

卒業論文
『Ion mirrorの製作と性能評価』

大阪大学理学部物理学科

森山 周作

平成 14 年 3 月 26 日

Contents

第1章	はじめに	1
1.1	分解能	1
1.2	ΔT が広がる要因	2
1.2.1	イオンの初期位置の拡がり	2
1.2.2	イオンの初期速度の拡がり	4
1.3	現在の装置の問題点とその克服	5
1.3.1	問題点	5
1.3.2	解決方法	6
第2章	Ion mirror	7
2.1	理論	7
2.1.1	single-stage	9
2.1.2	dual-stage	10
2.2	まとめ	11
第3章	装置	12
3.1	mirror	12
3.2	電源	13
第4章	実験	15
4.1	二次項の影響を観測する	15
4.1.1	実験方法	15
4.1.2	結果および考察	16
4.2	τ の減少による効果	18
4.2.1	実験方法	18
4.2.2	結果および考察	18
第5章	まとめ	20
	謝辞	21

概要

Ion mirror は 1973 年に Mamyrin らによって提案¹⁾されて以来、イオンの初期エネルギーのばらつきによる飛行時間のばらつきを収束させる方法として、飛行時間型質量分析(以下 TOF/MS)の分野ではなくてはならない技術の一つとなっている。今回、マルチターン飛行時間型質量分析計 Multum II²⁾ に Ion mirror を導入することにより、直線部分の質量分解能を向上させることを試みた。

第1章 はじめに

1.1 分解能

飛行時間型質量分析計では，その質量分解能は次のように定義される．

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta T} \quad (1-1)$$

(ただし， T は総飛行時間， ΔT はイオンの飛行時間スペクトルピークの半値幅)

分解能を向上させるには T を大きくするか， ΔT を小さくすればよい．前者の方向では ΔT が広がらないようにしながら，周回軌道を取り飛行距離を伸ばすことすでに実現している^{3, 2)}．しかしながら，周回を重ねると重いイオンと軽いイオンの飛行距離が広がり，ある周回数を超えると追越しが生じる．このようなことが起こるとスペクトル解析が非常に複雑になるので，現実として一度に測定できる質量範囲は狭くなる．したがって，直線部分でのパケット幅の広がりを抑えることができれば，少ない周回数でも要求される分解能を達成することができる．

現在，二段加速型電子イオン化 (EI) イオン源を用いているが，このタイプのイオン源は後に*詳述する turn-around-time の影響を小さくすることができず，この影響で ΔT が大きくなっていると考えられている．この問題については解決方法とあわせて 1.3 (p.5) で詳しく扱うが，一言で言えば，直線部分のエネルギー収束をイオン源のみに頼っているのがその原因といえる．したがって，エネルギー収束させる効果のある Ion mirror を併用することで，直線部分の ΔT を小さくすることが可能であると予想できる．

*1.2.2 (p.4)

1.2 ΔT が広がる要因

EI イオン源において， ΔT が広がる要因は主に二つ考えられる．

1.2.1 イオンの初期位置の広がり

イオン源内部で，イオンは空間的広がりをもって生成され加速される．このことにより，イオンは各々獲得するエネルギーが異なることになり，速度が異なるので，飛行時間も異なってくる．二段加速型イオン源⁴⁾を用いることで，任意の位置で，この飛行時間の広がりを収束させることができる．

二段加速

ここでは二段加速型イオン源の収束条件を求めておく．また，以後イオン源の働きによってイオンパケットの幅が小さくなり，収束することを空間収束，またその点のことを空間収束点と呼ぶことにする．一段目の加速領域の中心までの距

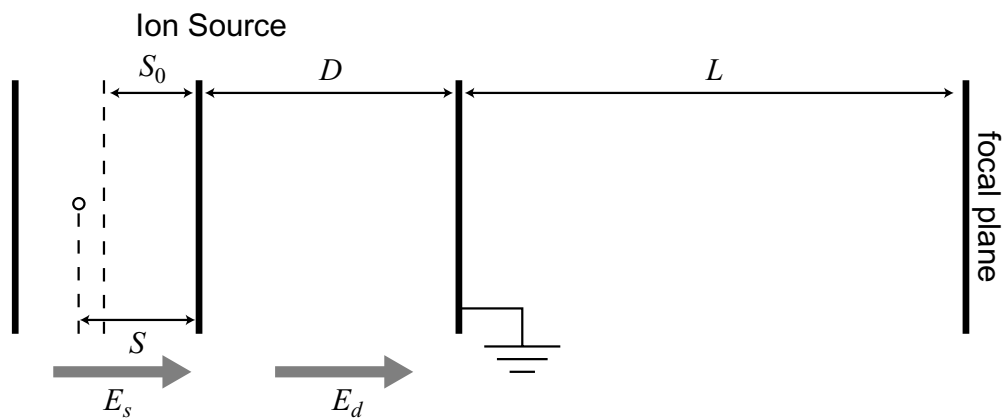


Fig. 1.1: 二段加速型イオン源

離を S_0 ，その電場を E_s ，各々のイオンまでの距離を S ，二段目の加速領域の幅を D ，その電場を E_d ，空間収束点までの距離を L とすると，その点まで到達するのに要する総飛行時間は，次のように表される．

$$t = \left(\frac{m}{2U} \right)^{\frac{1}{2}} \left(2k^{\frac{1}{2}} + \frac{2k^{\frac{1}{2}}D}{k^{\frac{1}{2}} + 1} + L \right) \quad (1-2)$$

ただし,

$$\begin{aligned}U &= qSE_s + qDE_d \\k &= \frac{SE_s + DE_d}{SE_s} \\k_0 &= \frac{S_0E_s + DE_d}{S_0E_s} = 1 + 2\frac{V_2}{V_1}\end{aligned}\tag{1-3}$$

ここで,

$$\left. \frac{dt}{dS} \right|_{S=S_0} = 0\tag{1-4}$$

なる条件を科せば, first-order での収束条件が得られる. こうして得られた条件は.

$$L = 2S_0k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{D}{(k_0 + k_0^{\frac{1}{2}})S_0} \right)\tag{1-5}$$

となる. すなわち, L は k_0 の関数であり, 二段加速の 1 段目と二段目の加速電圧の比 (V_2/V_1) を変えることにより自由にその空間収束点の位置を変えることができる.

1.2.2 イオンの初期速度の拡がり

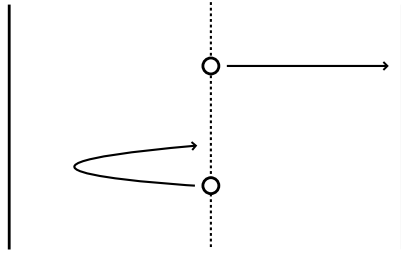


Fig. 1.2: turn-around-time

試料ガスは熱運動を行っている．このためイオン化され加速されるときに，さまざまな速度を持つイオンが存在することになる．初期速度が加速方向に対して逆向きのイオンは電場から受ける力の作用によって減速し，さらに加速方向に対して加速しはじめ再び初期位置へと戻ってくる．加速方向に初期速度を持つイオンと比べるとこの間の時間だけ時間差が生じる．この時間を turn-around-time と呼び，この時間はイオンが各々同じ初期エネルギーを持っているためにイオン飛行中に加

速減速を行っても決して小さくすることはできない．ここで turn-around-time を簡単に見積もってみる．まず，イオンはすべて熱運動によるエネルギーの平均値

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad (k_B: \text{ボルツマン定数}, T: \text{絶対温度}) \quad (1-6)$$

を持つとする．速度もさまざまな方向を持っているが，加速方向と順方向の速度を持っているイオンと逆方向の速度を持っているイオンを比較する．二段加速場において一段目の電圧を $V_1 (= 2S_0 E_s)$ ，その間隔を $d_1 (= 2S_0)$ とすると，イオンは

$$F = \frac{qV_1}{d_1} \quad (1-7)$$

なる力を受けるので turn-around-time, τ は，

$$\tau = \frac{2d_1 mv}{qV_1} = \frac{2d_1}{qV_1} \sqrt{3mk_B T} \quad (1-8)$$

と見積もれる． N_2^+ について， V_1 を変化させたときの turn-around-time を Table 1.1 に示す．計算で用いた他のパラメータは $d_1 = 6[\text{mm}]$ ， $T = 400[\text{K}]$ である．

Table 1.1: V_1 と turn-around-time の関係

V_1 [V]	125	200	300	400	500
turn-around-time [ns]	16	10	6.7	5.1	4.1

1.3 現在の装置の問題点とその克服

前節でEIイオン源を用いた場合における分解能低下の要因について述べた。この節では前節を踏まえたうえでさらに掘り下げ、実際に現在の装置ではどのような問題点があるのかということと、その解決方法について考えてみる。

1.3.1 問題点

現在の装置構成は Fig. 1.3 のようになっている。

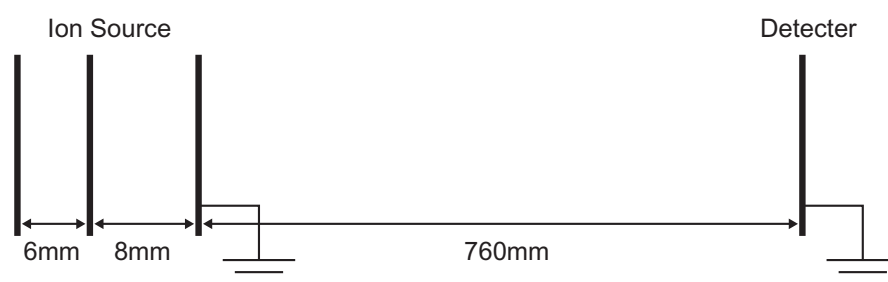


Fig. 1.3: 現在の装置構成

この装置で、検出面でイオン源の空間収束が実現できる条件、 $V_1 = 125$ [V][†]、 $V_2 = 1650$ [V][‡]で測定したとき半値幅 (N_2^+ で測定) は 20 [ns] であった。前節の Table. 1.1 をみると分かるように、この時 turn-around-time は $\tau = 16$ [ns] と見積もれる。

このことから、turn-around-time は分解能低下に著しく影響しているといえる。1.2.2 でみたように turn-around-time は V_1 に反比例するので、turn-around-time を小さくするには V_1 を上げるとよい。ここでは仮に、 $V_1 = 500$ [V] に上げるとすると、 $\tau = 4$ [ns] となる。しかし、この時イオン源の空間収束も達成するには V_2 を 6600 [V] にまで上げなければならない。その上実際の分解能は期待されるほど向上しない (V_1 の増加率の平方根でしか向上しない。ここでは約 2 倍にしかない。なぜなら式 (1-1) における T は加速電圧の平方根に反比例するからである。)。検出器をイオン源に近づけることで、加速電圧の問題は解決するが、飛行距離が短くなり、やはりこれでは分解能は向上しない。

このことは検出器の位置で、イオン源の空間収束を達成するというところに起因している。したがって、現在のこの構成では turn-around-time の影響を減らすには限界があることが分かる。

[†]二段加速の一段目の加速電圧

[‡]二段加速の二段目の加速電圧

1.3.2 解決方法

1.3.1 で分かったように，イオン源の空間収束点がイオン源から離れすぎているのが問題であった．したがって，空間収束点をイオン源のほうに近づければいいわけであるが，その場合イオンパケットは空間収束点で一旦収束した後，再び広がってしまう．そこで，この再び広がっていくイオンパケットを再度収束させる機構が必要となる．イオンパケットが広がっていくのはそのパケットの中に同じ質量でありながらエネルギーの異なるイオンが存在していることによるのであるから，上記のような機構としては Mamyrin らによって提案された¹⁾ Ion mirror が適している．Ion mirror の詳細は次章に譲るが，とにかく Fig. 1.4 のような構成をとることで，検出器の位置でイオン源の空間収束を行う必要はなくなり目的は達成されるであろう．

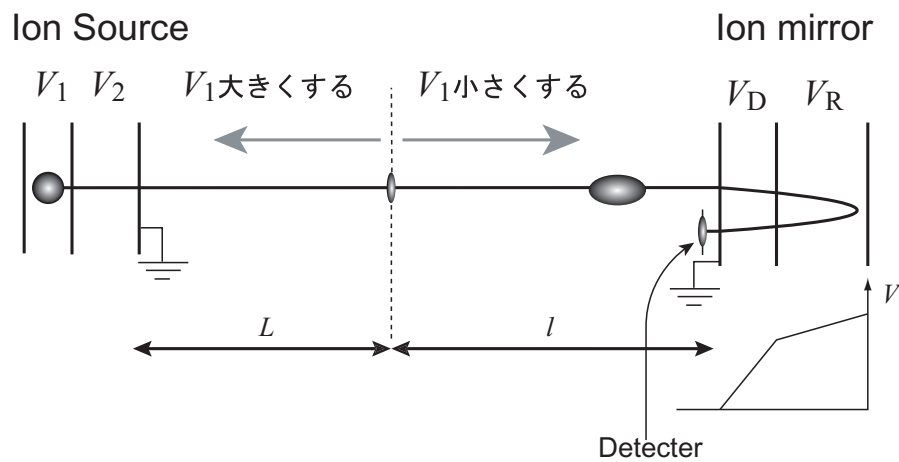


Fig. 1.4: 二段加速型イオン源と dual-stage ion mirror

第2章 Ion mirror

Ion mirror では次のようなことが行える .

- イオンの初期エネルギーのばらつきによる飛行時間のばらつきを収束させる .
- 飛行途中で分裂した fragment ion を分離できる .

後者に関しては , 広い質量域で前者の収束性を保つような curved field reflectron⁵⁾ なども考案されている .

この章では single-stage , dual-stage の Ion mirror の収束条件を求め , それぞれの特徴をまとめる .

2.1 理論

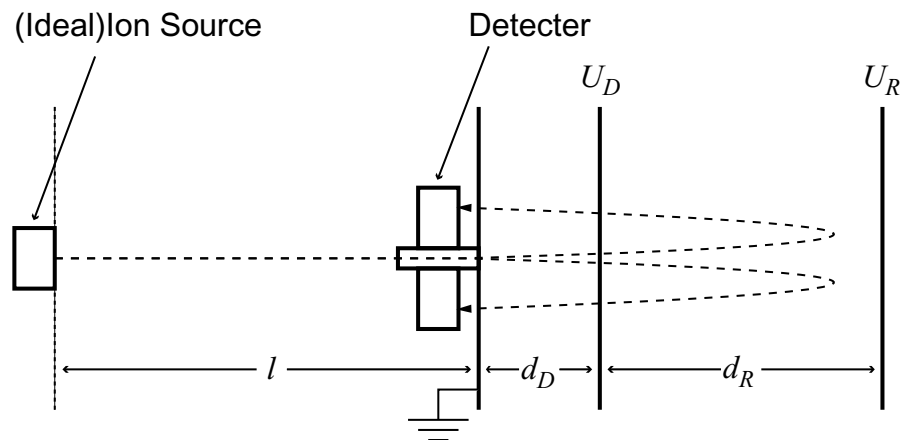


Fig. 2.1: Ion mirror

簡単のためにイオンパケットにエネルギーのばらつきはあるが , 空間的な広がり
は存在しない理想的なイオン源を想定し , 各々のイオンのエネルギーは $U = U_0(1+\delta)$
と表す . このイオン源から検出器までの自由空間領域での飛行時間を t_F , 減速場
領域での飛行時間を t_D , 反射場領域での飛行時間を t_R とし , 総飛行時間 t を求め

ると,

$$\begin{aligned}
 t &= t_F + t_D + t_R \\
 &= \frac{1}{2}al(1+\delta)^{-\frac{1}{2}} + 2ad_D \frac{U_0}{U_D} \left(\sqrt{1+\delta} - \sqrt{1+\delta - \frac{U_D}{U_0}} \right) \\
 &\quad + 2ad_R \frac{U_0}{U_R} \sqrt{1+\delta - \frac{U_D}{U_0}}
 \end{aligned} \tag{2-1}$$

ここで

$$a = \sqrt{\frac{2m_0}{U_0}} \quad m_0: \text{イオンの質量} \tag{2-2}$$

である. 式(2-1)を δ で級数展開すると,

$$t = a[t_0 + (t|\delta)\delta + (t|\delta\delta)\delta^2 + \dots] \tag{2-3}$$

とかけ, それぞれの項は,

$$t_0 = \frac{1}{2}l + 2d_D \frac{U_0}{U_D} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{U_D}{U_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} + 2d_R \frac{U_0}{U_R} \left(1 - \frac{U_D}{U_0} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{2-4a}$$

$$(t|\delta) = -\frac{1}{4}l + d_D \frac{U_0}{U_D} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{U_D}{U_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \right\} + d_R \frac{U_0}{U_R} \left(1 - \frac{U_D}{U_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{2-4b}$$

$$(t|\delta\delta) = \frac{3}{16}l - \frac{1}{4}d_D \frac{U_0}{U_D} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{U_D}{U_0} \right)^{-\frac{3}{2}} \right\} + d_R \frac{U_0}{U_R} \left(1 - \frac{U_D}{U_0} \right)^{-\frac{3}{2}} \tag{2-4c}$$

となる. もう少し見やすくするために,

$$p = \frac{U_D}{U_0} \quad p' = \frac{U_R}{U_0} \tag{2-5}$$

を用いて式(2-4b)(2-4c)を書き換えると,

$$(t|\delta) = -\frac{1}{4}l + \frac{d_D}{p} + \left(\frac{d_R}{p'} - \frac{d_D}{p} \right) (1-p)^{-\frac{1}{2}} \tag{2-6a}$$

$$(t|\delta\delta) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{3}{4}l - \frac{d_D}{p} + \left(\frac{d_D}{p} - \frac{d_R}{p'} \right) (1-p)^{-\frac{3}{2}} \right\} \tag{2-6b}$$

となる.

2.1.1 single-stage

まず，一次項の係数の $(t|\delta)$ のみを 0 にすることを考える．そのためには，式 (2-6a) において，

$$(t|\delta) = \underbrace{-\frac{1}{4}l + \frac{d_D}{p}}_0 + \underbrace{\left(\frac{d_R}{p'} - \frac{d_D}{p}\right)}_0 (1-p)^{-\frac{1}{2}} \quad (2-7)$$

とするのが容易である．後者は mirror 内の位置によらず反射電場が一定であること (single-stage)，前者の $\frac{d_D}{p}$ は mirror へのイオンの進入深度 D を表していると解釈できる．すなわち，mirror 内で電場が一様で変化しない single-stage ion mirror の収束条件は，

$$l = 4D \quad (2-8)$$

とあらわせる．また，この時二次項の係数は，

$$(t|\delta\delta) = \frac{1}{8}l \quad (2-9)$$

である．

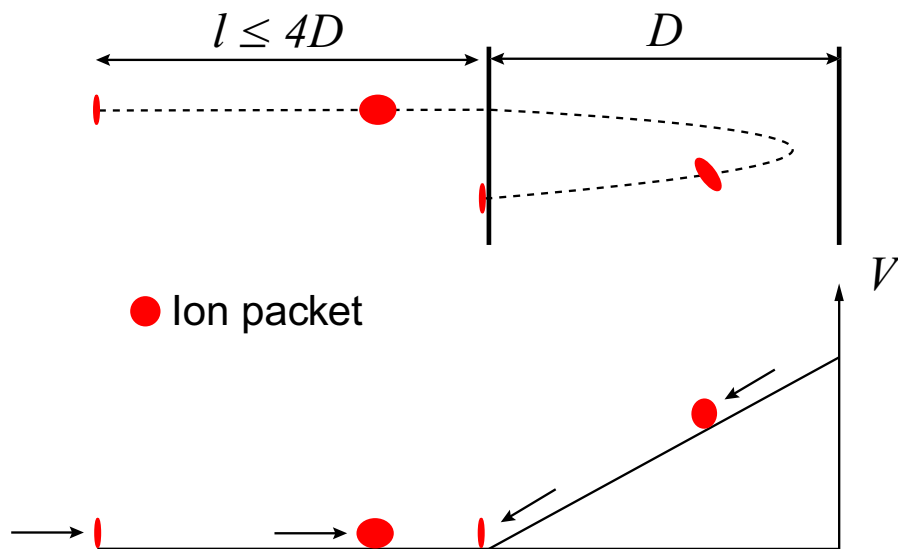


Fig. 2.2: single-stage Ion mirror 模式図

2.1.2 dual-stage

次に，一次項，二次項の係数をともに0にすることを考える．そのためには，

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d_D}{p} = \frac{1}{2}l \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{p} \right) \end{array} \right. \quad (2-10a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d_R}{p'} = \frac{1}{2}l \left\{ \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{p} \right) + \frac{(1-p)^{\frac{3}{2}}}{p} \right\} \end{array} \right. \quad (2-10b)$$

ととればよい．しかし，一次項の収束のみで十分な場合，必ずしもこの式を用いるのは得策ではない．なぜなら， l によって， p も p' も固定されてしまうからである．しかも，式(2-10a)，(2-10b)双方が成立して初めて一次項，二次項が0になるので*，非常に使い勝手が悪い．したがって，実際には二次項を妥協するなら式(2-6a)で $(t|\delta) = 0$ とした式を用いるのがよい．すなわち，

$$p' = \frac{4pd_R}{4d_D(1-p\sqrt{1-p}) + lp\sqrt{1-p}} \quad (2-11)$$

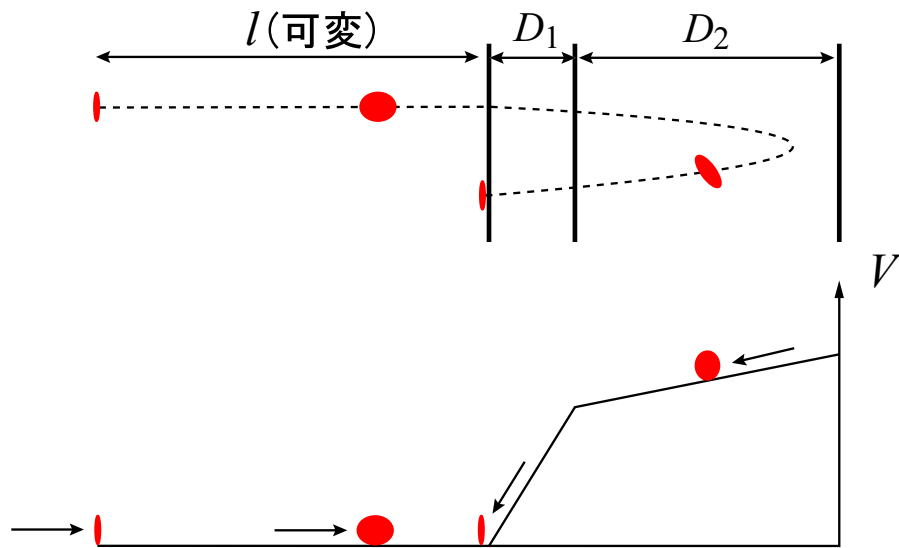


Fig. 2.3: dual-stage Ion mirror 模式図

*片方のみだと一次項すら0にならない

2.2 まとめ

イオン源として，イオン加速直後のイオンパケットに空間的広がりを持たない理想的なイオン源を想定したが，実際のイオン源の場合は，そのイオン源の作用により，最も空間的にイオンパケットが収束した点(空間収束点)をスタート地点として l を考慮すればよい．ただし，この空間収束点でのイオンのパケット幅はmirrorによっても小さくすることはできず，そのまま残る．

ここで single-stage , dual-stage ion mirror の特徴についてまとめておく．

Table 2.1: single-stage と dual-stage の比較

	single-stage	dual-stage
収束条件	$l = 4D$	$\frac{d_D}{p} = \frac{1}{2}l\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{p}\right)$ $\frac{d_R}{p'} = \frac{1}{2}l\left\{\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{p}\right) + \frac{(1-p)^{\frac{3}{2}}}{p}\right\}$
二次項の係数 ($t \delta\delta$)	$\frac{1}{8}l$	0
短所	収束可能な距離 l が mirror のサイズによって上限が決まってしまう．自由空間距離が長い場合には不向き	イオンの通過するメッシュが多いので，その透過率が低くなり検出効率が落ちる．
長所	dual-stage に比較すれば透過率は高い．	集束距離 l を mirror のサイズによらず自由に変えることができる．さらに，二次項の収束をあきらめれば，mirror に印加する電圧を加速電圧 $+a$ で抑えられる．

第3章 装置

3.1 mirror

実際に用いた mirror の模式図を Fig. 3.1 , 写真を Fig. 3.2 に示す .

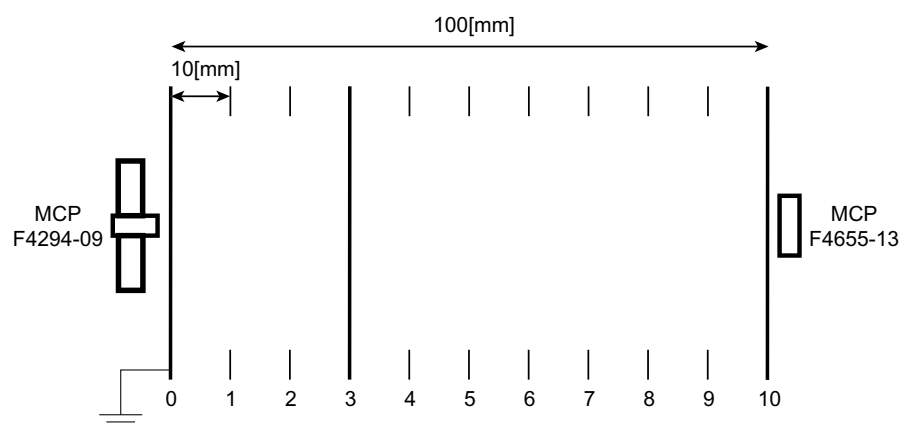


Fig. 3.1: mirror の模式図

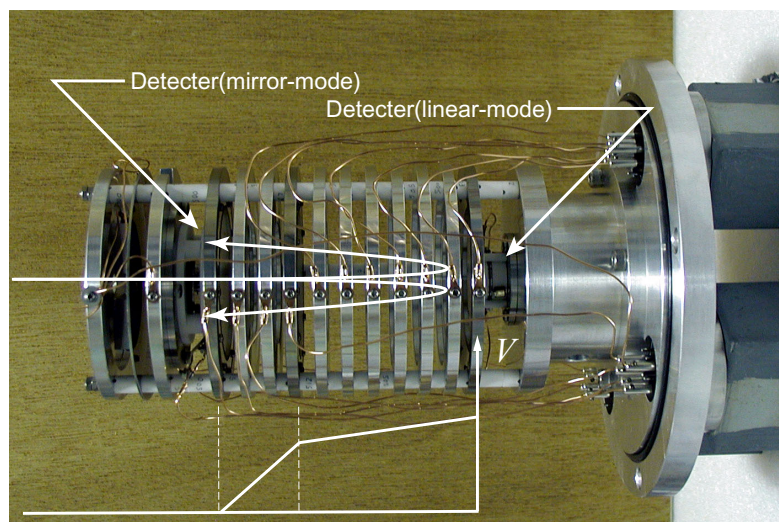


Fig. 3.2: mirror の写真

この図において , 左側からイオンは進入する . mirror 用の検出器として中心に

イオンが貫通できるように穴の開いた MCP F4294-09(浜松ホトニクス) を用い, 直線用として, MCP F4655-13(浜松ホトニクス) を用いている. 電極 0, 3, 10 は透過率 85% のメッシュ電極になっている.

3.2 電源

次に作製した電源の説明を行う. 最大出力電圧 3 [kV] の MP3P(Spellman) と 5 [kV] の MP5P を用い, 分割抵抗により, 10 段階の電圧を得ている.

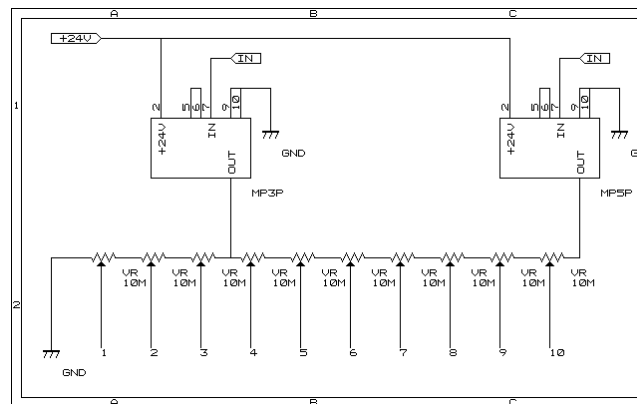


Fig. 3.3: 高圧回路

Fig. 3.3 の可変抵抗から伸びている配線についている 0 から 10 までの番号は Fig. 3.1 の同じ数字の電極につながっていることを表している. IN には 0~10V に変化する制御電圧をかけることで, MP(5)P の出力電圧を制御している. この制御用の回路は Fig. 3.4 であり. これは同じものを二組用意した.

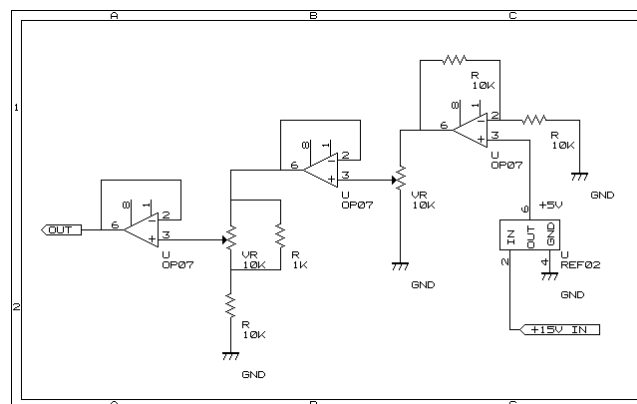


Fig. 3.4: MP Series 制御用回路

第4章 実験

4.1 二次項の影響を観測する

2.1.2 (p.10) でみたように，dual-stage ion mirror では二次項の影響まで 0 にすることができる．しかし，二次項の影響が微小なものであれば，一次項までの収束条件を用いるほうが，自由度が高く，有利な点も多い．そこで，この実験では二次項の影響がどの程度まで出るか確かめた．

4.1.1 実験方法

イオン源の状態 (加速電圧等) を常に一定とし，それに対し，式 (2-10a) (2-10b) により，得られた mirror の電圧を初期値とし，式 (2-11) を満たすように mirror の一段目，二段目の電圧を変化させる．このときの半値幅，および分解能の変化を観測する．

実験条件

イオン源の一段目の加速電圧 (Pulser 電圧) $V_1 = 500$ [V]，二段目の加速電圧 (float 電圧) $V_2 = 1500$ [V] とした．このときのイオン源の収束距離は式 (1-5) より， $L = 80$ [mm] と求まり，mirror にとっての自由空間距離 l は $l = 580$ [mm] となる．イオンの実効加速電圧 $V_{\text{eff}} (= V_1/2 + V_2)$ は $V_{\text{eff}} = 1750$ [V] なので，式 (2-10a) (2-10b) より，mirror にかける電圧は $HV1 (= V_D)^* = 1287$ [V]， $HV2 (= V_D + V_R)^\dagger = 2585$ [V] となる．これを初期値とし， $HV1$ を 50 [V] ずつ変化させ，それに合わせて，式 (2-11) を満たすように $HV2$ を変化させた．

- 試料には残留ガスを用い， N_2^+ で半値幅の測定を行った．
- 真空度: イオン源 1.54×10^{-5} [Pa]，分析部 1.93×10^{-5} [Pa]
- 測定はデジタルオシロスコープ (LC564DL, LeCroy Japan) により，4GS/s で測定 (1500 回加算平均)

*一段目

†一段目+二段目

4.1.2 結果および考察

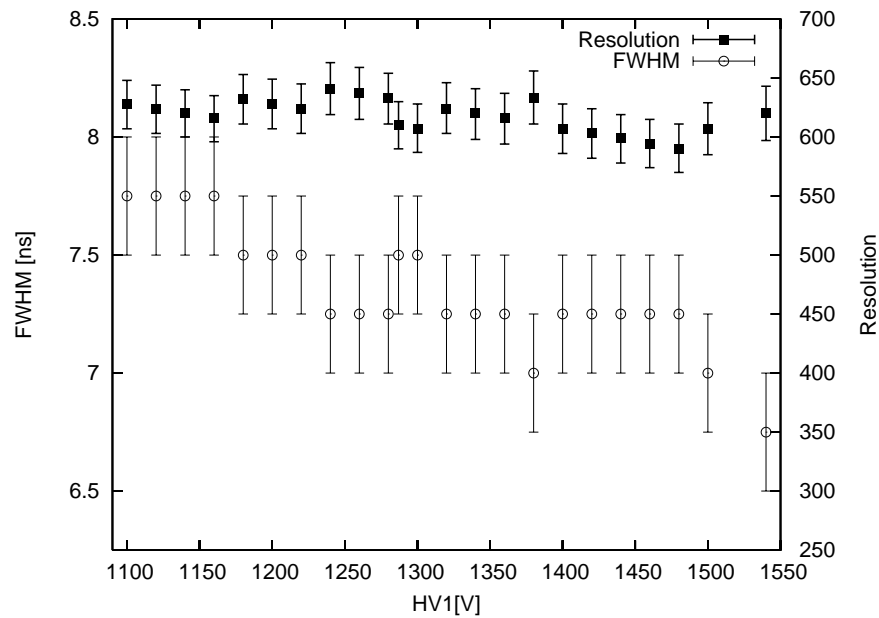


Fig. 4.1: 二次項の係数のみを変化させたときの半値幅及び分解能の変化

結果を Fig. 4.1 にしめす．横軸は mirror の一段目の電圧，左側の縦軸は半値幅，右側の縦軸は分解能をあらわす．

この結果から，分解能には有意な変化は見られない．半値幅は HV1 が大きくなるに従い小さくなっている傾向が見られるが，これは mirror へのイオンの進入深度が浅くなったことにより，飛行距離が変わったためであると考えられる．また，実際に HV1= 1500 [V] のときの t の二次項を見積もってみると，0.1 [ns] 以下である．デジタルオシロのサンプリングレートの上限が 4GS/s であるから，この変化はあったとしても観測できない．したがって，この条件では二次項の影響は無視して問題ないと結論できる．

最後に Ion mirror を利用したときの実際の飛行時間スペクトルを Fig. 4.2 に示す .
このスペクトルは HV1=1287[V] , HV2=2585[V] のときのものである .

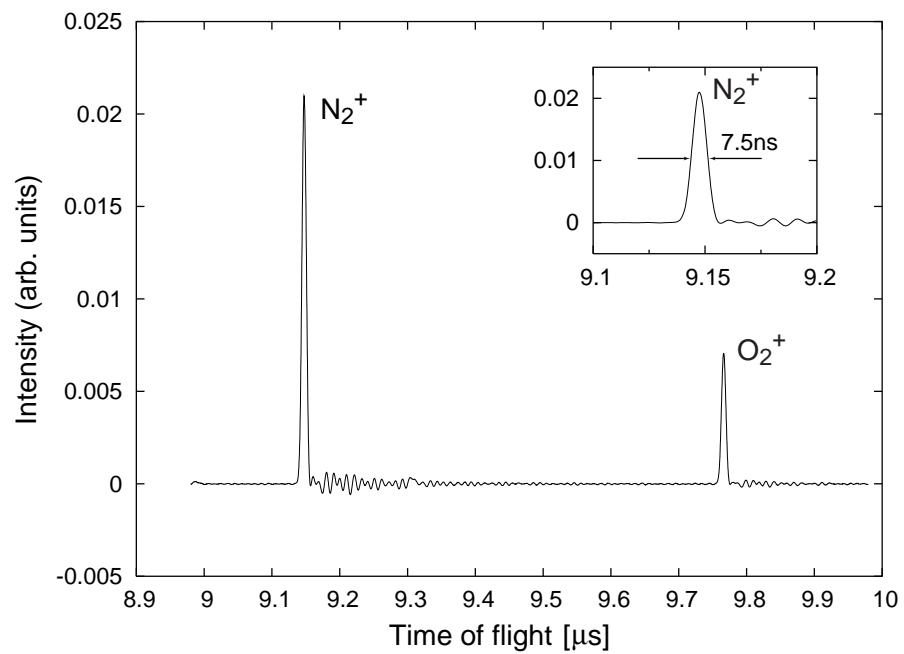


Fig. 4.2: 飛行時間スペクトル

4.2 τ の減少による効果

1.3.2 (p.6) でみたように, Ion mirrorを導入することによって, turn-around-time を減少させ, ΔT に与える影響を抑えることができるかどうか確認する実験を行った.

4.2.1 実験方法

飛行時間が大きく変化しては ΔT が小さくなくても, 分解能が向上したことにはならないので, 極力変化しないように, 実効加速電圧 ($V_1/2 + V_2$) は 1750 [V] で一定にする. この状態で, イオン源の一段目と二段目の加速電圧の比を変化させ, イオン源の空間収束の位置 L を変化させる. これに対し, Ion mirror のほうで, single-stage, dual-stage 双方で, 各々最もピークの幅が小さくなるように, 調整し, 半値幅を測定する.

実験条件

実際に測定を行った加速電圧と, 式 (1-5) により得られる L , 式 (1-8) より得られる turn-around-time(τ) を Table. 4.1 にまとめておく.

Table 4.1: V_1, V_2 から得られる L と τ

V_1 [V]	V_2 [V]	L [mm]	τ [ns]
200	1650	390	10
300	1600	200	6.7
400	1550	120	5
500	1500	80	4.1

- 試料には残留ガスを用い, N_2^+ で半値幅の測定を行った.
- 真空度: イオン源 1.65×10^{-5} [Pa], 分析部 1.85×10^{-5} [Pa]
- 測定はデジタルオシロスコープ (LC564DL, LeCroy Japan) により, 4GS/s で測定 (1500 回加算平均)

4.2.2 結果および考察

結果を Fig. (4.3) にしめす.

横軸は Table (4.1) における L (イオン源からの焦点距離をその加速電圧より計算で求めたもの) をあらわし, 縦軸は半値幅をあらわす. 比較のために Table (4.1) の turn-around-time を棒グラフで表した.

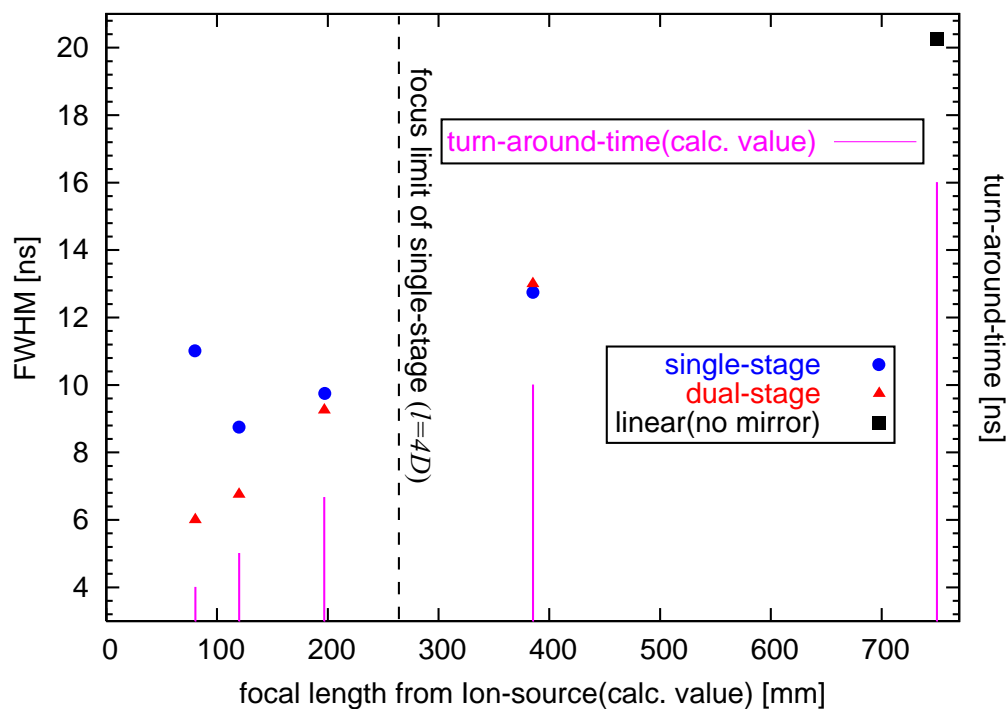


Fig. 4.3: イオン源からの焦点距離を変化させたときの半値幅の変化

イオン源からの収束位置をイオン源に近づけることで、turn-around-time が減少し、それに伴い半値幅も減少していることが分かる。しかし、single-stage ではその制約から L が小さくなるにつれ、turn-around-time は減少しているにもかかわらず、mirror の収束性が悪くなっていくことで、最終的には半値幅は大きくなっている。dual-stage に関しては、turn-around-time の減少から期待される、半値幅の減少に十分により一致を示している。このことから、Ion mirror は一旦イオン源により空間収束したイオンパケットをほとんど広げることなく再度検出面で収束させることに成功しているといえるだろう。

第5章 まとめ

Multum II の直線部分における ΔT の広がりを抑えることを目的として，Ion mirror を採用，その電源を製作し，実験を行った．その結果 ΔT が広がる主な要因であると考えられていた turn-around-time の影響を小さくし， ΔT を小さくすることに成功した．今後の課題としては，周回部分と組み合わせたときにも十分に同様な効果が得られるのかということの検証や，今回検討できなかった，検出効率の低下を防ぐ方法の確立などが挙げられる．

謝辞

本研究にあたり，交久瀬五雄教授をはじめ，交久瀬研究室の皆様には様々な助言をいただきありがとうございました．石原盛男助教授，豊田岐聡助手には電源製作のノウハウや，実験に行き詰ったときなどに貴重な助言をいただきました．市原敏雄技官には電源 BOX 製作にあたり，工作技術を一から教えていただきました．奥村大輔さんには実験器具の扱いを教えていただいたことに始まり，実験の進め方など常に相談に乗っていただきました．皆様に心より感謝いたします．

参考文献

- [1] V. I. Karataev, B. A. Mamyurin, et al. *Sov. Phys. JETP*, **16** (1972), 1177–1179.
- [2] M. Ishihara, M. Toyoda, et al. *Advances in Mass Spectrometry*, **15** (2001), 435–436.
- [3] M. TOYODA, D. OKUMURA, et al. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48** (2000), 312–317.
- [4] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instrum.*, **26** (1955), 1150–1157.
- [5] T. J. Cornish and R. J. Cotter. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7** (1993), 1037–1040.