

## 〔研究〕

# 線形型およびリフレクトロン型飛行時間式質量分析器

## A Linear Type and a Reflectron Type Time-of-Flight Mass Spectrometers

齋藤直昭 小山和義 谷本充司

N. SAITO

K. KOYAMA

M. TANIMOTO

Principles of a linear type mass spectrometer with a two-stage accelerator and a reflectron type mass spectrometer are discussed to attain a high mass resolution. We give guidelines for the optimum mechanical design for a linear type mass spectrometer with high mass resolution up to a few thousands.

### § 1 はじめに

原子、分子、クラスター、超微粒子の分析に必須なのは、質量分析である。質量分析器で重要な性能のひとつは質量分解能 (mass resolution) である。これは、どれだけ精密に (細かく) 計測できるかという値である。もうひとつの重要な性能は質量範囲 (mass range) であり、これは、どれほど広い質量範囲が測定可能かということである。

質量分析で粒子の素性を調べる場合、一種類の原子だけからなるクラスターでは、原子数が唯一のパラメタとなる。しかし、複数の原子種 (同位体原子、多種原子) からなるクラスターでは、質量から原子数と組成の二つのパラメタを求めなければならないので、この分析には高い質量分解能が必要となる。また、原子数が、数百個、数千個となった場合には、より広い質量範囲とより高い質量分解能が必要となる。

我々の研究では、原子が数個～数千個程度からなる物質 (クラスター) だけでなく、原子が数千個～数万個程度からなる物質 (超微粒子) にも注目している。というのは、原子や分子がクラスターや超微粒子のサイズ領域を経て、固体などの巨視的物性にどのように変化していくのかということにまで研究が発展してきているためである。加えて、これらの物質の特性を利用することにより、様々な新材料の開発が期待できるからである。これら領域を研究するためには、より高い質量分解能を持ち、より広い質量範囲が計測可能な分析器が必要である。

クラスター・超微粒子の研究に使用される質量分析器には、磁場や電場を利用して特定の質量のイオンのみを

選別して計測するもの、ある質量範囲のイオンをすべて同時に計測するものがある。前者の代表例は、磁場式分析器や四重極電場式分析器で、後者の代表例は飛行時間式分析器 (a time-of-flight mass spectrometer : TOF-MS) である。四重極電場式分析器では、数百万に至る非常に高い質量分解能を得ることができるが、一度に一つの質量の計測しか行えず、また、装置が非常に大型になるという欠点がある。他方、飛行時間式分析器では、ある質量範囲に含まれる粒子を一度の計測で検出でき、また、構造が比較的簡単であるが、質量分解能がさほど高くないのが欠点である。

飛行時間式分析器で高い質量分解能の性能を実現するために、これまでに幾つかの改良が加えられてきた。Wiley-McLarenら<sup>1)</sup>の提案した二段式の加速部を持つ線形式分析法 (以下「線形二段加速方式」と呼ぶ) は、構造が単純でありながら、数百程度の質量分解能が得られるので、よく使われている。Mamyrinら<sup>2)</sup>が提案したリフレクトロンを用いる分析法 (以下「リフレクトロン方式」と呼ぶ) では、数千程度の高い質量分解能を得ることができると云われている。しかし、リフレクトロン方式の分析器は、線形方式のそれに比べて構造が複雑である。

すでに我々は、卓上型であるが高性能なリフレクトロン方式の分析器の設計を報告している<sup>3)</sup>。最近、この分析器を実際に作製したので、まず、これによって得られたデータの一例を紹介する。Fig.1は、アルミニウム (Al) クラスターの質量スペクトルデータの一例 (質量範囲 100,000amu程度まで、分解能4,000) である。アルミニウム原子1個から、アルミニウム原子が数千個からなるクラスターまでの広い範囲が計測されている。また、Fig.1bやFig.1cから分かるように、サイズ1個1個ごとに

KEY WORDS :分子, クラスター, 超微粒子, 質量分析, 二段加速, 飛行時間式, 分析器

## § 2 分析方式の原理

分析できている。また、この質量スペクトルデータには、1個のクラスターだけでなく、2個のクラスターも存在していることもわかる。全長1.8m以下の卓上サイズでありながら、このように高い質量分解能（初期調整段階で4,000以上、周辺機器整備後の達成目標20,000）と広い質量範囲（1amu～100万amu程度まで）の性能を持つ分析器を開発し、様々なクラスター・超微粒子の物性研究を開始している。<sup>4)</sup>

物理・化学や材料の研究だけでなく、大気分析、生体高分子分析、医療など様々な分野でも、微小な物質の高性能な分析装置技術がますます望まれている。多くの分野での広義な応用のために、経済的であり、かつ、簡易である高性能な装置が必要となっている。

さらに高い質量分解能と広い質量範囲を目指し、より高性能な分析器開発を追求することも必要であるが、他方、簡易であるが適度な性能を持つ分析装置の開発も重要な課題である。本論文では、線形型飛行時間式質量分析法とリフレクトロン型飛行時間式質量分析法の原理を示し、両者に共通する点と異なる点を検討する。その上で、線形二段加速方式に基づく分析器の設計例を紹介する。通常、線形二段加速方式の分析器での質量分解能は高々数百と考えられているが、最適設計により数千程度の高い質量分解能が実現可能であることを示す。

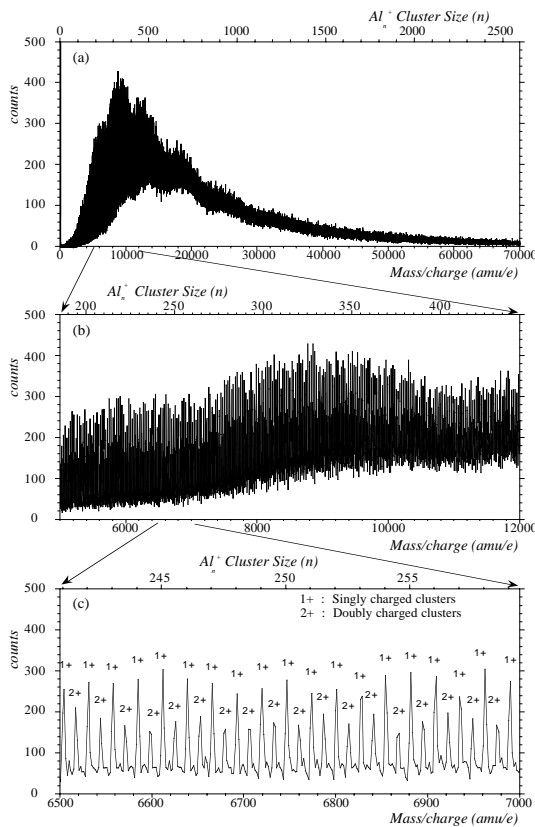


Fig.1 Mass spectrum of Al clusters

### 2.1 飛行時間分析器について

飛行時間式分析法の基本原理は、イオンを加速して一定の距離を自由飛行させた後で、検出器まで至るまでの飛行時間を測定するものである。通常、加速には一定距離内での定常電場を用いるので、加速後の全てのイオンは一定のエネルギーを得る。飛行時間は質量の平方根に比例するので、飛行時間の測定により質量を求めることができる。この手法では、飛行時間（Time-of-Flight）を計測して質量を求めるので、この方式に基づく分析法をTOFと略して呼ぶことが多い。

この章の以下では、線形二段加速方式及びリフレクトロン方式の分析法での飛行時間を規格化した表式で示し、質量分解能に関する比較を行う。

### 2.2 線形二段加速方式

Fig.2に、線形二段加速方式での装置構成を模式的に示

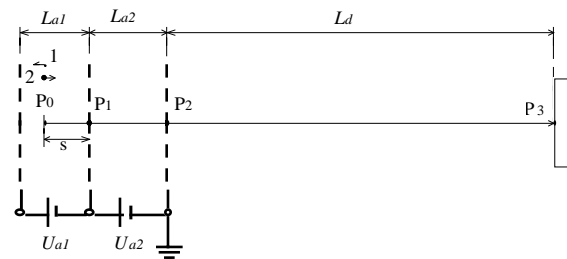


Fig.2 Schematic diagram of a linear type time-of-flight mass spectrometer with a two-stage accelerator.

す。イオンはP0近傍からP1までの間に空間的に均一な電場で加速され、次いで、P1からP2の間で空間的に均一な電場で加速された後、無電場空間を自由飛行して検出器上のP3に至る。また、イオンはP0近傍から出発する際に加速方向に初期速度を持っており、この分布の平均はゼロであるとする。例えば、Fig.2内に示したイオン1は加速方向と反対向き、イオン2は加速方向の向きに初期速度を持っている。

全飛行時間 $t_{total}$ は次のように表せる。

$$t_{total} = \sqrt{\frac{m}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \frac{2L_{a1}}{qU_{a1}} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1}} \pm \sqrt{K_{ini}} \right) \\ & + \frac{2L_{a2}}{qU_{a2}} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1} + qU_{a2}} - \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1}} \right) \\ & + \frac{L_d}{\sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1} + qU_{a2}}} \end{aligned} \right\}$$

式(2-1)

$K_{ini}$  は加速方向に持っていた初期速度による初期エネルギーであり，第一項内の正負の二重符号 $\pm$ は初期速度が加速方向と反対（Fig.1中の粒子1）か加速方向と同じ向き（Fig.2中の粒子2）かに依って決まる。

表式を簡単化するために，質量 $m$ を持つ粒子の加速後の（すなわちFig.2中のP2での）平均のエネルギー $K_0$ ，エネルギーの相対的分布 $\delta$ と $\epsilon$ ，長さ $L_0$ ，電位 $U_a$ ，エネルギーなどの量を次のように定義・規格化する。

$$\begin{aligned} K_0 &\equiv \langle K_{ini} \rangle + \frac{\langle s \rangle}{L_{a1}} q U_{a1} + q U_{a2} \\ \delta &\equiv \frac{K_{ini} - \langle K_{ini} \rangle}{K_0} \\ \epsilon &\equiv \delta + \frac{s - \langle s \rangle}{L_{a1}} a_1 \end{aligned} \quad \text{式 (2-2)}$$

$$\begin{aligned} L_0 &\equiv L_{a1} + L_{a2} + L_d \\ l_i &\equiv \frac{L_i}{L_0} \quad (i = a_1, a_2, d) \\ a_1 &\equiv \frac{q U_{a1}}{K_0}, \quad a_2 \equiv \frac{q U_{a2}}{K_0} \end{aligned} \quad \text{式 (2-3)}$$

は初期速度の分布に伴う初期エネルギーの分布である。また， $\delta$ は加速終了後の全エネルギーの分布であり， $\epsilon$ と初期位置の分布に起因するエネルギー分布の二つの成分からなる。

飛行時間 $t_{total}$ は次のように整理された形で表せる。こ

$$t_{total} = L_0 \sqrt{\frac{m}{2K_0}} g(\epsilon, \delta, a_2, a_1) \quad \text{式 (2-4a)}$$

$$\begin{aligned} g(\epsilon, \delta, a_2, a_1) &\equiv \pm 2 \frac{l_{a1}}{a_1} \sqrt{\delta} + \frac{l_d}{\sqrt{1+\epsilon}} \\ &+ 2 \frac{l_{a2}}{a_2} \sqrt{1+\epsilon} + 2 \left( \frac{l_{a1}}{a_1} - \frac{l_{a2}}{a_2} \right) \sqrt{1+\epsilon - a_2} \end{aligned} \quad \text{式 (2-4b)}$$

$$g_0 \equiv g(0, 0, a_2, a_1) \quad \text{式 (2-4c)}$$

ここで， $g(\epsilon, \delta, a_2, a_1)$ は無次元の実効的飛行時間である。

### 2.3 リフレクトロン方式

Fig.3に，リフレクトロン方式での装置構成を模式的に示す。ここでは，一段式主加速と二段式リフレクトロンを考える。イオンはP0近傍からP1までの間に空間的に均一な電場で加速され，次いで，P1からP2の間で無電場空間を飛行する。P2からP3の空間的に均一な電場で減速され，P3からP4に至る間に空間的に均一な電場で反射された後，P4からP5に至る間に空間的に均一な電場で加速されて，ついで無電場空間を飛行して検出器上のP6に至る。

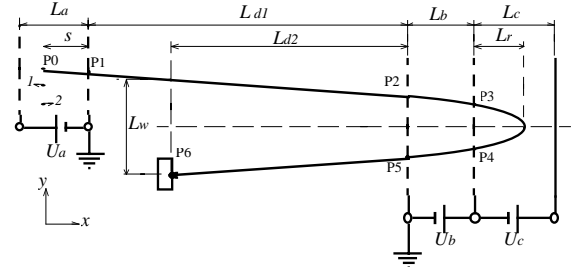


Fig.3 Schematic diagram of a time-of-flight mass spectrometer with a single-stage accelerator and a two-stage reflector.

飛行時間 $t_{total}$ は次のように表せる。

$$t_{total} = \sqrt{\frac{m}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} &\frac{2L_a}{qU_a} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a} \pm \sqrt{K_{ini}} \right) \\ &+ \frac{4L_b}{qU_b} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a} - \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a - qU_b} \right) \\ &+ \frac{4L_c}{qU_c} \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a - qU_b} + \frac{L_{d1} + L_{d2}}{\sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a}} \end{aligned} \right\} \quad \text{式 (2-5)}$$

表式を規格化するために，質量 $m$ を持つイオンの加速後の（すなわちFig.3中のP1での）平均のエネルギーを $K_0$ とし，エネルギーの相対的分布 $\delta$ と $\epsilon$ ，長さや電位を次のように定義・規格化する。

$$\begin{aligned} K_0 &\equiv \langle K_{ini} \rangle + \frac{\langle s \rangle}{L_a} U_a \\ \delta &\equiv \frac{K_{ini}}{K_0} \\ \epsilon &\equiv \delta + \frac{s - \langle s \rangle}{L_a} U_a \\ L_0 &\equiv L_a + \frac{L_{d1} + L_{d2}}{2} + L_b + L_c \\ l_i &\equiv \frac{L_i}{L_0} \quad (i = a, d_1, d_2, b, c) \\ l_d &\equiv \frac{l_{d1} + l_{d2}}{2} \\ i &\equiv \frac{e U_i}{K_0} \quad (i = a, b, c) \end{aligned} \quad \text{式 (2-7)}$$

飛行時間 $t_{total}$ は次のように整理された形で表せる。

$$t_{total} = L_0 \sqrt{\frac{m}{2K_0}} f(\epsilon, \delta, b, c) \quad \text{式 (2-8a)}$$

$$\begin{aligned} f(\epsilon, \delta, b, c) &\equiv \pm 2 \frac{l_a}{a} \sqrt{\delta} + \frac{2l_d}{\sqrt{1+\epsilon}} \\ &+ \left( \frac{2l_a}{a} + \frac{4l_b}{b} \right) \sqrt{1+\epsilon} + 4 \left( \frac{l_c}{c} - \frac{l_b}{b} \right) \sqrt{1+\epsilon - b} \end{aligned} \quad \text{式 (2-8b)}$$

$$f_0 \equiv f(0, 0, b, c) \quad \text{式 (2-8c)}$$

ここで、 $f(\epsilon, \delta, b, c)$ は無次元の実効的飛行時間である。

また、二段式主加速と二段式リフレクトロンを併用した場合は、実効的飛行時間は次のようになる。

$$fg(\epsilon, \delta, a_2, a_1, b, c) = \pm \frac{2l_{a1}}{a_1} \sqrt{\delta} + \frac{2l_d}{\sqrt{1+\epsilon}} + 2 \left( \frac{l_{a1}}{a_1} - \frac{l_{a2}}{a_2} \right) \sqrt{1+\epsilon-a_2} \\ + \left( \frac{2l_{a2}}{a_2} + \frac{4l_b}{b} \right) \sqrt{1+\epsilon} + 4 \left( \frac{l_c}{c} - \frac{l_b}{b} \right) \sqrt{1+\epsilon-b}$$

式 (2-9)

### § 3 線形二段加速方式とリフレクトロン方式の共通点と違い

式 (2-4b) と式 (2-8b) で示した実効的飛行時間  $g(\epsilon, \delta, b, c)$  と  $f(\epsilon, \delta, b, c)$  は係数 2 だけ異なるだけで、 $\delta$  と  $\epsilon$  の関数としては全く同じ形である。係数 2 の違いは、リフレクトロンではイオンが往復することに起因する。

式 (2-4b) と式 (2-8b) を考察してみると、共に、第 1 項目は初期速度の分布に関係した項 ( "turn-around" time と呼ばれる ) であり、残りの他の項は初期位置の分布と初期速度 ( エネルギー ) の分布を成分とする  $\delta$  の関数である。高い質量分解能を得るためには、"turn-around" time を小さくすることと、エネルギーの分布  $\delta$  について収束するような条件を選ぶ必要がある。これら質量分解能の上限を決める要素について、線形二段加速方式とリフレクトロン方式について検討・比較する。

#### 3.1 エネルギーの分布による分解能の上限

エネルギーの分布  $\delta$  に無関係に高い質量分解能を得るためには、飛行時間の  $\delta$  に関する一次の収束と、二次の収束が共にゼロになるような条件を用いればよいと云われている。

線形二段加速方式の場合

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} g(\epsilon, \delta, a_2, a_1)_{\epsilon=0} = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} g(\epsilon, \delta, a_2, a_1)_{\epsilon=0} = 0$$

式 (3-1a, b)

リフレクトロン方式の場合

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} f(\epsilon, \delta, b, c)_{\epsilon=0} = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} f(\epsilon, \delta, b, c)_{\epsilon=0} = 0$$

式 (3-2a, b)

実は上の条件で得られる解のすぐ近傍に、もうすこしだけよい高い質量分解能を与える解がある。この近似解

を求める条件式もあり、また、厳密解は反復法などで数値的に求めることができる。しかし、質量分解能の精密な上限値を見出すことが本論文での目的ではないので、ここでは、条件式 (3-1a, b) や (3-2a, b) の条件で得られる解を用いることとする。

さて、 $g(\epsilon, \delta, b, c)$  と  $f(\epsilon, \delta, b, c)$  は、

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} g(\epsilon, \delta, a_2, a_1) = -\frac{l_d}{2} (1+\epsilon)^{-3/2} \\ + \frac{l_{a2}}{a_2} (1+\epsilon)^{-1/2} + \left( \frac{l_{a1}}{a_1} - \frac{l_{a2}}{a_2} \right) (1+\epsilon-a_2)^{-1/2}$$

式 (3-3)

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} f(\epsilon, \delta, b, c) = -l_d (1+\epsilon)^{-3/2} \\ + 2 \left( \frac{l_a}{2a} + \frac{l_b}{b} \right) (1+\epsilon)^{-1/2} + 2 \left( \frac{l_c}{c} - \frac{l_b}{b} \right) (1+\epsilon-b)^{-1/2}$$

式 (3-4)

であるので、線形二段加速方式とリフレクトロン法で、

$$l_d \leftrightarrow l_d \\ \frac{l_{a2}}{a_2} \leftrightarrow \frac{l_a}{2a} + \frac{l_b}{b} \\ \frac{l_{a1}}{a_1} \leftrightarrow \frac{l_a}{2a} + \frac{l_c}{c} \\ a_2 \leftrightarrow b$$

式 (3-5)

のように置き換えることで、条件式 (3-1a, b) と条件式 (3-2a, b) は全く同じものになる。すなわち、線形二段加速法でもリフレクトロン法でも、エネルギーの分布  $\delta$  を補正する働きは全く同じであることがわかる。さらに、式 (3-5) で  $l_a=0$  とすれば、線形二段加速方式とリフレクトロン法の同一性がより一層明らかに理解できる。

式 (3-1a, b) の解の表記を簡単にするために、以下の式が成り立つ場合を考える。

$$\langle s \rangle = L_a \\ a_1 + a_2 = 1$$

式 (3-6)

ただし、これらの式は一方から他方が導かれる。このとき、式 (3-1a, b) の解は式 (3-7) となる。また、これらを  $a_2$

$$l_{a2} = \frac{a_2(3a_2-2)}{\left\{ 2(1-a_2)^{5/2} + 5a_2 - 2 \right\}} \\ l_{a1} = \frac{(1-a_2) \left\{ 2(1-a_2)^{3/2} + 3a_2 - 2 \right\}}{\left\{ 2(1-a_2)^{5/2} + 5a_2 - 2 \right\}} \\ l_d = \frac{2a_2}{\left\{ 2(1-a_2)^{5/2} + 5a_2 - 2 \right\}} \\ l_{a1} + l_{a2} + l_d = 1$$

式 (3-7)

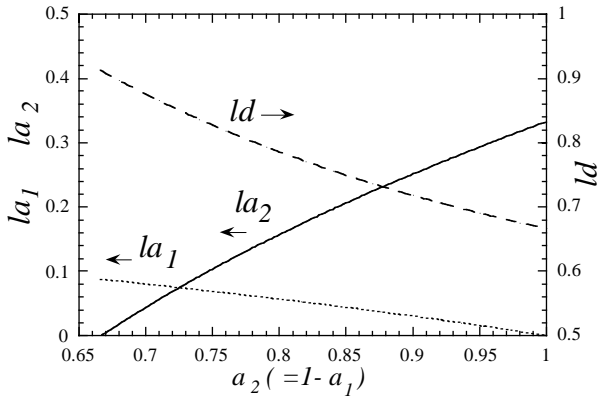


Fig.4 The optimum parameters as a function of  $a_2$ .

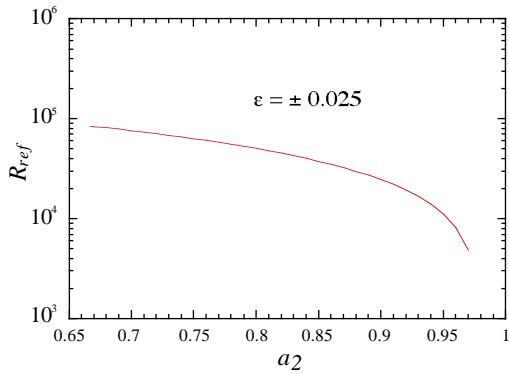


Fig.5 Resolution limit  $R_{ref}$  for  $\epsilon = \pm 0.025$  as a function of  $a_2$ .

の関数としてプロットしたものをFig.4に示した。また、エネルギーの分布が  $\epsilon = \pm 0.025$  の場合にどれだけの分解能  $R_{ref}(\epsilon = \pm 0.025)$  が得られるかをFig.5に示す。数万以上の質量分解能が得られることが分かる。

以上述べたように、線形二段加速方式でのエネルギーの分布に起因する質量分解能の上限は、リフレクトロン法のそれと同じであることを示した。しかし、通常、線形二段加速方式で得られる質量分解能は、リフレクトロン法のその1/10程度であると考えられている。これは何故であろうか。一次収束の条件式(3-1a)と二次収束の条件式(3-1b)を共に満たすためには、長さに関しては、Fig.4からも明らかなように  $l_{a2} + l_{a1} > 0.0878$  である必要があり、加速部をこれより小さく作ることができない。しかし、一次収束の条件式(3-1a)を満たすためだけなら、分解能の上限は低くなるものの、加速部の大きさを制限されることもなく小さく作ることができる。この理由により、実は、線形二段加速方式を用いる分析器の多くの場合では、条件式(3-1a)と(3-1b)を共に満たすように設計されていないのである。

本節では、一次収束の条件式(3-1a)と二次収束の条件式(3-1b)を共に満たすように設計・製作することにより、エネルギーの分布に関する補正では、線形二段加速方式を用いる分析器でもリフレクトロン方式と同等の

高い分解能が得られることを示した。

### 3.2 "turn-around" timeによる分解能の上限

式(2-4b)と式(2-8b)で示した実効的飛行時間  $g(a_1, a_2)$  と  $f(a_1, a_2, b, c)$  の第1項目、すなわち  $d$  に関する項は、"turn-around" time と呼ばれる時間を実効的飛行時間に換算したものである。初期速度がゼロを中心に  $\pm v_0$  に分布する場合、すなわち

$$\delta \leq \frac{m v_0^2}{2 K_0}$$

式(3-8)

の場合を考えよう。"turn-around" timeの物理的意味は次の通りである<sup>5)</sup>。Fig.2やFig.3に示したような、同じ初期位置から出発する同じ質量で同じ初期エネルギーを持つイオン1とイオン2を考える。ただし、イオン1は加速方向と反対に初期速度を持っており、イオン2は加速方向に初期速度を持っているとする。イオン1は初め電場による加速方向と反対に進むが、電場で減速され停止し、やがて加速されて初期位置に戻ってくる。初期位置に戻った時の速度はイオン2の初期速度と同じであり、以後はイオン2と同じ飛行時間を経て検出器に至る。すなわち、イオン1はイオン2よりこの往復の時間("turn-around" time)だけ必ず飛行時間が長くなる。この例から明らかなように、この"turn-around" timeは線形二段加速方式でもリフレクトロン方式でも補正できない。

"turn-around" timeによって決まる質量分解能の上限  $R_{tat}$  は次のように与えられる。

線形二段加速方式の場合

$$R_{tat}(\delta) = \frac{g_0}{4 \frac{l_{a1}}{a_1} \sqrt{\delta}}$$

式(3-9a)

リフレクトロン方式の場合

$$R_{tat}(\delta) = \frac{f_0}{4 \frac{l_a}{a} \sqrt{\delta}}$$

式(3-9b)

エネルギーの分布に無関係に高い質量分解能を得るために3.1で求めた最適値を用いると、

線形二段加速方式の場合

$$R_{tat}(\delta) \approx \frac{1.1}{\sqrt{\delta}}$$

式(3-10a)

リフレクトロン方式の場合

$$R_{lat}(\delta) \approx \frac{0.55}{l_a \sqrt{\delta}} \quad \text{式 (3-10b)}$$

となる。線形二段加速方式では、式 (3-9a) の分母の  $l_{a2}/a_2$  が上に述べたエネルギー分布を補正するためにその値があらかじめ決められてしまうのに対し、リフレクトロン方式では分母の  $l_a$  が任意に決められるという違いがある。通常  $l_a=0.01 \sim 0.05$  程度の大きさであるので、リフレクトロン方式の方が線形二段加速方式より一桁～二桁以上大きな  $R_{lat}$  を持つことができる。これが、線形二段加速方式がリフレクトロン方式より低い質量分解能しか持ち得ない要因の一つである。次章「§4 設計例」で具体例を挙げるが、エネルギーの分布に関する一次の収束と二次の収束条件を共に満たすように設計すると、線形二段加速方式での最終的な質量分解能は主に  $R_{lat}$  で決まってしまう。

しかし、線形二段加速方式でも、 $R_{lat}$  を大きくするために、“turn-around” time を無視できるような大きな加速エネルギーの値を用いればよい。他方、大きな加速エネルギーを用いると、実際の飛行時間が短くなるので、他の実際の個々の時間分解能によって制限される分解能の上限は逆に小さくなってしまふ。これらの双方を考慮しなければならない。

考慮しなければならない時間分解能として、イオン化レーザーに関連する時間分解能  $t_{laser}$ 、粒子検出器など計測器の時間分解能  $t_{detector}$  が挙げられる。粒子は Fig.2 や Fig.3 の上方向から P0 近傍に導入されてイオン化レーザーの照射によりイオンとなる。 $t_{laser}$  はイオン化レーザーのパルス幅やジッタで決まる時間分解能のことである。これらで決まる質量分解能の上限  $R_{time}$  は次のように定義できる。

$$R_{time} = \frac{t_{total}}{\Delta t_{time}} = \frac{L_0 f_0}{\Delta t_{time}} \sqrt{\frac{m}{2K_0}} \quad \text{式 (3-11a)}$$

$$\Delta t_{time} = \sqrt{\Delta t_{laser}^2 + \Delta t_{detector}^2} \quad \text{式 (3-11b)}$$

その他の要因による時間分解能を考慮する必要がある場合は、式 (3-11b) に合わせて考えればよい。

$R_{turn}$  と  $R_{time}$  は共に粒子の質量と加速エネルギーに依存するので、これらを合わせて決まる質量分解能の上限を  $R_{energy}$  と定義できる。

$$R_{energy} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_{turn}^2} + \frac{1}{R_{time}^2}}} \quad \text{式 (3-12)}$$

$R_{turn}$  は加速エネルギーに関する増加関数、他方、 $R_{time}$  は減少関数であるので、最適な加速エネルギーが存在することになる。 $R_{energy}$  の最大値は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned} \text{Max}[R_{energy}] &= \frac{L_0 g_0}{2} \sqrt{\frac{a_1}{2 \Delta t_{time} v_0 L_{a1}}} \\ m &= K_0 \frac{\Delta t_{time}}{2 v_0} \frac{a_1}{L_{a1}} \end{aligned} \quad \text{式 (3-13)}$$

さて、本節では、式 (3-8) のように初期速度がゼロを中心に  $\pm v_0$  に分布する場合を考察し、これによって生ずる“turn-around” time は線形二段加速方式でもリフレクトロン方式でも補正できないことを述べた。他方、初期速度がゼロでない有限の値を中心に分布する場合もある。この場合の初期速度の分布は、リフレクトロン方式では補正できるが、線形二段加速方式では補正できない。これも、線形二段加速方式とリフレクトロン方式の違いのひとつであるが、本論文ではこの事実を指摘するだけに留める。

## § 4 設計例

§ 3 で考察したように、線形二段加速方式の本来持つ最高性能を実現するように設計し、また、初期エネルギーや装置の時間分解能で決まる質量分解能が最大となるように加速エネルギーの大きさを選ぶことで、線形二段加速方式でも十分に高い質量分解能を実現できることが分かった。本節では、線形二段加速方式の場合の最適設計例を、全長 0.5 m 及び 1.0 m 程度の場合について、紹介する。

Fig.4 から明らかのように、 $a_2$  の値は、およそ 0.67 以上の値を使用しなければならない。しかし、 $a_2$  値に 0.67 に近い値を採用し、それに依って決められる最適パラメタを使用した方が、全体に対する加速部の長さの割合を小さくすることができ、かつ、 $R_{ref}$  についてはより高い分解能が得られる。他方、 $R_{energy}$  で決められる分解能の上限については、 $l_{a1}/a_1$  で効いてくるので、あまり関係がない。故に、設計に当たっては、 $a_2=0.7$  という値を用いて、各パラメタ（装置寸法）を求めることとした。なお、 $L_{a1}$  の値は、 $\langle s \rangle$  より十分大きな値であれば良い。また、粒子の初期位置のばやけ、初期エネルギーのばやけ、装置系の時間分解能  $t_{time}$  などの値は、我々の実験条件である次の値を用いた。

$s = \pm 1.0 \text{ mm}$  (イオン化レーザーの照射径 2 mm)

$v_0 = \pm 3 \text{ m/s}$

$t_{time} = 5.385 \text{ nsec}$  ( $t_{laser} = 5 \text{ nsec}$ ,  $t_{detector} = 2 \text{ nsec}$ )  
式(4-1)

最終的な質量分解能の上限 $R_{total}$ は $R_{ref}$ と $R_{energy}$ とを用いて次のように定義できる。

$$R_{total} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_{ref}^2} + \frac{1}{R_{energy}^2}}}$$

式(4-2)

実際の寸法と得られる諸数値を表1に示した。エネルギーの分布に関する一次の収束と二次の収束条件を共に満たすように設計したので、 $R_{ref}$ は百万以上の大きさにまで到達している。最終的な質量分解能の上限 $R_{total}$ として4,000~6,000の値が導かれた。§ 3.2で考察したように、この値を決めているのは、 $R_{ref}$ でなく、 $Max[R_{energy}]$ であることがわかる。

$R_{ref}$ の計算数値は、装置の寸法や電場の設定などが厳密に行われた場合であって、実際の装置で得られる値はこの1/10~1/100であると考えたほうがよい。しかし、このことを考えても、 $R_{ref}$ として一万以上の十分に高い値を達成できることになる。他方、 $Max[R_{energy}]$ は装置のサイズや電場の設定などの詳細には依存しないので、こちらの値は実際に実現できる値と考えてよい。故に、 $R_{total}$ として実際にこの程度の値が実現できるものと考えて良い。

さらに高い質量分解能の上限 $R_{total}$ を得るためには、 $v_0$ や $t_{time}$ の寄与を改善することが必要となる。具体的には、 $v_0$ や $t_{time}$ そのものの値を小さくすること、あるいはそれらを相対的に小さくするために $L_0$ を大きくすること(装置を大きくすること)が必要となる。また、実際の実験の内容によっては、さらに高い質量分解能の上限 $R_{total}$ を得るために、 $R_{ref}$ は低い値になっても $Max[R_{energy}]$ を高い値にすることが必要となろう。この場合、加速部を小さく作ること、すなわち、一次収束の条件式(3-1a)だけで装置を設計するというのも改めて考察しなければならない。しかし、加速部を小さく作ると、別の問題が生じてくることを指摘しておく。つまり、加速部に用いる電極メッシュを通過する際に粒子が散乱されるので、この要因に基づいて決められる分解能の上限が低下してしまうのである。この具体的な値は実験条件に関わっているので、この詳細については本論文では触れない。

表1 分析器の設計例

設計値	備考		
	全長0.5mの場合	全長1.0mの場合	
$La1$	50.00mm	100.00mm	
$\langle s \rangle$	36.74mm	73.48mm	$\langle s \rangle / L_0 = 0.08044$
$La2$	20.00mm	40.00mm	$la2 = 0.04379$
$Ld$	400.00mm	800.00mm	$ld = 0.87577$
$\langle s \rangle + La2 + Ld$	456.74mm	913.48mm	
$g_0$	1.22608		
$al$	0.408		
$a \text{ at } \langle s \rangle$	0.300		
$a2$	0.700		
$R_{ref}(\text{ )}$	2,210,000 ( $= \pm 0.00816$ )	17,700,000 ( $= \pm 0.00408$ )	$s = \pm 1.0\text{mm}$ に対応
$Max[R_{energy}]$	4,400	6,300	
$Max[R_{total}]$	4,400	6,300	

## § 5 まとめ

線形型飛行時間式質量分析法とリフレクトロン型飛行時間式質量分析法の原理を示し、両者に共通する点と異なる点を比較・検討した。線形型分析法の場合でも、最適設計を行うことにより数千に達する高い分解能が実現できることを示した。また、実際の設計例として全長0.5mと1mの場合の最適の設計例を示した。これら装置では、4,000あるいは6,000以上に及ぶ高い質量分解能が実現できる。

本論文で述べた質量分解能を決める各種要因の他に、レンズ系で決まる質量分解能の上限がある。また、加速の開始以降にイオンから一部の粒子が放出されることによる分解能の低下という問題もある。これらについては、実験条件などを含めて個別に考察しなければならないので、本論文では取り上げなかった。

我々はすでに、リフレクトロン型の飛行時間式質量分析器の詳細を検討し、各要因ごとの質量分解能の上限値を解析的に示し、現実にあった経済性の良い設計指針を示している<sup>3)</sup>。本論文は、その報告と相補するものであるので、この報告も参照していただきたい。

## 参考文献

- 1) W. C. Willet and I. H. McLaren, Rev. Sci Instrum. 26 (1955) 1150.
- 2) B. A. Mamyrin, V. I. Karataec, D. V. Shmikk and A.

Zagulin, Sov. Phys. JETP. 37 (1973) 45.

3) 齋藤直昭, 小山和義, 谷本充司, 電子技術総合研究所彙報 61 11 (1997) 529.

4) N. Saito, K. Koyama, M. Tanimoto, to be published in Chem. Phys. Lett. (1999)

5) W. C. Wiley, Rev. Sci. Inst 26 (1995) 1150.

(1998.11.25受付)

## 著者紹介



齋藤直昭

Naoaki SAITO

エネルギー基礎部, クラスター成膜材料ラボ

E-mail: naoaki@etl.go.jp

クラスター・超微粒子の生成制御と物性に関する研究に従事。



小山和義

Kazuyoshi KOYAMA

エネルギー基礎部, クラスター成膜材料ラボ, 高

エネルギープラズマラボ

E-mail: k.koyama@etl.go.jp

高強度レーザーとプラズマの相互作用に関する研究に従事。



谷本充司

Mitsumori TANIMOTO

エネルギー基礎部, クラスター成膜材料ラボ, 高

エネルギープラズマラボ

E-mail: tanimoto@etl.go.jp

レーザー・プラズマ応用に関する研究に従事。