修士学位論文

論文題目　^{1}H, ^{16}O, ^{32}S 原子質量精密測定

昭和 43 年 2 月 20 日

専攻名　物理学

氏　名　松尾武清

大阪大学大学院理学研究科

修士学位論文

論文題目

^{1}H，^{16}O，^{32}S 原子質量精密測定

松尾武清

目次

I 序論

原子質量の精密な値は原子核の研究上重要な量であるので 1940年頃 Mattauch[1] により始めて Mass table なるものが作成されて以後何回か新しい table が作られてきた。原子質量の測定法としては Mass-Spectroscopy による方法と Q-value から求める方法と Microwave Spectroscopy による方法とがある。

1960年に Mattauch, Wapstra et.al により前者について それまでの実験 data より適切なものを選んで電子計算機により最小二乗法で各々の Nuclide についてのかなり信頼のおける いわゆる Mass table が作成された。[2]

Mass Spectroscopy の data として採用されたのは Brookhaven の L. Smith による Mass Synchrometer による data と Minnesota Group の Nier-Jhonson 型の Mass spectrometer による data だけであった それらの data の信頼度を示す consistency factor は 2.5 である。* 一方 Q-value の方からのは M.I.T., C.I.T. 等多くの場所での data をもとにしており consistency factor は 0.6 である その後 Mass Spectroscopy の方では装置の分解能を上げる等の改良がなされ また Minnesota Group により $70 < A < 130$ の領域で精力的な測定が行われ[3] また Hamilton Group により $^{Z}X\,^{37}Cl - {}^{Z+2}X\,^{35}Cl$ doublet の測定が High precision で行われた[4] その結果 consistency factor も 1.5 とかなりよくなった。

* 最小二乗法で data を処理するとき 測定値につけられた 誤差を weight にして adjusted value を計算するのであるが 全体からみて mass spectroscopy からの data につけられた 誤差は 妥当な値をうるには 小さすぎると判断され、すべての誤差を 2.5 倍して 計算された。 この factor を consistency factor と呼んでいる。

一方 Q-value の方では 新しい Group が加わり
かつ Solid State counter の発達等とあいまって
calibration energy の測定精度が上り かつ
多くの 精度の良い data が蓄積された。
そこで 1964年に 再び Mattauch, Wapstra
et. al. により 新しい よりすぐれた 電子計算機の
プログラムにより 新しい Mass table が作成された。(5)
ところが Mass Spectroscopy の data には 測定した
グループにより error の範囲をこえる discrepancy
が存在する核種がある。例えば ^{35}Cl ^{37}Cl に
ついて Fig 2 に示してある。
したがって Mass spectroscopy の data の絶対精度
を上げるためには 装置の分解能を上げ 測定
精度を上げると同時に 世界の各地で独立に
測定を行う必要があると考えられる。
Minnesota Group の値だけでは それらがいかに
internal consistency がよくても systematic error
がはいる恐れがある。
装置を大型にする事により分解能を上げる
ことが行われたが それも限界にきたとき
H. Matsuda により r^{-1} 分散磁場を使用する
ことにより linear dimension を大きくしないで
分解能を上げる方法が考案され(6) それを
使用した Spectrometer が最近完成した。(7)
その装置を使用して測定を行っているのであるが
今回は以下簡単に記す理由から 主に水素
原子質量の精密測定を行った。

つまり原子質量の単位として以前は $^{16}O = 16$ (exact) とされていたがこれを一次標準とした場合に直接比較をなしうるものが非常に少ない等の理由から1960年以降 $^{12}C = 12$ (exact) が一次標準となった。この場合化学的原子量を基礎として得られた常数の数値をあまり変えなくてすむ。

Mass spectroscopy で測定する場合は doublet 法が使われるがその場合質量既知の成分として Hydrocarbon がよく使用されるので水素原子も2次標準として大変重要な意義を持ってくる。

水素原子質量の精密測定はいくつかの方法でいくつかの場所で行われている。(8) (9) (10) Fig 1 参照。しかしまだ完全に確定された値とは云えない。

そこでイオウを含んだ新しい Mass doublet を測定することにより水素原子質量の精密測定を行った。

$12H - C = \Delta m$ なる Mass difference を求めるのであるが

$$C_3H_8 - CS = \Delta m_1 \quad \text{------} \quad ①$$

$$C_2H_6S - C_5H_2 = \Delta m_2 \quad \text{------} \quad ②$$

なる2つの doublet を測定すると $\Delta m = \Delta m_1 + \Delta m_2$ なる関係があるから Δm が求まりさらに $^1H = \frac{1}{12}(^{12}C + \Delta m)$ より ^1H 求めることができる。

$C_3H_8^+$ は propane より CS^+ は carbon disulfide

より $C_2H_6S^+$ は ethyl mercaptane より $C_5H_2^+$ は 1.3 pentadiene より電子ビームと衝突させてイオン化することにより作った。

また C_3H_8, CS と質量数が同じ 44 の CO_2 を加えることにより mass triplet を成す

従って $C_3H_8 - CS = \Delta m_1$ -------- ①

$C_3H_8 - CO_2 = \Delta m_3$ -------- ③

$CO_2 - CS = \Delta m_4$ ------- ④

を測定することにより装置の internal consistency を調べることができ さらに ^{16}O, ^{32}S の質量を求めることが可能になる。

次に測定を行った Mass Spectrometer について簡単に記す. この装置の特徴は r^{-1} 分散磁場の使用により非常に大きな分解能を有する事である。分散場は幾何光学のプリズムに相当するものであり 収束作用発散作用がなく 分散作用だけがあり著しく大きい 詳しい性質については後述する。

実際の測定法としては予備テストの段階では写真法を使い その後 peak matching 法で行ってきたが さらに精度を上げる為 400 channel Pulse Height Analyzer を 2 現象 Multi scaler として使用し peak matching を digital 量として処理する新しい方式を開発し その方式で上で述べた Mass doublet の測定を行った。

II 高分解能質量分析器の理論

§1. イオン光学の基礎

linear dimension を大きくすることなしに分散を大きくし分解能を上げる r^{-1} 磁場を使用した装置のイオン光学的理論について簡単に記す。

まず一般論として電場と磁場の重畳場中における荷電粒子 質量 $m = m_0(1+\gamma)$ 速度 $v = v_0(1+\beta)$ の運動を考える。

但し median plane 上で光軸の近傍に限る つまり円筒座標を使って $r = a(1+\rho)$, $z = a\zeta$ とおいたとき $\rho, \zeta \ll 1$ と仮定する。

~~電場と磁場が $E = -\mathrm{grad}\,\phi$ $H = \mathrm{rot}\,A$ で与えられるとすると Lagrangian $\mathcal{L}$ は~~

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}mv^2 - e\phi + \frac{e}{c}(v\cdot A)$$

$$= \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 + \dot{z}^2) - e\phi(r.z) + \frac{e}{c}r\dot{\varphi}A_\varphi(r.z)$$

~~従って運動方程式は~~

$$\left(\begin{array}{l} m\ddot{r} = mr\dot{\varphi}^2 + eE_r + \frac{e}{c}\dot{r}\dot{\varphi}H_z \\ \frac{d}{dt}\left(mr^2\dot{\varphi} + \frac{e}{c}rA_\varphi\right) = 0 \\ m\ddot{z} = eE_z - \frac{e}{c}r\dot{\varphi}H_r \end{array}\right. \quad \text{---------} 1)$$

一方 median plane 上では電場と磁場が次のように Taylor 展開ができると考えることができる

$$E_r(r.0) = E_0(1 + l\rho + l_2\rho^2 + \cdots\cdots)$$

$$H_z(r.0) = H_0(1 + n\rho + n_2\rho^2 + \cdots\cdots) \quad \text{------} 2)$$

1)式より ρ と φ の間の関係を表わす微分方程式を求めると

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} = -\kappa_r^2(\rho - \delta) \quad \text{------------- 3)}$$

但し
$$\left.\begin{aligned} \kappa_r^2 &\equiv 3+l - \frac{a}{a_m}(3+l-n) + \left(\frac{a}{a_m}\right)^2 \\ \delta &\equiv \frac{\gamma + (2-\frac{a}{a_m})\beta}{\kappa_r^2} \end{aligned}\right\} \text{---- 4)}$$

a ; 重畳場の中心軌道半径

a_m ; 磁場だけのときの中心軌道半径

$$\left\{\begin{aligned} &\text{電場のみの場合} \quad \kappa_e^2 = 3+l \quad \delta = \frac{\gamma+2\beta}{3+l} \\ &\text{磁場のみの場合} \quad \kappa_m^2 = 1+n \quad \delta = \frac{\gamma+\beta}{1+n} \end{aligned}\right. \text{------5)}$$

となる

3)の微分方程式は κ_r^2 の符号により解の型が異なってくる。以下それぞれの場合について簡単に記す。

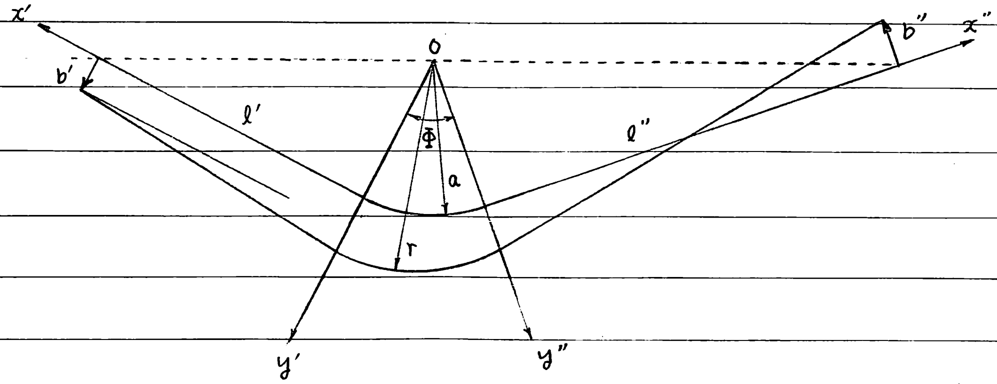
i) $\kappa_r^2 > 0$ の場合

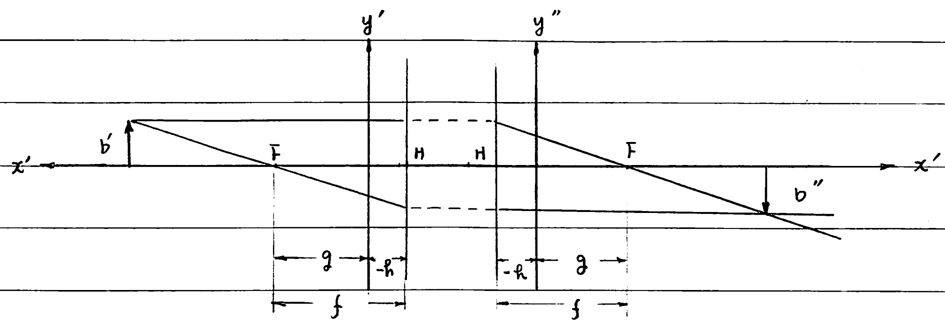
振動解を与えるもので

$$\rho = \frac{\alpha_r'}{\kappa_r}\sin\kappa_r\varphi + (1-\cos\kappa_r\varphi)\delta + \rho_1\cos\kappa_r\varphi$$

となり分散作用と収束作用があり普通の mass spectrometer に使われている円筒電場一様磁場にはこの性質があり幾何光学に対応ずけて考えるなら凸レンズに相当するものである。くわしい計算はすでに多くなされているが[11]その一次近似の結果だけを簡単に記す。

イオンが自由空間から場に入り自由空間に出て行く場合つまり扇形場について結像の様子を調べてみる





上図のように符号をきめる。一次の結像条件を求めてみると厚いレンズと全く同じNewtonの公式を導き出す事ができる。

$$(l'-g)(l''-g)=f^2$$

ここで

場の端面と焦点との距離	$g = \frac{a}{k_r}\cot k_r\Phi$
焦点距離	$f = \frac{a}{k_r \sin k_r\Phi}$
場の端面と主面との距離	$h = -\frac{a}{k_r}\tan\frac{k_r\Phi}{2}$
像倍率	$X = \frac{f}{l'-g} = \frac{l''-g}{f}$
像位置における分散	$D = a\delta(1+X)$

ii) $K_r^2 < 0$ の場合

発散解を与えるもので $k^2 = -K_r^2$ $\delta^* = -\delta$ とおくと

$$\rho = \frac{\alpha_r'}{k} \sinh k\varphi + \delta^*(1 - \cosh k\varphi) + \rho_1 \cosh k\varphi$$

となり分散作用と発散作用がある.
凹レンズに対応するものである. 現在の装置に直接関係がないのでくわしい性質等は省略する

iii) $K_r^2 = 0$ の場合

磁場のみの場合にかぎって考えると 5) 式から $n = -1$ の場合に相当することがわかる
$\delta' = \gamma + \beta$ とおくと 3) 式は

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} = \delta'$$

となり落体運動の方程式となる. 初期条件のもとに解くと

$$\frac{d\rho}{d\varphi} = \alpha_r' + \delta'\varphi \qquad \text{-------- 6)}$$

$$\rho = \alpha_r'\varphi + \frac{1}{2}\delta'\varphi^2 + \rho_1$$

となり r 方向には収束作用, 発散作用がなく分散角は偏向角に比例して増大する。
光学に対応ずけるならばプリズムに相当するものである. 従って平行な beam を入射すると同一の δ' を有する group はお互に平行を保って偏向をうける. しかし異なった δ' を有する

groupはお互に平行は保つが前のgroupとは異なった偏向をうけ別の方向を持って出て行き分散をおこす。

§2 高分解能質量分析器の原理

上に述べたように扇磁場はプリズム作用があり分散作用が大きいからその前と後にfocusing field I, III, おいてIによりobjective slitから出てくるbeamを平行にしてやり、IIIによって平行なbeamをdetective slit上にfocusするようにすると装置のlinear dimensionを大きくせずに分散をかせぎ従って分解能を上げることができる。

すなわちfield I, IIIのみの場合焦点距離，開き角をそれぞれf_1, f_3, Φ_1, Φ_3とすると

像点における分散

$$D = \left(\frac{a_1}{\kappa_1^2 f_1} + \frac{a_3}{\kappa_3^2 f_3} \right) f_3 \delta'$$

分解能 ---------- 7)

$$R = \left(\frac{a_1}{\kappa_1^2 f_1} + \frac{a_3}{\kappa_3^2 f_3} \right) \frac{f_1}{s} .$$

IとIIIの間に分散磁場IIを入れると6)式からその開き角をΦ_2とすると$\Phi_2 \delta'$だけの分散角がfield IIにより生じるから

像点における分散

$$D = \left(\frac{a_1}{\kappa_1^2 f_1} + \frac{a_3}{\kappa_3^2 f_3} + \Phi_2 \right) f_3 \delta'$$

分解能 ------ 8)

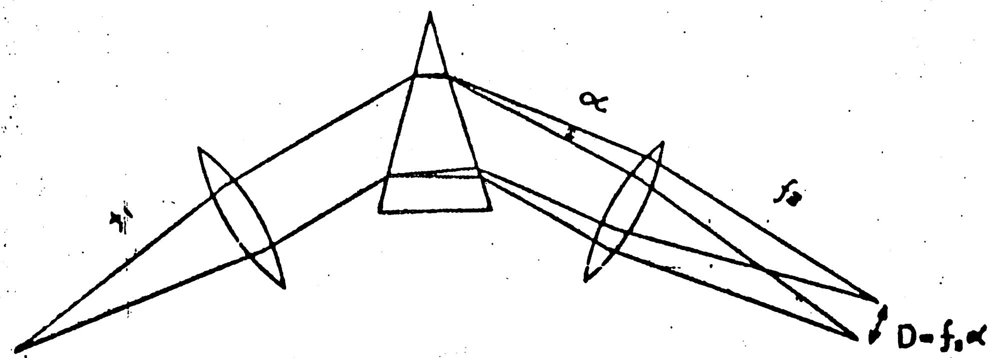
$$R = \left(\frac{a_1}{\kappa_1^2 f_1} + \frac{a_3}{\kappa_3^2 f_3} + \Phi_3 \right) \frac{f_1}{s}$$

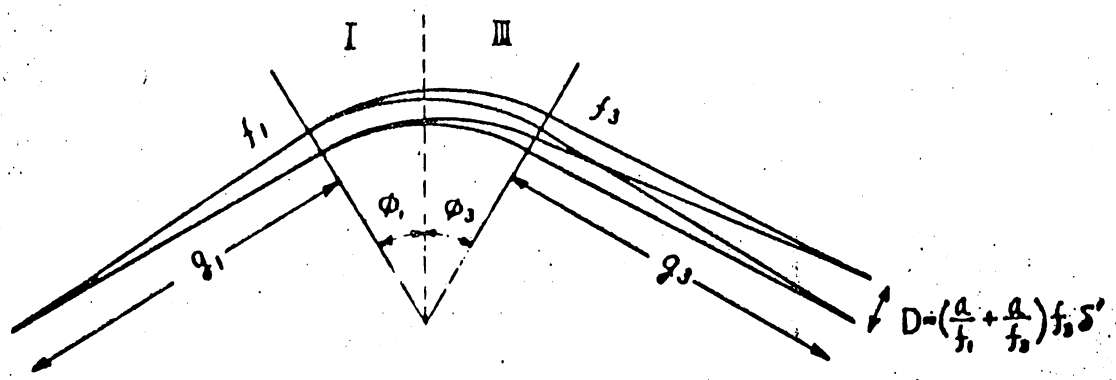
従って f_1. f_3. Φ_2 を大きくとることにより

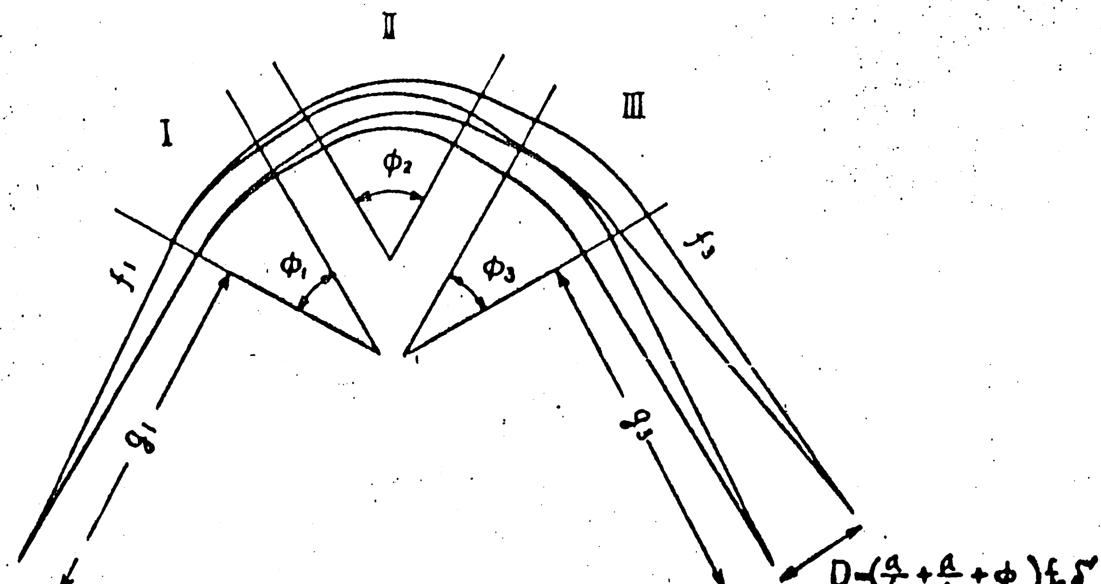
D, R, を大きくする事が可能になる

この事を幾何光学のプリズムに対応ずけて

図で示すならば下図のようになる。







次にさらに高分解能を得るためには電場と磁場を使用して double focus の条件を満足させねばならない。この装置においては field I としてはトロイダル電場，field III としては一様磁場を使用した。この場合 double focus の条件は電場により生じる分散角の β の部分を磁場により打消せばよい

従って

$$\frac{2a_e}{\kappa_e^2 f_e} = \frac{a_{m_3}}{f_{m_3}} + \Phi_{m_2}$$

あるいは $f_e = \dfrac{a_e}{\kappa_e \sin \kappa_e \Phi_e}$ ，$f_{m_3} = \dfrac{a_{m_3}}{\sin \Phi_{m_3}}$

であるから

$$\frac{2}{\kappa_e} \sin \kappa_e \Phi_e = \sin \Phi_{m_3} + \Phi_{m_2} \quad \text{------ 9)}$$

となる。ただし電場と磁場の偏向方向は互に逆向きとする。

III 装置

上述の原理を用いて作った高分解能質量分析器の配置を Fig 3 に示す

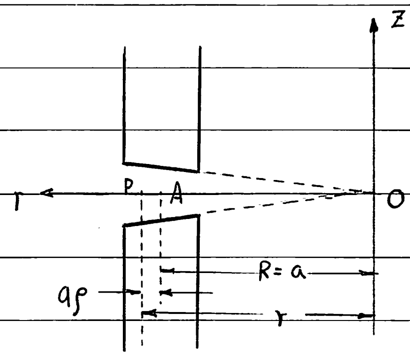
理論の 8), 9) 式で記した関係式、

z-方向の収束、2次の aberration

あるいは工作技術、真空技術等を考慮して各パーツの諸量が決められているのであるが以下各部にわけて簡単に記す。

i) 分散磁場 (r^{-1} 磁場)

本装置の最も重要な部分である。8) 式からもわかるように分散、分解能を上げるためには Φ_{m2} は大きい程望ましい。しかし r^{-1} 磁場は z-方向に $n_z = 1$ の収束作用があるので Φ_{m2} として $198.1° = 3.457^{rad}$, $a_{m2} = 22^{cm}$ とした。



実際に r^{-1} 磁場を作るには右図のように conical pole face の延長と中心軌道の円の中心が一致すればよい。何故ならば中心軌道上での磁場の強さを H_0 そこから $a\rho$ だけ離れた P点での強さを $H_z(r,0)$ とすると磁極間隔が軌道半径 a に比して小さいときは

$$H_z(r,0) = H_0 \frac{RH_0}{R+a\rho} = \frac{H_0}{1+\rho} = H_0(1-\rho+\cdots\cdots)$$

故 2) 式より $n=-1$ であるから

r^{-1} の分散磁場をなしている。

exciting coil は 12000^{turn} ずつのが4個とりつけてあり negative feedback loop を通して coil current を安定化し $\frac{1}{2\times10^6}$ の安定度を得ている。

ii) 電場 (toroidal condenser)

field I としては double focus の条件 9) 式を満足するような電場を使用しなければならない。補償されなければならないところの速度の分散角が大きいという理由から Toroidal condenser を使用した。8) 式からわかるように D. R. をともに大きくしようと思えば f_1. f_3 をともに大きくする必要があるので $\kappa_e\Phi_e = \Phi_{m_3} = 30°$ とした。従って 9) 式より $\kappa_e = 0.2527$ となる

故に $\Phi_e = 118.7°$ となる $a_e = 30^{cm}$ とした。上述の理論より $l' = g = \frac{a}{\kappa_e}\cot\kappa_e\Phi_e = 205.6^{cm}$ となる

尚 condenser には 45^{V} の水銀電池を必要な個数だけ直列につないだものから電圧を supply している。

iii) 収束磁場 (一様磁場)

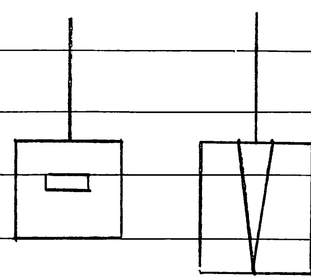
field III としては一様磁場を使用してある。$\Phi_{m_3} = 30°$ $a_{m_3} = 120^{cm}$ とした。この磁場の出口から detector slit までの距離 l'' は $l'' = g_{m_3} = \frac{a_{m_3}}{\kappa_{m_3}}\cot\kappa_{m_3}\Phi_{m_3}$ $= 207.8^{cm}$ である。12300^{turn} ずつの2個の exciting coil があり分散場と同じ方式で current を stabilize している。

iv) イオン・ソース

イオン化箱は いわゆる Nier 型の構造を有し Fig 5 に示すような定電圧回路につないだ tungsten-filament からの emission-current を約 90^{V} で加速して anode に集める
一方 ガスリークを通して ソースガスを導入してやり electron との衝突により イオン化する
強い Intensity イオンが必要な時は P.I.G 型イオンソースを使用した

v) カメラ (detector slit)

本装置は写真法と電気的検出法の両者が可能であるが 今回の実験では後者を使った. 従って像巾と同程度の間隔をもった detector slit が必要となるが 実際は その像巾は約数μとなり 1個の slit でこれを作る事は技術的に困難なので 2個使用することにより作った.
つまり 結像点の少し前方に 下図左に示すような ビームの上下方向を規制する slit をおき 結像点に 下図右に示すような クサビ型の slit を硬質のカミソリ刃でつくり 両者とも上下方向に移動可能にした この方式で約4〜5μ程度の slit が実現している.



vi) beam scanning coil

detector slit の前方約1mのところにヘルムホルツコイルをきき P.H.A. の address 送りの鋸歯状波を増巾してコイルに流す。したがって beam の scanning と address 送りは同期がとれている。

vii) その他

測定には peak matching 法を使用したのでそのための switching 回路等の電気回路があるがそれについては次の項で記す。

IV 測定法

測定法としては peak matching 法を使用してきたので まずそれについて記し．次に P.H.A. を multi-scaler として使用することにより測定精度を上げる方法を開発したので その方法について記す．

i) peak matching 法

この方法は L. Smith により mass synchrometer で開発され C.F. Giese, et. al. により普通の mass spectrometer にも使用されるようになったのである． この原理は電場．磁場をいかに組合せた spectrometer においても もしすべての system のすべての electric potential が粒子の m/e に反比例するように変えるならば その イオンの 運動方程式 したがって イオン軌道は 変化しないという事である．

いいかえれば 加速電圧と 電場にかける電圧を 1価のイオンの 場合 質量に反比例して変えるならば 磁場中で 同一の運動量をもち 同一の 軌道を 通るという事である．

数式を使用して もう少しくわしく記すと

磁場中で 中心軌道を 通る 粒子については

$$H_0 a \doteqdot 143.6\sqrt{M V}$$

H_0^{gauss} : 中心軌道での磁場の強さ

a^{cm} : 中心軌道半径

$M^{\text{u.}}$: イオンの質量

V^{volt} : 加速電圧

なる関係が成り立つから 質量が M と ΔM だけ異なる M' なるイオンを磁場中で 同一の軌道を通すためには

$MV = M'V'$ を満足する電圧 V' で加速すれば良い。
勿論電場中においても中心軌道を通す必要があり
電場電圧 V_E と加速電圧 V の間には電場の
gap を d として $\frac{V_E}{d} a = 2V$ なる関係があるから
$\frac{V_E'}{d} a = V'$ なる電圧 V_E' をかける必要がある。
ここで磁場の強さを一定にしておいて V, V_E と
V', V_E' を交互に切り変えると detector には質量
M と M' のイオンが交互に検出されることになる。
そこで detector slit の前方に coil をおきそれに
saw tooth の電流を流して beam を scan してやり
detector slit をとおしてうしろで electron multiplier
でうけ pre amp で増巾して synchroscope の縦軸
に入れる。電圧の切換、saw tooth、synchro の横
軸とを同期をとるとブラウン管面上に M と M'
の mass peak が交互に出る。
残像性の長いブラウン管を使用すると 2つの peak を
同時にみることができ、それをみながら 2つの peak が
完全に一致するように電圧を調節すると

$$MV = M'V' \quad \text{となる}$$

ここで $M = \Delta M + M'$ $\quad V' = V + \Delta V$ とすると

$$\frac{\Delta M}{M'} = \frac{\Delta V}{V}$$

となり電圧比を精密に測定することにより
mass doublet の重さの比を知ることができる
この方法は従来の写真法にくらべると mass peak
を直接目でみることができるので、focus、
intensity、shape、symmetry 等がすぐわかる

ので装置の調整がはやくすみ、また一回の測定も短かい時間で行うことができる。
ところが問題点としては matching decision に関係するのは個々の sweep のうちほんの限定されたものだけであるので individual matching error が大きくなる恐れがある、特に peak が完全に symmetry でなかったり intensity が不十分な場合はその影響が特に大きくなる。
それをなくするために P.H.A. を multi-scaler mode で使用し 20回程 sweep をため その peak の中心の channel 数 を digital 量として処理することにより peak matching を行う次の方式を開発した。

ii) Digital treating peak matching 法

理論の項で記したように磁場は momentum analyzer としての機能があるから電場中で同一の中心軌道を通ってきたイオンビームは磁場を通過したのち結像点で分散 $\delta = \beta + \gamma$ に対応するスペクトラムが生じる

今次の4つの場合について運動量と分散とを求めてみる。但し V は加速電圧であり電場の電圧も V に比例して変化させるものとする。

	質量	加速電圧	運動量	分散
(一) (Normal)	$M+\Delta M$	V	$P_1 = 2eV(M+\Delta M)$	0 とする
(二)	$M+\Delta M$	$V+\Delta V'$	$P_2 = P_1\sqrt{1+\frac{\Delta V'}{V}} \fallingdotseq P_1\left(1+\frac{1}{2}\frac{\Delta V'}{V}\right)$	$\delta = \frac{1}{2}\frac{\Delta V'}{V}$
(三)	M	V	$P_3 = P_1\sqrt{\frac{1}{1+\frac{\Delta M}{M}}} \fallingdotseq P_1\left(1-\frac{1}{2}\frac{\Delta M}{M}\right)$	$\delta = -\frac{1}{2}\frac{\Delta M}{M}$
(四)	M	$V+\Delta V$	$P_4 = \sqrt{P_1^2+2eMV\left(\frac{\Delta V}{V}-\frac{\Delta M}{M}\right)} = \left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta V}{V}-\frac{\Delta M}{M}\right)\right]$	$\delta = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta V}{V}-\frac{\Delta M}{M}\right)$

(一)の場合の peak center を基準にとって(二)(三)(四)の場合との距離を ΔD とすると

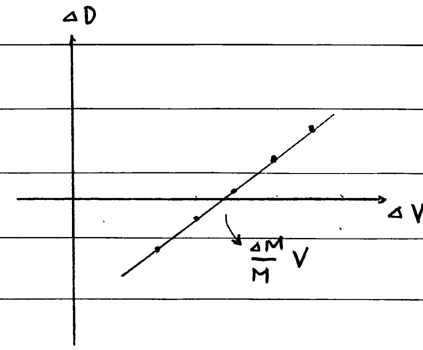
(二)′ $\quad \Delta D = k_c\left(\frac{1}{2}\frac{\Delta V'}{V}\right)$

(三)′ $\quad \Delta D = k_c\left(-\frac{1}{2}\frac{\Delta M}{M}\right)$

(四)′ $\quad \Delta D = k_c\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta V}{V}-\frac{\Delta M}{M}\right)$

となる. k_c は比例定数であるが一般にこれを求めることは困難であるが $\Delta D = 0$ のときには

k_cの値に無関係に $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta M}{M}$ が成立することがわかる。そこで(四)′の場合にΔVを横軸、ΔDを縦軸としてグラフを書くと下図のようになる。



したがって逆にΔVを$\frac{\Delta M}{M}V$の附近で何点かとりその時のΔDをP.H.A.のdataを処理することより求めグラフに記しそれらの点を結ぶ直線と横軸との交点を求めるとその点においては $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta M}{M}$ なる関係が成立するからMの値を既知とするとΔMを求める事ができる。

次にその実際のOperationについて記す。その回路のblock diagramをFig 6に示す。
Function Generatorから約2 cycleの矩形波と同期パルスをとりだす。後者はsynchroscopeのexternal triggerへいれて横軸を掃引する、と同時に掃引と同期した鋸歯状波がでるからそれを増中してscaning coilへ流す。但しsynchroscopeは装置の調整の時に使用する。
一方矩形波の方はFlip-Flopで周波数を半分に落しその周期で加速電圧、電場電圧のswitchingを行う。またFlip-Flopの出力をパラレルにとりだして微分回路を通しMonostable vibratorで約40^{MS}のpulseをつくりこれをP.H.A.のexternal control triggerとして使用する

400 channel の P.H.A. を 0－200，200－400 の 2つの group にわける．便宜上それを A，B group という。電圧切換と同期して A，B が交互に start する 従って A group には軽い mass element が，B group には重いのが，あるいはその逆がくり返し sweep される。0－200，200－400 の各 channel には 1回の sweep ごとに逐次 1 msec に detector slit を通過したイオンが計数され それを約 20 回くり返して pile up が行われる。1回の sweep に要する時間は 200 msec である。digital printer で各 channel にたまった数値を記録しておく。

switching circuit の全体の block diagram は Fig 6 加速電圧と電場電圧の switching circuit は Fig 7 と Fig 8 に示してある。

実際にはエネルギー収束性のため電場電圧比が中心軌道を通るイオンの正確な加速電圧比をあらわすので測定は電場電圧で行っている したがって以後 ΔV，V，は電場電圧をあらわすものとする。

iii) Calibration

peak matching 法では $\frac{\Delta M}{M}=\frac{\Delta V}{V}$ なる関係により質量比を電圧比として測定するのであるが、さらにこれを電場電圧切換回路の抵抗比 $\frac{\Delta V}{V}=\frac{\Delta r}{r}$ として測定する方法がとられてきた

当研究室では 6桁の Voltage standard (Hp-model 740B) を differential voltmeter として使用することにより ΔV, V を直接測定している。平衡時のインピーダンスは無限大に近いので測定による disturbance はないと考えられる。

ΔV は 6桁ないし 5桁、V は 6桁測定しているのであるが ΔV はたかだか数ボルトであり V は 1000 ボルト近くあるので使用する range が異なるため正確な range 比を求め補正をする必要がある。

これには Fig 10 に示すように $10^{K\Omega}\times10^{個}$、$100^{K\Omega}\times10^{個}$ を直列につないだ回路を作りもう一台別の voltage standard を用意しそれから a−K 間に高圧（約 750^V）を supply する。K点での電圧を Hp の voltage standard で測定しつづいて b点での値も測定する

K点へかける電圧を変化させて何点か測定し各 $(\frac{b}{K})_V$ を計算しその平均値を求める。

一方 6桁の Wheatestone bridge で各抵抗の値を測定し $(b/K)_R$ を計算で求めておく。

尚 $100^{K\Omega}\times10^{個}$ の抵抗の測定には Lemma の方法を使い $10^{個}$ を並列につないで

$10^{k\Omega}$ の測定 range で求め この値を 100 倍することにより求めた。Bridge による抵抗の測定はすべて $10^{k\Omega}$ の range でしたので 6 桁までは信用できると考えられる。

$$C = \frac{(b/k)_R}{(b/k)_V}$$

が求める calibration factor である。この方法で C として 5 桁求めたがだいたいの場合において 0.99996 附近の値を示した。測定時の温度は 19°c ± 1°c になるようにした。

もう一つの calibration 法としては mass doublet に mass unit $= \Delta m_H$ だけ異なるものを選んで peak matching 法で match したときの ΔV_H (measured) とその時の V を測定して $\frac{\Delta V_H}{V} = \frac{\Delta m_H}{M}$ より求めた ΔV_H (calcu) の比をとるという方法であるが今回はその方法は採用していない。

V 測定

測定の具体的な procedure を簡単に記す。

i) mass peak を synchroscope のブラウン管面に描かせ その intensity, shape, focus をみる。direction focus は補助場を調節することにより good condition にする 次に電場電圧は一定のままで加速電圧を1周期ごとに数ボルトずらせることにより velocity focus を調べる。必要な場合はビームを通す位置をかえることにより good condition にする。

ii) ΔV を $\frac{\Delta M}{M}V$ に近い位置で適当にずらせて5点を設定する。各回について P.H.A. に2つの mass peak をそれぞれ2つの group に記憶させて行く。約20回 sweep をためる。その結果を digital printer で記録する。横軸に channel 数をとり縦軸に各 channel の count 数を書くとマススペクトルを表わすピークが得られる。そのグラフの typical なものを Fig 11 に示す Fig 11-1) は $\Delta D = 0$ Fig 11-2) は $\Delta D = 6.3^{channel}$ なものをあらわす。

これらのピークの半値巾の分解能は約60万〜70万であった。

iii) 2つの group の積分中心の channel 数を計算し $\Delta D =$ (A-group の中心) − (B-group の中心) より ΔD を求め それと ΔV とのグラフを書く。その typical なものを Fig 12 に示す。その5点を直線で結ぶ。さらに beam の scan の方向を

切換えることにより傾きの符号の逆転した同様な線を得る。この2本の直線と横軸との交点より ΔV が決定される*

これら5点からきめられる直線を最小二乗法で求めると交点の位置の精度は 0.2 channel 程度である

iv) $\Delta M = \frac{\Delta V}{V} M$ より ΔM が求められるのであるが実際には前の calibration の項で記した calibration factor C をかける必要があるから

$$\Delta M = C \frac{\Delta V}{V} M$$

より決定した。

ここで M は mass doublet の light element の質量であり 1964 年 mass table[5] より求めた。

* A-group と B-group の間に start 時の差があったとしても scan の方向を切りかえた測定を行うことにより それらから交点をきめると その差による誤差は打ち消される

VI 実験結果とその考察

i) 序論にも記したように ^{1}H, ^{16}O ^{32}S の原子質量を求めることと質量数 44 のところでの consistency を調べるため次の 5 個の mass doublet の測定を行った。

$$C_3H_8 - CS = \Delta m_1 \quad ---- \quad ①$$

$$C_2H_6S - C_5H_2 = \Delta m_2 \quad ---- \quad ②$$

$$C_3H_8 - CS = \Delta m_3 \quad ---- \quad ③$$

$$CO_2 - CS = \Delta m_4 \quad --- \quad ④$$

各 doublet について測定の項でも記したように同一の測定条件のもとに scan の方向もかえて各々 5 回測定を行い、最小二乗法よりそれぞれ ΔV を求めそれの平均値を ΔV とした。さらに calibration factor をかけ質量に換算した結果を table I に示してある。

原子質量を求めた場合桁数が多いので有効数字が問題となりしたがって final quoted error の算出法が問題となる。今回の final error の出し方について簡単に記す

error としては次の 2 つが考えられる。

㊀ statistical error

同一測定条件のもとにバラツキによる error で一定方向の scan の 5 点から求めた最小二乗法の誤差を逆方向の測定もある事を考慮して $\frac{1}{2}$ 倍して statistical error とした。

尚、測定日をかえて3回測定しているのでその平均値の errorはさらに小さくなるのであるが今回の実験においては各測定のばラツキが完全に statisticalなものだけではなくイオンソース、加速電圧、磁場等の不安定性からくる errorもあるので上述の errorの大きさをそのままで statistical errorの値とした。

㈡ Calibration error

Calibration factor C の errorであるがこの大きさは別の測定日に同一温度条件でCをもとめその巾を質量に換算してもとめた

以上2つの errorの二乗の和の平方根を final errorとした。各 doubletについてそれらの大きさを table Ⅲに示してある。

次に実際に得られた dataの信頼度であるが4つの測定値の間に

$$C_3H_8 - CS = (C_3H_8 - CO_2) + (CO_2 - CS)$$

なる関係が成り立たねばならないのでその事によりあるいは最小二乗法による adjusted valueと測定値との残差を検討することにより、ある程度信頼度を checkすることができる。

まず $(C_3H_8 - CO_2)_{measured} + (CO_2 - CS)_{measured} = 90.528_2$ m.u.

となるがこれは $(C_3H_8 - CS)_{measured}$ と誤差の範囲内で一致する。さらに各 doubletとも残差は誤差よりも小さい。

従って この4つの測定値は誤差の範囲内で信頼できるものと考えられる。

そこで $^{12}C = 12$ (exact) とし 4個の doublet を observation eq. として最小二乗法より ^{1}H, ^{16}O, ^{32}S の値を算出した。
その結果は table II に示してある。

一方 序論で記したように ① ② だけからも ^{1}H の値を求めることができる

$$^{1}H = 1 + \frac{1}{12}(\Delta m_1 + \Delta m_2)$$

~~その結果も table II に示してある。~~

次に算出した ^{1}H, ^{16}O, ^{32}S の値について考察する

^{1}H

最小二乗法により求めた値と Δm_1 Δm_2 だけから求めた値が非常によく一致しており、かつ最小二乗法の誤差も $\pm 0.10^{\mu.u.}$ と小さいので external error も小さいと考えられ ^{1}H の値はかなり信頼できると考えられる
さらに Minnesota group の値、1964年 mass table ともよく一致している

^{16}O

1960年以前には一次標準であった^{16}Oがerrorの範囲をこえてmass tableとの間にdisrepancyが存在する。この原因としては^{16}Oの算出には$C_3H_8-CO_2=\Delta m_3$の値が大きくきくのであるがこのdoubletはこの測定シリーズの初期において実験のprocedureがまだ完全に確立されていない時の測定値であるためquoted errorをこえたerrorが存在するおそれがある
今後ただちに確立された測定procedureのもとに再測定を行いその後に最終的な値を算出する予定である。

^{32}S

この値もmass tableとはerrorの範囲をこえてdiscrepancyが存在する。しかし今回の測定において^{1}Hの値はかなり信頼できるしΔm_2の測定においてバラツキも少なく、かつ値そのものが小さいのでcalibration errorも小さいと考えられるから信頼度が高い
従って^{32}Sの値もかなり信頼できると考えられる。
一方mass tableの^{32}Sの値には主にMinnesota groupの値がきいているのであるが^{32}Sの値はFig 2に示すごとくQ-valueからの値との間にはdiscrepancyが存在しているのであるから真の値はmass tableの値より小さく今回の値により近い値ではないかと考えられる。

ii) digital treating peak matching 法により改良された点について考えてみる。

従来の peak matching 法では同一測定条件のもとに 10回の測定を行いその平均値をその日の測定値としていたのであるが、その10回のうちのバラツキが大きかった。

それが新しい方式によってそのバラツキを小さくすることができた。

例えば $C_3H_8 - CO_2$ について当研究室で以前に求めたものと比較してみると、

古い方式	(4月25日)	72.776_3 m.u. ± 2.7 μ.u.
新しい方式	(12月1日)	72.773_9 m.u. ± 1.3 μ.u.

また異なった測定日の値もバラツキが少くなくなった

古い方式		新しい方式	
4月25日	72.776_3 m.u.	12月1日	72.773_9 m.u.
5月16日	72.779_4	12月7日	72.776_8
5月17日	72.769_6	12月12日	72.773_5
平均	72.774_5	平均	72.774_7

このことはブラウン管上で目で合わせていたのでは systematic error があったのが新しい方式で改良されたことを示している

残された問題点としては calibration factor が測定日により変化することであり その為の error がかなり大きいという事である。温度、湿度、電源電圧等が変化するためであろうと考えられる。この解決法としては 現在は calibration の抵抗として $100^{k\Omega}$ は横河電機の標準抵抗を使用しているが これにかわって emi 社の温度係数が $1^{P.P.M.}/_{c}$ の抵抗を使用し さらにこれを oil bath にいれて温度のコントロールをよくし mass doublet の測定時に calibration factor の測定を行うことにより calibration error を小さくする事が可能であろう。
もう一つの問題点は 加速電圧等の不安定性であるが、この解決法としては イオン源においては より完全な emission control により ソースの安定性を高め、かつ 加速電圧も John-Fluke 社の ripple $3^{mV\ P\text{-}P}$ というすぐれた安定性を有する電源を使用し (数ヶ月後に納入の予定)、また rotary pump 等による mechanical な振動による影響をなくする事等により statistical な error だけになる事が十分に期待される

次に mass spectroscopy と Q-value との関係についてであるが これには Einstein の $\Delta E = \Delta mc^2$ という式が基礎となっている 実際問題としては 例えば Mattauch 等の

mass table の方法では $\Delta E = K \Delta mc^2$ とおいて最小二乗法で K を決定している

ところがこのようにして求めたのでは誤差が大きくなる恐れがあるので直接 K を求める試みも行われている[14]。その最も新しいのは Minnesota group によるもので $K = 0.9993 \pm 0.0012$ である[15]。

mass を求める方法としては確かに Q-value からの方が精度の点からいえば楽なのであるが完全に $K=1$ という事が実験的に実証されていないので mass spectroscopy により Q-value とは全く独立に high precision で測定を行う必要があると考えている。

最後にこの実験を行うにあたっていつも suggestion を与え，御指導して下さった松田教授に深く感謝いたします。
また特にエレクトロニクス関係で御指導して下さった福本先生に深く感謝いたします。

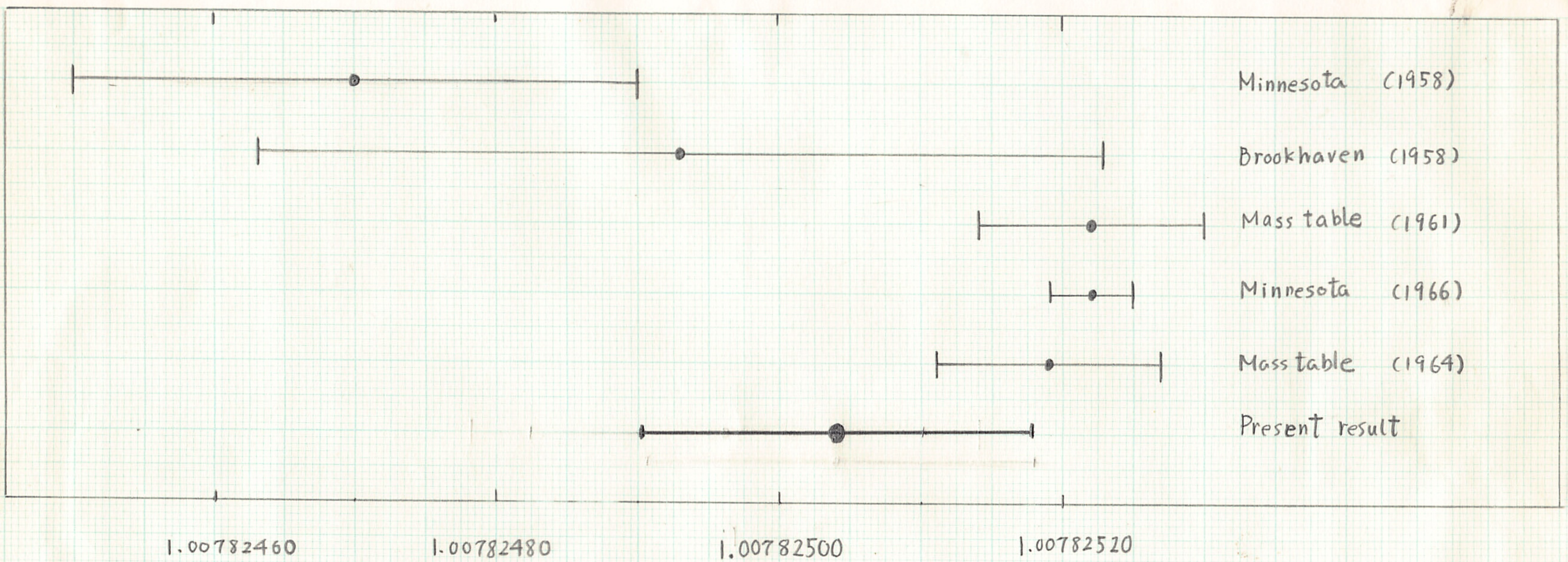


Fig 1 Comparison of ^1H mass values

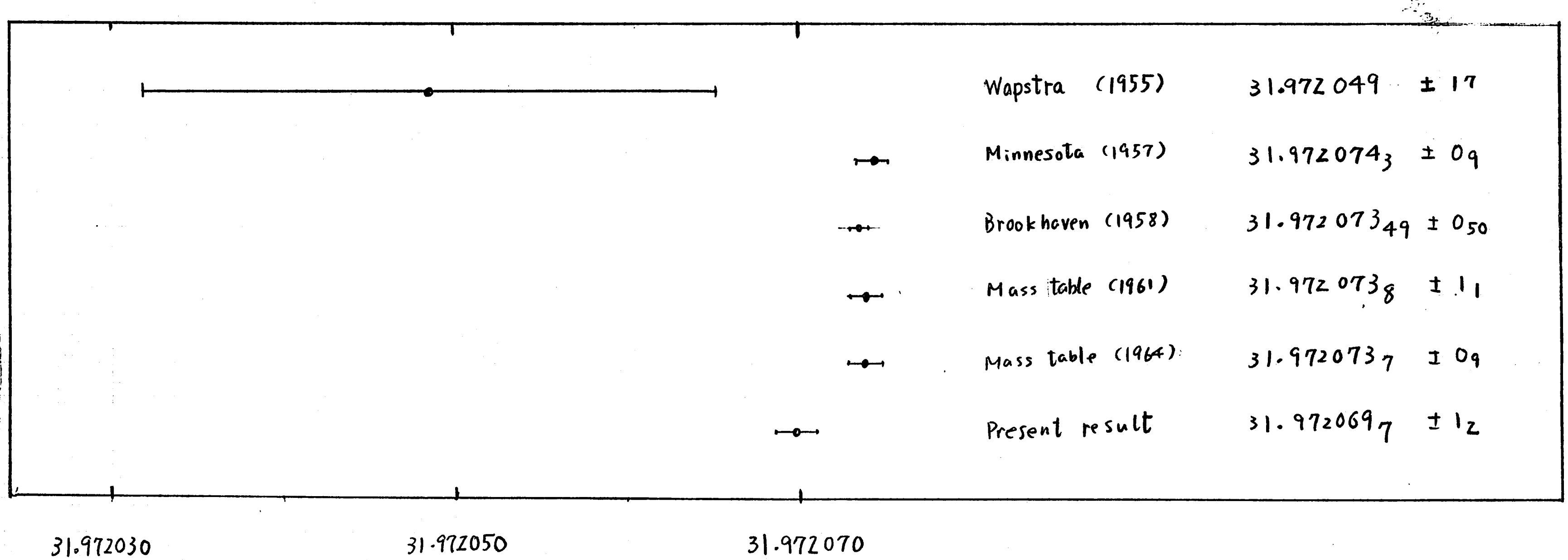


Fig 2 Comparison of ^{32}S mass vales

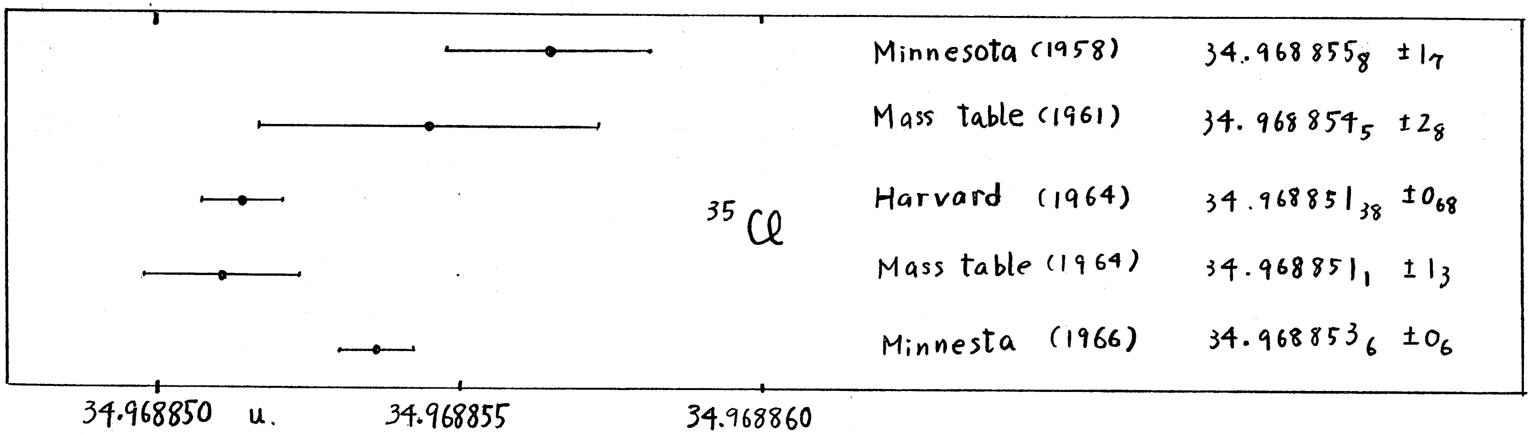
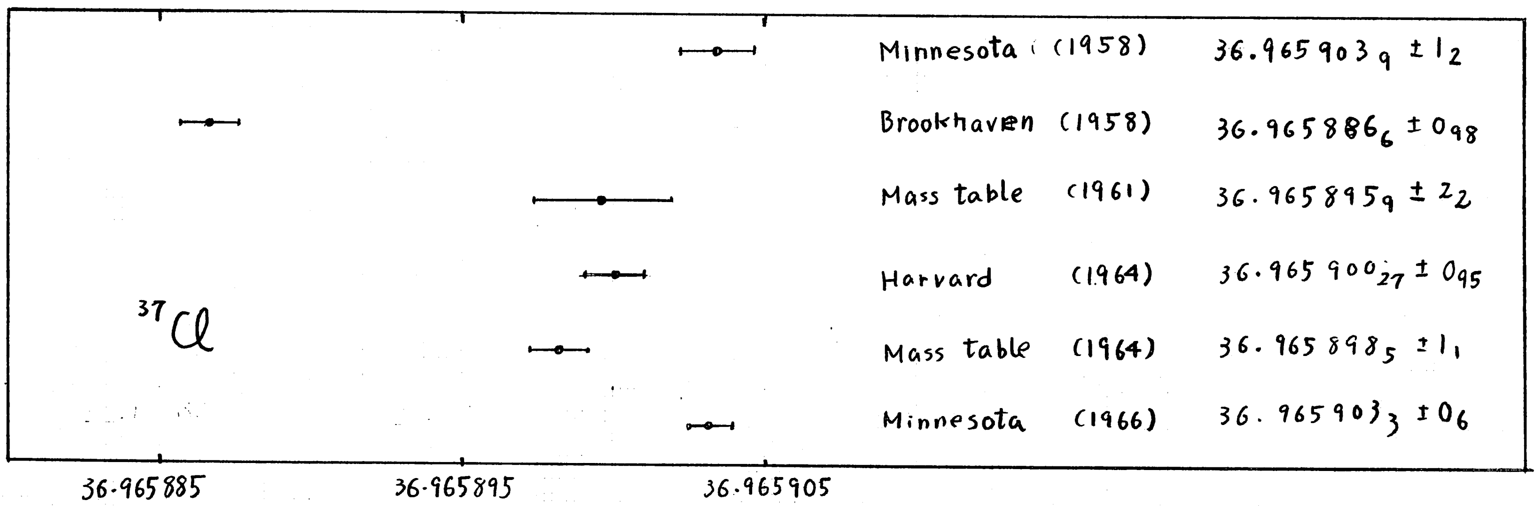


Fig 2' Comparison of Cl mass vales



ϕ_e	118.7°	ϕ_{m3}	30°
a_e	30^{cm}	a_{m3}	120^{cm}
κ_e	0.2527	$l'' = g_{m3}$	207.8^{cm}
$l' = g_e$	205.6^{cm}	f_{m3}	240^{cm}
f_e	237.4^{cm}	Δ_1	22^{cm}
ϕ_{m2}	198.1°	Δ_2	24^{cm}
a_{m2}	22^{cm}	Dispersion	$475\gamma^{cm}$
n	-1	Magnification	1.01

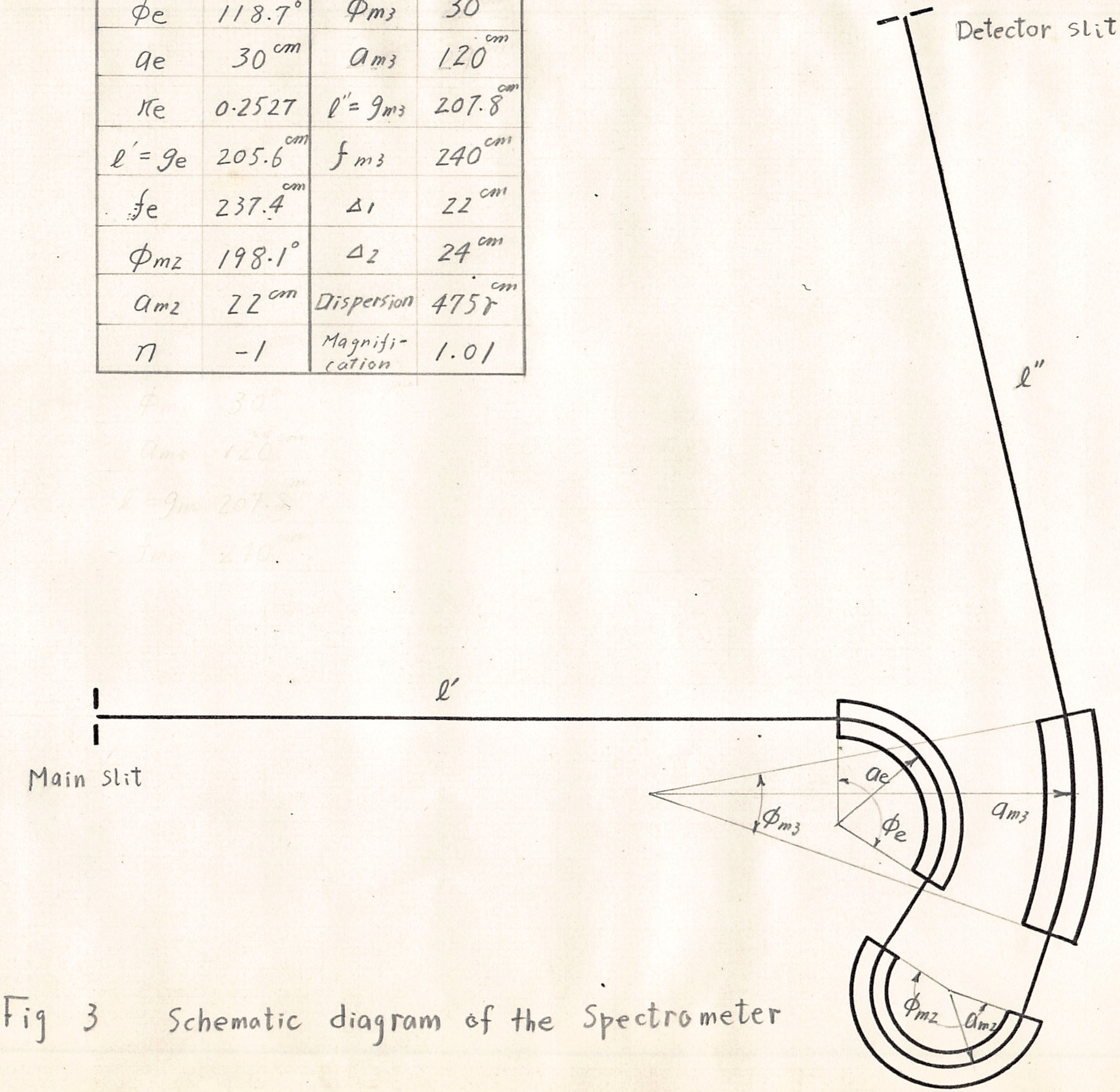


Fig 3 Schematic diagram of the Spectrometer

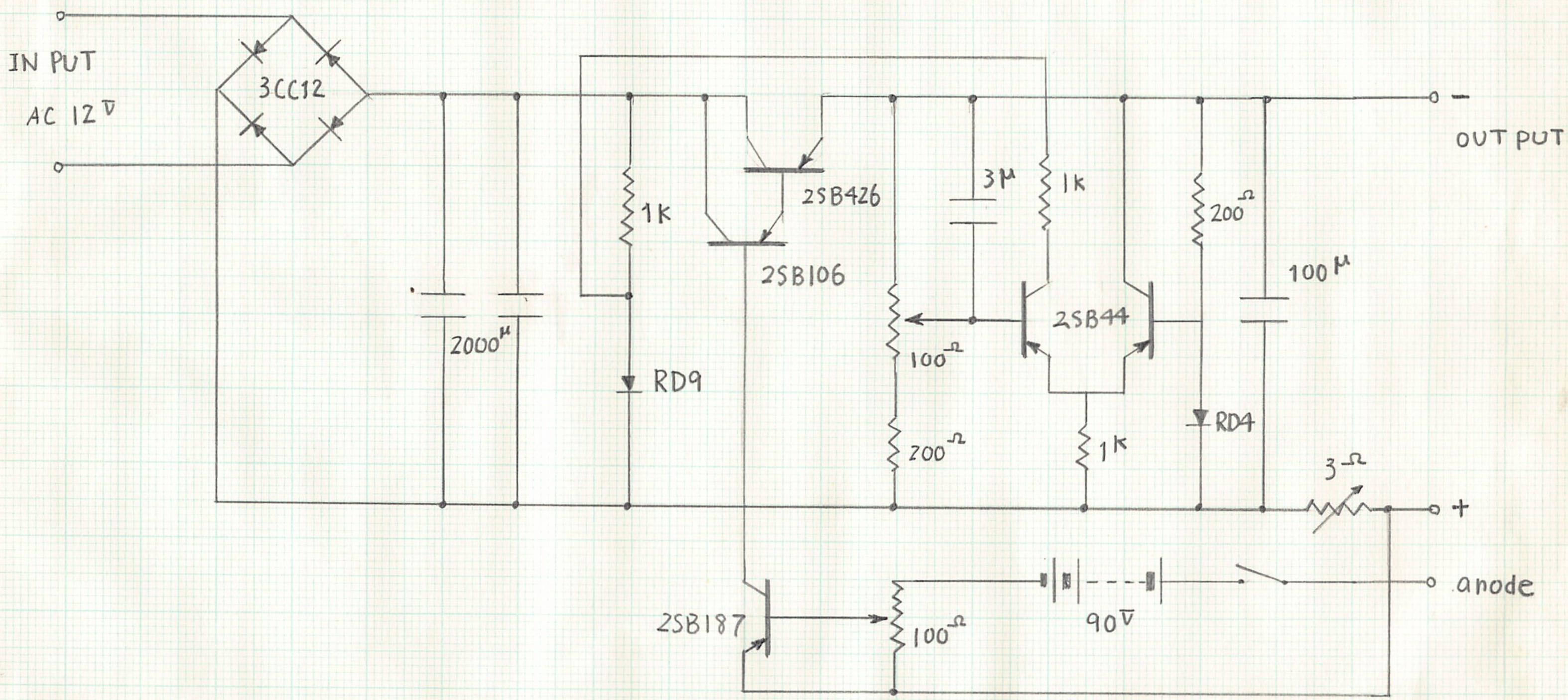


Fig.5 The circuit diagram of the voltage-regulator.

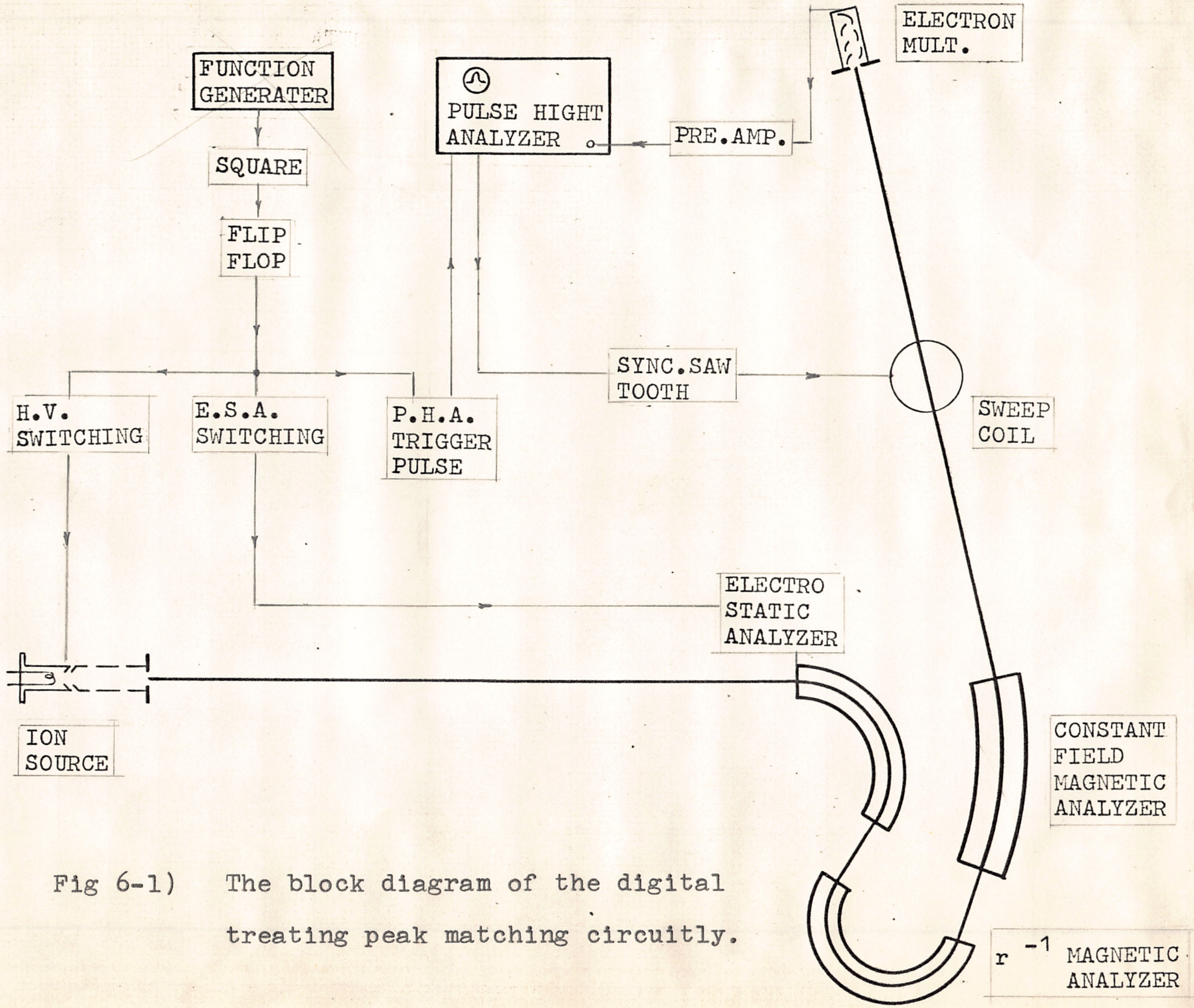


Fig 6-1) The block diagram of the digital treating peak matching circuitly.

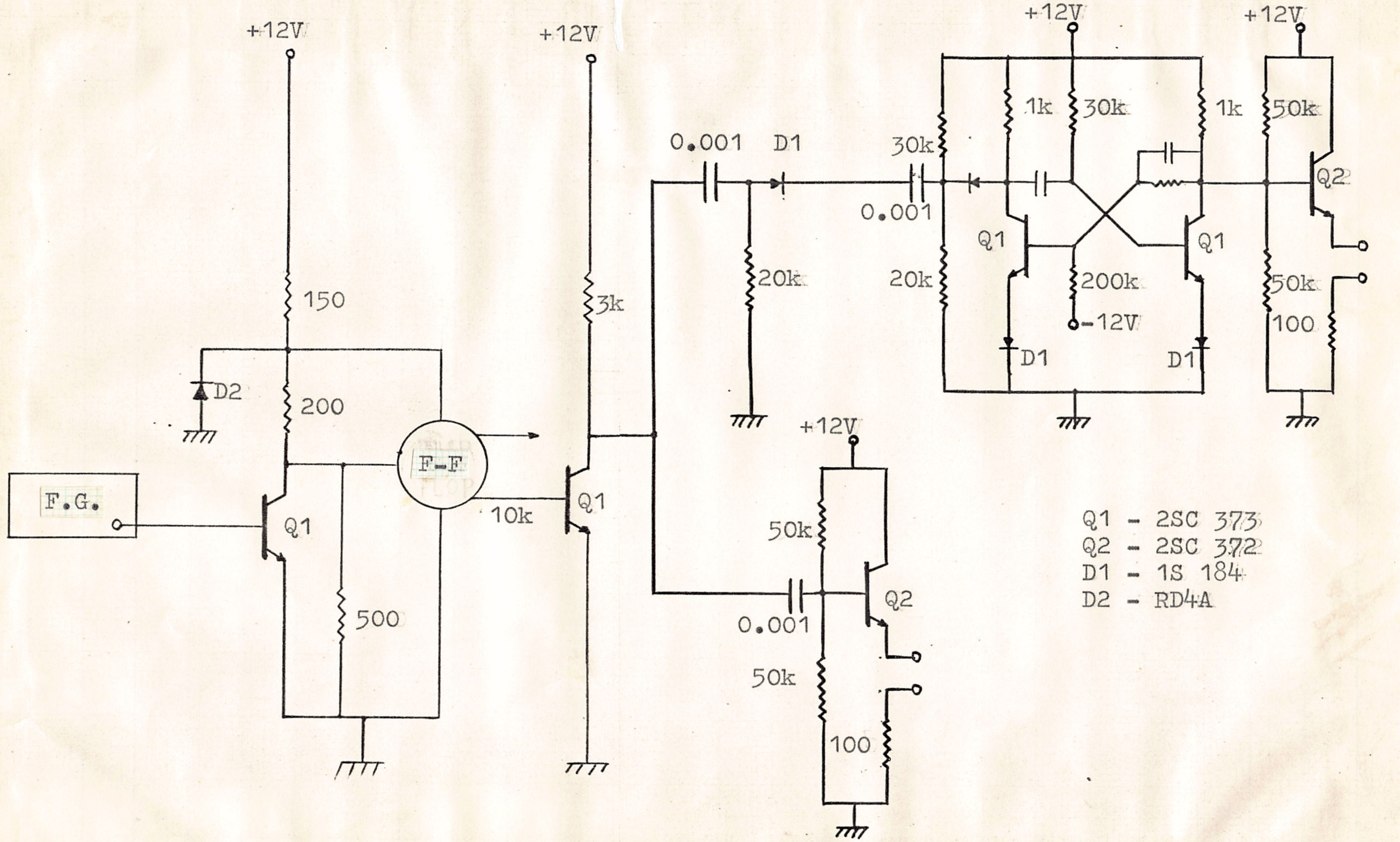


Fig. 6-2) The circuit diagram of the digital treating peak matching.

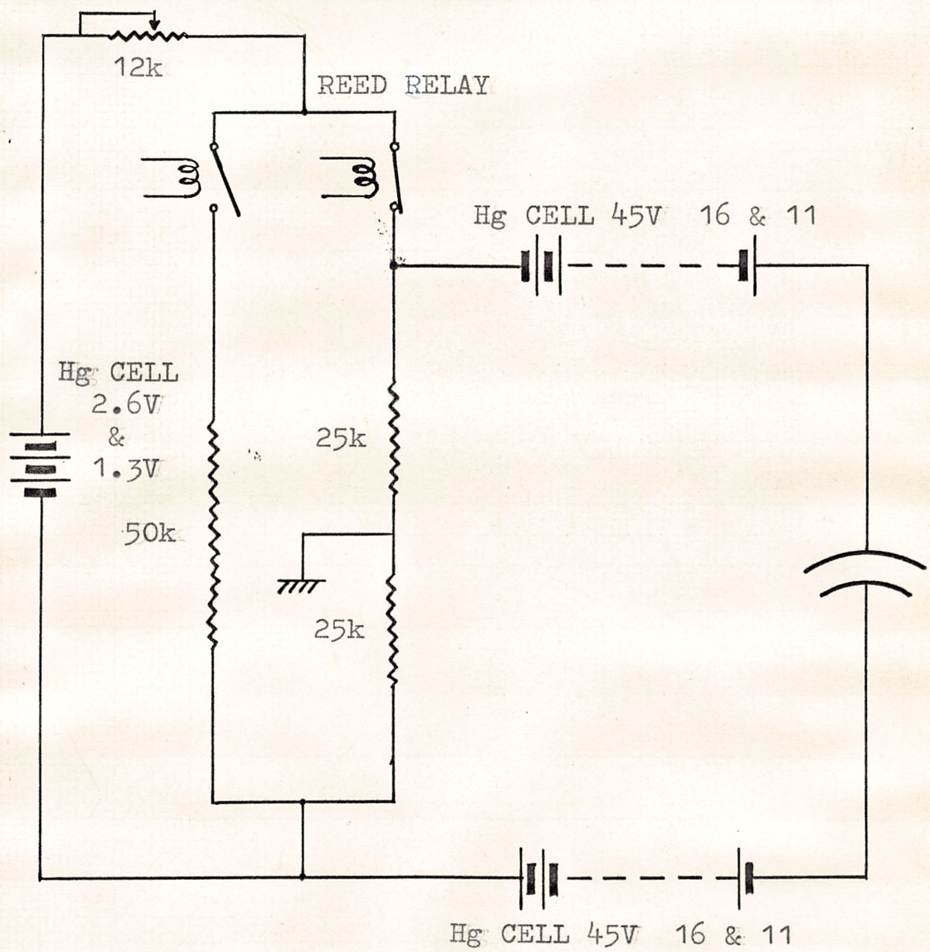


Fig. 8 The energy selector power supply.

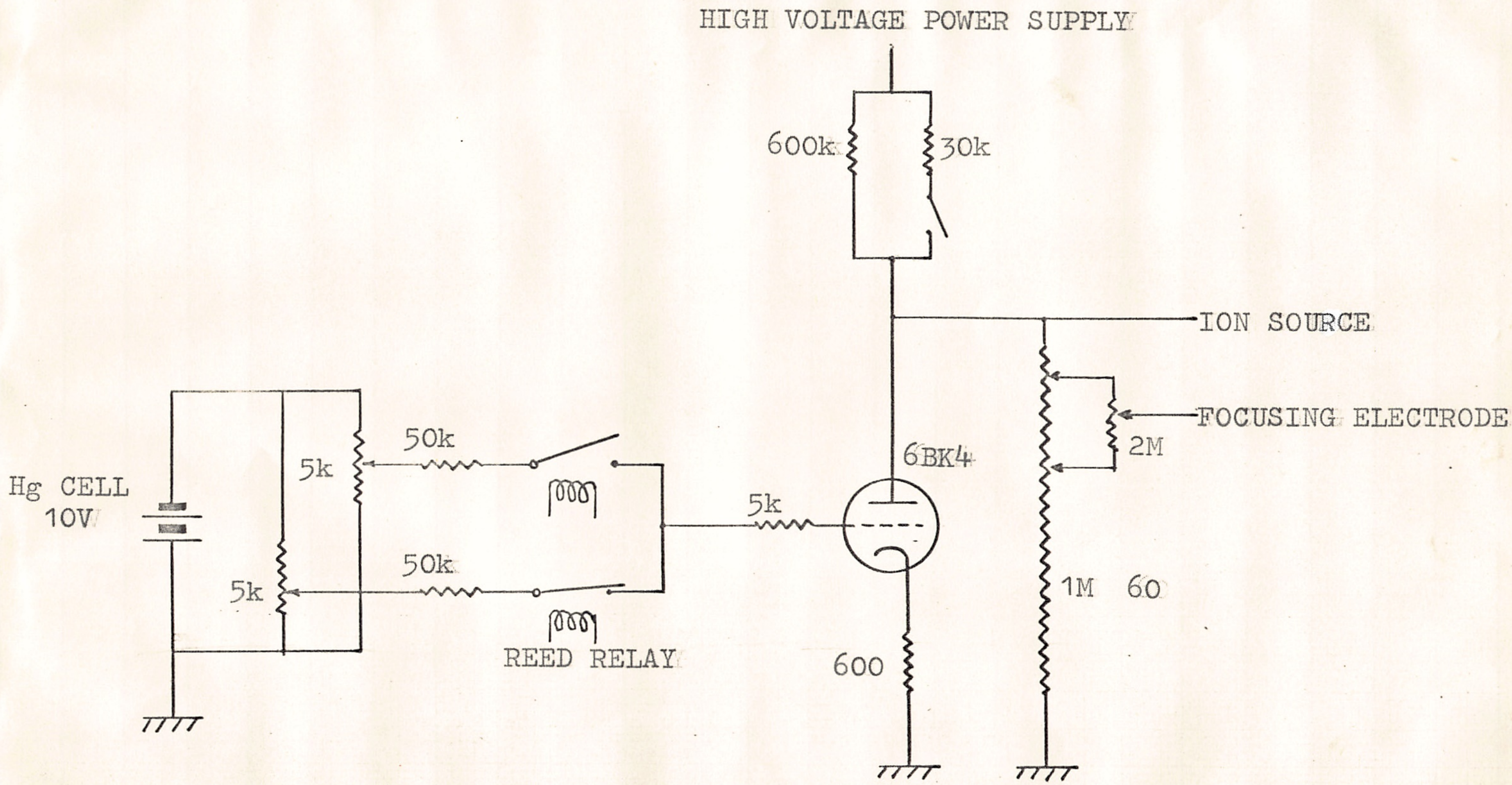


Fig. 7   The high voltage switching circuit.

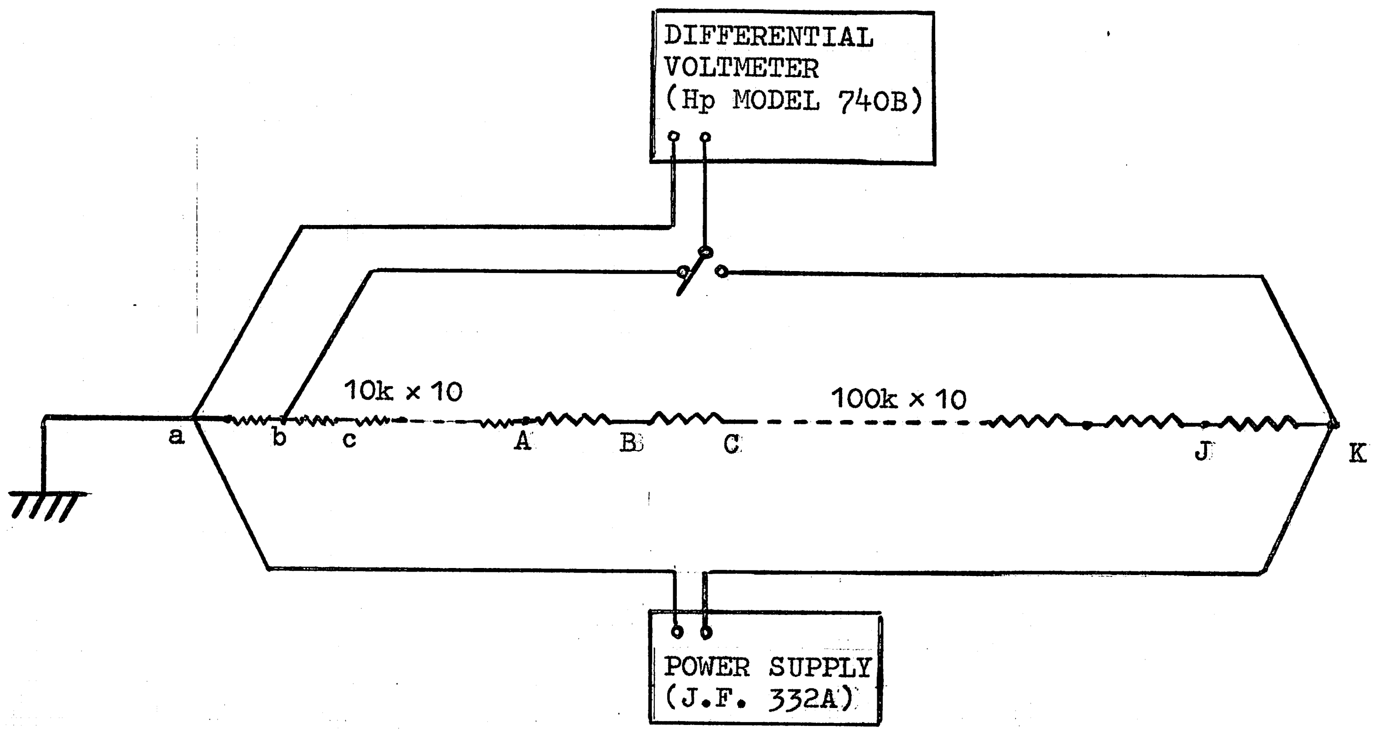


Fig. 10 The calibration circuit .

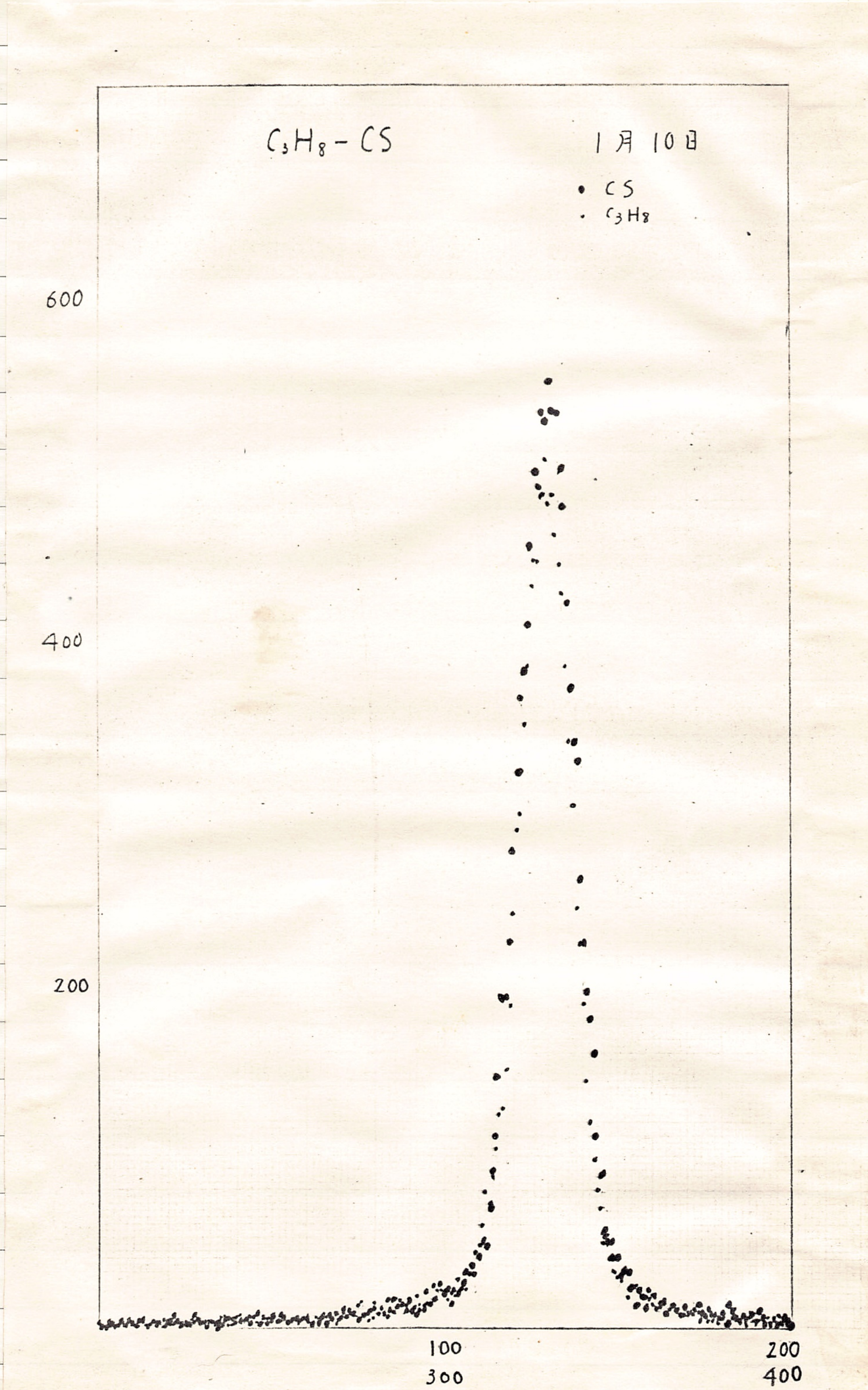


Fig II-1) Typical Peak shape (match)

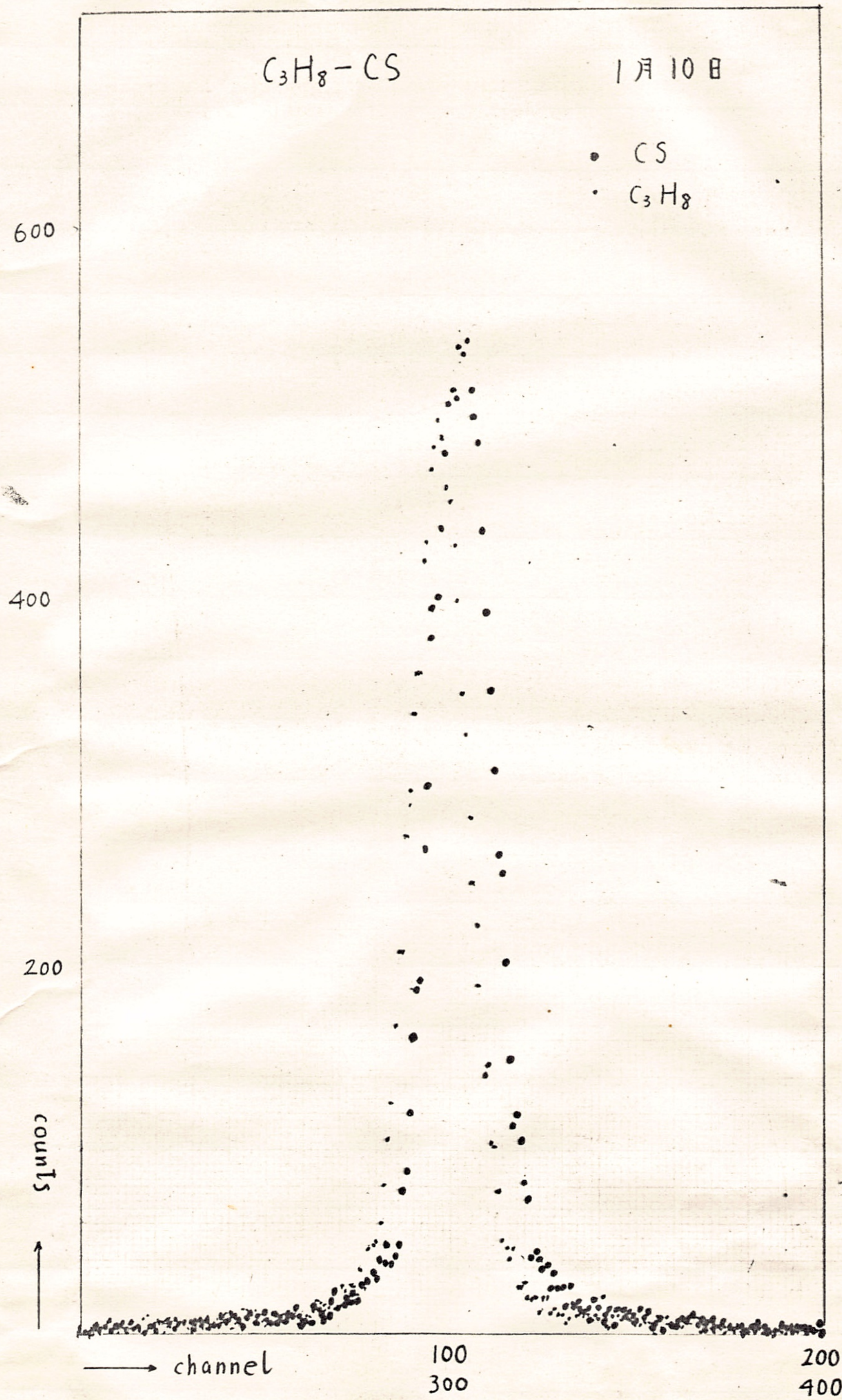


Fig II-2) Typical Peak shape (mis match)

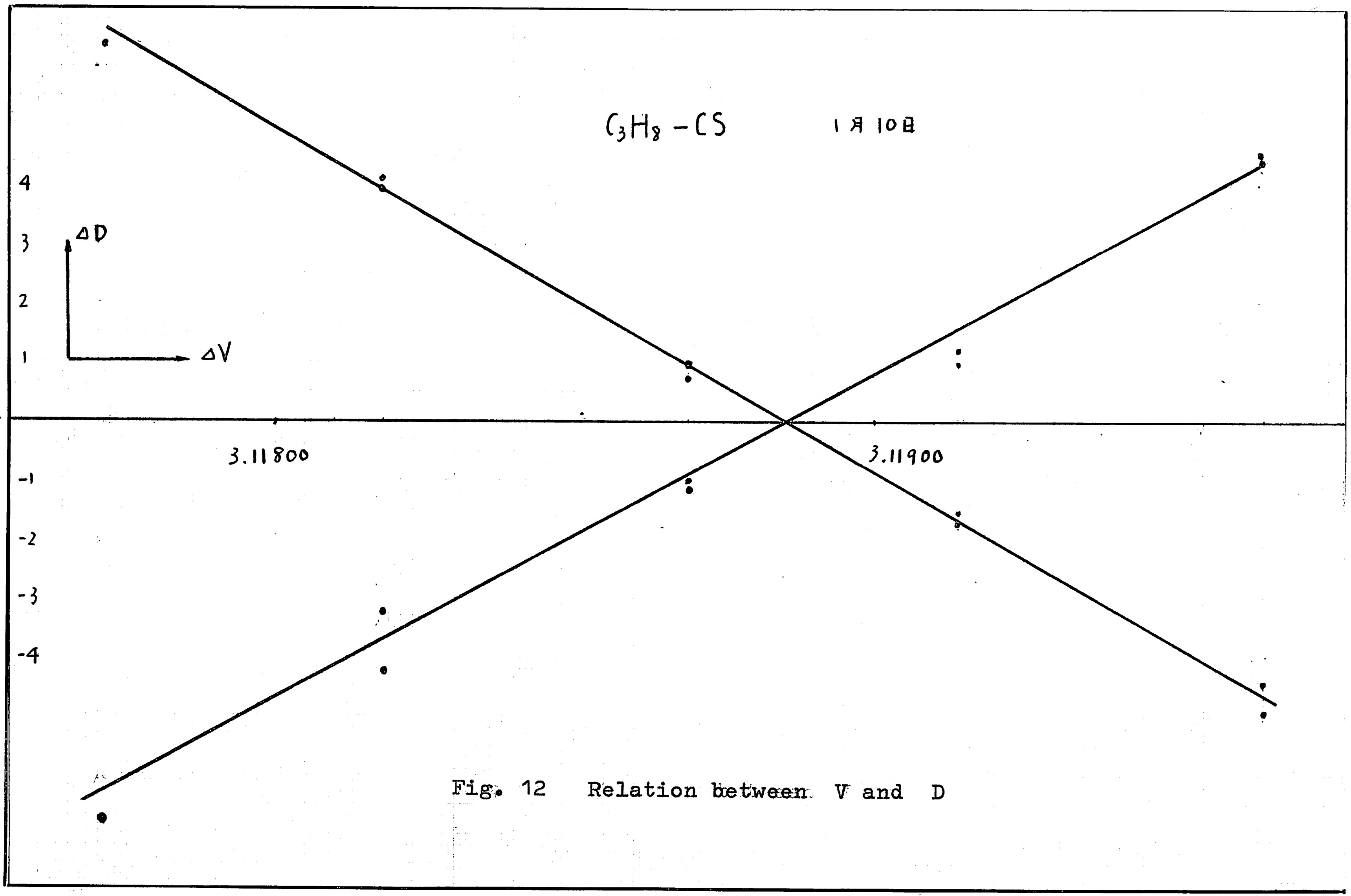


Fig. 12 Relation between V and D

Table I Doublet Measurements

Doublet	m (measured) (m.u)	Error (μ.u)	m (adjusted)	1964 m (mass table)
C_3H_8-CS	90.530_9	1.4	90.530_0	90.527_8
$C_2H_6S-C_5H_2$	3.369_6	1.0	3.369_5	3.374_4
$C_3H_8-CO_2$	72.774_7	1.6	72.775_5	72.771_5
CO_2-CS	17.753_5	1.0	17.754_5	17.756_3

Table II Atomic masses computed from doublet data and Comparison.

	Present result		1964 mass table		Other values	
		Error		Error		Error
Isotope	(u)	(μ.u)	(u)	(μ.u)	(u)	(μ.u)
^{1}H	1.007824_{96}	0.14	1.007825_{19}	0.08	1.007824_{70}	0.20[a]
	1.007825_{04} *	0.14			1.007824_{93}	0.30[b]
					1.007825_{22}	0.03[c]
^{16}O	15.994912_{1}	1.2	15.994915_{02}	0.28		
^{32}S	31.972069_{7}	1.0	31.972073_{7}	0.9		

a K.S. Quisenberry et.al. Phys.Rev. 107, 1664 (1957)

b L.G. Smith, Phys. Rev. 111, 1606 (1958)

c J.L. Benson, W.H. Jhonson, Phys.Rev. 141, 1112 (1966)

* $^{1}H = 1 + \frac{1}{12}(\Delta m_1 + \Delta m_2)$

mass doublet	mass difference (m.u)	statistical error (μ.u.)	Calibration error (μ.u.)	final error (μ.u)
$C_3H_8 - CS$	90.530_9	1.0	1.0	1.4
$C_2H_6S - C_5H_2$	3.369_6	1.0	0.1	1.0
$C_3H_8 - CO_2$	72.774_7	1.3	1.0	1.6
$CO_2 - CS$	17.753_5	1.0	0.3	1.0

Table III Error Estimation

Reference

(1) J.H.E.Mattauch, Physik. Zeitschr., 41 1, (1940)

(2) L.A. König, J.H.E. Mattauch, and A.H. Wapstra, Nuclear Physics 31 , 18 (1962)

(3) R.A. Damerow, W.H. Johnson Jr., Phys. Rev. 132 , 1673 (1963)

(4) R.C. Barber et.al., Can.J. Phys. 40 1496 (1962) and 42, 391 (1964)

(5) J.H.E. Mattauch, W. Thiele, Nuclear Physics, 67 1 (1965)

(6) 松田久 , 質量分析 , 24 , 127 (1964)

(7) H. Matsuda et.al., Z.Naturforschg, 21a, 25 (1966)

(8) K.S. Quisenberry et.al., Phys. Rev., 107 1664 (1957)

(9) L.G.Smith, Phys. Rev., 111, 1606 (1958)

(10) J.L.Benson et.al., Phys. Rev., 141, 1112 (1966)

(11) 松田久 , 質量分析 , 12 No 25 , 47 (1964) ; 12 No 26 (1964) ; 12 No 27 165 (1964)

(12) Jordan and K.T.Bainbridge, Phys. Rev. 50 98L (1936)

(13) W.H.Johnson, private communication (1968)