# 月・惑星探査用二重収束質量分析器の 開発および性能評価

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 博士課程前期2年 交久瀬研究室 西口 克

# 目次

| 1   | はじめに  | 2  |
|-----|---|----|
| 2   | 開発のコンセプトと装置の選択                              | 4  |
| 2.1 | 磁場型質量分析装置                                   | 6  |
| 2.2 | Transfer Matrix 法                           | 11 |
| 3   | 月・惑星探査用 Mattauch-Herzog 型質量分析器              | 14 |
| 3.1 | Mattauch-Herzog 型質量分析器                      | 14 |
| 3.2 | ラボラトリモデルのイオン光学系の概要                          | 15 |
| 3.3 | ラボラトリモデル概要                                  | 19 |
| 4   | 実験  | 37 |
| 4.1 | デジタルカメラによる二次元スペクトルの撮像..........             | 37 |
| 4.2 | CCD の取り付け                                   | 43 |
| 4.3 | データ処理                                       | 45 |
| 4.4 | 検出器の位置の調整                                   | 48 |
| 4.5 | 質量分解能の評価................................... | 54 |
| 5   | まとめ   | 59 |

# 1 はじめに

日本の月探査計画に、2005 年に H-2A ロケットにより打ち上げ予定の SELENE [1] が ある. SELENE の目的は、月の周回軌道上から各種観測を行い、月の起源と進化の理解 のために有用なデータを取得するとともに、月探査に必要な技術開発を行うことである。 当初、SELENE においても月面着陸探査が計画されていたが、現在では着陸探査のミッ ションは分離して SELENE-B(仮称) [2] として構想されている. SELENE-B は将来の月 および惑星着陸探査へ向けての軟着陸技術の確立と、科学観測を目的としたものである。 そして、SELENE、SELENE-B の後継ミッションとして SELENE2 が計画されている。 SELENE2 は、当初から月面着陸探査計画として構想された。月の周回軌道上から探査機 を軟着陸させ、ローバーにより移動しながら、月表面物質に対して各種測定をその場で行 うことを目的としている。

惑星表面構成物質の元素組成,同位体存在比はその星の進化の歴史や,表面物質の起源 などを解明する上で重要な情報である。月探査の場合,測定対象として,クレーター内の Ar や,レゴリス中の He 等,希ガス元素の同位体比の測定が検討されている。Ar の測定 からは K-Ar 法を用いた年代測定が可能であり,レゴリス中の He の同位体比は太陽風組 成を知る上で重要な情報である。また、NASA の Clementine, Lunar Prospector による月 探査で,中性子線の観測から,極付近に大量の水素が存在することが確認されており,そ の水素の含有物質の候補として,永久凍土に保持された水を主体とする氷の存在が有力視 されている [3]. Apollo 等の月探査から,月面には H<sub>2</sub>O などの揮発性成分に乏しいこと がわかっており,氷の起源の候補には彗星があげられているが,極氷の有無および,存在 する場合のその起源の解明のため,氷中物質の元素組成,H,C,N等軽元素の同位体比 の測定が検討されている.

試料の元素組成や,試料中元素の同位体存在比の測定に適した観測機器として,試料を 質量の違いにより分離,検出することができる質量分析装置があげられる.過去の惑星探 査においても,大気組成の測定や,有機物の調査などの目的で,多くの探査機に質量分析 装置が搭載されている.主な惑星探査ミッションに搭載された質量分析装置を Table.1に 示す.月面を移動するローバーに搭載可能なほど,小型,軽量かつ高性能な質量分析装置 を開発することができれば,月に限らず,他の惑星探査に対しても活用できるうえ,地球 上での使用においても,調査に危険が伴うような現場でのリモートコントロールによる有 害物質の感知用センサーなど,環境分析用装置としても応用が可能である.よって,ポー タブルで,高性能な質量分析装置の開発は,さまざまな分野への応用が見込まれる重要な 課題となっている.

現在,SELENE2への搭載を目指して,月・惑星探査用質量分析装置の開発を行っている.本研究では,ラボラトリモデルとして二重収束質量分析器を設計,製作し,その性能評価を行った.2章では,装置開発のコンセプトと,設計に採用した磁場型質量分析装置の特徴および,イオン光学系の計算方法のひとつである transfer matrix 法について解説する.3章では,実際に設計,製作したラボラトリモデルの装置概要を報告する.4章では, 装置の性能評価のためにおこなった実験とその結果,考察を報告する.

|      | ミッション                   | 質量分析装置の種類            | 測定対象  | 重量      | 消費電力    |
|------|-------------------------|----------------------|-------|---------|---------|
| 金星   | Pioneer Venus Orbiter   | Quadrupole           | 十与    | 3.8 kg  | 12 W    |
|      |                         | mass spectrometer    | ЛXI   |         |         |
|      | Pioneer Venus Probe Bus | Double focusing      | 大気    | 5 kg    | 6 W     |
|      |                         | mass spectrometer    |       |         |         |
| н    | Apollo 17 Lunar Module  | Single focusing      | 十与    | -       | -       |
| 月    |                         | mass spectrometer    |       |         |         |
| 火星   |                         | Double focusing      |       | 19 kg   | 60 W    |
|      | Viking 1 Lander         | mass spectromerer    | 大気,土壌 |         |         |
|      |                         | (GC/MS)              |       |         |         |
|      | Viking 2 Lander         | Double focusing      | 十与    | 6.2 kg  | 13.3 W  |
|      |                         | mass spectrometer    |       |         |         |
| 木豆   | Galileo Probe           | Quadrupole           | 大気    | 13.2 kg | 13 W    |
| 小生   |                         | mass spectrometer    |       |         |         |
| 土星 - | Cassini Orbiter         | Quadrupole           | 十与    | 9.25 kg | 27 70 W |
|      |                         | mass spectrometer    | ЛXI   |         | 21.10 W |
|      | Huwgong Drohe           | Quadrupole mass      | 大気    | -       | -       |
|      | Thuygens Probe          | spectrometer (GC/MS) |       |         |         |

Table. 1: 質量分析装置の搭載された過去のミッション

# 2 開発のコンセプトと装置の選択

宇宙探査機搭載用の装置には、サイズ、重量、消費電力の面で厳しい条件が課せられる.これらの条件を満足し、測定に要求される性能を実現する装置を開発しなければならない。今回、月面探査ミッションへの搭載を想定して設計を行った。装置に要求される性能は次のとおりである。月極付近の氷や氷中の H、C、N 等の同位体比、クレーター岩石中の He、Ne、Ar 等軽元素を測定対象に検討しているため、測定質量範囲を *m*/*z*=1~50とした。質量分解能は、レゴリス中の He の同位体比の測定で HD と <sup>3</sup>He を分離する必要があり、それには分解能 500 以上が必要である。質量分析装置は、まず試料をイオン化し、生成したイオンを電磁気の力により質量と電荷の比ごとに分離し、検出する装置である。よって、装置は、イオン化をおこなうイオン源、質量分離を行う分析部、検出器から構成されるが、各部にいくつかの種類があり、装置開発の際には、その用途に応じてイオン源、分析部、検出器の種類を適切に選択することが重要である。ここでは、装置の性能を決定する分析部の選択の経緯を説明する.

分析部の違いにより装置を分類すると,装置の選択肢としては,測定質量範囲に制限が なく,磁石を用いる必要がないため軽量化をおこないやすい飛行時間型質量分析装置と, 磁石を用いるため軽量化が容易ではないが,同位体比測定に対して定量性がよい磁場型質 量分析装置があげられる.前者については当研究室においてすでに,彗星探査用として マルチターン飛行時間型質量分析計が開発され [4,5],その性能の高さが実証されている. 磁場型の装置では,火星探査機 Viking1 号に,Mattauch-Herzog型,Nier-Johnson 型の装 置が搭載された [6,7].今回,同位体比の測定を想定しており,定量性のよさと,ダイナ ミックレンジの広さが求められるため,磁場型質量分析装置を採用した.月探査の場合地 球に近いため他の惑星探査の場合に比べ重量に関する制限が多少緩和され,磁場型でも重 量制限をクリアできる装置が開発可能であると考えた.磁場型の採用を考えた場合磁石に は電磁石か永久磁石を用いることになるが,電磁石を用いた装置では消費電力が大きくな るという欠点があり,また,高真空の宇宙空間での使用となるため発熱の処理の問題もあ る.よって磁石には永久磁石を用いることとした.

装置の種類には、検出器の前にコレクタースリットを置き加速電圧を掃引する分析計タ イプと、検出器に位置検出器を用いる分析器タイプがあるが、分析計タイプでは、質量を 走査する間にイオン源の状態が変化する場合も考えられる.同位体存在比のように、試料 の状態が時間的に変化する場合、広い質量範囲のイオンを同時に検出したほうが定量性が よい.よって、広い質量範囲の同時検出が可能である分析器タイプを採用した. 以上のことから,装置には Mattauch-Herzog 型質量分析器を採用し設計を行った. Mattauch-Herzog 型質量分析器は,二重収束点が一直線上に並ぶという特徴から,位置検 出器その直線上に置くことにより,広い質量範囲のイオンを分解能を落とすことなく同時 に検出することが可能である.この特徴は先に述べたように他の装置に比べ同位体比測定 に対する定量性の向上に対して優位である.

## 2.1 磁場型質量分析装置

磁場中を通過するイオンは、ローレンツ力を受ける.イオンの質量を m, 電荷を ze (価数 z, 素電荷 e),磁束密度を B とすると、磁場に垂直な平面上でのイオンの運動方程式は、イオンの速さを v, 軌道半径を r とすると、

$$\frac{mv^2}{r} = zevB \tag{1}$$

であるから,

$$mv = zerB \tag{2}$$

となる. 磁場強度を一定とすると運動量により軌道半径が異なるため磁場は運動量分析器 として働く.

イオン源で一定のエネルギー zeV により加速される場合,エネルギー保存則より,

$$\frac{mv^2}{2} = zeV \tag{3}$$

であるから,(2),(3)より,

$$\frac{m}{z} = \frac{er^2 B^2}{2V} \tag{4}$$

である.

式(4)より、一定の加速電圧に対して磁場強度を固定すると、質量電荷比 m/z により軌 道半径が異なる.また、一定の加速電圧に対して磁場出口にスリットをおきイオンの軌道 半径を一定とすると、質量電荷比 m/z により磁場強度が異なる.以上のような原理から磁 場強度を一定とするときは軌道半径の異なるイオンを位置検出し、軌道半径を一定とする ときは磁場を掃引することにより、質量分析をおこなうことができる.前者が質量分析器 タイプであり後者が質量分析計タイプである.

#### 2.1.1 方向収束

イオン源から出射した個々のイオンは、それぞれに異なる出射角や、初期エネルギーを もつ.よって、同じ質量のイオンでも軌道はわずかに異なっており、この軌道の相違を収 束させていない状態で検出すると、質量分解能の低下を招く.磁場型質量分析装置では、 電場と磁場を組み合わせることで、異なる初期角度、エネルギーをもって出射したイオン を収束させることが可能であり、これが達成されているものは二重収束質量分析装置と呼 ばれる.ここでは、二重収束のうち初期角度の異なるイオンの軌道を収束させる方向収束 について説明する.磁場を用いた方向収束は、Fig.1に示したように、同じ半径の円を接 線の角度をわずかにずらして重ねた図で説明できる.これは、ある点からわずかに異なる 角度をもって出射したイオンの磁場中での軌道を示している.2つの軌道は180°回転し た位置に収束し、収差は、

$$2r(1 - \cos \alpha) \simeq r\alpha^2 \tag{5}$$

となり、 $\alpha^2$  に比例している. すなわち、初期角度の広がりによる収差は、180° 回転した 位置で検出すると  $r\alpha^2$  までに収束される.  $\alpha$  はスリット等で十分に小さくすることがで き、かつ 2 次のオーダーで効いてくるため、方向収束を達成することができる.



Fig. 1: 方向収束の様子

Fig. 2: Barber の法則

また,磁場の回転角が 180° なくてもよいことを保証するのが次の Barber の法則であ る.同じ質量のイオンの軌道半径が等しいため Fig. 2 に示したように,点 A から異なる 角度を持って出発したイオンが,磁場通過後点 B において収束し,このとき,図に示した 点 A, O, B が一直線上に並ぶ.以下に簡単に Barber の法則を証明する.

Fig. 3 のように、中心軌道 APQRB に対して、わずかに大きい角度  $\alpha$  をもって出射し

た軌道 AP'Q'R'B を考える. 中心軌道の半径を $\rho$ とすると, 軌道 P'Q'R' の半径も $\rho$ である.



Fig. 3: Barber の法則

P' から引いた AP' の垂線と OQ の交点を S とする.また,P' から OQ' へおろした垂線の足を T とする.  $\triangle OP'S$  において、 $\angle OP'S=\alpha$  であるから、 $\angle P'ST=\alpha + \phi'$  である.ここで、 $\phi' = 1/2\phi$  である.

A からわずかに大きな角度をもって出射したイオンが、P'Q'R' をとおり B に到達する ためには、Q' における軌道の接線が OQ' と垂直でなければならない. なぜならその場合 OQ' を軸に軌道が左右対称となるからである. よって、Q' における軌道の接線が OQ' と 垂直であることを示すが、それには、PS' の長さ  $\rho'$ が、軌道半径 $\rho$  に等しいことを示せば よい. 角度  $\alpha$  をもって磁場に入射したイオンは、磁場中で  $\alpha + \phi'$  の偏向を受けることに より、軌道の接線が OQ' と垂直になる.  $\angle P'ST = \alpha + \phi'$  であるから、 $\rho' = \rho$  であることが Q' における軌道の接線が OQ' と垂直であるための条件である.

$$PP' = AP \tan \alpha = \rho \frac{\tan \alpha}{\tan \phi'}$$
(6)

であるから,

$$OP' = OP + PP' = \rho \frac{\tan \alpha + \tan \phi'}{\tan \phi'} = \rho \frac{\sin(\alpha + \phi')}{\cos \alpha \sin \phi'}$$
(7)

よって, △OP'T について,

$$P'T = OP' \sin \phi' = \rho \frac{\sin(\alpha + \phi')}{\cos \alpha}$$
(8)

また, △SP'T について,

$$P'T = SP' \sin(\alpha + \phi') = \rho' \sin(\alpha + \phi')$$
(9)

式(7),(8)より,

$$\rho' \sin(\alpha + \phi') = \rho \frac{\sin(\alpha + \phi')}{\cos \alpha} \tag{10}$$

すなわち,

$$\rho' = \frac{\rho}{\cos \alpha} \tag{11}$$

 $\alpha$ が十分に小さいとき,  $\cos \alpha \simeq 1$  であるから,

$$\rho' = \rho \tag{12}$$

ゆえに,先に述べたように,Q'における軌道の接線がOQ'と垂直となり,Aから異なる 角度を持って出発したイオンが磁場を通過後,Bにおいて収束し,かつA,O,Bが一直 線上に並ぶ.

ここでは,対称な場合について証明したが,入,出射角が 90° である場合,左右対称で なくても Barbar の法則は成り立つ.

#### 2.1.2 エネルギー収束

エネルギーの違いによる軌道の広がりを収束させるエネルギー収束について説明する. 磁場型質量分析装置では、エネルギー収束は、磁場と電場を組み合わせて、電場により生 じるエネルギー分散と、磁場により生じるエネルギー分散とを互いに打ち消すように配置 することにより実現される。方向収束点と、エネルギー収束点を一致させれば、そこに検 出器を置くことにより、方向収束とエネルギー収束を同時に実現することができ、このよ うなものを二重収束質量分析装置と呼ぶ.磁場型質量分析装置で、二重収束を実現させる 電場と磁場の配置の代表的なものには、Nier-Johnson 型と、Mattauch-Herzog 型がある。 Nier-Johnson 型は、電場の偏向と磁場の偏向が互いに同じ向きの配置であり、Mattauch-Herzog 型は、電場の偏向と磁場の偏向が互いに逆向きの配置である。Nier-Johnson 型で は、エネルギーの大きいイオンは電場を通過する際に軌道半径が大きくなり、電場を通過 後に磁場へ入射するとき磁場半径の大きい位置へ入射する。よって、磁場を通過する距離 が中心軌道に比べて長くなり、中心軌道のイオンに比べて大きく曲げられることになる. これにより、大きく曲げられたエネルギーの大きいイオンの軌道と、小さく曲げられた中 心軌道は磁場出射後1点に収束する。Mattauch-Herzog型では、エネルギーの大きいイオ ンは電場を通過する際に軌道半径が大きくなり、電場を通過後に磁場へ入射するとき磁場 半径の小さい位置へ入射する。よって、磁場を通過する距離が中心軌道に比べて短くな り、中心軌道のイオンに比べて曲がり方が小さくなる。これにより、小さく曲げられたエ ネルギーの大きいイオンの軌道と、大きく曲げられた中心軌道は磁場出射後1点に収束す る. Fig. 4,5 にそれぞれのエネルギー収束の様子を示す.



Fig. 4: Nier-Johnson 型のエネ ルギー収束の様子

Fig. 5: Mattauch-Herzog 型の エネルギー収束の様子

## 2.2 Transfer Matrix 法

イオン光学系のシミュレーションのための計算には transfer matrix 法を用いた [8-10]. transfer matrix 法はイオンの軌道を中心軌道に沿った曲線座標上で計算し,イオン光学系 を構成する場を行列で表現する方法である.座標系を Fig. 6 に示す.



Fig. 6: 座標系

イオン軌道をイオン光学的位置ベクトルで表す.ベクトルの成分のパラメーターは以下 のようになる.

・位置座標 x, y

 $\cdot z$ 軸に対する速度ベクトルの x方向へのなす角  $\alpha$ , y方向へのなす角  $\beta$ 

・中心軌道のイオンに対する質量のずれの割合 γ

・中心軌道のイオンに対するエネルギーのずれの割合 $\delta$ 

 $\gamma, \delta$ は、中心軌道を通るイオンの質量を $m_0$ 、エネルギーを $U_0$ 、任意の軌道を通るイオン

の質量を*m*,エネルギーを*U*とするとき,

$$m = m_0(1+\gamma) \tag{13}$$

$$U = U_0(1+\delta) \tag{14}$$

で表される. これらのパラメータの組をイオン光学的位置ベクトル  $P(x, \alpha, y, \beta, \gamma, \delta)$  と する.

transfer matrix は、場を位置 x、yのべき級数に展開して軌道方程式を解き、場を通過後の位置ベクトルの各成分を、初期の位置ベクトルのパラメータのべき級数で表現することにより、各べきの係数を transfer matrix の要素とすることで計算される。成分 x について 2 次項まで書くと、

$$x = (x|x)x_{0} + (x|\alpha)\alpha_{0} + (x|\gamma)\gamma + (x|\delta)\delta$$
  
+(x|xx)x\_{0}^{2} + (x|x\alpha)x\_{0}\alpha\_{0} + (x|x\gamma)x\_{0}\gamma + (x|x\delta)x\_{0}\delta  
+(x|\alpha\alpha\_{0}^{2} + (x|\alpha\alpha)\alpha\_{0}\gamma + (x|\alpha\beta)\alpha\_{0}\delta  
+(x|yy)y\_{0}^{2} + (x|y\beta)y\_{0}\beta\_{0} + (x|\beta\beta)\beta\_{0}^{2}  
+(x|\gamma\gamma\gamma)^{2} + (x|\gamma\beta)\gamma\beta^{2} + \dots (15)

である。一般に、場は中心軌道平面に対し上下対称なものを扱うため、x,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  は y,  $\beta$  に関して偶関数となっている。1 次近似の transfer matrix は,

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (x|x) & (x|\alpha) & 0 & 0 & (x|\gamma) & (x|\delta) \\ (\alpha|x) & (\alpha|\alpha) & 0 & 0 & (\alpha|\gamma) & (\alpha|\delta) \\ 0 & 0 & (y|y) & (y|\beta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\beta|y) & (\beta|\beta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix}$$
(16)

となる. 各要素は, 磁場, 電場の中心軌道半径, 偏向角, 磁場, 電場の非一様性を表す曲 率等をパラメーターとし表現される.

transfer matrix 法における二重収束の条件は、光学系を通過後の位置 *x* が、初期状態に おける角度  $\alpha_0$  と、エネルギーのずれの割合  $\delta$  によらないということである。すなわち  $(x|\alpha) = (x|\delta) = 0$  であることを意味する。これより、二重収束を満たす光学系の transfer matrix を 1 次まで書くと、

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (x|x) & \underline{0} & 0 & 0 & (x|\gamma) & \underline{0} \\ (\alpha|x) & (\alpha|\alpha) & 0 & 0 & (\alpha|\gamma) & (\alpha|\delta) \\ 0 & 0 & (y|y) & (y|\beta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\beta|y) & (\beta|\beta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix}$$
(17)

である.

イオンが transfer matrix A により表現される場と, transfer matrix B により表現される 場を順に通過する場合を考える.初期ベクトルを  $P_0$  とすると, 2 つの場を通過後のベク トルを P は, イオンが通過する順に場の transfer matrix を演算しすることにより得られ,

$$P = B \times A \times P_0 \tag{18}$$

となる. すなわち, 光学系全体を表す transfer matrix は,

$$M = B \times A \tag{19}$$

である.

transfer matrix による計算では、一度場の transfer matrix を計算しておけば、それ以降 は中心軌道半径や、電極間隙、偏向角等のパラメーターを与えた各構成要素の transfer matrix を掛け合わせるだけで光学系全体の transfer matrix が計算できるため、光学系ご とに運動方程式を解いて軌道を解析する方法に比べ効率よく設計を行うことができる. transfer matrix の注目した成分を0にする、あるいは小さくする等の目的をもって場のパ ラメーターを組み合わせることで、目標とする性能を達成する光学系を見つけることがで きる.

# 3 月・惑星探査用 Mattauch-Herzog 型質量分析器

## 3.1 Mattauch-Herzog 型質量分析器

今回 Mattauch-Herzog 型質量分析器 [11-13] を採用したが, Mattauch-Herzog 型のイオ ン光学系は, 1934 年に J.Mattauch と R.Herzog により提案された [11]. 電場と磁場をそ れぞれの偏向が逆になるように配置した構成である. 電場の焦点位置にイオン源スリット が配置してあり, 電場通過後のイオンビームが平行ビームとなっている. そのため, それ ぞれの半径の軌道が磁場入射点を中心として相似拡大された関係にあり, 方向収束の条件 が満たされる点は, 相似の中心である入射点を通る一直線上に並ぶことになる. Fig. 7 に それぞれの半径に対する方向収束点の配置を示した. エネルギー収束の条件は, 電場と磁 場の偏向角の比を適当に調節することにより決まるため, 二重収束点を一直線上にのせる ことが可能である. 彼らにより設計され, 実際に製作された装置の概要を示す. 電場には 円筒電場を用いており, 電場偏向角は 31.8° である. 磁場偏向角は 90° であり, 磁石の 端面に写真乾板をおき, スペクトルを撮影する. Fig. 8 にその概要図を示す.



Fig. 7: 方向収束点の配置

Fig. 8: Mattauch-Herzog 質量分析器

## 3.2 ラボラトリモデルのイオン光学系の概要

ここでは設計したラボラトリモデルの光学系の概要を説明する. 電場は, 縦方向の収束 性に配慮し球面電場とした. 電場半径は 50 mm, 偏向角は 60° である.

測定質量範囲には  $m/z = 1 \sim 50$ を想定しているが、一度にこの範囲を測定するためには、 磁石のサイズを大きくしなければならないうえに、位置検出器も大きなものが必要とな る.よって、一度に測定する質量範囲を、最大質量と最小質量の相対比で7倍の範囲とし た.磁場半径の小さい領域は、端縁場の割合が大きくなるため、磁場が計算上想定してい る値を実現していないことが考えられる.よって、検出するイオンの磁場半径の最小値を 25 mm とした.このとき、7倍の質量範囲を検出するために必要な磁場の最大半径は、式 (4)より、 $(r_{max}/25)^2 = 7$ から、 $r_{max} = 66$  mm となる.よって、磁場の最大半径は余裕を持 たせて 75 mm とした.半径 25~75 mm において測定される相対質量比は、 $(75/25)^2 = 9$ となる.磁場偏向角は 74.73°である。磁束密度は、質量 4 u の 1 価イオンを 10 kV で加速 したときに、磁場半径 50 mm の軌道を通過するように設定すると、(4)より、

$$B = \sqrt{\frac{2m/z V}{er^2}}$$
  
=  $\sqrt{\frac{2 \cdot 4 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \cdot 10 \times 10^3}{1.6 \times 10^{-19} \cdot 0.050^2}}$   
= 0.576 (T) (20)

となる.

質量範囲は、加速電圧を変化させることにより切り替える.式(4)からわかるように、 加速電圧 V と質量が反比例の関係にあるため、加速電圧を下げれば、質量の大きいイオ ンを同じ軌道半径で検出することができる。加速電圧 10 kV において質量範囲  $m/z=1\sim7$ を測定するとし、質量範囲  $m/z=7\sim49$ のイオンは加速電圧を 10/7=1.43 kV に下げ測定す る。Fig. 9 にシミュレーションによるイオン軌道を示す。



Fig. 9: イオン光学系概要図

#### **Transfer Matrix**

光学系全体の transfer matrix は、以下にあげる各 transfer matrix を掛け合わせて計算される.

- 1. イオン源出口から電場までの自由空間 F1
- 2. 電場の入射端縁場 f<sub>Ei</sub>
- 3. 球面電場 E
- 4. 電場の出射端縁場 feo
- 5. 電場から磁場までの自由空間 F2
- 6. 磁場の斜め入射端縁場 f<sub>Mi</sub>
- 7. 一様磁場 M
- 8. 磁場の斜め出射端縁場 fMo
- 9. 磁場から検出器までの自由空間 F3

イオンの通過する順に各 transfer matrix を掛け合わせ,

$$F_3 \times f_{\text{Mo}} \times M \times f_{\text{Mi}} \times F_2 \times f_{\text{Eo}} \times E \times f_{\text{Ei}} \times F_1 \tag{21}$$

を計算することにより得られる. Table. 2 に磁場半径 50 mm の軌道についての計算結果 を示す.

1 段目の transfer matrix は電場出射点までのもので、 $(\alpha|\alpha) = 0.00$ となっているが、これ は、電場通過後のイオン軌道の角度が、初期状態の角度によらないこと、すなわち、イオ ン源をわずかに異なる角度で出射したイオンは、電場を通過後に平行となることを示す. これは Mattauch-Herzog 型の特徴どおりである。磁場を通過し、二重収束の成立する位置 での transfer matrix が 2 段目に示されている。 $(x|\alpha) = 0$ ,  $(x|\delta) = 0$ となり、二重収束の条 件を満たしている。像倍率は(x|x) = -0.32567であり、質量分散係数は $(x|\gamma) = -0.01825$ である.

#### Table. 2: 磁場軌道半径 50 mm の Transfer matrix

R=50mm Drift Space DL = 0.0345Toroidal ESA entrance R01= 0.0000 GAP= 0.0050 NE1= 2 Toroidal ESA AE = 0.0500 WE = 60.00 C1 = 1.0000 C2 = -1.0000 Toroidal ESA exit R02= 0.0000 GAP= 0.0050 NE2= 2 A-MATRIX δ χ δ αγ α  $x \alpha$ xγ αα γ x 0. 55251 0.06251 0.00000 0.02500 -11. 62045 -1.25084 0.00000 1.16890 -0. 03559 0.0000 α -15. 99642 0.00001 0.00000 0.89371 -358. 73260 -44. 82488 0.00000 35. 46181 -1. 50188 0.0000 1. 79001 0.89500 0.11190 0.04345 -0. 02520 33. 44801 3.69179 -0.53619 0.15917 0.0559 t γδ ββ αδ δδ vβ γr 0.06209 0. 00000 0.00000 3. 02880 0. 64288 -0. 00019 -0.01867 х 21.89839 2. 21331 0.00000 0.00000 -0.49303 12.73376 0.30879 α -0. 01086 0.01367 1.18917 0.05295 -0.00590 -0.01260 13.59578 t ß 0. 50000 0.06057 -17. 32051 -0. 09823 ß Drift Space DL = 0.0500 Deflection Is In Reverse Sense Sector Magnet entrance EP1= 48.72 R01= 0.0000 GAP= 0.0020 NM1= 2 Sector Magnet  $AM = 0.0500 \quad WM = 74.73 \quad N1 = 0.0000 \quad N2 = 0.0000$ Sector Magnet exit  $\mathsf{EP2=}\ -\mathsf{52.}\ \mathsf{63}\quad \mathsf{R02=}\ \mathsf{0.}\ \mathsf{0000}\quad \mathsf{GAP=}\ \mathsf{0.}\ \mathsf{0020}\quad \mathsf{NM2=}\ \mathsf{2}$ Deflection Is In Reverse Sense Drift Space DL = 0.0269A-MATRIX δ xδ α xα αα αγ -0. 01825 -0. 32667 0.00000 0.00000 -38. 42302 5.31275 -1.21112 8.55371 -0. 30341 0.1160 х -121. 93802 α 27. 60457 -3. 06116 0.00689 -4. 27103 1677. 46802 269.74045 -6. 08023 0.73919 1.5522 2.80682 -0. 00086 0.12327 130. 27809 7.27492 1.70216 -14. 60612 0.53863 -0.0012 -0.24511 t δδ νβ βß αδ γr γδ 17. 08517 -0. 67415 0.00435 0. 16186 -0. 46016 -0. 04869 0.00011 x -23. 10801 -0. 00359 1.72660 -3. 70635 -1378. 37646 -205. 29295 0.77131 α -0. 02639 -0.13983 0.62974 42.25734 -0.65847 0.19133 0.12582 t ß -2. 23774 -0. 06426 -44. 00227 -1. 71053 β

Total length = 0.229059

## 3.3 ラボラトリモデル概要

先に示したイオン光学系に基づきラボラトリモデルを製作した.イオン源には、月・惑 星探査の測定対象に気体試料を想定しているため、そのイオン化に適した電子イオン化 (EI) イオン源を用いた.イオン源の出口と電場の入り口にそれぞれ、メインスリット、 $\alpha$ スリットがあり、メインスリットではイオンの初期位置  $x_0$ ,  $y_0$  を制限し、 $\alpha$  スリットでは イオンの初期角度  $\alpha$  および  $\beta$  が制限される.これらは分解能に影響し、スリットを差し 替えることで幅を変えることができる。今回行った実験では、メインスリットの幅は 0.07 mm、高さは 2 mm、 $\alpha$  スリットの幅は 0.1 mm、高さは 2 mm のものを用いた。電場は y 方向の収束性に配慮して球面電場とし、磁場には永久磁石を用いた。

位置検出器には、蛍光体が塗布してあるファイバオプティクプレートをカップリングした MCP と、CCD を組み合わせるシステムを採用した。質量スペクトルの作成に必要な位置検出器は、1 次元検出器で十分であるが、イオンビームは縦方向にも広がっており、1 次元位置検出器では、縦方向のイオンを検出できないため検出感度が低下する。今回は検出感度の向上をめざし、2 次元の位置検出が可能である MCP と CCD を用いた。

実際に製作した装置では、電極表面の状態や、電源の精度、磁束密度の均一性などの影響により、計算どおりの収束面が実現されない可能性がある.よって収束面の評価をおこなう必要があるため、検出器の移動機構を取り入れた.これは、検出器を固定するステージを移動させるという機構である.角度ダイヤル、水平ダイヤル、偏心回転ダイヤルの軸がステージまで延びており、ダイヤルの回転によるトルクをステージの移動に利用する. 各部の詳細は次節以降に述べる.

Fig. 10 にラボラトリモデルの概要を示し, Fig. 11 に分析部の写真を示す.



Fig. 10: 装置概要図



Fig. 11: 分析部の写真

#### 3.3.1 イオン源

イオン源には測定対象に気体試料を想定し、そのイオン化に適した電子イオン化(EI)イ オン源 (JMS-HX110 用、日本電子(株))を用いた.イオン源は、電流を流し熱電子を発生 させるフィラメントと、電子線の広がりを押さえる磁石(ソースマグネット)、イオン化 室(チャンバー)、フィラメントに対向して配置されたコレクタおよびイオン引き出しレ ンズ電極から構成される.フィラメントはイオン源チャンバーに対し 100 V 程度降下し た電位にあり、フィラメントから発生した熱電子はコレクタに向かって加速される.実験 ではフィラメントにおよそ4Aの電流を流した.このとき電子貫通電流はおよそ 600 µA である.ソースマグネットは、フィラメントとコレクタの間に磁場を発生させることによ り、電子を螺旋運動させ電子線の広がりを抑える役割を果たしている.

実験の再現性や、定量性の面から考えて、イオン源において生成されるイオン量は時間 的に変動のないことが望まれる.生成されるイオン電流の安定性は、照射する電子電流の 安定性に依存しており、市販の EI イオン源では、電子貫通電流を一定に保つよう工夫さ れている.今回の実験では、光学系の性能評価が目的であり、定量性についての詳細な評 価実験は行わないため、フィラメントに流す電流を定電流源により一定に保つことで十分 であると判断した.リペラは、生成されたイオンを、引き出しレンズ系へ押し出すような 役割を持ち、イオンの引き出し効率に影響する.今回の実験では、リペラにはおよそ 18 V の電圧を印加した.試料は、加速電圧の電位でイオン化され、引き出しレンズ系により 加速され、分析部へ導入される.実験では、1000~1500 V の加速電圧で実験をおこなっ た.Fig. 12 にイオン源の写真を示し、Fig. 13 にイオン源の回路系の概要を示す.



Fig. 12: イオン源写真



Fig. 13: イオン源結線図

#### 3.3.2 電場

電場は縦方向の収束性に配慮して球面電場とした.電極のサイズや配置には、中心軌道 半径で電位が0となるように工夫をおこなっている.よって、以下に球面電場を解析し、 印加する電圧と電位の関係を説明する.球面電場について、内側の電極の半径を $r_$ とし、 それにかける電圧を  $-V_$ とする.外側の電極についてもそれぞれ $r_+$ 、 $V_+$ とする.境界条 件と Laplace 方程式は、

$$\Delta\phi(r) = 0 \tag{22}$$

$$\phi(r_+) = V_+ \tag{23}$$

$$\phi(r_{-}) = -V_{-} \tag{24}$$

である.

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right]\phi(r) = 0$$
(25)

より,

$$\phi(r) = \frac{c_1}{r} + c_2 \tag{26}$$

(23), (24) より,

$$\phi(r) = -\frac{r_{+}r_{-}(V_{+}+V_{-})}{r_{+}-r_{-}}\frac{1}{r} + \frac{r_{+}V_{+}+r_{-}V_{-}}{r_{+}-r_{+}}$$
(27)

であり,

$$E(r) = -\operatorname{grad} \phi(r) = \frac{r_{+}r_{-}(V_{+} + V_{-})}{r_{+} - r_{-}} \frac{1}{r^{2}}$$
(28)

となる.

電極の中心である半径  $r_c = (r_+ + r_-)/2$ を描く軌道を中心軌道と呼び,この軌道の電位 を 0 にすることが重要である.よって以下に中心軌道の電位を 0 にする方法を示す.

1つめは、電極にかける電圧を調整する方法である. (27) について、 $\phi(r_0) = 0$ より、

$$r_0 = \frac{r_+ r_- (V_+ + V_-)}{r_+ V_+ + r_- V_-} \tag{29}$$

 $r_c = r_0 \& \mathcal{V},$ 

$$\frac{r_{+} + r_{-}}{2} = \frac{r_{+}r_{-}(V_{+} + V_{-})}{r_{+}V_{+} + r_{-}V_{-}}$$
(30)

整理すると,

$$r_+V_+ = r_-V_-$$
(31)

である. 電極にかける電圧を調整して中心軌道の電位を0とするには, このように正, 負の電圧の絶対値をずらして設定する必要がある.

このとき、加速電圧 Vacc と電極電圧の関係は、

$$\frac{mv^2}{r_0} = eE(r_0)$$
(32)

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV_{acc} \tag{33}$$

より,

$$r_0 E(r_0) = 2V_{acc} \tag{34}$$

(31) が成り立つとき、 $V_{-} = r_{+}V_{+}/r_{-}$ であるから、

$$E(r_0) = \frac{r_+ r_- (1 + \frac{r_+}{r_-})V_+}{r_+ - r_-} \frac{4}{(r_+ + r_-)^2} = \frac{4r_+ V_+}{(r_+ + r_-)(r_+ - r_-)}$$
(35)

(34), (35) より,

$$V_{+} = \frac{r_{+} - r_{-}}{r_{+}} V_{acc} , \quad V_{-} = \frac{r_{+} - r_{-}}{r_{-}} V_{acc}$$
(36)

となる.

2つめは、正、負の電圧の絶対値を等しくする方法である。正負の電圧の絶対値が等しいとき、 $V_+ = V_- = V$ として、

$$\phi(r) = -\frac{V}{r_{+} - r_{-}} \left\{ \frac{2r_{+}r_{-}}{r} - (r_{+} + r_{-}) \right\}$$
(37)

これより,  $\phi(r) = 0$ となる半径  $r_0$  は,

$$r_0 = \frac{2r_+r_-}{r_+ + r_-} \tag{38}$$

である.中心軌道とのずれは,

$$\Delta r = r_c - r_0 = \frac{r_+ + r_-}{2} - \frac{2r_+r_-}{r_+ + r_-} = \frac{(r_+ - r_-)^2}{2(r_+ + r_-)}$$
(39)

よって,最初に設定した電極の配置から,全体を半径の大きくなる方向にずらす,すなわち, $r'_{+} = r_{+} + \Delta r$ , $r'_{-} = r_{-} + \Delta r$ とすると,最初の配置における中心軌道 $r_{c} = (r_{+} + r_{-})/2$ の半径の軌道はおよそ電位0を通過することになる.

加速電圧と電極電圧との関係は、(37)より、

$$E(r) = -\operatorname{grad} \phi(r) = \frac{2r'_{+}r'_{-}V}{r'_{+} - r'_{-}}\frac{1}{r^{2}}$$
(40)

最初の配置における中心軌道について,

$$r_{c}E(r_{c}) = \frac{2r'_{+}r'_{-}V}{r'_{+} - r'_{-}}\frac{1}{r_{c}}$$

$$= \frac{2(r_{+} + \Delta r)(r_{-} + \Delta r)}{r_{+} - r_{-}}\frac{2}{r_{+} + r_{-}}V$$

$$\approx 2\frac{2r_{+}r_{-} + 2\Delta r(r_{+} + r_{-})}{r_{+} - r_{-}}\frac{1}{r_{+} + r_{-}}V$$

$$= 2\frac{2r_{+}r_{-} + (r_{+} - r_{-})^{2}}{r_{+}^{2} - r_{-}^{2}}V$$

$$= 2\frac{r_{+}^{2} + r_{-}^{2}}{r_{+}^{2} - r_{-}^{2}}V$$
(41)

(34)より,

$$V = \frac{r_{+}^{2} - r_{-}^{2}}{r_{+}^{2} + r_{-}^{2}} V_{acc}$$
(42)

となる.

今回これら2つの方法のうち、実際に使用する際の電圧の調整のしやすさに配慮して、 電極にかける電圧の絶対値を等しくする方法を採用した.中心軌道半径は50.00 mm とし て、 $r_{+} = 55$ 、 $r_{-} = 45$  としたとき、 $\Delta r = 0.5$  となることから、外径を55.50 mm、内径を 45.50 mm とした.このときの加速電圧と電極電圧の関係をTable.3 に示す.

Table. 3: 加速電圧と電極電圧の関係

| 加速電圧(V) | 電極電圧(V) |
|---------|---------|
| 1000    | 198     |
| 1500    | 297     |
| 2000    | 396     |

電極間隙は 10 mm としたが、これを決定するには実際に実現される電場を考慮する必要がある. ビームの径は、メインスリット、α スリットにより制限されるため 1 mm 程度であると見積もることができる. 実際の電極表面付近では、コンタミネーションや、工作精度などを反映し理想的なポテンシャルが実現されないため、電極間隙は余裕を持たせて

10 mm とした.また,実際の電極では端面において場がしみ出すため,計算上想定した理 想的なポテンシャルが実現されるのは,端面から電極間隙の1.5 倍程度入り込んだ領域で ある.電極上下の端面では,電極間隙10 mm の1.5 倍の15 mm 程度は場が理想的でない と見積もり,電極の高さにも余裕を持たせて40 mm として,シールドのための電極を置 いた.偏向角は60.00°である.Fig.14 に電場電極の写真を示し,Fig.15 に図面を示す.





Fig. 14: 電場電極写真

Fig. 15: 電場電極図面

#### 3.3.3 磁場

永久磁石には、NEOMAX(39SH,住友特殊金属(株))を用いた.NEOMAXは鉄を主成 分とし希土類元素である Nd を含む Nd-Fe-B 磁石である.Nd-Fe-B 焼結磁石は最大エネ ルギー積が 50 MGOe を超える、永久磁石の中でも最も強力なものである。宇宙探査機搭 載用磁石であるため、磁東密度の温度依存性が問題となる.月探査を想定した場合、月面 の昼の温度は場所によっては 100 ℃をこえる.この点に配慮して、NEOMAX の中でも耐 熱性のよい 39SH を用いた。平均温度係数は -0.1 %、キュリー点はおよそ 400 ℃である。 また、合金粉末をプレスし焼結する焼結磁石であるため、磁石の構造がポーラスなものと なり、真空中に設置する際には磁石からの脱ガスが問題となる。よって、表面に Ti イオ ンプレーティングをほどこし、脱ガスに配慮した。表面処理をほどこし、ヨーク、ポール ピースと磁石から磁極を形成した後着磁をおこなっている。ヨーク、ポールピースには低 炭素鋼である SS400 を用いている。中心付近の磁束密度は 0.57 T、磁極間隙は 4 mm で ある.

磁場の transfer matrix の計算の際には、端縁場の磁束密度の分布を正確に見積もるた め、磁極端面に磁気シールドを入れた状態の端縁場を用いて計算をおこなっている。し かし、Mattauch-Herzog 型光学系では磁場出斜端面にシールドを入れることができないた め、計算上用いた磁極の仕様では実際の端縁場がシールドを入れた位置よりも大きく染み 出していると考えられる.よって、実際の磁極では計算上のサイズから磁極端面を3 mm ほど下げて設計した.Fig. 16 に磁極の概要図を示す.

また,実際に製作した磁石の磁束密度の測定データを示す.測定に用いた座標系の概要 を Fig. 17 に示し,磁場半径 66 mm の軌道を通る円上での測定値を Table.4 に示す.端 縁場の状態としては,磁極端面から3 mm 程度内側から磁束密度が小さくなり始め,磁極 端面では中心付近のおよそ半分の2500 Gauss 程度となっている.また,磁場端面から10 mm 程度外側で中心付近の10%程度の磁束密度が染み出している.磁石中心付近の広い 範囲でほぼ 0.57 T の磁束密度が得られており,磁束密度の均一性については十分に満足 できる値が得られている.

27









| x     | у     | 磁束密度 (Gauss) |
|-------|-------|--------------|
| 33.0  | 57.16 | 5725.9       |
| 27.9  | 59.82 | 5737.8       |
| 22.6  | 62.02 | 5742.5       |
| 17.1  | 63.75 | 5744.9       |
| 11.5  | 65.00 | 5747.9       |
| 5.8   | 65.75 | 5748.4       |
| 0.0   | 66.00 | 5749.6       |
| -5.8  | 65.75 | 5750.1       |
| -11.5 | 65.00 | 5725.1       |
| -17.1 | 63.75 | 5143.8       |
| -22.6 | 62.02 | 2506.7       |
| -27.9 | 59.82 | 1053.4       |
| -33.0 | 57.16 | 448.7        |
| -37.9 | 54.06 | 179.5        |
| -42.4 | 50.56 | 74.6         |
| -46.7 | 46.67 | 34.5         |
| -50.6 | 42.42 | 18.4         |
| -54.1 | 37.86 | 11.0         |
| -57.2 | 33.00 | 7.1          |
| -59.8 | 27.89 | 5.1          |
| -62.0 | 22.57 | 4.0          |
| -63.8 | 17.08 | 3.4          |
| -65.0 | 11.46 | 3.0          |
| -65.8 | 5.75  | 2.4          |
| -66.0 | 0.00  | 2.2          |

Table. 4: 磁束密度の実測

#### 3.3.4 検出器

位置検出器は MCP, 蛍光体, CCD から構成される. 検出感度に配慮し 2 次元の位置 検出器を採用した. MCP には, 蛍光体を塗布したファイバオプティクプレート (FOP) が カップリングしてある MCP アッセンブリ (F4301-04, 浜松ホトニクス (株))を用いた. MCP の構造は直径約数十 µm の多数のチャンネルトロンを束ねた構造になっている. 各 チャンネルごとにそれぞれがひとつのチャンネルトロンとして機能し, 1 段で 10<sup>4</sup> 以上の ゲインが得られる. 後段のデバイスでチャンネルごとの二次電子を検出することにより, 位置検出器として使用することができる. Fig. 18 にその構造を示し, Table. 5 にその仕様 を示す.



Fig. 18: MCP の構造

Table. 5: MCP の仕様

| МСР | 有効面積                     | チャンネル径 | チャンネルピッチ | バイアス角 |
|-----|--------------------------|--------|----------|-------|
|     | $55 \times 8 \text{ mm}$ | 12 µm  | 15 μm    | 8     |

FOP は、直径数 µm のシングルファイバーを複数本束ねたマルチファイバーの構造をも つ. 各シングルファイバーの間隙は光吸収体 (E.M.A) ガラスで満たされ、それぞれのシ ングルファイバからもれた光が隣接するファイバーに影響を及ぼさないよう工夫されてお り、像の解像度の低下を防ぐことができる.光や像を高効率かつ像の歪みがなく伝達する ことが可能であり、レンズのように結像のための焦点距離を確保する必要がないためコン パクトな光学設計に適している.

FOP に塗布した蛍光体には,高速緩和,高効率である蛍光体材料 P46 を用いた.その 特性を Table. 6 に示す.

このアッセンブリで、分析部を通過したイオンは、まず、MCP により電子に変換され

Table. 6: P46 の特性

| chemical composition                               | typical peak wavelength | fluorescent color | decay time |
|--|-------------------------|-------------------|------------|
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce | 530 nm                  | Yellow-green      | 300 ns     |

る. MCP にはおよそ2kV の電圧が印加され,電子はチャンネル壁との衝突を繰り返し ながら加速される. MCP と蛍光板との間にはおよそ4kV の電圧が印加され, MCP から 放出された電子は蛍光体へ向かってさらに加速される. 蛍光体で,電子は光に変換され FOP を通して後段の CCD により検出される. MCP の各チャンネルごとにイオンを検出 するため,蛍光体の発光位置がイオンの到達した位置に対応し,光の強度が,到達したイ オン量に対応する. CCD については次節で説明する.

MCP アッセンブリの概要図および写真を Fig. 19, 20 に示す.



Fig. 19: MCP アッセンブリ構造図



Fig. 20: MCP アッセンブリ写真

#### 3.3.5 CCD

CCD は半導体中で電荷を転送するデバイスである.電荷転送には,電位の井戸(ポテン シャルウェル)を利用する.ポテンシャルウェルは,MOS (Metal Oxide Semiconductor) 構造の電極に他と異なる電位を与えることにより,その電極直下を部分的に異なるポテン シャルにすることで実現され,各ポテンシャルウェルがイメージセンサのひとつの画素 (ピクセル)に対応する.半導体内部に光が入射すると,光電効果により入射光の強度に 比例した数の電子が発生し,電極直下に作られたポテンシャルウェルに蓄えられる.この 電荷を出力方向に順次転送することにより各画素に入射した光の強度をアナログ信号とし て検出する.CCD の種類は,受光部,電荷蓄積部,電荷転送部の構造の違いにより分類さ れる.また,金属電極が配置された面で受光させるものを表面入射型,電極のない面で受 光するものを裏面入射型と呼び区別される.それらは,光電変換の量子効率が異なり,表 面入射型では,金属電極による反射や,吸収の影響があるため効率は低下する.今回は, 前段の MCP で電子を増幅するため,CCD の量子効率は深刻な問題ではない.よって,表 面入射型のフルフレームトランスファー型 CCD (FFT-CCD)で,低雑音,低暗電流を特長 とする微弱光検出用に開発されたものを用いている.

駆動回路やプリアンプ等の組み込まれた CCD ヘッド,および CCD 駆動用パルスの発 生と出力信号の取得をおこなう CCD コントローラーには以下のものを用いた.

- CCD: CCD エリアイメージセンサ(S7010-1007, 浜松ホトニクス(株))
- CCD ヘッド: CCD マルチチャンネル検出器ヘッド(C7021, 浜松ホトニクス(株))
- CCD コントローラー: MCD コントローラー (C7557, 浜松ホトニクス(株))

CCD の画素数等の仕様を Table. 7 に示す.

| 画素サイズ                        | 全画素数              | 有効画素数             | 受光面サイズ                           |
|------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|
| $24 \times 24 \mu\mathrm{m}$ | $1044 \times 128$ | $1024 \times 124$ | $24.576 \times 2.976 \text{ mm}$ |

Table. 7: CCD の仕様

FFT-CCD の受光部の金属電極には,一般的に多結晶シリコンなどの透明金属が用いら れる. 露光中は光電変換により発生した電荷がポテンシャルウェルに蓄えられ,一定期間 の露光の後,外部シャッターなどにより受光面に光が当たらない状態で,垂直シフトレジ スタを通して横1ラインごとに水平シフトレジスタ部へ電荷を転送する. 水平シフトレジ スタへ転送された横1ラインの電荷を,順次出力部へ転送し計測することにより,二次元 の受光データが得られる.

Fig. 21 に一般的な CCD の構造を示し, Fig. 22 に FFT-CCD の構造を示す.





Fig. 22: FFT-CCD の構造

#### 3.3.6 検出面移動機構

先に述べたように、実際に製作した装置では、計算どおりの収束面が実現されない可能 性があるため、検出器の位置を変えながらフォーカスの状態を確認していくことによっ て、実際の装置の収束面の状態を把握することが必要となる。そのため検出器の移動機構 を設けた.移動機構の仕組みには、検出器を固定するステージを移動させることにより、 検出器を移動させる方法を採用した.移動機構の調節ダイヤルとその移動パターンは次の とおりである.

- 角度ダイヤル:ステージ上の1点を軸としたステージの回転による、検出器の角度の変更および中心位置の移動
- 水平ダイヤル:ステージ上に設置されたレール上での、検出器の水平方向の移動
- 偏心回転ダイヤル:ステージ上の1点を偏心回転軸とし、対角付近の2点を支点とした、偏心回転運動による移動

各調節ダイヤルの配置は Fig. 10 の装置概容図に示してある. Fig. 23~25 に移動パター ンの概容を示す.



Fig. 23: 角度ダイヤル

Fig. 24: 水平ダイヤル

Fig. 25: 偏心回転ダイヤル

これらを組み合わせて、目的の位置、角度を実現する.しかし、この移動パターンで は、水平方向の移動以外、同時に2つのパラメーターが動いてしまう.たとえば、検出器 の中心が焦点面に一致しており、検出器の角度だけ変更したいという場合に、ステージ上 の1点を軸とした回転をおこなうと、検出器の角度のみでなくその中心位置も移動してし まう.偏心回転運動では、本来望まれる移動は、磁場端面に対する垂直方向の移動である が、その上に水平方向の移動と角度の変更まで重なる.以下で、ステージの移動と、それ に対する検出器の移動の詳細を説明する.

まず,角度ダイヤルによる調節について説明する.



Fig. 26: ステージの回転角と検出面の回転角の関係

角度ダイヤルの調節により、ステージが角度 $\theta$ だけ回転する場合を考える。そのときの 検出器の回転角を $\varphi$ とする。Fig. 26のように、各頂点に記号をふる。C は回転前の検出 面の延長線と回転後の検出器の延長線の交点である。 $\triangle AOB$ から考えて、

$$\angle A + \angle AOB = \angle A + \theta + \angle A'OB = \angle OBC$$
(43)

である.次に、△A'OB'から考えて、

$$\angle A' + \angle A'OB + \varphi = \angle OBC \tag{44}$$

明らかに、∠A = ∠A' であるから、式 (25)、(26) より、

$$\theta = \varphi \tag{45}$$

すなわち,ステージの回転角と検出器の回転角は等しい.ステージの回転角と角度ダイヤ ルの回転数は実測により,対応がつくため,角度ダイヤルにより検出器の角度を定量的に 変化させることが可能である.しかし先に述べたように角度だけでなく,中心位置も変 わってしまうため,偏心回転ダイヤルと組み合わせて中心位置のずれを補正する必要が ある.

水平ダイヤルによる調節では検出器が検出面の角度を保ったまま水平に移動する.

偏心回転ダイヤルによる調節では、1 mm 中心をずらして軸を通した回転軸により、ス テージ全体がこの軸を中心に半径 1 mm の幅で回転運動をする. この際に、回転軸の対角 付近となる左側の 2 点でステージを押さえているため、ステージ全体のうち押さえられ た左側は垂直方向にはほとんど移動せずに,水平方向のみ移動することになる.これに対し,回転軸付近の右側は軸の回転に沿って半径1mmで回転する.よって全体としては半径1mmの幅でほぼ平行に回転運動をするが,左側が垂直方向の動きについてこないため,平行を保てずに角度が変わってしまう.このため,先に述べたように,角度ダイヤルと組み合わせて操作することが必要である.

現状では、定量的な位置の調節には至っていない。角度ダイヤルと偏心回転ダイヤルの 目盛りを小刻みに変えながら、複数回の小幅な調節を重ねて、目標とする位置、角度に 近づけることをおこなっている。検出器の移動を定量的に見積もることは今後の課題で ある。

## 4 実験

## 4.1 デジタルカメラによる二次元スペクトルの撮像

イオンが分析部を通り検出器まで到達することの確認と、測定質量範囲の評価をおこな うことを目的とし、蛍光体の発光をチャンバーの外からデジタルカメラにより撮像した.

#### 4.1.1 質量範囲

質量範囲は、測定する最大質量と最小質量の相対比で表し、

$$\frac{m_{max}}{m_{min}} = \left(\frac{r_{max}}{r_{min}}\right)^2 \tag{46}$$

である。検出器のサイズが与えられたとき、検出される磁場の最大半径と最小半径が決ま るため、測定質量範囲も決定されることとなる。以下に、与えられた検出器のサイズに対 する測定質量範囲を計算する。

収束面における検出器のサイズを L とし、これに検出される磁場最大半径、最小半径を それぞれ  $r_{max}$ ,  $r_{min}$  とする。また、検出されるイオンが磁場端面を通過する範囲の長さを l とする。Fig. 27 に説明のための概略図を示した。

収束面のサイズLと,磁場端面のサイズlとの関係はFig. 27より,

$$L\sin 25.50 = l\sin(90 - 52.63) = l\cos 52.63 \tag{47}$$

となる. また, 磁場端面のサイズ*l*と, 最大半径 *r<sub>max</sub>*, 最小半径 *r<sub>min</sub>* との関係は,

$$l = 2(r_{max} - r_{min})\cos 52.63 \tag{48}$$

である.以上より、検出面のサイズ Lと、磁場最大半径、最小半径の関係は、

$$L\sin 25.50 = 2(r_{max} - r_{min})\cos^2 52.63 \tag{49}$$

となる.



Fig. 27: 検出器と磁場最大半径最小半径の概略図

今回用いた MCP アッセンブリにおいて MCP の有効面のサイズは 55mm であるが, MCP アッセンブリの構造上検出器とイオンビームのなす角が垂直でない場合は, Fig. 28 に示すように外枠の影になりビームを検出できない領域ができる.





イオンビームと検出面のなす角が 25.5° であるとして, MCP の有効面のサイズは,

$$55 - 4 \tan 64.5^\circ = 47 \text{ (mm)}$$

となる. L = 47のときの $r_{min}$ と $r_{max}$ の関係は, (49)より,

$$r_{max} - r_{min} = \frac{\sin 25.50}{2\cos^2 52.63} 47 = 27.46 \text{ (mm)}$$

となる.このとき質量範囲は、検出器の移動の範囲内で、rmax = 75 とすると、

 $(75.00/47.54)^2 = 2.5, r_{min} = 25$ とすると、 $(52.46/25.00)^2 = 4.4$ であるから、 $2.5 \sim 4.4$ 倍の範囲が検出されることになる。

### 4.1.2 実験

チャンバーの外からデジタルカメラを用いて, 蛍光板の発光による二次元スペクトルを 撮像した.

実験の手順は、まず、ビデオカメラを窓の外に設置しその映像を見ながら、イオン源の 引き出しレンズ電圧および電場電圧をイオン強度が最も大きくなるように調整する.この 際、電場電極に印加する正電圧、負電圧の大きさができるだけ等しくなるように留意し た.その後ビデオカメラをデジタルカメラに置き換えて撮影をおこなった.実験条件は、

- 真空度: 1.6×10<sup>-4</sup> Pa
- イオン源電子加速電圧:100 V
- イオン加速電圧:800 V

である.

#### 4.1.3 結果と考察

Fig. 29 に撮影した 2 次元スペクトルを示す.



Fig. 29: 残留ガスの質量スペクトル

試料が残留ガスであることと、加速電圧の値から *m/z*=18, 28, 32 のスペクトルを同定し、それを元に *m/z* の値を較正した。質量と磁場半径の関係が

$$m/z = \frac{er^2B^2}{2V}$$

であるから,

$$\sqrt{m/z} = ar + b \tag{50}$$

と仮定し、同定した m/z, r の組を用いて、最小二乗法により a と b を求め、

$$m/z = a^2 r^2 + 2abr + b^2 \tag{51}$$

により,質量較正をおこなった.画像では右側ほど磁場軌道半径が小さく質量の小さいイ オンのスペクトルとなる.

実験では,質量 14~58u のスペクトルが検出できており,質量範囲は 4.1 倍となり,設計どおりの性能が達成されていると考えられる.

また,スペクトルが直線にならずに湾曲しているが,この理由に端縁場の影響が考えられる.端縁場は transfer matrix の 2 次収差のうち (*x*|*yy*)*y*<sup>2</sup><sub>0</sub>, (*x*|*y*β)*y*<sub>0</sub>β<sub>0</sub> の項に大きく影響する.この値が大きくなると,放物線のような像の湾曲がおこることになる.磁場半径の小さいイオンのスペクトルほど湾曲の度合いも大きくなっているが,これは,半径の小さい軌道ほど理想場に対する端縁場の割合が大きくなり,その影響が大きくなるためである.

以下に,表2に示した磁場半径 50 mm の軌道に対する transfer matrix の値を用いてスペクトルの湾曲を評価する.加速電圧 800 V,磁束密度 0.57 T のとき,磁場半径 50 mm の軌道を通過するイオンの *m*/*z* は,(4) より,

$$\frac{m}{z} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \cdot 0.05^2 \cdot 0.57^2}{2 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \cdot 800} \simeq 49$$
(52)

である. 画像から, m/z=49 付近を拡大したものを Fig. 30 に示す.



Fig. 30: 拡大図

m/z=49 に相当するスペクトルが存在しないため、その付近のm/z=51のスペクトルに 注目した. 座標は画像処理ソフト上でのポイントである. MCP アッセンブリの蛍光面で、 縦方向の有効サイズは 7 mm であり、スペクトルの様子から、上下は蛍光面のふちまで発 光していると考えられるから、座標と実寸との関係は、7 mm = 602 - 526 = 76 pt より、1 pt = 0.092 = 92  $\mu$ m である. B 点と C 点について、縦方向のずれは、(567 - 526) × 0.092 = 3.8 mm であり、横方向のずれは、(289 - 286) × 0.092 = 0.28 mm = 280  $\mu$ m である. 一 方、3.2 節に示した磁場半径 50 mm の軌道に対する transfer matrix から、

$$\begin{aligned} x(y) &= (x|yy)y_0^2 + (x|y\beta)y_0\beta_0 + aberration \\ &= \frac{(x|yy)}{(y|y)^2}y^2 + \frac{(x|y\beta)}{(y|y)}y\beta_0 + aberration \\ &= \frac{17.09}{(-2.238)^2}y_2 + \frac{-0.04869}{-2.238} \cdot 0.06y + aberration \\ &= 3.41y^2 + 0.00131y + aberration \end{aligned}$$
(53)

であり,

$$\Delta x = x(y) - x(0) \simeq 3.41y^2 + 0.00131y \tag{54}$$

として、 $y = 3.8 \times 10^{-3}$ を代入すると、 $\Delta x = 54 \,\mu m$ となる. さらに、検出面とイオンビームとの傾きを考慮すると、検出面での横方向へのずれは、

$$\Delta x' = \frac{\Delta x}{\cos(90 - 25.50)} = 2.32 \,\Delta x \tag{55}$$

より,  $\Delta x' = 125 \,\mu m$  となる.

実際スペクトルにおける横方向へのずれ 280  $\mu$ m は, 2 次収差のうち y に依存する  $(x|yy)y_0^2$ ,  $(x|y\beta)y_0\beta_0$ の項からの寄与である 125  $\mu$ m よりも大きくなっている.スペクトル の幅も太くぼやけていることから,検出面が二重収束面に一致していないことがあげられ る. この段階では,装置が正常に動作することの確認をすることが目的であり,検出器の 位置については,調整を行っていないため,検出面が収束面に一致していないことは十分 に考えられる.

この実験により、イオンビームが質量分離され検出器まで到達していることと、測定質 量範囲が、設計どおりの性能を達成していることが確認できた。一方、得られたスペクト ルは太くぼやけており、計算上期待されるものよりも大きく湾曲したものであった。これ は、分解能のよいシャープな像を得るためには、検出器の位置を収束面に一致させるこ とが重要であることを示している。検出器の位置の調整については、4.4 節において報告 する.

## 4.2 CCD の取り付け

検出器に使用している MCP アッセンブリは, FOP に直接 CCD をカップリングするこ とが可能である.その際には, CCD も一般的なものではなく, MCP アッセンブリの仕様 に適したものを扱うことになるため, CCD のコントロールからデータ取得までのシステ ムを開発しなければならない.一方,前節までのようにデジタルカメラを用いた撮影で は,マススペクトルの作成のためにはソフトにより,数値データを抽出する必要がある. 適切な処理を行わなければ,数値データへの変換の際に解像度が低下する可能性もあるた め,データ取得の方法としては効率が悪いといえる.

今回, 3.3.5 節で説明した計測用 CCD は,付属の制御ソフトにより画像とともに CCD のピクセルごとの数値データも取得することができ,データの取得からマススペクトルの 作成までの処理をスムーズに行うことができるため都合がよい.よって,時間的な都合 や,得られるデータの扱いやすさ等を考慮して,蛍光体の発光を撮影するために 3.3.5 節 で説明した CCD をチャンバーの外に設置することにした.

窓の外から検出するため、蛍光板から出た光を CCD の受光面に結像させなければならない. このために一眼レフカメラ用レンズからなる光学レンズ系を用いた.光学レンズ系 と CCD は、レンズ、CCD ヘッド固定用のフランジを製作し、チャンバーのフランジに、 レンズ、CCD を固定したフランジを金属棒を通して固定する方法により設置する.

レンズの選択とチャンバーへの取り付けにはいくつか留意しなければならないことがあ る. 蛍光板の有効面のサイズは 52 × 7 mm であり, CCD の受光面のサイズは, 25 × 3 mm である. よって, 蛍光板の像を CCD の受光面に収めるためには像倍率は 1/2 以下で なければならない. また, レンズと CCD ヘッドは, チャンバーのフランジに棒を通して 支える状態になるため, フランジからレンズ, CCD ヘッドまでの距離は, 数十 cm の範 囲に収めなければならない. 蛍光板からフランジの窓までの距離は, 検出器の移動を考慮 しておよそ 40 cm と見積もり, CCD ヘッドは, 安定性, 実験のしやすさなどを考慮して フランジから 10~30 cm の範囲に取り付けることとした. 以上の配置から, 蛍光板から レンズまでの距離をおよそ 70 cm と見積もった. 次に, この距離で CCD の受光面に結像 し, 像倍率が 1/2 以下になるようにレンズを選択した. 手元に用意できたのは,

- 1 眼レフカメラ用レンズ: 焦点距離 50 mm, 135 mm
- レンズマウント:マウント長 9.4 mm, 18.8 mm, 28.2 mm
- ・ 凸レンズ: 焦点距離 20 mm

である.レンズマウントを CCD 受光面とレンズとの間に入れて、レンズから受光面まで の距離を調節する.薄いレンズの公式から 135 mm のレンズのみを用いて、物体との距離 が 60 cm 付近で結像を得られると見積もったが、実際テストしてみると結像の得られる 距離が 70~80 cm となり、少し長すぎる結果となった.これは、1 眼レフカメラ用レンズ が薄いレンズ 1 枚ではなく、複数の厚いレンズからなる光学系であるため、薄いレンズの 公式では正確な値は計算できないことによる.正確な見積もりには、物体や像とレンズ系 との距離を定めるための基準となる第 1 主点および第 2 主点の位置等、光学レンズ系の特 性を表すパラメーターが必要である.結像の得られる距離を短くするためには、レンズ系 に凸レンズを組み合わせればよい.いくつかのレンズを試した結果、カメラレンズの前に 20 mm の凸レンズをいれることにより、物体とレンズとの距離が 40~60 cm 付近で結像 させることが可能であった.よって、光学レンズ系として、焦点距離 20 mm の凸レンズ と、135 mm の 1 眼レフカメラ用レンズの組み合わせを採用した.

ここまでの作業により, CCD によるチャンバーの外からの検出が可能となった. 装置 全体の配置を Fig. 31 に示す.



Fig. 31: 外付け CCD による実験の概要

## 4.3 データ処理

残留ガスのスペクトルを例に、データ処理の方法を説明する.以下の実験条件のときの データである.

- 真空度: 3.4×10<sup>-4</sup> Pa
- イオン源電子加速電圧:100 V
- イオン加速電圧:1500 V
- 電場電圧:+297 V, -297 V

ビットマップ画像を Fig. 32 に示す.



Fig. 32: 外付け CCD による画像

画像ではすでに説明したように、右にいくほど *m*/*z* の値は小さくなっている.このデー タに対し、左右を反転させ、スペクトルを右に行くほど *m*/*z* の値が大きくなるように処理 したデータを Fig. 33 に示す.Fig. 33 で示した 1 次元スペクトルは、2 次元スペクトルの うち破線で示した横 1 ラインを取り出して作成した.横軸が CCD の画素のチャンネルで あり、縦軸が光の強度である.

質量分解能を計算する際にはチャンネルから m/zへの質量較正が必要となる. 4.1 節と 同様に, チャンネルを x としたとき,  $\sqrt{m/z} = ax + b$  とおけるため, 同定したピークの m/z とチャンネル x から最小二乗法により a, b を求め質量較正をおこなう. Fig. 33 の 500~650 channel 付近にある 4 本を, m/z = 14, m/z = 16, m/z = 17, m/z = 18 と同定 し, 800~900 channel の 3 本のうち右の 2 本を m/z = 28, m/z = 32 と同定して横軸を m/z に較正した.

Fig. 34 に較正後のマススペクトルを示す.

この後に示すスペクトルにも見られるが,これまでに得られたスペクトルに共通して見 られることとして,ピークの*m/z*の小さい側のすそに,小さくぼやけた発光がのることが 挙げられる. Fig. 32の2次元画像でもわかるが, Fig. 33, 34のように1次元スペクトル にすると,ピークのすそにのってくるため分解能の低下を招く.原因として考えられるこ



Fig. 33: 画像と1 次元スペクトル

#### とは,

- 光の反射の影響
- MCP から放出される電子の影響

などがあげられる. CCD をチャンバーの外に取り付け光学レンズ系を通して蛍光体の発 光を検出するため、ピラニゲージを切り、CCD を取り付けているフランジを暗幕でくるむ など、チャンバー内には可能な限り光が入らないように配慮しているが、蛍光体と CCD の間のさまざまなところで光が反射する可能性がある. それらの反射した光を CCD が検



Fig. 34: 質量較正後のマススペクトル

出していることは、十分に考えられることである.また、MCPの開口率は 60 %であるため、イオンがチャンネルではなく MCP 表面に衝突した場合、電子は MCP の前面に飛び 出すことになる.これらの電子が永久磁石からの端縁場の影響により運動し任意のチャン ネルに捕獲され、本来イオンの到達していないところが発光する可能性がある.小さな発 光が大きなピークのそばに現れることからも、上の 2 つの原因である可能性は大きい.

この原因を解明し、このようなピークのすその広がりを押さえることは、質量分解能の 向上のために不可欠である.

## 4.4 検出器の位置の調整

検出器の位置が二重収束点の並ぶ収束面に一致していないため,その位置を調節して収 束面に近づけるための実験をおこなった.

#### 4.4.1 検出器の位置の調整方法

Mattauch-Herzog 型質量分析器の特徴として,各軌道半径に対する二重収束点が一直線 上に並ぶことはすでに述べたとおりである。検出器の位置は,エネルギー収束の状態を確 認することにより,検出面と収束面の位置関係を判断して調整した。

まず,電場を通過するイオンのエネルギーの幅について,加速電圧 V、電場 E のとき、 軌道半径と加速電圧の関係は、

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV$$

$$\frac{mv^2}{r} = eE$$
(56)

より、

$$r = \frac{V}{2E} \tag{57}$$

である。電場は、電場半径 50 mm、電場シールド間隙 7.2 mm であるから理論上  $\Delta r/r = 0.14 \$  b, 14 %程度のエネルギーの幅を通す。加速電圧が 1500 V のとき ±100 V 程度の エネルギーの幅を持つイオンは通過する計算となる。実際には、電極近傍のポテンシャル は不安定な要素が多く、理想的な電場が実現されるのは電極間の中心付近であり、通過す るエネルギー幅は 10 %程度である。すなわち、電場電圧を固定した状態で加速電圧を 10 %程度変化させてもイオンは電場を通過し検出器まで到達することになる。このとき、検 出面が収束面に一致していればエネルギー収束が満たされているためスペクトルは移動し ない.スペクトルが移動する場合は、検出面が収束面に一致していないということであ り、さらに、スペクトルの移動する方向から検出面と収束面の位置関係を判断することが できる.

エネルギーの異なる2つのイオンの軌道を確認すると,エネルギー収束の節で説明した ように Fig. 35 に示したようになる.加速電圧を電場を通過する範囲内で大きくすると, エネルギーの大きい方に軌道がシフトする.このことから,検出器の収束面に対する位置 と,スペクトルの動きの関係は Fig. 36 に示されるものとなる.



Fig. 35: エネルギーの異なる軌道

Fig. 36: 加速電圧を少し大きくしたとき のビームの動き

収束面の位置でビームが交差するため、その両側でスペクトルの動きが逆転する.以上 よりまとめると、加速電圧を大きくしたときのスペクトルの移動の方向から、

- m/z の小さい方に動く → 検出器が収束面よりも前にある.
- m/zの大きい方に動く → 検出器が収束面よりも後ろにある.

と判断することができる。加速電圧を小さくしたときはこの逆である。 実験手順としては以下のようになる。

- 1. 通常通り,設定したイオン加速電圧に対して,イオン強度が最も大きくなる ように,イオン源レンズ電圧および電場電圧を調整する.
- 2. 1.の調整の後、イオン源レンズ電圧、電場電圧を固定したまま、イオン加速 電圧を少しずつ変えてデータを取る.

#### 4.4.2 検出器が収束面から離れているとき

チャンバー内の残留ガスに対し,加速電圧を変化させて測定した.イオン源レンズ,電場の調整は,加速電圧 1500 V に対しておこなった.

実験条件は,

- 真空度: 2.6×10<sup>-6</sup> Torr
- イオン源電子加速電圧:100 V
- イオン加速電圧:1500 V
- 電場電圧:+304 V, -304 V

である. *m*/*z*=18, 28, 32のスペクトルについて加速電圧とピークトップのチャンネルの 関係を Fig. 37 に示す.



Fig. 37: 加速電圧とピークトップチャンネルの関係:調節前

グラフは横軸が加速電圧であり、縦軸が CCD の画素のチャンネルである。どのピーク

も加速電圧を大きくするにつれ、チャンネルの小さいほうすなわち *m/z*の値の小さいほう に移動している.これより、検出面が収束面よりも前にあることがわかる.また、*m/z*の 値の小さいピークほど移動の幅も大きいことから、検出器もそちらのほうが大きく前にず れていることになる.以上の判断より、検出器の移動機構を用いて検出器の位置と角度を 移動させる.移動としては、前後方向の移動により位置を後ろに下げ、磁場端面に対する 角度を小さくなるように回転させればよい.Fig.38 に検出器の移動の概要図を示す.



このようにして実験を繰り返し,加速電圧の変化に対するピークの変動がなくなるよう,検出器の位置を調節した.

#### 4.4.3 検出器の位置を調節後

検出器の位置を調節した後,前節と同様に残留ガスに対して,加速電圧を変化させて実 験を行った.実験条件は,

- 真空度: 2.2×10<sup>-6</sup> Torr
- イオン源電子加速電圧:100 V
- イオン加速電圧:1500 V
- 電場電圧:+297 V, -297 V

である. *m*/*z*=18, 28, 32のスペクトルについて加速電圧とピークトップのチャンネルの 関係を Fig. 39 に示す.



Fig. 39: 加速電圧とピークトップチャンネルの関係:調節後

*m*/*z*=28, 32 のスペクトルについてはピークの移動がほぼなくなっている. すなわち, こ れらのスペクトルの位置では, 検出面と収束面がほぼ一致していると考えられる. *m*/*z*=18

のスペクトルについては,移動の幅は調整前に比べ小さくなっているが,調整前とは逆に,加速電圧を大きくするにつれチャンネルの大きいほうすなわち *m/z* の値の大きいほう へ移動している.つまり,*m/z*=18 のスペクトルの位置では,検出面が収束面よりも後に あることになる.

このほかにも検出器の位置を変えて同じように実験を行ったが、3つのスペクトルを収 束面に一致させるまでには至っていない.第一の理由として考えられるのは、設計当初想 定していた検出器とは違うものを使用しているため、検出器を固定する台座の設計が十分 でないことである.このデータも、そのままの台座では検出器が前にですぎており、移動 機構の稼動の範囲内に収束面がないとわかったため、台座を5mmほど削って検出器を取 り付けている.偏心ダイヤルによる移動の範囲が前後方向に±1mmとあまり大きくない ため、前後の位置は、台座との間にスペーサーを入れるなどして調節してやらなければな らない.今後とも引き続き、検出面を収束面にのせられるよう調整を続け、収束面の直線 性についても評価をおこなう予定である.

## 4.5 質量分解能の評価

#### 4.5.1 目的

質量分解能は質量分析装置の性能を表す上で最も重要なパラメーターである。実験によ り得られたスペクトルから質量分解能を計算し,設計から期待される値と比較すること で,質量分解能の面から装置の性能評価をおこなう。

#### 4.5.2 質量分解能

質量分解能の定義は、質量  $m \ge 1$ , 質量  $m + \Delta m$ のスペクトルが分離できたとき,  $R = m/\Delta m$ で与えられる.メインスリットの幅を  $s \ge 1$  をすると、検出器の位置での像の幅は、transfer matrix の像倍率 (x|x)を用いて、

$$(x|x)s + \Delta \tag{58}$$

である. ここで、 $\Delta$  は収差である. 検出器の位置で、質量 *m* のイオンのスペクトルと、質 量 *m* +  $\Delta m$  のイオンのスペクトルがどれだけの距離分離されているかは、質量のずれの割 合  $\gamma = \Delta m/m$  と transfer matrix の質量分散係数 (*x*| $\gamma$ ) を用いて、

$$(x|\gamma)\gamma = (x|\gamma)\frac{\Delta m}{m}$$
(59)

により与えられる.二つのスペクトルが分離して検出されるための最低の条件は、二つの スペクトルがちょうど像の幅の距離だけ離れることであり,

$$(x|\gamma)\frac{\Delta m}{m} = (x|x)s + \Delta \tag{60}$$

である. これより, 質量分解能を transfer matrix と, スリット幅 s を用いて表すと,

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{(x|\gamma)}{(x|x)s + \Delta}$$
(61)

となる.しかし,この式は,検出器の位置分解能が無限大である場合のものである.磁場 掃引型の質量分析計には,検出器の前にコレクタスリットを置く.また,検出器に位置 検出器を用いる場合にも,検出器の最小構成要素のサイズ以下の大きさは分解できない. よって,コレクタスリットの幅,あるいは,位置検出器の最小構成要素のサイズ等を*d*と すると,分解能は,

$$R = \frac{(x|\gamma)}{(x|x)s + d + \Delta}$$
(62)

となる.

#### 4.5.3 **質量分解能の計算**

#### 実験データからの計算

4.4.4 節で用いた実験データについて質量分解能を計算した. Fig. 40, 41 に計算に用いたスペクトルを示す.



Fig. 40: 一次元スペクトル



Fig. 41: 質量較正後のマススペクトルと分解能

加速電圧 1500 V,磁束密度 0.57 T として *m/z*=28 のイオンの磁場軌道半径を計算すると,

$$r = \sqrt{\frac{2mV}{eB^2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 28 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \cdot 1500}{1.6 \times 10^{-19} \cdot 0.57^2}} = 5.2 \text{ (cm)}$$
(63)

となるため,半径 50 mm の軌道に相当するものとして, Table. 2 に示した transfer matrix の値により分解能を評価することができる. m/z = 28 のピークについて分解能を計算す ると,半値幅で質量分解能 200 が達成されている.

#### transfer matrix からの計算

(62) より計算をおこなうが、今回、検出器はイオンビームに対して傾いているため、 検出面ではそれによるビームの射影の影響と、光学レンズ系を通しているため、光学レ ンズ系の像倍率を考えなければならない。イオンビームと検出面の傾きを 25.50° とする と、ビームの径が  $d_{beam}$  のとき、検出面への射影は、 $d_{beam}/\sin 25.50^\circ = 2.32 d_{beam}$ であ る. さらに光学レンズ系の倍率をおよそ 1/2 とすると、CCD の受光面におけるビーム径 は 2.32  $d_{beam} \times (1/2) = 1.16 d_{beam}$  となる。よって、質量分解能は

$$R = \frac{1.16(x|\gamma)}{1.16\{(x|x)x_0 + \Delta\} + d}$$
(64)

で与えられる.

3.2 節より, 2 次収差の計算に必要な 2 次までの transfer matrix の値を示すと, (x|x) = -0.32667, (x|y) = -0.01825, (x|xx) = -38.42302,  $(x|x\alpha) = 5.31275$ ,  $(x|x\delta) = 8.55371$ ,  $(x|\alpha\alpha) = -0.30341$ ,  $(x|\alpha\delta) = -0.67415$ ,  $(x|\delta\delta) = -0.46016$ , (x|yy) = 17.08517,  $(x|y\beta) = -0.04869$ ,  $(x|\beta\beta) = 0.00011$  である. 初期位置  $x_0$ ,  $y_0$  は, メインスリットの幅  $s_x = 0.07$  mm,  $s_y = 2$  mm から  $x_0 = 0.035$  mm,  $y_0 = 1$  mm である. x 方向の初期角度は,  $\alpha$  ス リット幅  $s_{\alpha x} = 0.1$  mm, メインスリットから  $\alpha$  スリットまでの距離 l = 34.5 mm より,  $\alpha_0 \simeq \tan(s_{\alpha x}/l) = 0.003$  rad, y 方向の初期角度は,  $s_{\alpha y} = 2$  mm より  $\beta_0 \simeq \tan(s_{\alpha y}/l) = 0.06$  rad である. エネルギーのずれの割合は EI 法では分子の熱運動程度であるから, 標準的な EI イオン源内の温度 200 ℃で見積もると, およそ  $\delta = 0.001$  である. CCD の画素サイズ は  $d = 24 \,\mu$ m である. 以上より, 2 次収差の各項を計算すると,

- $(x|xx)x_0^2 = 38.42 \cdot (3.5 \times 10^{-5})^2 = 4.7 \times 10^{-8}$
- $(x|x\alpha)x_0\alpha_0 = 5.313 \cdot 3.5 \times 10^{-5} \cdot 0.003 = 5.5 \times 10^{-7}$
- $(x|x\delta)x_0\delta = 8.554 \cdot 3.5 \times 10^{-5} \cdot 0.001 = 3.0 \times 10^{-7}$
- $(x|\alpha\alpha)\alpha_0^2 = 0.3034 \cdot 0.003^2 = 2.7 \times 10^{-6} \cdots *$
- $(x|\alpha\delta)\alpha\delta = 0.6742 \cdot 0.003 \cdot 0.001 = 2.0 \times 10^{-6} \dots *$
- $(x|\delta\delta)\delta^2 = -0.4602 \cdot 0.001^2 = 4.6 \times 10^{-7}$
- $(x|yy)y_0^2 = 17.09 \cdot (1.0 \times 10^{-3})^2 = 1.71 \times 10^{-5} \dots \star$
- $(x|y\beta)y_0\beta_0 = 0.04869 \cdot 1.0 \times 10^{-3} \cdot 0.06 = 3.0 \times 10^{-6} \cdots *$
- $(x|\beta\beta)\beta_0^2 = 0.00011 \cdot 0.06^2 = 4.0 \times 10^{-7}$

である.ここで,寄与の大きい項に注目して,10<sup>-6</sup>のオーダーの項には \* を,10<sup>-5</sup>のオー ダーの項には ★ の印を付けた. 質量分解能は, 高次収差を考えない場合,

$$R = \frac{1.16 \cdot 0.01825}{1.16 \cdot 0.3267 \cdot 7.0 \times 10^{-5} + 2.4 \times 10^{-5}} \approx 420$$
(65)

となる.

2次収差を計算すると

$$\Delta_{2} = (x|xx)x_{0}^{2} + (x|x\alpha)x_{0}\alpha_{0} + (x|x\delta)x_{0}\delta$$
$$+ (x|\alpha\alpha)\alpha_{0}^{2} + (x|\alpha\delta)\alpha_{0}\delta + (x|yy)y_{0}^{2}$$
$$+ (x|y\beta)y_{0}\beta_{0} + (x|\beta\beta)\beta_{0}^{2} + (x|\delta\delta)\delta^{2}$$
(66)

であるが,先に印を付けた寄与の大きい項以外を無視すると,

$$\Delta_2 = (x|\alpha\alpha)\alpha_0^2 + (x|\alpha\delta)\alpha_0\delta + (x|yy)y_0^2 + (x|y\beta)y_0\beta_0$$
  

$$\simeq 2.5 \times 10^{-5}$$
(67)

である.2次収差まで考慮した場合の質量分解能は,

$$R = \frac{1.16(x|\gamma)}{1.16\{(x|x)x_0 + \Delta_2\} + d}$$
  
=  $\frac{1.16 \cdot 0.01825}{1.16(2.3 \times 10^{-5} + 2.5 \times 10^{-5}) + 2.4 \times 10^{-5}}$   
\approx 270 (68)

となる.

今回の論文では目標として設定した質量分解能 500 を達成することができなかったが. 原因のひとつには、スペクトルのすそに現れるぼやけた発光の影響があげられる.また、 この計算から、質量分解能には 2 次の収差も大きく影響することがわかる.特に (*x*|*yy*)*y*<sup>2</sup> の項が最も大きく寄与している.この項の影響は、縦方向のスリット幅を小さくすること で抑えることができる.

このように、収差に影響を及ぼしている項を特定し、その影響を除くように対処することで、収差を小さくすることが必要である.

## 5 **まとめ**

月・惑星探査用二重収束質量分析器のラボラトリモデルの開発および性能評価をおこ なった.装置には Mattauch-Herzog 型質量分析器を採用し設計,製作した.また,位置検 出器には,MCP と,蛍光体を塗布したファイバオプティクプレートのアッセンブリに, CCD を組み合わせるシステムを採用した.

イオン光学系の性能評価実験をおこなうため. CCD をチャンバーの外に光学レンズ系 を介して取り付け,残留ガスに対して質量スペクトルを得た.検出器を焦点面に近づける ための実験を行い,部分的にではあるが検出面と焦点面を一致させることに成功した.残 留ガスの測定において,質量分解能 200 を達成した.

## 今後の課題

#### CCD の MCP アッセンブリへの直付け

4.2 節で述べたように、今回検出器に使用している MCP アッセンブリは、FOP の後に 直接 CCD をカップリングすることが可能である.現状では、CCD をチャンバーの外に 設置して実験をおこなっているが、この方法では MCP アッセンブリと CCD との間に空 間ができるため、光の反射の影響や、結像の問題など、イオン光学系以外の部分で質量分 解能の低下に影響を及ぼす可能性がでてくる.4章で示したように、現在得られているス ペクトルには、ひとつのスペクトルのすそにぼやけた発光が見られており、1 次元スペク トルにはそれがピークのすそにのってくるため、分解能の低下を招いている.この原因の 解明のためにも、CCD を直付けし、光の反射や、光学レンズ系のピントの影響を除くこ とが必要である.

直付けする CCD には, MCP アッセンブリの仕様に適したものを扱うことになるため, CCD の駆動のために必要な信号と電源を供給する回路系と, CCD の出力信号を増幅し, AD 変換するデータ取得システムを開発する必要がある.本論文にはそれらの準備が間に 合わなかったが,現在それらの開発を並行しておこなっており, CCD の直付けは今後の 課題である.

#### 検出器の位置の調整

4.4 節で報告したように、検出器の位置の調整も改善の余地が残されている。検出面を 収束面に一致させることは、装置の収束面の状態を評価するためにも重要である。また、 その際には,移動機構による検出器の移動を定量的に制御することも必要となる。検出器 の位置や,磁場端面に対する角度等を定量的に確認できれば,位置の調整は効率よく行う ことができる.

#### 同位体比測定に対する評価

本論文では、イオン光学系の性能評価を主とし、同位体比測定に対する性能評価を報告 することができなかった.同位体比の高精度な測定は、装置開発の目的に挙げられる項目 であり、詳細に評価する必要がある.スペクトルの縦軸の定量性には検出器の性能が大き く影響する.また、質量分析器タイプの装置では、質量分解能に検出器の位置分解能が影 響する.よって、検出器の位置分解能と、ダイナミックレンジのバランスに配慮し、現在 使用している MCP、蛍光体と CCD の検出システム以外にもより適した検出システムを 検討しながら、同位体比測定に対する性能評価を行う予定である.

# 謝辞

本研究をすすめるにあたり、交久瀬五雄先生には、この研究にたずさわる機会を与えて くださったこと、質量分析に関することのみならず、科学全般に関して非常に多くのご指 導をいただきましたことを深く感謝いたします。豊田岐聡先生には、イオン光学等、質量 分析に関する基本的な知識から、電子回路の設計、実験をする際の各種実験機器の取り扱 いなどにわたり、非常に多くの助言、助力をいただきました。終始ご指導していただき心 より感謝いたします。石原盛男先生には、電子回路の設計から、イオン光学、質量分析装 置に関する知識等,非常に多くのご指導をいただきました。学生の上田康平君には,実験 をする際に多くの助言、助力をいただきました。技官の市原敏雄さんには、装置部品の 加工,製作にご指導およびご尽力をいただきました。科技団の榮欧樹さんには,CCDの 使用の際に、多くの助言、助力をいただきました。宇宙開発事業団の、大竹真紀子さん、 杉原孝充さんには、月・惑星探査に関して多くの助言をいただきました。伊藤啓行先生に は、実験をすすめる際に必要な知識など、多くのご指導をいただきました。院生の公文代 康介さんには、実験をすすめる際に多くの指導をしていただきました。院生の奥村大輔さ んには、電子回路の製作の際に多くの指導をしていただきました。また、この装置の電場 電源には奥村さんの製作した電源を使用させていただきました。院生の佐々木健次君に は、多くの助言、助力ををいただきました。

交久瀬研究室の学生の皆様には,様々な助言,助力をいただきました.皆様に非常に多 くの助言,ご指導をいただきましたことを心より感謝いたします.

2003年2月3日 西口 克

# 参考文献

- [1] 佐々木進, 日本物理学会誌, 58 (2003), 1
- [2] 月軟着陸実験計画 (SELENE-B) 提案書.月惑星表面探查技術 WG(2002)
- [3] W. C. Feldman, S. Maurice, A. B. Binder, B. L. Barraclough, R. C. Elphic, D. J. Lawrence, SCIENCE, 281 (1998) 1496
- [4] M. Toyoda, D. Okumura, S. Yamaguchi, M. Ishihara, I. Katakuse and T. Matsuo, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn, 48 (2000) 312-317
- [5] M. Toyoda, M. Ishihara, D. Okumura, S. Yamaguchi and I. Katakuse, Advances in Mass Spectrometry, 15 (2001) 437-438
- [6] I. Nier et al., SCIENCE, 193 (1976) 786
- [7] K. Biemann SCIENCE, 194 (1976) 72
- [8] T. Matsuo, T. Sakurai and P. Derrick, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc., 91 (1989) 11-17
- [9] M. Toyoda, H. Hayashibara, T. Sakurai, T. Matsuo, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc., 146/147 (1995) 195-216
- [10] T. Matsuo, M. Ishihara, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 4 (1993) 372-386
- [11] J. Mattauch und R. Herzog, Zeits. f. Physik, 89 (1934) 786
- [12] J. Mattauch, Phys. Rev., 50 (1936) 617
- [13] 松田久, 質量分析, 37 (1989) 141