質量分析計における静電六重極レンズの効果*

広瀬 博**・田谷俊陸**・津山 齊**・三谷英介**

(昭和49年4月3日受理)

Effects of an Electric Hexapole Lens in Mass Spectrometer

Hiroshi HIROSE, Syunroku TAYA, Hitoshi TSUYAMA and Eisuke MITANI

(Hitachi Central Research Laboratory, Kokubunji, Tokyo, Japan)

(Received April 3, 1974)

An electrostatic hexapole lens is used for the study to correct the image curvature resulting from second order aberration in a mass spectrometer. The mass spectrometer used is a Hitachi RMU-6D double focusing type especially attached a photographic detector. The hexapole lens is located between the electrostatic analyzer and the magnet at the distance 134 mm from the magnet. This lens consists of six stainless steel poles which are 6 mm in diameter, 40 mm long, and the distance from the symmetry axis to the nearest point of the electrodes is 7 mm. When the potentials of ± 4.5 V are applied to the poles alternatively, the image curvature can be corrected without any additional effects of introduced aberrations.

1. 緒 言

質量分析計の集束面におけるイオン像が高質量側に凸に湾曲していることは古くからよく知られている。この湾曲は主に端縁磁場において、ビームの縦方向（軌道面に直角な方向）の開き角、幅に起因する二次収差によって生ずるものであることがわかっている¹⁾。この二次収差のため、コレクタスリットを使用してマスペクトルを記録すると分離能が低下する。高分解能スペクトルの場合さらに顕著である。

像の湾曲の影響を少なくすれば、装置のもつ本来の分解能に近づけることができることが期待できる。従来その対策として、次の2つの方法がある。1つは、コレクタスリットの長さを短かくして上下端を制限し、近似的にビームの直線部分のみを検出する方法である。この方法は制限した分だけ感度が低下する欠点があるが、最も簡便なので広く使用されている。他の1つは、像と同じ形の湾曲スリットを用いる方法である。例としては同位体分離器²⁾などで使用されている。この方法は有効な手段ではあるが、スリット位置の調整にやや難点がある。

一方、このような二次収差をイオン光学的に除去する手法としては、トロイダル電場を用いる方法、磁場端縁に曲率を与える方法、および静電六重極レンズ（以下

hexapole と略称する）を用いる方法などがある。トロイダル電場や曲率端縁磁場を用いる方法はイオン光学系として装置のデイメンションが変わるので、簡単に既存の装置に適用できない。

Hexapole のイオン光学についてはすでに報告があり³⁾⁴⁾⁵⁾、二次収差を除去する手段として非常に有効であることが明らかになっている。Boerboom⁴⁾は hexapole がイオン像のきょう正手段だけでなく、電圧の印加方法によって、偏向、集束作用などがあることを示した。しかし hexapole の実験結果に関する発表⁶⁾は非常に少ない。

Hexapole は一次の収束性に影響がないから、既存の一次収差を除去した質量分析計にそのまま組み込むことができるという利点がある。今回筆者らはこのような状況を考慮して、hexapole をはん用質量分析計にとりつけて実験し、hexapole がイオン像の湾曲きょう正手段として有効であることを実証した。

2. Hexapole の理論

Hexapole の理論については³⁾⁴⁾⁵⁾すでに多くの報告があるのでここでは要点のみを記す。Hexapole 内の電位は座標を Fig. 1 のようにとると次のようにあらわされる。

$$\phi = -V(\xi^3 - 3\xi\zeta^2) \quad (1)$$

また電界内におけるイオンの軌道は次のように表わされる。

* 昭和48年3月31日第20回応用物理学関係連合講演会で講演

** 日立製作所中央研究所（東京都国分寺市）

Fig. 1 Coordinate system of hexapole, magnetic field and ion beam image.

$$\xi = \xi_0 + \alpha_0 \eta + \frac{3V}{2U_0} \left\{ (\xi_0^2 - \zeta_0^2) \frac{\eta^2}{2} + (\xi_0 \alpha_0 - \zeta_0 \beta_0) \frac{\eta^3}{3} + (\alpha_0^2 - \beta_0^2) \frac{\eta^4}{12} \right\} \quad (2)$$

$$\zeta = \zeta_0 + \beta_0 \eta - \frac{6V}{2U_0} \left\{ \xi_0 \zeta_0 \frac{\eta^2}{2} + (\xi_0 \beta_0 + \zeta_0 \alpha_0) \frac{\eta^3}{6} + \alpha_0 \beta_0 \frac{\eta^4}{12} \right\} \quad (3)$$

ここに

V : Hexapole に印加する電圧

a_0 : Hexapole に内接する円の半径

ξ : Y/a_0

ζ : Z/a_0

η : X/a_0

U : イオンの加速電圧 $U = U_0 (1 + \delta)$

α_0 : $\xi\eta$ 面に投影されたビームの開き角

β_0 : $\zeta\eta$ 面に投影されるビームの開き角

(ξ_0, ζ_0) : イオンの hexapole への入射位置

次に式(2)を用いて、質量分析計の二次収差理論において、イオン像の湾曲に対してもっとも影響の大きい要素である ζ_0, β_0 についての定性的検討を加える。Hexapole の影響は式(2), (3)において第3項のみによって表わされるから式(2)において $\alpha_0 = 0, \xi = 0$ (中心ビーム) とすると

$$\xi = -\frac{3V}{2U_0} \left\{ \zeta_0^2 \frac{\eta^2}{2} + \zeta_0 \beta_0 \frac{\eta^3}{3} + \beta_0^2 \frac{\eta^4}{12} \right\} \quad (4)$$

となる。この式の右辺3項はいずれも質量分析計の二次収差理論においてイオン像の湾曲(歪みを含む)に関与する因子であり、湾曲の方向は扇形電磁場で生じる湾曲の方向とは逆になる。このことから hexapole に Fig. 1 に示したような電圧を印加すれば、イオン像の湾曲をきょう正しうる可能性がある。

一方 ζ 方向に関する hexapole の影響はかならずしも ξ 方向の場合のように簡単ではない。通常の質量分析計の扇形電磁場は ζ 方向(Z方向)の集束作用はないから hexapole で生じる ζ 方向のイオンビームの偏向はそのままイオンビームの集束面(イオンコレクタ面)へ現われる。したがって式(3)の第3項に含まれるすべての要素に

ついてその影響を検討しなければならない。ここでは詳細な定量的検討は避けるが、 η の係数がいずれも互いに異なる要素の積より成っているのでも ξ 方向の場合のようにその偏向の方向は一義的には決らず、正負両方向へイオン像が伸縮することが推定される。

以上 hexapole の作用について概略を述べたが、実際の装置においては扇形電磁場との関連においてもっと詳細な議論が必要となる。しかし非常に複雑になるので、次節において日立 RMU-6D 二重集束形質量分析計に hexapole を使用した場合の電子計算機による解析結果を示す。

3. 実験装置

Fig. 2 に本実験に用いた hexapole の構造を示す。各ポールは半径 3 mm 長さ 40 mm の非磁性ステンレス鋼から成り、これらのポールは半径 7 mm の円に外接するように固定されている。

Hexapole の取付位置は磁場入口端面から hexapole の磁場側端面までの距離 134 mm の点である。Fig. 3 に RMU-6D 形二重収束形質量分析計の構成と hexapole の取付け位置を示す。質量分析計の各部寸法は次のとおりである。電場半径 $r_e = 250$ mm, 電場偏向角 $\phi_e = 45^\circ$ 。磁場半径 $r_m = 200$ mm, 磁場偏向角 $\phi_m = 90^\circ$ 。イオン加速電圧 3600 V。なお Fig. 3 には写真撮影装置を示していないが、本実験のために新しく製作した写真撮影装置をコレクタスリット部に取付た。

Fig. 4 に上記構成の装置について、連続端縁場を考慮したイオン光学にもとずいて計算した各種二次収差の大きさを示す。縦軸は二次収差の大きさ(ミクロン)を表わし、横軸はイオンの加速電圧と hexapole の印加電圧との比である。Fig. 4 から明らかなとおり横軸 0.7 附近で、二次収差が最小になるので、二次収差を除去するために最適な hexapole の電圧は、イオン加速電圧が 3600 V の場合約 2.5 V になる。また hexapole によって他の収差が大きくなることはなく、 $(\alpha\alpha)$ の収差は一定である。

Fig. 2 Cross sectional view of the hexapole.

Fig. 3 Schematic diagram of the HITACHI RMU-6D double focusing mass spectrometer and the position of the hexapole.

Fig. 4 Numerically calculated values of second order aberrations as a function of ratios of hexapole voltage and ion accelerating voltage.

4. 結果と検討

4.1 コレクタスリット法による結果

Fig. 5 に hexapole の電圧によるマスペクトルの変化を示す。試料は $\text{CO-N}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ 混合ガスであり、 $\text{CO}^+ - \text{N}_2^+$ を分離するための分解能は2500、 $\text{N}_2^+ - \text{C}_2\text{H}_4^+$ を分離するための分解能は1100である。以下の実験においてもすべてこの試料を用いた。Fig. 5 から明らかなとおり分解能、イオン電流ともに hexapole の印加電圧が4.5 Vで最大となりこの電圧の両側ではイオン電流、分解能ともに低下している。4.5 Vの場合の N_2^+ ピークを OV の場合と比較すると半値幅の分解能で約 2.8倍、イオン電流で2.5倍向上している。

Fig. 6 に hexapole の電位をパラメータとした場合のコレクタスリットの傾斜と分解能の関係を示す。この結果 hexapole の電圧3.4 Vの場合にはアース電位の場合にくらべてスリットの傾斜の影響を顕著に受け、同時に到達分解能も高くなっている。このことは像の湾曲がきょう正されていることを示すものと考えられる。

4.2 写真乾板による結果

本節では、イオン像を写真乾板で観察した結果について記す。**Fig. 7** は、hexapole の電圧に対するイオン像の変化を示す。 $\text{CO}^+ - \text{N}_2$ のコレクタ面における分散は約 30μ 、 $\text{N}_2^+ - \text{C}_2\text{H}_4^+$ は 80μ である。Fig. 7 (a) は hexapole の電位を通常と逆すなわち像がより大きく湾曲するように4.5 V印加した場合の像である(逆極性)。(b) はアース電位の場合の像、(c)~(h) はそれぞれ通常の極性における電圧と像の変化を示す。Fig. 7 から hexapole の電圧が3.4~4.5 V附近 (Fig. 7 (f) (g)) で像幅は最も細くなり、湾曲も小さくなっている。この値は前節の値と一致している。また、像の長さは hexapole の電圧に比例して長くなり、逆極性では縮小している。像の下端が異常に拡大しているが、この現象は hexapole の電極がアース電位の場合でも生じていることから hexapole の電界に関係ないものと思われる。

Fig. 8 は像の湾曲の変化を詳細に観察するために Fig. 7 (a) (b) (g) の中央部 6 mm を拡大したものである。(a) は先に記したように逆極性で 4.5 V印加した場合の像であり、アース電位の場合(b)の約 2.5 倍偏りが大きくなっている。アース電位の場合の像は中央部で 25μ の偏りがあり、これを円に近似するとその半径は約 190 mm になる。Fig. 8 (c) は hexapole に正常に 4.5 V印加したもので、他の収差を増大することなく、偏りはほぼ零にな

Fig. 5 Variation of peak profiles with hexapole voltages. Mass spectra: $\text{CO}^+ - \text{N}_2^+ - \text{C}_2\text{H}_4^+$ triplet.

Fig. 6 Dependence of resolving power on inclination of collector slit. Parameter: hexapole voltage.

Fig. 7 Ion images of mass triplets $\text{CO} - \text{N}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ obtained at various hexapole voltages. (a) inverse mode 4.5 V, (b) earth potential, (c)~(h) normal mode 0.45–9 V.

り hexapole の効果が明らかに認められる。

イオン像の湾曲が除去される hexapole の電圧は約 4.5 V であり、コレクタスリット法の場合に得られた最適電圧とほぼ一致するが、3 章で示した理論値と約 2 V の差が生じている。この原因は主磁場の端縁場によるビームの偏向作用、hexapole の端縁場の効果などが影響しているものと考えられる。

5. 結 言

二次的収差除去を目的として、hexapole を一次収束形の質量分析計にとりつけ、その効果について検討した

結果、イオンビーム像湾曲がきょう正されることが実験的にたしかめられ、hexapole の効果が認められた。hexapole は像の湾曲をきょう正する手段として簡便であり、コレクタスリットを用いる高分解能質量分析計などの性能向上に寄与しうもの期待される。ただ、hexapole を効果的に動作させるためには、hexapole の電界の中心にビームを通過させる必要がある。hexapole を適正に動作させるための技術の確立が問題であり、今後の課題であろうと考えられる。

おわりに、hexapole の理論と軌道計算プログラムについては大阪大学松田久教授、松尾武清助手に御指導を

Fig. 8 Detail of spectra to obtain radii of the curvature. (a) in verse mode 4.5 V, (b) earth potential, (c) normal mode 4.5 V.

たまわった。ここに深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. E. Berry: Rev. sci. Instr. **27** (1956) 849.
- 2) J. Koch: *Electromagnetic Isotope Separators* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1958).
- 3) S. Taya, H. Matsuda: 質量分析 **19** (1971) 266.
- 4) A.J.H. Boerboom: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **8** (1972) 475.
- 5) S. Taya, H. Matsuda: ibid. **9** (1972) 235.
- 6) S. Evans, B. Hallas: Paper of 18th Annual Conf. A.S.M.S.