$$f = \frac{1}{r_0} \int_{-2}^{x'} h(x) dx$$

を求める。厚い場合、薄い場合には計算によって求めた $h(u)$ を用いて p を求める。このとき $f = -p$ の関係がある。対称な配置の場合には (3・36), (3・37) より, δ を最小とする場合には (3・34), (3・35) から S', S'' の境界面からの距離 $x', x''_{1,2}$ が求められる。スリット軸の位置は (3・23), (3・31) より s_0, R を求め (3・32) にて実際の磁極片の頂点 P' からの距離 D を求める。計算結果の一例を示す。対称のとき, $r_0 = 22.0$ として

$$\text{試作した磁石のとき} \quad \begin{cases} x' = 40.20 \\ s_0 = 1.40 \\ D = 19.17 \end{cases}$$

$$\text{厚いとき} \quad \begin{cases} x' = 40.90 \\ s_0 = 1.46 \\ D = 18.06 \end{cases}$$

$$\text{薄いとき} \quad \begin{cases} x' = 39.90 \\ s_0 = 0.87 \\ D = 19.58 \end{cases}$$

δ が最小になる場合の δ はほぼ $0.98r_0\alpha^2$ の程度であるから対称の場合の δ と実用上差はないと考えられる。したがって、試作した磁石の場合 $x' = 36 \sim 40$ の間で δ だけを考えるとときはその値は同じと考えることが出来る。

6. 結 言

本報告にては端縁磁界を考えたビームの実際の軌道の計算方法、および計算式を示した。磁極片が厚い場合、薄い場合および試作した磁石（厚さは磁極間隙の2.5倍）について計算した結果を示した。Nier の端縁磁界の補正法と比較した結果、この場合は対称となるが、スリット軸は Nier の示した位置よりやや磁極片頂点から遠くに置く必要があること、また Coggeshall の方法と比較した結果は、その配置が対称にならない。このときの像の位置を求めた。

分析計設計に関する一つの資料が得られた。試作した磁石の磁界測定については本教室の助手小宮、伊藤の両君の援助に感謝する。

文 献

- 1) R. Herzog, Z. Physik, **89** 447 (1934).
- 2) W. E. Stephens, Phys. Rev., **45** 513 (1934).
- 3) A. O. Nier, Rev. Sci. Inst., **11** 212 (1940).
- 4) N. D. Coggeshall J. Appl. Phys., **18** 855 (1947).
- 5) 谷安正 静電場 (応用数学) p. 132 (1942) 河出書房
- 6) N. D. Coggeshall and M. Muskat, Phys. Rev., **66** 187 (1944).

速度変調型質量分析装置

Velocity Modulation Type Mass Spectrograph

江 副 博 彦*・林 友 直*

Hirqhiko Ezoe, Tomonao Hayashi

(1958年12月26日受理)

A non-magnetic velocity modulation type mass spectrograph is proposed, in which the bunching effect of the velocity-modulated ion beams is applied as R. R. Wilson had published in his report on the Isotron. While the Isotron handles a bunch of an isotope formed at a definite position in space, in the present paper the problems on the recording of the mass spectrum consisting of the spatially distributed bunches are discussed. The necessary applied voltages, frequencies, and geometrical dimensions for practical uses are also calculated.

1. 緒 言

磁界を用いない質量分析装置としては W. E. Stephens¹⁾, W. H. Bennett²⁾, R. R. Wilson³⁾ 等のものがよく知られている。以下述べる質量分析装置は Wilson

が Isotron の原理として採用したのと同じく速度変調

* 理化学研究所 (東京都文京区駒込上富士町31)
Rikagaku Kenkyusho (The Institute of Physical and Chemical Research, 31 Kamifujimae-cho, Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo).

によってイオンが集群する性質を利用したものであるが、Isotron では空間の特定の位置に特定のイオンを集群させてこれをイオンの飛行方向の端に設けたコレクターに集めるように考えられているのに対して、ここでは速度変調の結果空間に質量別にイオンの集群がならんでできる質量スペクトルに注目してその性質を吟味し、このスペクトルをそのままイオン流と直角の方向に引きつけて記録したときに得られる像について検討を加えた。

2. 原 理

Fig. 1 は装置の構成図である。イオン源を出て電圧

Fig. 1. Schematic representation of velocity modulation type mass spectrograph.

$V(t)$ で加速されたイオンは電界のない走行空間を進行する。時刻 t に走行空間に入った電荷 e_0 、質量 m_0 のイオンが T の時刻に t に関係なく距離 L_0 の位置に集群するためには、その速度 $v_0(t)$ は次の関係を満足しなければならない。

$$v_0(t) = \frac{L_0}{T-t} \quad (1)$$

したがって、このときの加速電圧 $V(t)$ は

$$\frac{1}{2} m_0 v_0(t)^2 = e_0 V(t) \quad (2)$$

の関係が成立するとして

$$V(t) = V(0) \cdot \frac{T^2}{(T-t)^2} \quad (3)$$

となることがわかる*。ここで

$$V(0) = \frac{m_0}{2e_0} \cdot \frac{L_0^2}{T^2} \quad (4)$$

すなわち

$$T = \frac{L_0}{\sqrt{\frac{2e_0}{m_0} V(0)}} \quad (5)$$

である。

さて、(3)式にしたがう電圧で加速されるイオンはすべて時刻 T の瞬間に集群するのであって、電荷 e_1 、質量 m_1 のイオンが加速されると

$$V(0) = \frac{m_1}{2e_1} \cdot \frac{L_1^2}{T^2} \quad (6)$$

を満足する距離 L_1 、すなわち

$$L_1 = L_0 \sqrt{\frac{e_1}{e_0} \cdot \frac{m_0}{m_1}} \quad (7)$$

の位置に集群する。

以上の過程を図示すると Fig. 2 のようになるが、これは加速電圧 $V(t)$ によってイオン流が速度変調をうけて、先に出た遅いイオンに後から出た速いイオンがある一定の位置で追いつくことを示している。この

Fig. 2. Diagram showing the trajectories of the ions having different specific charges.

ようにして時刻 T の瞬間にイオンは比電荷別に集群し、走行空間の中で質量スペクトルを形成することになるのである。

なお、 $0 \leq t \leq \tau$ の範囲内の $V(t)$ を周期 T で繰返せば、比電荷の異なるイオンは走行空間内のそれぞれに固有の位置に周期 T で集群する。このときの加速電圧は直流加速電圧 $V(0)$ の上に一種の鋸歯状波電圧を重ねた形のものであって、 $\tau \ll T$ ならば(3)式を展開して

$$V(t) = V(0) \left(1 + \frac{2}{T} t + \frac{3}{T^2} t^2 + \dots + \frac{n+1}{T^n} t^n + \dots \right) \quad (8)$$

となる。したがって電圧 $V(t)$ の振幅 V_s は近似的に

$$V_s = V(\tau) - V(0) \approx V(0) \cdot \frac{2\tau}{T} \quad (9)$$

と表わされる。

走行空間内に形成されるスペクトルの取出し方としては種々の方式が考えられるが、最も基本的なものの一例として次の方法が可能であろう。すなわち、走行

* 加速間隙 D が距離 L_0 にくらべて十分に小さいときは近似的に(2)式が成立する。

空間の全長にわたりイオン流をはさんでそれに平行な対向平面電極をおき、一方の上に写真乾板をおいて、極板間に適当な位相と極性をもった幅の狭い高電圧パルス周期 T で加えれば、乾板上に質量スペクトルを記録することができるはずである。そこで以下この方法について分解能を求めてみよう。

3. 分解能

簡単のためイオンはすべて1価であるとし、またイ

でなければならないことがわかる。

一方、加速電圧に(3)式の近似として(8)式の第2項までとるものとする、イオンの集群点附近の様子は Fig. 3 (b) のようになり、時刻 T でもスペクトルの $\Delta L_0/L_0 = \Delta L_1/L_1 = \dots = (3/2)(\tau/T)^2$ だけの幅が現われる。これは τ について1次収斂である。この場合も前と同様に検出用電圧パルスの位相に $\pm \Delta T/2$ のゆらぎがあるとすれば、(10)式に相当する式は次のようになる。

Fig. 3. Diagram showing the resolving power in the presence of the phase fluctuation of detecting pulses.

オンの初速度は一応0と仮定する。

いま加速電圧として(3)式にしたがう波形を $0 \leq t \leq \tau$ について周期 T で繰返し加えると、集群点附近におけるイオンの走行距離と時間の関係は Fig. 3 (a) のようになって、空間電荷効果を見捨てる限り時刻 T では完全に一点に集群する。しかしここで図に示したように、スペクトル検出用の電圧パルスの位相にゆらぎがあって、時刻 T の前後に $\pm \frac{\Delta T}{2}$ の幅で変動するものと考え、記録されるスペクトルには幅を生ずる。いま質量 m_0 のイオンのスペクトルの近端と、これに隣接する質量 $m_1 (= m_0 + \Delta m)$ のイオンのスペクトルの遠端とがつながるところで分解能を定義すれば、簡単な計算から両者が分離できるためには

$$\frac{\Delta m}{m_0} \gg \frac{2}{1 - \frac{\tau}{T}} \left(\frac{\Delta T}{T} \right) \quad (10)$$

$$\frac{\Delta m}{m_0} \gg 3 \left(\frac{\tau}{T} \right)^2 + \frac{2 - \frac{\tau}{T}}{1 - \frac{\tau}{T}} \left(\frac{\Delta T}{T} \right) + \left\{ \frac{\Delta T}{T} \text{ の 2 乗以上の項} \right\} \quad (11)$$

また加速電圧波形の近似をさらに進めて(8)式の第3項までとれば、時刻 T におけるスペクトルの幅は $\Delta L_0/L_0 = \Delta L_1/L_1 = \dots = 2(\tau/T)^3$ となって τ について2次の収斂を示し、検出用電圧パルスのゆらぎ $\pm \Delta T/2$ に対する分解能については次式が得られる。

$$\frac{\Delta m}{m_0} \gg 4 \left(\frac{\tau}{T} \right)^3 + \frac{2 - \frac{\tau}{T}}{1 - \frac{\tau}{T}} \left(\frac{\Delta T}{T} \right) + \left\{ \frac{\Delta T}{T} \text{ の } \frac{3}{2} \text{ 乗以上の項} \right\} \quad (12)$$

なお、ここで ΔT は検出用電圧パルスの位相のゆら

ぎとして導入したが、実際にはイオンの初速度分布や加速電圧の変動に基づく走行時間のゆらぎもこれに含めて考えることができる。

以上の計算では検出用電極に加えるパルス電圧の大きさは無限大として、集群したイオンはその分布のまま電極上の乾板に焼きつけられると考えてきた。しかし実際には検出用パルス電圧の大きさは有限であるから、Fig. 4 に示したように、集群点におけるエネルギーのひろがりおよびイオン流束の厚みのために乾板上に得られるスペクトル線の幅が増して、分解能がそれだけ下ることを考えなければならない。これを前に

Fig. 4. Diagram showing the recorded line width due to aberration, beam thickness, and energy spread.

かかげた分解能を与える式(10), (11), および(12)についていえば、各式の右辺にそれぞれ正の項が追加されることになる。それらの値は Fig. 3 および Fig. 4 を用いて、集群ならびに検出の各種の状況に応じて算出することができるが、検出用電極の間隔を $2L$, イオン流束の厚さを $2y$ として

$$1 > \frac{y}{L} \gg \frac{\tau}{T} \quad (13)$$

となるように諸値をえらべば、近似的にはこれら附加項はいずれも

$$\alpha = 4\sqrt{\frac{2V(0)}{V_D}} \cdot \frac{y}{L_0} \quad (14)$$

とあらわされる。ここで V_D は検出用パルス電圧の大きさである。(13)式は集群点においてイオンのエネルギーの拡がりが無視できる条件であって、その結果は(14)式の示すようにイオン流束の厚みが分解能を下げる主因として残るのである。たとえば $y=0.25\text{cm}$, $L=0.5\text{cm}$, $L_0=100\text{cm}$, $V(0)=1\text{KV}$, $V_D=50\text{KV}$ とし、

また $\tau/T=0.1$ にすれば(13)式の条件が成立すると考えられて、 α の値は約 $1/500$ となる。

4. 数 値 例

本装置を実現しようとする場合に、実際面からの要求としては、次のような事項が考えられる。すなわち

- (1) 分析管の長さ L_0 が長すぎないこと、
- (2) 質量分散 L_0-L_1 がかなり大きいこと、
- (3) 加速電圧 $V(0)$, V_0 が高すぎないこと、
- (4) τ の値が小さすぎないこと、
- (5) 許容されるゆらぎ ΔT になるべく大きいこと。

以上の諸事項を考慮して、二、三の元素についての設計数値例を示すと Table I のようになる。ただし、ここでは簡単のために検出用電圧パルスの大きさ V_D は無限大と考えて、電極上の乾板に像を焼付けるときに生ずる線幅の増大は無いものとしてある。 $^4\text{He}-\text{D}_2$ の場合について1次収斂と2次収斂の例をかかげてあるが、 L_0 と $V(0)$ を与えて T の値が決まると、1次収斂では τ の値が小さくなってそれだけ実現が困難である。ここで $V(0)$ の値を下げれば T が大きくなって τ が大きくとれるが、一般に(11)および(12)式から明らかのように、1次収斂では2次収斂に比べて常に τ/T の値を可成り小さく保つことが必要で、それだけ発生したイオンの利用率がわるいことになる。

5. 結 論

Table I に示されているように、この方式はさして龐大な装置を用いなくても実現できると考えられる。集群イオン検出の方式については種々あり得るが、この装置全体としてみたとき多少問題があると思われる点は、加速部では変調波形の精度、検出部では電圧パルスの位相の安定度である。変調波形は1次収斂の場合には単に直線的鋸歯状波を扱うわけであるから、鋸歯状波回路の制御を適当に行えばかなり精度を上げることができる。2次収斂以上の場合には1次収斂のときの方式に適当な積分回路を組合せる必要がある。また検出パルスに関しては立上り時間が短かく位相の安定なものが望ましいわけであるが、ミリマイクロ秒値

Table I. Design Data

Ions	Parameters	Mo	M ₁	Lo	Lo-L ₁	V(O)	τ/T	V _s	T	τ	$\Delta T/T$	ΔT	Phase focusing
	Units	amu	amu	m	mm	kV		v	μsec	μsec	m μsec		
²³⁵ U , ²³⁸ U		235	238	2	12.8	2	1/30	133	49.3	1.64	1/200	240	1st
⁶ Li , ⁷ Li		6	7	1	83	1	1/10	200	5.6	0.56	1/15	360	1st
⁴ He , D ₂		4.004	4.029	3.2	10	1	1/30	67	14.7	0.49	1/700	21.0	1st
⁴ He , D ₂		4.004	4.029	3.2	10	1	1/10	200	14.7	1.47	1/940	15.6	2nd

域のパルス技術を用いればこれも解決できるであろう。

この方式の利点としてはスリット系を必要としないことで、そのため機械的な工作精度がさほど要求されないばかりでなく、イオンの利用率が非常に高くとれるものと思われる。またここでは写真乾板を置いて装置を質量分析器として使う場合を考えたのであるが、適当にイオンコレクターを配置すれば質量分析計としても使えようし、またイオン量を豊富にできることから分離器として用いることも考えられよう。しかし以

上は単に原理的な計算であって、今後は実験を行いつつさらに検討を加えて行きたいと思う。

文 献

- 1) W. E. Stephens: *Phys. Rev.*, **69**, 691 (1946).
- 2) W. H. Bennett: *J. App. Phys.*, **21**, 143 (1950).
- 3) R. R. Wilson: AECD-3373, May 19, (1952).

(昭和33年11月14日質量分析研究会講演会に発表)

質量分析計用微量気体試料導入装置

A New Sample Introduction System of Mass Spectrometer for a Very Small Amount of Gas Mixtures

楨 田 勉*

Tutomu Makita

(1959年1月16日受理)

A sample reservoir with the capacity of about 30 ml contains a very small amount of sample at about 10 μ Hg. At first the upper end of the reservoir is communicated with the ionization chamber through a leak. After a given short time interval the lower end of the reservoir is communicated with reservoir containing a liquid, preferably mercury, and the liquid begins to flow into the reservoir at a rate which is a definite function of time. If now the scanning is performed with a definite time schedule, it may easily be proved that the height of the peak corresponding to a given substance is proportional to its initial partial pressure, which is a necessary condition for the exact analysis of the gas mixtures.

The smaller the sample reservoir, the more pronounced is the change with time in relative concentrations of the substances with different molecular weights. But a proper choice of the time function for the flow-in rate of the liquid and the scanning beginning with ions of lighter component, can largely compensate this tendency.

A preliminary test of the present method of analysis for a very small amount of sample was performed with a Ne+N₂ mixture contained in the 3 litre reservoir attached to a CEC 21-401 mass spectrometer. The usual macro-analysis and the micro-analysis of the sample were repeated several times alternately. The results obtained with the two kinds of analysis agreed within $\pm 0.5\%$.

1. 通常の質量分析

すでに周知のことであるが、参考のために、混合気体試料を分析するために通常使用されている試料導入装置および必要な最小限の試料量などについてのべる。

正確に質量分析を行うためには、イオンビーム走査中の試料留内圧力の減少をできるだけ小さくしなければならぬので、試料留の容積を 3~5 l に大きくつくり、ガス・リークを通る試料量は例えば ²⁰Ne について 0.2 ml/sec. の程度にしてある。したがって圧力の減少は n-ブタンの場合でたとえば 0.15%/min 程度である。

試料留中の各成分の分圧は 5 μ Hg 程度以上であることが望ましい。分圧があまり小さいと、記録した質

量スペクトルのピークのうちの最高のもので 10 division 以下になって分析の精度がわるくなる。

したがって、正確に分析するために必要な試料の最小量は、2成分試料の場合に、われわれのところの CEC 21-401 質量分析計では 4×10^{-2} ml NTP の程度である。

さて、1回の分析で走査に10分間かかるとすると、この間に試料留からイオン源に流れる試料は全体の約 1% であるから、残った 99% は普通は排気して棄てることになる。ではこの正味 1% の試料量だけで質量分析をすることはできないだろうか。このためにはもちろん特別な工夫が要るが、次のべるわれわれの微量気体試料分析法はその一つの解法である。

CEC 21-401 質量分析計では、指導書どおりに操作す