

低濃度化学種の分析装置

—分子線質量分析計—

倉谷健治・小竹 進・山下雅道・佐野妙子

Molecular Beam Sampling Mass Spectrometer

By

Kenji KURATANI, Susumu KOTAKE,
Masamichi YAMASHITA and Taeko SANO

ABSTRACT: A mass spectrometer employing a molecular beam sampling system was constructed for the analysis of atoms and radicals in chemically reacting gases. It consists of a three stage differentially pumped vacuum system and a quadrupole massfilter as a detector. For analysing chemical species of low concentration, molecular beam is mechanically modulated and the signal-to-noise ratio of the modulated beam is improved by employing a data processing system. The constructed system is capable of analysing chemical species of low concentrations up to 8 ppm for a chemically stable species such as argon.

概 要

化学反応ガス中の不安定なラジカル類を定量分析する目的で分子線サンプリング法を用いた質量分析計、すなわち、分子線質量分析計を作成した。本装置は3段差動排気することにより、各室が所定の真空度に到達するようになっている。質量分析計としては四重極型質量分析計が使用されている。微量成分の分析を可能にするため、チョッパーにより分子線は変調され、分析計からの微小信号出力のS/N比が向上させられるよう処理する信号処理装置を備えている。安定な化学種であるArを用いての測定で、8 ppmの濃度まで検出出来た。

1. ま え が き

ジェットエンジン排気による環境汚染の特殊性としては、エンジン排気の窒素酸化物中、二酸化窒素(NO_2)の占める割合が大きいことと、高度飛行におけるオゾン層の破壊が挙げられる。航空機用ガスタービンは地上用ガスタービンと比較して燃焼器が小型化されているため、二次空気の導入による火災乱れが大きく、その際の既燃焼ガス中のH, O, OH,

HO₂などのラジカル類の挙動がNO₂の生成に大きく関与していると考えられている[1], [2]. 従って, 燃焼器内での燃焼生成物, 特にH, O, OH, HO₂などのラジカル類の挙動を追跡することがNO₂生成機構を知る上で重要なことである.

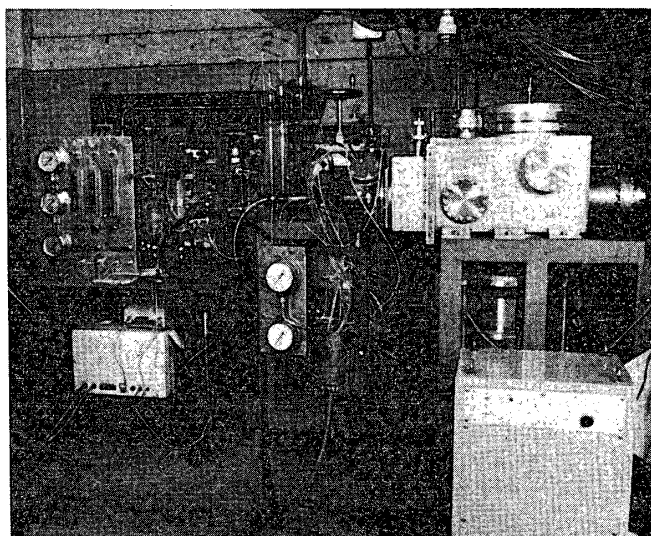
従来, 燃焼器内の燃焼生成物濃度分布を知るためには, プローブを用いて試料を採取し, 分析計に導入する方法が一般にとられてきたが, この方法では, プローブ内で反応が進み, 安定な化学種についてさえも正確な濃度分布を測定することは出来ない. まして, 不安定なラジカル類については濃度分布測定はほとんど不可能であった.

本装置はこのようなプローブ内での反応の進行を阻止し, 正確な濃度分布を得ることを目的としたもので, 試料気体を超音速ノズルを通して希薄流体とし, 気体分子間の衝突をおさえ, 高速の分子線流 (molecular beam) として, 試料を質量分析計に導入し, 定量分析する装置である. 従って, この装置では, 安定な化学種の濃度分布を正確に測定出来るだけでなく, ラジカル類の測定も可能である. 又質量分析計として, 応答の速い四重極型質量分析計 (マスフィルター) を用いているため, 比較的速い反応を実時間で追跡が可能である. 更に検出器からの微小信号を処理するデーター処理装置を備えているため, 微量に存在する化学種の分析が可能であるなどの特徴を有している.

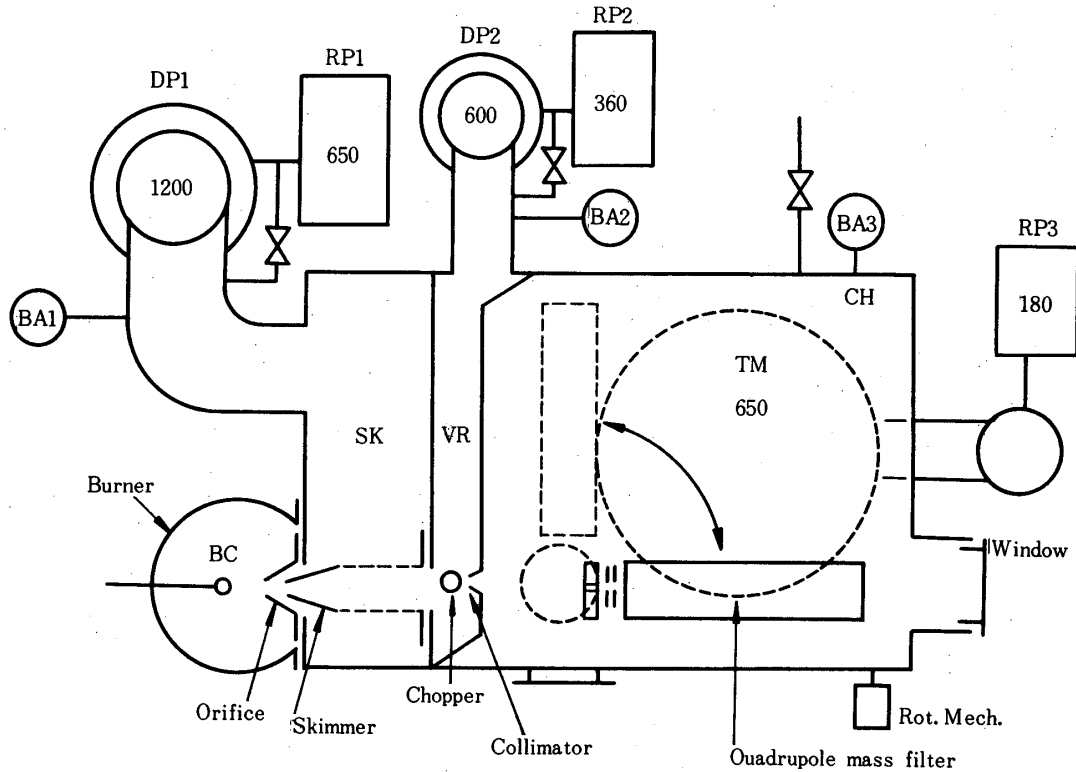
2. 装 置

2.1 試料導入系

質量分析計へ試料を導入する過程での反応を阻止する方法として, 試料をオリフィスから噴出させ, 分子線をつくることにより, 試料気体分子間の衝突を抑える, いわゆる分子線サンプリング (molecular beam sampling) の方法がある. Kantrowitz [3] により最初に提案されたコーン型スキマーとともに, 超音速ノズルを用いて, 得られる分子線 (nozzle



第1図 装置写真

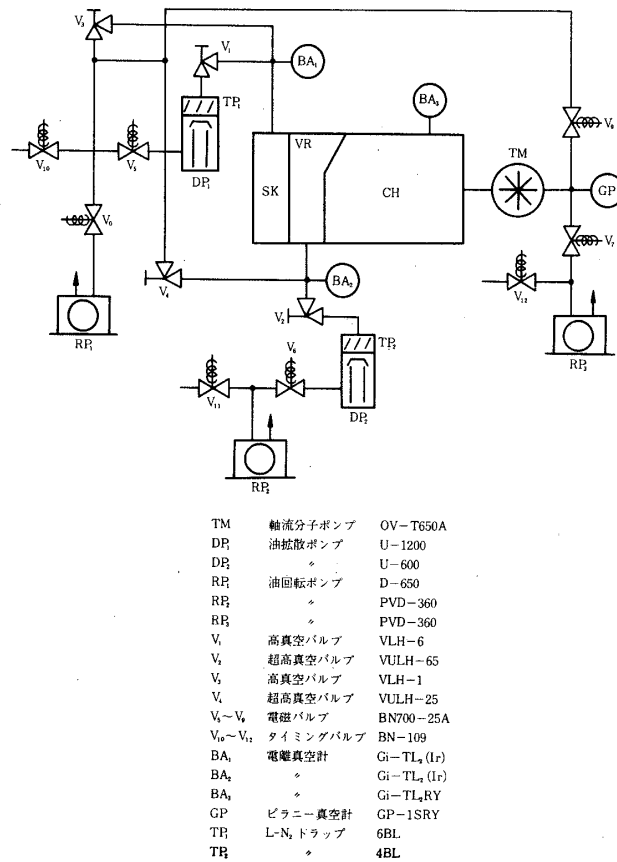


第2図 装置略図

- source beam) はノズルを使用しないで得られる分子線 (effusive-source beam) に比較して、数十倍の強度を示すことが知られているため、試料導入系としてはノズルを用いる方法が一般的である。

この分子線サンプリング法を採用するためには、試料導入系を差動排気し、各室で指定の真空度に達するよう排気系、および、ノズル、スキマー開口部径の設計が重要になる。又、ノズルを使用し自由噴流として採取試料を噴出させることによって形成される衝撃波が分子線強度に大きな影響を及ぼすため、衝撃波によって受ける影響を出来るだけ小さくするよう、スキマー形状、オリフィス—スキマー間距離を選ぶ必要がある。

図1は分子線質量分析計の写真である。図2に試料導入系の装置略図、図3に排気系系統図を示す。試料導入系はバーナー室、オリフィス(ノズル)、スキマー室(SK)、スキマー、チョッパー室(VR)、コリメーター、分析計室(CH)からなり、各室は個々の排気装置により、所定の真空度に到達するよう排気されている。スキマー室およびチョッパー室はそれぞれ1200 l/s (DP1) および600 l/s (DP2) の油拡散ポンプが、分析計室は650 l/s の軸流分子ポンプ(TM) が使用されており、それぞれ、油回転ポンプ(RP1, RP2, RP3) が補助ポンプとして接続している。各室の真空度は電離真空計(BA1, BA2, BA3) を用いて測定している。採取試料として、NO₂ などの酸化性の強い気体を導入するため、オ



第3図 真空系系統図

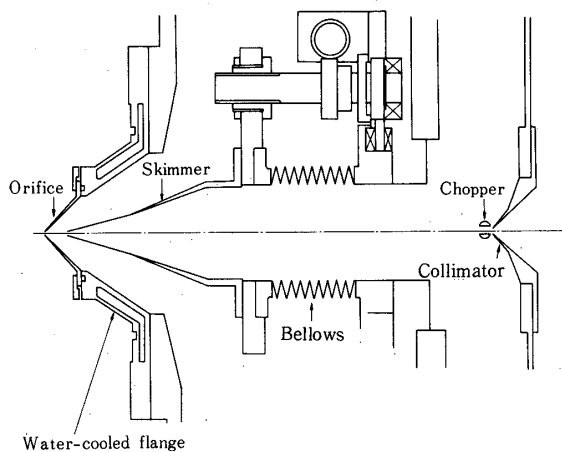
リフィス、スキマーを除き、排気系も含め装置全体が耐蝕性のステンレスで造られている。分析計室後部にはガラス製の窓が取り付けられており、これによりオリフィス、スキマー、コリメーター、質量分析計の軸合せが行われる。又、分析計室の真空度を更に上げるために液体窒素トラップに交換が出来るようになっている。

図4に、オリフィス、スキマー、コリメータのより詳細な概念図を示す。

i) オリフィス

試料採取オリフィスは高温の火炎中に挿入されるため、コーン型をした石英製であり、水冷フラジを用い本体に取付けられている。石英製コーンの挿入により火炎が乱れるのを防ぐため、コーン開口部先端のエッジは出来るだけすどく、ノズル喉部での境界層の発達によるラムダ衝撃波の形成を防ぐため、喉部深さは出来るだけ浅いことが望ましい。採取試料気体はノズルからより低圧のスキマー室 ($p_1 = 10^{-3} \sim 10^{-5}$) へ、自由噴流となって噴出する。この過程で、試料気体分子の並進速度は一方向に増加し、その速度分布は狭くなる。その結果、気体温度は急激に降下し、分子間衝突は抑えられる。

Ashkenas and Sherman [4] は、自由噴流の中心線上のマッハ数 M はオリフィスからの距離を x とすると、



第4図 試料導入系細部

第1表 式(1)の定数

r	A	x_0/d
1.67 (5/3)	3.26	0.075
1.40 (7/5)	3.65	0.40
1.30	3.90	0.70
1.285 (9/7)	3.96	0.85
1.20	4.29	1.00
1.10	5.25	1.60
1.05	6.44	1.80

$$M = A \left(\frac{x-x_0}{d} \right)^{r-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{r+1}{r-1} \right) / A \left(\frac{x-x_0}{d} \right)^{r-1} \quad (1)$$

で与えられることを示した。ここでdはオリフィス径であり、その定数A、 x_0/d は比熱比 r に対し、Aahkenas and Sherman [4], Anderson [5]によって求められている。(表1) 又、 $M > 4$ に対しては、式(1)は

$$M \approx \left(\frac{2.2}{\sqrt{r(r-1)}} \right)^{(r-1)/2} \left(\frac{r+1}{r-1} \right)^{(r+1)/4} \left(\frac{x}{d} \right)^{r-1} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} &\approx 3.22 \left(\frac{x}{d} \right)^{2/3}; & r &= \frac{5}{3} \\ &\approx 3.64 \left(\frac{x}{d} \right)^{2/5}; & r &= \frac{7}{5} \end{aligned} \right\}$$

$$\approx 3.95 \left(\frac{x}{d} \right)^{2/7}; \quad r = \frac{9}{7} \quad \Bigg|$$

で近似出来る [13]. 自由噴流の垂直衝撃波 (マッハディスク) の位置 x_M は r , すなわち気体の種類に関係なく, $15 \leq p_0/p_1 < 17000$ に対し, 次の式で与えられることが Ashkenas and Sherman [4] によって実験的に確かめられている.

$$\frac{x_M}{d} = 0.67 \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{1/2} \quad (3)$$

自由噴流の温度 T_1 は完全気体の等エントロピー膨張を仮定すると

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 + \frac{r-1}{2} M^2 \quad (4)$$

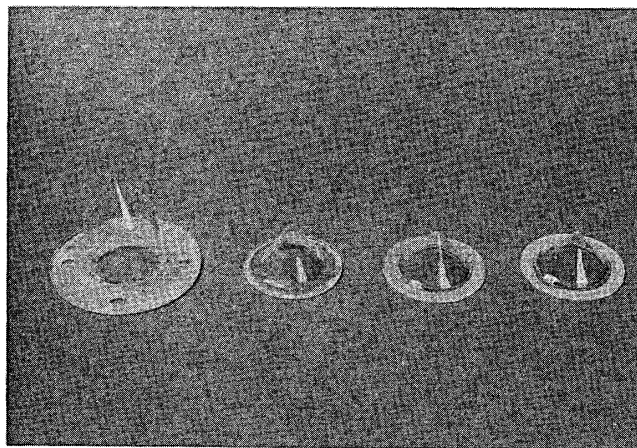
で与えられる. ここで, T_0 はバーナー室における試料気体の温度である. 又, 分子の数密度 n_1 , 圧力 p_1 は

$$\frac{n_0}{n_1} = \left(1 + \frac{r-1}{2} M^2 \right)^{1/(r-1)} \quad (5)$$

$$\frac{p_0}{p_1} = \left(1 + \frac{r-1}{2} M^2 \right)^{r/(r-1)} \quad (6)$$

で与えられる. n_0 , p_0 はそれぞれバーナー室における分子の数密度および圧力である.

今, バーナー室圧力 p_0 , スキマー室圧力を p_1 とすると, その比 p_0/p_1 が大きいほど, マッハ数は大きくなり, 分子線強度が大きくなることが知られている [6]. 同じバーナー室圧力に対し, p_0/p_1 を大きくするためには, オリフィス径を出来るだけ小さくするか, スキマー室の排気能力を出来るだけ大きくすればよい. 本装置では, 前述したように, スキマー室の排気装置として 1200 l/s の油拡散ポンプが使用されている. オリフィス口径については, 口径が小さい程 p_0/p_1 は大きくなるが, 口径が小さくなると, クラスタが生成す



第5図 オリフィス

るという問題の他、オリフィス製作技術上の問題も生じ、本装置では、バーナー室圧力 ($p_0 = 50 \text{ torr} \sim 1 \text{ atm}$) によって異なった径のオリフィスを使用することにし、口径 $d = 80 \sim 140 \mu$ のものを作製した。図5に使用した石英製コーンの一例を示す。コーン形状は2種類あるが、使用するバーナー、スキマー室のコンダクタンスを考慮して、最適な形状のものを使用するようにした。コーン頂部の内角は約 90° である。

ii) スキマー

スキマー室に自由噴流となって噴出した試料気体は、後流でコーン型スキマーによりスキミングされ、より高真空のチョッパー室 ($p_2 = 10^{-4} \sim 10^{-6}$) へと導入される。スキマー形状の分子線強度への影響については多くの人々によって実験的にも理論的にも研究されている [6] ~ [13]。スキマー頂部に付着する衝撃波の半頂角 δ_e は、マッハ数 $M > 1$ の条件下では

$$\sin \delta_e = \frac{1}{r} \quad (7)$$

(r ; 試料気体の比熱比) で与えられる [13]。従って、スキマー頂部の外角は $2\delta_e$ 以下でなければならない。即ち、二原子分子気体では、外角を 90° 以下にする必要があり、実験的にも、外角を 86° から 104° に大きくしたことにより、分子線強度が著しく落ちることが認められている [6]。しかし、一方、スキマー頂部の内角はスキマー内面での分子線の散乱を防ぐため、出来るだけ大きくする必要があり、内半角 δ_i は

$$\delta_i = 3 \sin^{-1} \frac{1}{M} \quad (8)$$

で与えられる値以上である必要がある [13]。Bier and Hagena [6] も外角を一定にした実験で、 $2\delta_i = 20^\circ$ では 50° 、 70° に比較して分子線強度が著しく減少したことを示している。Bird [12] はスキマー内の流れの数値実験を行い内角 30° と 40° との間に流れの遷移があると述べている。

又、内角の比較的狭いスキマーの使用が可能であると最初に提案した Bossel [9]、[11] も理論的な解析から、その使用はマッハ数の大きなところで使用すべきであると述べている。本装置では、内角 30° 、 68° (外角は内角より $2 \sim 3^\circ$ 大きい) のスキマーを製作し、その分子線強度を比較したところ、両者のスキマー間に強度上の差は認められなかった。又、使用するオリフィスの幾何学的形状によっては、スキマー室の排気コンダクタンスの問題上、内角 68° のスキマーは使用出来ず、内角 30° のスキマーを使用する必要がある。図4の概念図は内角 30° のスキマーを使用した例についてである。

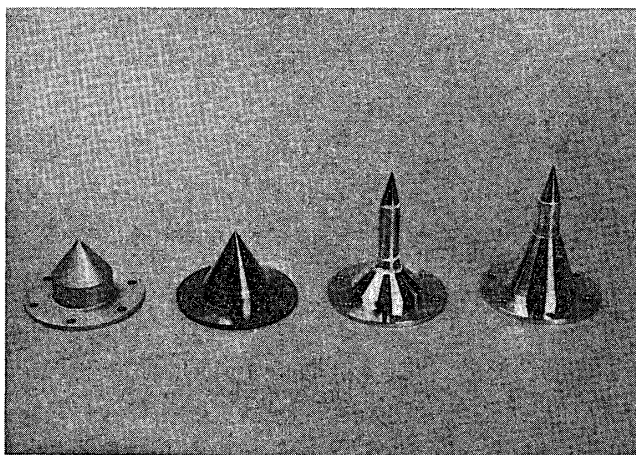
スキマーの長さについては、スキマー両側に出来る衝撃波の干渉を防ぐため、次の式を満足するものが望ましいといわれている [13]。

$$\left. \begin{array}{l} \frac{x_w}{d} \geq 1.3 \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{1/2} \text{ に対し} \quad x_w - x_e \geq x_w - \frac{x_s}{2} \\ \frac{x_w}{d} \leq 0.3 \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{1/2} \text{ に対し} \quad x_w - x_e \geq 3(x_w - x_s) \end{array} \right\} \quad (9)$$

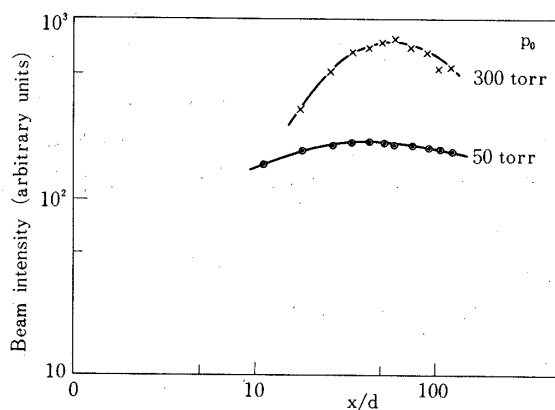
ここで、 x_e はオリフィスからスキマー先端までの距離、 x_w はスキマーをとりつけているフランジ面までの距離、 x_s はスキマー両側に出来る衝撃波までの距離であり、 x_s は x_w と、圧力比 p_0/p_1 によってきまる。強い強度の分子線を得たい場合には $x_w/d \geq 1.3(p_0/p_1)^{1/2}$ と $x_w - w_e = x_w - x_s/2$ の条件が満されるのが望ましい。

スキマー開口先端部の幾何学的条件については明確でない。Zapta ら [8] はスキマー先端形状が鋭いものと、鋭くないものと、開口部径を変えて分子線強度を比較した。口径の大きな、鋭い方が分子線への影響が少ないと結論しているが、この結論について定量的な評価は不明である。しかし、本装置では、スキマー製作にあたって、出来るだけ鋭い先端が得られるようにした。

スキマー開口部口径については、簡単化したモデルをつかっての計算で、その径が大きく



第6図 スキマー



第7図 分子線強度最大値を示すオリフィススキマー間距離の
圧力依存性 (試料気体; He, T_0 ; 室温)

なるほど、分析計に到達する分子密度の大きくなることが示されている [13]。しかし、その口径が余り大きくなると、チョッパー室の排気能力の制限もあり又散乱による消失もあり、かえって分子線強度が落ちる。Bossel は分析計における強度が最大になる口径 ($d_{s, opt}$) を次の式で求めている [11]。

$$d_{s, opt} = \left\{ \frac{16N_{sc}}{\pi n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}} \right\}^{1/2} \left\{ \exp(-S^2) + \pi^{1/2} S [1 + \operatorname{erf}(S)] \right\}^{1/2} \quad (10)$$

ここで、 n 、 T 、 S は等エントロピーな流れの密度、温度、速度比である。又 N_{sc} は、その系に固有な特性散乱パラメーターで、実験的に求められる値である。ここでは、口径として 0.2 mm、0.3 mm、0.5 mm の 3 種類を作成した。

スキマー製作にあたっては、ステンレスおよび黄銅製の旋盤加工による方法（内角 68° ）と、スキマー内表面の仕上げをよりなめらかにする電気メッキ法 [14]（内角 30° ）による製法とを採用した。後者の方法で製作したスキマーはニッケル製である。図 6 に製作したスキマーの一例を示す。

分子線の最大強度の得られるオリフィス——スキマー間距離はオリフィス径など他の条件が同一の場合、バーナー室圧力 p_0 が大きくなるほど長くなる [6]、[7]。それ故、本装置では、バーナー室圧力の変化に対応して、最大強度の分子線が得られる位置で分析可能なように、オリフィス——スキマー間距離が連続的に変えられるようになっている。図 4 から明かなように、スキマーはフランジでベローズと接続しており、外部端子の回転がウォームギヤにより連動されて、ベローズが伸び縮みする。そのベローズの伸び縮みによりスキマーは前後に動き、オリフィス——スキマー間距離が変動するようになっている。この装置でのオリフィス——スキマー間変動距離は 0 - 22 mm であり、外部端子の一回転によりスキマーは 0.214 mm 移動する。

図 7 は、本装置で行った、分子線強度の最大値を示すオリフィス——スキマー間距離のバーナー室圧力 p_0 依存性の測定結果の一例である。試料気体は He である。横軸にオリフィス径 d で無次元化したオリフィス——スキマー間距離 (x/d)、縦軸に分子線強度（単位；任意）をとっている。 p_0 が大きくなるにつれて、オリフィス——スキマー間距離は長くなっている。

iii) チョッパー、コリメーター

2 - 3 節で詳細に述べるが、微量成分を分析するには、分析計からの出力電気信号を適当に処理し、信号対雑音比 (S/N) を向上させる必要がある。本装置では、チョッパーとして、幅 4 mm のスリットを有する直径 6 mm、長さ 20 mm の回転円柱を使用した。円柱の回転は下方に同軸でとりつけたセラミック製磁石を外部磁場の作用により回転させることにより行った。磁場の強さ、回転むら、50 Hz の周波数を考慮すると、チョッパーの回転周波数は 17 Hz が最適であった。

チョッパーにより変調された分子線はコリメーターにより分析計室へと導かれる。コリメ

第2表 排気装置と到達真空度

	排気装置	到達真空度
スキマー室 (SK)	1 200 l/s 油拡散ポンプ	$10^{-3} \sim 10^{-5}$ torr
チョッパー室 (VR)	600 l/s 油拡散ポンプ	$10^{-4} \sim 10^{-6}$ torr
分析計室 (CH)	650 l/s 軸流分子ポンプ	$2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-8}$ torr

ーターはコーン型をしており、その開口径は分子線の分析計までの幾何学的広がり considering して 2 mm とした。又、チョッパー室で散乱した粒子がコリメーターをとおし、拡散流入するのを防ぐため、コリメーター開口部先端はチョッパー後方 1 mm に位置づけられている。

iv) 分析計室

分析計室は前述したように軸流分子ポンプで排気されている。その到達真空度は $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-8}$ torr である。分析計としては四重極型質量分析が使用されており、回転導入端子 (図2で Rot. Mech. と記入されている) を用いて、 90° 回転出来るようになっている。

表2に、各室の排気装置、到達真空度を表示する。

2.2 質量分析計

質量分析計としては、磁石を使用しないため、小型であり、分析計室内への挿入の可能な市販の四極子型質量分析計 (日本真空技術 K.K. Model MSQ-150S) を使用した。以下に、Model MSQ-150S の分析管仕様を示す。

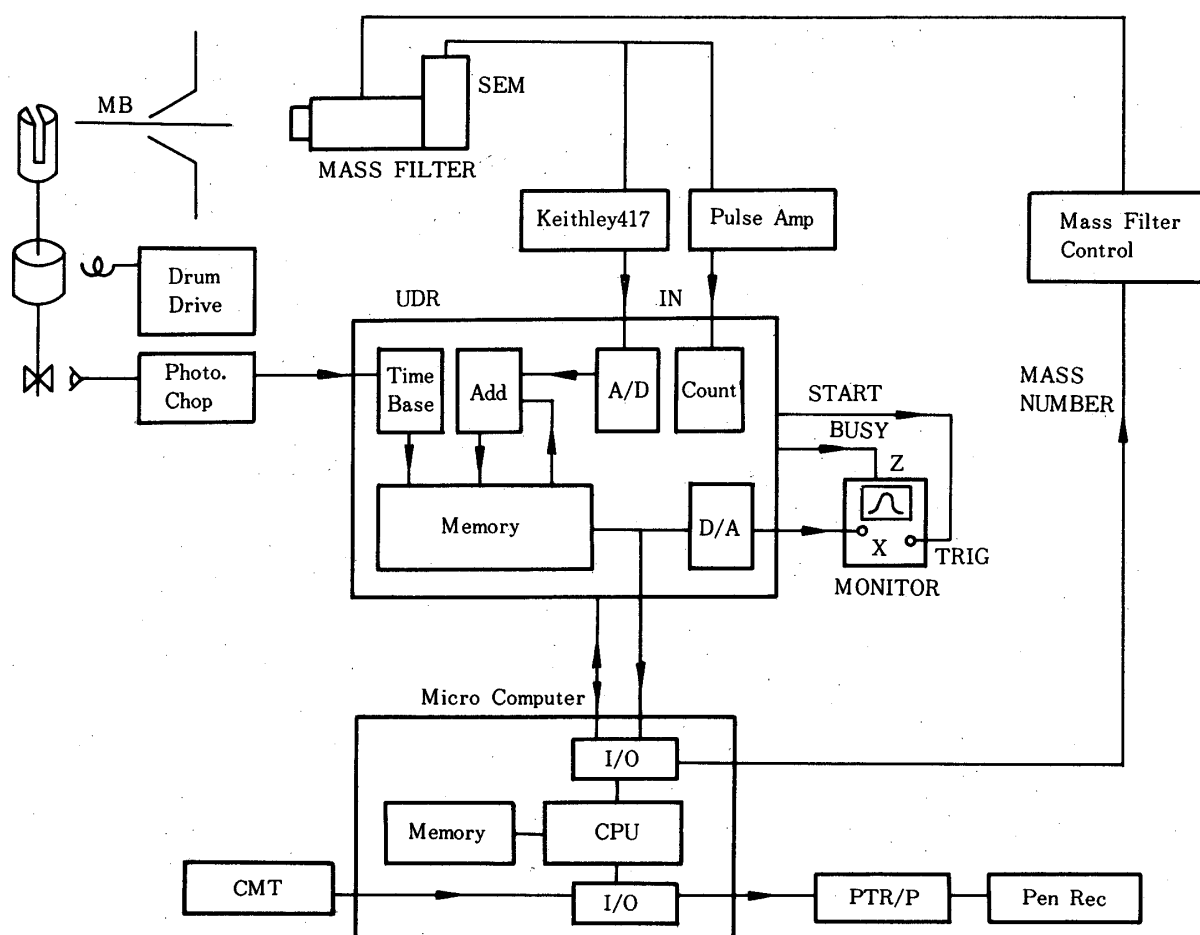
4 極子電極長さ	$l = 200$ mm
4 極子電極直径	$D = 6.9$ mm, 双極面柱
電極の間隔	$r_0 = 3$ mm
周波数 (3 段切替)	$f = 5.3$ MHz ($m/e = 1 \sim 50$), 3.1 MHz ($m/e = 1 \sim 150$), 1.7 MHz ($m/e = 50 \sim 500$)
二次電子増倍管	ボックス&グリッドタイプ 20 段 (Cu-Be), 軸はずし
掃引方式	$f =$ 一定として交流電圧 V の掃引
質量範囲	$m/e = 1 \sim 500$
イオン源	開放型

2.3 信号処理系

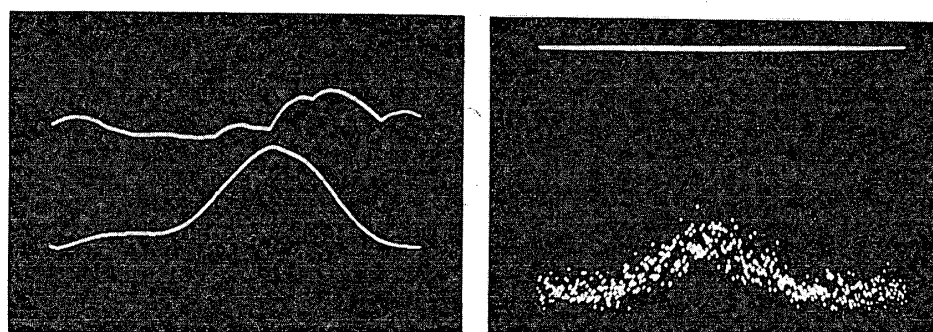
イオン強度は、分子線強度、分子線中の対象化学種の濃度、イオン化効率、マスフィルタの透過率、検出効率等によって規定され、広範囲にわたる。微量化学種を分析の対象とする場合には、検出イオンの時間的信号が弱く、自然的な分散できる S/N 比を結果的に向上させるために信号処理が必要となる。このためには、排気速度と排気容積からきまる排気の特長時間に比べて高速で分子線を変調し、無入力時の信号を有入力時の信号の非分子線分に等しいとして、両信号の差を分子線強度に結び付けることが考えられる。ここで非分子線

分とは、チョッパー室より拡散流入するもの、分子線より散乱し蓄積するものと、分析計室内の残ガスをあわせたもので、前二者の密度は流入速度と排気速度からきまる。化学種が活性な場合には壁等での消失、また吸着能の大きなものはその平衡が蓄積密度に影響を与えるし、また、残ガスが同一質量荷電比のイオンを与える場合には開閉時の信号強度比は1に近付く。

比較的高速で変調し、長時間その出力信号を積算する方法には、アナログ的なものとしてロックインアンプ、デジタル的なものとして、ゲートドアップダウンカウンタ等が用いられている。ここでは、既報した〔15〕ユニバーサルデジタルレコーダ(UDR)に積算機能を付け加え、後段にマイクロコンピュータを接続し、図8に示される多様な機能を持つ信号処理系を製作した。UDRは、プラグイン方式によりアナログ、デジタル両入力形態が可能である。イオン信号が微弱の場合にはパルス計数法、パイルアップする程のイオン強度が得られる場合にはアナログ入力を選択し、広範囲のイオン強度について処理できる。連



第8図 信号処理系



(a) アナログ入力

(b) デジタル入力

第9図 信号処理例 (試料気体; ^{40}Ar)

続電流出力方式では Keithley 417 ピコアンメータを用いた。パルス方式では高速 Op Amp による電流電圧変換後、マスフィルタに印加される高周波成分のまぎれ込みをローパスフィルタにより除去し、パルス増幅した。一方、ドラム駆動回路によりドラムを回転し、ドラムと結合した光チョッパにより回転位相を検出する。この光チョッパ信号により UDR をスタートする。入力信号は各位相に対応するメモリ内容に加算して同番地に収納される。番地を進め、繰返し各位相での信号を各番地へ積算する。積算回数は、あらかじめセットした回数あるいはメモリ容量 (2^{18}) を超えるまでのいずれかおよび、積算結果のモニタにより任意回で打切ることできる。マイクロコンピュータは、8080 を CPU とする TK-80 をベースに拡張したものを用いた。主たる機能は UDR の出力の後処理、マスフィルタの制御である。UDR による積算を終了した後、回転ドラムの一周期にわたるイオン強度の積算結果を移動平均法による平滑化処理を行いながらペンレコーダに出力する。次に、開、閉区間の開始番地を指定し、UDR のメモリ内容を等区間加算し、それぞれの加算結果と、両者の差とを表示記録する。また正確な定量を行うには、イオン源をはじめとする分析系の安定性が問題となり、このため内部標準法を用いなければならない。UDR による積算を回転ドラムの二周期にわたり行い、後周期を内部標準の分析にあてるため、マスフィルタをマイクロコンピュータの支配下におき、交互に対象化学種、内部標準の質量数へ掃引することを可能にした。

図9に、アナログ入力した場合 (a) とデジタル入力 (b) した場合の積算された信号例を示す。

3. 特 性

本装置での化学種の検出限界を調べる目的で、アルゴンを N_2 気体で希釈し、存在比0.063% の ^{38}Ar の分子線強度と濃度との関係を調べた。積算回数を増せば、かなり微量な成分の検出が原理的には可能である筈だが、現在のところ、イオン源の安定性の問題もあり、アナログ入力では約 15 ppm、デジタル入力では 8 ppm まで分析出来た。

火炎中のラジカル類, OH, H, O, HO₂ などについて, 現在定量的な分析を検討中である。

4. ま と め

化学反応ガス中の不安定なラジカル類の濃度を定量分析する目的で分子線質量分析計を作成し, 本装置での分子線の形成を確認した。安定な化学種である Ar を用いての測定で, 8 ppm の濃度まで検出出来た。しかし, 火炎中の, HO₂ などのラジカル類の分析のためには, さらに S/N 比を向上させる必要がある。現在, イオン源, などの安定性にも問題があるため, 安定なイオン源が得られるよう改造中である。

最後に, 黄銅製スキマーを製作して下さいました, 宇宙航空研究所, 工作工場, 榎本邦明氏, 宮本武男氏に深く感謝の意を表します。

1978年1月9日 原動機部

参 考 文 献

- [1] Cernansky, N.P. and Sawyer, R.F., "NO and NO₂ formation in a turbulent hydrocarbon/air diffusion flame", 15th Symp. (Int) on Comb. (1975) 1039~1050.
- [2] Tuttle, J.H., Shisler, R.A. and Mellor, A.M., "Nitrogen dioxide formation in gas turbine engines: Measurements and measurement methods", Comb. Sci. and Technology, 2 (1974) 261~271.
- [3] Kantrowitz, A. and Grey, J., "A high intensity sonic for the molecular beam. Part I. Theoretical", Rev. Sci. Instr. 22-5 (1951) 328~332.
- [4] Ashkenas, H. and Sherman, F.S., "The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels", Rarefield Gas Dynamics, 4th Symp. vol II, (1966) 84~105.
- [5] Anderson, J.B., "Inviscid free jet flow with low specific heat ratios", AIAA J. 10-1 (1972) 112.
- [6] Bier, K. and Hagen, O.F., "Optimum conditions for generating supersonic molecular beams", Rarefied Gas Dynamics, 4th Symp. vol II, (1966) 260~278.
- [7] Deckers, J. and Fenn, J.B., "High intensity molecular beam apparatus", Rev. Sci. Instr. 34-1 (1963) 96~99.
- [8] Zapta, R.M., Parker, H.M. and Bodine, J.H., "Performance of a supersonic molecular beam", Rarefied Gas Dynamics, 2nd Symp. vol I, (1961) 67~81.
- [9] Bossel, U., Hurlbut, F.C. and Sherman, F.S., "Extraction of molecular beams from nearly-inviscid hypersonic free jets", Rarefied Gas Dynamics, 6th Symp. vol II, (1969) 945~964.
- [10] Bossel, U., "Skimmer interaction: Transition from a 'shock beam' to a supersonic nozzle beam", Entropie, No. 30 (1969) 11~15.
- [11] Bossel, U., "On the optimization of skimmer geometrics", Entropie No. 42 (1971) 12~17.
- [12] Bird, G.A., "Transition regime behavior of supersonic beam skimmers", Phys. of

Fuids, 19-10 (1976) 1486~1941.

- [13] Knuth, E.L., "Direct-sampling studies of combustion processes", Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement, (1973) 319~363. Plenum, New York
- [14] Gentry, W.R. and Giese, C.F., "High-precision skimmers for supersonic molecular beams", Rev. Sci. Instr., 46-1 (1975) 104.
- [15] 山下雅道, 佐野芳徳, 田中 通, 小倉啓男, 倉谷健治. "衝撃波速度の測定と高速データ収録系の製作" 東京大学宇宙航空研究所報告 11-3, (1975) 545 ~ 557.