かご型イオン源の原始クラッキングパターン

On an Intrinsic Cracking Pattern in a B-A Gauge Type Ion Source

美馬 宏 司*・久保 圭 司*・八木 邦 夫*・兼松 太*

Hiroshi Mima, Keishi Kubo, Kunio Yagi, and Futoshi Kanematsu

(昭和59年2月14日受理)

A new method is proposed here for the derivation of mass spectrum cracking pattern, which is supposed to be possessed by ions generated in a variety of electron bombardment type ion sources used in mass spectrometry.

The intrinsic cracking pattern is derived from partial ionization cross section of the sample gas with the aid of ℓ -V distribution data of the ionizing electron, which represents the specific ionizing electron path length ℓ_s of an electron having an energy of eV_ℓ . The results were applied to examine the characteristics of a cage type ion source.

1. はじめに

真空を利用する多くの分野で真空の“量”のみならずその“質”が問題にされ、分圧測定の重要さが指摘され始めてからすでに久しい。分圧の測定には広く小型質量分析計が用いられているが、その測定には感度係数、相対感度およびボタン係数についての正確な値は欠かすことができない。これらの値は一般に分析計によって異なることも多かったことから、従来より個々の装置固有のものとして考えられ、主として較正という技術的手段によってのみ求められてきた。

これらの係数のうち特にクラッキングパターンはしばしば分子構造を反映するということもあり API データ¹⁾以来有機化合物を中心に、長年に亘ってデータが蓄積されてきた。この中には、もちろん真空系の残留ガス分析の場合に対象となる試料も含まれているわけだが、これらのデータの多くは大型磁場偏向型によるもので小型の質量分析計によるデータはほとんど皆無といっても過言ではない。

このような事情から、時として、小型分析計によって得られた質量スペクトルを、大型磁場偏向型質量分析計についての API データなどを参照してボタン係数の一致、もしくは相似性を議論することも行われるが、本来必ずしも完全に一致するとは限らない両データを単純に比較することには無理であろう。また、場合によっては、その不一致が“小型質量分析計は定量性に欠けるのではないか”との疑念を助長する一因となったのではないかとさえ思われる。

ところで、ボタン係数はもちろん個々の分析計について較正により求まるものであるが、分析計相互の間に存在する差異については明確な説明が加えられることなく過されてきた。その差は、分析計がどのようなタイプのものであれ、個々の試料分子に固有な部分イオン化断面積のデータを出発点として説明されるはずのものであろう。そこで、まずイオン源特性を完全に表すために従来方法においては欠けていた点を明確にし、それを補うことから始めた。すなわち、新しく、イオン化に用いる電子がいくらかの値のエネルギー

*大阪市立大学工学部(大阪市住吉区杉本町)

Faculty of Engineering, Osaka City University. (3-138, Sugimoto 3-chome, Sumiyoshi-ku, Osaka 558)

でどれ程の距離を走行しているかを表す“ ℓ - V 分布”なる考えを導入し、これと部分イオン化断面データからイオン源内におけるクラッキングパターン（以下これを原始クラッキングパターンと呼ぶことにする）を算出する方法を試みた。これがわかれば、次に分析部入口におけるイオンの運動エネルギー等の初期条件にしたがって分析部の通過イオンの割合を求めるというイオン光学的解析法により個々の分析計のパターン係数を計算により求め得ると考えた。各試料ガスについてその主ピーク強度比を算出すれば、当然相対的な感度を知ることもできるはずである。

以上のようなことがらを背景に、本研究は分圧真空計による定量測定法確立の一助となることを願うものであり、また、イオンの生成から収集までの全過程を完全に捕捉できることは分圧の絶対測定への道が開かれるのではないかと期待を抱かせるものである。

2. ℓ - V 分布と原始クラッキングパターン

2.1. ℓ - V 分布

質量分析部、イオン検出部と共に質量分析計を構成する3つの要素の一つであるイオン源に関する従来の研究の多くは、理論面からはイオンの生成機構に、実用面からはイオンの生成効率や引出し効率を高めて高感度のイオン源を開発することに、場合によっては、イオンのドリフトエネルギー値をそろえることに重点がおかれてきたようである。クラッキングパターンは、上述のように、元来まずイオン源において、電子のエネルギーとその走行距離、さらに部分イオン化断面積とから決まる原始クラッキングパターンがあって、これをもとにして分析部のイオン通過確率、検出部でのイオン検出効率を考慮すれば、一般に測定されるところの値が決ってくるはずのものであろう。このような観点からすれば、従来のようにイオン源特性を感度の高低や像の大小、イオンのドリフトエネルギーの均一性などで表すだけでは不十分である。すなわち、イオン源の特性を完全に記述するためにはイオン源におけるクラッキングパターン（＝原始クラッキングパターン）またはそれを算出する基礎になる電子の ℓ - V 分布を加える必要があると考えられる。

この原始クラッキングパターンを求めるには、まずイオン源内における電子運動の様子を与えるものとしてそこでの電子がもつ ℓ - V 分布を知らねばならないわけだが、これは、言わばガスを媒体として電子運動

を調べる手段とも言うべきもので、先に熱陰極電離真空計の比感度係数の算出を目的として導入し、その有用性が確認されている概念である。²⁾ そこでは、従来イオンの生成量は、Fig. 1(a)に示すように、ある電子についてカソード(A)からアノード(B)までの走行の間に順次生成されていくイオンを加え合せて1個の電子による生成イオンをまず求め、引きつづき残りのすべての電子について同じ操作を実施して各個の電子による生成イオンを寄せ集める方法がとられてきたが、これをFig. 1(b)のように全電子についてその

Fig. 1. Ion produced by electron impact are usually accumulated along each electron path (figure a). Under the new method proposed, ions produced by electrons within definite interval of energy $(V_1 - \Delta V/2) \sim (V_1 + \Delta V/2)$ are accumulated (figure b).

エネルギー別に生成イオン量を算出し、これを全エネルギーに亘って寄せ集めるという方法がとられる。試料分圧 p のときフラグメントごとの生成イオン量 I_f^+ は、当該フラグメントの部分イオン化断面積を σ_f とし、次式のように与えられる。

$$\begin{aligned}
 I_f^+ &= \frac{p}{kT} I^- \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \int \sigma_f(V) dL}{N^-} \\
 &= \frac{p}{kT} I^- \int_0^{V_{af}} \sigma_f(V) \delta(V/V_{af}) d(V/V_{af}) \\
 &\Rightarrow \frac{p}{kT} I^- \sum_i \sigma_f(V_i) \ell_i \quad (1)
 \end{aligned}$$

ただし、 N^- は毎秒当りの電子数で I^- はその電流値、 V_{af} はアノード・フィラメント間の電位差である。 $\delta(V/V_{af})$ は1個の平均的特性をもつ電子について考えた単位エネルギー当りの走行距離で、Fig. 1(b) の

ように全電子について考えた値 ($S(V/V_{ar})$) を電子個数 N^- で割ったものである。実験に当たっての都合も考えて、以下においては最後の数列和で表示した式で考えていくことにする。

電子のエネルギー別に生成イオンを寄せ集める方法を示す Fig. 1 (b) を参照して、 $\ell-V$ 分布は次のように説明される。いま、2点 A, B 間でイオン生成が行われているとすると、空間を微小電位差 ΔV ごとに分割し、例えば、エネルギー $e(V_1 - \Delta V/2) \sim e(V_1 + \Delta V/2)$ で走行する電子の全走行距離 L_1 を求めると次式、

$$L_1 = \sum_j L_j \quad (2)$$

のように与えられるが、これを電子の個数 N^- とは無関係な一般的な量にするために、 N^- で割ったものを ℓ_1 と置かならば、

$$\ell_1 = \frac{L_1}{N^-} \quad (3)$$

であり、これは、“等価電子軌道”上を進む1個の電子がこのエネルギー値をもって走行する距離を与えてくれる。ここに等価電子軌道とは、仮りに N^- 個の総ての電子がこの軌道上を走行したと考える場合に、現実の個々の異なる軌道上を走行する N^- 個の電子運動によるものと等しい大きさのイオン生成が実現されるはずであるという意味からこのように名付けたもので統計平均された仮想的な軌道である。

このように、 $\ell-V$ 分布とは電子エネルギーの ΔV ごとの各キザミ、すなわち $e\{(V_1 - \Delta V/2) \sim (V_1 + \Delta V/2)\}$ らのエネルギー範囲の電子の等価走行距離を与えるものであり、或るイオン源についてこの分布が分っておれば、そのイオン源における原始クラッキングパターンを算出できるわけで、これこそが、例えば Nier 型イオン源とかご型イオン源によりクラッキングパターンが相違してくる根源であると考えられる。このような考えの下にイオン源における相対感度やパターン係数は次式のように与えられることになる。

$$\begin{aligned} \text{イオン源での相対感度} = & \frac{\sum_i \sigma(V_i) \ell_i}{\sum_i \sigma_{Ni^+}(V_i) \ell_i} \quad \frac{\text{試料ガスの主ピーク}}{\text{窒素ガスの主ピーク}} \quad (4) \end{aligned}$$

イオン源でのパターン係数 =

$$\frac{\sum_i \sigma_f(V_i) \ell_i}{\sum_i \sigma(V_i) \ell_i} \quad \frac{\text{フラグメントピーク}}{\text{主ピーク}} \quad (5)$$

なお、 $\ell-V$ 分布は、次項に述べるように、

$$\int_0^{V_{ar}} S(V/V_{ar}) d(V/V_{ar}) = \text{一定} \quad (6)$$

の条件の下で実験的に求められる。

2.2. $\ell-V$ 分布の求め方

生成イオン量の測定値として知り得るのは或る一つの動作条件に対して(1)式で与えられるただ一つのイオン電流値だけなので、例えば或るイオン源について $\ell-V$ 分布を知りたいとき、この分布について N 個の ℓ_i の値を求めるために N 通りの独立な動作条件に対するイオン電流を測定し、 N 元の連立方程式の解として分布を求めるなどの工夫が必要である。このような目的のために、例えば各電極電圧の比を一定に保ちつつ印加電圧を掃引した場合を考えると、電子は常に同一軌跡を描くはず(相似則)¹⁾なので、アノード・フィラメント間電圧 V_{ar} がこれと異なる値の V'_{ar} であるときでも最大エネルギー ($e V_{ar}$) およびエネルギーのキザミ ($e \cdot \Delta V$) がそれぞれ V'_{ar}/V_{ar} 倍に変化するだけで N 個の ℓ_i の大きさは変化しない。つまり V_{ar} を N 等分した微小エネルギー区間 ΔV_i での電子の走行距離と ℓ_i と、 V_{ar} を同じく N 等分した $\Delta V'_i$ での走行距離 ℓ'_i とは等しい。要するに、イオン化空間での電位分布の形状を変えないように V_{ar} を掃引して N 個の異なる値の V_{ar} について生成イオン量を測定すればよいことになる。(6)式は V_{ar} の掃引時の電位分布の形状に変化が無いということに対応する内容をもつものである。

このようにして得られた N 点での測定値に対し(1)式をもとに次の式を得る。

$$\begin{pmatrix} I^+(V_1) \\ I^+(V_2) \\ \vdots \\ I^+(V_N) \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} \sigma(V_1/N) & \sigma(2 \cdot V_1/N) & \dots & \sigma(V_1) \\ \sigma(V_2/N) & \sigma(2 \cdot V_2/N) & & \\ & \dots & & \\ & & \dots & \\ \sigma(V_N/N) & \sigma(2 \cdot V_N/N) & \dots & \sigma(V_N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 \\ \ell_2 \\ \vdots \\ \ell_N \end{pmatrix} \quad (7)$$

Fig. 2. The dependence of relative error $|\Delta I^+/I^+(1000)|$ on $N (= V_{af}/\Delta V)$. $I^+(1000)$ is the ion current at $N=1000$. ΔI^+ represents the difference of $I^+(N)$ and $I^+(1000)$.

この式においてイオン電流 I^+ はイオン源特性を調べる際に実際に測定される量であると考えるので、係数 α にはイオン収率も含まれており、その大きさは現状では校正により求める方法しかない。しかし、幸いなことに(4)、(5)式の計算には α の値を必要としないので、イオン収率の大きさがガスの種類やそのフラグメントによって変化しない限り、この測定により ℓ_1 が、例えば、 ℓ_N に対する相対値として正確に求まるはずであり、ここでの目的にはこれで十分である。なお、ここで述べたような方法で求めた V_{af} と I^+ の一般的な関係を“ $V_{af}-I^+$ 特性”と呼ぶことにする。

$\ell-V$ 分布における分割数 N は良い精度で実験結果を説明するためにできるだけ大きく選ぶことが望ましい。しかし、 N 分割にしようすると N 元連立方程式を解くことになるのでイオン電流 I^+ の測定データ数も N 個用意することが必要になってくる。 N の大きさは方程式を解く際の問題点や実験上の制約も考慮に入れて決めねばならない。実験に先立ちモデル計算により必要な分割数の見通しを立ててみる。

生成イオン量 I^+ に比例した量としては、仮りに次の分布を仮定して、

$$\ell_1 = \ell_2 = \dots = \ell_i = \dots = \ell_N \quad (8)$$

(1)式より I^+ を求めることにし、種々の分割数 N および最大エネルギーの eV_{af} 値についてこれを計算し、

分割数の増減によりその値がどのように変わっていくかを調べた。なお、(8)式の分布は平衡型電離真空計の一種であるシュルツゲージについて考えられるもので、電子は管内で常に等加速度運動を行いつつアノードに流入する場合に相当するものである。

Fig. 2は、任意の N についての計算値 I^+ と、基準値に選んだ $N=1000$ の場合の計算値 $I^+(1000)$ との差を求め、 $N=1000$ の場合の値に対する割合を描いたものである。分割数が10以下では急速に分割数の不足が目立ち始める。しかし、40～50分割以上では、普通に使用する電子エネルギーについては、誤差はかなり小さいものとなってくる。なお、この分割数については、例えば $V_{af}=150$ と

して N を10000まで増大しても1000分割との差は 10^{-6} の大きさであり、上で1000分割を基準と考えたことに何等支障のないことがわかる。

$\ell-V$ 分布は基本的にはイオン電流 I^+ を実測し(7)式より求めるわけだが、実験上の技術的な手法なども考慮して $\ell-V$ 分布を求める幾つかの方法を整理してみると以下ようになる。

(a) 単一ガス(例えば窒素)を用いて異なる N 個の V_{af} に対して求めた I^+ について(7)式をつくる。この場合の I^+ は $V_{af}-I^+$ 特性上の N 個の点の値である。

(b) 複数のガスについて同一の V_{af} 値に対する I^+ を用いて連立方程式をつくると、例えば、次のようになる(式中、 V_{af} を V と略記する)。

$$\begin{pmatrix} I_{He}^+(V) \\ I_{Ne}^+(V) \\ \vdots \\ I_{N_2}^+(V) \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} \sigma_{He}(V/N) & \sigma_{He}(2V/N) & \dots & \sigma_{He}(V) \\ \sigma_{Ne}(V/N) & \sigma_{Ne}(2V/N) & \dots & \sigma_{Ne}(V) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sigma_{N_2}(V/N) & \sigma_{N_2}(2V/N) & \dots & \sigma_{N_2}(V) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \ell_1 \\ \ell_2 \\ \vdots \\ \ell_N \end{pmatrix} \quad (9)$$

これは、 N 種のガスについて求めた N 本の $V_{af}-I^+$ 特性曲線上において、或る V_{af} 値に対する I^+ を各特性

曲線から選び出すことに対応するが、対象が電離真空計の場合には、この方法は N 種類のカスに対する比感度係数値を用いて $\ell-V$ 分布を求めることと等価である。

(c) 上の2つの方法を併用して複数のカスと複数の V_{af} についての I^+ より分布を求めることもできる。

(d) イオン化電圧の利用も可能である。電子の最大エネルギーがイオン化電圧より小さい場合には生成イオンは無いわけだから、この状態から電子エネルギー値を増していくとき N の大きい ℓ_N から順次イオン生成に寄与してくるはずなので V_{af} の増大と I^+ の増大との関係より ℓ_1 の大きさを ℓ_N から順に決めていくこともできる。²⁾

(e) $\ell-V$ 分布のべき級数近似を利用することも可能である。電子の最大エネルギー値とは独立に $\ell-V$ 分布の要素 ℓ_i の大きさが決まるような測定法を利用するので ℓ の添字 i に注目し、 $\ell-V$ 分布を $\ell-i$ 分布と考えなおすことにより任意の要素 ℓ_i を i のべき級数の形で表すことができる。すなわち m 次のべき級数を用いるなら、

$$\ell_i = \sum_{j=0}^m a_j \cdot i^j \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (10)$$

と書ける。したがって(1), (10)式より I^+ は次式となる。

$$I^+ = \alpha \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^m \sigma_1 \cdot a_j \cdot i^j \quad (11)$$

この式より $m+1$ 点での I^+ を測定すれば $\ell-V$ 分布の形 m を次の近似式で知ることが可能になる。この方法は分割数 N が測定点数と無関係なのでこの点は有利である。

(f) イオン電流 I^+ の値が広い範囲の V_{af} について測定してあれば I^+ を V のべき級数で表現することが可能である。 ℓ や σ もべき級数で表現されているので I^+ を次のような形で与えることができる。ただし、両辺の V の最高次数は同一とした。

$$I^+ = \sum_{k=0}^p B_k V^k = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^p \left(V \cdot \frac{i}{N} \right)^k \cdot A_k \cdot a_j \cdot i^j \quad (12)$$

ただし、

$$\begin{cases} p = m \\ \sigma_1 = \sum_{k=0}^p \left(V \cdot \frac{i}{N} \right)^k A_k \end{cases}$$

この式から V の各べき乗についての係数が等しいと考えて次式を得る。

$$\begin{pmatrix} B_0/A_0 \\ NB_0/A_1 \\ N^2B_2/A_2 \\ \vdots \\ N^mB_m/A_m \end{pmatrix} = \alpha \cdot \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N 1 \sum_{j=1}^N i \sum_{k=1}^N i^2 \dots \sum_{l=1}^N i^m & a_0 \\ \sum_{i=1}^N i \sum_{j=1}^N i^2 \dots \sum_{l=1}^N i^{m+1} & a_1 \\ \sum_{i=1}^N i^2 \dots \sum_{l=1}^N i^{m+2} & a_2 \\ \vdots & \vdots \\ \sum_{i=1}^N i^m \sum_{j=1}^m i^{m+1} \sum_{k=1}^m i^{m+2} \dots \sum_{l=1}^N i^{2m} & a_m \end{pmatrix} \quad (3)$$

なお、 k についての項数を未知数の数に合わせた。係数 A_k , B_k は既知の量であるからこれより a_j を求めれば $\ell-V$ 分布の形を知ることができる。

(g) フィッティング法。管内電位分布を手がかりとして推定される $\ell-V$ 分布や上記諸法を単独又は組合せ使用して求められた $\ell-V$ 分布は、これらをもとにして(1)式より算出した $V_{af}-I^+$ 特性と実験値との直接比較によりそれらが妥当なものであるか否かを確かめることができる。

以上のような方法で $\ell-V$ 分布が求めれば原始クラッキングパターンが算出可能となるのであるが、厳密にはイオン源内部におけるものではなくてイオン源の引出しスリットから出てくるイオンのもつクラッキングパターンが計算されることになる。それは $\ell-V$ 分布を求めるに当って測定される $V_{af}-I^+$ 特性には、一般には、イオン引出しスリットの影響が(7)式の α に

含まれているからである。

3. 試作かご型試イオン源の特性

3.1. $V_{af}-I^+$ 特性と $\ell-V$ 分布

かご型イオン源の試作に当たっては、そのイオン源を

用いた質量分析計によるパタン係数の公表値のあるものが望ましいので、分析計としては UTI/100C⁴⁾ について考えることとし、Fig. 3 に示すようなこの分析計のものとはほぼ同寸のかご型イオン源を試作した。メーカー発表の動作条件をもとにして測定した $V_{af}-I^+$ 特性

Fig. 3. Experimentally fabricated B-A gauge type ion source. Dimensions are nearly the same as that of UTI 100C massfilter.

R: electron reflector (0V), fil: electron emitter (0V), G: electron collecting grid electrode (70V), F: ion focusing electrode (35V), S: suppressor electrode (-210V), C: ion collector (-60V).

Fig. 4. Measured $V_{af}-I^+$ characteristics (solid line) of the B-A gauge type ion source. Broken line shows the calculated value of I^+ with the aid of $\ell-V$ distribution obtained in Fig. 5. $I^- = 2.5$ mA, $P_{N_2} = 3 \times 10^{-2}$ Pa (4×10^{-4} Torr).

を Fig. 4 に示す。測定は真空系を約 2×10^{-8} Pa (3×10^{-7} Torr) 以下に排気後、 3×10^{-7} Pa (4×10^{-4} Torr) 程度まで窒素ガスを導入し、エミッション電流 2.5mA で、各電極電圧比を一定に保ちつつ μ -COM を用いて V_{af} を 2.5 volt キザミで約 800 volt までくり返し掃引する方法で行った。同図は 10 回のくり返し測定の平均値である。

この特性をもとにして、(7) 式を用いて $\ell-V$ 分布を直接算出する方法はいわゆる ill condition のため未だ良い計算結果を得てないが、管内電位分布等を参考にしつつこの特性を最もよく表すと考えられる $\ell-V$ 分布をフィッティング法により求めたものが Fig. 5 である。この

図の分布の場合, (1)式に従って計算した $V_{af}-I^+$ 特性は, Fig. 4の測定値とただか線巾のオーダーという小さい誤差でよく一致するものである。そこでFig. 5をこのかご型イオン源の $\ell-V$ 分布 (又は $\delta-V$ 分布) と考えることにする。

以下に若干のガスについて原始クラッキングパターンを求めてみる。今日, 入手可能な部分イオン化断面積データはほとんどなく, わずかに希ガス程度である。⁵⁻¹¹⁾ ここで取り上げたイオン源の場合, 最大電子エネルギー 70 eV で動作させるのでヘリウム, ネオンの多価イオンは生成されない, したがって, アルゴン, クリプトン, キセノンの3種の希ガスについて検討することとする。

3.2. 試作かご型イオン源の原始クラッキングパターン

Fig. 5の $\ell-V$ 分布といくつかの部分イオン化断面積データを用いてNier型およびかご型イオン源の各々について計算したパタン係数を Table I (アルゴン), Table II (クリプトン), Table III (キセノン) に示す。なお, パタン係数の算出に当って, Nier型イオン源においては総ての電子が V_{af} に等しいエネルギーをもつものと考えた。また, 同価イオンの場合, 同位体も同じ値の部分イオン化断面積をもつものとした。それぞれのガスについての計算値は必ずしも良く一致しているとは言いがたいが, Nier型イオン源とかご型イオン源では原始クラッキングパターンが大きく相違し

Fig. 5. $\ell-V$ distribution of the fabricated ion source, obtained by the fitting method.

ていることを明確に物語っている。

4. 検 討

アルゴン, クリプトン, キセノンの主ピークを与える同位体の2価イオン強度について, 計算値⁴⁾と実験値を整理して並べたものを Table IV に示す。実験値としてはNier型イオン源によるAPIデータおよびかご型イオン源によるUTI 100C マスフィルター値を示してある。かご型についての値はマスフィルター分析部のイオン通過確率をメーカー発表の校正曲線⁴⁾により質量弁別効果を補正したもので, () 内には実験公表値をそのまま与えてある。

Table I. Intrinsic Cracking Pattern of Argon (calculated)

ion	m/z	W. Bleakney ^{a)}			D. P. Stevenson et al ^{b)}			R. E. Fox ^{c)}			K. Stephan et al ^{d)}		
		A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A
Ar ⁺⁺	18	0.0237	0.0101	0.422	0.0555	0.0230	0.414	0.0268	0.0114	0.424	0.0176	0.00793	0.451
	19	0.00443	0.00186	0.422	0.0103	0.00128	0.414	0.00199	0.00212	0.424	0.00328	0.00148	0.451
	20	7.02	2.96	0.422	16.4	6.80	0.414	7.93	3.60	0.424	5.21	2.35	0.451
Ar ⁺	36	0.338	0.338	1	0.338	0.338	1	0.338	0.338	1	0.338	0.338	1
	38	0.063	0.063	1	0.063	0.063	1	0.063	0.063	1	0.063	0.063	1
	40	100	100	1	100	100	1	100	100	1	100	100	1

a) ref. (5) b) ref. (6) c) ref. (7) d) ref. (8)

Table II. Intrinsic Cracking Pattern of Krypton (calculated)

ion	m/z	J. T. Tate et al ^{a)}			R. E. Fox ^{b)}			K. Stephan et al ^{c)}		
		A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A
Kr ⁺⁺	39	0.146	0.0853	0.585	0.0696	0.0330	0.474	0.0460	0.0314	0.683
	40	0.935	0.547	0.585	0.446	0.212	0.474	0.295	0.201	0.683
	41	4.761	2.787	0.585	2.273	1.078	0.474	1.501	1.026	0.683
	41.5	4.756	2.784	0.585	2.271	1.077	0.474	1.500	1.024	0.683
	42	23.43	13.71	0.585	11.19	5.306	0.474	7.389	5.047	0.683
	43	7.153	4.187	0.585	3.416	1.6198	0.474	2.256	1.541	0.683
Kr ⁺	78	0.622	0.622	1	0.622	0.622	1	0.622	0.622	1
	80	3.99	3.99	1	3.99	3.99	1	3.99	3.99	1
	82	20.32	20.32	1	20.32	20.32	1	20.32	20.32	1
	83	20.30	20.30	1	20.30	20.30	1	20.30	20.30	1
	84	100	100	1	100	100	1	100	100	1
	86	30.53	30.53	1	30.53	30.53	1	30.53	30.53	1

a) ref. (9) b) ref. (7) c) ref. (8)

Table III. Intrinsic Cracking Pattern of Xenon (calculated)

ion	m/z	R. E. Fox ^{a)}			J. T. Tate et al ^{b)}			K. Stephan et al ^{c)}		
		A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A
Xe ⁺⁺	62	0.0729	0.0663	0.909	0.1127	0.0880	0.780	0.02778	0.0251	0.903
	63	0.0684	0.0659	0.909	0.1058	0.0875	0.780	0.02608	0.0250	0.903
	64	1.457	1.3248	0.909	2.253	1.759	0.780	0.5555	0.5013	0.903
	64.5	20.08	18.26	0.909	31.05	24.23	0.780	7.654	6.908	0.903
	65	3.098	2.816	0.909	4.791	3.739	0.780	1.181	1.066	0.903
	65.5	16.09	14.624	0.909	24.88	19.41	0.780	6.131	5.534	0.903
	66	20.42	18.57	0.909	31.58	24.65	0.780	7.784	7.025	0.903
	67	7.929	7.207	0.909	12.26	9.567	0.780	3.022	2.727	0.903
	68	6.738	6.125	0.909	10.42	8.131	0.780	2.568	2.318	0.903
Xe ⁺	124	0.357	0.357	1	0.357	0.357	1	0.357	0.357	1
	126	0.355	0.355	1	0.355	0.355	1	0.355	0.355	1
	128	7.136	7.136	1	7.136	7.136	1	7.136	7.136	1
	129	98.33	98.33	1	98.33	98.33	1	98.33	98.33	1
	130	15.17	15.17	1	15.17	15.17	1	15.17	15.17	1
	131	78.77	78.77	1	78.77	78.77	1	78.77	78.77	1
	132	100	100	1	100	100	1	100	100	1
	134	38.82	38.82	1	38.82	38.82	1	38.82	38.82	1
	136	32.99	32.99	1	32.99	32.99	1	32.99	32.99	1

a) ref. (10) b) ref. (9) c) ref. (11)

Table IV. Comparison of Calculated and Experimental Intrinsic Cracking Patterns

ion	m/z	Computation									Experiment		
		A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A	A) Nier	B) B-A	B/A
Ar ²⁺ Ar ⁺		K. Stephan et al. ^{a)}			R. E. Fox ^{b)}			D. P. Stevenson et al. ^{c)}			W. Bleakney ^{d)}		
	20	5.21	2.347	0.450	7.93	3.357	0.423	16.4	6.796	0.414	7.02	2.960	0.422
	40	100	100	1	100	100	1	100	100	1	100	100	1
Kr ²⁺ Kr ⁺		K. Stephan et al. ^{a)}			R. E. Fox ^{b)}			J. T. Tate et al. ^{e)}			UT1100C ^{f)}		
	42	7.389	5.047	0.683	11.19	5.306	0.474	21.43	13.714	0.585	6.99 (13)		
	84	100	100	1	100	100	1	100	100	1	100		
Xe ²⁺ Xe ⁺		K. Stephan et al. ^{a)}			R. E. Fox ^{b)}			J. T. Tate et al. ^{e)}			UT1100C ^{f)}		
	66	7.784	7.025	0.903	20.42	18.566	0.909	31.58	21.65	0.780	12.1 (31)		
	132	100	100	1	100	100	1	100	100	1	100		

a) ref. (8) b) ref. (7) c) ref. (6) d) ref. (5) e) ref. (9) f) ref. (11) g) ref. (10) h) ref. (1) i) ref. (4)

Figures in () for UT1100C show the ion loss compensated value in the analyzing region. All values for UT1100C are measured with a Faraday cup.

まずアルゴンの場合、 $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^{+}$ の比については部分イオン化断面積データの測定者によってその値にかなりの開きがある。しかし、 Ar^{2+} フラグメントのパターン係数について、Nier型とかご型での値の比を調べると約0.42といずれも近い値を示し、イオン源のタイプによって原始クラッキングパターンが大きく異ってくることをはっきりと示している。なお、これらの結果は Ar^{2+} の部分イオン化断面積のカーブはいずれの測定者によるものもかなり似寄った形であるが、その絶対値にはかなりの開きがあるという事情とも密接に関係している。

他方、実験値においては Ar^{2+} のパターン係数はNier型では12.9、かご型では3.80~4.88でその比は0.295~0.347と計算され、上の計算値とは若干のずれはあるがほぼ満足できる値となっている。このよう

にして分析計による Ar^{2+} のパターン係数値の大きな開きは矛盾なく理解することができる。

クリプトン、キセノンと原始番号が進むと2価イオンの部分イオン化断面積カーブは、その出現電圧も低くなり、一価イオンのものにだんだん近くなり、また電子がもつエネルギー付近でのその形状はかなり平坦なものになってくる。すなわち、これら2つの試料ガスの場合、 $\ell-V$ 分布が零でない値をもつ電子エネルギーの範囲において、1価イオンと2価イオンに対する各部分イオン化断面積カーブは相似の度合いが増し、 $\sigma(2\text{価イオン})/\sigma(1\text{価イオン})$ の比が一定値に近くなる。したがってこれらのガスの場合にはNier型およびかご型での差はかなり減少している。なお、上の比がいま考えているエネルギー範囲で完全に一定値であるなら2つのタイプのイオン源による原始クラッキングパターンは同じ値になるはずである。

次に、 $\ell-V$ 分布は管内電位分布と電子軌道の形とに密接に関連しているはずなので、この点について若干考えてみる。Fig. 6はイオン源における電位分布の計算例である。グリッドワイヤーピッチに応じた電位分布の乱れ、イオン引出し方向への電位の勾配などの様子が直ちに読み取れる。この電位分布の下で、単純な2つの電子運動を仮定して $\ell-V$ 分布を求めてみたものをFig. 7に示す。□印は中心軸(Z軸)を含む一平面内の $Z_2 \sim Z_4$ 間において、電子が致る所で等し

Fig. 6. Calculated inter-electrode potential distribution of the B-A gauge type ion source.

い密度で軸に垂直に直線運動をするものと仮定したとき得られるはずの ℓ - V 分布であり、 $\times$ 印はグリッド円筒内の総ての点においてそこを通過する電子の通過確率が一樣だと考えた場合の ℓ - V 分布を示す。なお、実線は先にフィッティング法で求めた ℓ - V 分布である。この図において、現段階で得られた計算値は実験値にかなり近いものとなっており、特に分布のピークを与える電子エネルギー値は両者でよく一致している。しかし、細部については実験値を十分に説明できるものではない。

ここでの計算値が実験値と相違してくる要因の一つは、もちろん仮定した電子軌道が適切なものではないためであろう。特に計算では電子の運動範囲をグリッド電極の存在する $Z_2 \sim Z_4$ 間に限定したが、実際には、管内電位分布より考えて、電子がイオン引出し口付近まで飛来することも十分あり得るわけで、上の仮定にこの点も考慮に加えた電子運動を考えていかねばならない。事実、Fig. 7 にみられるように、実験値として得られた ℓ - V 分布ではそのピークの左側のスロープが計算値よりはっきりと上側にシフトしているが、これはこのようなエネルギーの低い電子によるイオン生成が無視し得ない程度の量であることを示すものだと考えてよいだろう。

相違の第2は、このような計算値が本来の原始クラッキングパターンを与えるはずであるところの生成イオン量のみを考慮の対象としているのに対して、実験値はイオンの引出効率を含めたものとなってしまっているものと考えられることである。グリッド電極空間内で生成されるイオンのうち、例えばイオン引出口からみて、グリッドワイヤーの裏側で生成されたものなどは質量分析部まで引出されることなく失われてしまう割合が多いものと考えられる。このようなイオンは Fig. 7 の ℓ - V 分布カーブのピークを与えるエネルギーよりは高い値のものであり、ピークの高エネルギー側で実験値が計算値を下まわる大きな理由となっているのではないかと考えられる。

このように細部にわたっては問題が残るものの、こ

Fig. 7. Calculated ℓ - V distribution ($\square$ and $\times$) assuming two different types of electron motion. Experimental values previously shown are also given by the solid line. (details are in the text).

れらの検討結果は Fig. 5 の ℓ - V 分布は極めて適切なものであろうとの考えを支持してくれるものとなっている。

5. ま と め

質量分析計のクラッキングパターンが分析計のタイプにより異なり、同一分析計でも動作条件によってその値が異ってくる最初の要因はイオン源に存在することが指摘され、そこで電子がもつ ℓ - V 分布を新しく考えることにより、イオン源内において生成イオンがもつはずの原始クラッキングパターンの算出が可能になることが示された。これをもとにして分析部におけるイオンの通過確率や検出部におけるイオンの検出効率を考慮すれば通常測定されるはずのクラッキングパターンを計算により求め得るはずである。

ここでは希ガスを例にして Nier 型イオン源と かご型イオン源とで原始クラッキングパターンが大きく異なることが示された。しかし、現状では部分イオン化断面積データが不備で定量的には不満の残るものである。今後イオン化断面積データも含めて調べていく必要があるであろう。真空分圧計などではパターン係

Intrinsic Cracking Pattern In a B-A Gauge Type Ion Source

Synopsis

A new method is proposed here for the derivation of mass spectrum crackig pattern, hereafter referred to as "intrinsic cracking pattern," which is supposed to be possessed by ions generated in a variety of electron bombardment type ion sources used in mass spectrometry.

The intrinsic cracking pattern is derived from partial ionization cross section of the sample gas with aid of ℓ - V distribution data of the ionizing electron, which represents the specific ionizing electron path length ℓ_i of an electron having an energy of eV_i. The results were applied to examine the characteristics of a cage type ion source.

The ℓ - V distribution has been newly adopted upon the concept that it signifies characteristics inherent to the ion source in that it indicates the ionizing path lengths of electrons that contribute to ionization in terms of their energies. The path length is computed from the V_{af} - I^+ characteristics which are experimentally measured on the rationale of the law of scaling which predicts the invariance of electron paths under proportional alteration of all electrode voltages.

The relation of V_{af} - I^+ was examined for N₂ gas with a cage type ion source having identical dimensions and specifications as that of those incorporated in conventional mass filters. A micro-computer was used to repeat scanning of V_{af} at a step of ca. 2.5 volts up to 800 volts. The ℓ - V distribution of the cage type ion source was concluded by using the above results and the fitting method.

The results were applied to computing the intrinsic cracking pattern of three rare gases, Ar, Kr and Xe. The pattern indicates that the ratio of pattern coefficient of divalent ion peak observed in an experimentally fabricated cage type ion source and that observed in Nier type ion source were 0.41 - 0.45 for argon, 0.47 - 0.68 for krypton and 0.70 - 0.78 for xenon. These figures account well for the experimental results that the pattern coefficients differ mutually among the two types of mass analyzers which use different types of ion sources.

Thus, since the frame work of derivation of the intrinsic cracking pattern has been established, an addition of further considerations on the ion transmission probability in the region of mass separation would enable one to compute the pattern coefficient, which may be measured by the ion collector, by means of ion optics approach.

数の公表値が極めて少ないのが現状であり本研究の推進はこれを補うものとしても大いに役立つものと考えられる。

本研究のまとめに当って貴重な御助言をいただいた本学の三戸左内 名誉教授に心より感謝の意を表したい。イオン源の工作等では林野正善 技術吏員に、また、 ℓ -V 分布の計算法の検討や誤差計算に際しては卒研生の富田一之君に協力していただいた。ここに記して感謝の意としたい。

文 献

- 1) American Petroleum Institute Research Project 44, Mass Spectral Data.
- 2) 美馬宏司・八木邦夫・兼松 太, 日本真空協会関西支部, 昭和57年度第1回研究例会資料, p 1.
- 3) 例えば, 裏 克己, 電子光学, 共立出版 (1979), p 4.
- 4) UTI100C (mass filter) Operating and Service Manual.

UTHE TECHNOLOGY INTERNATIONAL.

- 5) W. Bleakney: *Phys. Rev.*, **36**, 1303 (1931).
- 6) D. P. Stevenson and J. A. Hipple: *Phys. Rev.*, **62**, 237 (1942).
- 7) R. E. Fox: *J. Chem. Phys.*, **33**, 200 (1960).
- 8) K. Stephan, H. Helm, and T. D. Märk: Proc. of the XIth Int. Conf. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, p 200 (1979).
- 9) J. T. Tate and P. T. Smith: *Phys. Rev.*, **46**, 773 (1934).
- 10) R. E. Fox: Advances in Mass Spectrometry, Vol. 1, p 397 (1959).
- 11) K. Stephan and T. D. Märk: Proc. of the XIIth Int. Conf. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, p 265 (1981).

Keywords

B-A gauge-type ion source
Intrinsic cracking pattern
 ℓ -V distribution