# 質量分析

## 1.1　静電場 静磁場型

静電場や静磁場中を運動する荷電粒子の軌跡は、粒子が持つ質量、電荷に依存する。適当な条件を設定することで、特定の質量/電荷の比を持つ粒子だけを撰び出すことができる。

### 4.1.1　静磁場型

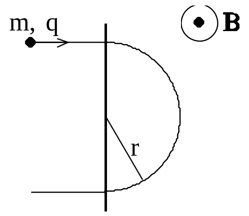



図 1:静磁場型質量分析計の概念図

磁場 $B$ 中を速度 $v$ で走る質量 $m$、電荷 $q$ の粒子が描く軌跡は

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \qquad (54)$$

で与えられる。変形すると、

$$mv = qBr = \text{const.} \qquad (56)$$

とかける。すなわち、「運動量フィルタ」として働くことがわかる。

磁場に入射する前に電圧 $V$ で加速して使うことを考える。このときの運動エネルギーは、次式で与えられる。

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \qquad (A)$$

式 54 と式 A から速度 $v$ を消すと

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2r^2}{2V} \qquad (B)$$

を得る。加速電圧 $V$ を一定とし、磁束密度 $B$ を走査すると（磁場走査)、$m/q$ の小さなイオンから順に検出できる。

静磁場型のエネルギー収差を考える。質量 $m_0$、エネルギー $u_0$ の粒子の到達点と、質量 $m=m_0(1+\gamma)$、エネルギー $u=u_0(1+\delta)$の粒子の到達点との差を分散という。静磁場型による分散 $D_m$ は、次式で与えられる[1]。

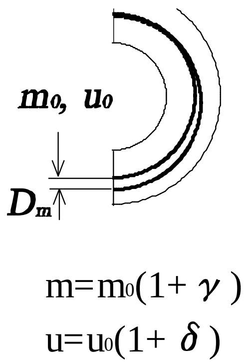


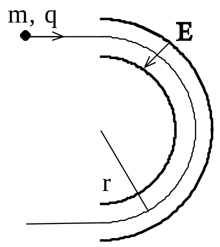

図 2　：分散

$$D_m = \frac{r_e}{2k^2}(1+c_m)(c+d) \qquad (C)$$

$\chi_m$:磁場による像倍率
k:収束性を定める定数

すなわち、静磁場型の分散は、エネルギーと質量の両方によって決まる[1]。（どうしてそうなるのかは納得できませんでした・・・）

4.1.2　静電場型




電場中を運動する質量 $m$、電荷 $q$ の粒子は

$$qE = \frac{mv^2}{r} \tag{55}$$

に従って運動する。書きかえて

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}qEr = \text{const.} \tag{57}$$

図 3:静電場型質量分析計の概念図

とすれば、静電場型が運動エネルギーフィルタとして働いていることがわかる。

静電場型のエネルギー収差を考える。磁場の場合と同様に、静電場による分散 $De$ は

$$D_e = \frac{r_e}{2k^2}(1 + c_e)d \tag{D}$$

で与えられる[1]。すなわち、電場ではエネルギー分散のみ生じる。

4.1.3　二重収束質量分析計(double focusing mass spectrometer)

磁場では質量分散とエネルギー分散が同時に起こるが、電場ではエネルギー分散のみが起こる。このため、磁場と電場を組み合わせれば、質量分散のみをのこし、エネルギー分散を消去することができる[1]。

正配置（電場先行型）：イオン源＝＞電場＝＞磁場＝＞検出器

逆配置（磁場先行型）：イオン源＝＞磁場＝＞電場＝＞検出器

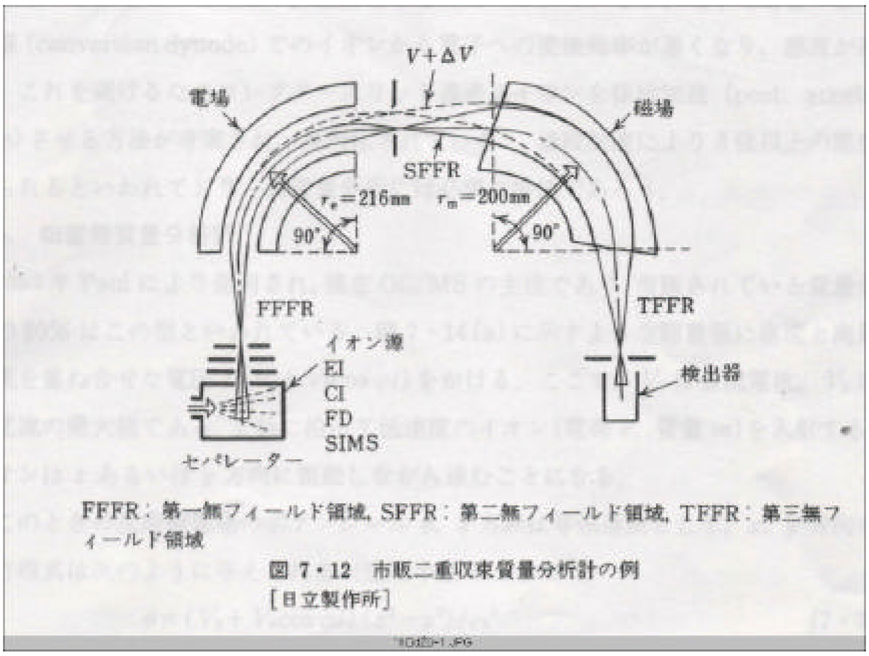



図 4　：二重収束質量分析計の例。初速が違う粒子も、検出器の手前まで来たときには同じ場所に収束するように設計されている。

4.1.4 速度フィルター(Wien filter)

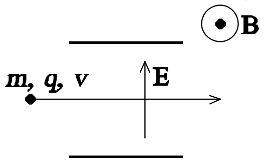



図 5: 速度フィルターの概念図

図のように電場と磁場を直交させて荷電粒子を通過させると、電場と磁場は、粒子に互いに逆方向の力を与える。これが釣り合うとき、速度フィルターとして働く。

$$qE = qvB \qquad (58)$$

すなわち

$$v = \frac{E}{B} = \mathrm{const.} \qquad (59)$$

を満たす粒子のみが通過できる。

## 4.3 四重極質量分析計

四重極質量分析器は、四本のロッドに直流電場と交流電場をかけてイオンを揺さ振り、質量選別を行う装置である。装置内部の電位を図に示す（ただし直流電場成分 V は 0 とした）。ポテンシャルは交流周波数に応じて、ぺこぺことひっくりかえったり、元に戻ったりを繰りかえす。

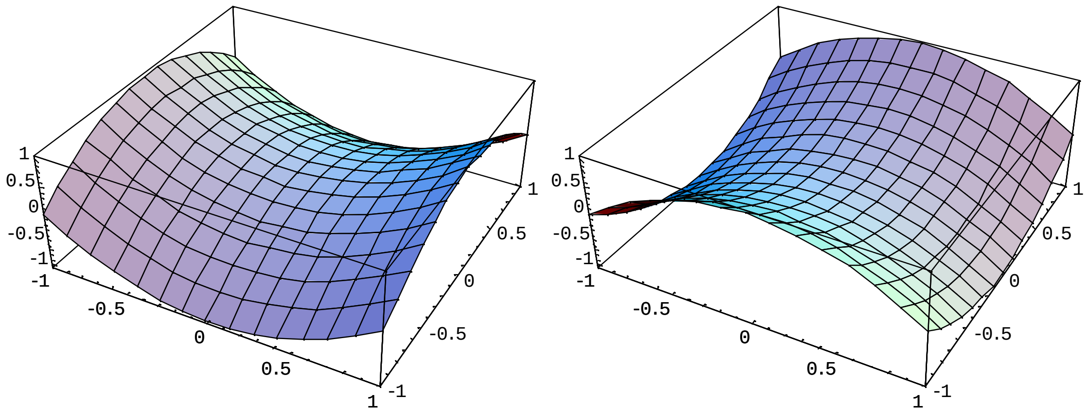



図 6:四重極フィルター中のポテンシャル。（Φ vs. {x,y}）数字はすべて任意単位。

イオンは、ポテンシャルの勾配を落ちていくが、電場の位相が切りかわるたびに逆向きに押しもどされる。

・軽すぎるイオンは位相が切りかわる前に装置の壁に衝突して中性化し、失われる。

・重すぎるイオンはあまり RF 電場に影響されない。直流電場によって壁にぶつかる。

直流電場と交流電場をうまく選ぶことによってサイズ選別を行うことができる。

装置内のポテンシャルは次の式で書きあらわせる。

$$\Phi(t) = \left[\frac{U - V\cos vt}{r_0^2}\right]\left[x^2 - y^2\right] \qquad (65)$$

$r_0$　：装置の大きさ

$x$, $y$　：座標

$U$　：直流バイアス電圧

$V$　：交流電圧（振幅）

$w$　：角周波数

**イオンの運動方程式**

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -e\frac{d\Phi}{dx} \qquad (66\text{-}1)$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2} = -e\frac{d\Phi}{dy} \qquad (66\text{-}2)$$

**より**

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{m}\frac{2}{r_0^2}(U - V\cos wt)x = 0 \qquad (67)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{m}\frac{2}{r_0^2}(U - V\cos wt)y = 0 \qquad (68)$$

**となる。ここで**

$$x = \frac{wt}{2}$$

**という変数変換を行うと、**(ξ**は時間を周波数で規格化した無次元変数**)

$$\frac{d^2x}{dx^2} + \{8(\frac{e}{m})(\frac{U}{r_0^2})(\frac{1}{w^2}) - 8(\frac{e}{m})(\frac{V}{r_0^2})(\frac{1}{w^2})\cos 2x\}x = 0 \qquad (69)$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} - \{8(\frac{e}{m})(\frac{U}{r_0^2})(\frac{1}{w^2}) - 8(\frac{e}{m})(\frac{V}{r_0^2})(\frac{1}{w^2})\cos 2x\}y = 0 \qquad (70)$$

**となる。無次元の変数**

$$a = 8(\frac{e}{m})(\frac{U}{r_0^2})\frac{1}{w^2} \qquad q = 4(\frac{e}{m})(\frac{V}{r_0^2})\frac{1}{w^2} \qquad (71)$$

**を定義すると、**(69)**、**(70)**式は**

$$\frac{d^2x}{dx^2} + (a - 2q\cos 2x)x = 0 \qquad (72)$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} - (a - 2q\cos 2x)y = 0 \qquad (73)$$

**と書ける。この式は** Mathieu **方程式として知られている。**

　Mathieu **方程式を直観的に理解できるような説明を以下に試みる。簡単な物理現象（ポテンシャルが時間変化しない）を例に挙げ、そこから発展して、**Mathieu **方程式に持っていくことにする。**

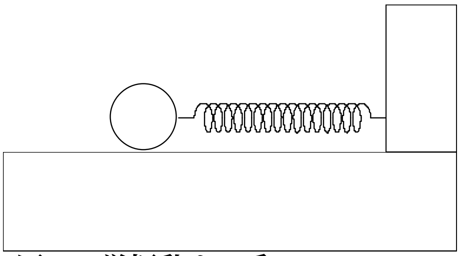


図 7:　単振動する系

摩擦のない床に質量 m の物体 A をおき、ばねで壁にとまっている系を考える。
このとき、A の運動方程式は、次式で書きあらわせる。

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-kx$$

両辺を m で割って移項すると。

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{k}{m}x=0$$

これを Mathieu 方程式[式 10]とくらべると、形式的には

$$\frac{k}{m}=a-2q\cos 2c$$

とすれば単振動の式と Mathieu 方程式は同値になることがわかるだろう。右辺の $a$-2$b$cos2χ について考える。一項目の $a$ は定数項、$b$ は cos　2$c$ で振動する項である。すなわち Mathieu 方程式とは、「ばね定数が周期変化する系に関しての運動方程式」といってよい（一次元の場合）。

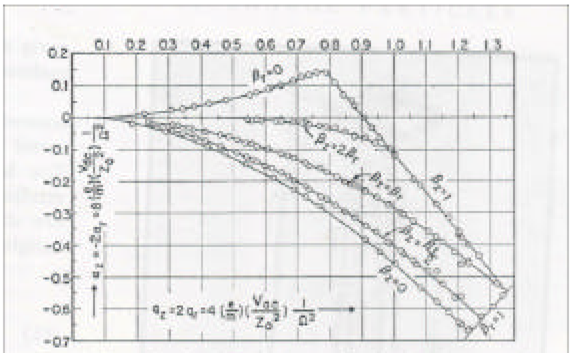


FIG. 1. Normalized stability diagram for the axially symmetric electrodynamic suspension system. The solid line passes through the theoretical values. The three curves within the region of stability are the experimentally determined loci along which the resultant motions are, respectively, in the following ratios $\beta_z/\beta_r=2$, 1, and $\frac{1}{2}$. The probable error is indicated by the size of the circles.

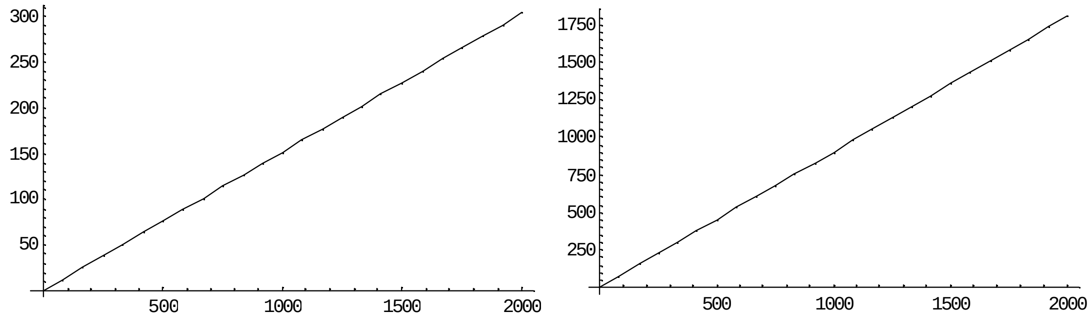
図 8:Mathieu 方程式の安定解をあたえる a-q の範囲($r_o$ のとりかたが違うので、スケールは少し本文と異なる。) [2]

Matheu 方程式が安定解を持つような a-q の組は、ネクタイプロットとして知られている [2]。質量分析には、安定領域の、岬のような点(a,q)=(0.2370,　0.7060)を使う。直流電圧 U と交流電圧 V の比を一定（U/V=0.1678）にしたまま電圧掃引すると、もっともよい条件で質量スペクトルが得られる。U/V がこの値からずれたときの分解能は、

$$\frac{m}{\Delta m}=\frac{0.126}{0.1678-\dfrac{U}{V}} \qquad (75)$$

で与えられる。

実際に必要な電圧は、f=0.5MHz、r=5cm のとき、質量数 m に対して下のようになる。




2U vs. m　　　2V vs. m

**図** 9:　**質量数** m **の物質を質量分析するのに必要な交流、直流の電圧値。**

**表** 1**：市販マスフィルターの特性の一例**[1]

| | |
|---|---|
| **イオン加速電圧** | 10 ～ 100 V |
| **イオン入射孔直径** | 1.0 mm |
| **四重極間距離**（$r_0$） | 2.6 mm |
| **柱状極の長さ** | 135 mm |
| **極柱の直径** | 6.0 mm |
| **直流電圧**(U) | 0 ～ 200 V |
| r-f **電圧**（V） | 0 ～ 850V |
| **周波数**(w/2p) | 2.9 MHz |
| **走査速度** | m/e 10 ～ 500/0.03sec（**直視**）<br>m/e 10 ～ 500/1sec（**記録**） |

## 参考文献


1.**実験化学講座　日本化学会編　丸善**

2. “ Electrodynamic Containment of Charged Particles ” , R. F. Wuerker, H Shelton, and R. V. Langmuir; J. Appl. Phys. 30, 342 (1959)**荷電粒子トラップの論文**

3. “ Die Dosierung von Substanzmengen unter $10^{-6}$g mittels elektrostatischer Auflandung für Zwecke der Mikroanalyse ” , Zeitschrift für Electrochemie 60, 1033 (1956)　**：荷電粒子トラップの（おそらく）最初の論文**

4. "Das elektrische Massenfilter", W. Paul, und M. Paether, Zeitschrift für Physik, 140, 262 (1955)　**：マスフィルターに関するドイツ語のレビュー**