HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イオンサイクロトロン共鳴スペクトロメーターの試作と質量分析への応用
Author(s)	青柳, 勝行; 林, 晃一郎; 相馬, 純吉
Citation	北海道大學工學部研究報告, 62, 65-76
Issue Date	1971-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41062
Type	departmental bulletin paper
File Information	62_65-76.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

イオンサイクロトロン共鳴スペクトロメーターの試作と質量分析への応用

青柳勝行　林　晃一郎　相馬純吉*

(昭和46年4月30日受理)

Construction of Ion Cyclotron Resonance Spectrometer and its Application to Mass Spectroscopy

Katsuyuki AOYAGI　Koichiro HAYASHI　Junkichi SOHMA

(Received April 30, 1971)

Abstract

An ion cyclotron resonance (ICR) spectrometer was designed and constructed to study ionization phenomena in the gas phase.

The spectrometer system consists of three major units: an electronic console, a vacuum assembly and an electromagnet.

One of the uses for this apparatus is its utilization as a high sensitive mass spectrometer.

A charged particle moving in a uniform magnetic field describes a circular orbit in a plane perpendicular to a magnetic field with a cyclotron frequency. When an *RF* electric field is applied in normal conditions to a magnetic field, and the *RF* frequency is equal to the cyclotron frequency, the ions absorb energy from the *RF* field. And a mass spectrum is obtained by sweeping the magnetic fiield.

An important advantage of this spectrometer will be found in its application as a process monitor of ion-molecule reaction using ion cyclotron double resonance (ICDR) techniques.

This paper describes the constrution of the instrument. Performance data are presented and discussions were made on its chemical applications.

1. はじめに

荷電粒子が電磁場内を運動する時に起る現象の一つにサイクロトロン共鳴がある。この現象はさまざまの分野で利用され，たとえばよく知られたサイクロトロン加速器とか，固体物性でフェルミ面の観測に用いられる電子サイクロトロン共鳴とか，また真空の分野で分圧測定などに使われるオメガトロンなど多くある。このオメガトロンは，初め陽子の磁気モーメントや磁気回転比の測定などに使われたが，後に質量分析にも利用されるようになった。これに対して，イオンサイクロトロン共鳴（ICR）は，サイクロトロン共鳴によるイオンの高周波電場からのエネルギー吸収を観測するもので，その研究はあまり多くなかったが，ここ数年来 Stanford 大学の Baldeschwieler, Beauchamp[1,2,3] 等によって，イオンサイクロトロン共鳴がイオン-分子反応機構の研究を可能にする道を開き注目されはじめた。我々も，また ICR に関心をもちスペクトロメーターを製作したので，これについて報告する。そこでまず初めに単一共鳴（Ion Cyclotron

北海道大学工学部工業物理化学講座
* 化学工業材料講座

Single Resonance: ICSR) について述べよう。一般によく知られているように電磁場内を速度 (v) で運動する荷電粒子の受ける力は，ローレンツ力と呼ばれ，次の式で表わされる。

$$\vec{F}=e\vec{E}+\frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{H} \tag{1}$$

ここで，粒子の電荷 (e)，質量 (m)，及び光速 (c) である。いま電場 (E) がない場合を考えると，均一磁場 (H) 内に於ける荷電粒子の運動は，磁場に垂直な平面内での回転運動と磁場方向への等速度運動との合成運動となり，ラセン軌道を描いている。その回転半径 (r) は，ローレンツ力を求心力と等しいとおくことによって次のように見出される。

$$\frac{mv^2}{r}=\frac{e}{c}vH \tag{2}$$

$$r=\frac{mc}{eH}v \tag{3}$$

従って，また (3) 式は次のようにも表わされる。

$$\omega_c=\frac{v}{r}=\frac{eH}{mc} \tag{4}$$

ここで，ω_c はサイクロトロン周波数とよばれる回転運動の角周波数である。そこで，いま外部から高周波電場: $E(t)$ を磁場に垂直な方向から与え，その周波数を ω とすると，$\omega=\omega_c$ の時に荷電粒子はサイクロトロン共鳴を起し，高周波電場からエネルギーを吸収して速度を増し，軌道半径を増大させながら，すなわちアルキメデスの渦巻に似た軌道を描いて運動する。このエネルギー吸収を電気的に検出すれば，イオンサイクロトロン共鳴のシグナルが観測される。また，(4) 式から解るように $\omega_c=$const の場合には，イオンの質量 (m) は外部磁場 (H) に比例するから，磁場掃引を行えばマス・スペクトルが得られる。一般に，イオンサイクロトロン共鳴スペクトロメーターに用いられる電磁石の磁場は，0～15,000 Gauss 位いであるから，得られるスペクトルの質量範囲は，$m/e=1$～250 位いである。そして，この場合のサイクロトロン周波数は，50 kHz～20 MHz の範囲にある。たとえば，$m/e=84$ の Kr^+ の場合，$\omega_c=154$ kHz とすると，共鳴磁場は，$H=8{,}400$ Gauss であり，非共鳴時の Kr^+ の回転半径は $r=0.025$ cm である。そして，一般にイオンの軌跡の長さは，数 10 cm～100 m 位いの間を選べ，その滞在時間は，大体 m sec の order である。また，イオンサイクロトロン共鳴には，ICSR の他に分析器として優れた方法として多重共鳴があるが，ここではそのうちの二重共鳴法 (Ion Cyclotron Double Resonance: ICDR) について述べる。これは，いまイオン (A^+) が中性分子 (B) と衝突して，$A^+ + B \longrightarrow C^+ + D$ のように別のイオン (C^+) と中性分子 (D) を生成するイオン-分子反応を起す場合に，ICDR スペクトルが得られれば，A^+ を直接的に決定できる方法である。

この ICDR は，上記のイオン-分子反応に於いて，C^+ を周波数: ω_1 の高周波電場 (Observed electric field: E_1) で観測しながら，その共鳴条件: $\omega_1=eH/m_c{}^+c$ を固定しておいて，別の周波数: ω_2 の高周波電場 (Irradiating electric field: E_2) を同時に A^+ にかけると，$\omega_2=\omega_A{}^+$ になった時に，C^+ のシグナルの強さの変化分 ($\Delta I_c{}^+$) が観測されるが，その ICDR スペクトルが得られれば，生成イオン C^+ は，イオン-分子反応を通して反応イオン A^+ と coupling ($C^+-[A^+]$) されていることが明らかにされる。すなわち，$\omega_1 m_c{}^+=\omega_2 m_A{}^+$ の関係より，イオン C^+ を生成するすべての反応イオン A^+ ($A_1{}^+, A_2{}^+, \ldots$) を知ることが出来る。また一般に，A^+ を照射した時，C^+ のシグナル強度の変化は増加する場合と減少する場合があるが，これはイオン-分子反応の熱力学的性質と深い関係をもっていることが知られている。この他に ICDR の応用の一つとして，同位元素で置換した分子を使って，ある特定の原子の転移を知ることも出来る。

たとえば，次のようなアセトニトリルのイオン-分子反応に於て[4]，

$$CH_2CN^+ + CH_3CN \longrightarrow C_3H_4N^+ + HCN \qquad (5)$$

中性分子 :CN_3CN の H 原子は中性分子 : HCN へ，N 原子はイオン : $C_3H_4N^+$ へ転移して行くことが，存在確率と ICDR シグナルの強度比から知ることが出来る。

2. 装置について

ICR の原理は，前章で簡単にふれたようにサイクロトロン共鳴であり，その詳細な理論的取扱いは Beauchamp 等[5,6,7]によってなされているのでここではふれない。この実験に用いたイオンサイクロトロン共鳴スペクトロメーターは，日本電子株式会社[8,9]に於て製作したもので，そのブロック・ダイアグラムを Fig. 1 に示す。スペクトロメーターは大きく分けて，分光計，電磁石，及び排気系の三部分より構成されている。分光計は，高周波発振器，ICR 検出器を含んだブリッジ検出器，前置増幅器，高周波増幅器，低周波増幅器，変調電源，及びレコーダーより成り，また二重共鳴用として可変周波数発振器，パルス変調器，及び周波数カウンターがあり，この他に微少電流計，直流電源，及びシンクロスコープ等より構成されている。ICR の検出方式には，ブリッジ方式，マージナルオッシレーター方式，及び位相検波方式等があるが，この装置ではブリッジ方式を用いた。まず初めに ICR 検出器とその機能について述べる。

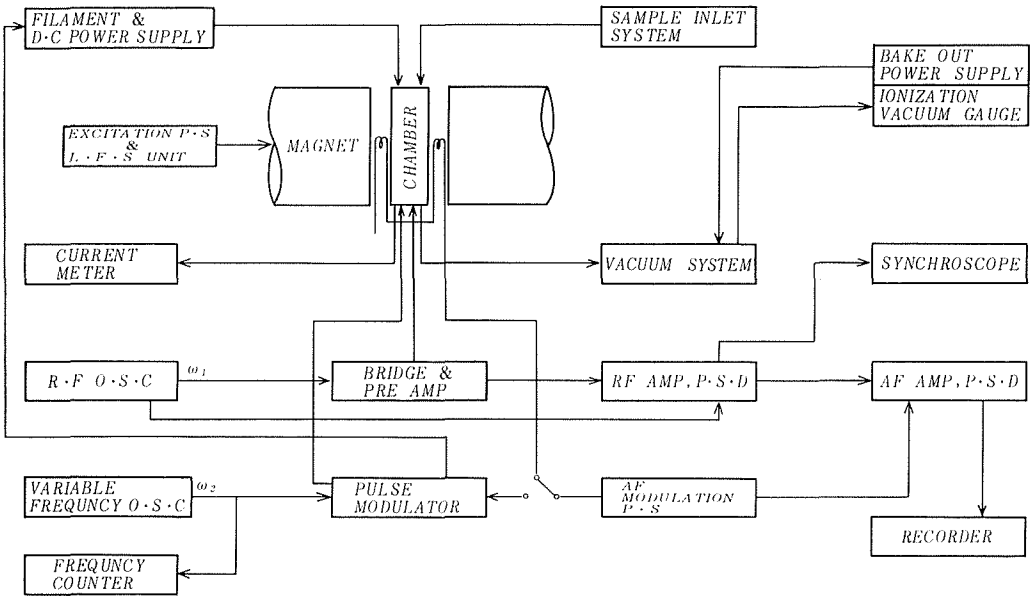

Fig. 1 Block diagram of ion cyclotron resonance spectrometer

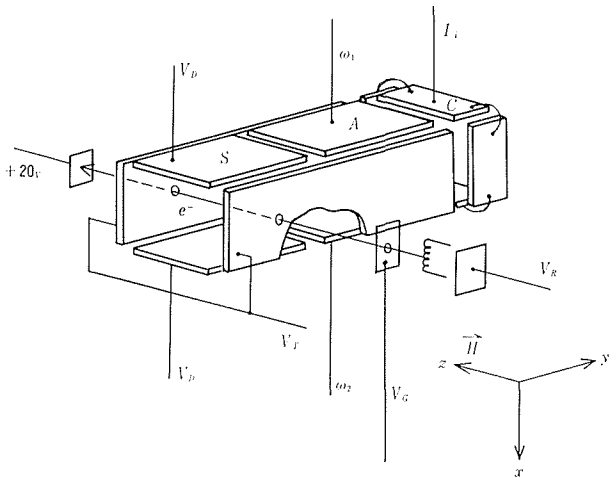

Fig. 2 Cutway view of ICR detector

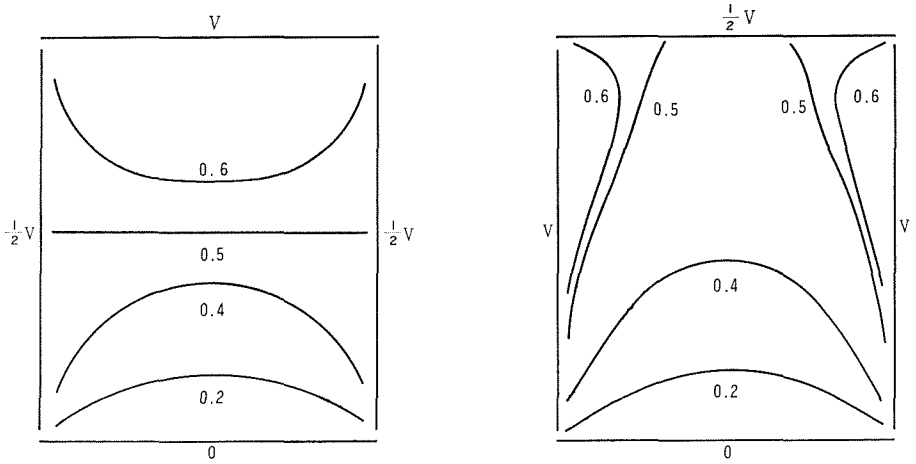

Fig. 3 Typical electric fields in the detector

ICR 検出器は，電磁石の磁極間に置かれた真空チャンバーの中に設置され，その概略は Fig. 2 に示すように Baldeschwieler et al[1] の用いたものと類似の構成になっている。すなわち，検出器はイオン化部 (S)，アナライザー (A)，及びイオンコレクター (C) に分離してある。この検出器の大きさは，$2.5\times2.5\times14$ cm であり，その断面は正方形になっている。そして，後述のように各々の電極に，トラップ電圧やドリフト電圧が加えられる。そのために，この検出器内に於ける電場分布は，例えば，Fig. 4 に示すようにかなり複雑な形をしている。そのためにイオンの共鳴磁場が (4) 式で与えられる磁場と一致しなかったり，シグナル波形を分裂させたりするので，この正方形型は未だ改良の余地がある。そのために検出器の形状を長方形型 あるいは糸巻型にして電場分布を改良すべく実験中である。更に，この実験に使った検出器はグリッド電極を設けてポテンシャルの対称性を改良している。真空チャンバーの内部は，あらかじめ高真空 ($P\leq 10^{-7}$ Torr) に排気され，その後に於て，ICR の測定可能な圧力範囲は 10^{-7}～10^{-3} Torr であるから，試料気体を導入して測定圧力に保つ。そしてフィラメントから約 0～10×10^{-6} A，約 0～100 ev のエネルギーをもった熱電子を磁場に平行に飛ばし，電子衝撃によって検出器内の中性分子をイオン化する。そしてこの電子電流 (Ie) は約 20 volt の電圧を与えた電子コレクターに集められる。このようにして生成されたイオンは，前述のようにそのままでは磁場方向に散乱してしまうので，それを防止するためにトラップ電極を設置してイオンの電荷と同極性の電圧を与えておく。このトラップ効果によってイオンの損失は少なくなり，反対に逆極性の電荷をもった荷電粒子は効果的に除去される。また従来，このトラップ電極はイオン化部とアナライザーと共通であるが，これは分離した方が良いと考えられるので分離すべく実験中である。またイオン化部 (S)

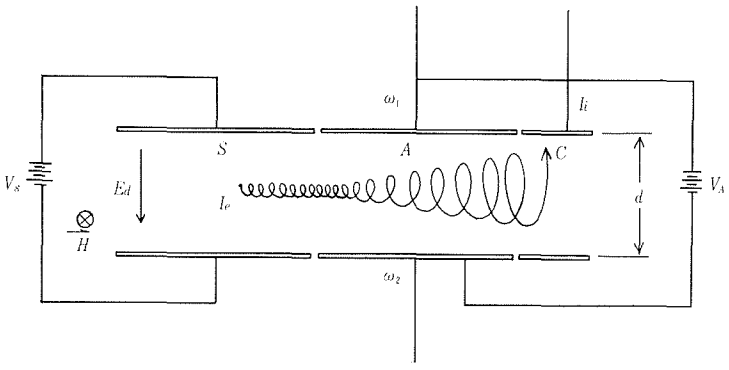

Fig. 4 Motion of ion in the ICR detector under drift field

で生成されたイオンは空間電荷の影響や後述のようにシグナルの周波数シフトが大きいため，その場所で共鳴させる事は望ましくないので，磁場方向に平行に設置したドリフト電極によって，磁場に垂直に静電場（E_d）を与えて，アナライザー（A）にドリフトさせる。これは，磁場に垂直に弱い電場が加わった時に，ローレンツ変換によって電場が消える座標系をみつけることが出来ることを利用している。この場合，ドリフト速度（v_d）は次の式で与えられる。

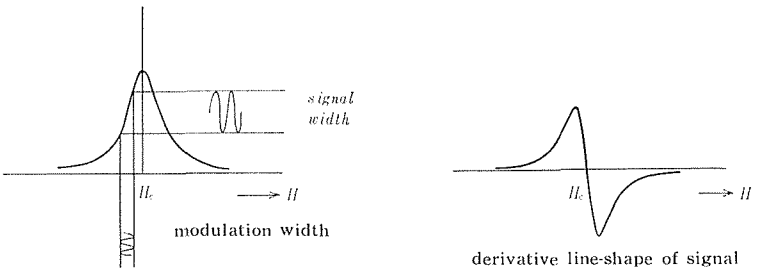

Fig. 5 Ion cyclotron resonance absorption line

$$v_d=\frac{cE_d}{H} \tag{6}$$

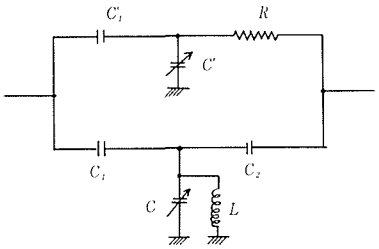

Fig. 6 Circuit diagram of Anderson bridge

たとえば，$E_d=0.3$ V/cm，$H=5{,}000$ Gauss の場合，$v_d\sim 7\times10^3$ cm/sec となる。このようにして，イオンの検出器内での運動は，Fig. 4 にその概略を示すようにドリフトしながらアナライザーに入り，共鳴イオンは電場（E_1）からエネルギーを吸収して回転半径を増大させながら，一方，非共鳴イオンは最初の半径を保ちながら更にドリフトして，全イオンはイオンコレクターに集められる。ICR シグナルの観測は，ICSR の場合には，アナライザーに周波数：ω_1 の観測用高周波電場（E_1）をかけておいて磁場掃引を行うと，幅をもった共鳴の吸収線が観測される。そこで，共鳴磁場に吸収幅より小さい振幅をもった交流磁場を加え（即ち，磁場変調を行い）て磁場を掃引すると共鳴吸収による検出出力は，吸収線の勾配に比例した同じ周期の正弦波となるので，これを増幅して位相検波すれば吸収曲線の微分波形が得られる。この概略を Fig. 5 に示す。ブリッジ検出器は，NMR で使われているようなアンダーソン・ブリッジを使った[10]。この検出器は，Fig. 6 に示すような回路で構成され，その平衡条件は次の式で与えられる。

$$\omega^2C_1C_2\left(1+\frac{C'}{C_1'}\right)RR_p=1 \tag{7}$$

$$C+C_1+C_2\left(1+\frac{C_1}{C_1'}\right)=\frac{1}{\omega^2L} \tag{8}$$

ICR 検出器のアナライザーは，電気的にはコンデンサーに担当し，その容量は，例えば，～0.4 pF と小さく，一方，アンダーソン・ブリッジの容量は，これよりはるかに大きいので，LC 回路に並列にアナライザーを入れても大きな影響は受けない。それゆえ，C' 及び C を調整しブリッジを平衡条件に設定しておいた時，共鳴が起りイオンによって電場エネルギーが吸収されると回路のインピーダンスの変化として，すなわち，ブリッジの不平衡成分として検出される。これを前置増幅器で増幅して，更に増幅系に伝える。このシグナルは，BL-NMR や ESR で使われているような通常の増幅系で，まず高周波増幅器で増幅して，更に低周波増幅器で増幅して，磁場変調の周波数（35 Hz）でリファレンスされた位相検波器によって検波して，吸収の微分波形としてレコーダーに記録される。

また，二重共鳴の場合は，前述のように (E_1)，(E_2) の２つの高周波電場を同時にアナライザーにかけて ICDR スペクトルを観測する。そのシグナル検出にこの装置ではパルス変調法を用いた。これは可変周波数発振器によってかけられる E_2 を，パルス変調器によって増幅器のリファレンス周波数に同時したパルスで変調する。そして周波数 ω_2 を周波数掃引すると，前述のように $\omega_2=\omega_A{}^+$ になった時に ICDR シグナルが得られる。このシグナルは増幅器で増幅された後に，$\Delta I_c{}^+$ として ICDR スペクトルがレコーダーに記録される。また，ICR 検出器は比較的大きいため磁場は高い均一度が要求される。そのため電磁石は JM-3 型電磁石を使った。この電磁石の最大磁場は約 1,0000 Gauss，先端径は 240 ϕ，磁極間隙は 60 mm であり高い均一度をもっている。排気系は金属製で構成され，真空部分は焼出しができるようになっている。この排気系は，S=280 l/sec の油拡散ポンプと，S=75 l/min の油回転ポンプの組合せに液体窒素トラップを用いており，到達圧力は $P<5\times10^{-7}$ Torr である。また，圧力測定には BA 球を使い，電離真空計によって測定した。

3. 実 験 結 果

はじめに，前章で述べたイオンサイクロトロン共鳴スペクトメーターを使って，磁場掃引法によって得られた ICSR スペクトルを示す。Fig. 7 は $m/e=28$ の $N_2{}^+$ イオンのスペクトルである。$N_2{}^+$ を使ってシグナル強度と線幅の圧力による変化をみると Fig. 8 に示すような変化を示し，圧力が高くなると collision broadenning 現象が起り，実際上は測定可能な圧力に上限があることが知れる。また Fig. 9 はクリプトンのスペクトルであり，中央の大きなシグナルが m/e

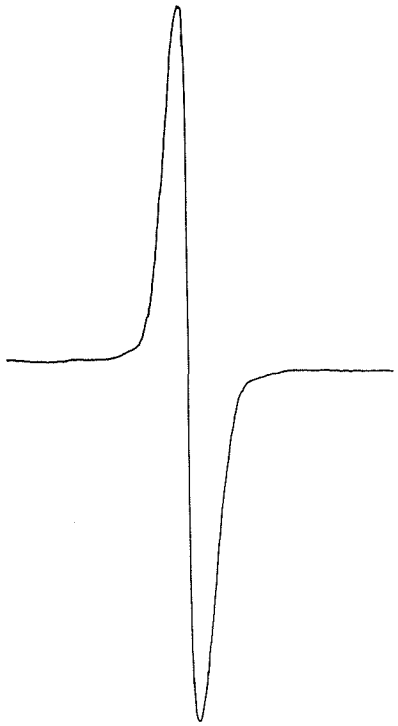

Fig. 7 Single resonance spectrum of $N_2{}^+$ at 70 eV and 1.9×10^{-5} Torr

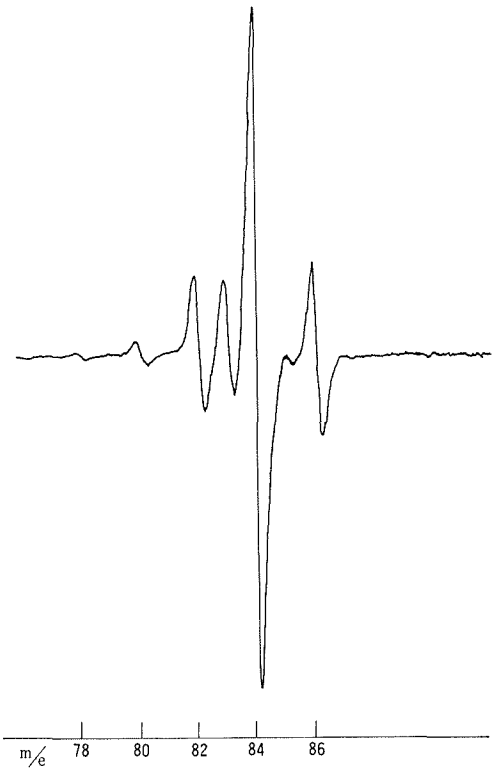

Fig. 9 Single resonance spectrum of Kr^+ at 70 eV and 3×10^{-5} Torr

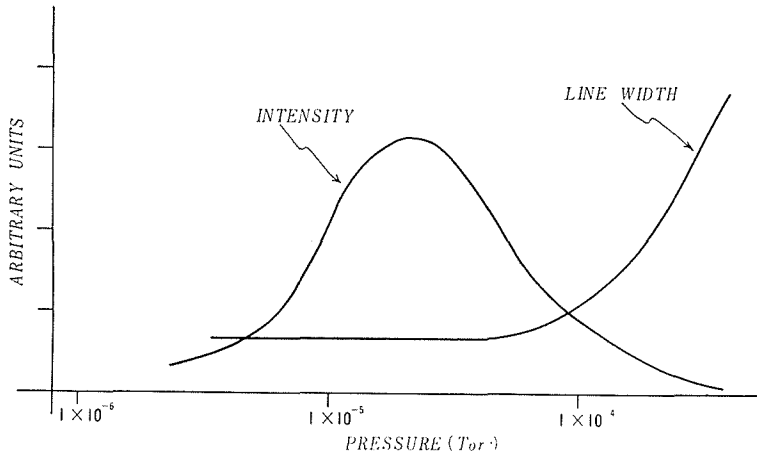

Fig. 8 Variation, with pressue, of signal intensity and line with of nitrogen

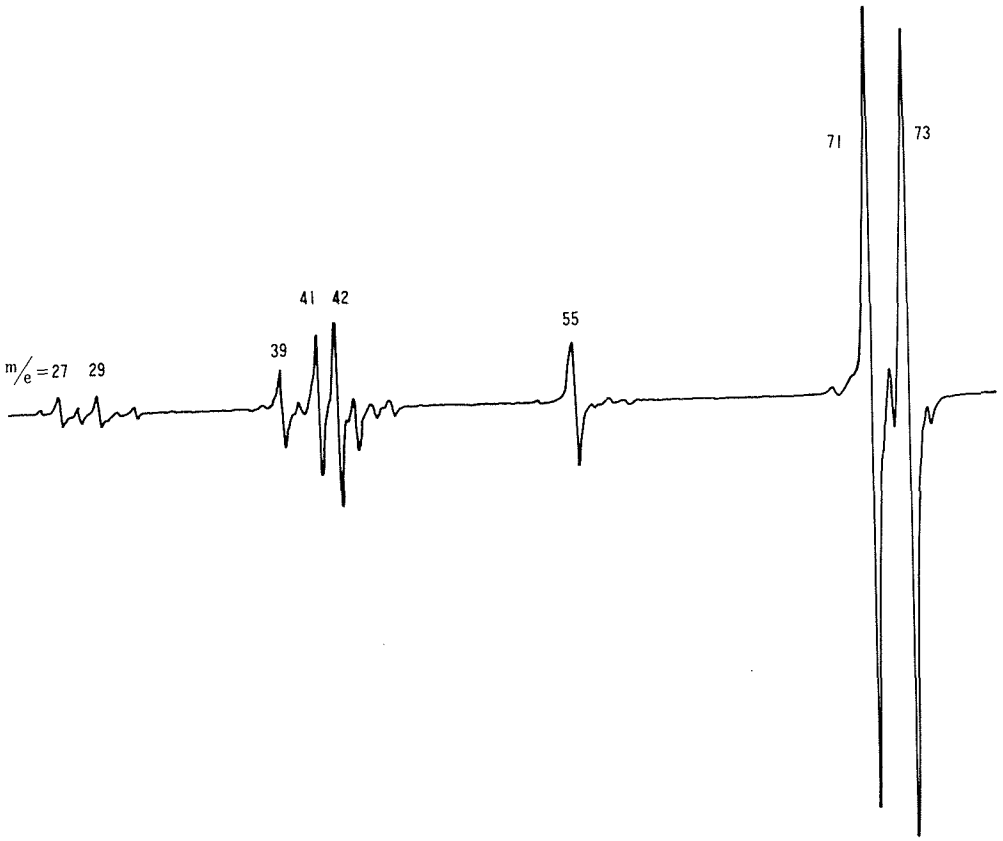

Fig. 10 Single resonance spectrum of THF(C_4H_8O) at 70 eV and 2×10^{-5} Torr

=84 の Kr^+ である。この他に幾つかの同位元素によるシグナルが，各々のほぼ存在比に近い強度比で観測されている。これらの観測に用いられた周波数は $\omega_1=99.986$ kHz であり，電場の強さは，ほぼ $E_1\sim0.02$ V/cm である。また，Fig. 10 はテトラヒドロフラン (C_4H_8O) のスペクトルであり，$m/e=72$ が親イオンのシグナルである。この他のシグナルは，断片イオンや二次イオン等であり，各々の解析は目下統行中である。このようにイオンサイクロトロン共鳴によ

ってマススペクトルが得られるから，イオンサイクロトロン共鳴スペクトロメーターは，一種の質量分析にも使用できる。Fig. 11 はアセトニトリル (CH_3CN) の ICSR スペクトルである。各々のシングナルは $m/e=41$: CH_3CN^+ が親イオンであり，$m/e=40$: CH_2CN^+, $m/e=42$: CH_3CNH^+, $m/e=54$: $C_3H_4N^+$ 等である。Fig. 12 は 10^{-5}～10^{-6} Torr の圧力範囲に於けるアセトニトリルの $m/e=41$ 附近のスペクトルの圧力依存性を示したもので，それぞれのイオンの相対的な強度変化からイオン-分子反応が起っていることが推定される。そこでこのことを確認するために二重共鳴を行った。その結果は Fig. 13 に示すようなアセトニトリルの ICDR スペクトルが得られた。このスペクトルは $m/e=42$: CH_3CNH^+ を観測しながら $m/e=24$～32 の附近を照射して得られたものである。この結果から，CH_3CNH^+

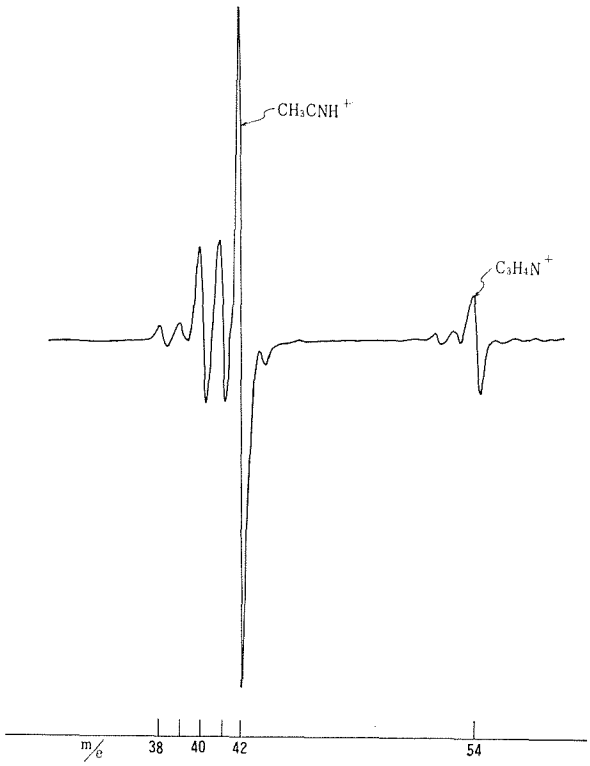

Fig. 11 Single resonance spectrum of acetonitrile at 60 eV and 1.1×10^{-5} Torr

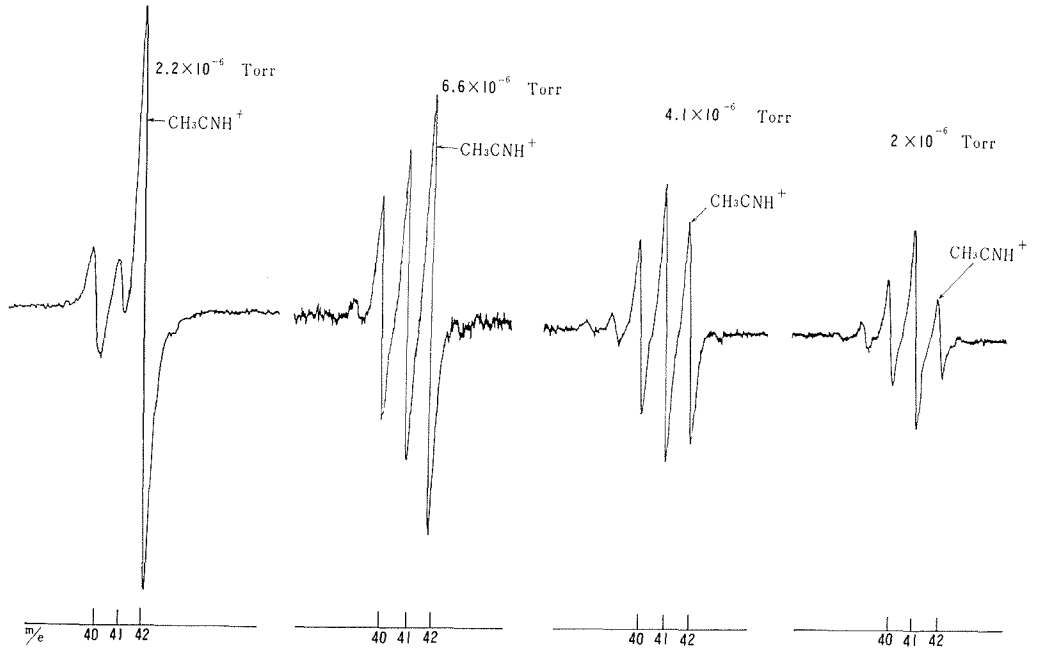

Fig. 12 Variation, with pressure, of single resonance spectrum of acetonitrile at 60 eV

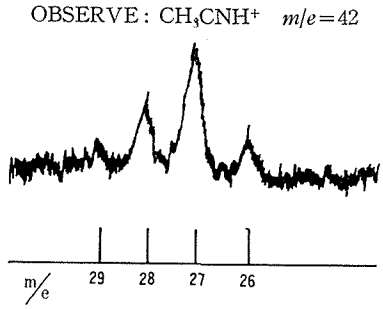

Fig. 13 Pulsed double resonance spectrum of protonated acetonitrile at 5.5×10^{-6} Torr

の生成には，次のような反応が関与していること，すなわち CH_3CNH^+–$[N_2H^+]$，CH_3CNH^+–$[H_2CN^+]$，CH_3CNH^+–$[HCN^+]$，CH_3CNH^+–$[C_2H_2^+]$ の4通りの coupling があることが判り，次のようなイオン–分子反応が起っていることがわかる。

$$N_2H^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + N_2 \quad (9)$$

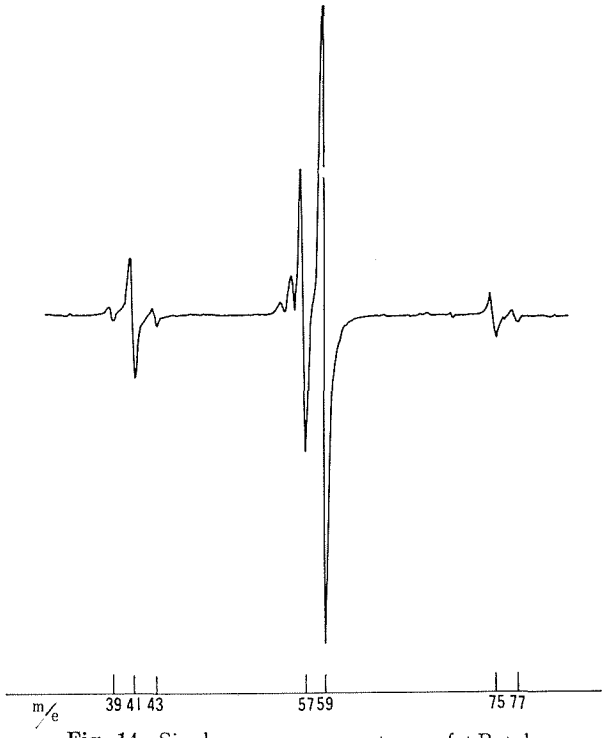

Fig. 14 Single resonance spectrum of t-Butyl Alcohol at 70 eV and 2×10^{-5} Torr

$$H_2CN^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + HCN \quad (10)$$

$$HCN^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + CN \quad (11)$$

$$C_2H_2^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3CNH^+ + C_2H \quad (12)$$

いずれも陽子移動反応であり，またこれらのイオン–分子反応の ICDR スペクトルの向きが同じであることから，これらは同じような反応過程を経ていることを暗示している。Fig. 14 は *t*–

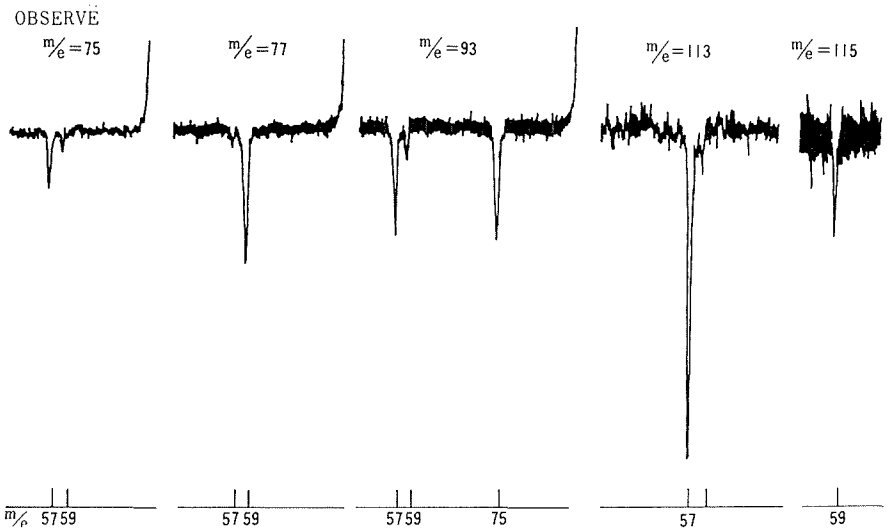

Fig. 15 Pulsed double resonance spectrum of t-Butyl Alcohol at 1.5×10^{-5} Torr and 50 eV

ブチル・アルコール $(CH_3)_3COH$ の ICSR スペクトルである。$m/e=59$ のシグナルは t-ブチル・アルコール分子からメテル基の離脱した $(CH_3)_2C=O^+H$ であり，またこの他に $m/e=75$: $(CH_3)_2CO^+H_2$, $m/e=77$: $(CH_3)_2CO\cdot\cdot H^+\cdot\cdot OH_2$ 等と帰属されている[11]。このスペクトルに於て，シグナルの最大傾斜幅は ～28 Gauss である。また，この時のドリフト時間は，アナライザーに於て，$t_d=6.3\times10^{-3}$ sec : ICSR，及び $t_d=1.3\times10^{-2}$ sec : ICDR である。また，Fig. 15 は t-ブチル・アルコールの ICDR スペクトルである。ICSR で得られたところの主なイオンについて，$m/e=75$, 77, 93, 113, 115 のそれぞれのイオンを観測しながら，$m/e=59$ の附近を照射して得られた ICDR スペクトルで，この結果から 75-[57], 75-[59], 77-[57], 77-[59], 93-[57], 93-[59], 93-[75], 113-[57], 115-[59] の coupling が存在することを示している。これらのスペクトルの中で，OBSERVE: $m/e=93$ について Beauchamp[11] は 93-[77] について ICDR スペクトルの向き（レスポンス）が反対の Coupling の存在を述べているが，これは，イオン化エネルギーの相違によるものと思われる。これはイオン-分子反応の熱的性質に関係しているとも考えられ，興味深いことである。また，OBSERVE: $m/e=113$ 及び $m/e=115$ に於て ICDR スペクトルが，それぞれ同じレスポンスを示し，かつ生成イオンと反応イオンの質量差が共に 2 mass であることは，この 2 つの生成イオンが，共に同じような過程のイオン-分子反応によって生成されていることを暗示しているものと考えられる。また，ICR の感度は理論的には，$n^+\leqq30/cm^3$ といわれるが，インブテンの $m/e=113$ の強度より推定した場合，n^+～$400/cm^3$ sec であった[9]。一方，分解能は約 1/30,000 ともいわれるが，これは磁場によって変るので一概にはいえないが，エチルベンゼンの $m/e=106$ で測定した値では，$M/\Delta M\sim350$であった[8]。

4. シングナルのシフトと質量の絶対測定への応用

イオンサイクロトロン共鳴シグナルは，(4) 式で与えられる磁場で得られるが，実際には前述のような理由で少しシフトして観測される。いま，トラップ電圧 (V_T) 及びドリフト電圧 (V_D) が加えられている時に検出器内のポテンシャルを次のようにおく。

$$V=a+bx+c(z^2-x^2) \tag{13}$$

ここで，a, b, c は定数である。そして，境界条件として，$x=0: z=\pm d/2$, $z=0: x=\pm d/2$ を上式に入れると次式がえられる[12]。

$$V=\frac{2V_T+V_D}{4}+\frac{V_D}{d}x+\frac{2}{d^2}\left(V_T-\frac{V_D}{2}\right)(z^2-x^2) \tag{14}$$

ここで，d は電極間距離である。即ち，検出器内のポテンシャルは $z=0$ で最小となる 2 次曲線に近似される項を含む (14) 式で近似される。よって，検出器内の中心附近の電場は次のように求められる。

$$E_x=\frac{4x}{d^2}\left(V_T-\frac{V_D}{2}\right)-\frac{V_D}{d} \tag{15}$$

$$E_z=-\frac{4z}{d^2}\left(V_T-\frac{V_D}{2}\right) \tag{16}$$

この 2 式を (1) 式に代入して，$x-y$ 平面でのイオンの運動方程式を求めると

$$\frac{dv_x}{dt}=\frac{4ex(V_T-V_D/2)}{md^2}+\omega_c v_y \tag{17}$$

$$\frac{dv_y}{dt}=-\omega_c v_x \tag{18}$$

が得られる。よって (17) 式の 2 次微分をとると

$$\frac{d^2v_x}{dt^2}=\frac{4e(V_T-V_D/2)}{md^2}v_x+\omega_c\frac{dv_y}{dt}=-\left\{\omega_c^2-\frac{4e(V_T-V_D/2)}{md^2}\right\}v_x \tag{19}$$

となり，

$$\omega_{eff}=\left\{\omega_c^2-\frac{4e}{md^2}\left(V_T-\frac{V_D}{2}\right)\right\}^{1/2} \tag{20}$$

(20) 式で与えられる周波数をもった調和振動を表わす。この第 2 項がトラップ電圧やドリフト電圧の影響によるシフト項である。よって，このシフト量を $\Delta\omega$ とおいて (4) 式より磁場シフト ΔH_c を求めると，次のように表わされる[12]。

$$\Delta H_c=\frac{2c}{\omega_c d^2}\left(V_T-\frac{V_D}{2}\right) \tag{21}$$

質量の絶対測定への ICR の応用として，この (21) 式を使いアルゴンの質量を測定した値では，$m/e=39.970\pm0.001$ が得られ，他の方法で得られている数値 $m/e=39.96132$ と比較するとかなりよい一致がみられた[12]。

5. 結　　び

イオンサイクロトロン共鳴スペクトロメーターは，セクター型，タンデム型，あるいは飛行時間型質量分析器等々に比べて，イオンが反応に関与する空間内に存在し，かつ動く距離がとても長いために前述のように質量分析器よりも低い圧力でも反応が起り，しかも高感度であることは興味深いことである。また，ICDR あるいは ion ejection technique[13] 等を用いて，イオン-分子反応に関する多くの知識を得ることが出来る。そして ICR の線幅はイオンの衝突時間や生存時間にも関係しているので線幅からイオンと分子の衝突に関する情報が得られる等の多くの優れたものを持っている。しかし，一方では未解決の問題として，電場分布をどう処理するかとか，反応が起っている最中に観測するという動的な測定のため安定性に欠ける時もあるし，また周波数シフトをどう取り扱うかとか，エラーシグナルの発生[14]の解決等々の問題も残されている。また，この装置の応用分野としては，イオン-分子反応の速度定数を求めたり[15,16]，反応速度定数のエネルギー依存性[7,17]とか，concurrent ion-molecule reaction の個々の反応速度定数[18]についての情報を得ることも可能であり，質量の絶対測定への応用[12]，内部エネルギーによる反応の衝突断面積への依存性[19]，autoionization lifetime の決定[20]，double McLafferty 転位によって作られるイオンの構造解析[21]，低エネルギー電子の非弾性衝突による temporary negative ion state への応用[22]，放射線化学に於けるイオン重合反応の開始機構[23]，あるいは連鎖機構の解明，光イオン化による励起状態，準安定状態や解離反応機構への応用等々のさまざまな応用研究が可能である。

また，将来への一つの可能性として，例えば緩和問題への応用とか，多くの技術的困難さを伴うがフーリエ解析 NMR や高速磁場掃引 ESR のような動的測定法を応用して，いままで測定困難であったイオン-分子反応の短寿命中間体の検出等[24]も考えられる。いずれにせよ，イオンサイクロトロン共鳴分光学は未解決の技術的，あるいは現象的問題を多くさん持ちながらも，未だ新しい分野であり未来に実り豊かなものがあることはたしかである。

6. 謝　　辞

この報告を書くのに際して，いろいろと御助言を頂いた工業物理化学講座，入江正浩助手に深く感謝します。また，装置を製作するに際しまして数々の御指導と御助言を頂いた日本電子株式会社，丸山哲男氏，ならびに宮前輝夫氏に深く感謝します。また，クリプトン・ガスは東京大学

理学部，藤原鎮男教授の御好意によるものであって，深く感謝致します。

参 考 文 献

1) Baldeschwieler, J. D.: Science., 159, 263, (1968).
2) Anders, L. R., J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar and J. D. Baldeschwielr: J. Chem. Phys., 45, 1062, (1966).
3) Beauchmp, J. L., L. R. Anders and J. D. Baldeschwieler: J. Amer. Chem. Soc., 89, 4569, (1969).
4) Gray, G. A.: J. Amer. Chem. Soc., 90, 2177 (1968) ibid., 90, 6002, (1968).
5) Beauchamp, J. L.: J. Chem. Phys., 46, 1231, (1967).
6) Beauchamp, J. L. and S. E. Buttrill, Jr: J. Chem. Phys., 48, 1783, (1968).
7) Bowers, M. T., D. D. Elleman and J. L. Beauchamp: J. Phys. Chem., 72 3599, (1968).
8) 青柳，宮前，関，藤原：第4回応用スペクトロメトリー東京討論会 (1968).
9) 青柳，入江，林，相馬，宮前：第5回応用スペクトロメトリー東京討論会 (1969).
10) Andrew, E. R.: Nuclear Magnetic Resonance, p48 Cambridge Univ. (1958).
11) Beauchamp, J. L.: J. Amer. Chem. Soc., 91, 5925, (1969).
12) Fujiwara, S., K. Aoyagi and T. Miyamae: Bull. Chem. Soc. Japan., 43, 561, (1970).
13) Beauchamp, J. L. and J. T. Armstrong: Rev. Sci. Instrum., 40, 123, (1969).
14) Clow, R. P. and J. H. Futrell: J. Chem. Phys., 50, 5041, (1969).
15) Bowers, M. T., D. D. Elleman and J. King, Jr: J. Chem. Phys., 50, 1840, (1969).
16) Buttrill, S E., Jr: J. Chem. Phys., 50, 4125, (1969).
17) Bowers, M. T., D. D. Elleman and J. King, Jr: J. Chem. Phys., 50, 4787, (1969).
18) Bowers, M. T. and D. D. Elleman: Elleman: J. Chem. Phys., 51' 4606, (1969).
19) Schaefer, J. and J. M. S. Henis: J. Chem. Phys., 51, 4671, (1969).
20) Henis, J. M. S. and C. A. Mabie: J. Chem. Phys., 53, 2999, (1970).
21) Diekman, J., J. K. MacLeod, C. Djerassi and J. D. Baldeschwieler: J. Amer. Chem. Soc., 91, 2069, (1969), ibid., 92, 6205, (1970).
22) Ridge, D. P. and J. L. Beauchamp: J. Chem. Phys., 51, 470, (1969).
23) Irie, M., K. Aoyagi, K. Hayashi, J. Sohma and T. Miyamae: Bull. Chem. Soc. Japan, Submitted for publication.
24) Maruyama, T.: private communication