ミニQ

I. イオン運動方程式とその解

前田 浩五郎*

(昭和44年3月27日受理)

Mini-Q

I. Equation of Ion Motion and Its Solution

Kogoro MAEDA

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi Tokyo)

(Received Mar. 27 1969)

1. はじめに

ミニQと題してなにか解説的なことをという依頼を編集部から受けた。ゴルフボール程度の大きさの(或いは小ささの)超小型の残留気体分析計、もしくは電場型の質量分析計ということでこの新しい型の装置は聊か派手なデビューをしたようである。小型の(miniature)4重極型マスフィルタ(Quadrupole mass filter)の意味からか「ミニQ」という風変りな名前をつけたようであるが、イオンの質量分析が可能であるばかりでなくイオンをたくわえることができるという意味でたしかに注目に価する装置のようである。とくに電子衝撃によるイオンの生成や、出来たイオンを測ることである長い間苦労してきたものにとってはこの超小型の質量分析計の出現は聊か感なきにしもあらずといえよう。

御存知の方も多いと思うがイオンとはギリシャ語系の言葉で「旅人」という意であるが、より小型でより簡便な質量分析計を求めて歩み続けてきた一人の旅人の眼を通してこの新しい抬頭者を眺め、この新しい技術の分野にほんの少々であるが立入ってみた。途は平坦というにはなお未開拓であり、とりのぞくべき問題の岩石も少なくないようである。

以下は一人の旅人のかいまみ限りでのミニQとよばれるものの有様である。この方面に関心をもたれる人々にとってささやかながらでもみちしるべになるのであれば幸である。

本編ではミニQに関する理論、という程のものではないが主として数学的な背景に重点をおいて述べることにする。それをもとにして次編ではミニQの実際について

今迄の実験例や試作上の注意点、可能なら将来の応用などの問題についてもふれてみたい。

2. ミニQの静電ポテンシャル

まずはじめに4重極電場の一般的な形から考えてみよう。ある一つの軸に沿って運動している粒子が軸からはずれないで運動を続けられるようにするには粒子が軸からはずれたら再び軸にもどるような力の働けばよい。このとき軸からのはずれ r に比例した力が働くようにしておくとはずれの大きい時はより大きい復元力がかかるし、はずれさえしなければ余計な力もかからず都合がよい。ポテンシャルで云うと r^2 に比例するようなものが軸に沿ってあればよいことになる。3次元の空間の中でこのようなことが出来るためには若しその空間を直角座標で記述するとすればそれぞれ独立な x, y, z の3つの軸について x^2, y^2, z^2 に比例するようなポテンシャル、つまり $(\alpha_x x^2 + \alpha_y y^2 + \alpha_z z^2)$ のような形のものであればよいことになる。粒子が若し電荷をおびているのであればそのような形の静電ポテンシャルがあればよいことになる。このときこのポテンシャル φ を

$$\varphi = \varphi_0(\alpha_x x^2 + \alpha_y y^2 + \alpha_z z^2)$$

で与えられるものであるとこの静電ポテンシャル φ は御承知のように電磁気学の教えるところにより

$$\nabla^2 \varphi = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) = 0$$

でなければならない。このことから容易に

$$\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 0$$

という条件が出て来てこれを満たさねばならないことに

* 電気試験所(東京都田無)

なる。若しここで $\alpha_z=0$ とすると静電ポテンシャルは

$$\varphi = \varphi_0 \alpha_x (x^2 - y^2)$$

になる。このようなポテンシャルを与える電極の形は解析幾何学の教科書をひもとく迄もなく z 軸に垂直な面の切口が直角双曲線になっていて、ポテンシャルそのものはこのような切口をもつ4本の柱が相対することによって構成された4重極型のものになっていることがわかる。ここで注意しなければいけないのは粒子の電荷が正で x 軸にそって $+\varphi_0$ がかかるようにすると粒子は x 軸上では原点にもどるような復元力が働くが y 軸ではむしろ原点からはずれるような力が働いてしまうようになっている事である。これをたくみに利用すると4重極レンズのような粒子の収束に使うことも出来るが、われわれの目的には沿はない。電極に電圧をかけて作った静電ポテンシャルがそのような性質のものになってしまうのなら、 φ 中の φ_0 が $\varphi_0(t)$ のように時間で変動し、しかも極性が逆になるようなもの、たとえば $V \cdot \cos \omega t$ といった形をもたせたら復元と発散が交互に（時間的にも空間的にも）働いて粒子を少くとも或る一定以上原点からずれないようにすることは出来ないものであろうかという考えがうかぶ。しかもこのとき荷電粒子の質量の違いによってふるまいの違う、いはゆる質量弁別特性をもたせることが出来れば一定の質量のもののみ原点の附近に止まり、他のものは発散してしまうものであるというこ

とになる。

交流電場 $V \cos \omega t$ に「げた」をはかせて $(U + V \cos \omega t)$ にすると図1に示すように粒子はMathieuの微分方程式に従うような運動をして、電極系はよく知られているように一つの質量弁別特性をもったマスフィルタになる。これについてはすでに藤永・花坂両氏の詳しい解説¹⁾があるのでここではこれ以上はふれない。

いま迄は $\alpha_z=0$ で z 軸方向にはポテンシャルの勾配はなかったが、 $\alpha_x = \alpha_y$ とするとこれは z 軸に対称ということになり α_z は必然的に $\alpha_z = -2\alpha_x$ となってしまう。 z 軸にそった3次元回転対称型のポテンシャル、つまり $M=Q$ 型の静電ポテンシャルは従って直角座標を使用すると

$$\varphi = \varphi_0(t) \alpha_x (x^2 + y^2 - 2z^2)$$

という形で現わされることになる。このような静電ポテンシャルを与える電極の形は

$$x^2 + y^2 - 2z^2 = 0$$

で現わされる原点を頂点とする一対の錐面を漸近面にもつ回転一葉双曲面

$$x^2 + y^2 - 2z^2 = r_0^2$$

と、それに共軛な

$$x^2 + y^2 - 2z^2 = -r_0^2$$

で与えられる回転二葉双曲面との組合せで出来ているもので、2つの主軸 $2r_0$, $2z_0$ の間には

$$r_0^2 = 2z_0^2$$

という関係のあるものとなる。ポテンシャルの形から容易にわかるように x , y 軸方向に復元力が働いているとすると z 軸方向は原点から遠ざかるような力が働いている。荷電粒子を余り原点、中心から離れないようにするには前のマスフィルタのときと同じように電極に交流電圧を印加して交互にポテンシャルの方向が変わるようにすればよいし、質量弁別特性をもたせるには「げた」をはかせればよいに違いない。それをしらべるにはこのポテンシャルの中の粒子の運動をしらべればよい。

それをやる前にポテンシャルの形をもつとはっきりさせる必要がある。「げた」をはかせた印加すべき電圧を前にならって一方の電極、一葉双曲面に $+(U + V \cos \omega t)$ を、他方の二葉の電極に $-(U + V \cos \omega t)$ をかけるとこの一組の双曲面に囲まれた空間内の任意の点 (x, y, z) におけるポテンシャル $\varphi(x, y, z, t)$ は

$$\varphi(x, y, z, t) = (U + V \cos \omega t) (x^2 + y^2 - 2z^2) / r_0^2$$

で与えられることがわかる。もし2つの電極の間に $(U + V \cos \omega t)$ をそのまま印加すると φ の形は

$$m\ddot{x} + 2e(U + V \cos \omega t) \cdot x / r_0^2 = 0$$

$$m\ddot{y} - 2e(U + V \cos \omega t) \cdot y / r_0^2 = 0$$

$$m\ddot{z} = 0$$

$$\omega t = 2\xi, a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}, q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2}$$

$$x'' + (a + 2q \cos 2\xi) \cdot x = 0$$

$$y'' - (a + 2q \cos 2\xi) \cdot y = 0$$

図1 マスフィルタとイオンの運動方程式

$\varphi(x, y, z, t) = (U + V \cos \omega t) (x^2 + y^2 - 2z^2) / 2r_0^2$
 になる。この場合 $r_0^2 = 2z_0^2$ であるから

$\varphi(x, y, z, t) = (U + V \cos \omega t) (x^2 + y^2 - 2z^2) / 4z_0^2$
 という表現も可能である。ミニQはz軸について回転対象であるから円筒座標 (z, r, θ) を使って例えば

$\varphi(z, r, \theta, t) = (U + V \cos \omega t) (r^2 - 2z^2) / 4z_0^2$
 とするのでも便利である。

3. 運動方程式

ポテンシャルの形はわかったが、このミニQがほんとうに粒子を保持し質量弁別特性をもつかどうかを知るにはこの周期的に変動する電氣的ポテンシャルの中での荷電粒子、イオンの運動をしらべることである。それには先ず運動方程式を作らねばならない。z軸について回転対象であるから以後円筒座標を使うことにしよう。ただしこの座標系を使って方程式を作るにあたり後での混乱を防ぐ意味で演算子の形をはっきりさせておいた方がよいと思われる。加速度ベクトル $\vec{a}$ を直角座標とこの座標系について書き現わすと、

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \vec{e}_x \frac{d^2 x}{dt^2} + \vec{e}_y \frac{d^2 y}{dt^2} + \vec{e}_z \frac{d^2 z}{dt^2} \\ &= \vec{e}_z \frac{d^2 z}{dt^2} + \vec{e}_r \left[\frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right] \\ &\quad + \vec{e}_\theta \left[r \frac{d^2 \theta}{dt^2} + 2 \frac{dr}{dt} \cdot \frac{d\theta}{dt} \right] \end{aligned}$$

となる²⁾。ここでそれぞれの軸 i にそっての単位ベクトルを $\vec{e}_i$ で現わした。これから z, r, θ の3つの軸について電荷 e を帯びた質量 m の粒子の運動方程式は

$$\begin{aligned} m\ddot{z} - e(U + V \cos \omega t) z / z_0^2 &= 0 \\ m(\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) + (e/2)(U + V \cos \omega t) r / z_0^2 &= 0 \\ m(r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta}) &= 0 \end{aligned}$$

となる。 θ についての方程式は容易に解けて

$$\frac{\ddot{\theta}}{\dot{\theta}} + \frac{2\dot{r}}{r} = 0 \quad \text{から} \quad \ln \dot{\theta} + 2 \ln r = C'$$

$\therefore r^2 \dot{\theta} = C$ すなわち $mr^2 \dot{\theta} = \text{一定}$ となる。

これは角運動量保存の法則である。つまりミニQの中では粒子は中心からはずれる程ゆっくりまわり、中心に近づくほど速くまわることになる。 r が一定であれば $\dot{\theta}$ は一定であるが、 r は恐らく時間とともに変るであろうから $\dot{\theta}$ は一定でなく、ましてや $\dot{\theta} = 0$ ではないことになる。このことは r に関する方程式で m のかかった $r\dot{\theta}^2$ の取扱いをむづかしくしてしまう。少々あらっぽいが一番簡単な方法はこの項を無視してしまうことである。この

とき方程式は

$$m\ddot{r} + (e/2)(U + V \cos \omega t) \cdot r / z_0^2 = 0$$

となる。こうなるとこれは z に関する方程式と同じ形になり都合がよい。ここで

$$\omega t = 2\xi, \quad a_r = 2eU/mz_0^2 \omega^2, \quad q_r = eV/mz_0^2 \omega^2$$

とおくとこの方程式は

$$r'' + (a_r + 2q_r \cos 2\xi) r = 0$$

となり、これは Mathieu の微分方程式である。同様に z 軸に関する方程式も

$$\omega t = 2\xi, \quad a_z = 4eU/mz_0^2 \omega^2, \quad q_z = 2eV/mz_0^2 \omega^2$$

を導入すると

$$z'' - (a_z + 2q_z \cos 2\xi) z = 0$$

と変形され、これも Mathieu の微分方程式である。両者同じような形なので、ここでさらに

$$\begin{aligned} a_z &= -2a_r = -4eU/mz_0^2 \omega^2 \\ q_z &= -2q_r = +2eV/mz_0^2 \omega^2 \end{aligned}$$

というおきかえの方に選ぶとすれば

$$u'' + (a - 2q \cos 2\xi) u = 0$$

となり両者共通に標準形の Mathieu 方程式の形にできる。あとはこの方程式を解き、解の形がいかに a, q に

$$\begin{aligned} m\ddot{z} - 2e(U - V \cos \omega t) \cdot z / z_0^2 &= 0 \\ m\ddot{r} + e(U - V \cos \omega t) \cdot r / z_0^2 &= 0 \\ \omega t &= 2\xi \\ a_z &= -2a_r = -\frac{8eU}{mz_0^2 \omega^2} \\ q_z &= -2q_r = -\frac{4eV}{mz_0^2 \omega^2} \\ u'' + (a - 2q \cos 2\xi) \cdot u &= 0 \end{aligned}$$

図2 ミニQのポテンシャルとイオンの運動方程式

よるかを論ずることである。先に進む前にこのした問題にふれておかなければならない。 $r\dot{\theta}^2$ を無視することが許されるかどうかである。 r が非常に大きいところでは $r^2\dot{\theta} = C$ であるから $r\dot{\theta}^2 = C^2/r^3$ となり0に近づくことが考えられる。また $r\dot{\theta}^2$ を無視しない方程式は既存のMathieu式の形にならず解くことは不可能ではないにしてもかなり困難であろう。実際にはその項を無視することによって得られた解を基礎にした ミニQ が一応実用になっていることから無視するという近似が許されるのかも知れない。しかしより高い分解能、より厳しい性能が求められるときにはこの近似が再び問題となるに違いない。ここではこれから進められるはなしは全てこの近似の範囲内のことであることに注意しなければならないことを指摘しておくに止めよう。そして $\dot{\theta}$ を含んだ r の式についてよりつっこんだ解析がなされるまでこの問題にこれ以上深く立入ることはよすことにしよう。

なお a と q のおきかえの際印加する電圧の項を少し変えたと全体に整った形になることを示そう。いままでは $(U+V\cos\omega t)$ を電極に印加していたがこの電圧の形を $(U-V\cos\omega t)$ にすると a と q のおきかえは、

$$a_z = -2a_r = -4eU/mz_0^2\omega^2$$

$$q_z = -2q_r = -2eV/mz_0^2\omega^2$$

と符号のそろったものになる。普通はこの形の方が好んで使われるようであるが結局は同じことであり本質的な差はない。

いま迄は一葉と二葉の双曲面間に直接 $(U+V\cos\omega t)$ 、あるいは $(U-V\cos\omega t)$ を印加した例についてのべてきた。それぞれに $\pm(U-V\cos\omega t)$ を印加した場合を図2に示そう。いま迄のはなしをのみこむのに役立てて載きたい。

4. Mathieu 方程式をどう解くか

前の節で ミニQ の問題は要するにある近似の範囲でMathieuの微分方程式を解くことであることを示した。この方程式はいう迄もなく1868年Mathieuにより呈示されてより多くの研究がなされてMcLachlanのすぐれた業績³⁾や後でのべるように a, q や β についての広範囲な数表類⁴⁾⁵⁾⁶⁾が発表されている。しかしマスフィルタや ミニQ の立場からこの方程式を眺め、考え、そして使える有効な解を示した例はそう多くないようである。とくに実用解を系統だてて示した報告はほとんどみあたらない。この不便さを取除くためにわれわれのグループではほぼ一年ほど前からこの問題にとりくんできた。以下その成果を中心に ミニQ の中におけるイオンの運動をそれを記述する解析的な解を呈示しながら少しくまともにとりくんでみたい。結果を証明もせずを使うことがある

かも知れない。ごたごたを防ぐゆえ御許し戴きたい。

4.1 方程式の安定解

先ず基本になるMathieuの方程式の一般形をもう一度書いてみよう。

$$u'' + (a - 2q \cos 2\xi) u = 0$$

この方程式の一般解はよく知られているように

$$u = A \cdot e^{\mu\xi} \sum_{-\infty}^{+\infty} C_{2s} e^{2is\xi} + B \cdot e^{-\mu\xi} \sum_{-\infty}^{+\infty} C_{2s} e^{-2is\xi}$$

で与えられる。 A, B は任意常数で粒子の運動の初期条件を含むものである。この解で大切なことはそのほかの項にはその初期条件が含まれないことである。すなわち a, q のみによってきまるので全く一般的に取扱えることである。また前の節でもみたように ミニQ の電極は任意の大きさに選べるにしても u が ∞ になるわけにはゆかない。数学的にいえば $\xi \rightarrow \infty$ のときでも(どんなに時間がたっても) u は決して ∞ になって発散してはいけないということである。そのために μ は $i\beta$ という形の純虚数でなければならない。すなわち

$$u = A \cdot e^{i\beta\xi} \sum C_{2s} e^{2is\xi} + B \cdot e^{-i\beta\xi} \sum C_{2s} e^{-2is\xi}$$

という形がまず要求される。しかもこういう形になると2つの項が線形に独立であるためには $0 < \beta < 1$ がさらに加わるし、微分方程式の一般論から、

$$u = A \sum C_{2s} \cos(2s + \beta)\xi + B \sum C_{2s} \sin(2s + \beta)\xi$$

なる別の形の一般解が安定な(u が ∞ にならない)イオンの運動に対して与えられることが容易に示される。

以下のはなしは全てこの安定な解の範囲に限ることにしたがって上式は基本になる。この式で A, B は初期条件を含む任意常数であるが、 Σ の中は C_{2s} の規格化の問題を除けばもとの方程式の a, q を指定すれば一意的にきまってしまう。いい換えると β については $\beta = \beta(a, q)$ で、このことは解が安定であるかないか、発散するかしないかは a, q のみによってきまる。つまり a, q を座標軸とする $a-q$ 平面でそれぞれの解を与える a, q の組合せはそれぞれの領域を作ることの意味し、安定な解を与える領域の中の点にはそれぞれ固有の β 値がきまっていることを意味する。 a, q 面上の安定、不安定の領域分けは多くの人によって試みられているのでここでは結果のみをMcLachlanの本³⁾から引用することにしよう。図3の(a)は a, q の比較的大きい値に対してまで示してあるが、前の a, q のおきかえの式をみればわかるように余り a, q が大きい所を選ぶと印加する電圧 U, V が大きくなるので実用上不利になる。一般にはせいぜい(b)

に示すように原点のごく近傍のみに限られる。図3では $q \geq 0$ に対してのみ示してあるが領域は a 軸に関して対象になっているので $q < 0$ の場合は省略してある。この図で a - q 平面を安定, 不安定の領域に分割する線に a_0 とか b_1 などのような記号が附してあるが実はこれは前にかかげた一般式で β を 0 としたり 1 とおいた時の解に対応する a, q の組合せの線なのである。 $a_0, b_1, \dots$ などは一般に $a_{2n}, a_{2n+1}, b_{2n+1}, b_{2n+2} (n=0, 1, 2, \dots)$ で表わされ, a の項は $\beta=0$ に対応し, b の項は $\beta=1$ に対応している。このときは一般解のように 2 つの独立した解でなく a_{2n} に対しては

$$u(a_{2n}) = A \left[C_0 + 2 \sum_{s=1}^{\infty} C_{2s} \cos 2s\xi \right]$$

という形が新しく与えられ, その他の解は

$$u(a_{2n+1}) = 2A \sum_{s=0}^{\infty} C_{2s+1} \cos (2s+1)\xi$$

$$u(b_{2n+1}) = 2B \sum_{s=0}^{\infty} C_{2s+1} \sin (2s+1)\xi$$

$$u(b_{2n+2}) = 2B \sum_{s=0}^{\infty} C_{2s+2} \sin (2s+2)\xi$$

となることを示すことはそう困難ではない。これらの解で任意常数 A, B を除いて他は全て a, q の値で一意的にきまってしまうが, いま a と q は図3で見るように一つの線で結びつけられているのでこれらの線上の解は q のみできまってしまう。とすれば解は q のどのような形の函数になっているのであろうか。実はこれは $m=Q$ の中のイオンの運動に対する解析式の出発点になるのももう少し詳しく立入ってみよう。再び図3(a)にもどって戴きたい。 a_0, b_1 などを注意して眺めるとこれらの分割線は q が小さくなり $q=0$ となると a の値が 0, 1, 4, 9 などのように $0, 1^2, 2^2, 3^2, \dots, m^2, \dots$ となっているのがわかる。これはもとの Mathieu の微分方程式で $q=0$ のとき

$$\frac{du^2}{d\xi^2} + au = 0$$

になる方程式で, $a=m^2$ とおいたときの a の値を示しているものであり, $(m^2, 0)$ に対応する解の形はいうまでもなく $\cos \xi, \sin \xi, \cos 2\xi, \sin 2\xi, \dots, \cos m\xi, \sin m\xi$ である。(ここでは+の符号のみをとることにしよう。また $m=0$ に対しては 1 か 0 をとる。) $q \neq 0$ に対しては a の場合は $q=0$ のとき m^2 になるように

$$a = m^2 + \alpha_1 q + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^3 + \dots$$

とおく常法が用いられるし, 解の形も $q=0$ のとき例え

(a)

(b)

図3 a-q 面の安定, 不安定領域

ば $\cos \xi$ になる場合は

$$u = \cos \xi + q f_1(\xi) + q^2 f_2(\xi) + \dots$$

とするのが便利である。後は $a_1, a_2, \dots$ をきめ, $f_i(\xi)$ の形をはっきりさせる数学的操作が続くだけである。

u の式を ξ で 2 回微分し, u の形とともに Mathieu の式にほうり込むと $q=0$ で $\cos \xi$ に収斂する解は

$$u(a, \xi, q) = \cos \xi - \frac{1}{8} q \cos 3\xi + \frac{1}{64} q^2 (-\cos 3\xi + \frac{1}{3} \cos 5\xi) - \frac{1}{512} q^3 (\frac{1}{3} \cos 3\xi - \frac{4}{9} \cos 5\xi + \frac{1}{18} \cos 7\xi) + \dots$$

となるし、図3の a - q 面上の a に対しては

$$a_1 = 1 + q - \frac{1}{8} q^2 - \frac{1}{64} q^3 - \frac{1}{1536} q^4 + \dots$$

が与えられる事がわかる。これは前の $u(a_{2n+1})$ で $n=0$ のときに相当しているので両者の比較から

$$C_1=1, \quad C_3 = -\frac{1}{8} q - \frac{1}{64} q^2 - \frac{1}{512 \times 3} q^3 + \dots$$

$$C_5 = \frac{1}{64 \times 3} q^2 + \frac{4}{512 \times 9} q^3 + \dots$$

となっていて C_{2s+1} は一般に s 乗の項からはじまる q の巾展開からなっているのがわかる。 $u(a_1)$ は $q \rightarrow 0$ のとき $\cos \xi$ になるので Whittaker の命名⁷⁾に従って "cosine - elliptic" を略して $ce_1(\xi, q)$ という表現を用いる事が多いのでこれを使用してみよう。 $u(b_1)$, すなわち $q \rightarrow 0$ で $\sin \xi$ に収斂する解、つまり $se_1(\xi, q)$ には

$$u(b_1) = se_1(\xi, q) = \sin \xi - \frac{1}{8} q \sin 3\xi + \frac{1}{64} q^2 (\sin 3\xi + \frac{1}{3} \sin 5\xi) - \frac{1}{512} q^3 (\frac{1}{3} \sin 3\xi + \frac{4}{9} \sin 5\xi + \frac{1}{18} \sin 7\xi) + \dots$$

が与えられ、 b_1 の曲線の式はそのときの a を b_1 とかくと

$$b_1 = 1 - q - \frac{1}{8} q^2 + \frac{1}{64} q^3 - \dots$$

となる。 a_0 の線に対する解と線の式は

$$u(a_0) = ce_0(\xi, q) = 1 - \frac{1}{2} q \cos 2\xi + \frac{1}{32} q^2 \cos 4\xi - \frac{1}{128} q^3 (\frac{1}{9} \cos 6\xi - 7 \cos 2\xi) + a_0 = -\frac{1}{2} q^2 + \frac{7}{128} q^4 - \frac{29}{2304} q^6 + \dots$$

である。われわれがほしいのはこれらの線でかまれた安定領域で $0 < \beta < 1$ のときの u の式であり、与えられた a, q に対する β の値である。いまのところ $M=Q$ については安定領域は a_0 と b_1 にかこまれた領域に限られているようであるし、後で詳しく述べるようにイオンをたくわえるという立場からは U, V の電圧の問題もありやはりこの領域が主役になるようなので以後はなしはこの領域に限ることにしよう。図3(a)からみるとほんのせまい領域のようであるがどうしてなかなか問題のつまった

$$x'' + (a - 2q \cos 2\xi) x = 0$$

$$x(\xi) = a' \cdot e^{i\beta\xi} \sum C_{2r} e^{2ir\xi} + a'' \cdot e^{-i\beta\xi} \sum C_{2r} e^{-2ir\xi} \quad (0 < \beta < 1)$$

$$[a - (2r + \beta)^2] C_{2r} - q [C_{2r+2} + C_{2r-2}] = 0$$

$$V_0 = \frac{C_2}{C_0} = \frac{-q/(\beta+2)^2}{1-a/(\beta+2)^2} - \frac{q^2/(\beta+2)^2(\beta+4)^2}{1-a/(\beta+4)^2} - \frac{q^2/(\beta+4)^2(\beta+6)^2}{1-a/(\beta+6)^2} - \dots$$

$$\bar{V}_0 = \frac{C_2}{C_0} = \frac{a-\beta^2}{q} + \frac{q/(\beta-2)^2}{1-a/(\beta-2)^2} - \frac{q^2/(\beta-2)^2(\beta-4)^2}{1-a/(\beta-4)^2} - \frac{q^2/(\beta-4)^2(\beta-6)^2}{1-a/(\beta-6)^2} - \dots$$

$$V_0 = \bar{V}_0$$

図4 Mathieu 方程式と Iso- β -Line を求める基本式

図5 Iso- β -line 計算用のフローチャート

密度の高い領域である。この安定領域で β の値は a と q により一意的にきまるが、一定の β を与える a, q の組合せは図3(b)にみられるように一つの線をなす。これを Iso- β -line といふが、残念ながらいまの所これらの線に対する一般的な解析式はない。もちろんこれに対する試みはなされているので、ない、というのは正しくないかも知れない。たとえば

$$a = \beta^2 + \frac{1}{2(\beta^2-1)}q^2 + \frac{(5\beta^2+7)}{32(\beta^2-1)^3(\beta^2-4)}q^4 \\ + \frac{9\beta^4+58\beta^2+29}{64(\beta^2-1)^5(\beta^2-4)(\beta^2-9)}q^6 + \dots$$

という式がある³⁾。これは $|a| \gg |q^2/2(\beta^2-1)|$ のときのみ収斂がよく使用できるが、一般式としてはかなりの高次を必要とし $\text{ミ}=\text{Q}$ の実用上の問題にはやはり使用出来ないといわなければならぬ。後で詳しくのべるように $\text{ミ}=\text{Q}$ の中でのイオンの運動はまさにこの β によってきまるといっても過言ではなく、 β 値は $\text{ミ}=\text{Q}$ 問題の重要なパラメーターなのでどうしてもこの値はある精度で知る必要がある。にも拘らずこれに対してはせいぜい **図3(b)** にみられるように 0.1 きざみに書かれた図がある程度で少くともわれわれの調べた限りでは公開された詳しいたとえば表のようなものはみあたらない。それで次にわれわれのグループの計算結果を中心に **Iso- β -line** のはなしをすることにしよう。

4.2 Iso- β -line⁸⁾

前の節で $\cos, \sin$ 表示の方程式の一般解を示したがこれをもとの方程式に代入しすべての s に対して、 $\cos(2s+\beta)$, $\sin(2s+\beta)$ の係数を 0 とおくことによって s 番目の係数 C_{2s} を中心に C_{2s+2} , C_{2s-2} の 3 つの係数間に

$$[a - (2s+\beta)^2]C_{2s} - q(C_{2s+2} - C_{2s-2}) = 0$$

という形の一種の漸化式 (recurrence formula) が得られる。この式を足がかりにして $(s+1)$ 番, $(s+2)$ 番……という式を作り出来た C_{2s+2} , C_{2s+4} , C_{2s+6} ……を順次代入して行くと C_{2s} と C_{2s-2} の間の関係式として

$$\frac{C_{2s}}{C_{2s-2}} = \frac{-q/(2s+\beta)^2}{1-a/(2s+\beta)^2} - \frac{q^2/(2s+\beta)^2(2s+2+\beta)^2}{1-a/(2s+2+\beta)^2} \\ - \frac{q^2/(2s+2+\beta)^2(2s+4+\beta)^2}{1-a/(2s+4+\beta)^2} - \dots$$

という形の無限連分数が得られる。同じような操作を今度は $(s-1)$ 番目, $(s-2)$ 番……に対して行うと同じ C_{2s} と C_{2s-2} の関係として

$$\frac{C_{2s}}{C_{2s-2}} = \frac{-(2s-2+\beta)^2+a}{q} + \frac{q/(2s-4+\beta)^2}{1-a/(2s-4+\beta)^2} \\ - \frac{q^2/(2s-4+\beta)^2(2s-6+\beta)^2}{1-a/(2s-6+\beta)^2} - \dots$$

が得られる。この 2 つの式は本質的に同じものでありすべての s に対して成り立つべきものであるから $s=1$ の場合について書くと **図4** のようになる。 V_0 と $\bar{V}_0$ を等しいとおくと等式には a, q, β の 3 つのパラメーターが入っているのでどれか 2 つを与えると他の一つがもとまることになる。われわれは今回は **Iso- β -line** を求めるといことで β と q を指定し V_0 と $\bar{V}_0$ を等しくする a の値を 5 けたまで求め四捨五入して 4 けたの数字にした。計算はコンピューターにより **図5** に示すフローチャー

トに従って行ったが詳細は別報⁸⁾を参照して戴くことにしてここでは結果だけを示そう。前の **図3(b)** の 0.1 きざみに対して 0.025 きざみにしたし、とくに $\text{ミ}=\text{Q}$ の実用上のことを考えて使用頻度の高いと思われるところは 0.010 きざみにしてある。結果は数表の形になっているがいちいち数表にあたらずとも与えられた a, q に対してそれぞれ r と z の場合についてある程度の精度でわかるようになっている図もまた便利である。こういう図のことを普通安定ダイヤグラムといっており、それに細かい **Iso- β -line** が入っているものになる。

4.3 安定ダイヤグラム

$\text{ミ}=\text{Q}$ に対する安定ダイヤグラムを作る上で少くとも 2 つの点に注意しなければならない。1 つは a, q の r, z による符号の違いであり、他はマスフィルタ時と違っておきかえの際に r と z で別の因子がかかっているの目盛の大きさが異って来ることである。普通ダイヤグラムは $a-q$ 面上の同じ象限に運動の 2 つの座標軸についての安定領域を重ね合わせるので $\text{ミ}=\text{Q}$ の場合多少わかりにくく混乱するおそれがある。まづ印加する電圧の形をはっきりさせよう。符号が揃うので普通好んでつかわれる $(U-V \cos \omega t)$ をとることにする。そしてこれを電極系間に直接印加することにする。このときのおきかえはすでに示してあるのでくりかえしはさけるが念のためにもう一度御参照戴きたい。

r 方向の方程式は標準の Mathieu の式と全く同じになり、 z 方向の方程式は符号が a, q とともに反対になっているし z 方向は r 方向の 2 倍の大きさになっている。 U と V をともに正の値とすると、後で重ね合せたときに互いの目盛が対応するようにするためには **図6(a)** に示すように r 方向の目盛を 2 倍にしておいて、 r, z 方向についてそれぞれ a_0, b_1 に対応する線を書き (ここで安定領域は a 軸に対称になっていることを思い出して戴きたい)、次にそれぞれを 2 つの軸に従って折り返すと **(b)** が得られる。これが $\text{ミ}=\text{Q}$ の安定ダイヤグラムである。原報では β_1, β_2 とも 0.025 きざみであるが、線が込み入って解りにくいのでここでは 0.1 きざみの結果のみ示してある。**図6(b)** の上部に安定領域のとがった部分があることはマスフィルタのときと同様に $\text{ミ}=\text{Q}$ が質量弁別特性をもっていることを意味する。つまりこれで $\text{ミ}=\text{Q}$ が質量分析計として使えることがはっきりしたわけである。 $\text{ミ}=\text{Q}$ が小型の残留気体分析計として使われることが将来多くなるであろうからこの部分は前にのべたように 0.01 きざみで計算したが、結果は**図7**に示す通りである。この図ではこの分野の多くの研究者の例にならって、とがっている部分を下にしてみた。配列は要するに余り本質的な問題ではない。より精密な β の値がほし

図7 ミニ Q 安定領域頂点附近の Iso- β -line

図6 ミニ Q の安定領域の表示

いは文献8に示された表を御覧戴きたい。この図7で大事なことはミニ Q の質量弁別特性を強調した使い方のときは r 方向の運動は β が 1 に極めて近いので方程式の解は b_1 に対応する $se_1(\xi, q)$ にかなり近い形をしているのであろうということであり、z 方向に関しても、 a_0 , $ce_0(\xi, q)$ の形から少しはずれた、たとえば β が 0 に近づくとつれてこの ce_0 に収斂してしまうような形として表現され得る可能性があることを予想させることである。事実若干の数学的操作をほどこすことによりこの事をたしかめることができる。しかもこの操作はミニ Q の中のイオンの運動を解明する解析式を与える。以下次節でそれを詳しく論ずることにしよう。

4.4 運動の解析式⁹⁾

まず z 方向からはじめよう。このとき β は 0 に非常に近いが 0 ではないので方程式の解、つまり z 方向のイオンの軌道の式は 4.1 でも述べたように $\cos$ を含む $ce_0(\xi)$ のような式と $\sin$ を含む同じような式の線型結合となり、 $\beta \rightarrow 0$ につれて $\cos$ の式は ce_0 に、 $\sin$ の式は消えてしまうようなものでなければならない。 β を含む ce_0 になる式は結果のみを示すと

$$ce_\beta(\xi) = \cos \beta \xi - \frac{q}{4} \left[\frac{1}{\beta+1} \cos(\beta+2)\xi - \frac{1}{\beta-1} \cos(\beta-2)\xi \right] + \frac{q^2}{32} \left[\frac{1}{(\beta+1)(\beta+2)} \cos(\beta+4)\xi + \frac{1}{(\beta-1)(\beta-2)} \cos(\beta-4)\xi \right] - \frac{q^3}{128} \left[\frac{(\beta^2+4\beta+7)}{(\beta-1)(\beta+1)^2(\beta+2)} \cos(\beta+2)\xi - \dots \right] + \dots$$

で与えられるようなものになることがわかる。ここで $\beta \rightarrow 0$ にとすると式は 4.1 で示した $ce_0(\xi)$ の式に一致する。

$\sin$ を含む式の方は、

$$se_\beta(\xi) = \sin \beta \xi - \frac{q}{4} \left[\frac{1}{(\beta+1)} \sin(\beta+2)\xi - \frac{1}{(\beta-1)} \sin(\beta-2)\xi \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{8^2}{32} \left[\frac{1}{(\beta+1)(\beta+2)} \sin(\beta+4)\xi \right. \\
& + \left. \frac{1}{(\beta-1)(\beta-2)} \sin(\beta-4)\xi \right] \\
& - \frac{q^3}{128} \left[\frac{(\beta^2+4\beta+7)}{(\beta-1)(\beta+1)^2(\beta+2)} \times \right. \\
& \left. \sin(\beta+2)\xi \dots \dots \dots \right] + \dots \dots \dots
\end{aligned}$$

となる。β→0 では se_β(ξ)→0 であることがわかる。軌道の式はこの ce_β と se_β の線形結合になるのだが、よく注意するとこの式は 4.1 で出てきた u の式のように cos(2s+β)ξ, sin(2s+β)ξ でくくると C_{2s} の形は β を含んだ項のかかった q の巾展開になっていることがわかる。線形結合といってもこの式をただだらと書いたのでは面倒だし、第一余り実用的ではない。図 7 をみればわかるように -q_z はほぼ 1.2 に近い。したがって q² のかかった項は 0.05 の程度になるし、q³ の項はさらに小さい。すなわち q² の項以下は無視しても大よそ 95~96 % 程度の精度ではなしを進めることができる。5 % 程度の誤差はあっても粒子の運動の全体の様子がわかるのなら q² 以上の項を無視した式の方が実用的である。このときは β も、また同時に sin βξ も 0 に近いので ce_β(ξ) は

$$\begin{aligned}
ce_{\beta}(\xi) &= (1+2e \cos 2\xi) \cos \beta\xi \\
\text{という極めて簡単な形になる。ここで}
\end{aligned}$$

$$e = \frac{q}{4} \cdot \frac{1}{1-\beta^2}$$

である。se_β(ξ) についても同様に

$$se_{\beta}(\xi) = (1+2e \cos 2\xi) \sin \beta\xi$$

となることを示すことができる。したがって軌道の式は

$$u_z(\xi) = A_z(1+2e \cos 2\xi) \cos \beta\xi + B_z(1+2e \cos 2\xi) \nearrow$$

図 8 z 軸方向のイオン運動の様子

$$\begin{aligned}
ce(\xi) &= (\cos \xi - f \cos 3\xi) \cos rz & f &= \frac{q}{8} \frac{1}{1-(r/2)^2} \\
se(\xi) &= (\cos \xi - \cos 3\xi) \sin r\xi & &\approx 0.178 \\
x &= \sqrt{A_r^2 + B_r^2} \cdot 2(\cos \xi - f \cos 3\xi) \cos(r\xi - \phi) \\
\tan \phi_r &= B_r/A_r
\end{aligned}$$

図 9 r 軸方向のイオン運動の様子

$$\checkmark \times \sin \beta\xi = \sqrt{A_z^2 + B_z^2} (1+2e \cos 2\xi) \sin(\beta\xi + \phi_z)$$

となる。これがミ=Q 中の z 方向のイオンの運動の基本的な解析式である。ここで

$$\tan \phi_z = A_z/B_z$$

(a)

(b)

$$\begin{aligned}
a_z &= -0.665 & q_z &= -1.240 \\
\beta &= 0.115 & r &= 0.035 \\
\text{Initial position} &: r_1 = r_0/3 \\
& & z_1 &= z_0/3 \\
\text{Initial velocity} &: r_1' = r_0\omega_0/3 \\
& & z_1' &= z_0\omega_0/3 \\
\text{Initial phase} &: \xi_0 = \pi/2
\end{aligned}$$

図 10 アナログ計算機によるイオン運動の一例

表 1 イオン運動の様子をきめる各パラメータ

振動運動の要素	基 定 波 ($\sin \beta \xi$ 又は $\sin \gamma \xi$ で現される波)	高 次 波 (印加高周波と同じ 又は半分の周波数の波)	備 考
位 相	u_0, u_0', ξ_0	ξ_0	
振 幅	u_0, u_0', ξ_0	u_0, u_0', ξ_0	両振幅の比は e, f できまる
波 長	β 又は γ 及び u_0'	u_0'	γ と θ は独立でないで関係は複雑

である。この式のおおよその様子は図 8 を見て戴けば御理解戴けると思う。この式で大事なことはイオンは印加する高周波と同じ周期で振動はするが、その振巾は β で決定される周期の波に強く変調されてしまうことである。とくに β が極めて 0 に近いときはかなりの長時間でも一周期が終らないのでイオン軌道の最大振巾は初期位相も含めて初期条件がきいてくる。質量分析のときは電圧走査をすると β が 0 からある値迄変るのでそれにつれてイオンの振動のモードも変って来ることに御注意戴きたい。r 方向の運動の場合はどうかであろうか。このときは β は 1 に近いので $\beta = 1 - \gamma$ とし γ が 0 に近づくとした方が都合がよい。 $ce_r(\xi)$, $se_r(\xi)$ の式は z のときと同じような手続きを行うと少し複雑になるが q^2 以上の項の切りすても今度は q は 0.6 程度なので 99% 程度の精度で次のようになる事を示すことが出来る。

$$ce_r(\xi) = (\sin \xi - f \sin 3\xi) \sin \gamma \xi$$

$$se_r(\xi) = (\sin \xi - f \sin 3\xi) \cos \gamma \xi$$

ここで

$$f = \frac{q}{8} \frac{1}{1 - (\gamma/2)^2}$$

である。したがって r 方向の軌道の式は

$$u_r = \sqrt{A_r^2 + B_r^2} (\sin \xi - f \sin 3\xi) \sin(\gamma \xi + \phi_r)$$

となる。ここで

$$\tan \phi_r = B_r / A_r$$

であるが、 u_r は図 9 からわかるように $f \sin 3\xi$ だけひずんだ印加高周波電圧の半分の周波数で振動する波がさらに γ によつてきまる周期をもつ波に変調されたものになっている。これらの式がほんとうに正しいのかどうかを知るには実際の場合を想定してそれ

にシュミレートしてアナログ計算機を用いて軌道を描かせそれと比較してみることである。代表的な点として例えば $a_z = -0.665$, $q_z = -1.240$ (したがって $a_r = 0.3325$, $q_r = 0.620$) を選び初期位置、初期速度を z, r と同じ値に設定し、さらに高周波の初期位相を $\pi/2$ にとると図 10(a) に示すような形になる。このとき図 7 から $\beta = 0.115$, $\gamma = 0.035$ であるから変調された波の波長は r 軸では z 軸のほぼ 3 倍になるべきことを解析式は要請している。図 10(a) はまさにそれを示している。z と r を同時に示すこと、つまりイオンの運動をあるきまった θ の z-r 面に対する射影として画かせると図 10(b) のようになる。この (b) はマスフィルタで z 軸方向からみたときのイオンの運動の様子に非常によく類似しているのは

図 11 イオン運動の振幅に対する初期条件の影響

出発点と同じ Mathieu の方程式であるからでむしろ当然といえよう (図1 参照)。この図で大切なことは z 方向で振動の最大振幅は z 軸上でおこっており r 方向も r 軸に近いところでおこっていることである。これはミニ Q 内のイオン運動解析の重要な手懸りを与えるものであるが、ここでは振幅を問題にする場合両軸独立して取扱ってよいことを示している事を指摘するに止めよう。呈示された解析式はこれらの問題を論ずる場合の出発点となる。

5. 実際問題との結びつき

前の節ではイオンの運動方程式を解き、その実用解析式をも示した。これらの議論を通じてわれわれはミニ Q 中のイオンの運動のおおよその様子を理解することが出来たし、呈示した解析式は実用上充分使えるものであることもわかった。しかし実際問題との結びつきをより強固なものにするにはなお多くの検討を加えなければいけない点が残っている。その第一は、イオン発生の初期条件をどう組込んでいくかである。取扱いは一層困難になるし論議が多少定性的になるのもさけられないであろう。それを御許し戴いていま迄のはなしのまとめの意味で少しこの点にふれてみよう。

5.1 最大許容振幅

ミニ Q がイオンを貯えたり質量分析が出来るためには実際 z_0 や r_0 (図2) はある一定の大きさしかもっていないという条件を加えなければならない。われわれが知らなければいけないのはイオンが発生してからきめられたある時間内では (それは数百分の1秒であるかも知れないし、数時間ということもあろう) この最大振幅が z_0 や r_0 を越えないためにはどのような条件が必要であるかということである。軌道の式をみればわかるように最大振幅は A, B と e あるいは f によってきまる。 e, f は β, γ によってきまることは前にのべた通りであるが、実は A, B は

$$A = \frac{1}{N} \left[\text{se}'(\xi_0) u_0 - \text{se}(\xi_0) u_0' \right]$$

$$B = \frac{1}{N} \left[\text{ce}(\xi_0) u_0' - \text{ce}'(\xi_0) u_0 \right]$$

で与えられる。ここで N は Wronsky の行列とよぶもので

$$N = \text{ce}(\xi_0) \text{se}'(\xi_0) - \text{se}(\xi_0) \text{ce}'(\xi_0)$$

で与えられるものであり、 ξ_0 はイオンがミニ Q 内で発生したときの高周波の位相である。 A, B はイオンが発生したときの位置 u_0 、またその時の速度 u_0' に依存す

るが同時に ce, se およびその時間変化を通して ξ_0 、および β あるいは γ にも依存することがわかる。この振幅が時間とともに β あるいは γ できまる周期で変えることは前にのべた通りである。イオン運動の各パラメータに依存する様子を整理すると表 1 のようになる。これは r, z とも共通である。

さてそれでイオン運動の振幅があるきめられた時間内にきめられた値以上に大きくならない条件を考えよう。イオンは通常電子流を通してその衝撃によって作るのが普通であるが、その時は一般にイオンの初速度 u_0' はそう大きくなく印加する U, V にくらべるとほぼ一定とみなすことは許されよう。また普通電子流は収束して中心軸に近い空間をはしらせるので流れの方向以外は u_0 は余り大きくなくこれも又そう変らないとみなせる。印加する電圧 U, V を一定とすると (従って β, γ は一定)、大きく変化しているのはイオンの発生時の高周波の位相と電子流の流れの方向における発生位置である。とすれば実際に問題になるのはこの2つと発生後の経過時間ということになる。それで前の問いかけに答える前に振幅が最後の3つにどのように依存しているのかその様子を見ることにしよう。

5.2 初期条件と運動の様子

与えられた紙面も残り少いので解析式にもどって振幅の様子を見るのはまた別の機会にすることにし、結論が直観的でのみこみ易いので Dawson と Whetten の結果¹⁰⁾ を借用させて戴こう。まず図 11(a) を御覧戴きたい。これは図 7 の Iso- β -line を除いたものになっている。初期位置 u_0 を小さな値にとり (この図では 0.001m にとっていると思われる)、初速度 u_0' を 0 としイオンの発生したとき高周波の位相がたまたま 0 だったとするとイオンが 200 回高周波のゆさぶりを経験した後に振幅が初期位置のきめられた倍数になるには a, q はどんな組合せであるべきかを示したのがこの図である。前に電子流は収束しているといったがミニ Q 内の電場を考えるとこれは余りあてにならない。したがって r, z 両方について考えないといけない。 r, z とも両方初期位置の10倍以下であるためには a, q は安定領域内にないといけないことが図からわかる。一定の倍数になる a, q の点は1つの線をなすが、これはまさに β が、一定の線に対応している。すなわち与えられた初期条件のときは振幅は β (あるいは γ) に依存するようになること (御注意戴きたい。つぎに倍率を10倍にきめたら他の条件を同じとして時間によってどう変るのかを示したのが (b) である。安定領域内に入るとかなりの長時間でも10倍をこさない。図11で大事なことは安定領域をはずれても結局は

発散するがある時間は電極にぶつからずに運動出来るということである。これは分解能にきいてくるのであるがここではこの問題には立ち入る余裕はない。以上は初期位相を0としたときのはなしであるが、実はこの位相に振幅は非常に左右される。振幅倍率を10倍、時間を $200/\pi$ とし他の条件を変えないと位相依存は図12(a),(b)のようになる。いうまでもなく(a)はr方向、(b)はz方向であるが、両方とも r, β に強く依存していることを示している。それぞれの線について $-\pi$ から π まで1つ1つたどって行くと、 r, z とも $\pi/2$ のときは a, q をかなり安定領域内の内部の方の点で選ばないと振幅はすぐ10倍に達してしまうことがわかる。とくにz方向は $\pi/2$ の線はこの図に書き込めない有様である。ただしここで誤解を招き易いのははっきりさせておきたいことはこれは決して発散ではない、少くとも数学的な意味の発散ではないということである。たまたま ミニQ の大きさに限りがあるのでその条件を加味しなければいけないということだけなのである。前に出た図10をごらん戴きたい。この振動は発散ではないが初期位相が $\pi/2$ なので振幅はかなり大きくなっている。図11, 12は前に設定した問に対する一つの答になっている。もちろん答の全部ではない。 $u_0, u_0', \xi_0, \beta, \gamma$ 等のあらゆる組合せに全部答えることは大変であるしこれらの図では余り有効ではない。このときは u_0/z_0 (あるいは u_0/r_0)

を横軸に、 $u_0'/z_0\omega$ (あるいは $u_0'/r_0\omega$)を縦軸にしてあるきまった β (あるいは γ) に対して ξ_0 を変えてその条件のとき u_0 が z_0 (あるいは r_0)を越さない組合せの領域を画いてみることである。この領域は一般に楕円になる。この楕円が ξ_0 と β によってどう変わるかを見るのが有効である。 β や γ が0に近づくほど楕円が小さくなるであろうことは図11, 12をみれば想像がつくであろう。残念ながらこの問題にもここではこれ以上は立ち入れない。次の機会をまつことにしよう。いつれにしてもこの節の論議から少くとも次のことがわかる。第1にイオンがなるべく長く運動出来る、つまり貯える立場では a, q は出来るだけ安定領域の内部の方がよい。第2は図7に示すような安定領域の頂点の部分ではイオン運

図12 イオン運動の振幅と初期位相

動がかなりきびしく、質量分析のときはこの部分を走査線がはしるのでこれがピークの形や分解能にきいてくるものが充分予想されることがある。第3はイオン発生時の高周波の位相が $\pi/2$ のときはイオンはかなり失われてしまうようなのでイオンを作る電子流はなるべくこの位相のときには入れないようにしたらよいのではないかと。とくに第2の点は質量分析計としての ミニQ という意味で今後大いに検討され論じられなければならない点である。図12などはピークの形を論ずるのに有力な手懸りになるのであるが、これもまた次の機会にゆづる。なお御気付の方もあと思うが図11, 12と図7では頂点の位置が異っていることにふれねばなるまい。Dawson と Whetten はこれをどうやって求めたのかは

さだかではないが 4.1 や 4.2 を見ればわかるようにこの点は無限連分数や q の巾の長い式を通じて求めねばならないのでどこでこの式をきるか慎重であることが要求される。彼等のは少し近似が甘すぎたのではあるまいか。詳細は文献 8 を参照されたい。この節ではイオンの運動が初期条件にいかにかに依るかを見たが、イオン発生時の高周波の位相が実際問題にきいて来るのがわかった。これは 4.4 や 5.1 をみればわかるように振幅は ξ_0 の函数になっているからで初期速度や初期位置がほぼ一定のときは振幅は ξ_0 のみできまってしまう。呈示した解析式は実際に重要なこの問題の解明に対する出発点となるであろう。

6. 今後の問題点

以上 ミニQ 中のイオンの運動について実用的な立場から理論的取扱いという程でないにしても若干数学的な背景を中心にして述べてきた。与えられた紙面も尽きて来たので後の方は駆け足になってしまっており解りにくい点が多かったと思われる。この節ではまとめの意でこのして来た問題を並べて今後検討すべき点をはっきりさせておこう。

- (1) 運動方程式で $\dot{r}^2$ を無視したことがどの程度実際に問題になるのであるうか。
- (2) 解析式は安定領域の頂点では有効であることはわかったが領域の内部の方ではどうなのか。
- (3) 運動の実際を r - z 面ではみたが z = 一定の面ではどうなっているのか。これは(1)に対する答となるかも知れないがどうかであろうか。
- (4) 不安定領域とピークの形の関係に少しふれたが、これが分解能とどう関係しているのか。
- (5) 初期条件と振幅、とくに A と B の形、および楕円の問題をもっとはっきりさせ実際問題に使えるように出来ないか。

などがあげられよう。もっとほかにもあるかも知れない

以上は主として理論的な面であるが実際問題としてはイオン生成の電子入射はどうしたら能率のかとか、今迄はひとつもふれて来なかったが質量弁別されたイオンをどうやって外にとり出し測定するか。どの位相のときにどの位の時間どの程度の大きさの力でとり出すのが最もよいのかなどといった多くの問題点がある。これらの間に答えるには多分多くの時間と努力が求められるであ

ろう。しかし今後 ミニQ が超小型の簡便な質量分析計としてあるいはイオンの貯え器として発展するにはこれらの問題を素通りしては実現されることはないであろう。

7. あとがき

一昨年10月のカンサスでの会議で Dawson と Whetten の行った報告は少なからず関心をよんだ由だし、これが "Physics Today" にとり上げられてかなり広く知られるようになった。日本真空小宮氏にはこの情報入手に当って御厚意を戴いた。その後その Full paper¹⁰⁾ が発表されたが、本編はこの報告をこなすのにはじめての方の副読本のようなものとして役立てばと思って書いてみた。筆者の読みが浅くて充分でない点が多いかも知れないし、不注意による誤りがあるかも知れない。御気付次第御教示戴ければ幸である。執筆中は富永、秋山の両氏にはいろいろと御面倒をかけてしまった。またこの種の新しい真空解析器に深い関心をもたれなにかと暖かい御声援を日電バリアンの織田氏はよせて下さった。ミニスカートならぬ ミニQ とという聞きなれぬ言葉を耳にしてからはやくも一年余りもたってしまったが、この間われわれのグループの崎村、福田の両君は精力的にこの問題にとりこんでくれた。以上の方々はこの紙上をかりて厚く感謝の意を表したい。

〔文 献〕

- (1) 藤永敦、花坂孝雄：真空 11 (1968) 112.
- (2) たとえば *Am. Inst. Phys. Handbook* (McGraw-Hill Co. Inc., New York, 1957) 等を御参照戴きたい。
- (3) N. W. McLachlan : *Theory and Application of Mathieu Functions* (Oxford Univ. Press, London, 1951).
- (4) E. L. Ince : *Proc. Roy. Soc. Edin.* 52(1932)355.
- (5) S. Goldstein : *Trans. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 303.
- (6) Natl. Bur. Stds. *Appl. Math. Series*, 59 *Tables Relating to Mathieu Functions* (1967).
- (7) E. T. Whittaker and G. N. Watson : *A Course of Modern Analysis* (Cambridge Univ. Press, London, 1935).
- (8) K. Maeda, A. Fukuda and M. Sakimura : *Mass Spectroscopy* 17 (1969) 530.
- (9) 前田、崎村、福田：第9回真空連合講演会(1968).
- (10) P. H. Dawson and N. R. Whetten : *J. Vac. Sci. Tech.* 5 (1968) 1.