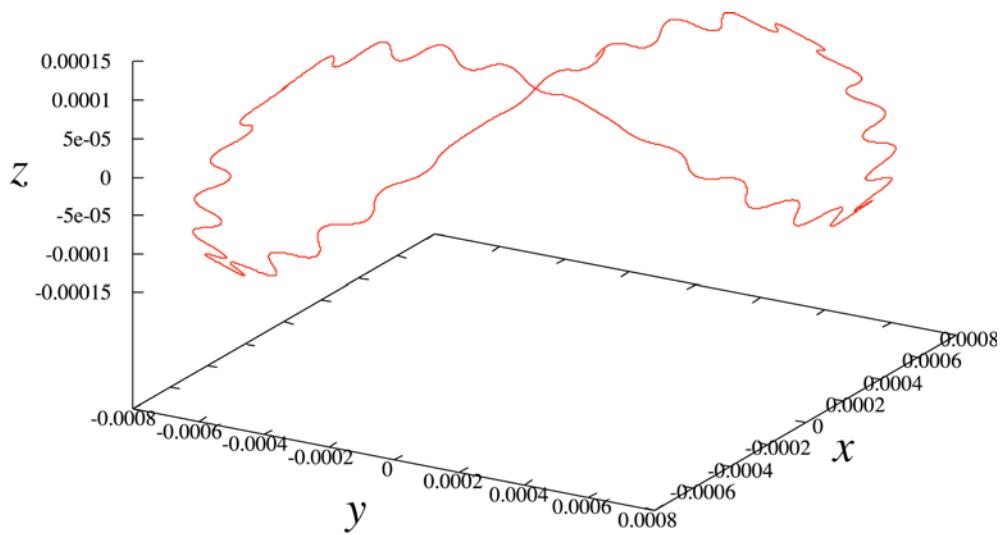


図 2.7 デジタルイオントラップ中の $^{107}\text{Ag}^+$ の運動シミュレーション

2.3 共鳴励起排出

イオントラップ内に閉じ込められたイオンは、その質量電荷比で決まる永年周波数で各々振動している。共鳴励起排出はこの永年周波数に共鳴する周波数の電圧を外部より与え、イオンを共振させてイオントラップの外に排出する技術である[7][8][9]。この技術により、トラップされたイオン群から、ある特定の質量電荷比のイオンのみを分離（選択）することができる。これまで、共鳴励起排出用の電圧は、閉じ込め用電圧とは別に印可する方法が一般的であった。しかし、デジタルイオントラップでは、共振器を用いないため容易に閉じ込め用電圧を制御できる。そこで今回、閉じ込め用電圧に交流電圧を重畠させる方法、およびAM変調[10]を用いる方法で共鳴励起排出が可能であるかを、シミュレーションおよび実験により確かめた。ここでは、このシミュレーションについて述べ、実験については4章で述べる。シミュレーションの条件は全て以下に示す方法で行った。

（シミュレーション条件）

① 共鳴励起排出用の電圧をかけたときのデジタルイオントラップ内の粒子の運動シミュレーション。

イオントラップの大きさは、 $z_0 = 8 \text{ mm}$, $r_0 = 11.3 \text{ mm}$ 閉じ込め用矩形波電圧の周波数 ($\Omega/2\pi$) 450 kHz , $V_{AC} = 293 \text{ V}$, $V_{DC} = 0 \text{ V}$ で、トラップの中心から x, y, z 方向にそれぞれ 0.1 mm 離れた場所で速度を 100 m/s 持つ, $^{107}\text{Ag}_2^{79}\text{Br}^+$ が一個だけトラップされている場合を想定し、 0.1 ms トラップした後それぞれの共鳴励起排出用の電圧をかける。このとき、 $q_z = 0.377$, $a_z = 0$, $\omega_z/2\pi = 80.46 \text{ kHz}$, $\omega_r/2\pi = 38.77 \text{ kHz}$ である。それぞれの共鳴励起排出用の電圧値は、②のシミュレーションにより Ag_2Br の同位体分子をそれぞれ一つ選び共鳴励起排出できる電圧値とした。

②共鳴励起排出用の電圧として、ある周波数の電圧をかけたときに、共振しイオントラップの外に排出されるイオンの質量電荷比の範囲。

イオントラップの大きさは、 $z_0 = 8 \text{ mm}$, $r_0 = 11.3 \text{ mm}$ 閉じ込め用矩形波電圧の周波数 ($\Omega/2\pi$) 450 kHz , $V_{AC} = 293 \text{ V}$, $V_{DC} = 0 \text{ V}$ で、トラップの中心から x, y, z 方向にそれぞれ 0.1 m 離れた場所で速度を 100 m/s 持つ、粒子が一個だけトラップ

されている場合を想定し、0.1 s トランプした後それぞれの共鳴励起排出用の電圧をかける。この粒子の質量電荷比を範囲290-296まで、0.06の間隔で変化させて、そのそれについて共鳴励起排出されるかを調べた。

2.3.1 交流電圧を重畠させる方法

共鳴励起排出用の電圧として、閉じ込め用矩形波電圧に交流電圧を重畠させる（図2.8）。このとき印可する電圧は以下のように表される。

$$V = V_{\text{rec}} + V_s \cos pt \quad (2.22)$$

ここで、 V_{rec} は矩形波電圧、 V_s 、 p はそれぞれ重畠させる交流電圧の振幅と角振動数である。

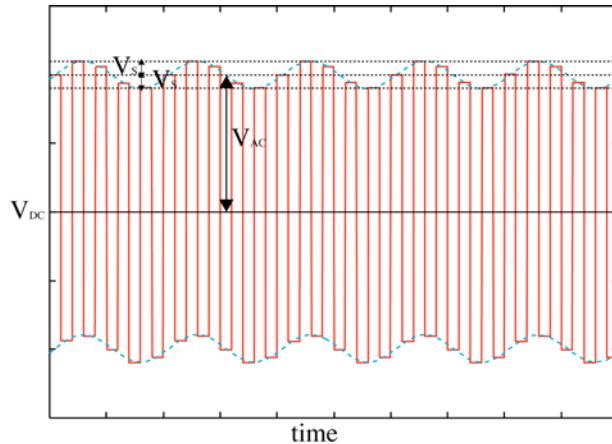
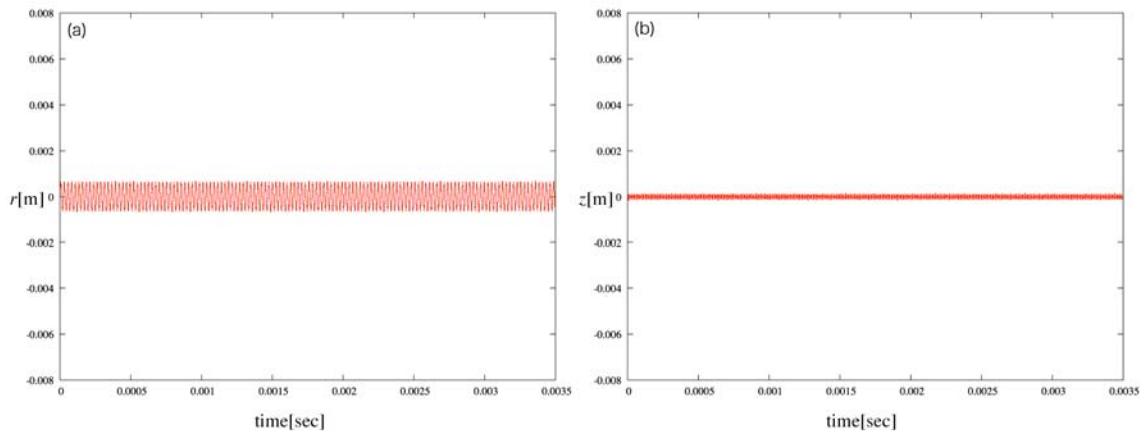


図 2.8 矩形波電圧に交流電圧を重畠させたときの波形。
(図で実線は閉じ込め用矩形波電圧、点線は重畠させる交流電圧、 V_s はその電圧を示す。)

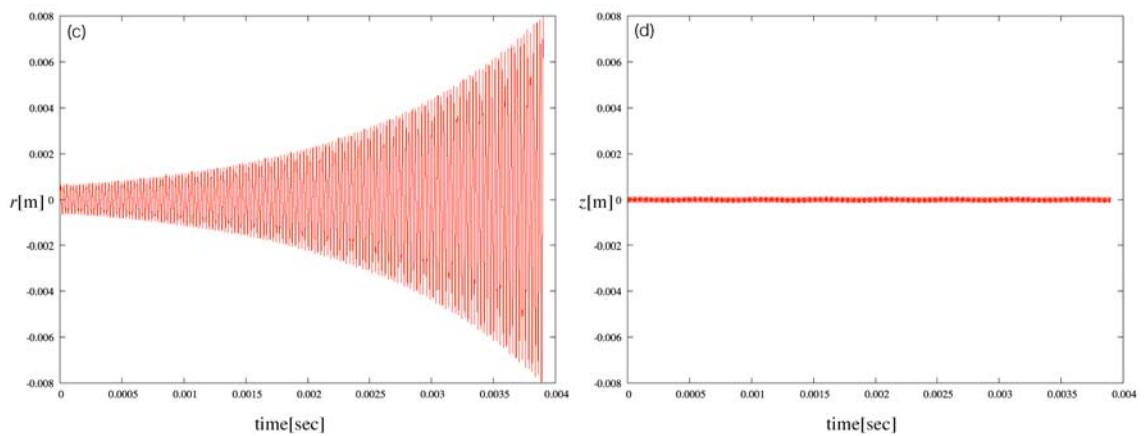
シミュレーション結果

重畠せる電圧の周波数は、 r 方向、 z 方向共に、永年周波数 (ω_{sr} , ω_{sz}) の 2 倍のときが一番強く共振された。このときのトランプ内のイオンの運動シミュレーションを図 2.9 に示す。(a), (b)には、それぞれ交流電圧を重畠させないと r 方向、 z 方向のイオンの運動を示す。(c), (d) には、 r 方向の永年周波数に

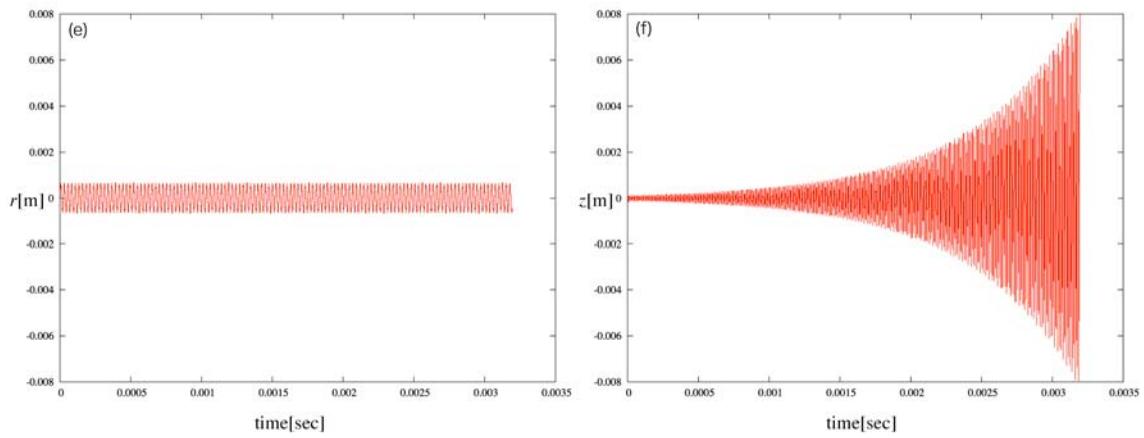
共鳴する交流電圧を重畠させたときのイオンの運動を示す。トラップ内のイオンの r 方向の運動(c)は、共振され、トラップ内から排出されるのがわかる。一方 z 方向の運動(d)は、共振されていないのがわかる。(e), (f) には、 z 方向の永年周波数に共鳴する交流電圧を重畠させたときのイオンの運動を示す。トラップ内のイオンの z 方向の運動(f)は、共振され、トラップ内から排出されるのがわかる。一方 z 方向の運動(e)は、共振されていないのがわかる。また、図 2.10 には、ある周波数の交流電圧を重畠させたときに、共振しイオントラップの外に排出されるイオンの質量電荷比の範囲を示す。 r 方向(a), z 方向(b)それぞれ重畠させる電圧 $V_S = 0.25$ V, 0.5 V 程度で Ag_2Br の同位体分子をそれぞれ一つ選び共鳴励起排出できることが確かめられた。



(重畠させる交流電圧無し)



(重畠させる交流電圧の周波数77.54 kHz, 電圧 $V_S = 0.25$ V)



(重畠させる交流電圧の周波数160.93 kHz, 電圧 $V_S = 0.5$ V)

図 2.9 矩形波電圧に交流電圧を重畠させたときのデジタルイオントラップ内の $^{107}\text{Ag}_2^{79}\text{Br}^+$ の運動シミュレーション.

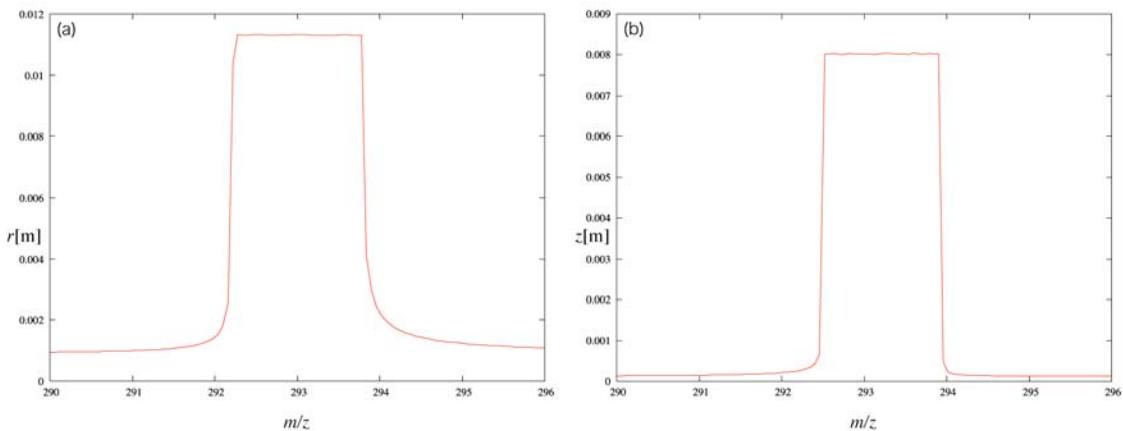


図 2.10 矩形波電圧にある周波数の交流電圧を重畠させたとき共振されイオントラップの外に排出されるイオンの質量電荷比の範囲. ((a) 重畠させる交流電圧の周波数 77.54 kHz, 電圧 $V_S = 0.25$ V, (b) 重畠せる交流電圧の周波数 160.93 kHz, 電圧 $V_S = 0.5$ V)

2.3.2 AM 変調を用いた方法

共鳴励起排出用の電圧として、閉じ込め用矩形波電圧にAM変調をかける（図2.11）。このとき印可する電圧は以下のように表される。

$$V = (1 + m_a \cos pt)V_{\text{rec}} \quad (2.23)$$

ここで、 V_{rec} は矩形波電圧、 m_a 、 p はそれぞれ変調度と変調波の角振動数である。

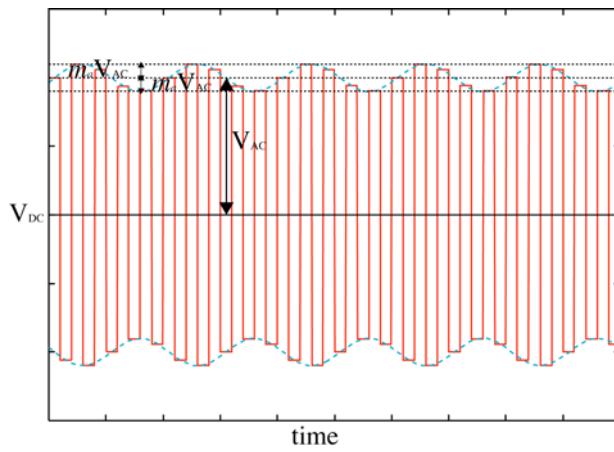


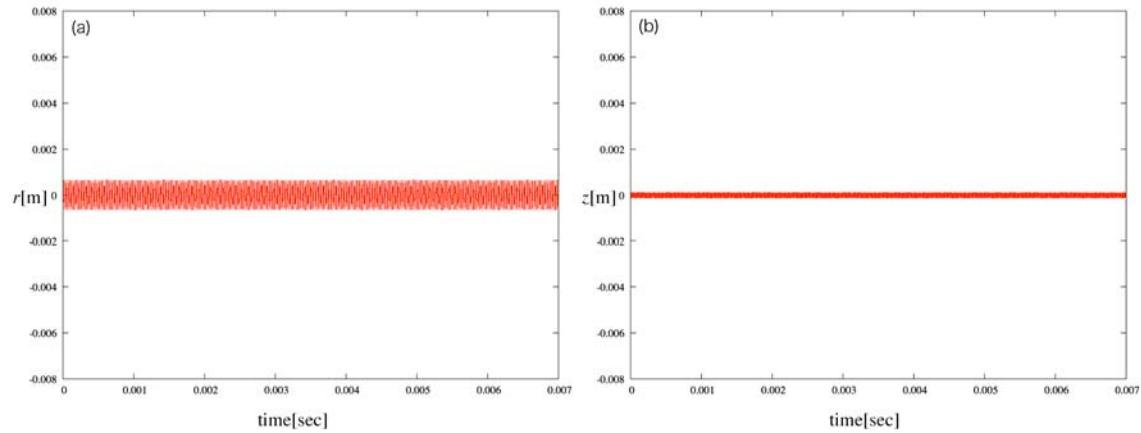
図 2.11 矩形波電圧に AM 変調をかけたときの波形。

（図で実線は閉じ込め用矩形波電圧、点線は AM 波の包絡線、 m_a は変調度。）

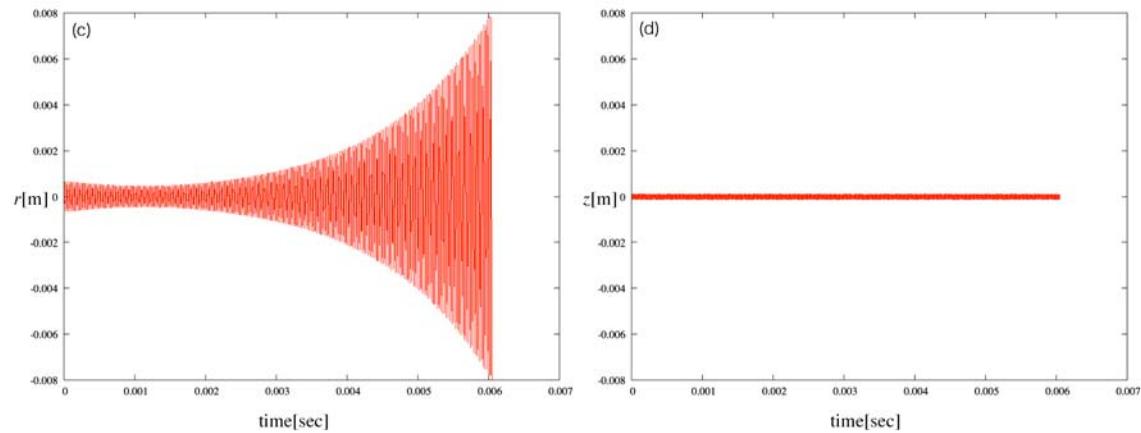
シミュレーション結果

AM 変調波の周波数は、 r 方向、 z 方向共に、永年周波数 (ω_{sr} , ω_{sz}) の 2 倍のときが一番強く共振された。このときのトラップ内のイオンの運動シミュレーションを図 2.12 に示す。(a), (b)には、それぞれ交流電圧を重畠させないときの r 方向、 z 方向のイオンの運動を示す。(c), (d)には、 r 方向の永年周波数に共鳴する AM 変調をかけたときのイオンの運動を示す。トラップ内のイオンの r 方向の運動(c)は、共振され、トラップ内から排出されるのがわかる。一方 z 方向の運動(d)は、共振されていないのがわかる。(e), (f)には、 r 方向の永年周波数に共鳴する AM 変調をかけたときのイオンの運動を示す。トラップ内のイオンの z 方向の運動(f)は、共振され、トラップ内から排出されるのがわかる。一方 z 方向の運動(e)は、共振されていないのがわかる。また、図 2.13 には、ある周波数の AM 変調をかけたときに、共振しイオントラップの外に排出されるイオンの質量

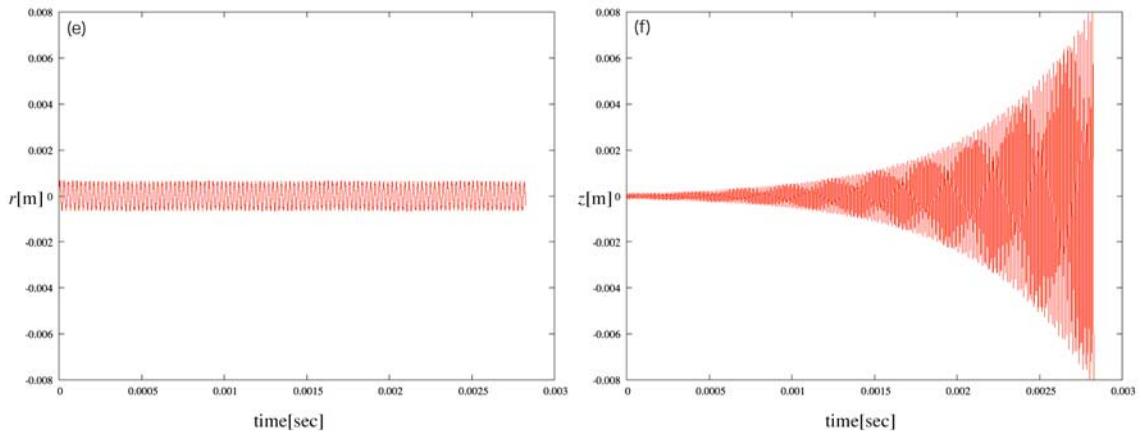
電荷比の範囲を示す。 r 方向(a), z 方向(b)共に変調波の電圧 ($m_a V_{AC}$) 1.5 V 程度で Ag_2Br の同位体分子をそれぞれ一つ選び共鳴励起排出できることが確かめられた。



(AM 変調無し)



(変調波の周波数 77.54 kHz, 電圧値 ($m_a V_{AC}$) 1.5 V)



(変調波の周波数 160.93 kHz, 電圧値 ($m_a V_{AC}$) 1.5 V)

図 2.12 矩形波電圧に AM 変調をかけたときのデジタルイオントラップ内の $^{107}\text{Ag}_2^{79}\text{Br}^+$ の運動シミュレーション.

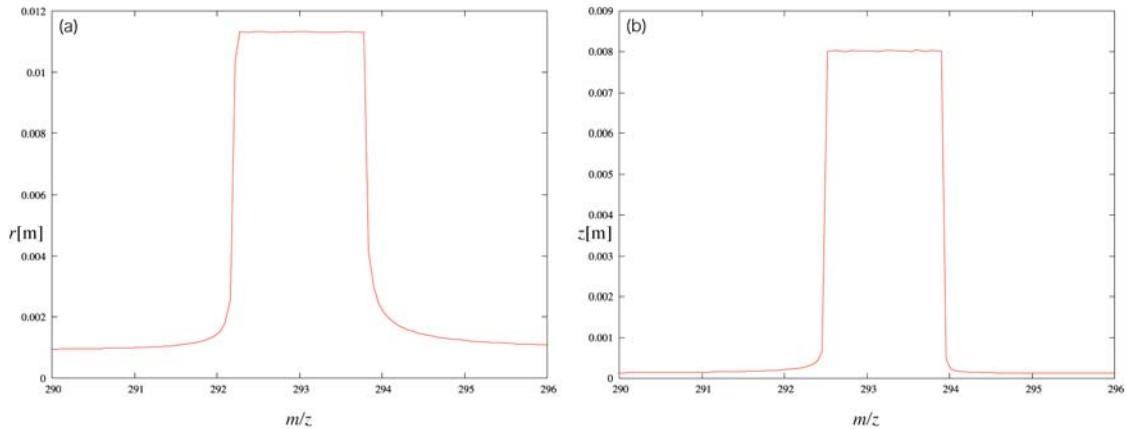


図 2.13 矩形波電圧にある周波数の AM 変調をかけたとき共振されイオントラップの外に排出されるイオンの質量電荷比の範囲. ((a) 変調波の周波数 77.54 kHz, 電圧値 ($m_a V_{AC}$) 1.5 V, (b) 変調波の周波数 160.93 kHz, 電圧値 ($m_a V_{AC}$) 1.5 V)

シミュレーションまとめ

閉じ込め用矩形波電圧に交流電圧を重畠させる方法, および AM 変調を用いる方法で共鳴励起排出が可能であることがシミュレーションによって確かめら

れた。

今回のシミュレーションでは、

- ① 共鳴周波数は、 r 方向、 z 方向共に、永年周波数 (ω_{sr} , ω_{sz}) の 2 倍のときが一番強く共振される。
- ② 重畠させる交流電圧の電圧値を大きくするにつれて、AM 変調の変調波の電圧を大きくするにつれて、共振されイオントラップの外に排出される時間が早くなり、排出される質量電荷比の範囲は広くなる。
- ③ 交流電圧を重畠させる方法では、AM 変調を用いる方法に比べて 1/5 程度の電圧値で同等の結果が得られる。

以上の三つの結果が得られた。

3章 高電圧矩形波発生器

3.1 概要

デジタルイオントラップでは、イオンを閉じ込めるためにリング電極とエンドキャップ電極間に、周波数 1 MHz 程度の高電圧（1kV 程度）の矩形波電圧を印可する必要がある。高周波の矩形波は、直流電圧間の高速なスイッチングにより生成することができるが、高電圧を高速にスイッチングすることは容易ではない。また、リング電極とエンドキャップ電極間に高周波の矩形波電圧を印可することは、等価的にコンデンサに充電と放電を繰り返すことになり、スイッチングする電圧が上がるにつれて、また周波数が上がるにつれて、大きな電力を必要とする。

図 3.1 のような回路を考えるとき、電源電圧 V によりコンデンサ C が完全に充電され電荷 Q が蓄えられるとすると、蓄えられる静電エネルギーは

$$\frac{1}{2}QV = \frac{1}{2}CV^2 \quad (3.1)$$

で与えられる。このとき電源がする仕事は

$$\int_0^\infty V_i dt = QV \quad (3.2)$$

となり、その差

$$QV - \frac{1}{2}QV = \frac{1}{2}QV = \frac{1}{2}CV^2 \quad (3.3)$$

が回路系により消費される。また、その蓄えられた静電エネルギーは、放電するときにも回路系により消費される。今回実験に使用したイオントラップは、両電極間の容量は約 100 pF あり、1 kV_{P-P} を 1 MHz の繰り返し率で印加した場

合 50 W 程度の静電エネルギーが消費される。

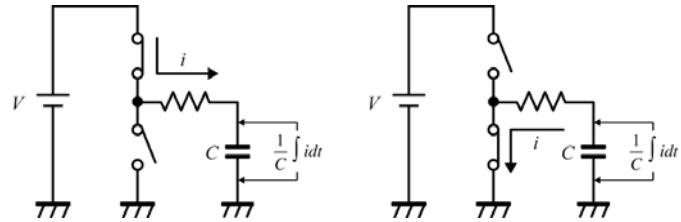


図 3.1 コンデンサの充電と放電

本研究ではデジタルイオントラップの電源として用いることを目的に高電圧矩形波発生器を開発した。今回開発した高電圧矩形波発生器の概要を図 3.2 に示す。また、その回路系を図 3.3 に示す。

回路は大きく分けて、二つのプッシュプル動作をする高速スイッチング回路、伝送線路トランス、生成する矩形波電圧を高速に停止する回路及び、出力波形に AM 変調[10]をかける回路から構成される。二つの高速スイッチング回路は、波形発生器からの信号により、スイッチング動作を繰り返し、それぞれ入力電圧 (V_{IN}) と GND を逆位相で出力する。次に、二つのスイッチング回路から出力される矩形波電圧は最終段の伝送線トランスを用いて合成され、2 倍に昇圧され 4 倍の矩形波電圧が出力される。これにより单一の中電圧直流電源から高電圧の矩形波を発生できる。今回開発した矩形波発生器では、1 MHz, 1 kV_{P-P} の矩形波を発生できる。また、生成する矩形波に交流電圧を重畠、および AM 変調をかけることができる。

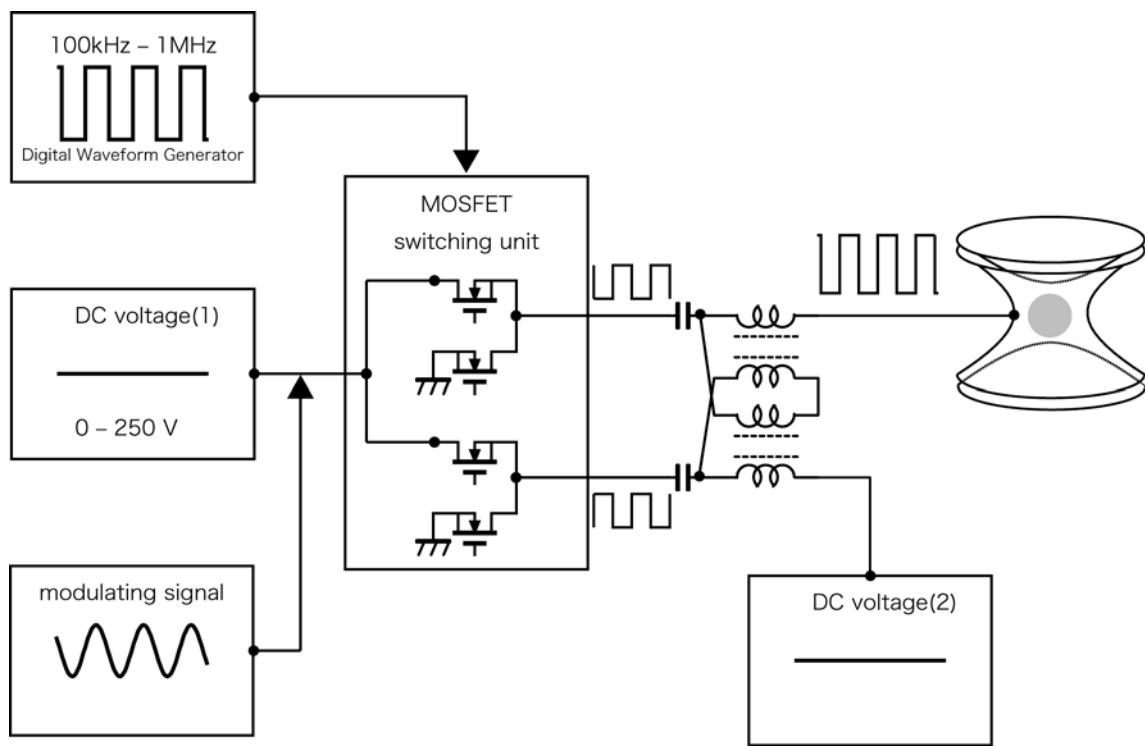


図 3.2 高電圧矩形波発生器の概要

Digital Waveform Generator : WAVE FACTORY 1945, NF 回路設計ブロック

DC voltage(1) : 300 V/2.5 A 直流安定化電源 PU300-2.5, KENWOOD TMI

modulating signal : MULTIFUNCTION SYNTHESIZER 1940, NF 回路設計
ブロック

DC voltage(2) : HIGH VOLTAGE POWER SUPPLY 415B, FLUKE

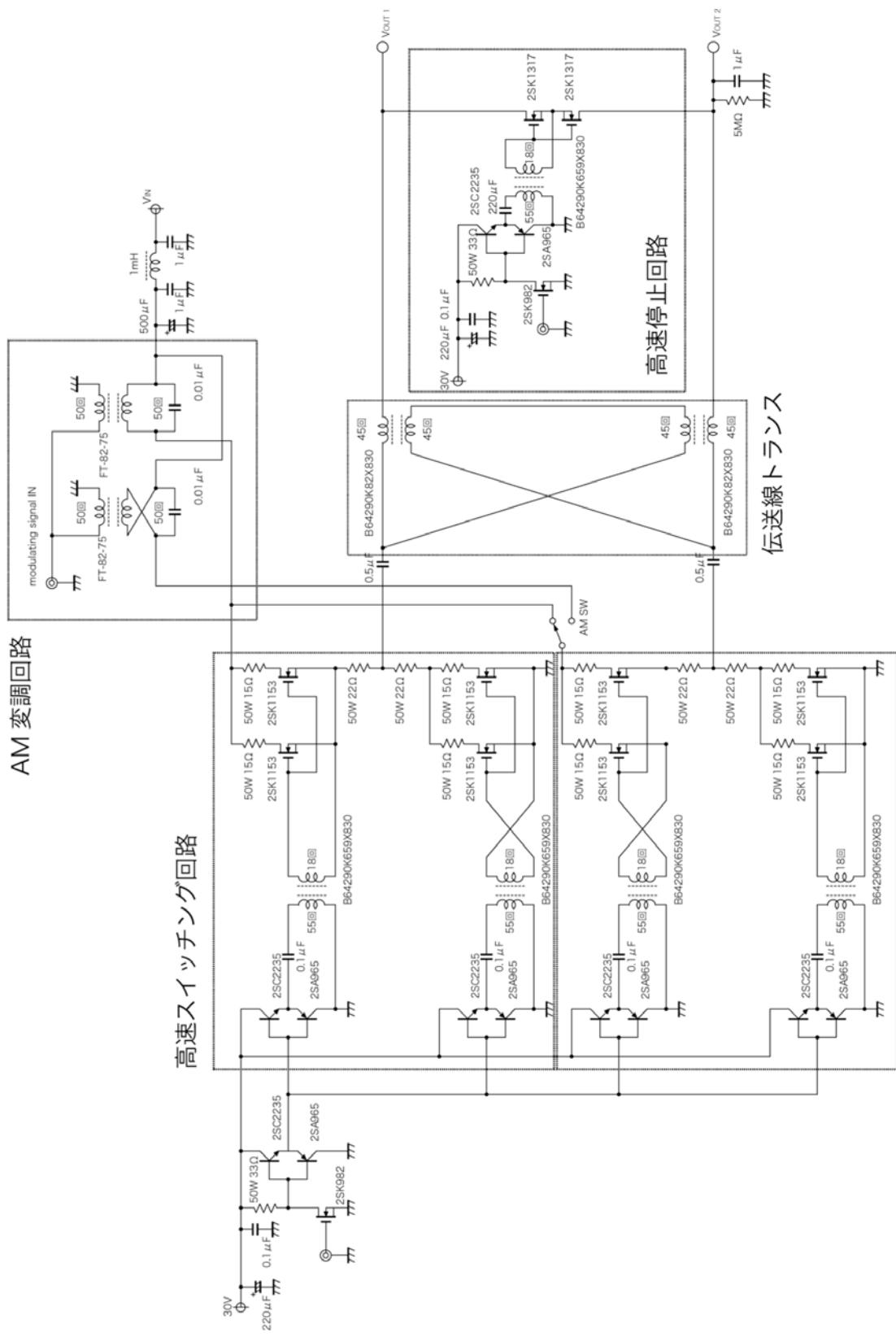


図 3.3 高電圧矩形波発生器の回路図

3.2 MOSFET を用いた高速スイッチング回路

3.1 でも述べたように、高周波の矩形波電圧は、直流電圧間の高速なスイッチにより生成される。今回、周波数 1 MHz 程度の高電圧の矩形波を発生させるためのスイッチング素子として、MOSFET を用いた。

3.2.1 MOSFET を用いた高速スイッチ

各 MOSFET (FET1~FET4) のゲートは、パルストラns (T₁, T₂) で絶縁された信号により制御し、V_{IN} と GND をスイッチする。パルストラnsは FET の入力インピーダンスを下げ、スイッチング速度を速めるために、1 次側：2 次側 (FET のゲート側) を 3 : 1 で使用している。制御する信号は、波形発生器からの 0 / 10 V の矩形波を、MOSFET (2SK982) により 0 / 30 V に昇圧した後、コンプリメンタリエミッタフォロア (2SA965, 2SC2235) で電流ブーストしパルストラnsに入力する。

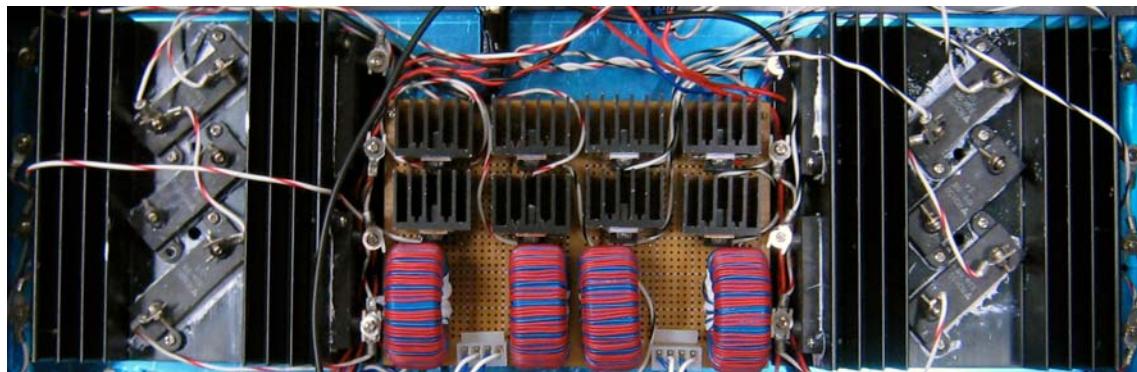
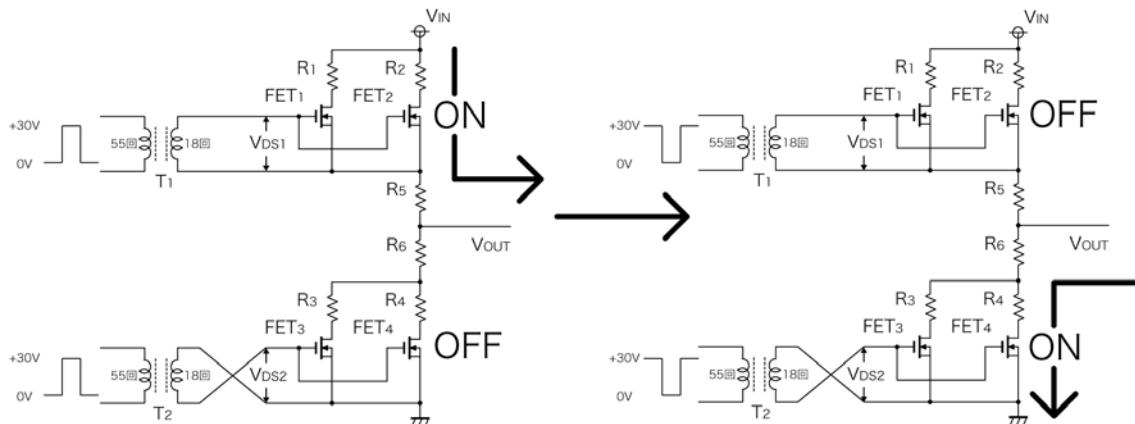


図 3.4 MOSFET を用いたスイッチング回路

次の伝送線トランスのところで述べるように、最終的に生成する矩形波電圧は、伝送線路トランスにより合成され、2倍に昇圧される。そのため実際にスイッチングする電圧 V_{IN} はその $1/4$ の電圧でよい。今回 MOSFET (FET1~FET4) には、スイッチング速度が速く、中耐圧 (最大ドレイン・ソース電圧 450 V) で入力容量、出力容量が小さい (それぞれ、 $C_{iss} = 330 \text{ pF}$, $C_{oss} = 90 \text{ pF}$) 2SK1153 を使用した。各スイッチに FET を並列に二つ繋いで使用し、FET一つ当たりの消費する電力を減らしている。

パルストラns (T₁, T₂) は、フェライトトロイダルコア (EPCOS B64290K659X830 外径 40 mm, 内径 24 mm, 高さ 16 mm, A_L 値 7000 nH, $\mu = 4300$) に1次側 55 回、2次側 18 回巻き使用した。巻き線は KQE レイテン電線 導線外径 0.5 mm のものを使用した。

また、3.1 で述べたように、コンデンサに高速に充電と放電を繰り返すことで消費する電力について、今回製作した回路では、接続するイオントラップおよび、伝送線路トランスの容量成分などで、1 kV_{P-P}を1 MHz の繰り返し率で印加した場合 200 W 程度の静電エネルギーが消費される。図 3.1 のような回路の場合、そのほとんどがスイッチング素子である FET で消費される。そこで、FET の消費する電力を少なくするために、代わりに抵抗 R₁-R₆に消費させる。

抵抗 R₁-R₆には、50W クラス無誘導圧膜抵抗器 (Vishay RCH50 シリーズ) を使用した。今回使用したイオントラップでは、R₁-R₄は 15 Ω, R₅, R₆には 33 Ω のものを使用した。

図 3.5 に製作した各 FET のゲート・ソース間電圧 (V_{DS1} , V_{DS2}) と、出力される波形 (V_{OUT}) を示す。出力される波形 V_{OUT} は立ち上がり時間、立ち下がり時間共に 40 ns 以下である。

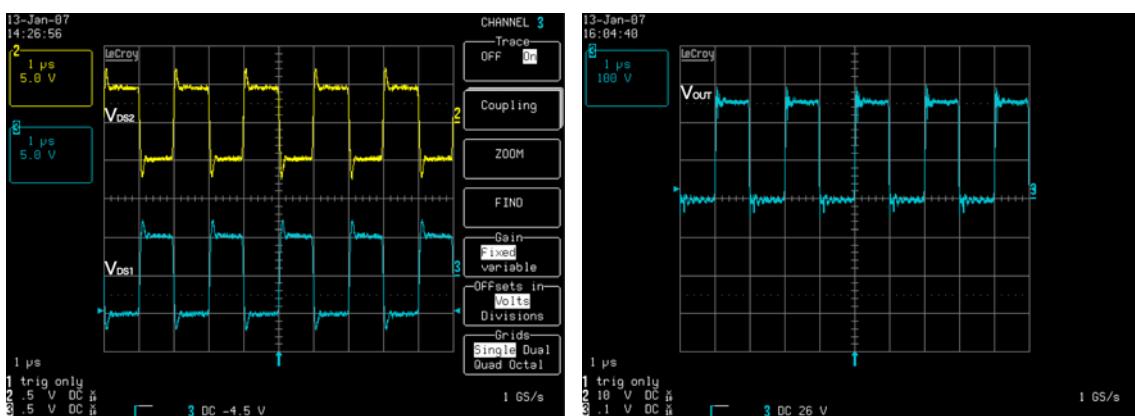


図 3.5 各 FET のゲート・ソース間電圧 (V_{DS1} , V_{DS2}) と、出力される波形 (V_{OUT})

3.2.2 伝送線路トランス

上で述べた MOSFET を用いた高速スイッチにより生成された二系統(それぞれ逆位相)の出力は、図 3.6 に示す伝送線路トランスにより合成され、2 倍に昇圧される。その結果 4 倍の出力が得られる。通常のトランスに比べて伝送線路トランスは、高周波での周波数特性がよく[11]設計が比較的容易なため今回使用した。

コアは、フェライトトロイダルコア (EPCOS B64290K82X830 外径 40 mm, 内径 24 mm, 高さ 16 mm, A_L 値 8700 nH, $\mu = 4300$) に 45 回巻き使用した。巻き線は KQE レイテン電線 導線外径 0.5 mm のものを使用した。

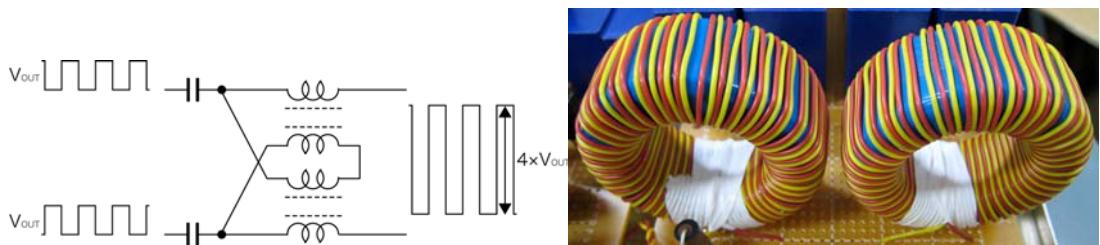
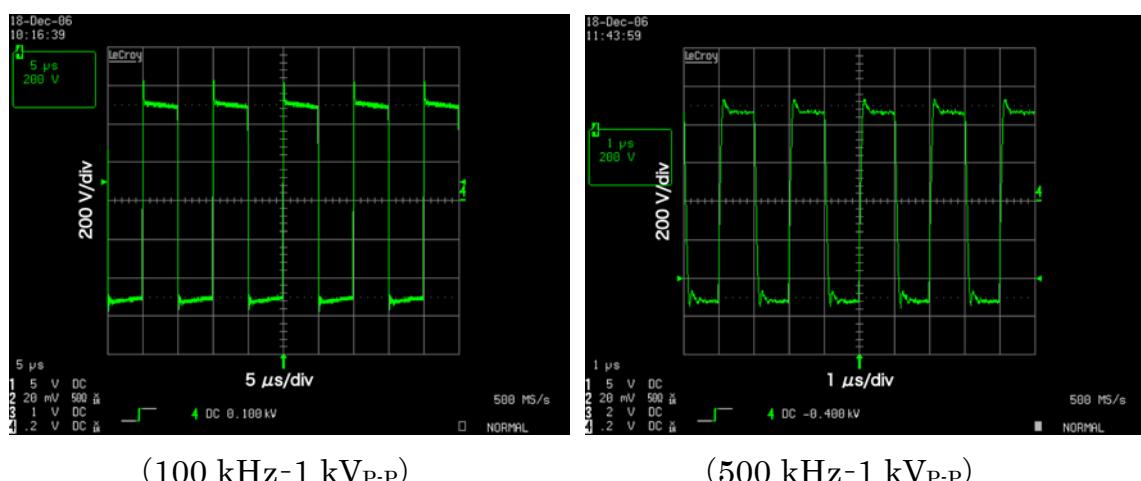


図 3.6 伝送線路トランス

今回製作した矩形波発生器の出力は、以上の 3.2.1 および 3.2.2 の組み合わせにより生成される。製作した矩形波発生器の出力を実験に使用したイオントラップに接続した。その波形を図 3.7 に示す。立ち上がり時間、立ち下り時間とも 100 ns 以下である。



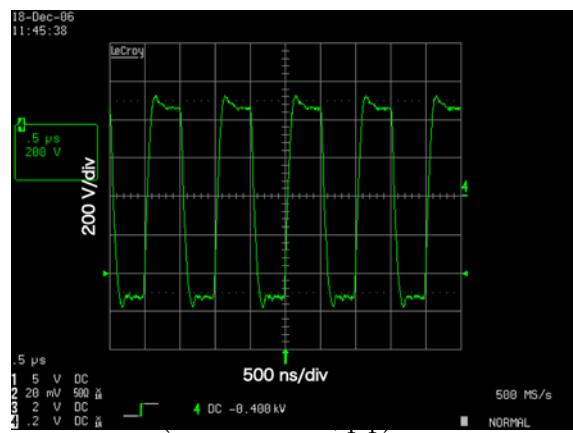


図 3.7 製作した矩形波発生器の出力波形

3.3 高速停止回路

3.3.1 飛行時間型質量分析計のイオン源として用いるイオントラップ

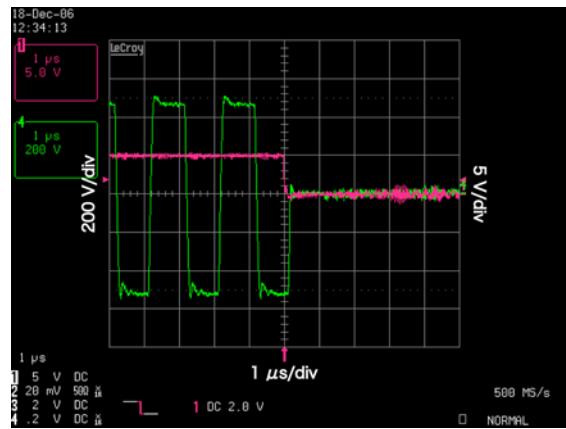
イオントラップは原理上、それ自身に質量選択性があるので単独で質量分析を行うことが可能であり、市販されている多くの装置ではこの方法を採用している[4]。一方、ある質量範囲のイオン群をすべて蓄積し、蓄積しているイオン群をパルス的に一斉に出射することで飛行時間型質量分析計のイオン源として用いることも可能である。イオントラップ自身で質量分析を行う場合、イオンは両方のエンドキャップ電極に向かって排出されるため蓄積されたイオンの半分程度しか検出器に入射しない。これに対し飛行時間型質量分析計との組合せではすべてのイオンを一方向に排出するので感度が向上する。ところで、飛行時間型質量分析計では、イオンが受ける加速電圧の変動が質量分解能に大きな影響を与える。例えば分析部に向かってトラップ電極内部を飛行中のイオンが各測定のたびに矩形波電圧の異なるレベルにより加減速されると同じ質量電荷比のイオンでも獲得するエネルギーにばらつきが生ずる。その結果、信号の加算平均をとったときにピークの時間幅が拡がり、質量分解能が低下する。これを防ぐ方法として、常に決まった矩形波電圧の位相で排出する、または排出する際に矩形波電圧を止める必要がある。今回3.3.2に述べる高速停止回路により矩形波電圧を止める方法を採用した。

3.3.2 高速停止回路

閉じ込め用矩形波電圧を高速に停止するために、矩形波発生器の出力 (V_{OUT1} , V_{OUT2}) に MOSFET (2SK1317) を用いたスイッチ回路を挿入した。(図 3.3 高速停止回路) 出力 V_{OUT1} と V_{OUT2} を短絡させることにより矩形波電圧を停止する。MOSFET のゲートはパルストラnsで絶縁された信号により制御される。2SK1317 の入力容量が大きいため、パルストラnsは FET の入力インピーダンスを下げ、スイッチング速度を速めるために、1 次側 : 2 次側 (FET のゲート側) を 3 : 1 で使用している。

パルストラnsは、フェライトトロイダルコア (EPCOS B64290K659X830 外径 40 mm, 内径 24 mm, 高さ 16 mm, A_L 値 7000 nH, $\mu = 4300$) に 1 次側 55 回, 2 次側 18 回巻き使用した。巻き線は KQE レイテン電線 導線外径 0.5 mm のものを使用した。

図 3.9 に高速停止回路により矩形波電圧を停止した状態を示す。停止までの時間は 200 ns 以下である。



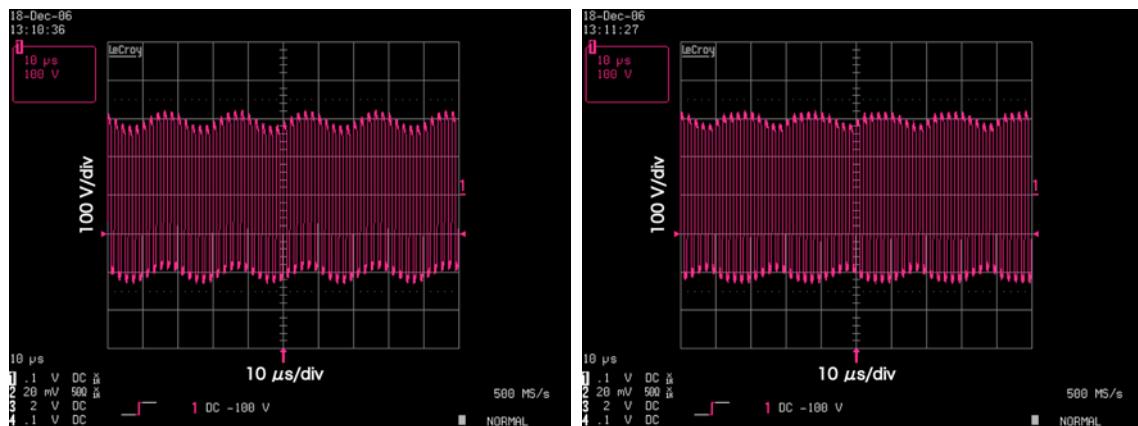
(500kHz-250V_{P-P} 赤線：停止信号)

図 3.9 高速停止回路により矩形波電圧を停止した状態

3.4 AM 変調回路

波形発生器からの信号をパルストラnsにより V_{IN} に伝え、閉じ込め用矩形波電圧に交流電圧を重畠、およびAM変調をかける。(図3.3 変調回路) 交流電圧を重畠するか、AM変調をかけるかは、図3.2のAM SWにより切り替える。パルストラnsは、フェライトトロイダルコア(アミドン FT-82-75 外径20.95 mm, 内径13.21 mm, 高さ6.35 mm, A_L 値2930 nH $\mu=5000$)に50回巻き使用した。巻き線はKQE レイテン電線 導線外径0.26 mmのものを使用した。

図3.10に矩形波電圧に交流電圧を重畠させたとき、およびAM変調をかけたときの出力波形を示す。



(500 kHz, 400 V_{P-P}の矩形波電圧に
50 kHz, 20 V_{P-P}の正弦波を重畠させ
たとき.)

(500 kHz, 400 V_{P-P}の矩形波電圧に
50 kHz, 変調度0.1のAM変調をか
けたとき.)

図3.10 矩形波電圧に交流電圧を重畠させたとき、およびAM変調をかけたときの出力波形(a)500 kHz, 400 V_{P-P}の矩形波電圧に50 kHz, 20 V_{P-P}の正弦波を重畠させたとき(b) 500 kHz, 400 V_{P-P}の矩形波電圧に50 kHz, 変調度0.1のAM変調をかけたとき

製作した矩形波発生器を図 3.11 および 3.12 に示す。

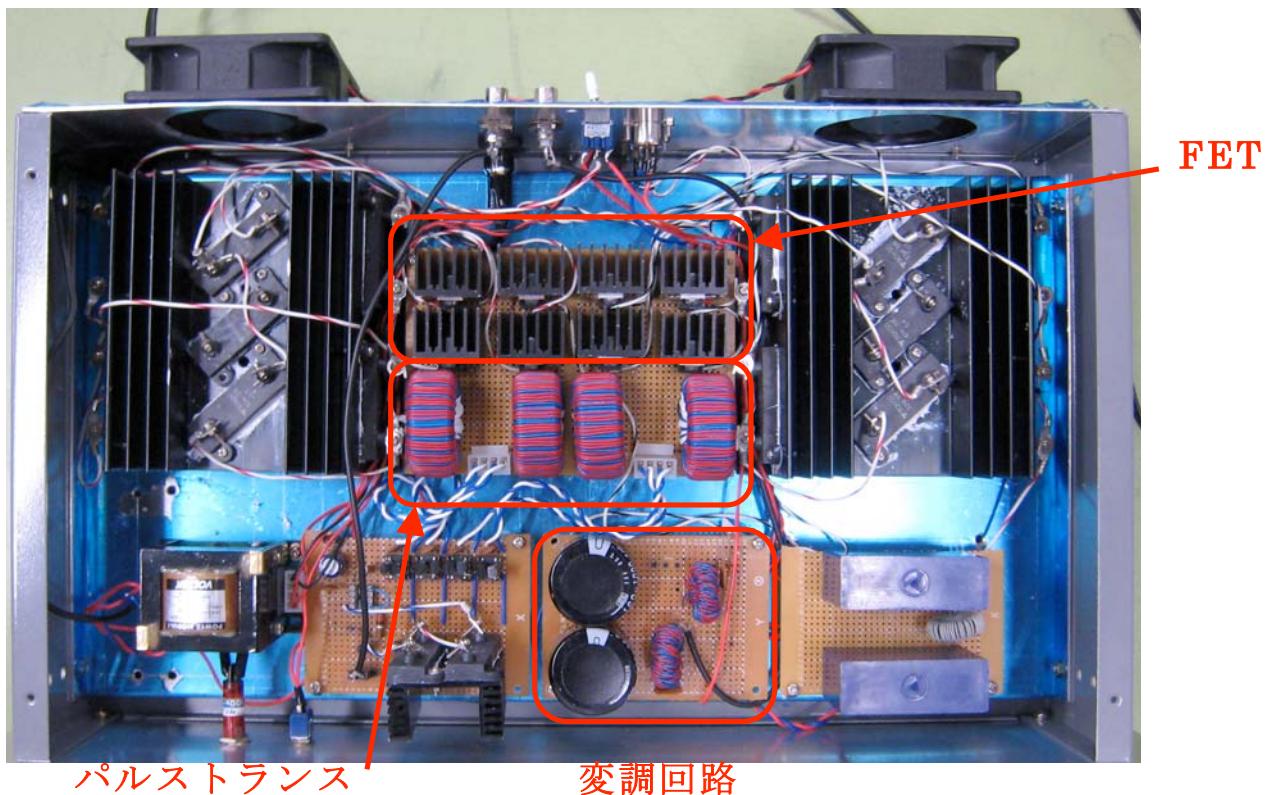
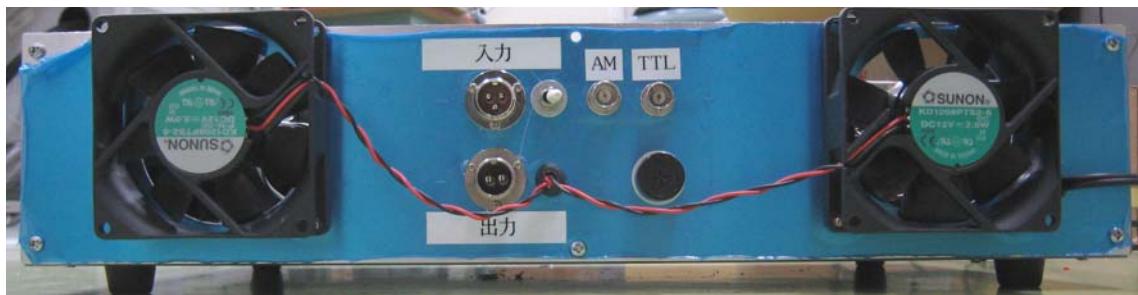


図 3.12 製作した矩形波発生器
(MOSFET を用いた高速スイッチング回路, 変調回路)



図 3.11 製作した矩形波発生器
(伝送線路トランス, 高速停止回路)

4章 実験

4.1 実験装置

今回実験評価装置として、イオントラップと飛行時間型質量分析計とを組み合わせたイオントラップ／飛行時間型質量分析計にデジタルイオントラップの電源システムを組み込み、使用した。実験装置の概要を図 4.1 に示す。以下にイオン源の説明からはじめ、イオンの流れに沿って、装置の概要を説明する。

イオン源は、イオントラップ電極内部に電子線を通することで、内部の試料ガスをイオン化する EI 法及び、外部イオン源より生成したイオンをイオントラップ内に打ち込むことで FAB 法が使用可能である。EI 法では、イオン化用電子線を遮蔽するためのシャッター電極が取り付けてあり、それによりイオン化の制御が行われる。FAB 法で生成されたイオンは減速レンズを介してイオントラップ内に導入される。制御は FAB イオン源と減速レンズとの間のイオンゲートにより行われる。

イオントラップは、回転双曲内面をもつリング電極と二枚のエンドキャップからなる、リング電極の内接半径 $r_0 = 8 \text{ mm}$ 、イオントラップの中心からエンドキャップまでの距離 $z_0 = 11.3 \text{ mm}$ である。エンドキャップ電極中心にはイオンの導入及び排出のための穴（直径 2 mm）が開いている。また、リング電極には EI イオン化用電子線を導入するための穴（直径 2 mm）及び導入されたイオンを冷却するための衝突緩衝用ガスの導入のための穴（直径 2 mm）が開いている。

リング電極に印可する矩形波電圧 (V_{rec} : 100 kHz~1 MHz, 1 kV_{P-P} 程度) は、3 章で述べた高電圧矩形波発生器により生成される。

イオントラップ内にトラップされたイオンは、エンドキャップ電極に高圧のパルス電圧 (Pulsr +, Pulser -) を印可することでトラップの外へ排出される。排出されたイオンはポテンシャルリフト[12] (150 mm) により加速され飛行時間型質量分析計へ向かい、質量分析される（イオントラップ中心から検出器までの距離 0.53 m）。検出器 (MCP) の出力信号はデジタルオシロスコープ (LT364, 1 GS/s, レクローイ・ジャパン (株)) により加算平均をとり、PC に取り込んだ。

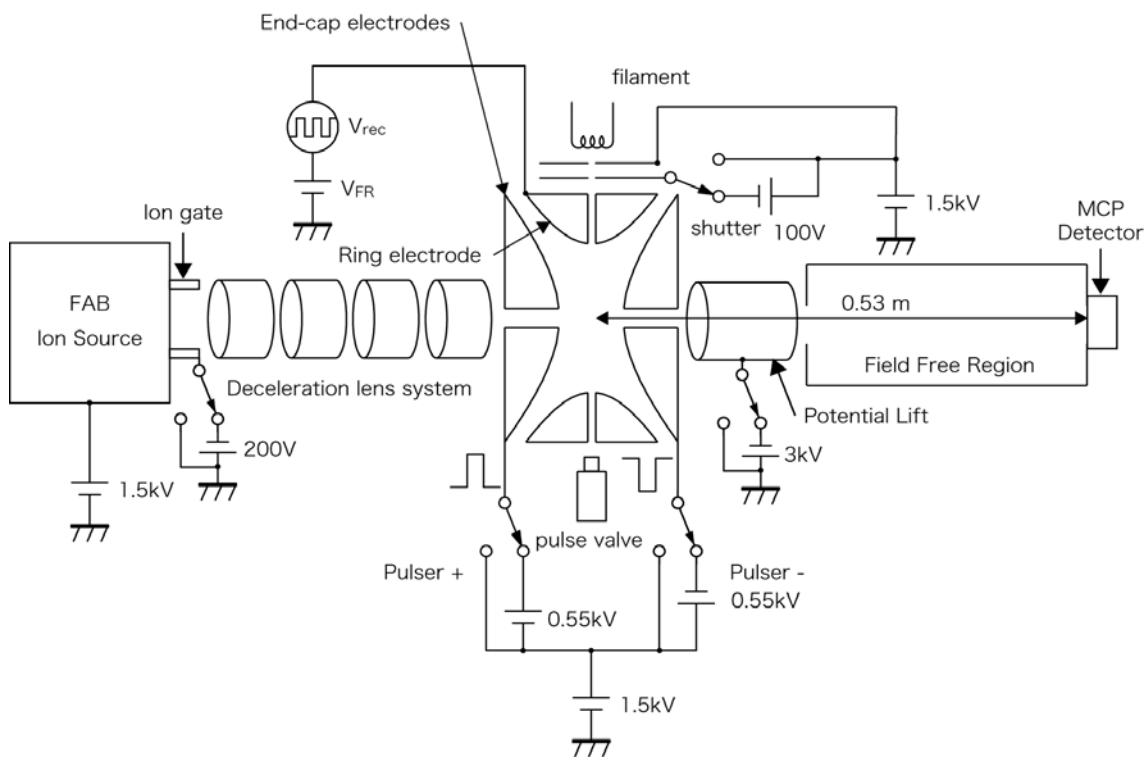


図 4.1 実験装置概要

4.2 実験 1 デジタルイオントラップの安定領域

キセノンイオン (Xe^+) を試料として、デジタルイオントラップの安定領域の測定を行った。

測定手順・実験条件

測定手順

- ① リング電極のフロート電位 V_{FR} 、及びエンドキャップ電極のフロート電位をそれぞれデジタルマルチメーター (TR6847 ADVANTEST (株), 34401A HEWLETT PACKARD (株)) で測定し、当電位にする。(閉じ込め用矩形波電圧 V_{rec} の直流成分 (V_{FR}) を 0 V にする。)
- ② V_{rec} の周波数と電圧値を調節し Xe^+ をトラップできていることを確認する。(同位体比より確認する。) (図 4.2 の状態)
- ③ ②の状態から V_{rec} の電圧値は固定し、周波数を変えていく。そのそれぞれの周波数において V_{FR} の電圧値を変え $^{132}Xe^+$ がトラップ可能である範囲を測定する。
- ④ 以上の測定により得られる V_{rec} の周波数と V_{FR} の値から安定領域を描いた。
このとき、 $a_z = -2a_r = -\frac{8eV_{DC}}{mr_0^2\Omega^2}$ 、 $q_z = -2q_r = \frac{4eV_{AC}}{mr_0^2\Omega^2}$ とする。
ここでトラップ可能であるとは、検出器の出力信号をデジタルオシロスコープにより加算平均を取り、確認できたときと定義する。

測定のタイムチャートを図 4.3 に示す。

実験条件

- ・ イオン源 : EI イオン源
- ・ イオン源加速電圧 : 100 V
- ・ 真空度 (イオントラップのチャンバー内) : 1×10^{-3} Pa
- ・ 閉じ込め用矩形波電圧 $V_{AC} = 126$ V, $\Omega/2\pi = 270$ kHz~950 kHz

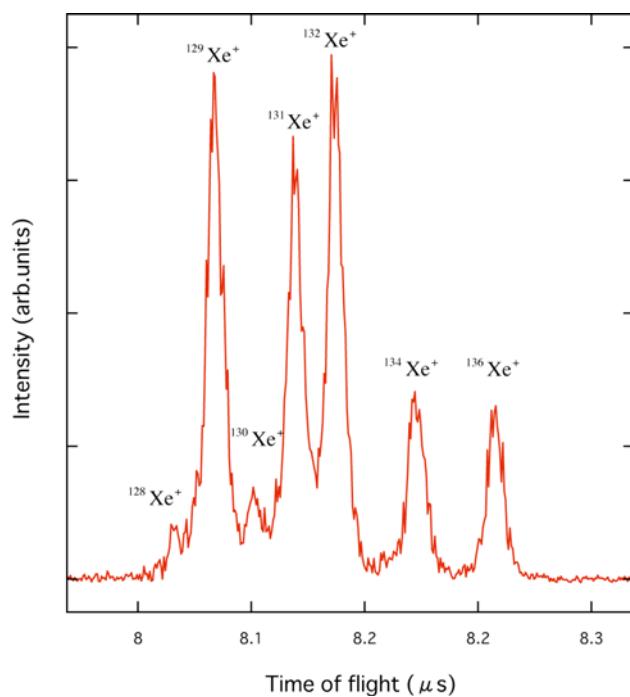


図4.3 デジタルイオントラップでトラップした後、飛行時間型質量分析計で測定したXe⁺の質量スペクトル。（ $\Omega/2\pi = 500$ kHz, $V_{AC} = 196$ V, $V_{DC} = 0$ V）

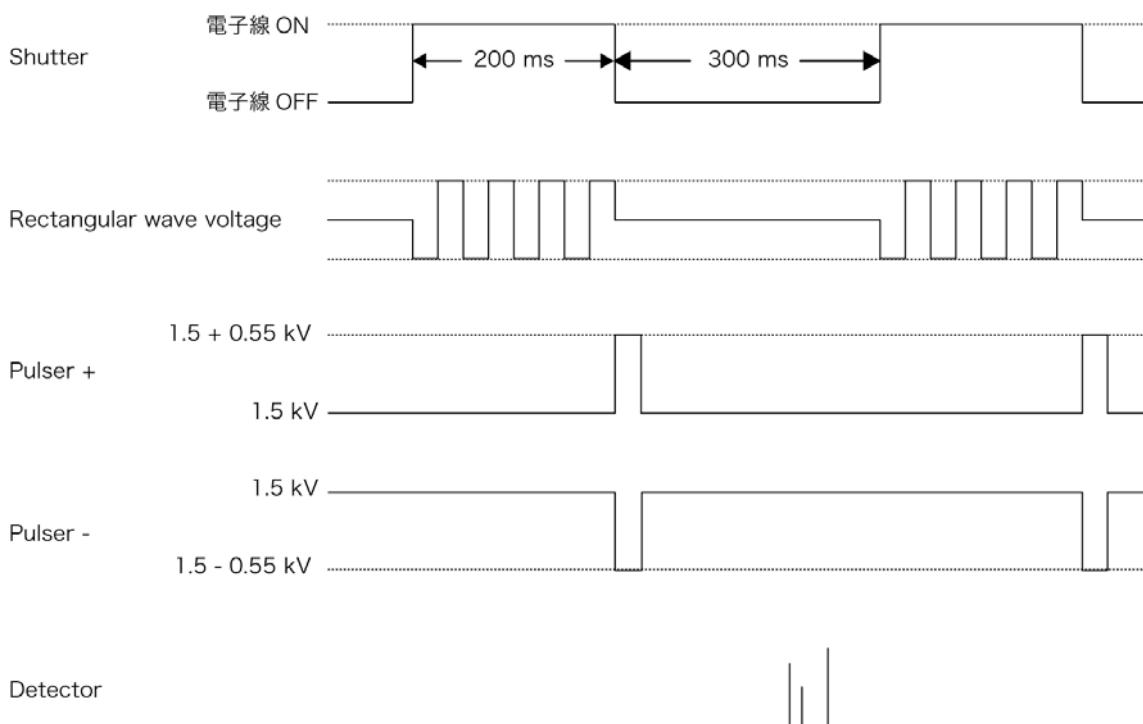


図 4.2 実験 1 の測定タイムチャート

結果と考察

図 4.4 に実験によって得られたデジタルイオントラップの安定領域を示す。 r 方向, z 方向の安定境界線 $\beta_r = 0$, $\beta_z = 0$ の近くでは、2 章で行ったシミュレーションにより描いた安定領域とよく一致する結果が得られた。 r 方向の安定境界線 $\beta_r = 1$ の近くの領域では、シミュレーションの結果と違っているが、これは、今回実験に用いたイオントラップ／飛行時間型質量分析計では、イオンを z 方向（エンドキャップ方向）に出射するため、 β_r が大きくなると、即ち r 方向の振動が大きくなると、出射と垂直方向の振動が大きくなり、出射の際に出射用の穴よりもイオンが広がることで、エンドキャップ電極に当たり、出射の効率が悪くなるためだと考えられる。

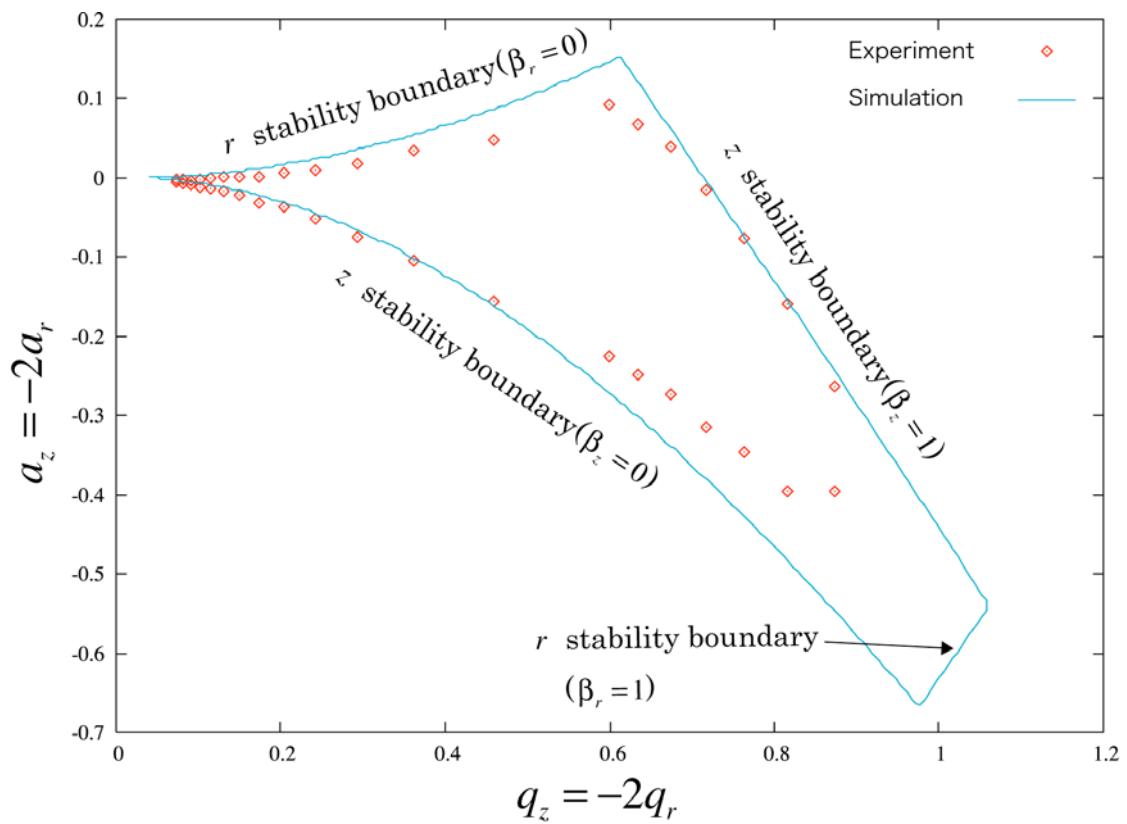


図 4.4 デジタルイオントラップの安定領域

4.3 実験 2 共鳴励起排出

4.3.1 交流電圧を重畠させる方法

閉じ込め用矩形波電圧に交流電圧を重畠させることで共鳴励起排出を行った。試料は臭化銀クラスターイオン (Ag_2Br^+) を用いた。

測定手順・実験条件

測定手順

- ① 閉じ込め用矩形波電圧 V_{rec} の周波数と電圧値を調節し Ag_2Br^+ をトラップできていることを確認する。（同位体比より確認する。）（図4.6(a)の状態）
- ② V_{rec} に交流電圧を重畠させ、 Ag_2Br^+ の四つ見えている同位体分子イオンが共鳴される (r 方向) 周波数を軽い方から順にそれぞれ探す。
- ③ ②を z 方向についても行う。
(デジタルオシロスコープで50回の加算平均を取り 1 回の測定とした。)

測定のタイムチャートを図 4.5 に示す。

実験条件

- FAB イオン源 (Xe ガス圧 : 2.0×10^{-3} Pa, Xe 加速 : 8 kV, 放電条件 : 5 mA)
- 閉じ込め用矩形波電圧 $V_{\text{AC}} = 292 \text{ V}_{0\text{-P}}$, $\Omega/2\pi = 450 \text{ kHz}$
- イオンの冷却用衝突緩衝用ガス (He) をパルスバルブで導入

測定結果と考察

図 4.6, 4.7 にイオントラップ内に閉じ込めた Ag_2Br^+ のうち、特定の同位体分子イオンだけを共鳴励起排出によりイオントラップの外に排出したときの結果を示す。それぞれ、図 4.6 には r 方向の、図 4.7 には z 方向の永年周波数に共鳴する交流電圧を重畠させたときの結果を示す。(a)は、交流電圧を重畠させないときの、(b)-(e)は、それぞれ Ag_2Br^+ の同位体分子を質量電荷比の小さいものから順に一つだけ排出した質量スペクトルである。閉じ込め用矩形波電圧に交流電圧を重畠させる方法では、重畠させる電圧値は 150-250 mV 程度で、 Ag_2Br^+ の同位体分子をそれぞれ一つ選び共鳴励起排出できる。そのときの共鳴周波数も含めて、この結果は、2.3 で行ったシミュレーションで得られた結果とよく一致している。

共鳴励起排出を行ったときに、図 4.6 の(b)の $m/z = 295$, $m/z = 297$ のように

排出する特定のイオンと質量電荷比が近いイオンの強度が弱くなり、同位体比が崩れるのは、①ある周波数の交流電圧を重畳したときに、排出する特定のイオンの永年周波数と近い周波数で運動しているイオンもつられて共振され排出されてしまう。②実験 1 のときと同様、イオントラップから飛行時間型質量分析計へイオンを出射するときに、出射用の穴よりもイオンが広がることで、エンドキャップ電極に当たり、出射の効率が悪くなる。この二つの理由が考えられる。

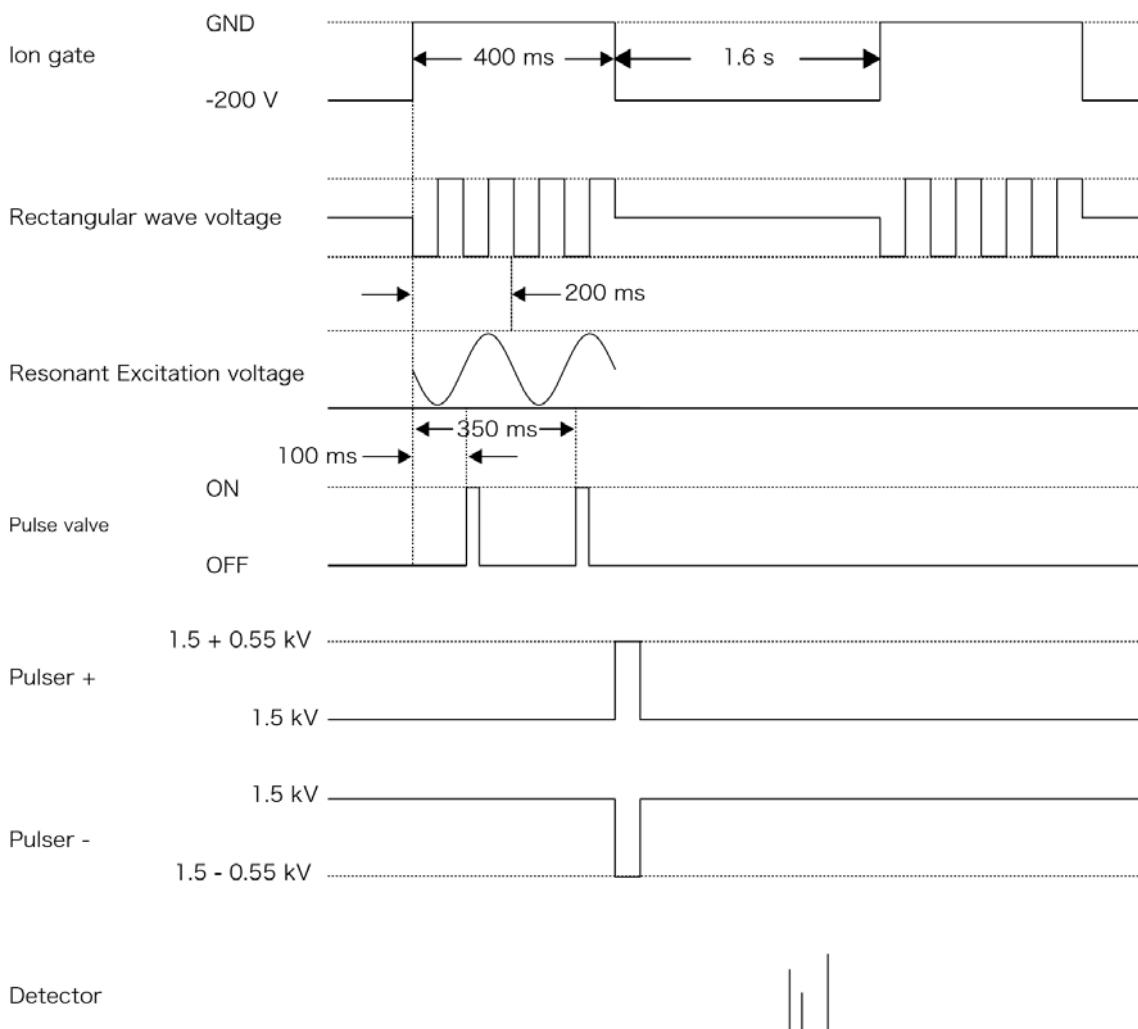


図 4.5 実験 2 の測定タイムチャート

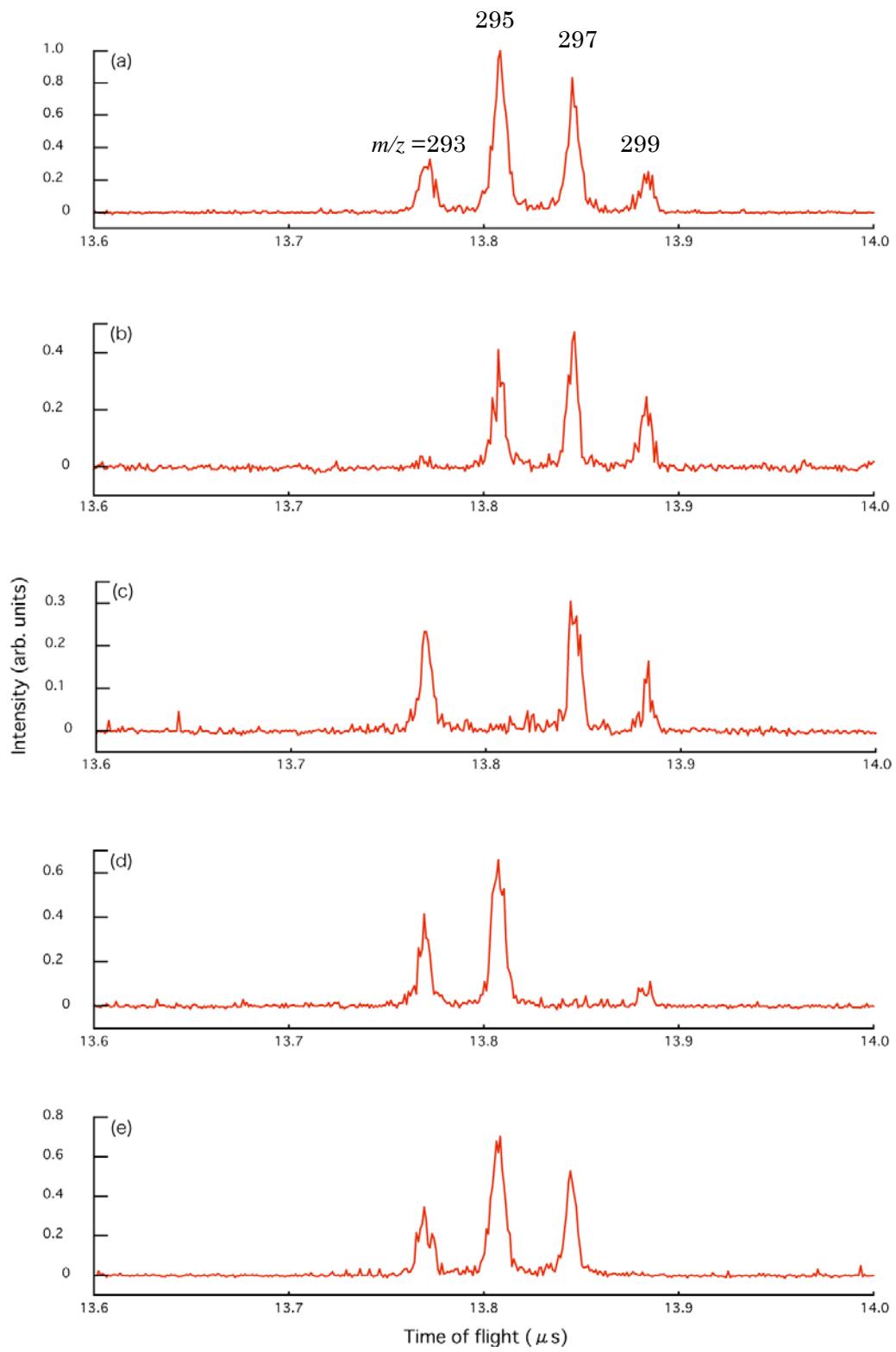


図 4.6 交流電圧を重畠させ共鳴励起排出 (r 方向) を行った Ag_2Br^+ の質量スペクトル
重畠させる周波数と電圧はそれぞれ(a)重畠無し(b)74.3 kHz, 250 mV (c)73.7
kHz, 200 mV (d)73.2 kHz, 150 mV (e)72.5 kHz, 250 mV

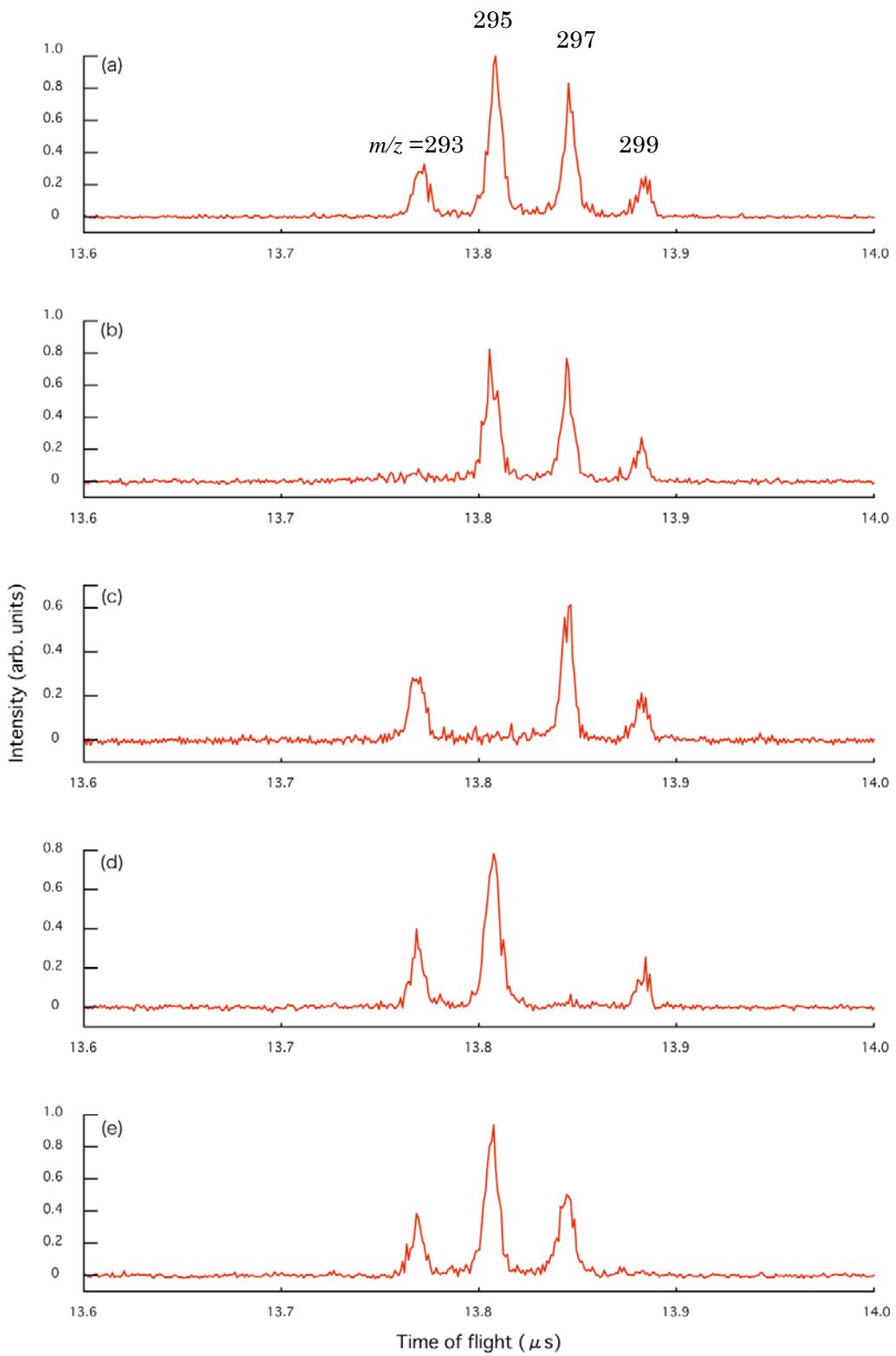


図 4.7 交流電圧を重畠させ共鳴励起排出 (z 方向) を行った Ag_2Br^+ の質量スペクトル
重畠させる周波数と電圧はそれぞれ(a)重畠無し(b)152.8 kHz, 250 mV (c)151.5
kHz, 200 mV (d)150.5 kHz, 250mV (e)149.0 kHz, 250 mV

4.3.2 AM 変調を用いる方法

閉じ込め用矩形波電圧に AM 変調をかけることで共鳴励起排出を行った。試料は臭化銀クラスターイオン (Ag_2Br^+) を用いた。

測定手順・実験条件

測定手順

- ① 閉じ込め用矩形波電圧 V_{rec} の周波数と電圧値を調節し Ag_2Br^+ をトラップできていることを確認する。（同位体比より確認する。）（図4.8(a)の状態）
- ② V_{rec} にAM変調をかけ、 Ag_2Br^+ の四つ見えている同位体分子イオンが共鳴される（ r 方向）周波数を軽い方から順にそれぞれ探す。
- ③ ②を z 方向についても行う。
(図4.8, 4.9 (r 方向, z 方向) にそれぞれの同位体分子イオンが共鳴されイオントラップの外に排出された様子を示す。デジタルオシロスコープで50回の加算平均を取り 1 回の測定とした。)

測定のタイムチャートは、交流電圧を重畠させる方法と同様、図 4.5 に示す。

実験条件

- FAB イオン源 (Xe ガス圧 : 2.0×10^{-3} Pa, Xe 加速 : 8 kV, 放電条件 : 5 mA)
- 閉じ込め用矩形波電圧 $V_{\text{AC}} = 292$ V, $\Omega/2\pi = 450$ kHz
- イオンの冷却用衝突緩衝用ガス (He) をパルスバルブで導入

測定結果と考察

図 4.8, 4.9 にイオントラップ内に閉じ込めた Ag_2Br^+ のうち、特定の同位体分子イオンだけを共鳴励起排出によりイオントラップの外に排出したときの結果を示す。それぞれ、図 4.6 には r 方向の、図 4.7 には z 方向の永年周波数に共鳴する AM 変調をかけたときの結果を示す。(a)は、AM 変調をかけないときの、(b)-(e)は、それぞれ Ag_2Br^+ の同位体分子を質量電荷比の小さいものから順に一つだけ排出した質量スペクトルである。閉じ込め用矩形波電圧に AM 変調をかける方法では、変調波の電圧値は 1.5-2.0 V 程度で、 Ag_2Br^+ の同位体分子をそれぞれ一つ選び共鳴励起排出できる。そのときの共鳴周波数も含めて、この結果は、2.3 で行ったシミュレーションで得られた結果とよく一致している。

共鳴励起排出を行ったときに、図 4.8 の(b)の $m/z = 295$, $m/z = 297$ のように排出する特定のイオンと質量電荷比が近いイオンの強度が弱くなり、同位体比が崩れるのは、①ある周波数の交流電圧を重畠したときに、排出する特定のイ

オンの永年周波数と近い周波数で運動しているイオンもつられて共振され排出されてしまう。②実験1のときと同様、イオントラップから飛行時間型質量分析計へイオンを出射するときに、出射用の穴よりもイオンが広がることで、エンドキャップ電極に当たり、出射の効率が悪くなる。この二つの理由が考えられる。

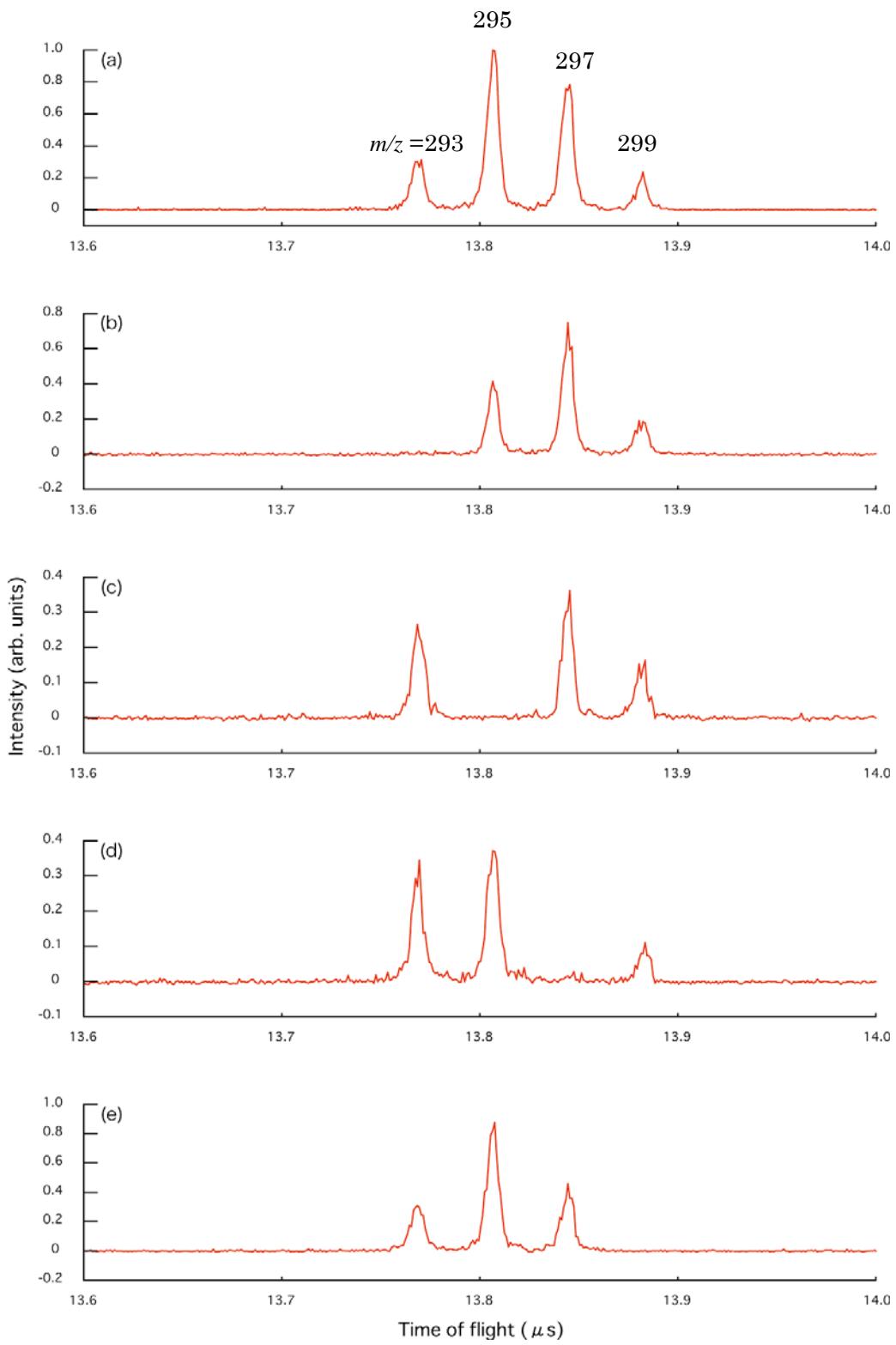


図 4.8 AM 変調用いて共鳴励起排出 (r 方向) を行った Ag_2Br^+ の質量スペクトル
変調波の周波数と電圧値はそれぞれ(a)変調無し (b)76.8 kHz, 2 V (c)76.0 kHz,
1.5 V (d)75.6 kHz, 1.5 V (e)74.9 kHz, 2 V

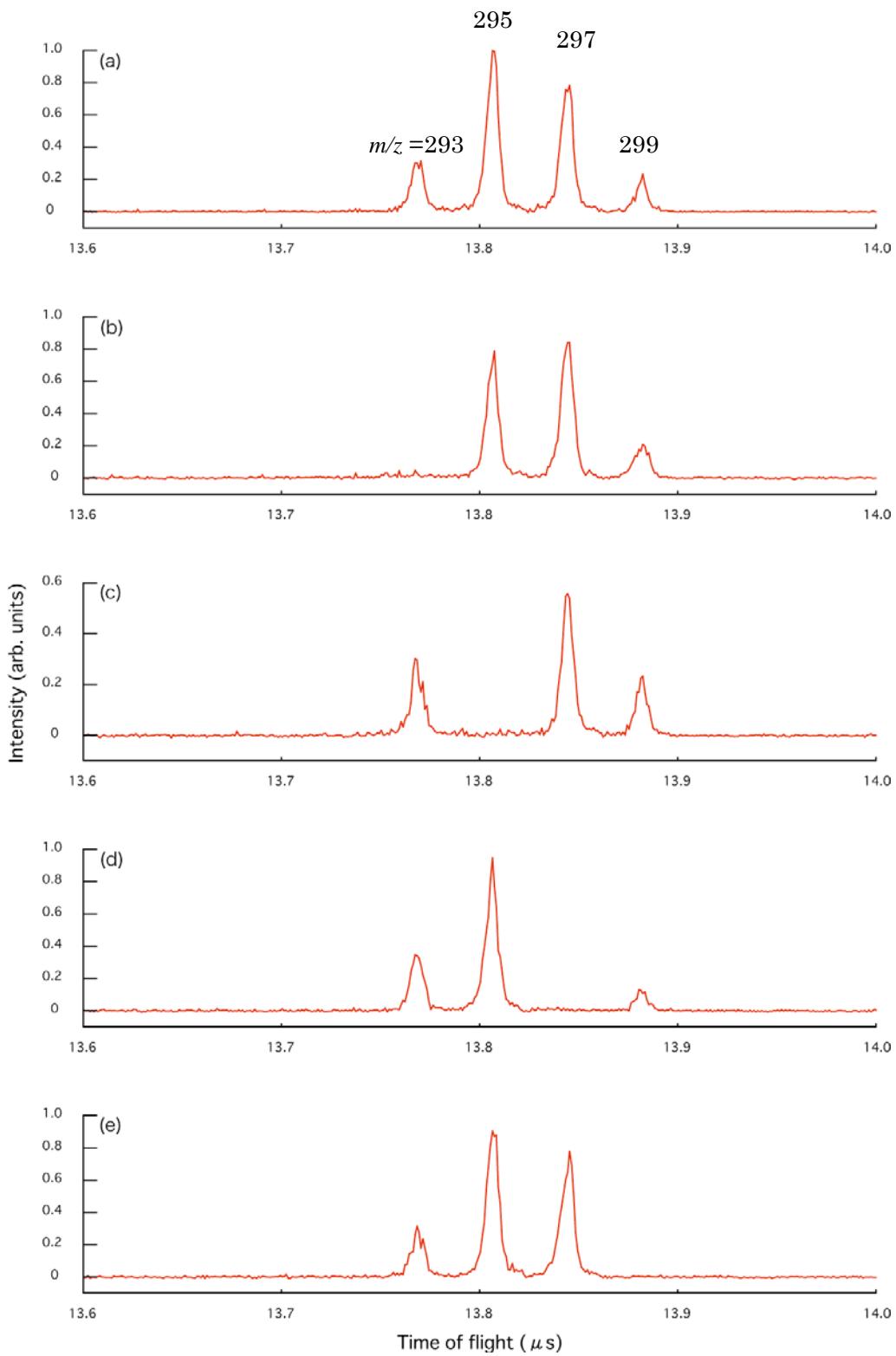


図 4.9 AM 変調用いて共鳴励起排出 (z 方向) を行った Ag_2Br^+ の質量スペクトル
変調波の周波数と変調度はそれぞれ(a)変調無し (b)158.5 kHz, 1.5 V (c)157.0
kHz, 1.5 V (d)155.7 kHz, 1.5 V (e)154.2 kHz, 1.5 V

まとめ

本研究では、イオントラップを駆動するための高電圧矩形波発生器の開発および性能評価を行った。MOSFET を用いた高速スイッチング回路により $100\text{kHz} - 1\text{MHz}$, $1\text{kV}_{\text{P-P}}$ 程度までの矩形波電圧を生成できた。

今回開発した高電圧矩形波発生器をイオントラップ／飛行時間型質量分析計に組み込み、その性能評価を行った。キセノンイオンを用いて、開発した高電圧矩形波発生器により駆動されるイオントラップの安定領域を描き、シミュレーションとよく一致することを確認した。また、これまでの共鳴励起排出法とは違う新しい方法として、閉じ込め用矩形波電圧に交流電圧を重畠させる方法およびAM変調を用いる方法により、共鳴励起排出ができるることを確認した。

以上より、今回開発した高電圧矩形波発生器は、イオントラップを駆動するための電源として使用できることが確認できた。

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。この研究にたずさわる機会を与えてくださった、指導教官の石原盛男先生には、質量分析装置に関する基本的な知識から、電子回路の設計と製作、幅広い物理知識から物理に取り組む姿勢まで、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。豊田岐聰先生には、実験をする際に必要な知識、電子回路の設計と製作等非常に多くのご助言、助力をいただきました。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賢一先生には、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、助力をいただきました。院生の村上大地君には、イオントラップに関するシミュレーションについて多くのご助言をいただきました。また、本研究のシミュレーションに用いた計算は、村上君の開発したものを使用させていただきました。4年生の香月恒介君には実験をする際に多くの助力をいただきました。技官の市原敏雄さんには、金属工作、電子回路の設計と製作、その際に必要になる各種機器の取り扱い等多くのご助言、助力をいただきました。特任研究員の公文代康祐さんには、イオントラップに関する知識、電子回路の設計と製作、研究生活について等多くのご助言をいただきました。研究室の先輩である西口克さんには、電子回路の設計と製作、物理の基本的な知識等多くのご助言をいただきました。研究室の先輩である宮村拓也さんには、研究生活について多くのご助言をいただきました。質量分析グループの学生の長尾博文君、戸所竜太郎君、西尾裕一君、乃田泰次君、福村集君、川村和哉君、久保歩君には、多くの助言、助力をいただきました。長い研究生活で質量分析グループの皆様には、大変お世話になり、勉学以外にも多くのことを学ばせていただきました。とても楽しい研究生活を送ることができました。心から感謝いたします。最後に長い学生生活において、充実した日々が過ごせるように金銭的にも精神的にも支えてくれた家族に心から感謝いたします。

2007年2月2日 三原淳史

参考文献

- [1] V. W. Paul and H. Steinwedel, Z. Naturforschg, 8a (1953), 448.
- [2] L. Ding, M. Sudakov, S. Kumashiro, *Int. J. Mass Spectrom.*, **221** (2002) 117-138.
- [3] L. Ding, M. Sudakov, L. F. Brancia, R. Giles, S. Kumashiro, *J. Mass Spectrom.*, **39** (2004) 471-484.
- [4] R. E. March and John F. J. Todd, *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry Second Edition*, Wiley Interscience, New York, (1989)
- [5] March&Hughes, *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York, (1989)
- [6] 佐々木 健次 修士論文 大阪大学 (2003)
- [7] March, R. E. , McMahon, A. W. , Londry, F. A. , Alfred, R. L. , Todd, J. F. J. , Vedel, F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **95** (1989) 119-156
- [8] March, R. E. , McMahon, A. W. , Londry, F. A. , Alfred, R. L. , Todd, J. F. J. , Vedel, F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **99** (1990) 109-124
- [9] March, R. E. , McMahon, A. W. , Londry, F. A. , Alfred, R. L. , Todd, J. F. J. , Vedel, F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **110** (1991) 159-178
- [10] 森永隆廣・伊藤貞男・阿部久郎・遠藤幸男 共著 「FM 読本 (第 2 版)」 オーム社 (1979)
- [11] 山村英穂 著 「定本 トロイダル・コア活用百科」 CQ 出版社 (1983)
- [12] D. Okumura, K. Kumondai, S. Yamaguchi, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn*, **48** (2000) 357.