

## 四重極マスフィルターにおける不安定領域でのイオンの運動とマスピーク プロファイルへの影響

石田秀信\*

### **Ion Motions in the Unstable Region of Quadrupole Mass Filters and their Affection on the Mass Peak Profile**

Hidenobu Ishida

Ion motions in the unstable region of quadrupole mass filters are analyzed based on Mathieu's equation. The pseudo potential well model is applied to the unstable region for the low mass side of mass spectrum peak profile. An analytical expression of ion motion is given for arbitrary initial position, velocity of ion and initial phase of RF field. Using this expression, the shapes of low mass side profiles of mass peaks are analytically derived, and it is analytically shown that the shapes of these profiles depend on the initial position and velocity distributions of ions. The present analytical expressions give almost the same mass profiles as ones simulated directly by solving Mathieu's equation with a computer, and, therefore, are useful to analyze low mass sides of mass peaks.

#### 1. はじめに

四重極ロッド型質量分析装置では、マスフィルターの四重極ロッドに印加する直流電圧と高周波の電圧成分を適当に選ぶことでロッド内を通過させるイオンの質量を自由に選択できるが、その強度や分解能などの性能を最大限に発揮するためには、測定されるマススペクトルピークの形状について、使用するマスフィルターとの因果関係を十分に熟知しておく必要がある。

マスフィルターの主な性能は強度と質量分解能であるが、ピーク分裂やプリカーサーピークなど不良ピークで分析を妨げないことも、信頼できる分析を行なううえで重要なことである。

プリカーサーピークはピークプロファイルの低質量側の裾に現れる小さなピークであるが、本来、低質量側での裾の形がどのようなになるかについては、これまであまり議論されてこなかった。

そこで、本研究では、理想的な双曲形の四重極ロッドを取り上げ、マスピークの低質量側の裾の形がどのようなになるべきが、理論解析にて明らかにした。マスピークの裾の部分は、イオンの四重極内での運動が不安定な領域であるので、まず、運動方程式である Mathieu の方程式から  $y$  方向の運動の不安定な領域での近似解を擬似ポテンシャル井戸モデル<sup>1-4)</sup>を使い、解析的に導き出した。そして、これをもとにマスピークの裾の形の解析を行った。

---

\* 経営情報工学科

## 2. イオンの運動方程式

四重極マスフィルター内の電界は、四重極を構成するロッド電極の形状が双曲面であると仮定し、ロッド電極に  $\Phi_0 = \pm\{U - V \cos(\omega t - \phi_0)\}$  なる電位を与えると、

$$\begin{aligned} E_x &= -\{U - V \cos(\omega t - \phi_0)\} \frac{2x}{r_0}, \\ E_y &= \{U - V \cos(\omega t - \phi_0)\} \frac{2y}{r_0}, \\ E_z &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

で表わされる。ここで  $z$  軸は、四重極ロッドの軸中心方向で、 $x, y$  軸はロッド中心軸に垂直な平面内の座標軸である。 $U, V$  はロッド電極に与える電位の直流および交流成分、 $\omega$  はその各周波数、 $t$  は時間を表す。そして、 $r_0$  はロッド電極から中心軸までの距離で、4本のロッドに内接する円の半径でもある。このような電界の中を質量  $m$  のイオンが運動する際、ロッド軸の  $z$  方向へは常に一定の速度でイオンは進み、 $x, y$  方向には、その運動方程式は下に示す Mathieu の方程式に従うことが知られている<sup>4)</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\xi^2} x + [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)] x &= 0 \\ \frac{d^2}{d\xi^2} y - [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)] y &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、

$$\xi = \frac{\omega t}{2}, \quad a = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2}, \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2}, \quad \xi_0 = \frac{\phi_0}{2} \quad (3)$$

## 2. マスプロファイル

マスフィルター内のイオンの運動の安定性はパラメータ  $a, q$  の値に依存する。Fig.1 はイオンの運動の安定領域を示す。図の三角形の内部の領域が安定領域<sup>4)</sup>で、この領域内の  $a, q$  の値に対してイオンの運動は安定でマスフィルターを通過できる。マスピークプロファイルは、検出するイオンの質量を選びながらイオンの透過率を計測して、質量数を横軸にイオンの透過率を縦軸としたプロファイルである。

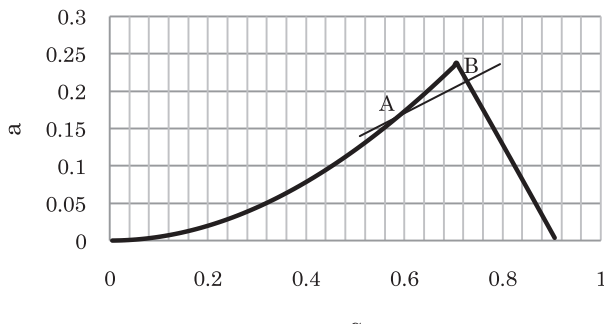


Fig.1 The stability region of a quarupole and a scanning line

質量数の選択は、 $V/U$ ＝一定の比率を保ちながら電極にかかる電圧の直流成分  $U$  と交流成分  $V$  の大きさを直線的に変えていき、Fig.1 の直線のように安定領域の先端をかすめるように走査すれば、その先端位置の  $a, q$  値と  $U$  または  $V$  の値とから(3)式により、マスフィルターを透過するイオンの質量数が決まる。走査線と安定領域の二つの交点をそれぞれ、低マス側を A, 高マス側を B とすれば、イオンが効率よく四重極マスフィルターを透過できるのは、質量の走査点が線分 AB 内にあるときで、走査点がこの線分の外にあるときは、イオンの運動は不安定でマスフィルターを通過できる確率は小さくなる。

マスフィルターの質量分解能は  $m/\Delta m$  で定義され、Fig.1 の線分 AB の長さに反比例する。一定レベルの質量分解能を実現するには、走査線は Fig.1 の三角形の頂上近傍を通らなければならない。a 切片を適当に上下し AB の長さを変えれば、質量分解能を調整することができる。質量分解能  $R$  と質量走査線の関係は次のように表わされる<sup>4,5)</sup>。

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{0.178}{0.23699 - a_{0.706}} \quad (4)$$

ここで、 $a_{0.706}$  は安定域の頂点から垂直に下ろした直線  $q=0.706$  が走査線と交わる交点の  $a$  座標である。この関係式を満足する走査線の例として、次のような走査線があり、 $a_0=0$  ならばその直線は原点と三角形の頂点をとる。以下のマスプロファイルの計算ではすべてこの走査線を用いた。

$$a = a_0 + 0.33568q, \quad a_0 = -0.178/R \quad (5)$$

Fig.2 は、質量分解能  $R=115$  で決まる(5)式の質量走査線上で  $a, q$  の値を連続的に変えながら運動方程式(2)を直接にコンピュータで計算して得られたマスプロファイルである。ロッド長は 50 サイクル長（印加する高周波電場の 50 サイクル時間に移動するイオンの距離に相当）を仮定し、イオンの運動の初期条件(初期位置  $u_0$ , 初期速度  $v_0$ )の分布を二通り与え、それぞれプロファイル进行計算している。

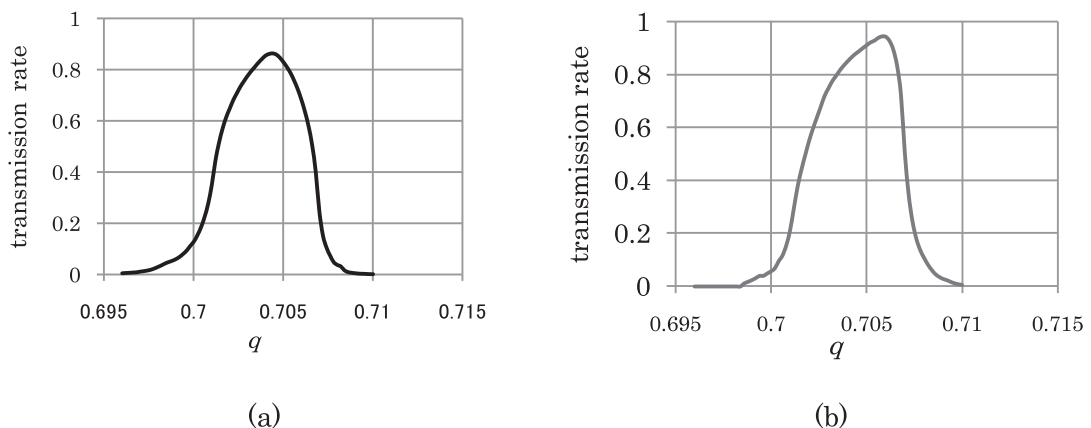


Fig.2 Examples of calculations of mass peak profiles

Rod length: 50 cycle length,  $R=115$ . (a)  $-0.05r_0 < u_0 < 0.05r_0, v_0=0$ , (b)  $u_0=0, -0.025r_0 < v_0 < 0.025r_0$ .

### 3. 不安定領域におけるイオンの運動

マスプロファイルにおいて、プリカーサーピークが現れる場合がある。このプリカーサーピークは、マスプロファイル进行分析する上で妨害線となる。このプリカーサーピークが現れるのは、ほとんどマスプロファイルの低マス側に限られる。Fig.1 でいえば、イオンの運動の安定領域を示す三角形の左側の

境界線より少し左側に外れた走査線 AB の部分に相当する。したがって、プリカーサーピークイオンについて調べるには、そのまえに、この不安定領域におけるイオンのふるまいについて知見を得る必要がある。

ところで、Fig.2 において、 $q=0.701$  付近で、(5)式で決まる  $R=115$  の走査線と Fig.1 の安定領域の境界とが交わる。それより左側の  $q$  の値が小さい曲線部分は、Fig.1 で示す三角形の外の不安定領域の  $q$  値に対応するイオンの透過率である。運動が不安定領域にあるにもかかわらず、イオンが透過する確率が 0 でなく、かなり大きな値を示している。

これはマスフィルターのロッドの長さが無限でなく、有限の長さであることに起因する。なぜなら、ロッドの長さが有限であるために、イオンの運動が発散するような不安定な運動であっても、イオンの入射位置や速度に関する初期条件や、ロッドにかかる電位の初期位相などによってロッドを通過する場合が考えられるからである。その結果、運動が安定域から不安定域に移動したからといっていきなりイオンの透過率は 0 とはならず、裾引くこととなる。

その一方で、この不安定領域の運動解析はこれまでほとんど検討されてこなかった。そこで、この研究では、プリカーサーピークの現れる領域である低マス側が興味深いので、低マス側での不安定領域でのイオンの運動に着目して解析を行った。このために、Major、Dehmelt<sup>1,2)</sup>らの用いた擬似ポテンシャル井戸モデル (Pseudo-potential Well model)<sup>1-4)</sup>を使って、任意の初期条件に対する Mathieu の方程式の近似解を求めた。元来、この方法は、安定領域内でのイオンを運動を論じたものであるが、この方法は不安定領域にも利用できると考え、不安定領域へ応用した。

この方法においては、ロッド内での  $y$  方向のイオンの運動を、運動方程式の解を緩やかに変化する包絡関数と、一次までの振動項の展開との積であらわす。

$$y(\xi) = Y(\xi) + \frac{1}{2}qY(\xi)\cos 2(\xi - \xi_0) \quad (6)$$

この包絡関数  $Y(\xi)$  はゆっくりと変化する関数であると仮定する。この(6)式を運動方程式(2)の第 2 式に代入し、その方程式の各成分に足して 1 周期の平均をとれば、以下のような包絡関数に関する微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} = -\beta^2 Y \quad (7)$$

ここで、 $\beta^2 = 1/2q^2 - a$  である。この方程式について、任意にあたえた運動の初期条件  $y(0)=u_0$ ,  $y'(0)=v_0$  を満たす解を求めれば、

$$Y(\xi) = \frac{1}{1+(q/2)\cos 2\xi_0} \left\{ u_0 \cos \beta\xi + \frac{1}{\beta} \left( v_0 - \frac{q \cdot \sin 2\xi_0}{1+(q/2) \cdot \cos 2\xi_0} u_0 \right) \sin \beta\xi \right\} \quad (8)$$

が得られる。この式において  $\beta$  が虚数になると  $\sin, \cos$  項は  $\sinh, \cosh$  となって  $\xi$  が大きくなるにつれて発散する。それゆえ、 $\beta$  は解の安定性を示すパラメータで、この意味で  $\beta$  は Mathieu 方程式の特性指標でなければならない。それはパラメータ  $q, a$  の大きさで決まる。特性指標を表す式としては、

$\beta^2 = 1/2q^2 - a$ は近似式であるのでここでは使わずに、正確に Mathieu 方程式で決まる特性指標を  $\beta$  の値として用いることにする。その際、(8)式が依然として有効であるかどうかは根拠のないところではあるが、ここでは一つの仮定として特性指標の  $\beta$  を用いて(8)式を利用していくことにする。

Fig.1 に示す不安定領域では、 $\beta$  は純虚数となるので、特性指標  $\beta$  をそのまま使うよりも、 $\alpha = i\beta$  で定義する  $\alpha$  を用いた方が便利である。 $\alpha$  を使えば、(8)式は次のような式に改められる。

$$Y(\xi) = \frac{1}{1+(q/2)\cos 2\xi_0} \left\{ u_0 \cosh \alpha \xi + \frac{1}{\alpha} \left( v_0 - \frac{q \cdot \sin 2\xi_0}{1+(q/2) \cdot \cos 2\xi_0} u_0 \right) \sinh \alpha \xi \right\} \quad (9)$$

$\alpha > 0$  の実数として、 $\xi$  が十分大きければ、次式の形に漸近する。

$$Y(\xi) \approx \frac{1}{1+(q/2)\cos 2\xi_0} \left\{ u_0 + \frac{1}{\alpha} \left( v_0 - \frac{q \cdot \sin 2\xi_0}{1+(q/2) \cdot \cos 2\xi_0} u_0 \right) \right\} \frac{\exp(\alpha \xi)}{2} \quad (10)$$

この形は非常に示唆的である。すなわち、右辺のカッコ内の式が 0 となるような場合、いいかえれば、

$$\frac{v_0}{u_0} = -\alpha + \frac{q \cdot \sin 2\xi_0}{1+(q/2) \cdot \cos 2\xi_0} \quad (11)$$

なる条件が満たされる場合は、不安定解で対数的に発散する項を含んでいても、その前にかかる係数が 0 となるので、解としては値が 0 となる。したがって、一定の  $\alpha$  のもとでは、イオンの運動の初期位置  $u_0$ 、初期速度  $v_0$  および、励起電場の初期位相  $\xi_0$  とが、上記のような関係を満たせば不安定解であつてもその振幅の発散は非常に緩やかになり、有限な長さのマスフィルターに対してはイオンが透過する。

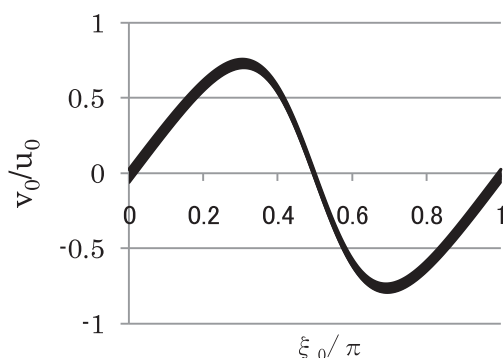


Fig.3 A plot of the area satisfying a passing through condition for mass filters

Rod length: 50 cycle length(  $\xi_1/\pi = 50$  ),  $\alpha = 0.017927, q = 0.70, u/dr_0 = 0.05$

(9)式に示すように、イオンの運動が対数的に広がっていくことを考慮すれば、ロッド内部でイオン位置がロッドの中心軸からもっとも遠く離れるのはロッドの出口付近であり、その量を  $y_m$  とすれば、ロッド出口での  $\xi$  の値を  $\xi_1$  として、(6)式から予想されるように

$$y_m = Y(\xi_1) \left( 1 + \frac{q}{2} \right) \quad (12)$$

で与えられると推定される。

このとき、イオンがロッドを通過する条件は、この離れがロッド内にあること、すなわち、 $-r_0 \leq y_m \leq r_0$  であることである。これに(9),(12)式を代入して、 $u_0 > 0$  を仮定すると、

$$-\Delta \leq \frac{v_0}{u_0} + \frac{\alpha}{\tanh \alpha \xi_1} - \frac{q \cdot \sin 2\xi_0}{1 + (q/2) \cdot \cos 2\xi_0} \leq \Delta, \quad \Delta = \frac{r_0}{u_0} \frac{1 + (q/2) \cos 2\xi_0}{1 + (q/2)} \frac{\alpha}{\sinh \alpha \xi_1} \quad (13)$$

を得る。Fig.3 は、このイオンの透過条件(13)式を満足する領域の計算例を示す。ここで、ロッド長さは50 サイクル長、 $\alpha = 0.017927, q = 0.70$  でイオンの初期位置は $-0.05 < u_0/r_0 < 0.05$  を仮定した。

#### 4. マスピークプロファイルの応用

以上の結果をもとに、マスピークプロファイルの低質量側の裾の形を解析的に求める。最初に、入射イオンは、初期速度  $v_0$  が 0 で、初期位置が区間  $-s \leq u_0 \leq s$  について一様に分布している場合を取り扱う。ロッドの対称性から、イオンの運動は、正の区間  $0 \leq u_0 \leq s$  のみ考えればよい。

このとき、イオンがロッドを通過するのは、Fig.3 の例において、水平な直線  $v_0/u_0 = 0$  が図示する曲線領域と交わる部分で、この部分の長さを  $\pi$  で割れば、電場の初期位相  $\xi_0$  がランダムに変わる時の平均透過率が求められる。

$\alpha$  が小さいことから、この直線と Fig.3 で示す曲線領域と交わる部分は、ほぼ  $\xi_0 = 0, \pi/2$  の位置にあることから、この2か所で交わる部分の線分の長さの和を求めると

$$l = \frac{1}{q} \frac{r_0}{u_0} \frac{2(1+q^2/4)}{1+q/2} \frac{\alpha}{\sinh \alpha \xi_1} \quad (14)$$

したがって、初期位置が  $u_0$  のイオンに対する時間平均透過率は、上式を区間の長さ  $\pi$  で割った値と1の小さい方

$$T = \min \left[ \frac{l}{\pi}, 1 \right] = \min \left[ \frac{1}{\pi q} \frac{r_0}{u_0} \frac{2(1+q^2/4)}{1+q/2} \frac{\alpha}{\sinh \alpha \xi_1}, 1 \right] \quad (15)$$

これを、イオンの初期位置の分布の区間  $0 \leq u_0 \leq s$  で平均をとれば、イオンの透過率について、次の結果が得られる。

$$\bar{T} = \frac{1}{s} \int_0^s T du_0 = \begin{cases} 1 & , \quad s < s_0 \\ \frac{s_0}{s} \left[ 1 + \ln \left( \frac{s}{s_0} \right) \right] & , \quad s \geq s_0 \end{cases}, \quad \frac{s_0}{r_0} = \frac{1}{\pi q} \frac{2(1+q^2/4)}{1+q/2} \frac{\alpha}{\sinh(\alpha \xi_1)} \quad (16)$$

このようにして得られた解析式をもとに MS プロファイルの低 MS 側の裾の部分について求め、Mathieuの運動方式を直接数値計算で解いたシミュレーションと比較した結果を Fig.4(a)に示す。

比較の結果、本解析式はシミュレーションをよく説明することができることが判明した。

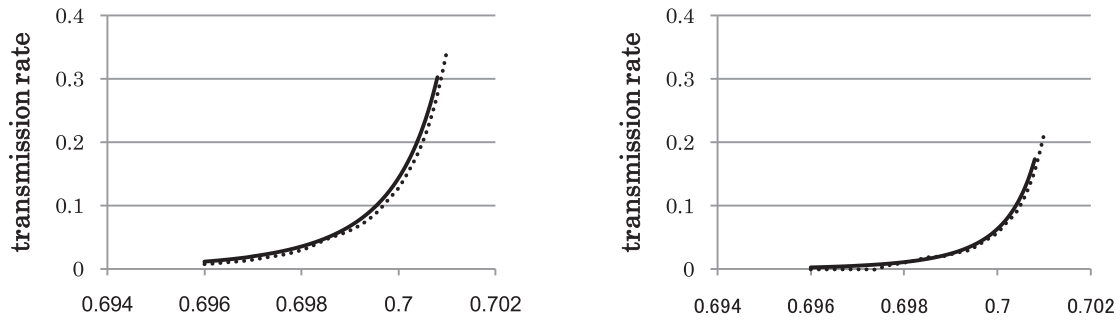


Fig.4 Calculation plots of the low mass side of mass peak profiles with the present analytical expressions and computer simulation represented by solid lines and dotted ones, respectively. (rod length: 50 cycle length,  $R=115$ ) (a)  $v_0=0, -0.05r_0 < u_0 < 0.05r_0$  (b)  $u_0=0, -0.025r_0 < v_0 < 0.025r_0$

さらに、イオンはすべて初期位置  $u_0=0$  で、一方、初期速度  $v_0$  は 0 でない場合についても、 $-v < v_0 < v$  の区間の一様分布に対してマスプロファイルを求めることができる。この場合は、 $u_0=0$  を(9)式に代入しイオンの通過条件を考え、初期速度の分布と初期位相について平均すれば、イオンの透過率が 1 より小さいという仮定のもとで下記結果を得る。

$$\bar{T} = \frac{1}{1 + q/2 \sinh \alpha \xi_1} \frac{\alpha}{v} \frac{r_0}{v} \quad (17)$$

が得られる。Fig.4(b)に  $v=0.025r_0$  の場合のピークプロファイルの裾を(17)式で計算した例を示す。直接数値計算で解いたシミュレーションと比較しているが、結果は比較的よく一致する。(17)式からわかるように、透過率は分布の最大速度  $v$  に反比例して小さくなる。一方、(16)式の場合は、イオン源の大きさの対数項を含み、減少は比較的緩やかである。それゆえ、初期速度のみ分布をもつ場合の方が初期位置のみ分布を持つ場合に比べて、ピークプロファイルの裾の落ち方が目立ちやすい。

#### 4. 検討

マスピークのプロファイルの裾の形は、入射イオンの初期位置と初期速度の分布によって変わることが判明した。イオンの運動が不安定な領域では入射イオンの初期位置と初期速度の比とイオンにかかる高周波電場の初期位相とが、Fig.3 の黒く塗りつぶした領域で示すように、(13)式の不等式を満足する関係にないとマスフィルターを通り抜けれない。

もし、入射イオンの初期速度／初期速度比が電場の初期位相と完全に同期して Fig.3 を満足するようなイオンの塊がマスフィルターに入射したならば、それらイオンはすべてマスフィルターを通り抜けてしまう。しかし、通常の場合、マスフィルターに入射するイオンは、マスフィルターとは独立なイオンレンズ系でもって収束してきたイオンで、こうしたイオンの初期位置や初期速度の分布は、マスフィルターで使う励起電場の位相とは全く独立である。

このような場合、マスピークの裾の形にプリカーサーピークのような部分的な突起を期待することは考えにくい。実際、Fig.5 に示すように、有限の大きさの一様な初期位置と初期速度の分布を持つ場合の低マス側のプロファイルを、いくつかのケースに対して(13)の不等式の条件を使い計算してみた。

しかし、いずれの場合もプリカーサーピークは認められなかった。

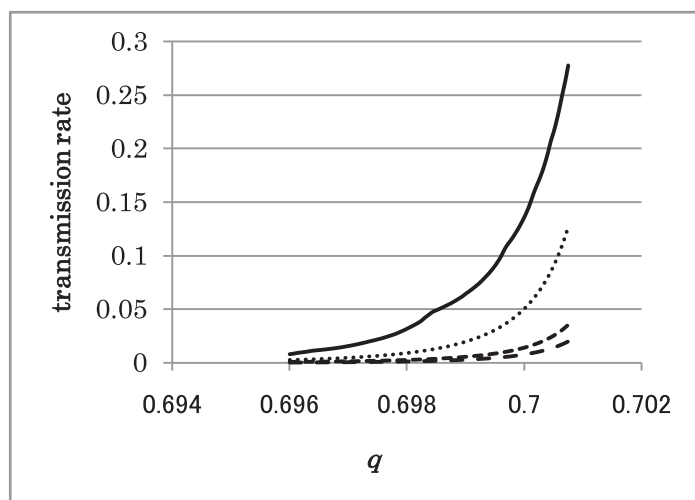


Fig.5 Calculation plots of the low mass side of MS peak profile for four cases of the initial position and velocity distribution sizes of ions, (a)  $-0.05r_0 < u_0 < 0.05r_0$ ,  $v_0 = 0.0$  (b)  $u_0 = 0$ ,  $-0.025r_0 < v_0 < 0.025r_0$ , (c)  $-0.2r_0 < u_0 < 0.2r_0$ ,  $-0.1r_0 < v_0 < 0.1r_0$  and (d)  $-0.1r_0 < u_0 < 0.1r_0$ ,  $-0.2r_0 < v_0 < 0.2r_0$ , represented by lines —, ····, - - - and — · —, respectively. Rod length: 50 cycle length,  $R=115$

## 5. 結論

双曲線ロッドの四重極マスフィルターについて、低質量側のマスピークの裾の形を Mathieu の方程式から解析的に導くことができた。得られた解析式を用いてマスピークの裾の形を計算した結果は、Mathieu の方程式を直接数値的に解いて求めたシミュレーション結果と良く一致した。

本解析結果によれば、マスピークの裾でのイオンの透過率は、ロッドの長さや特性指標の関数として表わされ、ロッドの長さが長ければ長いほど、また、特性指標  $\alpha$  が大きければ大きいほど指数的に減衰していく。また、マスピークの裾の形状は、イオンの初期位置や初期速度の分布に大きく依存し、y 方向の初速度が 0、すなわち、入射イオンはすべてロッド軸に平行に入射する場合は、イオン源の大きさの対数項を含み比較的緩やかに減少する。その一方で、y 方向の初期位置が 0、すなわち、ロッド軸上の一点から発散するイオンビームが入射する場合は、マスピークの裾は、y 方向の入射イオン最大初期速度、すなわち、入射イオンビームの開き角に反比例して小さくなる。それゆえ、初期速度のみ分布をもつ場合の方が初期位置のみ分布を持つ場合に比べ、ピークプロファイルの裾の落ち方が目立ちやすい。

## 文献

- 1) H.G. Dehmelt, Advan. At. Mol. Phys., **3**, 53 (1967).
- 2) F.G. Major and H.G. Dehmelt, Phys. Rev., **170**, 91 (1968).
- 3) R.E. March and J.F. Todd, Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, vol. 1, CRC PRESS, N.Y. (1995)
- 4) P.H. Dawson, in Quadrupole Mass Spectrometry and its Application, Elsevier, Amsterdam (1976)
- 5) W. Paul, H.P. Reinhard and U. von Zahn, Z. Phys. **152**, 143 (1958)

(平成 21 年 3 月 31 日受理)