

1. はじめに

青木 順 大阪大学 (原稿受付:2019年4月9日)

最初の質量分析装置は、20世紀初頭に原子の質量を測定 するために発明され、磁場中での荷電粒子の軌道の曲がり 方が質量に依存することを利用したものであった.現在で は, 質量分析装置は基盤的な計測技術として様々な分野で 用いられており、特に1980年代に数万の原子により構成さ れるタンパク質などの生体試料の測定が可能になったこと で生物医学分野での応用が急速に広まった。質量分析の測 定対象である質量は基本的な物理量であるので、その測定 原理にも物理的な性質が色濃く現れる. 我々の日常生活で 質量を測定する場合には通常は重力を利用して直接的に測 定するが、質量分析が対象となる原子や分子は非常に小さ く軽いため重力を測定することが難しい. そこで測定対象 の試料をまずイオン化して荷電粒子とし、そこへ重力に比 べて比較的強い力である電場や磁場を作用させて、質量の 違いによる運動の振る舞いの違いを観測することで、間接 的に質量を求める手法が用いられている. 最初の質量分離 は磁場を利用したものであったが、応用研究の発展ととも に質量分析手法にも多くのタイプが発明されており、それ ぞれに用いられている基本的な測定原理は前述のように, イオンの運動の質量依存性を巧みに利用したものである. また,イオン化させる手法についても,測定対象の状態 (気相・液相・固相) に応じて様々な手法が開発されてい る. 先に述べた磁場を利用する質量分離方法では, 均一磁 場中でローレンツ力を受けている荷電粒子の回転半径の質 量依存性を利用している. また磁場を用いた別の手法とし て、さらに強い磁場を用いてイオンサイクロトロン運動の 周波数を測定する方法もあり、これはプラズマ分野でも馴 染みの深いPenning Trapを用いている(4章,5章参照). また同じくプラズマ分野で馴染みの深い Paul Trap を用い た質量分析手法もあり、これはトラップに印加する電圧の DC成分と AC成分の強度によるイオンの閉じ込め安定

性の質量依存を利用している.この他にも多くの質量分離 手法があるが、イオン化して荷電粒子とし電場や磁場を作 用させるのは共通である.

本小特集では、荷電粒子を扱う学問としての質量分析学 とプラズマ物理学との共通点に着目することで、本学会誌 では日頃あまり馴染みのない質量分析学について、プラズ マの観点を取り入れた紹介をしていきたい。狭義のプラズ マの定義では荷電粒子自体がプラズマであるが、ほとんど のプラズマ物理学的な現象は、多くの荷電粒子が集まった 集団相互作用の中に現れる.通常の質量分析では、扱って いるイオンの密度はそれほど大きくはなく、集団相互作用 の要因となる空間電荷効果の影響は無視できるほど小さい が、近年、限定的な状況で空間電荷が質量分離に影響を与 える事例が報告されている.また、測定試料をイオン化す る段階においては、大量のイオンが生成されプラズマ状態 になっている場合もある.本小特集では、質量分析の中か らプラズマに関係のある事象をピックアップして、なるべ く系統立てて紹介していく.2章と3章ではプラズマ現象 に関連のある2つのイオン化手法(大気圧イオン化,レー ザー照射イオン化) について最新の研究成果を交えてそれ ぞれ紹介する.4章と5章では.イオン同士の自己電場に よる相互作用が質量の測定に影響を及ぼす事例として, フーリエ変換サイクロトロン共鳴質量分析 (FT-ICR) で観 測される周波数シフト現象について紹介する. この現象は Penning Trap に閉じ込めた非中性プラズマに見られる自 己相互作用と全く類似のものであり、荷電粒子の多体系の 現象として興味深いものである.この現象について,理論 とシミュレーションの研究をそれぞれ紹介する.6章で は. 実際のプラズマ分野での質量分析の活用事例として、 探査機に搭載した質量分析装置を用いた地球圏プラズマの 研究について紹介する.

Osaka University, Toyonaka, OSAKA 560-0043, Japan

author's e-mail: ajunmail@mass.phys.sci.osaka-u.ac.jp

●●● 小特集 質量分析の中に見るプラズマ

2. レーザー照射によるイオン化の原理

2. Principles of Ionization by Laser Irradiation

大坂一生 OSAKA Issey 富山県立大学工学部医薬品工学科 (原稿受付: 2019年3月15日)

レーザー脱離イオン化法はレーザー光を吸収できる化合物をイオン化する手法である.研究の発展により、様々なイオン化支援剤を駆使することでレーザー光を吸収できない化合物を分解することなくイオン化することも可能となった.マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)はその中の一つであり、現在のライフサイエンス分野や材料科学分野の研究を支える基盤技術である.MALDIは広く利用されているが、その原理は複雑なために現在も議論されている.本章ではMALDIのイオン化メカニズムと様々なレーザー脱離イオン化法について紹介する.

Keywords:

laser desorption ionization, MALDI, SALDI, metal film

2.1 はじめに

レーザー脱離イオン化(LDI) 質量分析法(MS)は、 レーザー光を吸収できる試料をイオン化して質量分析する 手法である.レーザーとしては、一般的にUVパルスレー ザーが用いられている.UVレーザー光を吸収できない試 料を直接イオン化することは困難である.UVレーザー光 を吸収できない化合物をイオン化するために、マトリック ス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)が開発された [1,2].現在MALDI-MSは、極微量の試料を迅速かつ高感 度に検出してその構造情報を得る手法として用いられてい る.目的化合物をより高感度に検出して詳細に解析するた めには、イオン化法の理解と改良・開発が重要である.

MALDIは, UV レーザー光を吸収できる低分子有機化合 物をイオン化支援剤のマトリックスとして用いて、目的試 料とマトリックスの混晶に UV パルスレーザー光を照射し て試料をイオン化する手法である. レーザー光の照射時に はプラズマのプルームが形成されるが、その中に存在する 正イオンまたは負イオンのどちらかを抽出して質量分析計 で検出される. MALDI はタンパク質や脂質, 合成高分子, 添加剤などを固相から気相に脱離してイオン化することが 可能であるため, 化学, 生物, 薬学, 医学分野の発展に大 きく貢献してきた. MALDIの基盤となる技術は、田中博 士らによって報告された[1]. 彼らはコバルト微粒子を用 いてタンパク質を分解することなくイオン化することに成 功した.一方,UV吸収性の低分子有機化合物を用いる MALDI は, Karas 博士と Hillenkamp 博士によって報告さ れた[2]. MALDIの研究は現在も行われており、イオン 化反応の詳細な原理については開発当時から現在まで議論

され続けている.一方で MALDI を応用した研究も進んで おり,金属材料を利用した表面支援レーザー脱離イオン化 法 (SALDI) [3] や,MALDI-MSを用いた分子の質量分析イ メージング法[4,5]が開発されており,今後さらに応用範 囲が広がることが期待されている.

2.2 マトリックス支援レーザー脱離イオン化

一般的に MALDI で用いられているレーザーは, 337 nm の窒素レーザーや 355 nm の Nd:YAG レーザーの第三高調 波であり、そのパルス幅は3-10 ns である. レーザー光の 照射によって試料を混晶の固相から気相へ脱離させるため には、短いパルス幅のレーザーを利用する必要がある. レーザー光の照射によりマトリックス化合物は電子励起状 態となり、その過剰なエネルギーの一部は低い振動エネル ギー準位に遷移し,熱のエネルギーが得られる.この熱エ ネルギーはマトリックスや試料が脱離するためのエネル ギーとして利用される.極めて短いパルス幅のレーザーを 用いる場合は、熱の緩和時間よりもパルス幅の方が短いこ とがわかっている[6]. したがって、レーザー光の照射に よってマトリックス化合物は急速に加熱されることで脱離 してイオン化し、試料もマトリックスと同時に脱離してイ オン化する(図1).この過程では、試料は熱分解よりも脱 離が優先されるが、長いパルス幅のレーザー光を用いる場 合は試料が加熱されて熱分解が起こる.

MALDIではレーザー光が照射されると,ガス化してプ ラズマプルームが形成されて膨張する.プラズマプルーム 内では脱離した分子が衝突を繰り返すことで,その内部エ ネルギーが緩和されることもある.分子の脱離速度はアレ

Toyama Prefectural University, Imizu, TOYAMA 939-0398, Japan

author's e-mail: o-issay@pu-toyama.ac.jp



ニウスの式で与えられる.

$$K = F \exp\left(-E_a/RT\right) \tag{1}$$

K は速度定数, F は頻度因子温度に関係ない(レーザー周 波数などの定数), Eaは活性化エネルギー, R は気体定数, T は初期の試料温度である.脱離する分子の総量(N)は レーザーのエネルギーと面積に比例し,総量Nは脱離速度 に比例すると考えることができるので,以下の式で生成量 を示すことができる[7].

$$N = F \cdot A \cdot \exp\left[-E_{\rm a}/\{k_{\rm b}\left(T + \eta E_0\right)\}\right]$$
(2)

F は頻度因子, A は脱離面積に関する係数, k_b はボルツマ ン定数, η はレーザーのエネルギーの熱変換効率, E_0 は レーザーの単位面積当たりのエネルギーである. N はイオ ンだけでなく中性分子も含んだ値である.

MALDI-MS はフェムトモル (fmol) オーダーの試料を検 出できる.しかし, MALDI で脱離した成分のほとんどは 中性物質であり,得られるイオンの量は僅かである.した がって,より高感度な検出感度を達成するためには, MALDI の工夫・改良が特に重要であることがわかる.生 成するイオンの量を増加させるために,MALDI で生成さ れるプラズマプルームに微小な帯電液滴を衝突させること で,脱離した中性分子をイオン化する試みも行われている [8].

MALDIのための試料調製においては、マトリックスは 試料の100-10000倍の量(モル比)を用いる.試料と多量 のマトリックスで混晶を調製するため、混晶中のほとんど の試料分子はマトリックス分子と接していることになる. マトリックス分子を含む有機化合物のイオン化エネルギー は、一般的に約10 eV 程度である.MALDIで利用する窒素 レーザー(337 nm)の光子エネルギーは、3.68 eV (*E* = *hc*/*λ* = *hc*/*eλ*)である.混晶中のマトリックスは凝縮 しているため、そのイオン化エネルギーは単分子のときよ りも僅かに低いと考えられるが[9]、いずれにしても有機 物がイオン化するためには多光子を吸収する必要がある. したがって、MALDIはマトリックスの多光子吸収の過程 を経たイオン化であることが推測される.レーザー照射に よって脱離する成分は、主にマトリックス分子とその光反 応物, 試料分子, またそれらのクラスターの中性物質とイ オンである. クラスターからは、クラスター内のプロトン 移動反応によってイオンが生成されることもある。主なイ オン化反応を表1にまとめた. Mm はマトリックス分子, M_sは試料分子を示す. MALDI で得られるマトリックスの イオン種は M_m^{+} , $[M_m + H]^+$, $[M_m - H]^-$, それらから脱 水したイオン,それらの多量体のイオンなどである.この 反応の後で、プロトン移動反応によって[M_s+H]⁺や [M_s-H]⁻ (M_m:マトリックス分子, M_s: 試料分子) が生 成され、その反応はクラスターにおいても同様に起こる. さらに、MALDIではプロトン以外のカチオンが付加する 反応も起こるので、混晶の環境によっては[M_s+Na]⁺や [M_s+K]⁺も検出される.極性官能基をもたない化合物は プロトンの授受やアルカリ金属イオンの付加が困難であ る.しかし,試料化合物がπ電子を持つ場合は,試料に Ag⁺を添加することで Ag⁺-π 電子相互作用により [M_s+Ag]⁺イオンを得ることが可能な場合がある[10].

MALDIにおいてマトリックスとして2,5-ジヒドロキシ 安息香酸(DHB)を用いてレーザーパワーを高くする と、DHBは光反応によって水素ラジカルを放出することが ある.その水素ラジカルはタンパク質の主鎖のN-Ca結合 又はCa-C結合を特異的に切断することができる.その断 片を質量分析することで、タンパク質の一次構造を解析す ることが可能である[11](図2).この手法はMALDIイン ソース分解法(ISD)と呼ばれている.MALDI-ISDで利用 されるマトリックスのDHBと試料の混結晶は均質性がな く、比較的大きいサイズの針状結晶であるため、再現性が

表1 MALDIにおけるイオン化の反応式.

<u>多光子吸収によるイオン化</u> M _m のイオン化	$M_m + nh\nu \rightarrow M_m^{+} + e^{-}$
励起状態におけるプロトン	移動反応
M _m の励起	$M_m + hv \rightarrow M_m^*$
M _m のプロトン化	$M_m^* + M_m \rightarrow [M_m + H]^+ + [M_m - H]^-$
M _s のプロトン化	$M_m^* + M_s \rightarrow [M_s + H]^+ + [M_m - H]^-$

基底状態におけるプロトン移動反応

M _m のイオン化	$\mathbf{M}_{\mathrm{m}} + \mathbf{M}_{\mathrm{m}} \rightarrow \lfloor \mathbf{M}_{\mathrm{m}} + \mathbf{H} \rfloor^{+} + \lfloor \mathbf{M}_{\mathrm{m}} - \mathbf{H} \rfloor^{-}$
M _m と M _s のイオン化	$M_m + M_s \rightarrow [M_s + H]^+ + [M_m - H]^-$
M _s のイオン化	$M_m + M_s \rightarrow [M_m + H]^+ + [M_s - H]^-$

M_m はマトリックス分子, M_s は試料分子を示す



図2 MALDI-ISD によるタンパク質の断片化プロセス.

高く良質な ISD スペクトルを取得することが難しい. 筆者 等は UV 吸収性があり昇華性が高く, プロトンを供給でき る5-アミノ-1-ナフトールをマトリックスとして用いるこ とで,低いレーザーパワーで簡便に良質なスペクトルを得 ることができ, さらに従来は検出感度が低かったタンパク 質やリン酸化ペプチドの ISD フラグメントを得ることがで きた. [12,13] MALDI や MALDI-ISD における脱離イオン 化効率は,マトリックスと試料の物性に依存する. そのた め,現在もマトリックスの開発と探索の研究が行われてい る.

2.3 材料表面を用いるレーザー脱離イオン化法 2.3.1 ナノ粒子を利用した表面支援レーザー脱離イオン 化法

MALDI-MSでは多くのマトリックス分子とその分解物, クラスターのイオンが検出されるため,これらのイオンが 妨害となって目的物の解析が困難になる場合がある.また MALDIではイオン化が困難な物質も多く存在する.この ことを解決するために,金属材料の表面を利用する表面支 援レーザー脱離イオン化法(SALDI)の研究が進められて いる.数十 nm 以下のサイズのナノ粒子は表面プラズモン 励起によって UV レーザー光を吸収できる.ナノ粒子が レーザー光を吸収して急速に加熱されることで試料が脱離 すると考えられる.効率的なイオン化のためには,材料表 面から試料へのエネルギー伝達や光反応性を向上する必要 があるため,材料の大きさ,数,形状が重要である.

金属ナノ粒子を利用したレーザー脱離イオン化のはじめ ての例は、コバルト微粒子とグリセロールを用いてタンパ ク質を分解することなくイオン化した実験である[1]. そ の後, McLean らは金ナノ粒子を用いた SALDI 法によって ペプチドが分解されることなく検出できることを報告した [3]. レーザー光の照射によって温度が局所的に急速に上 昇して、試料を熱分解することなく脱離することができる ことが示された. 金の融点は約1060℃であるが, 金属ナノ 粒子はそのサイズの減少に伴って融点が低下する. そのた めか、レーザー光の照射によって金ナノ粒子から多量の金 クラスターイオンが検出されて目的物の解析が困難になる 問題があった.筆者らはクラスターイオンを生成しない金 属の酸化チタンを利用した研究も報告したが[14],光活性 が高いために試料調製時に試料が分解する場合があった. これらを解決するために、光活性が高すぎず、かつクラス ターイオンの生成の抑制と所的温度上昇を達成するために 高い融点を持つ白金(約1770℃)が注目された. 白金ナノ 粒子を用いる SALDI では、白金をイオン化することなく ペプチドをイオン化して検出できることが報告された [15].

2.3.2 金属薄膜を利用した表面支援レーザー脱離イオン 化法

現在までに様々な種類や形,サイズの金属ナノ粒子が開 発されてきた.しかし,その調製と制御は複雑なものが多 い.目的物を SALDI でイオン化するのための金属ナノ材 料を探索することは困難である.筆者らは金属ナノ材料を 簡便に調製する手法として,スパッタリング法に注目した.スパッタリング法は真空中で金属に励起したアルゴン ガスを衝突させることで金属原子またはクラスターを目的 物上に積層し,薄膜を調製する手法である.金属ターゲッ トを準備するだけで金属薄膜を調製することができるた め,目的物のイオン化に適した金属種を探索することが簡 便である.筆者らの研究では,SALDIに有利な物性(融点, 熱伝導性)を持つ白金[16,17]やジルコニウムを利用して SALDIを行った.

ラット脳細胞の切片を試料として用いて、その上に白金 薄膜を調製して白金薄膜 SALDI (Pt-SALDI) を行った. 分 析では、ラット脳切片上を 100 µm 毎にレーザー照射して マススペクトルを取得することを繰り返すことで、検出さ れたイオン種の局在情報を得ることができる質量分析イ メージング (MSI) を行った. その結果, 脂質のジアシルグ リセロール (DAG) が検出され、その局在が示された (図3). MALDI で2,5-dihydroxybenzoic acid をマトリッ クスとして用いて MSI を行うと、DAG を検出できなかっ たがフォスファチジルコリン (PC) を検出することがで き、その局在情報も得られた. MALDI で目的化合物をイ オン化するためには適切なマトリックスの選択が重要であ る、しかし、マトリックスの探索や合成は容易ではない場 合がある. Pt-SALDIは, 白金を準備して試料上にスパッタ リングを行うだけで容易に行うことができ、さらに MALDIとは異なるイオン化特性が得られることが示され た. 白金は熱伝導性が低いので、局所的な急速加熱の効率 が高いために、試料の脱離イオン化が可能であったと考え られる.本実験において試料成分の DAG などの表面は白 金薄膜でコーティングされているが、薄膜の下から試料が 気相に飛び出して検出された.このことを調べるために, 白金薄膜を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した. (図4). その結果,薄膜には多数の細孔が存在することを 示した. 以上より, DAG のイオンは細孔を通って気相に脱 離したと考えられる.

MALDIではレーザー光の照射によってマトリックスの プラズマプルームが形成されて試料が脱離するが, SALDI においてはその現象がない.そのため, SALDI は特異的に イオン化できる物質を除いては, MALDIよりも脱離効率 が低く検出感度が低い. SALDIにおける試料の脱離をより



図3 ラット脳細胞切片の質量分析イメージング.



図4 白金薄膜(厚さ3nm)のTEM画像.

支援するために、MALDIマトリックスのCHCAとジルコニ ウム(Zr)薄膜の両方を同時に用いて、有機-無機ハイブリッ ドマトリックスによる表面支援レーザー脱離イオン化(マト リックスエンハンストZr-SALDI, ME-Zr-SALDI)を行っ た.ラットの細胞切片上に抗精神薬のオランザピンを滴 下・乾燥した試料を用いて、MALDIとME-Zr-SALDI-MS によるイオン強度を比較した.その結果、オランザピン 5 ngのME-Zr-SALDI-MSではMALDI-MSの約3倍のイオ ン強度が得られた(図5).ME-SALDIはMALDIマトリッ クスのプルーム形成とSALDIのイオン化特性の両方の特 徴を併せ持つため、オランザピンの検出感度が高くなった ことが考えられる.

細胞切片には多くの成分が含まれており,MALDIにおいてはそれらが試料のイオン化を妨害することがある.この現象はイオン化抑制と呼ばれている.そこで,細胞切片を水で洗浄して ME-Zr-SALDI-MS でオランザピンのイオン強度を比較した.その結果,洗浄しなかった場合よりも約2.5 倍であった(図5).細胞切片中に多量に存在するカリウムイオンや水溶性化合物が除去されることで,イオン化抑制効果が小さくなり,より検出感度が向上することが確認された.

2.4 まとめ

本章では、レーザー脱離イオン化法の種類とそのイオン 化の原理について紹介した.MALDIはレーザー照射によ る電子励起と、その振動励起状態への遷移において発生す る熱エネルギーが試料の脱離に重要であることを示した. マトリックスがレーザー光を吸収してから、試料分子がイ オン化される際のプロトンの授受や、マトリックスの挙動 を考察する必要がある.これまでの研究では単純なモデル をつかってメカニズムに関係する要因が明らかにされてき たが、実際のMALDIでは複合的な要素が多く、全てを理 解することは未だに困難である.本章のはじめにも述べた が、MALDIで脱離する成分の多くは中性物質であり、得 られるイオンは僅かである.このことを改善することで、 より微量で重要な生体分子の検出も可能となり、ライフサ イエンス分野の研究が大幅に発展するため、レーザー脱離 イオン化法の研究は現在も期待されている.我々は現在、



図5 ラット細胞切片上に滴下・乾燥した抗精神薬オランザピン のイオン強度の比較.

迅速かつ簡便な金属ナノ薄膜の調製法の開発と,生体分子の網羅解析に適した SALDI のための金属薄膜の開発研究を展開している.

謝 辞

本章の研究成果の一部は科学研究費補助金(16K 17919, 若手研究B),及び科学技術振興機構熊本復興支援 (地域産学バリュープログラムタイプ),「くすりのシリコ ンバレー TOYAMA」創造コンソーシアムの支援を受けて 得られたものである.

参 考 文 献

- [1] K. Tanaka *et al.*, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2, 151 (1988).
- [2] M. Karas and F. Hillenkamp, Anal. Chem. 60, 2299 (1988).
- [3] J.A. McLean et al., J. Am. Chem. Soc. 127, 5304 (2005).
- [4] R.M. Caprioli *et al.*, Anal. Chem. **69**, 4751 (1997).
- [5] M. Stoeckli et al., Nat. Med. 7, 493 (2001).
- [6] H.C. Ludemann *et al.*, Rapid Commun. Mass Spectrom. **16**, 1287 (2002).
- [7] K. Dreisewerd *et al.*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 141, 127 (1995).
- [8] J.S. Shampson *et al.*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **17**, 1721 (2006).
- [9] G.R. Kinsel et al., J. Mass Spectrom. 37, 1131 (2002).
- [10] M.J. Deery *et al.*, Rapid Commn. Mass Spectrom. 15, 57 (1997).
- [11] R.R. Brown and J.J. Lennon, Anal. Chem. 67, 3990 (1995).
- [12] M. Takayama and I. Osaka, Mass Spectrometry 1, A0001 (2012).
- [13] I. Osaka *et al.*, Rapid Commun. Mass Spectrom. **27**, 103 (2013).
- [14] I. Osaka et al., J. Mass Spectrom. Soc. Japan 58, 123 (2010).
- [15] T. Yonezawa et al., Anal. Sci. 3, 339 (2009).
- [16] T. Ozawa et al., J. Mass Spectrom. 50, 1264 (2015).
- [17] T. Ozawa et al., Anal. Sci. 32, 587 (2016).

• 小特集 質量分析の中に見るプラズマ

3. 大気圧化学イオン化の原理

3. Principle of Atmospheric Pressure Chemical Ionization

関本奏子

SEKIMOTO Kanako 横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 (原稿受付: 2019年 3 月22日)

大気圧化学イオン化 (APCI) 法は,大気中でのコロナ放電内で起こるイオン分子反応を利用して試料をイオン化する技術である.1970年代に開発されて以来,液体クロマトグラフィーと共に利用され,現代の"その場"分析用のイオン化法の基本原理ともなっている.しかし放電の特性から,負イオン化の効率に問題があった.本章では,イオン分子反応の観点から APCI 法の原理と問題点を解説すると共に,問題点を克服するために著者が開発した大気圧コロナ放電技術を紹介する.

Keywords:

atmospheric pressure chemical ionization, mass spectrometry, corona discharge, ion-molecule reaction, inhomogeneous electric field, electron kinetic energy, conformal mapping, nitrogen oxide NO_x, superoxide O₂⁻, hydroxyl ion HO⁻

3.1 はじめに

19世紀後半に発見された陰極線を基に発展した質量分析 の歴史上では、時代の流れに応じて様々なイオン化法が開 発されてきた.大気圧化学イオン化 (atmospheric pressure chemical ionization; APCI) 法は1970年代, すなわち質 量分析を生命科学に応用し始める転換期に発表された手法 である[1,2]. それまでは, 真空下で試料をイオン化する電 子イオン化 (electron ionization; EI) 法あるいは化学イオン 化 (chemical ionization; CI) 法しかなく, 低質量で揮発性の 高い分子 (そもそもガス状の分子) が質量分析のターゲッ トであった. 1970年代に入ると、難揮発性かつ質量の大き な生体分子を分析したいという要望が出始め、液体クロマ トグラフィー (liquid chromatography; LC) と質量分析計 を繋げる必要が出てきた. それを可能にするインターフェ イスとして, LC から流れ出る溶液試料を大気圧下で気 化・イオン化する手法の開発が為され、最初に生み出され たのがAPCI法だった. その後, エレクトロスプレー (electrospray ionization; ESI) 法[3]や大気圧光イオン化法[4] が開発され、タンパク質の測定に成功した ESI 法は2002年 のノーベル化学賞の受賞対象となった[5].

APCI 法は2000年以降に開発されてきた現代のイオン化 法,すなわち試料の前処理を行うことなくリアルタイムに "その場 (*in situ*)"分析を可能にするアンビエントイオン 化法の基本原理の一つにもなっている.2005年に開発され たリアルタイム 直接分析 (direct analysis in real time; DART) 法は, APCI 法を基にした最初のアンビエントイ オン化法である[6]. 試料を質量分析するためには先ず,その分子を気体かつ イオンの状態にしなければならない.すなわち,質量分析 におけるイオン化の主目的は,固体・液体・気体・中性な ど多種多様な試料を"気体状のイオン"にすることである. "気体状のイオン"を作り出す過程はイオン化法毎に異な るが,APCI法の場合に重要となるのは,"大気圧コロナ 放電内で起こる気相のイオン分子反応"である.本稿では, このイオン分子反応の観点から APCI 法の原理と問題点を 解説すると共に,問題点を克服するために著者が開発した 技術[7-9]について紹介する.

3.2 大気圧化学イオン化(APCI)の原理

3.2.1 APCIの特徴

APCI 法の原理は化学イオン化(CI)法[10,11]に基づ く.CI 法とは,真空下で"反応イオン"(試料をイオン化さ せるためのイオンの総称.試薬イオンとも云う)と気体状 の試料分子を反応させることによって,分子を"ソフト" に(フラグメンテーションを起こすことなく)イオン化さ せる方法である.このイオン分子反応場を大気圧下とした のが APCI 法である.

図1には APCI イオン源の概要図を示した.本イオン化 法では一般的に,試料は溶液として調製される.ここから 気相の試料イオンを生成させる際の特徴として,以下の4 点が挙げられる.

- 試料の"気化"と"イオン化"は異なるプロセスで行われる.
- (2) 試料の気化には主に加熱源が用いられる.

Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Yokohama, KANAGAWA 236-0027, Japan

author's e-mail: sekimoto@yokohama-cu.ac.jp



図1 APCI イオン源の概要図.

- (3)気化した試料は、大気成分等に由来する反応イオン
 (図1中のR[±])とのイオン分子反応によってイオン化 される。
- (4) 反応イオンの生成およびイオン分子反応は、大気圧コ ロナ放電内で起こる.

質量分析計で検出される試料イオンの強度は, 試料の気化 効率(J_v)とイオン化効率(I)の積に相関すると考えられる [12]. 試料分子が完全に気化したとしても($J_v = 100\%$), イ オンにならなければ(I = 0%)イオン強度はゼロ.その逆 もまた然りである.APCI法の場合,加熱による気化効率 は試料の蒸気圧や沸点によって比較的単純に理解される. 一方,イオン分子反応によるイオン化効率は,コロナ放電 内で生成する反応イオンの種類や量,試料の物理化学的性 質などの様々な要因に影響を受ける.そのため,イオン化 効率を理解するには先ず,反応場の状態を正確に把握する 必要がある.以下では,大気圧コロナ放電の基礎過程と, そこで起こる反応イオンおよび試料イオンの生成機構を概 説する(詳細は文献[13]を参照されたい).

3.2.2 大気圧コロナ放電の基礎過程

APCI 法で使われるコロナ放電では、ニードルのような 曲率の大きい部位を含む電極を用いる.ニードルに数 kV の高電圧を印加すると、数μA 程度の電流を伴った大気空 間の電気的な局部破壊が生じる.この時、放電空間は 2つ の領域に分けられる.コロナ光の発生する局部的な高電界 の"グロー領域 (>10⁷ V/m)"と、発光の見られない低電 界の"ドリフト領域 (≤10⁷ V/m)"である.グロー領域では 気体の電離が激しく起こり、その結果、多くの電子や正負 イオンが生成するため電荷密度は非常に高い.また同時 に、励起分子や原子も多く生成する.発光は、生成した電 子や正負イオンの再結合、あるいは励起した分子・原子が 基底状態に戻る際に放出されるエネルギーに因る.一方、 ドリフト領域では電離はほとんど起こらず、グロー領域で 生成した荷電粒子が移動する空間となる.

APCI 法におけるイオン生成は、コロナニードル先端表面(グロー領域とその周辺)で加速される電子に由来する(図2).加速された電子は平均自由行程 λ_e (大気中では 375 nm)を進むと、大気成分 ($N_2 \approx O_2 \alpha E$)に衝突して、以下の反応を起こす。反応は電子の持つ運動エネルギー(kinetic energy; KE)に依存して進行し、様々な正負イオンまたは中性のラジカル種を生成させる.

 $N_2 + e^- (KE > 14.5 \text{ eV}) \rightarrow N_2^{+} + 2e^- (KE \approx 0 \text{ eV})$ (R1 : 電離反応) $N_2 + e^- (KE > 9.8 \text{ eV}) \rightarrow 2N^+ e^- (KE \approx 0 \text{ eV})$



 図 2 大気圧コロナ放電内で起こる(a)正イオン H₃O⁺, (b)負イ オン HO⁻, O⁻₂, NO⁻_x, および (c) 中性種 NO_x の生成過程. 反応素過程は, 例えば文献[14,15]を参考にしている. 詳細 は文献[13]を参照されたい.

(R2: ラジカル生成反応)

$$O_2 + e^- (KE > 12.1 \text{ eV}) \rightarrow O_2^{+} + 2e^- (KE \approx 0 \text{ eV})$$

(R3:電離反応)
 $O_2 + e^- (KE > 5.1 \text{ eV}) \rightarrow 2O^{-} + e^- (KE \approx 0 \text{ eV})$
(R4: ラジカル生成反応)

$$O_2 + e^- (KE > 4.5 \text{ eV}) \rightarrow O^- + O$$

(R5:解離性電子捕獲反応)

 $O_2 + e^-$ (KE ≈ 0 eV) + $P \rightarrow O_2^{--} + P$ (P: N₂, O₂) (R6:非解離性電子捕獲反応)

R6のPは、電子捕獲によって生じる内部エネルギーを奪う ための原子または分子で、第三体ともいう.電子の運動エ ネルギー KE は、電子の加速されるニードル表面の電界強 度Eと電子の平均自由行程 λ_e の積によって決まる.すなわ ち、KE[eV] = E[V/m] × λ_e [m].例えば、N₂ や O₂ の電離 (R1, R3) あるいは N 原子の生成(R2) に必要な 10 eV 以上の運動エネルギーを得るためには、2.7×10⁷ V/m 以上 の高電界が必要となる.このような電子の衝突が関与する 初期反応(R1, R3, R5, R6)によって生成した正負イオン (N₂⁺, O₂⁺, O⁻, O₂⁻)が、反応イオン生成のための一次 イオンとなる.

ー次イオン (N₂⁺, O₂⁺, O⁻, O₂⁻) は自らの極性に従い, 電気力線に沿って電界中を移動する.対向電極に向かう一 次イオンは,平均自由行程 λ_{ion} (大気圧下では 66.3 nm) を 進むと,放電空間内に存在する気体や中性ラジカル種 (R2, R4の反応で生成する N⁻やO⁻) に由来するオゾン O₃ や窒素酸化物 NO_x等の放電副生成物と衝突して様々なイオ ン分子反応 (プロトン移動反応や電荷移動反応)を起こし, より長寿命なイオン種に変化する.この過程は電気力線を 移動しながらドリフト領域内で継続して起こり,逐次的な イオン分子反応を経て生成した長寿命イオンが試料をイオ ン化させるための"反応イオン"となる.

3.2.3 反応イオンと試料イオンの生成

正極性コロナ放電では、オキソニウムイオン H_3O^+ とその水クラスター H_3O^+ (H₂O) "が主な反応イオンとなる (図 **3** a-i).本イオンは、正の一次イオン (N₂⁺と O₂⁺) と H₂O が関与する逐次的なイオン分子反応を経て生成する (図 **2** a).H₂O のプロトン親和力 (proton affinity; PA, PA (H₂O) = ΔH° (H₂O+H⁺→H₃O⁺) = 691 kJ/mol[16])は、一 般的な有機化合物のそれよりも低い.そのため、H₃O⁺は 試料 M をプロトン付加分子[M+H]⁺としてイオン化する ことが可能である (R7; 図 **3** b-ii).

 $H_3O^+ + M \rightarrow [M + H]^+ + H_2O$

(R7:プロトン移動反応)

一方,負極性コロナ放電における反応イオンは多種多様 で,各種イオンの生成量は放電場に発生する放電副生成物 ($O_3 や NO_x$)の量に依存する.例えば NO_x の量が少ない場 合には,負の一次イオン O^- と H_2O の反応を経て, HO^- も しくは他方の一次イオン O_2^- が主な反応イオンとなる. NO_x が多い場合は, HO^- や O_2^- は全て NO_2^- や NO_3^- といっ た窒素酸化物系イオンへと変化する(**図 2** b).

高いプロトン親和力を有する O₂⁻ (1476.9±3.0 kJ/mol [16]) や HO⁻ (1622.1 kJ/mol[16]) は,種々の有機化合 物からプロトンを引き抜き易く,試料の脱プロトン化を促 す (R8).また,O₂⁻は試料に付加することで試料をイオン 化する場合もある (R9).

O₂⁻/HO⁻+M→ [M-H]⁻+HO₂/H₂O (R8:プロトン移動反応) O₂⁻+M+P→[M+O₂]⁻⁻+P (P:N₂,O₂) (R9:付加体生成反応)

しかし窒素酸化物系のイオン(特に硝酸イオンNO₃) は、次章に示すように試料のイオン化には適さない.

3.3 大気圧化学イオン化の問題点-NO⁻ の生成 による負イオン化の阻害-

放電場に中性の NO_xが発生すると,種々の負イオンから NO_xに電荷が移り NO₂⁻や NO₃⁻が生成する(**図**2b).NO₃⁻ のプロトン親和力は非常に低く(1357.7±3.0 kJ/mol [16]),電子親和力は極めて高いため(3.94 eV[17]),本 イオンは負極性コロナ放電内で非常に安定に存在する.こ れは言い換えれば,有機化合物からプロトンを引き抜いて 脱プロトン化させたり(R10),電子が移動することによる 分子イオン化(R11)を起こしにくいため,試料をイオン化 させる"反応イオン"としては不適であることを意味する (**図**3b)^{注)}.

 $NO_3^- + M \xrightarrow{less} [M-H]^- + HNO_3$ (R10:プロトン移動反応) $NO_3^- + M \xrightarrow{less} M^{\cdot -} + NO_3$

(R11:電荷移動反応)

このような NO_x の生成による試料の負イオン化の阻害 が APCI 法の問題となっていた. 試料の負イオン化効率を 上げるには,できるだけ NO_x を生成させず,O₂ 等のイオ ンが関与する R8や R9の反応を優勢的に起こさせる放電場 を作り出さねばならない.このためには,そもそも放電副 生成物である中性 NO_x を発生させないことが重要である が,窒素を多く含む大気中で放電を行う限り,NO_xの生成 はやむを得ないとされてきた.

3.4 NO⁻ の生成を抑えたコロナ放電場の形成と 負イオン化への応用

著者は長年に亘りコロナ放電の基礎研究を行ってきた. その結果,通常の大気中にもかかわらず NO_xの生成を抑 え,R8 や R9 によって試料を効率良く負イオン化させて質 量分析することが可能なコロナ放電イオン源の開発に成功 した[7-9].本章ではこの技術を紹介したい.

本技術の最大の特徴は、特殊な先端形状を有するニード ル、すなわち先端表面には光沢加工が施され、その形状は



- 図3 大気圧コロナ放電で得られる(i)大気バックグラウンドおよび(ii)試料のマススペクトル.(a)正イオン,(b)負イオン(NO_xが大量発生する放電場でイオン化した場合),(c)負イオン(NO_xの発生が抑制された放電場でイオン化した場合).(a-ii)の試料はフェニルエチルアミン(PEA; M_r121),(b-ii)と(c-ii)の試料はL-フェニルアラニン(Phe; M_r165).
- 注) 例外もある. NO3 は極めて気相酸性度の低い試料からプロトンを引き抜いたり, 試料に付加してイオン化させることができる. この性質を利用し, トリニトロトルエン等の爆発物の原料や大気中の硫酸 H₂SO₄ の質量分析に積極的に利用されている[18, 19].

回転放物面と近似でき,最先端の曲率半径が約1 μ mの ニードルを電極として用いることである(図4).この ニードルに直流電圧を印加し,平板電極に対してコロナ放 電を起こすと,電極間には安定した定常電界が発生し, NO_xが大量に発生する場と発生が抑制される場が明確に 分かれる.図5aとbには,平板電極に対してニードルを垂 直に配置し,ニードルへの印加電圧が-3.5 kVの際に平板 に到達する HO⁻と NO_xのイオン強度の分布を示した.大 量の NO_xが到達するのはニードル軸上の平板位置のみ で,それ以外には主に HO⁻が到達する.これは,ニードル 先端表面に発生する不平等電界と,そこから発生する電気 力線の軌跡(すなわちイオンの輸送挙動)の関係から理解 される.

ニードルの先端形状が回転放物面で近似される場合, Eyringらの用いた等角写像法によって電極間に発生する 電界分布および電界強度を理論的に求めることができる [20].等角写像法,すなわち電極の形状を考慮した境界条 件を数式に変換して行う電界の解析では,電極間のあらゆ る点の電界を正確に求めることが可能である.平板に対し てニードルを垂直に配置した時に発生する二次元 (x(u,v)-y(u,v)平面)の電界分布は,以下の式で示され る直交曲線座標によって表される(図6).

$$x(u,v) = \frac{d}{2\sin\left(\frac{v_0}{2}\right)} \cos\frac{v}{2} \left(e^{\left(\frac{u}{2}\right)} - e^{\left(-\frac{u}{2}\right)}\right)$$
(1a)



図4 ニードル先端の顕微鏡写真.



図5 (a), (b)平板電極 x(u,0)に到達する HO⁻および NO_x(= NO₂² + NO₃³ + HNO₃³)のイオン強度分布. (c)ニードル先端 表面 x(u, v₀)に発生する電界強度 E(u, v₀)と電子の運動エ ネルギー KE(u, v₀). (a)-(c)の放電条件は, d=3 mm, Φ₀ = 3500 V, v₀ = 0.98115π.

$$y(u,v) = \frac{d}{2\sin\left(\frac{v_0}{2}\right)} \sin\left(\frac{v}{2}\left(e^{\left(\frac{u}{2}\right)} + e^{\left(-\frac{u}{2}\right)}\right)$$
(1b)

 $v = v_1$ ($0 \le v_1 \le \pi$) で表される放物線とそれに直交する $u = u_1$ ($-\infty \le u_1 \le +\infty$)の双曲線は、それぞれ等電位線 と電気力線を示す. $v_0 \ge d$ は、それぞれニードル先端表面 輪郭の放物線に相当するv 値と電極間距離である. v_0 の値 は、図4に示すニードル先端の顕微鏡写真を使い、先端輪 郭のx - y座標を求めることで、正確に導出することができ る (d = 3 mmの時、 $v_0 = 0.98115\pi$ [7]). さらに、図6の y軸を回転させて得られる三次元座標 (x(u,v), y(u,v),z(u,v) (= x(u,v)))の電界分布から、この電界中で発生す る電界強度E(u,v) を以下のように求めることができる.

$$E(u, v) = -\frac{2}{d(e^{u} + e^{-u} + 2\cos v)^{\frac{1}{2}}} \frac{\Phi_{0}}{\ln\left[\frac{\cos\left(\frac{v_{0}}{4}\right) + \sin\left(\frac{v_{0}}{4}\right)}{\cos\left(\frac{v_{0}}{4}\right) - \sin\left(\frac{v_{0}}{4}\right)}\right]} \frac{1}{\cos\left(\frac{v}{2}\right)}$$
(2)

ここで ϕ_0 は、ニードルへの印加電圧 (電極間の電位差)を 指す.

図 5 aとbの放電条件および式(1)と式(2)を使い,等電 位面の1つであるニードル先端表面 $x(u,v_0)$ に発生する電 界強度 $E(u,v_0)$ と電子の運動エネルギーKE (u,v_0) ,また, 先端表面から発生する電気力線の平板到達位置 $x(0,v_0)$ を 図 5 c に示した.ニードル最先端 $(x(u,v_0)=0)$ の電界強度 は 3.2×10⁸ V/m,電子の運動エネルギーは 118 eV であり, ここから射出される電気力線(図 6 中のu = 0の線)はニー ドル軸上を移動し, $x(0,v_0)=0$ の平板位置に到達する.一 方,ニードル最先端からわずか $x(u,v_0)=\pm 0.01$ mm外れる だけで,電界強度は1桁弱まる.こういった先端位置から 発生する電気力線(図 6 中のu < 0 またはu > 0の線)は, ニードル軸上の外側を移動し, $x(0,v_0) < 0$ または $x(0,v_0) > 0$ に到達する.

ここで, NO_x の源となる N 原子の生成 (R2) には 10 eV



図6 平板電極に対してニードルを垂直に配置した時に発生する
 二次元 (x(u,v)-y(u,v)平面)の電界分布.

以上の電子エネルギー(= 2.7×10^7 V/m 以上の高電界)が 必要なことを考慮すると、NO_x-はニードル最先端付近での み生成、そこから発生する電気力線に従って輸送されると すれば、平板に到達する範囲は $x(u,0)=0 \sim \pm 1.1$ mm と見 積もられる.これは図5aとbのイオン分布と一致する.以 上より、図4のニードルによって安定した定常電界を発生 させた場合、NO_x-の大量生成は 2.7×10^7 V/m以上の高電界 を有するニードル先端から射出される電気力線上に限定さ れ、それ以外の電気力線上では HO⁻やO₂-が主に生成する ことが明らかとなった.

HO⁻やO₂⁻が存在する放電場では,R8やR9によって試 料がイオン化される.この試料イオンを質量分析計に効率 良く導入するには,質量分析計のオリフィス(イオン導入 孔)を対向電極とし,オリフィスに対してHO⁻やO₂⁻が輸 送される電気力線が到達するようにニードルを配置すれば 良い.例えば,オリフィスの中心軸に対してニードルを垂 直に,かつ横方向にずらして配置する,あるいはオリフィ ス軸に対して角度をつけて配置すると,試料の脱プロトン 分子やO₂⁻の付加体を観測できる(図3c).

以上より,ニードル電極の配置を制御するだけで,放電 場周囲のガス雰囲気を調整することなく,試料の効率的な 負イオン化が可能となった.本技術により,APCI法の応 用範囲のさらなる発展が期待される.

参考文献

[1] E.C. Horning et al., Anal. Chem. 45, 936 (1973).

- [2] D.I. Carroll et al., Anal. Chem. 47, 2369 (1975).
- [3] M. Yamashita and J.B. Fenn, J. Phys. Chem. 88, 4671 (1984).
- [4] T.J. Kauppila et al., Anal. Chem. 74, 5480 (2002).
- [5] J.B. Fenn, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 3871 (2003).
- [6] R.B. Cody et al., Anal. Chem. 77, 2297 (2005).
- [7] K. Sekimoto and M. Takayama, Eur. Phys. J. D 60, 589 (2010).
- [8] K. Sekimoto *et al.*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 23, 1109 (2012).
- [9] K. Sekimoto et al., Mass Spectrometry 2, A0020 (2013).
- [10] M.S.B. Munson and F.H. Field, J. Am. Chem. Soc. 87, 3294 (1965).
- [11] M.S.B. Munson and F.H. Field, J. Am. Chem. Soc. 88, 2621 (1966).
- [12] 高山光男:ぶんせき 1,2 (2009).
- [13] 関本奏子,高山光男:エアロゾル研究 26,203 (2011).
- [14] M. Pavlic and J.D. Skalny, Rapid. Commun. Mass Spectrom. 11, 1757 (1997).
- [15] F.C. Fehsenfeld and E.E. Ferguson, J. Chem. Phys. 61, 3181 (1974).
- [16] NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69, http://webbook.nist.gov/chemistry/
- [17] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 99th (CRC Press, 2007).
- [18] D.T. Usmanov et al., J. Mass Spectrom. 50, 651 (2015).
- [19] T. Kurten et al., Atmos. Chem. Phys. 11, 3007 (2011).
- [20] C.F. Eyring et al., Phys. Rev. 31, 900 (1928).

4.多種イオンプラズマにおける空間電荷効果による サイクロトロン共鳴周波数シフト

小特集 質量分析の中に見るプラズマ

4. Cyclotron Resonance Frequency Shift of Multi-Species Ion Plasmas Due to Space Charge Effect

曽我之泰,青木 順¹⁾
 SOGA Yukihiro and AOKI Jun¹⁾
 金沢大学,¹⁾大阪大学
 (原稿受付:2019年3月22日)

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析計(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: FT-ICR MS)は、測定対象であるイオンのサイクロトロン共鳴を励起し、その共鳴周波数を計測 することにより高精度・高分解能で質量を決定する質量分析器である。しかしながら多数種のイオン群が集団運 動をおこなう場合、測定対象イオン群のサイクロトロン共鳴周波数は、単粒子の共鳴周波数からシフトする。こ の周波数シフトの物理機構は、非中性イオンプラズマを用いた精密実験と理論解析により、トラップポテンシャ ルによる電場、非励起イオン群による電場、および励起イオン群の鏡像電荷による電場に起因するものとして解 釈できる。

Keywords:

Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, pure ion plasma, cyclotron resonance, space charge effect, $E \times B$ rotation

4.1 はじめに

幅広い質量範囲にわたる正確な質量決定を行う手段とし て,飛行時間型(time-of-flight)[1,2],およびフーリエ変換 イオンサイクロトロン共鳴型(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance: FT-ICR)の質量分析計(Mass Spectrometry: MS)による測定が挙げられる.特にFT-ICR MSは,測定対象であるイオンのサイクロトロン共鳴を励 起し,共鳴周波数を計測することにより質量を決定するも のであり,その原理から最も高精度・高分解能での測定が 可能な質量分析器として知られている[3-6].しかしなが ら,実際の質量測定においては普遍的な状況であるが,質 量の異なる多数種のイオン群が同時に存在する場合,測定 対象であるイオン群のサイクロトロン共鳴周波数は、その イオンが単粒子で存在するときの共鳴周波数からシフトす る.精密な質量決定のためには、この周波数シフトを正確 に見積もることが必要不可欠である.

本章では,FT-ICR MS のサイクロトロン共鳴周波数シフトの物理機構解明を目的とした非中性イオンプラズマを用いた実験的検証および関連する理論モデルについて,カリフォルニア大学サンディエゴ校(UCSD)の非中性プラズマ研究グループによる論文[7,8]に基づいて解説する.4.2節でFT-ICR MSの測定原理について概観した後,4.3節でMg⁺イオンプラズマを用いた実験,解析および理論的考察を紹介し,4.4節でまとめを行う.

Kanazawa University, Kanazawa, ISHIKAWA 920-1192, Japan

4.2 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型 質量分析器(FT-ICR MS)

FT-ICR MS についての歴史的背景および応用について は次章の導入に譲ることとし、ここでは非中性イオンプラ ズマ実験との対比を考える際に必要である FT-ICR MS の 測定原理について簡単に説明を行う.

磁束密度 B_z の一様磁場中に置かれた質量 m,電荷 + qのイオンが磁場と垂直方向に速度をもつ場合,ローレンツ 力によりサイクロトロン角周波数 $\omega_c = qB_z/m$ でサイクロ トロン運動を行う. ω_c に等しい角周波数の外部電場を与え ると共鳴が起き,このときの ω_c を計測することにより質量 電荷比 m/qを決定できるというのが,最も素朴な FT-ICR MS における質量計測についての説明である.図1に円筒 型 ICR セルの概念図を示す.方位角方向に4分割された電



corresponding author's e-mail: ysoga@staff.kanazawa-u.ac.jp

極のうち,対向する2つの励起電極に RF を印加すること で共鳴を励起し,残る2つの検出電極に誘導される鏡像電 流を計測する[6].この鏡像電流の時間信号をフーリエ変 換することで共鳴周波数を得る.このとき磁場方向両端に はイオンを閉じ込めるための静電ポテンシャルが印加され ている.

実際のイオン群に対して FT-ICR MS で計測した共鳴周 波数 *f* から *m*/*q* を求める際, 典型的に用いられる較正方程 式は,検出電極で計測できる信号強度を*I*とすると,

$$\frac{m}{q} = \frac{A}{f} + \frac{B}{f^2} + \frac{CI}{f^2},$$
(1)

となる[9,10]. ここで, A は磁束密度に対する補正, B はイオン群全体がつくる電場およびトラップポテンシャル による電場の補正, C は集団効果と鏡像電荷から生じる補 正を表す.次節で取り上げる非中性イオンプラズマの実験 と理論モデルを見ることによって,これら較正項の物理的 意味の詳細を明らかにする.

4.3 非中性イオンプラズマにおけるサイクロト ロン共鳴周波数シフト

前節で見たように、高精度・高分解能の質量分析が可能 なFT-ICR MS であるが、空間電荷が無視できない場合、観 測されるサイクロトロン共鳴周波数が、それぞれのイオン 種が単粒子で存在するときの共鳴周波数からずれるため に、その測定精度が制限される.電場は、外部から印加さ れたトラップポテンシャル、イオンの空間電荷、そして導 体壁に誘起される鏡像電荷に起因する.計測した鏡像電流 の周波数から質量電荷比へ正確に変換するために、この共 鳴周波数シフトを見積もる必要がある.本節では、これら の電場と集団効果に起因するサイクロトロン周波数シフト を、非中性イオンプラズマをサイクロトロン共鳴加熱する ことによって実験的に検証し理論的な考察を行った UCSD グループの成果について述べる[7,8].

4.3.1 多種イオンプラズマを用いた実験

4.3.1.1 実験方法

図2に多種イオンプラズマを閉じ込める円筒型Penning-Malmbergトラップを示す[11]. 一様な磁束密度 $B_z = 2.965 \pm 0.002$ Tのもとで閉じ込められたプラズマ は、 $^{24}Mg^+$ 、 $^{25}Mg^+$ 、 $^{26}Mg^+$ および $P \le 10^{-9}$ Torrの背景ガ スから生じる H_3O^+ と O_2^+ の不純物からなる. 典型的な同位 体イオン種の構成比は $\delta_{24} = 0.54$ 、 $\delta_{25} = 0.09$ 、 $\delta_{26} = 0.10$ で あり、残りの27%は H_3O^+ と O_2^+ の混合物である. FT-ICR MS と同じく、自由電子は閉じ込められていない. イオン温度 はレーザー冷却により $T \sim 10^{-2}$ eVに保たれており、イオン プラズマは鋭いエッジとほぼ平坦な分布を持つ.

サイクロトロン共鳴周波数は熱サイクロトロン分析 (Thermal cyclotron spectroscopy: TCS) によって得られ る.円筒導体壁の方位角方向に分割された部分に RF バー スト波を印加し, $\cos(m\theta)$ (m = 1, 2)の場を周波数掃引す る.軸対称モードm = 0の励起は、軸方向プラズマ端から



図2 LIF 計測系を備えた円筒型 Malmberg-Penning トラップ (出典:文献[11]).

行う.特定のイオン種sが周波数 $f_m^{(s)}$ のRFバースト波により励起されモード m で共鳴するときプラズマはわずかに加熱される.このときの軸方向エネルギー分布関数の変化を軸方向プローブレーザー冷却の蛍光量変化として観測する(図3挿絵).対象とするイオン種とモードに応じて,壁電圧 0.1-3.0 V で10,000サイクルのバースト波で独立に励起する.これらの励起は典型的に励起振幅 $\Delta_s \sim 40 \,\mu$ m に相当し,プラズマをおよそ 10⁻² eV 加熱する.サイクロトロン励起は種 s の磁場断面方向の自由度を加熱し,その後その熱エネルギーは他種や軸方向自由度へ移送される.この移送された熱は軸方向のレーザーにより冷却され,Mg⁺から除去・検出される.

m = 1モードに対する広範囲 TCSスキャンの結果を図**3** に示す.この TCSスキャンによりイオン種の同定が可能と なる.図**3**のピークの高さは冷却蛍光の変化 $\Delta F(v_{\parallel})$ を表 し、イオン種の相対量と $\partial F(v_{\parallel})/\partial T$ に依存する.

4.3.1.2 実験結果

m = 0, 1, 2のサイクロトロンモードは $\delta n \propto \cos(m\theta - 2\pi f_m^{(s)}t)$ の密度摂動をもつ.m = 1モードは表面波モード,あるいは FT-ICR MS で生じる小振幅の重心モードと等価である と考えられ、特定の種 s の重心が周波数 $f_1^{(s)}$ 付近でトラップ中心を旋回する(図4a).m = 2モードは対象とする種



図3 ²⁴Mg⁺, ²⁵Mg⁺, ²⁶Mg⁺イオンプラズマの質量スペクト ル.挿入図は TCS における典型的な軸方向エネルギー分布 関数の変化を表す(出典:文献[8]).



図 4 m=1,2,0の表面波モード(a) - (c) および大振幅クラン プモデルの m=1 モードをトラップ端からみた概念図(出 典:[8]).

の断面が楕円に変形するモードであり、周波数 $f_2^{(s)}$ の鏡像 電流を与える(図4b).このモードは四重極バースト、す なわち、90度の分割壁へ+/-/+/-の位相を与えること で励起される.それに対して軸対称m = 0モードはプラズ マ断面の半径方向への一様な収縮であり、周波数 $f_0^{(s)}$ でプ ラズマ端を揺らすことによって励起する(図4c).

図 5 は²⁴Mg⁺を対象とした m = 0, 1, 2 それぞれのサイク ロトロンモード周波数を示す. m = 0 と m = 1 のモードは 単粒子のサイクロトロン周波数 $F_{c}^{(24)} = 1899.46$ kHz からダ ウンシフトしているのに対し, m = 2 モードはアップシフ トしている. これらのモード間の周波数差は $E \times B$ 回転周 波数 $f_{E} = 9.3$ kHz にほぼ等しい.

4.3.2 周波数シフトについての理論モデル

4.3.2.1 表面波理論

小振幅励起 $\Delta_s < R_P$ (R_P はプラズマ半径)の極限で は、サイクロトロンモードはプラズマ表面波として取り扱 うのが妥当である。それぞれのイオンの案内中心はトラッ プ中心周り一定の半径 $r < R_W$ (R_W は壁位置)で $E \times B$ ドリ フトしており、サイクロトロン励起により半径 $r_C \sim \Delta_s < R_P$ のサイクロトロン軌道が重ね合わされる。 m = 1モードについては、サイクロトロン軌道は同位相で あり、各種の重心はトラップ中心を $r \sim \Delta_s$ 、周波数 $f_1^{(s)}$



図5²⁴Mg⁺に対する m=0,1,2 サイクロトロン共鳴の計測結果 (出典:[8]).



図 6 ²⁴Mg⁺, ²⁶Mg⁺に対する f^(k) vs. fc. シンボルは実験デー タ,直線は較正方程式(2)によるフィッティングを示す (出典:[8]).

で旋回する (図4a).

サイクロトロンモード周波数は、全イオンの空間電荷の 電場による $E \times B$ 周波数 f_{E}^{SC} で回転する系からみたモード mの摂動に対するブラソフ・ポアッソン方程式を解くこと によって得られる[16-18]. この表面波理論の準線形解に 対して、トラップポテンシャルによる電場[19] を考慮に 入れると、サイクロトロンモード周波数 $f_{m}^{(s)}$ とイオンが単 独で存在するときのサイクロトロン周波数 $F_{c}^{(s)}$ の差は、壁 に誘起される鏡像電荷の補正 $\mathcal{R}_{m} \equiv (R_{P}/R_{W})^{2m}$ およびト ラップポテンシャルから生じる $E \times B$ 回転周波数 f_{E}^{T} を用い て次のように表される.

$$f_{\rm m}^{(s)} - F_{\rm c}^{(s)} = [(m-2) + \delta_{\rm s} (1 - \mathcal{R}_{\rm m})] f_{\rm E}^{\rm SC} - (m-2) f_{\rm E}^{\rm T}.$$
(2)

ここで $\delta_s(1-\mathcal{R}_m)f_E^{SC}$ は周波数 f_E^{SC} で回転するプラズマ系 での集団相互作用, $-2f_E^{SC}$ はプラズマ系でのコリオリ力, そして mf_E^{SC} は実験室系から見たドップラーシフトである. 有限長効果による $-(m-2)f_E^T$ の項を無視できるとき,表 面波理論は,実験で見られたようなサイクロトロンモード 周波数シフトの f_E に対する,そして種sの相対量 δ_s に対す る依存性を明確に記述する.また, $\mathcal{R}_m \ll 1$ のとき,モード m間の共鳴周波数間隔が f_E であることがわかる.

測定された周波数シフトに対してトラップポテンシャル の効果を無視できるとして式(2)でフィッティングした結 果を図6の直線で示す.モード間の周波数間隔は、レー ザー誘起蛍光法(Laser-Induced Fluorescence:LIF)で測 定した $f_{\rm E}$ と2%以内の精度で一致する.これらのサイクロ トロンモードは $f_{\rm E} \rightarrow 0$ の極限で単粒子のサイクロトロン 周波数 $F_c^{(s)}$ に収束する.また、図6における周波数シフト の傾きは、それぞれの励起種sの電荷量の測定を与える. 励起種sの密度比率 δ_{25}/δ_{24} と δ_{26}/δ_{24} についてLIF 計測から 直接得られた結果と20%以内で一致する.対応する $F_c^{(s)}$ から見積もった質量比は 200 ppm 以内の精度である.

4.3.2.2 クランプモデル

FT-ICR MS における共鳴イオンの運動は, 図4dに示す ように,大振幅のm = 1 サイクロトロンモードであり, Δ s の半径でトラップ中心を回る電荷クランプとしてモデル化 される.この重心運動は Δ s < R_p の極限でm = 1表面波 モードと等価である.ここでは,サイクロトロン周波数シ フトの物理をより理解するために,クランプモデルを用い て較正方程式(1)を導くことにする.

このクランプモデルでは、平衡状態にあるイオン群を、 一様密度 n_s をもつ多数種からなる半径 R_P の長い円筒とし て扱う.したがってある種sの重心は Δ_s だけ一様にずれて おり、速度 v_s でトラップ中心を回る.この v_s はモード周波 数 $f_1^{(s)} = v_s/2\pi\Delta_s$ を与える.このトラップ中心からずれた クランプの重心に働く径方向の力は遠心力、ローレンツ 力、そして静電場による力であり、それらの合計はゼロと なるから、

$$\frac{m_{\rm s}v_{\rm s}^2}{\Delta_{\rm s}} - q_{\rm s}v_{\rm s}B_z + q_{\rm s}\tilde{E}_{\rm r} = 0, \qquad (3)$$

が成り立つ.ここで、 \hat{E}_r は、非共鳴イオン群による電場、トラップポテンシャルによる電場、そして共鳴イオン 群の鏡像電荷による電場の合計を表しており、 f_E により計 測されるすべての電場の合計 E_r ではないことに注意する. 電場 \hat{E}_r がゼロのとき、式(3)は $f_1^{(s)} = F_c^{(s)}$ となり周波数シ フトはゼロとなる.径方向の電場が存在するとき、サイク ロトロンモード周波数はイオンが単独で存在するときのサ イクロトロン周波数からシフトし、式(3)は小さい \hat{E}_r に 対する式(2)のm = 1の結果に一致する.

種sの電荷から直接生じる電場は、種sの重心運動に影響 を与えない. 点クランプに対しては明らかである. 有限サ イズのクランプに対しても対称電荷分布の空間積分を考え ると同じ結果を与える. しかしながら、種sの鏡像電荷は 種s クランプの回転運動に影響を与える. ただひとつの種 だけが存在する場合でさえも,鏡像電荷は回転運動に影響 を与える.これは一般には低周波 E×B ドリフトのダイオ コトロンモードとして例証されている[20].

式(3)を *m*_s/*q*_s に対して解くことで次の較正方程式が得られる.

$$\frac{m_{\rm s}}{q_{\rm s}} = \frac{B_z}{2\pi f_1^{(\rm s)}} - \frac{1}{(2\pi f_1^{(\rm s)})^2} \frac{\tilde{E}_{\rm r}}{\Delta_{\rm s}}.$$
 (4)

式(4)の精度はクランプの径方向位置 Δ_s における \tilde{E}_r/Δ_s の正確なモデリングに依存する.

平衡状態の電荷密度が一定で励起振幅が小さい時 ($\Delta_s < R_p$),電場の割合 \tilde{E}_r/Δ_s は基本的に半径に依存しな い.よって,式(4)による較正は半径に依存しない.また, イオン群はその半径に比べてじゅうぶん長い ($L_p \gg R_p$)た め,イオン群とその鏡像電荷による電場は,無限長をもつ 円筒の電荷分布によるものと近似できる.非励起イオン群 の相対電荷密度($1-\delta_s$),励起イオン群の鏡像の相対電荷 密度 $\delta_s \mathcal{R}_1$,そしてトラップポテンシャル V_T のそれぞれが 作る合計電場 \tilde{E}_r は,

$$\frac{\tilde{E}_{\rm r}}{\Delta_{\rm s}} = (1 - \delta_{\rm s}) \frac{e n_0}{2\epsilon_0} + \delta_s \frac{e n_0}{2\epsilon_0} \mathcal{R} + 2V_{\rm T} G_{\rm T}, \qquad (5)$$

となる.ここで $en_0 = Q_0/\pi R_p^2 L_P$ は全電荷密度,そして G_T はトラップ形状の幾何学的因子である[21].

ここで,式(5)右辺第一項より, δ_s の寄与の一つは実効 電場を減少させることであることがわかる.これは,励起 種は自分自身に力を与えることができないためである.一 方,励起種が導体壁に誘起する鏡像電荷は励起種自身に力 を及ぼすため,右辺第二項で示されるように, δ_s は実効電 場の増加に寄与する.また,非励起種がつくる鏡像電荷分 布は軸対称であること,および他の励起種がつくる鏡像電 荷には非共鳴であると考えられるため,時間平均はゼロで あることから,両者とも励起種に対する寄与はない. $\delta_s \rightarrow 0$ の極限をとると,つまり,単粒子励起そして鏡像電 荷を無視すると,この \tilde{E}_r はJeffriesの表式に一致する[21]. 式(5)の \tilde{E}_r / Δ_s から較正方程式(4)は次のように書き換

式(5)の E_r/Δ_s から戦止力住式(4)は次のように書き えられる.

$$\frac{m_{\rm s}}{q_{\rm s}} = \frac{\frac{A}{2\pi}}{2\pi} \frac{1}{f_1^{(\rm s)}} + \left[\frac{B}{-\frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{en_0}{2\epsilon_0} + 2V_{\rm T}G_{\rm T}\right)} + \frac{\frac{C}{2\epsilon_0} \left(\frac{1-\mathcal{R}_1}{(2\pi)^2}\right) \delta_{\rm s}} \right] \frac{1}{(f_1^{(\rm s)})^2} \cdot (6)$$

この較正方程式は δ_s に依存する. もし励起振幅 Δ_s がそれ ぞれの種に対して同じならば,信号強度 I_s は δ_s に一致し, 式(6)は信号強度に依存した較正方程式(1)と等価である [9,10]. 一般的に I_s は δ_s の近似的な測定に相当する. なぜ なら, I_s は 励起振幅にもまた比例するからである ($I_s \propto \delta_s \Delta_s$). パラメータA とB は較正方程式(1)のものと 同等である[22]. これらは磁場強度,全イオン群およびト ラップポテンシャルによる周波数シフトのような単粒子効 果を較正する. パラメータC は,励起種とそれ自身の間に 働く自己力が含まれるとき,自身を含むイオン群全体から 見積もった過大評価された周波数シフトの修正,および鏡 像電荷の効果を含むことが分かる.

4.4 まとめ

FT-ICR MSの最高精度・分解能を支えているのは,多数 種の集団の中で観測される特定のイオン種のサイクロトロ ン共鳴周波数と,そのイオンが単独で存在するときのサイ クロトロン周波数とのずれに対する正確な較正である.非 中性イオンプラズマの実験で観測された周波数シフトは, シンプルな重心モデルで定量的に記述される.このモデル は,質量分析分野で汎く使用されてきた較正方程式と等価 であることが示され,電場と集団効果が及ぼす周波数シフ トの物理機構がプラズマ物理の視点から明らかになった.

謝 辞

本章の主な内容は、カリフォルニア大学サンディエゴ校 の非中性プラズマグループの論文[7,8]を噛み砕いて解説 したものです.図の利用を快く許可して下さった M. Affolter博士, F. Anderegg博士, D.H.E. Dubin教授, そ して C.F. Driscoll 教授に深く感謝申し上げます.

参考文献

- [1] W.C. Wiley and I.H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955).
- [2] R.J. Cotter, Time-of-flight Mass Spectrometry; Instrumenta-

tion and Applications in Biological Research (Am. Chem. Soc., 1997).

- [3] M.L. Gross and D.L. Rempel, Science 226, 261 (1984).
- [4] A.G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. 200, 331 (2000).
- [5] A.G. Marshall and C.L. Hendrickson, Int. J. Mass Spectrom. 215, 59 (2002).
- [6] M. Scigelova *et al.*, Molecular & Cellular Proteomics.10, M111.009431 (2011).
- [7] M. Affolter et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom. 26, 330 (2015).
- [8] M. Affolter et al., Phys. Plasmas 22, 055701 (2015).
- [9] R. Burton et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom. 10, 1291 (1999).
- [10] C. Masselon et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom. 13, 99 (2002).
- [11] M. Affolter et al., Phys. Plasmas. 25, 055701 (2018).
- [12] M. Easterling et al., Anal. Chem. 71, 624 (1999).
- [13] R.S. Van Dyck, Jr. et al., Phys. Rev. A 40, 6308 (1989).
- [14] P. Taylor and I. Amster, Int. J. Mass Spectrom. 222, 351 (2003).
- [15] R. Wong and I. Amster, Int. J. Mass Spectrom. 265, 99 (2007).
- [16] E. Sarid et al., Phys. Plasmas 2, 2895 (1995).
- [17] R.W. Gould, Phys. Plasmas 2, 1404 (1995).
- [18] D.H. Dubin, Phys. Plasmas 20, 042120 (2013).
- [19] K.S. Fine and C.F. Driscoll, Phys. Plasmas 5, 601 (1998).
- [20] R.W. Gould and M.A. LaPointe, Phys. Rev. Lett. 67, 3685 (1991).
- [21] J. Jeffries *et al.*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process **54**, 169 (1983).
- [22] E.B. Ledford *et al.*, Mass Calibration. Anal. Chem. **56**, 2744 (1984).



5. N-body Simulation for Cyclotron Resonance Frequency Shift

藤原 真 FUJIWARA Makoto 広島市立大学情報科学研究科情報工学専攻 (原稿受付: 2019年2月19日)

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR) 質量分析 計ではイオンを磁場と電場でトラップし,励起(共鳴加速)することで質量スペクトルを測定する.同一空間内 に同じ極性のイオンをトラップするため、イオン量が増大すればクーロン相互作用の影響が必然的に測定スペク トルに反映される.本章では、FT-ICR質量分析計による測定スペクトルが受けるクーロン相互作用の影響につい て多粒子シミュレーションにより解析した結果の中で、特に近接質量イオンの測定で生じるピークの合体現象を 中心に紹介する.

Keywords:

Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR, N-body simulation, Coulomb interaction, peak coalescence, frequency shift

5.1 はじめに

 $f_{\rm c} = \frac{qB}{2\pi m}$

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR) 質量分析は 核磁気共鳴分析ですでに導入されて大きな成功を収めてい たフーリエ変換法をイオンサイクロトロン共鳴質量分析に 応用することで誕生し、1974年に Comisarow と Marshall によって最初の実験結果が報告された[1]. それ以来,長時 間にわたるイオンのトラップ、広帯域スペクトルの高速サ ンプリング,超高分解能,複数のイオン種に対する選択的 な励起・検出などの特徴から、イオン分子反応の研究、質 量の精密測定、構造解析等へ応用が進んできたが、近年は MALDIや ESI といった外部イオン源と組み合わせること で生化学や高分子科学における分析手法としても期待され ている[2]. FT-ICR 質量分析計は、より古くから利用され ている磁場セクター型質量分析計や飛行時間型質量分析計 などとは測定原理が根本的に異なり、イオン化された試料 のトラップと検出が一様な静磁場中に置かれた高真空容器 内のFT-ICRセル(以下単にセル)内で行われる.図1は最 も典型的な立方体型セルの概略図で磁場に垂直に相対する のがトラップ電極,磁場に平行に相対する電極のうち1組 が励起電極、もう1組が検出電極である. セル内でイオン 化されたイオンあるいは外部イオン源でイオン化されて導 入されたイオンは磁場に垂直な面内ではローレンツ力を受 けサイクロトロン周波数 fc で円運動する. イオンの質量を *m*, 電荷を*q*, 磁場の大きさ(磁束密度)を*B*とすると,

となり, B が既知の場合, f_c と m は関連付けられる. 磁場 に平行な方向におけるイオンの運動はトラップ電極にイオ ンと同じ極性の電圧を印加することでセルの中心付近に制 限される. イオンの検出は, まず励起電極に測定対象とな るイオンの f_c を含む交流電圧を印加すると, 共鳴加速され たイオンは回転半径を増大するとともに同種のイオン群が 位相をそろえて回転運動するようになる. この運動により 検出電極を含む回路に誘導される電流をサンプリングした データ (ICR 信号) をフーリエ変換することで周波数スペ



Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, HIROSHIMA, 731-3194, Japan

author's e-mail: makotof@hiroshima-cu.ac.jp

(1)

クトルが得られ、横軸を置き換えれば質量スペクトルを取 得できる.

FT-ICR 質量分析ではセル内にトラップされたイオンの 励起や検出期間中の運動について詳しく知ることが重要で ある.FT-ICR 質量分析計が考案された当初は電場と磁場 中における1個のイオンの運動方程式に対する解析的考察 が行われていたが、パソコンの普及と性能の向上により1 個のイオンに対する運動方程式を数値的に解くことが容易 になり,励起や検出期間中におけるイオン軌道計算が行わ れるようになった[3]. しかしながら, FT-ICR 質量分析計 で実際に測定される質量スペクトルはセル内に存在する多 数のイオンの運動により検出回路に誘導される信号をフー リエ変換したものであり、イオン量が多い場合にはイオン 間クーロン相互作用の影響を無視できない. この問題は空 間電荷の効果 (space charge effect)[4]としてすでに議論 されていたが、単一のイオンの軌道計算からは解析できな い. そこでセル内のイオンの空間分布に対する理論的なモ デルがいくつか提案され、空間電荷の効果で生じるスペク トルピークの周波数シフト、ピーク波形の変化、ピークの 合体現象(位相ロック現象)などの説明が試みられたが [5], イオンの空間分布の変化を動的に再現できないため に限界があった.空間電荷の効果について詳しく解析する にはイオンの3次元的空間分布の時間変化を知ることが重 要でイオン間のクーロン相互作用を取り込んだ3次元多粒 子モデルによる計算機シミュレーションを行う必要があ る.ただし、よく知られているように粒子間距離に依存す る粒子間相互作用の計算は粒子数の2乗に比例して計算量 が増大するため現実的な時間内で計算することは長い間困 難であった.

ところが、計算機における並列化の技術の進歩やプロ セッサの性能の向上により、1900年代後半になると多粒子 モデルによる計算機シミュレーションが少しずつ行われる ようになってきた.筆者においても,2000年代に入って高 性能なワークステーションを使用して, 1,000 個のシミュ レーション粒子を使って、100万個程度のイオン量まで クーロン相互作用を取り込んで計算できる簡単なモデルを 提案し[5], セル内のイオン運動やそれによってもたらさ れる質量スペクトルのシミュレーションを行っていた. そ の際、最初に取り組んだ課題が図2に示したような2種類 の近接質量イオン、CO⁺とC₂H₄⁺に生じる質量スペクトル の合体現象であった[6].これは磁場1Tの条件で、同量 の CO⁺とC₂H₄⁺を混合した試料ガスをセル内に導入し,電 子ビームを照射しイオン化して測定したスペクトルで、電 子ビームの照射時間が長くなるほど生成するイオンの量は 多くなると考えられる、したがって、イオン量が増えるに つれ2つのピークは中央付近にシフトしていき, 合体して 1本のピークになっている. イオン量の増大にともなって 生じている現象であることから、イオン間クーロン相互作 用の影響が原因で起きた現象であると推測されたが、はっ きりとした裏付けを得るためにはクーロン相互作用を取り 込んだ多粒子シミュレーションを行う必要があると考えら れた.



Frequency [kHz]



本章では,FT-ICR 質量分析におけるイオン間クーロン 相互作用を取り込んだ多粒子シミュレーションの例とし て,図2のように比較的低磁場中の測定で発生するピーク の合体現象に関するシミュレーション結果について紹介 し,さらに,今日広く使用されている超伝導電磁石の比較 的強磁場を利用した装置で2種の近接質量イオンを励起, 検出した場合に関するシミュレーション結果とそれから新 しく得られた知見等について述べる.

5.2 シミュレーション手法

5.2.1 シミュレーションモデル

セル内にトラップされるイオン数は数百〜数百万個程度 と考えられる.しかしながら,1,000,000 個の粒子をシミュ レーション粒子として粒子間相互作用を取り込んだ運動方 程式を現実的な時間内に解くことは筆者の現在の計算機環 境では難しいのが実情である.

そこでたとえば1,000,000個のイオンを対象とする場合に は 1,000 個の粒子を 1,000,000 個のイオンの中から選ばれた 代表のサンプルイオンであると考え,ある粒子 *i* が他のイ オンから受けるクーロン力を計算するときに *i* 以外の粒子 *j* の位置にイオン 1,000 個分の電荷が存在すると考え粒子 *j* の電荷 q_i を 1,000 倍して計算する.粒子 *i* 自身の付近にも イオン 1,000 個分の電荷が存在するはずだがこれは粒子 *i* に対して等方的に作用するとみなし計算には入れない.こ のようなモデルに相当する運動方程式は粒子 *i* の質量 m_i , 位置 r_i ,電荷 q_i ,粒子 *j* の位置 r_j ,電荷 q_j , 1粒子あたり のイオン数 n_p , 全粒子数 n,磁場 B,電場 E,真空誘電率 ε_0 を使って

$$m_i \frac{d^2 \boldsymbol{r}_i}{dt^2} = q_i \frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} \times \boldsymbol{B} + q_i \boldsymbol{E} + \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{n_{\mathrm{p}} q_i q_j}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^2} \frac{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}$$
(2)

と表される[5].

5.2.2 多体問題専用計算機

高磁場を使った FT-ICR 質量分析ではとくに高分解能ス ペクトルの測定が期待されるが,励起されたイオンの ICR 信号をサンプリングした時間が短い場合,フーリエ変換後 に得られるスペクトルのピークはブロードな波形となり高 分解能スペクトルを得ることができない[7].したがって, 高分解能スペクトルをシミュレーションするためには要求 されるサンプリング時間内のICR信号を計算しなければな らない.そこで(2)式右辺の第3項の粒子間クーロン相互 作用の計算を高速化するため,天文の分野で粒子間重力相 互作用の計算用に開発され,プラズマのシミュレーション でも利用されている多体問題専用計算機を導入した.当 初,MD-One/E (画像技研)[8]を用いていたが,その後よ り計算能力の高い GRAPE-6 (浜松メトリックス)[9]を使 用している.

5.2.3 計算手法

運動方程式の数値解は4次のルンゲクッタ・ギル法によ り励起中の刻み時間を1ns、検出中は5nsで計算した。 FT-ICR セルとしては一辺が 30 mm の立方体型セルを仮定 し、シミュレーション粒子の初期位置は磁場に平行なセル の中心軸上半径1mmで長さ26mmの円筒空間内にランダ ムに分布させ、初期速度としては 300 K での Maxwell-Boltzmannの速度分布に従うランダムな向きをもつ速度ベ クトルを各粒子に与えた. セル内の空間領域から外れた粒 子についてはセルから除去された(イオンが損失した)と みなした.磁場は均一な静磁場、セル内の電場はトラップ 電圧を1Vとして励起中は交流電圧を励起電極に印加した 条件での実際の電場成分を使用し,励起方法は対象となる イオンのサイクロトロン周波数を含む周波数掃引励起によ り行った.検出期間中の各粒子の軌道を計算した後, reciprocity principle[10] に従って検出回路に誘導される ICR 信号を計算し、それをFFT することにより周波数スペクト ルを求めた.

5.3 低磁場中でのピークの合体現象

図3はCO⁺ (*m*/*z* 27.9949)とC₂H₄⁺ (*m*/*z* 28.0313)イオンに 対してそれぞれ500粒子ずつを割り当てイオン量を(a)20.000 $(n_{\rm p} = 20)$, (b) 200,000 $(n_{\rm p} = 200)$, (c) 2,000,000 $(n_{\rm p} = 2,000)$ と変化させて周波数掃引励起(570~530 kHz / 10 µs, 励起 電圧 V_{ex} =40 V_{pp}, 励起後のサイクロトロン半径 r_c ≈1 cm) により励起した場合に得られた周波数スペクトルである [5]. CO⁺と C₂H₄⁺イオンの磁場1T におけるサイクロトロ ン周波数はそれぞれ548.534と547.821 kHzである.図3(a) では2つに分離していたスペクトルピークはイオン量が 200.000 イオンになると図3(b)のように中央に近づくとと もにCO⁺のピークの高さが高くなっている. さらに 2,000,000 イオンにまで増えると図3(c)のように2つのピ - クの中央付近で合体し一本のピークになっている. ここ で、ピークの線幅が広く分解能の低いスペクトルになって いるのは先に述べたように計算したICR信号の検出期間が 計算能力の関係で十分な長さでないためである.低分解能 スペクトルではあるが、図2に示した実測スペクトルにお けるイオン量の増大にともなって生じるピークの合体現象 が再現されている.

図4は励起後1ms 経過したときのセル内のイオン分布 を磁場に平行なセルの中心軸を2軸として磁場に垂直な xy平面と2軸を含むzy平面で表示している[5].図4の(a)



図3 近接質量イオン、CO⁺とC₂H⁴に500粒子ずつ割り当てて計 算したシミレーションスペクトル.イオン量(a)20,000; (b)200,000;(c)2,000,000[5].

と(b)を比較すると(b)では2つのイオン雲のそれぞれが 拡散し広がりをもった分布をしているがイオン雲同士はま だ独立して運動している.さらにイオン量の多い図4(c) になると2つのイオン雲はいわゆる位相ロック(phase lock)現象が生じて合体し一緒に運動するようになってい る.このように多粒子シミュレーションでイオン運動を再 現することでスペクトルの合体現象を引き起こすイオンの 挙動についても明らかにすることができた.また,図4右 側の *ay* 平面におけるイオン分布をみると,磁場方向(*a* 方向)に広くばらけており,磁場方向のイオンの運動はイ オン量にかかわらずトラップ電極間で振動しながら拡散分 布していることがわかった.

5.4 高磁場中でのイオン間クーロン相互作用

図5は磁場7Tの高磁場中でm/z130.0とm/z130.1イオンに対してそれぞれ500粒子ずつを割り当てイオン量を(a) 10,000 (n_p = 10), (b) 300,000 (n_p = 300), (c) 1,000,000 (n_p = 1,000) と変化させて周波数掃引励起(1,040~



図 4 励起後 1 ms 経過した時点でのイオン分布, 左側が xy 平面 内, 右側が zy 平面内. イオン量(a)20,000; (b)200,000; (c)2,000,000[5].

590 kHz / 130 µs, 励起電圧 Vex = 50 Vpp) により励起した場 合に得られた周波数スペクトルである.m/z 130.0と m/z130.1イオンのサイクロトロン周波数はそれぞれ 826.868と826.232 kHzである. 図5(a)では完全にピークが 分離されており、図3のスペクトルに比べて線幅が細く高 分解能スペクトルとなっているのは、計算速度が向上して 比較的長時間のICR信号を計算できるようになったことを 反映している. イオン量が 300,000 イオンに増えると 2 つ のピークの位置は変わらず m/z 130.1 のピークが m/z 130.0 のピークに対して小さくなり、さらに1,000,000 イオンにな るとm/z130.1のピークは消失しており,図3のような2つ のピークの合体現象は生じていない. FT-ICR 質量分析で は高真空条件下で測定する場合, 質量スペクトルの分解能 は原理的に磁場の強さに比例する[7].超伝導電磁石の高 磁場中で近接質量スペクトルを測定する場合、イオン量が 増大するとクーロン相互作用でイオン損失を生じるがピー クの位置がシフトし合体する現象は起きないように思われ る.

ここで、図5(b)のイオン量が300,000イオンの場合に m/z 130.0とm/z 130.1イオンの運動がそれぞれ測定スペク トルにどのように反映されるのかを分離して解析してみ る.図5(b)のスペクトルを再現する際に用いたイオンの 軌道計算データのうちm/z 130.1イオンのデータのみを抽 出しICR 信号を計算すると図6(a)のようになり、その フーリエ変換スペクトルは図6(b)のようになる.同様に



図5 高磁場下で m/z 130.0 と 130.1 の近接質量イオンに500粒子 ずつ割り当てて計算したシミレーションスペクトル.イオ ン量(a)10,000;(b)300,000;(c)1,000,000.

m/z 130.0 イオンのデータのみから計算したものが図6(c) と(d)である.注目すべきは図6(b)で*m/z* 130.1のピークだ けではなく*m/z* 130.0 の位置にも小さなピークが出現して いる.これは*m/z* 130.1 イオンにおいて部分的に位相ロック 現象が起きている可能性を示唆しており,FT-ICR 質量分 析においてイオン間クーロン相互作用が測定スペクトルの ピーク波形に与える影響の複雑性を示している.

5.5 おわりに

FT-ICR 質量分析におけるイオン間クーロン相互作用を 取り込んだ多粒子シミュレーションの例として近接質量イ オンの測定におけるピークの合体現象を中心に紹介した. 今後は中性分子とイオン間の衝突の効果などを取り込みつ つ,GPGPU等によりさらにシミュレーションプログラム を高速化していくことで,FT-ICR 質量分析計のオペレー ションツールの1つへと発展していくことができればと考 えている.



図 6 (a) は m/z 130.1 のイオンのみから計算した ICR 信号で(b) はそのフーリエ変換スペクトル.(c) は m/z 130.0 のイオンのみから計算した ICR 信号で(d) はそのフーリエ変換スペクトル.(b) において m/z 130.0 のピークの位置に小さなピークが出現している.

参考文献

- [1] M.B. Comisarow and A. G. Marshall, Chem. Phys. Lett. 25, 282 (1974).
- [2] J. H. Gross 著,日本質量分析学会出版委員会訳:マススペクトロメトリー(シュプリンガー・ジャパン,2009).
- [3] 藤原 真 他: 質量分析 39,213 (1991).
- [4] J. B. Jeffries *et al.*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 54, 169 (1983).
- [5] 藤原 真: 質量分析 48,263 (2000).
- [6] 片倉久雄:博士論文,電気通信大学,東京,第5章, p.99 (1993).
- [7] 内藤康秀, 井上雅夫: 質量分析 42, 291 (1994).
- [8] M. Fujiwara et al., J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 58, 169 (2010).
- [9] J. Makino et al., Publ. Astron. Soc. Japan 55, 1163 (2003).
- [10] P. B. Grosshans et al., J. Chem. Phys. 94, 5341 (1991).

●●● 小特集 質量分析の中に見るプラズマ

6.太陽系探査における質量分析の利用

6. Mass Spectrometry in the Solar System Exploration

横田勝一郎, 寺田健太郎 YOKOTA Shoichiro and TERADA Kentaro 大阪大学大学院理学研究科 (原稿受付:2019年2月19日)

太陽系の惑星間空間ではプラズマに関連する様々な現象の「その場(*in-situ*)」観測が実施可能であるため、太陽系探査の一つとして宇宙機による太陽風や月惑星圏でのプラズマ計測がこれまで数多く行われてきた. そこでは天体起源の多種のイオンがある場合もあり、プラズマ粒子計測において三次元の速度分布関数のみでなく質量分布も取得されている.本章では、これまで宇宙機に搭載されたプラズマ計測用質量分析器やそれらの観測結果について紹介する.

Keywords:

plasma, ion analyzers, space-borne instruments, mass spectrometers

6.1 はじめに

太陽系惑星間空間では太陽から吹き付ける超音速プラズ マ(太陽風)が支配的であり,太陽系を構成する月惑星は それぞれ独自の影響を受けている.既に小特集「太陽系プ ラズマ」[1]でも詳しく解説されているように,地球型惑星 や木星や土星といった巨大惑星それぞれがサイズや強度の 著しく異なる磁気圏を持つため,広範囲に及ぶパラメータ 空間で衝撃波や磁気リコネクション等のプラズマ現象が引 き起こされている.そのため,プラズマ研究において太陽 系は「天然の」巨大実験施設としばしば例えられ,宇宙機 によって「その場(*in-situ*)」観測を行う絶好の場所と考え られてきた.宇宙機技術が確立されて以来これまで数多く の人工衛星による太陽系プラズマ観測計画が実施され,そ の技術の発展と共に太陽系プラズマ物理への理解が進展 し,観測領域は地球近傍から内惑星や深宇宙へと広がって いった.

プラズマの「その場」観測には主に荷電粒子計測と電 場・磁場計測に二分され[2],荷電粒子計測では電子とイ オンの三次元速度分布関数を適切な分解能で取得すること が第一に求められる.しかしながら,太陽風にはプロトン に加えてアルファ粒子も存在し,存在比は僅かだが酸素等 の多荷イオンも混在している.各種プラズマ現象への重イ オンの影響は決して無視出来るものではないため,比較的 早い段階からプラズマ観測衛星には質量分析器も搭載され てきた.月惑星近傍の観測では多くの種類の天体起源重イ オンが飛び交っている状況も明らかになり,太陽系探査の 中で質量分析器の重要性は高まる一方となった.

プラズマの「その場」観測において質量分析は,第一に プラズマの物理を正確に捕捉するために重要である.エネ

Graduate School of Science, Osaka University, TOYONAKA, 560-0043, Japan

ルギー分析のみを行う場合は全てのイオンをプロトンとして扱うため、例えば観測から密度を求める場合に係数 $1/\sqrt{M}$ (*M* は質量数)において全てM=1と仮定する. そのために重イオンの存在比に応じた誤差が生じてしまう.また、周囲の電磁場との相互作用においてイオン種(質量)に依存して異なる加速加熱が起きていることが提唱され[3]、最近では実際の観測例も出てきている[4].

質量分析の第二の重要性としてはプラズマの起源を知る ことが挙げられる.惑星近傍(磁気圏)での観測では,太 陽風プラズマの惑星圏への侵入[5]や惑星起源プラズマの 太陽風領域への放出[6]の同定において,質量分析器が大 きな役割を果たしている.

太陽風の観測ではプロトン,アルファ粒子,多荷重イオ ンの分別が質量分析器への要求であったが,月惑星圏での 観測では多岐にわたる重イオンが存在するため,観測成果 が得られる度により高分解能での質量分析が求められる状 況にある.ここでは,これまでの太陽系探査の中でプラズ マ観測衛星に搭載された質量分析器の原理やその科学成 果,今後の探査計画への展開などを紹介する.

6.2 荷電粒子計測

宇宙機によるプラズマ観測において荷電粒子計測に求め られるのは三次元速度分布関数の取得であり、イオン計測 の場合はこれに質量分別が追加で要求される.従って、イ オン計測では一つの入射イオンに対して速度(エネル ギー)ベクトルと質量を同時に計測するエネルギー質量分 析器が求められる.本節では宇宙機よるプラズマ観測で一 般的に用いられるイオンエネルギー質量分析器を紹介し、 次節で質量分析器に焦点を当てる.

author's e-mail: yokota@ess.sci.osaka-u.ac.jp

イオンエネルギー質量分析器として最も用いられる形態 は、TOP-HAT型静電エネルギー分析器(ESA: Electrostatic Analyzer)[7,8]とTOF(Time-of-Flight)型質量分析 器(MA: Mass Analyzer)[9]の組み合わせである (図1). TOP-HAT型静電エネルギー分析器は軸対称な二 重の球殻電極構造によって360度の視野を有する.字宙機 のスピン軸を分析器の対称軸を垂直にすると、イオン分析 器は全方向に視野を持つことになる.内球電極に負電位 (-V)を与えることで入射イオンのエネルギー領域を選別 する.球殻電極の半径 R と間隔 ΔR によって内球電極の印 加電圧による電場との釣り合いから入射イオンのエネル ギー K は以下で近似できる.

$$K/q \sim VR/\Delta R$$
 (1)

ここでqは入射イオンの電荷を表す.地球磁気圏を観測する場合は, $R/\Delta R \sim 10$ にて設計し数10 keV/qまでのイオンを分解能±10%程度でエネルギー分析することが多い.

エネルギー選別を受けた入射イオンは次に質量分析器へ と進み質量分析を受ける.実験室のサンプル計測に用いる 質量分析装置と異なる最大の点は,測定するイオンの初期 エネルギーが広範囲に及ぶことである.図1のTOF型質 量分析器はこの点に対応していて,構造の単純さなどから 現在最も利用されている.TOF計測のために入口に厚み数 10Åの超薄膜カーボンを配置して入射イオンを通過させ る.このとき放出される二次電子をスタート信号として検 出する.超薄膜カーボンを通過した入射イオンはやがて分 析器最下部に飛び込み,その二次電子がストップ信号とし て検出される.この二種の信号の時間差 *ΔT* と分析器内の 航路長 *L* から入射イオンの質量 *M* が以下で求められる.

$$M/q = 2K/q\sqrt{\Delta T/L} \tag{2}$$

ここで*K*/*q* は先のエネルギー分析器によって既に得られている. 超薄膜カーボンには-10kV 前後の加速電圧を与えて



図1 宇宙機搭載用イオンエネルギー質量分析器の模式図.上部 のTOP-HAT型静電エネルギー分析器と下部のTOF型質量 分析器にて構成される.

透過効率を高めることが多く、そのときは加速分のエネル ギーを考慮する必要がある.

検出器には低エネルギープラズマに相性の良い MCP (Micro Channel Plates)が用いられ、位置検出機能を持た せることで入射イオンの方向も求める.一方、分析器最下 部にエネルギー計測が出来る半導体検出器を設置する場合 もある.半導体検出器は数10keV 程度の検出下限を持つた め相応の加速電圧が必要になるが、K が独立で求められる ことから入射イオンの全ての情報(*q*,*K*,*M*)が得られ る.特に多荷イオンを含む太陽風の計測には静電エネル ギー分析器と TOF 型質量分析器の組み合わせに半導体検 出器が追加で用いられている.

最近では、地球放射線帯の観測を目的とした ARASE 衛星にもここで紹介したようなイオンエネルギー質量分析 器が搭載されている[10]. **図2**はその観測結果であり、エ ネルギー毎に質量分析が行われ地球磁気圏の主成分となる プロトンから酸素イオンまでが分別出来ていることが示さ れている.アルファ粒子や酸素イオンはそれぞれ太陽風侵 入と地球電離圏からの流出のみに起因するため、これらの 物理現象に対して格好の追跡子となる.極端な例として、 この地球由来の酸素イオンは生命が誕生して以来月に到来 していることが質量分析器の観測成果として報告されてい る[11].

6.3 イオン質量分析器

宇宙機によるプラズマ観測において広範なエネルギー領 域に対応しなければならない質量分析器には、図1のTOF 型に加えて磁場セクター型のおよそ二つが挙げられる.こ こではこれまで搭載された幾つかの代表的な質量分析器を 紹介する.

6.3.1 磁場セクター型質量分析器

実験室で使用する磁場セクター型の質量分析装置はプラ ズマ計測と親和性があったため歴史的には利用が早い.



図 2 ARASE 衛星搭載イオンエネルギー質量分析器による地球 磁気圏での観測結果.

1960年代には電場の力と磁場によるローレンツ力の釣り合いから質量を求める「Wien filter」(図3a)が,太陽風や地球磁気圏・放射線帯の観測に利用されている[12-14]. TOF型ほど高エネルギー領域には対応できないが,それでも35 keV/qまでの計測範囲としているものもあった.後に10 keV/qまで対応しつつ質量分解能を向上させた二重収束型も登場した[15-18].その発展型では位置検出を備えた検出器を使用して質量分別を行っている(図3b)[19-23].

磁場セクター型分析器は永久磁石などによって一様磁場 を分析器内に構築する必要があるため、これが小型軽量で あるべき宇宙機用装置に対して制約となる.加えて、感度 の向上には分析器の重量と大きさが直接的に効くため、特 に存在比の小さいイオン種の観測が科学目標である場合に は利用が困難となる.磁場セクター型は分解能が高いこと が特徴であるが、高いエネルギーのイオンほどイオン光学 上の制約から性能が低下してしまう.以上の理由により、 比較的低いエネルギー領域のイオンを観測対象とすること が多い.

6.3.2 TOF 型質量分析器

TOF 型質量分析器も昔から実験室にて広く使われてき た技術であり,現在は宇宙機搭載質量分析器においては主 流となっている.イオン光学系は入射イオンの航路を確保 するだけでよいので,極めて簡易な形状・構造で済むのが 利点である.始めは高エネルギー粒子の観測に用いられて いて[24],二つの半導体検出器(Solid-state detector: SSD) によって得られる信号の時間差から入射イオンの速度を得 るのが計測原理である(図4).太陽風プラズマ主成分程 度のエネルギーでは一段目の SSD を透過出来ないのだ が,この SSD の位置に置き換える超薄膜(数10Å)カーボ ンの精製技術が確立したことで状況が一変し,

プラズマ計測への利用が著しく進展した.数eVのイオンに対しても、-10kV程度の加速電圧を超薄膜カーボン部分に印加しておくことで透過効率は十分高く出来る. TOF型質量分析器は簡易な形状・構造にも関わらず広範



図3 磁場セクター型質量分析器の概念図. (a)Wien filter. (b) 二重収束型,検出位置により質量分析を行う. 囲なエネルギーに対応することが出来るため、図1のよう な組み合わせで現在はプラズマ観測の主流となっている [10,25-28].

TOF型質量分析器の利点として,背景ノイズ耐性を付け 加えておく.宇宙空間には分析器筐体を透過して直接検出 器に飛び込んでくる背景放射線も存在している.TOF型で は予測される時間内に連続する二つの信号によって入射イ オンを分析するため,背景放射線による信号の除去がある 程度可能となる.そのため,特に地球内部磁気圏の放射線 帯観測を目的とする探査機ではTOF型が採用されている [10.28].

超薄膜カーボンを使う TOF 型質量分析では、入射イオ ンが透過する際に起こる角度やエネルギー損失の分散が飛 行時間の分散となり、質量分解能を大きく制限する. その ため TOF 型質量分析器の分解能はせいぜい M/ΔM~10 に留まるが,図2にもあるように太陽風の地球磁気圏の主 成分の分別には十分である.しかしながら,他の天体周辺 のプラズマ環境では様々な重イオンが飛び交う状況である ため、より高い質量分解能が求められるようになった. そ こで登場したのが線形で増大する特殊な電場 (LEF: Linear electric field)を用いた LEF-TOF 型質量分析器である (図5)[29,30]. LEFは入射イオンの位置zに対して E = -Czと表される (C は定数). このとき分析器内のイ オン運動は単振動の式と同じになり、飛行時間は初期エネ ルギーや方向によらず質量のみに依存する形になる. LEF-TOF 法によって質量分解能は *M*/*ΔM*~50 まで向上 し、多くの月惑星探査で採用されている[31].



図4 エネルギー粒子用の TOF 型質量分析器の模式図.



6.4 惑星科学への展開

TOP-HAT 型静電エネルギー分析器と組み合わせた LEF-TOF 型質量分析器は惑星圏プラズマ観測における一 つの到達点として確立されつつある.これまでに土星磁気 圏観測衛星 CASSINI[31]や月探査衛星 KAGUYA[32]に搭 載されて既に優れた観測結果を出している.現在水星に航 行中の水星探査衛星 BepiColombo[33]や,将来の火星衛星 探査計画 MMX にもこのタイプの分析器が搭載されてい る. MMX では火星圏のプラズマ環境観測だけでなく,火 星衛星フォボスの表面から太陽風によってスパッタされる 二次イオンも計測し,天体表面物質の質量分析も行うこと でフォボスの起源に制約を与えることも期待されている.

太陽系探査においてはプラズマ観測用質量分析器が先行 し数多くの搭載実績と観測成果があるが,近年は着陸探査 技術の確立によって天体表面物質計測を目的とした質量分 析器が登場している.太陽系プラズマ自体は観測対象では ないが,天体表面は月惑星圏近傍プラズマの起源ともな り,周囲のプラズマとも少なからず相互作用している.ま た,着陸機搭載用質量分析器にはプラズマ計測用質量分析 器の開発を通して培われた技術が数多く利用されている.

着陸探査機による質量分析は実験室における試料分析と 同じであるため、同様の分析原理が利用されている.欧州 の彗星着陸探査機ROSSETAには二重収束型とリフレクト ロン型質量分析器の二種が搭載されている[34].これらは 先代の彗星探査機 GIOTTO 搭載質量分析器[35]の後継で ある.米国が最も開発が進んでいて、四重極型質量分析器 を備えた火星着陸探査機CURIOSITYの活躍が有名である [36].同型の質量分析器は昔から惑星周回衛星にも搭載さ れ、惑星圏での中性粒子の観測で実績を積み上げてきた [37-42].

着陸探査は2019年の時点で日本にはまだ実績が無いが, 複数の着陸探査計画が計画中または検討中である.検討中 の一つであるトロヤ群小惑星着陸探査計画では、マルチ ターン型質量分析器[43,44]を搭載すべく大阪大学を中心 に開発作業が行われている.一方で小惑星からのサンプル リターンでは日本に一日の長があり、HAYABUSA によっ てイトカワから採取した試料には、実験室の質量分析装置 による精密な測定が実施されている[45]. 隕石の質量分析 は古くから実施されているが、HAYABUSA が契機となり 天体試料を持ち帰って質量分析することも太陽系探査で一 つの潮流になった. 宇宙科学のために実験室から宇宙へ飛 び出した質量分析器であったが、天体試料を持ち帰るとい う驚愕の探査計画によって再び実験室に回帰するのは興味 深い、そして今なお私たちは実験室の質量分析装置を性能 そのままに着陸探査機に持ち出そうとしていて、連鎖は続 くのである.

6.5 おわりに

太陽系プラズマの観測は現在も精力的に行われていて, 質量分析器は必要不可欠なものとなっている.装置開発と しては国内外を問わず多くの実績が既にあるが,将来の多 地点観測や高時間分解能観測に向けて小型・軽量・省電力 化が特に取り組まれている.将来惑星探査では主に惑星科 学分野から更なる高質量分解能が求められていて,MMX 搭載質量分析器では同位体計測まで行うことが計画されて いる.太陽系探査における質量分析は,太陽系プラズマ研 究では幾多の実績を積み上げ必須となる地位を確立してい るのみならず,惑星科学研究に対しても大きな貢献を開始 している.

参 考 文 献

- [1] 藤本正樹:プラズマ・核融合学会誌 90,685 (2012).
- [2] 齋藤義文 他: プラズマ・核融合学会誌 90,780 (2012).
- [3] Y.G. Mañva et al., J. Geophys. Res. 118, 2842 (2013).
- [4] N. Kitamura et al., Science 361, 1000 (2018).
- [5] C. Diéval et al., J. Geophys. Res. 118, 3421 (2013).
- [6] S.M. Krimigis et al., Nature 415, 994 (2002).
- [7] C.W. Carlson et al., Adv. Space Res. 2, 67 (1982).
- [8] D.T. Young et al., in Solar System Plasma Physics Geophys. Monogr. Ser. 54 (Ed: J.H. Waite, Jr., et al.), (AGU, Washington, D. C., 1989) p. 143.
- [9] M. Wüest. in Measurement Techniques in Space Plasmas: Particles. Geophys. Monogr. Ser. 54 (Ed: R.F. Pfaff, J.E. Borovsky and D.T. Young) (AGU, Washington, D.C., 1992) p. 141.
- [10] S. Yokota et al., Earth, Planets and Space 69, 72 (2017).
- [11] Terada et al., Nature Astronomy 1, 0026 (2017).
- [12] K.W. Ogilvie et al., Rev. Sci. Instrum. 39, 441 (1968).
- [13] E.G. Shelley et al., J. Geophys. Res. 77, 6104 (1972).
- [14] H. Collin et al., J. Spacecr. Rockets 29, 617 (1992).
- [15] H. Balsiger et al., Space Sci. Instrum. 2, 499 (1976).
- [16] E.G. Shelley *et al.*, IEEE Trans. Geosci. Electron. 16, 266 (1978).
- [17] E.G. Shelley et al., Space Sci. Instrum. 5, 433 (1981).
- [18] E.G. Shelley *et al.*, Trans. Geosci. Remote Sensing GE-23, 241 (1985).
- [19] S.F. Hahn et al., Rev. Sci. Instrum. 52, 247 (1981).
- [20] T.E. Moore, Rev. Sci. Instrum. 48, 221 (1977).
- [21] M.A. Coplan et al., Rev. Sci. Instrum. 55, 537 (1984).
- [22] M. Hirahara, T. Mukai. Rev. Sci. Instrum. 64, 406 (1993).
- [23] E.G. Shelley et al., Space Sci. Rev. 71, 497 (1995).
- [24] D.J. Williams *et al.*, IEEE Trans Geosci. Electron. 16, 270 (1978).
- [25] G. Gloeckler et al., Space Sci. Rev. 71, 79 (1995).
- [26] B. Wilken et al., J. Phys. E 20, 778 (1987).
- [27] H. Rème *et al.*, Tech. Report ESA SP-1159 (European Space Agency, 1993).
- [28] K. Asamura et al., Earth Planets Space 70, 70 (2018).
- [29] D.C. Hamilton et al., Rev. Sci. Instrum. 61, 3104 (1990).
- [30] E. Möbius et al., Rev. Sci. Instrum. 61, 3609 (1990).
- [31] D.T. Young et al., Space Sci. Rev. 114 (2013).
- [32] S. Yokota et al., Rev. Sci. Instrum. 76, 014501 (2005).
- [33] D. Delcourt *et al.*, J. Geophys. Res.: Space Phys. **121**, 6749 (2016).
- [34] H. Balsiger et al., Space Sci. Rev. 128, 745 (2007).
- [35] D. Krankowsky, et al., ESA Spec. Publ. ESA SP 1077, 109 (1986).
- [36] P.R. Mahaffy et al., Space Sci. Rev. 170, 401 (2012).
- [37] H.B. Niemann *et al.*, IEEE Trans. Geosci. Remote Sens. GE-18, 60 (1980).

Special Topic Article

- [38] H.B. Niemann *et al.*, Space Sci. Rev. **60**, 111 (1992).
- [39] H.B. Niemann et al., Earth Planets Space 50, 785 (1998).
- [40] J.H. Waite Jr. et al., Space Sci. Rev. 114, 113 (2004).
- [41] P.R. Mahaffy et al., Space Sci. Rev. 185, 27 (2014).
- [42] P.R. Mahaffy et al., Space Sci. Rev. 195, 49 (2015).
- [43] M. Toyoda, Eur. J. Mass Spectrom. (Chichester, Eng.) 16, 397 (2010).
- [44] Y. Kawai et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom. 29, 1403 (2018).
- [45] Terada et al., Sci. Rep. 8, 11806 (2018).



7.おわりに

7. Summary

青木 順 AOKI Jun 大阪大学 (原稿受付: 2019年4月22日)

質量分析装置は様々な分野で利用されており,近年では 特に生物医学分野での利用が多いことから,プラズマ物理 学とは遠い分野であると思われがちだが,今回の特集で 様々な共通点があることが示された.質量分析の基礎原理 は荷電粒子の制御であり,プラズマ物理と同様に荷電粒子 物理として捉えることもでき,さらに今回の小特集ではよ り直接的にプラズマを利用した事例や,プラズマ的な集団 運動が見られる事例が紹介された.質量分離部については 荷電粒子の運動は物理的にほぼ明らかになっているが,そ の前段階のイオン化の過程は詳細なメカニズムがわかって いない現象も未だに多くあり,その解明にはプラズマ物理 も含めた多方面の知見が必要とされている.

イオン源については、近年では実用面からはより簡便な イオン化手法が求められている.このために大気圧イオン 化と呼ばれる、大気中でイオン化した後に真空中へ導入す る技法が注目されている.大気圧下でのイオン化には、3 章で紹介したコロナ放電を含めて大気圧プラズマがよく利 用さているが、本学会誌でも83巻12号、91巻12号、93巻5 号を始めとして多くの大気圧プラズマに関連した記事が掲 載されており、知識の共有によって新しい進展が期待され る. 大気圧イオン化については、この他にプラズマを利用 しない方式でエレクトロスプレーイオン化という手法が広 く利用されているが、現象としては帯電液滴微粒子のクー ロン爆発であり、ここにも微粒子プラズマの知見を活用で きる可能性がある.2章で紹介したレーザーによるイオン 化については、生体高分子を対象として多くの分野で利用 されているが、その詳細なメカニズムは未だにわかってい ない部分もあり、本学会誌79巻10号や94巻5号で特集され ているようなレーザーアブレーションの計測技術やシミュ レーション技術の活用が期待される.また表面のナノ構造 がレーザーによるイオン化の効率を向上させる現象も2章 で紹介されているが、本学会誌94巻6号で特集されている 繊維状ナノ構造のようなプラズマによって生成されるナノ 構造が利用できる可能性がある.

質量分離に関しては4,5章でFT-ICRと呼ばれるイオ ンサイクロトロン共鳴周波数の質量依存性を利用した質量 分析装置における空間電荷の影響の事例を紹介したが、そ の他にもオービトラップと呼ばれる,Kingdom Trap の径 方向に対数関数のポテンシャルを付加して軸方向の調和振 動数を測定する手法においても同様な周波数シフトが起こ る事例がある.このオービトラップは数学的に美しいポテ ンシャルを持ったイオントラップであるので,興味のある 読者は参考文献の一読を勧める[1].空間電荷の影響につ いては実用的には,いくつかの質量分析装置では空間電荷 の影響が出ないように導入するイオン数を抑えて測定を行 なっているが,多体シミュレーションによる解析で空間電 荷の影響をより詳細に見積もることでこのようなイオン数 の制限を緩和することが可能であると考えられる.

質量分析によるプラズマ計測の事例は6章で一例のみの 紹介となったが、プラズマ中の成分分析には日常的に質量 分析装置が利用されているし、本学会誌85巻1号の小特集 で紹介されているようなダイバータ壁への水素原子の侵入 度合いの分析にも利用されている事例もある.また、質量 分析による同位体標識手法を応用した事例として、原子炉 中で燃料棒が破損した場合にその位置を特定するため各燃 料棒にそれぞれ配合比を変えてKrとXeの同位体を封入す るという手法が提案されている.燃料棒の破損時に封入し たKrとXeが放出されるので、それらのガスの同位体比を モニタリングすることで、どの燃料棒が破損したかを特定 することができるという原理である.

質量分析という分野は、測定技術として多くの分野で使 われていることもあり実用が優先され、基礎的な原理の研 究が後回しにされる傾向がある.まずは装置が動いて実用 で使えることは重要ではあるが、基礎的な原理がわからな い状態では継続的な発展は期待できないため、現在におい ても質量分析の基礎研究は必要不可欠である.本特集で は、プラズマ分野との共通点を示すことで質量分析を紹介 してきたが、これを一助としてプラズマ物理学的視点から の質量分析へのアプローチが増えて、基礎研究を進展させ る多くのアイデアが集まってくることを期待している.

参考文献

[1] A. Makarov, Anal. Chem. 72, 1156 (2000).

☞─────── 小特集執筆者紹介



まま しゅん しゅん

大阪大学理学研究科基礎理学プロジェクト研 究センター助教.2007年京都大学人間・環境 学研究科博士後期過程修了後,大阪大学理学 研究科特任研究員.2012年より現職.博士課程

までは純電子プラズマの研究. 阪大へ移ってからは質量分析 が専門. イメージング質量分析装置や惑星探査機に搭載する 質量分析装置など,様々な質量分析装置の開発を進めている.



おお さか いっ せい 大坂一生

富山県立大学工学部医薬品工学科 准教授. 2009年関西大学大学院工学研究科博士後期課 程修了.2008年北陸先端科学技術大学院大学 技術サービス部技術職員,2011年横浜市立大

学生命ナノシステム科学研究科特任助教,2013年北陸先端科 学技術大学院大学ナノマテリアルテクノロジーセンター講 師,2018年より現職.金属表面を利用するレーザー脱離イオン 化法の開発研究や金属薄膜の成膜法の開発,LC/MSを用いる 高感度分析法の開発の研究を行っている.



関本奏子

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研 究科・准教授.2009年度横浜市立大学大学院 国際総合科学研究科博士後期課程修了,博士 (理学).国立環境研究所ポスドクフェロー,

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科助教,米国 立海洋大気庁地球システム調査研究所客員研究員を経 て,2019年度より現職.大気圧プラズマを用いた質量分析用イ オン化法の開発に従事.大学では応援団チアリーダー部の顧 問もやってます (元メンバー).



そ が ゆき ひろ 曽 我 之 泰

金沢大学理工研究域数物科学系・助教.2007 年京都大学大学院・博士(人間・環境学).研 究分野は非中性プラズマの実験研究と電子 ビームを用いた電磁波源の開発.長年にわた

る睡眠不足がたたり体力の衰えが激しく,仮面ライダージオ ウに変身した5歳の息子のキックに耐えられなくなったた め,朝型生活への改善を試みて体力回復を図っています



藤原真

広島市立大学情報科学研究科情報工学専攻講師.1987年電気通信大学大学院・修士,同年から倉敷紡績㈱技術研究所.1992年電気通信大学大学院・博士(工学).同年から福山職業能

カ開発短期大学校講師,1994年より広島市立大学情報科学部 助手,2007年より現職.FT-ICR 質量分析計内のイオン運動の N体シミュレーション,またシリコンを中心とした半導体ナノ 材料の光物性の研究に従事.情報系大学にいますが,最近担当 講義「物理学」の受講生が激減し,悩み多き日々です.



は た しょういちろう 横田勝一郎

大阪大学大学院理学研究科准教授.博士(理 学).情報通信研究機構専攻研究員,宇宙航空 研究開発機構・宇宙科学研究所助教を経て 2017年より現職.宇宙プラズマ物理,太陽惑星

系物理を専門とし、これまで KAGUYA, MMS, MIO, ARASE, MMX といった宇宙探査機に搭載する粒子計測器・質量分析 器の開発や観測的研究に従事.