総 説

REVIEWS

質量分析計による電離解離の研究

Mass Spectrometric Study on Ionization and Dissociation

鹿 又 一 郎*

Ichirō Kanomata

は し が き

電子衝撃による電離解離の研究の解説には、F. H. Field and J. L. Franklin, "Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions,"** のような著書があつて、主として質量分析計による現在までの電離解離に関する研究を系統的に記述しているので、いまさら新たに貧弱な解説の必要もないように思われる。しかし専門外の方でこの方面に興味を有しながらまともな本を読んでいる暇のない方もいると思われるので、この方面の大まかな概要を知っていただくのも良いかと思い小解説を書くことにした。したがって専門的には興味があるが、あまり特殊な問題には一切触れないことにする。

さて、分子を電子衝撃することによって起る反応は種々雑多でごく大まかに分類しても次のような多種類になる。(ただし2原子分子として表現する。)

多価イオンの生成する過程も考慮するとさらに多数を数え上げねばならない。これらの過程の研究は、従来主として分光学によってなされたが、簡単な分子の場合を除いては解析がなかなか困難な場合が多く、イオン生成を伴う場合には質量分析による研究は原理が明解であり、現象が簡単のために有力な方法の一つであると考えられる。質量分析計がこの方面の研究に用いられたのは、J. Tate, H. Smyth, W. Bleakneyらの2原子分子や簡単な有機分子の電離解離の研究がその先驅をなしている。

1. 一 的 般 考 察

1.1 Franck-Condon の原理

電子衝撃による電離解離を支配する根本原理は、**Franck-Condon の原理**である。いまやはり2原子分子について考えると、各電子状態に対応してそれぞれ核間距離の関数としてのポテンシャルが定まり、よく知られた Morse の曲線によって示される結合的な状態とか、あるいは反結合的な状態とかが2次元的に図示される。またイオン状態についても同様の曲線が得られる。多原子分子ではそのポテンシャルは一般に多次元空間の超曲面として表現されるわけであるが、具体的にはほとんど不可能なので定性的に2原子分子の場合から類推する以外に手はない。2原子分子の構成原子を A, B とすれば、核を引離した極限においては基底状態からは $A+B$ 、イオンまたは励起状態のあるものからは、 A^++B, A^++B^- 等の解離状態になる。さて、この原理は次のように表現される。はじめ基底状態にあった分子が電子衝撃によって電子項の励起または電離、解離する場合、電子衝撃によって最初に起る反応は電子状態のみの変化であって、この変化の起

* 東京都立大学理学部物理学教室 (東京都世田谷区深沢町)
Department of Physics, Faculty of Science, Tokyo
Metropolitan University (Fukazawa-cho, Setagaya-ku,
Tokyo).

** Academic Press Inc. Publishers. New York 1957.

っている間は核の状態，核間距離は不変に保たれる。
すなわち遷移の最初の過程は Fig. 1. の基底状態から

Fig. 1. Franck-Condon Principle.

の垂直上方への遷移であって (図の矢印)，しかる後，
電子状態の変化によって生じた新たなポテンシャルが
反結合的であればフラグメントイオンやラジカルを生
じ，結合的であれば一般には振動状態の励起された分
子イオンや電子項励起の分子になる。もっと平たくい
えば，電子に比して質量の大きい核は電子の衝撃
によっては直接エネルギーを貰うことなく，まず電子
同士の相互作用によって電子状態のみに変化が起り，
しかる後この電子状態の変化に伴うポテンシャルの変
化が核の運動を引き起すことができる。これが Franck-Condon の原理であって，この原理に従う遷移
は垂直遷移 (Vertical transition) とも呼ばれる。

垂直遷移の量子論的表現は，やはり 2 原子を例にと
ると，その遷移確率 P は
結合的状態への遷移では

$$P \propto \left[\int \psi_b' \psi_a'' d\gamma \right]^2$$

反結合的状態への遷移では

$$P \propto \psi_a''^2$$

となる*。ただしここに ψ_a'' ， ψ_b' はそれぞれ基底状態
および，遷移すべき状態の振動波動関数である。すな
わち，結合状態への遷移では遷移確率は上下状態の振
動波動関数の重り積分に比例し，反結合状態への場合
は基底状態のみの振動波動関数の自乗によって定まる。
したがって Fig. 2. のような場合には， $a \rightarrow b$ 遷移で

は $v''=0 \rightarrow v'=0$ の遷移が主として起り， $a \rightarrow c$ 遷移で
は， $0 \rightarrow 4$ 遷移が主になる。また $a \rightarrow d$ 遷移では解離
によって生ずるフラグメントの運動エネルギーの和は
図のような分布を示すことを意味する。

Fig. 2. Illustrative diatomic molecule and molecule-ion potential energy curves. The actual energy difference between curves a and b, c, and d is much greater than represented.

(FIELD & FRANKLIN)

多原子分子についてもこの原理が成り立たねばなら
ぬことはいうまでもないが，ポテンシャルエネルギー
曲面の具体的形が不明なので運動エネルギーの大きさ，
分布，振動状態等を云々することは不可能である。

1.2 イオン化能率

衝撃電子エネルギーと生成イオン量との関係を示す
曲線をイオン化能率曲線という。この曲線の形は一般
に Fig. 3., Fig. 4. のような滑らかな形をしていて，
いずれも，(a) その分子特有の電子エネルギーのと
ころで立上りを示し，(b) 立上りの上向きに彎曲し
た部分，(c) それに続く直線上昇部分，(d) 50~
100V 間の変化の緩やかな最高値を示す部分，(e) 漸減
する部分，から成り立っている。このイオン化能率に
装置や測定条件によって定まる定数を掛けることによ
り，電子衝撃によるイオン化の断面積が得られる。

(a) にあたる電子のエネルギー値がいわゆるそのイ
オンの出現電圧 (Appearance Potential) で，分子
イオンの場合にはその分子のイオン化ポテンシャルで

* これらの式の証明はたとえば Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules 196ページ参照。

ある。(b)の立上りの彎曲はイオン化能率の本質より来るものか、あるいは衝突電子のエネルギーの不整

によるものかは、実際にエネルギー巾の狭い電子で実測してみないとわからない。(c)の漸減する部分は

Fig. 3. Heights of ion peaks as a function of the electron energy in acetylene.
(TATE et al.)

Fig. 4. Dependence of probability of ionization upon electron energy for various gases.
(BARNARD)

衝突論によって理論的にも証明されるが、イオン化能率曲線のエネルギー全域にわたる形の理論的な導出は残念ながら存在しない。(b)部の形については E. Wigner¹⁾ や G. Wannier²⁾ らによって理論的にも論じられ、イオン化確率は、電子衝撃の結果生ずる粒子の分離条件にのみ支配され、少くとも近似的には単にそれらの電荷のみによること、そしてたとえば He^+ のような、立上り近傍にイオンの励起レベルのないもののイオン化確率は、イオン化電圧からの過剰エネルギーの 1.127 乗巾になることなどを結論している。 Ne^+ , A^+ , Kr^+ , Xe^+ 等についても同様のことがいえるわけである。これに関しては実験的にも W. Hickam³⁾⁴⁾ が後述の R. P. D. 法 (Retarding Potential Difference Method) を用いて単色電子により測定して、過剰エネルギーの 1.0 乗巾に比例する結果を得ている。

J. D. Morrison⁵⁾ は、直接電離の立上りにおけるイオン化断面積は E^{n-1} に比例する (E : イオン化電圧よりの過剰エネルギー, n : 衝突錯合体から去って行く電子数) として、Fig. 5. のようにイオン化能率曲線の立上りの形の分類を行っている。この図には光子による反応も同時に記してあるが、光子の場合には各反応において電子の数が 1 個ずつ少ないので、電子を用

いる場合よりもエネルギー決定の精度が本質的によいことを示している。

エネルギー巾を実効的に狭くした測定では、イオン化能率曲線の立上り附近にイオンの励起状態に対応する折れ目が現れる。これはその折れ目から上の電子エネルギーでは新たなイオンの励起状態への遷移が同時に起っていることを示すものである。Fig. 6., Fig. 7., Fig. 8. に実例を示す。(Fig. 8. については2.1(V)参照)

1.3 電離解離過程の分類

2 原子分子を例にとって、イオンを生ずる場合の、考え得るいろいろの解離過程とポテンシャル曲線との関係を考察してみる。AB 分子が電子衝撃によって起す反応は (a) AB^+ , (b) A^++B , (c) $A+B^-$, (d) AB^- , (e) A^++B^- の5種類が可能であるが、これらはそれぞれ Fig. 9. のポテンシャル曲線に対応するとして説明できる。このうち (d) は、質量分析計で観測する場合には実際には現れない。(後述負イオンの節参照) また、ついでに各過程についてのエネルギー関係を記せば、A: 出現電圧, I: イオン化電圧, D: 解離エネルギー, E_e : 励起エネルギー, E_k : 運動エネルギー, E.A.: 電子親和力として、

- a) $A(AB^+) = I(AB)$
- b) $A(A^+) = D(A-B) + I(A) + E_e(A^+) + E_e(B) + E_k$
- c) $A(B^-) = D(A-B)$

No. of electrons separating	Typical process	Ionization probability
0	$CCl_4 + e \rightarrow CCl_4^-$ $I_2 + \nu \rightarrow I_2^* \rightarrow CCl_3^- + Cl$ $I_2^* \rightarrow I^+ + I^-$	
1	$NO + \nu \rightarrow NO^+ + e$ $CO + e \rightarrow CO^* + e$ $CO^* \rightarrow C^+ + O^-$	
2	$A + e \rightarrow A^+ + e + e$	
3	$He + e \rightarrow He^{++} + e + e + e$	

Fig. 5. Threshold law

Fig. 6. 1. electron energy (eV) (uncorrected)
 2. The ionization efficiency curve for the production of CH_3I^+ ions from methyl iodide.
 3. The earlier part, in greater detail, of the ionization efficiency curve for the production of CH_3I^+ ions from methyl iodide.
 (FROST & McDOWELL)

$$-E.A.(B)+E_e(A)+E_e(B^-)+E_k$$

$$e) A(B^-)=D(A-B)+I(A)-E.A.(B)+E_e(A^+)+E_e(B^-)+E_k$$

のごとくなる。このほかにも、前解離 (Pre-dissociation) や自動的イオン化 (Auto-ionization) 等の過程に対応するポテンシャルも考えられる。⁶⁾

Fig. 7. Initial ionization yield of N^+ from N_2 . (CLARKE)

Fig. 8. Second differential ionization efficiency curves for H_2^+ , NO^+ , and O_2^+ . $\Delta V=0.1$ v rms. The presence of electronic states and vibrational levels are shown by long and short lines, respectively. Reversed Maxwellian distributions for 2500°K of different amplitudes are superposed on the figure for comparison with the observed peaks. The energy scale for H_2^+ cannot be calibrated accurately, so that the position of the energy levels on the curve is uncertain. From the relative positions of the potential curves for H_2 and H_2^+ it is to be expected that the most probable transitions occur to the vibrational levels $v'=2, 3, 4$.

(MORRISON)

Fig. 9. Various form of the potential energy curves.

多原子分子においては上述のようなポテンシャル曲線との対応は困難であるが、 R_1R_2 (R はラジカルを表わす) のとき分子が $R_1^++R_2^-$ のように分離する過程では、上述同様 R_1^+ , R_2^- をそれぞれ原子のごとく考えて取扱うことはもちろん可能である。

1.4 電離解離のエネルギー関係

いま R_1 , R_2 をそれぞれ原子またはラジカルを示すものとし、 R_1R_2 なる分子を電子衝撃して $R_1^++R_2^-$ に分解さ

せたとする。このとき R_1+ が生成しはじめる最低の衝撃電子のエネルギーが R_1R_2 分子からの R_1+ イオンの出現電圧であって、(以後 A. P. と略記し $A(R_1+)$ のごとく書く) 直接質量分析計による測定の対象となるが、このエネルギーは分子 R_1R_2 のイオン化と、その結果生じた $(R_1R_2)+$ が R_1++R_2 へと解離するためとに用いられる。すなわち、 I : イオン化ポテンシャル、 D : 解離エネルギーとして

$$A(R_1+) = I(R_1R_2) + D(R_1+ - R_2) \quad (a)$$

これはまた、 $\Delta H_f(\quad)$ を生成熱として

$$\begin{aligned} &= \{\Delta H_f(R_1R_2+) - \Delta H_f(R_1R_2)\} \\ &\quad + \{\Delta H_f(R_1+) + \Delta H_f(R_2) - \Delta H_f(R_1R_2+)\} \\ &= \Delta H_f(R_1+) + \Delta H_f(R_2) - \Delta H_f(R_1R_2) \quad (b) \end{aligned}$$

これはまた、

$$\begin{aligned} &= \{\Delta H_f(R_1+) - \Delta H_f(R_1)\} \\ &\quad + \{\Delta H_f(R_1) + \Delta H_f(R_2) - \Delta H_f(R_1R_2)\} \\ &= I(R_1+) + D(R_1 - R_2) \quad (c) \end{aligned}$$

のように書き換えることができる。これらの関係はもちろん生成するイオン、ラジカルが運動エネルギーや励起エネルギー等の過剰エネルギーを有しない場合の式であつて、過剰エネルギーを伴う反応では上式にその分の補正が必要である。しかし炭化水素のような多原子分子においては、原子相互の結合を表わすポテンシャル曲面が互に接近錯綜しており、したがって一般には過剰エネルギーは小さいものとして無視することができる。これに反し、2原子分子の、特に反結合状態への遷移のような場合には運動エネルギーも2~3 eV にもなることがあり無視できない。

上式 (a), (b), (c) は場合に応じ適宜都合のよいものを用いればよいが、データとして整理集録しておくには (b) 式の $\Delta H_f(R_1+)$, $\Delta H_f(R_2)$ 等を求めて表にしておくのが都合がよい。これら一連の数値を具体的に求めるには、 R_1R_2 , R_1R_3 なる2種類の分子について $A(R_1+)$, $A'(R_1+)$ を測定する。ただし、 $A(R_1+)$ は R_1R_2 より R_1+ の生ずる A. P. であり、 $A'(R_1+)$ は R_1R_3 より R_1+ の生ずる A. P. であって一般に異なるのはもちろんである。この場合、 $\Delta H_f(R_2)$ か $\Delta H_f(R_3)$ のどちらか一方が既知であるように分子を選ぶ。いまたとえば $\Delta H_f(R_3)$ が既知と仮定する。すると、

$$A(R_1+) = \Delta H_f(R_1+) + \Delta H_f(R_2) - \Delta H_f(R_1R_2)$$

$$A'(R_1+) = \Delta H_f(R_1+) + \Delta H_f(R_3) - \Delta H_f(R_1R_3)$$

において、 $\Delta H_f(R_1R_2)$, $\Delta H_f(R_1R_3)$ は熱的データ、たとえば燃焼熱のデータなどから算出できるので、第2式から $\Delta H_f(R_1+)$ が求まり、したがって第1式から $\Delta H_f(R_2)$ が求まる。このようにして逐次分子の組合せを変えることによって、 $\Delta H_f(R_1+)$, $\Delta H_f(R_2)$, ……

を求め得るわけである。これらの集録されたデータからイオン化ポテンシャル、分子やイオンの解離エネルギーを求めるには、 $I(R_1+) = \Delta H_f(R_1+) - \Delta H_f(R_1)$, $D(R_1 - R_2) = \Delta H_f(R_1) + \Delta H_f(R_2) - \Delta H_f(R_1R_2)$, $D(R_1+ - R_2) = \Delta H_f(R_1+) + \Delta H_f(R_2) - \Delta H_f(R_1R_2+)$ の関係を用いればよい。実際前記 Field & Franklin の本には、多数の $\Delta H_f(R+)$ と $A(R+)$ とが集録されていて便利に使用される。

2. 装置と方法

いままで述べたところで大体わかるように、質量分析計を電離解離の研究に用いる場合の測定対象の主なものは各イオンの A. P. と、A. P. 附近のイオン化能率曲線の構造と、およびイオン生成時のイオンの運動エネルギーとである。したがってこの分析計に具備すべき条件としては、

- (1) 衝撃電子のエネルギー巾が狭く、かつ電子エネルギーの精密調節が可能なこと。
- (2) フィラメントによる熱分解の影響を除去し得ること。
- (3) イオン電流増幅器の感度が高く、存在度の小さいイオンの立上りも正確に測定できること。
- (4) イオンの運動エネルギーの測定が可能なこと。

などが挙げられる。以上の条件のうち (1) は特に重要であり、技術的にも難しいので従来いろいろ工夫されて来ている。それゆえここでは主として (1) の立場から装置と測定法について述べることにする。

(1) の見地からいままでも文献に現れたイオンソースおよび測定法を分類すると次のようである。

2.1 出現電圧測定法の分類

- (a) フィラメントからの熱電子をそのまま加速して用いる。
 - (i) Vanishing Current 法 (V. C. 法)
 - (ii) Linear Extrapolation 法 (L. E. 法)
 - (iii) Extrapolated Difference 法 (E. D. 法または Warren の法)
- (b) フィラメントからの熱電子をそのまま加速して用いるがエネルギー分布を理論的に処理する。
 - (iv) Critical Slope 法 (C. S. 法または Honig の法)
 - (v) Morrison の法
- (c) 熱電子のエネルギー巾を狭く切って用いる。
 - (vi) Retarding Potential Difference 法 (R. P. D. 法)
 - (vii) エネルギー分析器を用いる法。
- (d) 光電子を加速して用いる。

のごとく大別できる。

(i) **Vanishing Current 法**は、イオン化能率曲線の最初の検出可能な立上り点の見掛けの電子エネルギー値を以て A.P. とするものである。もちろんこの場合イオン化電圧既知の規準気体（たとえばアルゴン、キセノンなど）を、測定すべき試料に混合して A.P. の較正をしなければならない。けれども生の熱電子を加速して用いる場合には、電子のエネルギー分布は、およそ Maxwell 分布に似た分布を加速電圧だけ移した分布をとるため、イオン検出の感度を増大すべくいくらかでも低い加速電圧でイオンの生成を検出できる。したがってこの方法は規準気体の混合比により、またイオン存在度の大小により、A.P. に相当大きな誤差を生じやすい。しかしイオンソースに特別な工夫も必要とせず測定法も簡単なので、市販のガス分析用質量分析計等に適用される。測定精度は悪く、十分注意したときでも存在度の大きなイオンで $\pm 0.1 \sim 0.2$ eV 程度の誤差を生ずる。

(ii) **Linear Extrapolation 法**は、イオン化曲線の立上り彎曲部につづく直線部を外挿して A.P. を求める方法である。規準気体の混合割合はほぼ両イオンについての傾斜が等しくなるようにする。この方法の欠点は、イオン化能率曲線の彎曲部の長さすなわちスソの引き方がイオンによって異なるにかかわらず、スソ引きが単に電子エネルギーの不整によるものとして片付けていること、装置によっては、またはイオンによっては、イオンの励起レベルが密接している場合などには本質的に直線部の存在しない場合も多いこと、直線部の傾斜が違ふと誤差が大ききこと等が挙げられる。しかしこの方法も (i) と同じ理由でふつうの質量分析計でよく用いられる方法である。

(iii) **Warren の法**⁷⁾ (E.D. 法) は (ii) において述べた、装置に原因するイオン化能率曲線の曲りを、規準気体のイオン化曲線との差をとることによって除去する方法で、彎曲がイオンの本質でなく装置に原因するものであれば規準イオンにも同様の影響が現れるので、各電子加速電圧における両者の差のみをプロットすれば、両イオンが本質的に直線ならば差も直線になるわけである。これは前の 2 つの方法に比べ、測定装置、測定者による任意性が除かれている点で優れているが、直線外挿の 1 種であることにはかわりないので (ii) の場合同様本質的なスソ引きに対する考慮は何らはられていない。

以上は、熱電子のエネルギー分布を無視した測定法であるが、フィラメントから出る電子をそのまま加速して用いる点では前 2 者と異ならないが、エネルギー分布を理論的に処理することによって精度の向上、

A.P. 測定の理論的裏付け、イオンの励起状態の検出等の進歩を与えたのが次に述べる Honig の法 (C.S. 法) と Morrison の法とである。

(iv) **Critical Slope 法**⁸⁾ は、次の原理に基づいている。いま、電子がフィラメントから放出後電子加速系によって V ボルトの加速を受けたとすると電子のエネルギーは

$$E = U + V$$

ただし U は熱的エネルギーである。Honig は電子の熱的エネルギー分布を Maxwell 分布と仮定し、 U , $U + dU$ 間の電子の数を

$$dN_e(U) = \frac{4\pi mA}{h^3} U \cdot \exp\left(-\frac{\phi + U}{kT}\right) \cdot dU$$

とおいた。ただし、 m は電子の質量、 ϕ は仕事関数、 A はフィラメントの有効面積である。したがってこの電子流によって生成するイオンの総数は

$$N_i(V) = \int_{U=0}^{\infty} P(E) \cdot dN_e(U)$$

となる。ここに $P(E)$ は電子の全エネルギーが E のときのイオン化の確率である。

$P(E)$ の形には問題があるが、Honig は

$$E \leq V_0 \text{ のとき} \quad P(E) = 0$$

$$E > V_0 \text{ のとき} \quad P(E) = C_1(E - V_0)^2$$

と仮定した。この仮定のもとに上の積分を求めると、

$$N_i(V) = 2C_2 k T^3 [(V_0 - V) + 3kT] \exp\left[-\frac{\phi + V_0 - V}{kT}\right]$$

両辺の対数をとることにより

$$\ln N_i(V) = \ln[(V_0 - V) + 3kT] - \frac{\phi + V_0 - V}{kT} + c_3$$

その傾斜

$$\lambda = \frac{d \ln N_i(V)}{dV} = \frac{-1}{V_0 - V + 3kT} + \frac{1}{kT}$$

は $V = V_0$ に対しては、

$$\lambda = \frac{2}{3kT}$$

となる。フィラメントの温度を予め測定しておけば、この関係を用いて、 $\ln N_i(V) : V$ 曲線の傾斜が $\frac{2}{3kT}$ になる点の V 値としてイオン化電圧 V_0 を求めることができる。

この方法は理論的にすっきりしてはいるが、仮定として含まれている $P(E) \propto (E - V_0)^2$ の式に問題があり、特に V_0 に接近してイオンの励起レベルが存在するような場合には、この方法の使用は不可能になる。また、フィラメントの温度の正確な決定にも難点があり、切線の引き方にも相当の任意性をもつ。

(v) **Morrison の法**⁹⁾ は、イオン化能率曲線を微分することによってイオンの励起レベルの検出も可能にした。いまその理論的根拠を説明する。

P : イオン化の確率, E : 電子のエネルギー, E_0 : イオン化ポテンシャル, V : 電子加速電圧 (分布を無

視した電子の見掛けのエネルギー, U : 熱的エネルギー, $m(U)$: 熱電子分布関数, $i(V)$: 加速電圧 V におけるイオン電流, とする。

いま一般的に

$$\begin{aligned} E \leq E_0 \text{ のとき} & \quad P=0 \\ E > E_0 \text{ のとき} & \quad P=P(E) \end{aligned}$$

とすれば

$$i(V) = \int_{E_0}^{\infty} m(U) \cdot P(E) \cdot dE$$

電子のエネルギーは $E = U + V$ だから

$$i(V) = \int_{E_0}^{\infty} m(E - V) \cdot P(E) \cdot dE$$

$$\begin{aligned} \frac{di}{dV} &= \int_{E_0}^{\infty} \frac{\partial m(E - V)}{\partial V} \cdot P(E) \cdot dE \\ &= -m(E - V) \cdot P(E) \Big|_{E_0}^{\infty} \\ &\quad + \int_{E_0}^{\infty} m(E - V) \cdot \frac{dP(E)}{dE} \cdot dE \end{aligned}$$

もし $P(E_0) = 0$ なら第 1 項 $\rightarrow 0$, 同様にして $P(E)$ の $(n-1)$ 次の微分係数が $E = E_0$ で 0 であるかぎり

$$\frac{d^n i(V)}{dV^n} = \int_{E_0}^{\infty} m(E - V) \cdot \frac{d^n P(E)}{dE^n} \cdot dE$$

もし $(k+1)$ 次の微分係数がはじめて $E = E_0$ で 0 でなくなったとすると,

$$\begin{aligned} \frac{d^{k+1} i(V)}{dV^{k+1}} &= m(E_0 - V) \cdot \frac{d^k P(E_0)}{dE^k} \\ &\quad + \int_{E_0}^{\infty} m(E - V) \cdot \frac{d^k P(E)}{dE^k} \cdot dE \end{aligned}$$

もし, $P(E) \propto (E - E_0)^k$ なら $\frac{d^{k+1} P(E)}{dE^{k+1}} = 0$ となるから

$$\frac{d^{k+1} i(V)}{dV^{k+1}} \propto m(E_0 - V)$$

となる。したがってもし, 後出の Fox の実験結果からも推測されるように $P(E) \propto (E - E_0)$ の関係を仮定すれば

Fig. 10. The first and second derivative ionization efficiency for singly-charged helium. The Maxwellian distribution for $T=2500^\circ\text{K}$ is superposed on the figure.
(MORRISON)

$$\frac{d^2 i(V)}{dV^2} \propto m(E - V)$$

以上のことを要約すると, 電子の熱エネルギー分布を $m(U)$ とし, $P \propto (E - E_0)^n$ とすると, $i(V)$ の $(n+1)$ 次の微分係数は, $m(E_0 - V)$ すなわち分布関数の形の左右を逆にしかつ, E_0 だけスケール上で移したものとなる (Fig. 10)。この方法を用いればイオンの励起状態の検出も可能なわけで, Morrison はエネルギーの広い範囲の実験を行って分光学的データと対比している。この場合分解能は相接近した Maxwell 分布を加えた曲線の分離の可能性に帰するわけである。しかし実験的に求めたイオン化能率曲線を 2 回も微分することは操作上はなほ困難で, 点のばらつきが大きくなり, 理論的にはなかなか見事なこの方法も, 精度の点ではあまり良好ではない。けれども電子エネルギー範囲は

Fig. 11. Principle of the R. P. D. method

いくらでも広くとり得るわけで, Morrison 自身もいっているように分光学では得られない領域に互って “Electron Impact Spectroscopy” が可能になるわけである。

(vi) Retarding Potential Difference 法¹⁰⁾

¹⁰⁾は質量分析計に実効的にエネルギー巾の狭い電子流を用いた最初のものである。エネルギー巾の狭い単色電子流を作るためには Maxwell 分布の山の附近のエネルギーを有する電子を残し, 両側をカットして用いられたい。これを能率を低下することなく行うために, Fox らは次のような巧妙な方法を採用した。いまその方法を Fig. 11. に従って説明する。

電子源フィラメント①を出発するときの電子のエネルギー分布は (a) のように示される。この電子は ②によって V_1 に加速され ②のスリッ

トを通過するときは(b)で示すように(a)の形のまま V_1 だけエネルギー座標をうつした分布になっている。つぎに電極③にはフィラメント電位より V だけ低い電位を与えておくと②③間の電場により電子は減速され③のスリットを通過するときは(c)のようなエネルギー分布になる。ここで斜線の部分は切り取られた電子を示す。したがってこの場合 V_1 は任意でよいが、実際には電子の貫通能率が一番よくなるような電位を選ぶ。つぎに③④間の加速電位 V_e によって加速されて、イオン化函④に入るときには電子のエネルギー分布は(d)のようになっている。この状態で一度イオン化能率曲線を V_e の関数として描き、ついで③の電位を $-V$ から $-V-\Delta V$ に変えて再びイオン化能率曲線を描けば、2つのイオン化能率曲線の差の部分は、エネルギー巾が ΔV の単色電子流に対応するイオン化曲線になっているはずである。しかし実際には、イオン化函中にはイオン追出し電極⑥が存在するため、せっかく単色で函の中に入った電子も再び加速減速をされて単色ではなくなってしまう。この欠点を無くするため、Foxらは②③の間に電極②'を挿入し、これと追出し電極⑥との間に図のような矩形波パルスを同期的に繰返し、引加するようにした。すなわち電子によりイオン化の行われている間はイオン化函の中は電場のない状態になっており、イオンを追出すときには電子流はカットオフされているので目的は達し得たわけである。Fig. 12. に実際のイオンソースの構造を示す。この方法で

Fig. 12. A perspective sketch which illustrates the various electrodes of the mass spectrometer ion source. An identification of the electrodes is given in the text. (FOX et al.)

は電子流は μA 程度をとることができ、0.1 eV 巾の単色電子流による測定が可能で、原理的にも実際的にも最も優れた方法といえる。Foxらは、この方法によれば、空間電荷の影響さえ補正すれば規準ガスを用いることなしに A.P. の測定が可能であると述べている

が、実際には電極の汚れによる接触電位差の影響なども出てくるので精密な絶対測定は無理なようである。R. P. D. 法による測定の例を Fig. 13. に示す。

Fig. 13. Effect of electron energy spread on the observed shape of the ionization curve for argon 40^+ .

Run 1, Conventional method; run 2, Conventional method with 1/10 sensitivity; run 3, Using retarding on electrons but with ion-draw out field of 3 volts; run 4, Using retarding on electrons and pulsing fields on ions and electrons.

(FOX et al.)

(vii) エネルギー分析器を用いる方法。Clarke,¹²⁾ Hutchison らは、それぞれ静電エネルギー分析器を用いて、電子のエネルギー分布の一部を用いる装置を作った。しかし、原理的には良いこれらの方法も実際には2~3 eV 程度のエネルギーの電子を接触電位差や、漏洩磁場の影響下で単色にすることは相当に困難らしく、予期される程の成果を挙げていない。

(viii) 光電子を用いる方法。質量分析計を用いたのではないが、光電子のエネルギー巾が狭いことに着目して、これを衝撃電子源に用いたものに Price¹³⁾ の装置がある。これはニッケル板上に Hg の共鳴線2537 Å を照射して出て来た2次電子を任意の電圧に加速して、全イオン化電流を測るものであるが、簡単な分子についてイオンの励起状態の測定に成功を収めている。

2・2 イオン電流増巾器について

イオン電流の増巾は、できる限り感度の高い零点移

動のないものが要求されるため、現在の電離解離の研究には振動容量型電位計や2次電子増倍器が用いられる場合が多い。 $10^{-15} \sim 10^{-16}$ A 程度の感度がないと存在度の小さいイオンの立上りの測定に困難を来すことになる。直流増巾器を注意深く用いれば使用できないこともないが感度不足を補うため電子流を増したりすると、イオンソースでの空間電荷の影響などがでて来て、測定精度が悪くなる。

2.3 イオンの運動エネルギーの測定

前に Franck-Condon の原理の説明で言及したように電子衝撃によって基底状態の分子がイオン状態のポテンシャル曲線の解離極限より上方の点に垂直遷移したとすれば、分子イオンは解離して正イオンと中性原子または負イオンとなるが、これらは解離極限から遷移点までの高さに相当する運動エネルギーを有することになる。この場合、各フラグメントへの運動エネルギーの分配は運動量保存則に従うので、 $XY^+ \rightarrow X^+ + Y$ の解離に対しては

$$E_k = E_k(X^+) \frac{M_X + M_Y}{M_Y}$$

の関係が成立する。ただし E_k は全運動エネルギー、 $E_k(X^+)$ は X^+ イオンの運動エネルギー、 M_X , M_Y はそれぞれ X^+ , Y の質量である。さて、運動エネルギーの伴う場合のエネルギー関係は

$$A_k(X^+) = I(X) + D(X-Y) + E_k$$

となるので (ただし電子項は励起されないものと仮定した。) $I(X) + D(X-Y) = A_0(X^+)$ とおけば、

$$A_k(X^+) = A_0(X^+) + \frac{M_X + M_Y}{M_Y} \cdot E_k(X^+)$$

すなわち、

$$E_k(X^+) = \frac{M_Y}{M_X + M_Y} \{A_k(X^+) - A_0(X^+)\}$$

の関係が成立つ。

したがって $A_k(X^+)$ に対して $E_k(X^+)$ を描けば直線が得られ、その傾斜は $M_Y/(M_X + M_Y)$ となり $E_k = 0$ への外挿点が $A_0(X^+)$ になる。われわれは $A_k(X^+)$ よりむしろ $A_0(X^+)$ を求めたいので、運動エネルギーを有しないイオンが観測されないときもこの方法によって $A_0(X^+)$ を求め得る。Fig. 14. に実例を示した。Hagstrum¹⁴⁾ はこの方法により、CO, N₂, NO, O₂ について詳しい測定を行ったが、この研究は教訓的である。

2 原子分子においては、イオンは一般に相当大的な運動エネルギーを有して生ずるので、その測定を行わずに議論することは不可能である。多原子分子においてはポテンシャル曲面が錯綜しているので、大きい運動エネルギーを有することは稀である。けれども理想的には、いかなる場合でも A. P. の測定と E_k の測定

Fig. 14. Plots of retarding potential vs. appearance potential for O^- ions arising from the resonance electron capture processes in CO, NO and O_2 . Possible experimental error is indicated at the datum point at highest appearance potential for each curve. The intercept on the A axis, locating the dissociation limit of the process, is interpreted in each case as indicated. The dashed E, A line of slope $14/30$ for O^- (NO) is for the dissociative capture process observed by HANSON.

(HAGSTRUM)

とを組合せて行うべきである。

イオンの運動エネルギーの測定法には、大別して二つの原理が用いられる。一つは直接追返し電圧をかけてコレクターに於けるイオン量を測定する方法であり¹⁴⁾、もう一つは、運動エネルギーを有するイオンはイオン量や収斂作用に対して差別効果を示すことを利用す

るものである^{16), 17), 18), 19)}。測定の精度は一般に前者の方がずっと高いが、分析管を絶縁して用いなければならない不便がある。後者はいずれも装置の都合上やむを得ず行った場合が多い。追返し電位法によって行った2原子分子より生ずるイオンの運動エネルギー測定例を Fig. 15. に示す。

3. イオン化ポテンシャル

分子のイオン化ポテンシャル (I. P.) は、その分子の最高準位にある電子を取り去るに必要なエネルギーとして定義される。イオン化ポテンシャルは電子衝撃

Fig. 15. Retarding potential and kinetic energy distribution curves for several ions (HAGSTRUM)

で電子衝撃による測定値の方が分光値より高めに出る傾向がある。

電子衝撃の場合の測定精度は最もよい場合でも、分光値より約一桁悪いのであるが、電子衝撃法の方が直接的で、I. P. の決定が容易であるため、得られている数値の数は、電子衝撃法によるものの方がずっと多い。特に少し複雑な分子やラジカルの I. P. は分光学的方法では解析が困難である。ラジカルの I. P. の測定法には、 $A(R_1+) = I(R_1) + D(R_1 - R_2)$ の関係を用いて A.P. の測定値と熱力学的データより求めた解離エ

ネルギーによる以外にも、紫外線スペクトルの解析や、光電離 (Photoionization) の方法によって測定される。分光学的測定法では、振動帯の外挿によって求めるので、分子の基底状態からイオンの基底状態への遷移のエネルギーとして求められるのに対し、電子衝撃法や光電離法の場合には、垂直遷移であるために、できたイオンの状態は、振動の基底状態とは限らない。したがっ

エネルギーとの差から求める間接法と、化合物 (たとえば $Pb(CH_3)_4$ のように容易にラジカルを放出するものを選ぶ) をイオンソース中で熱分解して生ずるラジカルの直接電離による直接法^{20), 21)} とがあり、両者の値は相当よい一致を示すが、直接法を用い得るラジカルの数は僅少である。Fig. 16. は直接法のイオンソースの1例である。

Fig. 16. The furnace and ion source assemblage. The lead alkyls were admitted to the tube through the quartz tube the end of which is heated by the tungsten spiral. Emerging from the quartz tube, some of the molecules and free radicals are ionized by the electron beam. The ions are drawn to 2 by a small field between 1 and 2; passing through 2, they are accelerated through the slit in 3 by a difference of potential of about 500 volts between 2 and 3, entering the analyzer region where the magnetic field (H) sorts out the ions of different masses (180°-analyzer). (HIPPLE & STEVENSON)

分子におけるイオン化ポテンシャル測定の重要性は、(1) 正確な値を理論的に算出できない Coulomb 積分を I. P. から推定できること²²⁾。(2) 分子軌道法における異節原子パラメータ δ を不完全ながら求め得ること²³⁾。(3) 超共軛との関連性、(4) 分子内電荷転移との関連性、(5) 化学反応性の推定等々に示される。

分子のイオン化ポテンシャルの純理論的計算は現在の段階では不可能であるが、分子軌道法を拡張した、Equivalent orbital method^{24), 25)} 等によって、n-パラフィン、アルコール、エーテル、エステル、アルデヒド等の I. P. の計算がなされ、実測値とよく合う結果を得ている。

4. 陰イオン

電子衝撃によって陰イオンの生成する場合は、電気陰性度の大きい F, Cl, Br, I, O, S を含む原子に限られる。陰イオンの生成機作には2種類あり

電子捕獲による： $AB + e \rightarrow AB^- \rightarrow A + B^-$

陰陽イオン対発生： $AB + e \rightarrow AB^+ + e^- \rightarrow A^+ + B^- + e$

Fig. 17 (a) Variation at low electron energies of the currents of SF_6^- and SF_5^- ions produced by electron impact in SF_6 .

Fig. 17 (b) Retarding potential analysis of the energy distribution of the electrons used in obtaining the data of Fig. 17 (dotted curve). The full line curve shows the observed variation of the current of SF_6^- ions (as in 17(a))

(FOX et al.)

前者は 1・3 のポテンシャル曲線 (C) (C') に相当する場合で、エネルギー関係は

$$A_0 = D(A-B) - EA(B) + E_e$$

(EA は電子親和力, E_e は励起エネルギー, E_k は無視) この場合 1・2 の Morrison の分類⁵⁾ からわかるように共鳴捕獲になるので、イオン化能率曲線は、電子エネルギーの中が狭ければ、鋭い直線状のピークになるはずである。Fig. 9. の (c) 図のような場合には、イオンは運動エネルギーを持って現れ、(c') のような場合には解離極限 $A+B^-$ の高さ以上では運動エネルギーをほとんど持たないイオンとなる。 $A+B^-$ レベル以下では AB^- を生じ B^- を生ずることはできない。けれどもこの AB^- は一般に振動励起された状態にあり、分子が簡単な場合にはこの励起エネルギーが短時間に他分子等との衝突によって持ち去られなければ、再び電子を放出して中性分子に帰ってしまう。真空度がよく自由行程の長い質量分析計において分子イオンのほとんど観測されないのはこのためである。しかし内部自由度の複雑な分子では、励起エネルギーが他の多数の自由度に分配され、分子イオンのまま安定化される。その一例として SF_6 からの SF_6^- を Fig. 17. に示す。 SF_6^- について興味のあることは、このピークが非常に鋭いこと (図に現れている巾は電子エネルギーの中であることが Hickam, Fox によって確かめられた。²⁶⁾、ほとんど零ボルトで共鳴捕獲することである。したがって逆に SF_6 を電子エネルギー巾の検定に用いられる。

イオン対発生は Fig. 9. の (D) 図に相当し、エネルギー関係は

$$A_0 = D(A-B) - EA(B) + I(A) + E_e$$

となる。この場合は共鳴捕獲にはならない。陰イオンのイオン化能率曲線の二、三の例を Fig. 18. に示す。

Fig. 18. Ionization efficiency curves for O^- from CO, NO, and O_2
(HAGSTRUM)

5. 準安定イオン

炭化水素の質量スペクトルには、しばしば整数質量でないピークが現れる。このピークはふつうのピークにくらべて、一般に存在比が小さく形もくずれているが、最近の装置の感度の向上に伴って、電離解離機作の研究上重視されている。このイオンを**準安定イオン** (metastable ion) と呼ぶ。

準安定イオンの出現する原因は、イオンが加速されている途中で、主としてイオンソースと磁場との中間の場のない領域で自発的に解離するものとして解釈される。

いま質量 m_0 のイオンが加速されて V_1 の点まで来たとき、2つに割れて m のイオンと $m_0 - m$ のラジカルになったとし、新たに生じたイオン m がさらに残りの $V - V_1$ だけ加速されて磁界に入るものとする、

このイオンの最終運動エネルギーは

$$T = \left(\frac{m}{m_0} \right) e V_1 + e (V - V_1)$$

磁界内のこのイオンの半径は

$$R = \frac{c}{eH} (2mT)^{1/2}$$

$$= \frac{\sqrt{2} \cdot c \cdot V^{1/2}}{e^{1/2} \cdot H} \left[\frac{m^2}{m_0} \frac{V_1}{V} + m \left(1 - \frac{V_1}{V} \right) \right]^{1/2}$$

一方質量が m^* のイオンは

$$R = \frac{\sqrt{2} \cdot c \cdot V^{1/2}}{e^{1/2} \cdot H} (m^*)^{1/2}$$

を満足するから、

$$m^* = \frac{m^2}{m_0} \frac{V_1}{V} + m \left(1 - \frac{V_1}{V} \right)$$

もし解離がイオン化管内で行われれば $m^* = m_0$ である。加速の途中で解離するものもあるが、解離する位置が揃わないので、この場合はピークにならない。また解離前後のイオンの電荷数を n_0 , n_1 とすれば

$$m^* = \frac{m^2 n_0}{m_0 n_1^2}$$

なることがわかる。

準安定イオンか否かを実験的に確かめるには、

- (1) イオン強度が試料圧に比例する。(自発反応, 単分子反応)
- (2) イオン押し出し電位を高くしていくと、ふつうのイオンに比し一般に強度の増大が著しい。
- (3) A.P. は分解前の分子イオンの A.P. に等しい。
- (4) イオンの運動エネルギー (コレクターに入る時の) は加速電圧の m/m_0 倍である。

などの試験を行えばよい。実際、n-ブタンのスペクトルに現れる 30.4 のピークは $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + CH_4$, $M^* = 42^2/58 = 30.4$ の反応によるが、このときこのイオンの運動エネルギーは加速電圧の $42/58 = 0.725$ 倍であ

ることが追返し電位法によって確かめられている。n-ブタンではこれ以外に 31.9 ($C_4H_{10} \rightarrow C_3H_7 + (43) + CH_3(15)$), 39.2 ($C_3H_7 + (43) \rightarrow C_3H_5 + (41) + H_2(2)$), 1-ブテンでは 30 ($C_4H_8 + (56) \rightarrow C_3H_5 + (41) + CH_3(15)$), ブタジエンでは 28.2 ($C_4H_6 + (54) \rightarrow C_3H_3 + (39) + CH_3(15)$) などが現れる²⁷⁾。

準安定イオンが自発的に解離するものとする、その数は時間と共に指数関数的に減少すべきである。実際、イオン押し出し電圧を変化させて測定した結果から Hipple²⁸⁾ は半減期が 2×10^{-6} sec なることを確めた。実は現在の質量分析計はちょうど 10^{-6} sec 程度の寿命を有するイオンについて前述のような結果を得るのに適していたというに過ぎないので、これよりはるかに寿命の長いもの、短いものはふつうのピークとして観測されるわけで、準安定イオンなる言葉はむしろ、現象につけられた呼び名であって、本質的なものではないことを理解すべきである。このことは最近のマススペクトルの理論 (Rosenstock, Eyring) や、Ewald³⁶⁾ の拋物線型 M.S. を用いたメタン、エタン、エチレン等のイオンの解離の研究等より見てもうなずけることである。

6. イオン・分子反応

イオンソースの試料圧が高い場合には、生成したイオンが中性分子と衝突して、イオンと分子間の反応を起すことがある。古くから知られている $H_3^+ + H_2O \rightarrow H_2^+ + H_2 + H_3O^+$, $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$ の反応として説明された。

これらの反応の特徴は生成イオンが試料圧の自乗に比例すること、電子流の1乗で変化することである。すなわち、前者は2分子反応であることを示し、後者はこの反応にただ1個の電子が関与することを示している。

Hornbeck²⁹⁾ らは稀ガスの分子イオンの生成機作を解明するために半径1cmの小さな質量分析計を作り、試料圧を 10^{-3} mmHg くらいにして He_2^+ , Ne_2^+ , A_2^+ , Kr_2^+ の生成を研究した。そしてこれらの強度は試料圧の自乗に比例すること、および出現電圧が He^+ , Ne^+ , A^+ , Kr^+ よりもそれぞれ 1.4, 0.7, 0.7, 0.7 V 低いことを測定した。したがってこの反応は $He^+ + He \rightarrow He_2^+ + e$ のごとく励起原子と基底原子との衝撃によるものと説明している。Norton³⁰⁾ はやはり稀ガスについての実験を行ったが、Hornbeck らと異なり、アルゴンの場合 $M^* = 80$ に現れるイオンは A^{++} が加速された後、磁場に入る前に電子交換衝突を行って A^+ になるものとして $M^* = (M_1^2 n_0)/(M_0 n_1^2) = (40^2 \times 2)/(40 \times 1^2) = 80$ のごとく解釈している。それはこの

イオンは $M/e=20: A^{++}$ の出現電圧以下では現れないこと、電子加速電圧を変えた時のイオン量の変化は A^{++} と平行している事実によったわけであるが、おそらく双方とも起る可能性があり、条件によって一方が強く現れるのであろう。この種の 2 分子反応は沢山報告されていて、例えば、 H_2 , O_2 の混合試料よりの OH^+ , H_2O^+ , HO_2^+ , H_3O^+ , $H_4O_2^+$, O_3^+ , O_4^+ のごときふうでは考えられない分子イオンが生成している。またイオン分子反応の速度恒数の測定をしているものもある。

Melton³¹⁾ らは衝撃イオンと衝撃される分子とを分析管内で完全に分離して実験できる装置を作り、 CO^+ , CO^{++} が H_2 , He , Ne , CO , N_2 , A 等に衝突して起る反応について詳細に検討している。

7. マススペクトラの理論

分子を電子衝撃した場合、どんなイオンがどれだけできるかの問題、すなわちパタン係数は、分析上重要であるため非常に沢山の分子について測定されていて、そのうちのあるものには経験的に法則性を発見して、その理由を説明している。たとえば、パラフィンでは奇数の水素を有するイオンが存在比が大きいか、直鎖状の炭化水素は両端から 3 番目の C-C 結合が一番切れやすいとかの問題は、既設の理論により定性的には説明可能である。また、水素分子のようにエネルギー状態のわかったものでは、 $[H^+]/[H_2^+]$, $[D^+]/[D_2^+]$ について Stevenson³²⁾ や Schaeffer ら³³⁾ の計算があって比較の実測と合う結果を出している。しかるに、多原子分子については既設の理論では手のほどこしうがなかった。この問題の探求に一つの指針を与えたのが、1952年の Rosenstock, Eyring らのいわゆる “Quasi-equilibrium theory” である。

この理論の骨子は、このような内部自由度の多い系に対しては統計力学による取扱いが可能であるとして、親イオンが解離する過程の反応速度を計算した点にある。考えの進め方は次のようになる：

- (1) 分子を電子衝撃することにより、まず励起された親分子イオンが生ずる。
- (2) 励起された親分子イオンの電子状態のエネルギーがイオン内の各振動・回転の自由度のエネルギーとして分子全体に分

布する。

- (3) このように親イオン全体に励起エネルギーがランダムに分布した状態を基にして、ある結合の切れる反応速度恒数を励起エネルギーの関数として求める。すなわち、親イオンから出発して、次々とフラグメントイオンへと解離していく過程の反応速度が励起エネルギーの関数として求まる。
- (4) パタン係数を求めるには、励起エネルギーの分布関数を仮定して、親分子イオンがイオンソース内に滞在する時間中に生ずるフラグメントイオン量を計算する。

このように理論の展開は反応速度論の立場からなされている。

この理論を具体的にさらに詳しく紹介するには尨大な活字を必要とし、平易な説明も困難なので省略せざるを得ないが、興味を有する読者は、Rosenstock らの原論文³⁴⁾、を見られたい。この論文では、前半において、反応速度恒数を計算する一般式を理論的に導出し、後半においてこれをプロパンの電離解離に適用してそのパタン係数を計算し、実測値と比較している。

その後 Friedman ら³⁵⁾ はこの理論を低分子の脂肪属アルコールに適用し、また最近 Chupka⁶⁾ は n-プロピルアミン、n-プロパノール、メチルエチルケトンの光子による電離解離の研究において、各イオンの A. P. 附近のデータと、この理論による計算とを比較して、この理論に相当突込んだ批判を加えているが本質的には正しいことを認めている。

この理論は、具体的に適用する場合、励起エネルギーの分布関数を仮定すると、その他相当荒い近似を用いざるを得ない難点もあつてまだ改良すべき点が多々あると思われるが、多原子分子の電離解離についての統一ある理論的取扱い方を示すものとして今後指導的立場をとるものと思われる。最後に Rosenstock らの最初のプロパンについての計算結果を表示しておこう。

MASS SPECTRUM

Distribution Function	$C_3H_8^+$	$C_3H_7^+$	C_3H^+	$C_3H_2^+$	$C_2H_5^+$	$C_2H_4^+$	$C_2H_3^+$	$C_2H_2^+$
(i)	0.102	0.064	0.059	0.062	0.249	0.161	0.272	0.031
(ii)	0.114	0.071	0.056	0.057	0.277	0.178	0.220	0.027
(iii)	0.111	0.074	0.056	0.056	0.300	0.185	0.194	0.024
Experimental	0.090	0.071	0.103	0.042	0.310	0.183	0.122	0.027
Total ionization normalized to unity. Experimental peaks omitted total 0.052 (Rosenstock et al.)								

(Distribution Function とあるのは、それぞれ仮定された励起エネルギーの分布関数であるが煩雑になるため書かなかった。(iii) の場合が一番よく合っている)

む す び

以上質量分析計による電離解離の研究の主な分野について粗雑な解説を試みたが、勉強不足のため重要な論文を落したり誤解したりしているかもしれないことをおそれる。また活字の配分も非常にバランスを欠いたが、これはその分野の重要性に関するものとは限らない。拙文で貴重な紙面を浪費したことをおわびする。ともあれ、今日分子の電離解離研究の必要性がおいおい高まりつつある折から、わが国でも多数の同好の士が現れること切望してやまない。最後に、研究室の金子・小栗両氏が終始文献の収集に、討論に協力してくれていることを記して謝意を表する。

文 献

- 1) E. P. Wigner, Phys. Rev., **73**, 1002 (1948).
- 2) G. H. Wannier, Phys. Rev., **90**, 817 (1953).
- 3) W. M. Hickam, R. E. Fox, and T. Kjeldaas, Phys. Rev., **90**, 386 (1953)
- 4) W. M. Hickam, R. E. Fox, and T. Kjeldaas, Phys. Rev., **96**, 63 (1954)
- 5) J. D. Morrison, J. Appl. Phys., **28**, 1409 (1957)
- 6) W. A. Chupka, J. Chem. Phys., **30**, 191 (1959)
- 7) J. W. Warren, Nature, **165**, 811 (1950)
- 8) R. E. Honig, J. Chem. phys., **16**, 105 (1948)
- 9) J. D. Morrison, J. Chem. Phys., **19**, 1305 (1951)
- 10) R. E. Fox, et al, Phys. Rev., **84**, 859 (1951)
- 11) D. C. Frost and C. A. McDowell, Proc. Roy. Soc., **A232**, 227 (1955)
- 12) E. M. Clarke, Can. J. Phys., **32**, 764 (1954)
- 13) W. C. Price, and T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc., **44**, 108 (1948)
- 14) H. D. Hagstrum, Revs. Mod. Phys., **23**, 185 (1951)
- 15) R. E. Fox, and J. A. Hipple, Rev. Sci. Instr., **19**, 462 (1948)
- 16) C. E. Berry, Phys. Rev., **78**, 597 (1950)
- 17) N. D. Coggeshall, J. Chem. Phys., **12**, 19 (1944)
- 18) C. E. McDowell, and J. W. Warren, Discussion Faraday Soc., **10**, 53 (1951)
- 19) H. D. Hagstrum and J. T. Tate, Phys. Rev., **59**, 354 (1941)
- 20) J. A. Hipple, and D. P. Stevenson, Phys. Rev. **63**, 121 (1943)
- 21) F. P. Lossing, K. U. Ingold, and I. Henderson, J. Chem., Soc., **22**, 621 (1954)
- 22) R. S. Mulliken, Phys. Rev., **74**, 736 (1949)
- 23) F. A. Matsen, J. Am. Chem., Soc. **72**, 5243 (1950)
- 24) G. G. Hall, Proc. Roy. Soc., **A205**, 541 (1951)
- 25) J. Lennard-Jones, and G. G. Hall., Discussion Faraday Soc., **10**, 18 (1951)
- 26) W. M. Hickam and R. E. Fox, J. Chem. Phys., **25**, 642 (1956)
- 27) R. E. Fox and A. Langer, J. Chem. Phys., **18**, 460 (1950)
- 28) J. A. Hipple, J. Phys. Coll. Chem., **52**, 459 (1948)
- 29) J. A. Hornbeck and J. P. Molnar, Phys. Rev., **84**, 621 (1951)
- 30) F. J. Norton, Natl. Bur. Standards Circular, **522**, 201 (1953)
- 31) C. E. Melton, and G. F. Wells, J. Chem. Phys., **27**, 1132 (1957)
- 32) D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., **15**, 409 (1947)
- 33) O. A. Schaeffer, and J. M. Hastings, J. Chem. Phys., **18**, 1048 (1950)
- 34) H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig and Henry Eyring, Proc. Natl Acad. Sci. U. S., **38**, 667 (1952)
- 35) L. Friedman, F. A. Long, and M. Wolfsberg, J. Chem. Phys., **27**, 613 (1957)
- 36) A. Henklein and H. Ewald "Mass Spectroscopy in Physics Research" p. 205, National Bureau of Standards (1953).