重畳場を利用した質量分析計

Mass Spectrometer with Crossed Electric and Magnetic Fields

松 田 久*

HISASHI MATSUDA

(1973年12月25日受理)

The merits of a mass spectrometer with crossed electric and magnetic fields are discussed. The electric field is assumed to be a toroidal one (field index c) and the magnetic field homogeneous. In the case $c = -1$ the stigmatic double focusing is obtained and the Barber's rule holds. If the toroidal electric field is produced by a cylindrical condenser having a pair of Matsuda plates, the directional focusing can be adjusted by changing the electric potential applied to the Matsuda plates and the velocity focusing can be adjusted by changing the ratio of electric and magnetic fields independently to each other. Therefore, all focal adjustments can be done electrically and no mechanical adjustment is necessary. This type of mass spectrometer works also as a single focusing apparatus under very weak magnetic field if appropriate potentials are applied to the condenser electrodes and Matsuda plates.

1. ま え が き

現在実用に供せられている質量分析装置は、単独の磁場を用いた単収束質量分析計や、単独電場と単独磁場を直列に組み合わせた二重収束質量分析計が大部分であって、電場と磁場を重ね合わせた重畳場を利用した装置はほとんどない。これは直交した電場と磁場をつくるために狭い磁極の間に垂直に電極を入れることが實際上困難なためであると考えられるが、重畳場にはこれから述べるように非常に良い点もあるので、特殊な目的にはもっと利用されてもよいのではないかと思われる。

重畳場を利用した装置として知られているものには、Hipple の発明したサイクロイド型質量分析計¹⁾ と Wien の速度選択器 (velocity filter)²⁾ とがあり、いずれも直交した一様電場と一様磁場とからなる ($\mathbf{E} \times \mathbf{B}$) 重畳場を利用している。また、一様磁場と円筒電場の組合せからなる重畳場については Henneberg が詳しく検討をしている。³⁾

この報文ではまず一般的な議論をして、重畳場を質量分析計に利用する場合にどのような長所があるかを調べ、それから特殊な目的に用いることができそうな例をいくつかあげることにする。また、重畳場をつくる方法についても工夫の可能性を考えてみた。

2. 一 般 論

重畳場の中のイオン軌道の一般的な計算は、「質量分析」誌上に講座として連載した“イオン光学(第1回)”に述べてあるので⁴⁾ここではその結果から出発することにする。

円筒座標 $r = a(1 + \rho)$, φ , $z = a\zeta$ を用いると、中心軌道 $r = a$ の近くのイオン軌道は、1次近似においてつぎの方程式により与えられる。

$$\frac{d^2 \rho}{d\varphi^2} = -\kappa_r^2 (\rho - \delta) \quad (1)$$

$$\frac{d^2 \rho}{d\zeta^2} = -\kappa_z^2 \zeta \quad (2)$$

*大阪大学教養部物理学教室 (豊中市待兼山町1の1)

Institute of Physics, College of General Education, Osaka University (1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka 560, Japan)

ただし

$$\kappa_r^2 = 3 + l - \frac{a}{a_m} (3 + l - n) + \left(\frac{a}{a_m}\right)^2 \quad (3)$$

$$\kappa_z^2 = -\frac{a}{a_e} (1 + l) - \frac{a}{a_m} n \quad (4)$$

δ は分散項で

$$\delta = \frac{\gamma + (2 - \frac{a}{a_m})\beta}{\kappa_z^2} \quad (5)$$

により与えられる。 γ と β はそれぞれ質量および速度の相対変化率で、中心軌道を通るイオンの質量と速度をそれぞれ m_0 および v_0 とするとき、いま問題にしているイオンの質量 m と速度 v は

$$m = m_0 (1 + \gamma) \quad (6)$$

$$v = v_0 (1 + \beta) \quad (7)$$

により与えられる。 a_e と a_m はそれぞれ電場のみ、あるいは磁場のみが単独に存在すると仮定したときの中心軌道半径で、中心軌道に沿った電場および磁場の強さを E_0 および B_0 とするとつぎの関係がある。

$$\frac{m_0 v_0^2}{a_e} = -e E_0 \quad (8)$$

$$\frac{m_0 v_0}{a_m} = -e B_0 \quad (9)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_e} + \frac{1}{a_m} \quad (10)$$

さらに l と n とは、それぞれ電場および磁場を中心軌道のまわりに Taylor 展開したときの 1 次の展開係数で、軌道平面内の電場と磁場は次式により与えられる。

$$E_r = E_0 (1 + l\rho + \dots) \quad (11)$$

$$B_z = B_0 (1 + n\rho + \dots) \quad (12)$$

したがって一様磁場は $n = 0$ により、また円筒電場は $l = -1$ によりそれぞれ表わされる。なお、ここで定義されている n は一般に使われている非一様磁場の field index n と符号が反対であることに注意されたい。また、トロイダル電場の field index $c = a/R_e$ と l との関係は

$$l = -(1 + c) \quad (13)$$

または

$$c = -(l + 1) \quad (14)$$

である。 R_e は等電位面の a に垂直な方向の曲率半径である。

重畳場の 1 次のイオン光学的な性質は(3), (4)および(5)式によりすべて表わされている。すなわち、 r 方向の収束性は(3)式で、 z 方向の収束性は(4)式で、また分散の性質は(5)式でそれぞれ与えられる。(5)式からすぐわかるように、 $a/a_m = 2$ であれば分散は β に無関係になるので、 $a/a_m = 2$ なる条件を満足するような重畳場を用いると、二重収束質量分析計をつくることができる。また単独の電場や磁場の場合と同様、扇形場として使うこともできるし、 $\kappa_r = \kappa_z$ であれば立体収束を行なわせることもできる。

3. 二重収束質量分析計

前節で述べたように、

$$\frac{a}{a_m} = 2 \quad (15)$$

ならば速度収束の条件が満足される。この場合には(10)式からわかるように

$$\frac{a}{a_e} = -1 \quad (16)$$

である。このことはつぎのことを意味する。すなわち、磁場の強さを半径 a でイオンを曲げる強さの 2 倍にする。同時に磁場で曲げる方向と反対の方向に電場をかけ、電場の強さは磁場の強さの半分にする。すると磁場の強さのちょうど半分が電場で打ち消されることになり、その結果、イオンは半径 a で曲げられる。したがって、速度収束の条件は電場と磁場の強さを調節することによって、イオン源や像の位置とは無関係に満足させられる。速度収束の条件を満足させると、方向の収束性を与える定数 κ_r と κ_z は次式で与えられる。

$$\kappa_r^2 = 2 + c + 2n \quad (17)$$

$$\kappa_z^2 = -c - 2n \quad (18)$$

電場として円筒電場、磁場に一樣磁場を用いる場合には、 $c = n = 0$ であるので $\kappa_r^2 = 2$ 、 $\kappa_z^2 = 0$ となる。したがって、方向の収束性は円筒電場のみの場合と全く

同様となる。ただし電極にかかる電圧は逆向きである。

r 方向と z 方向の同時収束、すなわち立体収束の条件は

$$c + 2n = -1 \quad (19)$$

であり、この条件が満たされると、 c と n の値の如何にかかわらず

$$\kappa_r = \kappa_z = 1 \quad (20)$$

となる。したがって、この場合の r 方向の収束性は一様磁場の場合と全く同様である。扇形場として用いるときは、Barber の法則がそのまま成立する。

条件(19)からわかるように、同筒電場を用いるときは、磁場は $n = -1/2$ の非一様磁場となり、一様磁場と組み合わせるべき電場は $c = -1$ のトロイダル電場である。 $c = -1$ の電場は、軌道平面に垂直な方向の曲り方が球面と反対になっているような、つまり馬の鞍のような形の電極によってつくることができるが、円筒コンデンサの電極の上下に補助電極 (Matsuda plate) をつけて、それに適当な電圧を与えることによっても実現することができる。⁵⁾

Fig. 1 はこのような電極構造の一例で、Matsuda plate に約 $0.25\phi_0$ の電圧を加えたときに $c = -1$ となる。重畳場の場合、電極を磁場の中に入れなければならないので、電極全体の高さをあまり高くできない点を考

えると、このように電極間隙と電極の高さとの比が $1:2$ であるような構造は都合がよい。さらにこのような電場を用いると、Matsuda plate の電圧を変えることによって c の値を自由に変化させることができるので、それによって κ_r を変化させ、焦点距離を自由に電氣的に調節することができる。

以上述べたように、この型の二重収束質量分析計では、速度収束は電場と磁場の強さを変えることによって調節し、方向収束は Matsuda plate の電圧を変えることによって調整できるので、両者の間に関連はなく、互に独立に全く電氣的手段のみによって焦点調節を行なうことができ非常に便利である。

従来の電場と磁場を直列に配置した二重収束質量分析計では、電磁石を互に垂直な 2 方向に動かして焦点調節をするが、方向収束と速度収束が互に関連しているため逐次法により二重収束点を求めなければならない、かなり面倒であったのに比べて、この装置では機械的な調節部分は全く不用で、簡単に二重収束の条件が見出せることになる。

一様磁場と $c = -1$ の電場を組み合わせた装置では、 r 方向の収束性が一様磁場のみを用いた場合と全く一致するので、電極を全部アースすると他の部分をそのままにして単収束質量分析計として働かせることもできる、したがって、目的に応じて同じ装置を単収束装置としても、あるいは二重収束装置としても使うことができる。二重収束装置として働かせるときには、磁

Fig. 1. Cross section of condenser electrodes having Matsuda plates.

場は2倍の強さが必要であるが、質量分散も2倍となる。

この種の装置を実際につくるとすると、90°型または60°型が適当であろう。

4. 磁場を弱くする方法

あまり大きい分解能は必要でないが、できるだけ簡単に質量分析をしたいという場合がよくある。たとえば、vacuum analyzerなどがこれである。このような場合すぐに考えられることは軌道半径を小さくすることであり、事実半径の小さい小型マス・スペクトロメーターがよく使われている。しかし、磁場の強さ B と軌道半径 a_m の間にはよく知られた。

$$Ba_m = 146 \sqrt{MV} \quad (21)$$

という関係があつて、イオンの質量 M と加速電圧 V が同じであるとすると、 a_m を小さくすれば当然 B を大きくしなければならない。強い磁場をつくるには電磁石も大きくなり、簡単なマス・スペクトロメーターという概念から遠ざかることになってしまう。そこで弱い磁場でも働くマス・スペクトロメーターが必要になってくる。

装置を二重収束にして加速電圧を下げるというのも一つの解決の方向であるが、あまり加速電圧を下げるとイオン源の能率が悪くなる心配がある。加速電圧を下げないで磁場を弱くする方法の一つの可能性が重畳場を用いた装置によって考えられる。

いま、イオン源で一定エネルギーで加速されたイオンが得られるものとして、 $\gamma + 2\beta = 0$ とする。すると(5)式は

$$\delta = \frac{1}{\kappa_r^2} \cdot \frac{a}{2a_m} \gamma \quad (22)$$

Table 1. Values of c , κ_r , κ_z corresponding to different a/a_m values. Magnetic field is homogeneous.

a/a_m	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
c	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	—
κ_r	1	1	1	1	1	1
κ_z	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0
c	1.006	1.025	1.064	1.133	1.25	
$\kappa_r = \kappa_z$	0.951	0.906	0.863	0.825	0.791	

となる。 a/a_m を小さくすると軌道半径 a は同じでも磁場を弱くすることができる。そのときの質量分散は(22)式で与えられる。これからわかるように、 κ_r が同じであれば、磁場を弱くすると共に分解能も低下する。

a/a_m がある値にきめたときの κ_r と κ_z は(3), (4)式で求められ、 c と n に関係しており、 κ_r が小さくなるようにすると質量分散を大きくすることができる。

一様磁場($n=0$)を用いた場合、 a/a_m のいろいろな値に対して、常に $\kappa_r=1$ とするような c の値およびそのときの κ_z の値をTable 1にあげておく。またTable 1の下段には、立体収束の条件 $\kappa_r = \kappa_z$ を満たすべき c の値とそのときの κ_r , κ_z の値も示してある。

以上述べたように、重畳場を用いた装置では c の値を調節することによって、 a/a_m を自由に、つまり磁場の強さを自由に変えることができる。勿論そのときには電場の強さも調節する必要があるが、これは容易に行なえることである。このような目的にも、Matsuda plateを用いたFig. 1の構造の電場は非常に都合がよい。とくに $\kappa_r=1$ の場合にはBarberの法則を満足するので、電場をつくる電圧とその極性およびMatsuda plateの電圧を調節することにより、単収束装置から二重収束装置まで(第3章参照)、また上述の弱い磁場で高質量域をカバーすることなど、すべての機能を同一の装置で行なわせることができる点は注目に値する。

5. 一 例

最後に一例として、軌道半径10 cmの装置を考えてみよう。Table 2に単収束、二重収束、あるいは弱磁場装置として働かせた場合の a/a_m , c の値と、磁場の強さおよび分解能があげてある。磁場の強さは加速電圧1000V, 質量数100の1価イオンに対する値である。分解能は0.1 mmのスリットを用いたときの半値幅であ

重畳場を利用した質量分析計

Table 2. An example of a mass spectrometer with crossed fields.
 $a=10\text{ cm}$, $\kappa_r=1$.

	a/a_m	c	B (gauss) at $A=100$ $V=1000\text{ V}$	R for $s=0.1\text{ mm}$	κ_z
Single focus	1	—	4500	1000	0
Double focus	2	— 1	9000	2000	1
Weak B	0.5	0.5	2250	500	0.5
〃	0.2	0.8	900	200	0.8
〃	0.1	0.9	450	100	0.9

る。どの場合でも $\kappa_r=1$ で、イオン源とコレクターの位置関係は同じである。すなわち、 $\phi=90^\circ$ ならば $l'=l''=10\text{ cm}$ であり、 $\phi=60^\circ$ ならば $l'=l''=17.3\text{ cm}$ である。 z 方向の収束性をきめる κ_z の値も Table 2 にあげておく。

Table 2 の最後に示した $a/a_m=0.1$ という場合では、磁場の強さは $A=100$ で 450 ガウスでよい。このような場合には、鉄を使わない空心のコイルで磁場をつくることも可能となるであろう。空心コイルを用いるとインダクタンスが小さいので、高速走査は楽になる。質

量数の大きいところは、パルス的に磁場走査をしてマス・スペクトルをとれば、発熱を避けることができる。

文 献

- 1) W. Bleakney and J. A. Hipple, *Phys. Rev.*, **53**, 521 (1938).
- 2) W. Wien, *Ann. Phys.*, **65**, 440(1898): **8**, 260(1902).
- 3) W. Henneberg, *Ann. Phys.*, **19**, 335(1934).
- 4) 松田 久, 質量分析, **12**, 47(1964).
- 5) H. Matsuda, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 850(1961): 質量分析, **17**, 8(1961).