

質量分析における単分子イオン分解理論

Unimolecular Dissociation in Mass Spectrometry — A Personal View

西村俊秀^{†‡}

Toshihide NISHIMURA

†(株)バイオシス・テクノロジーズ

‡東京医科大学 外科学第一講座

〒152-0031 東京都目黒区中根2-13-18

Fax: 03-5726-2870

E-mail: t-nishimura@tmu@hotmail.co.jp

1. はじめに — Perrin, Thomson, Aston

質量分析の歴史[1]は、19世紀のなかごろに物理学者たちが大きな関心を寄せていたガス放電現象に端を発している。Hittorf(1869)[2]は真空中にしたL字管のカソード付近の湾曲した部分にグリーンの蛍光が生じることを見つけた。また、Goldstein(1876)[3]はカソード側に小さな物体を置くと影ができるなどを報告し、カソード(陰極)から放出されるものあるに違いないと考え、これを陰極線(Cathode ray)と名付けた。Perrin(1895)[4]は、電場や磁場での陰極線の偏向のされ方から負の電荷をもっていることをついた。さらに、JJ. Thomson卿[5]は、ピンホールから出てくる陰極線を平板コンデンサー型の電場と磁場に導いて m/e の値を初めて測定した(1897)。これは後にギリシャ語 $\eta\lambda\varepsilon\kappa\tau\rho\sigma$ をあてて「電子」と名付けられた。その後、多くのガスの放電からの正電荷をもつ原子が測定できるようになった。弟子のAston(1919)は、Thomsonの装置をさらに発展させた新しいタイプの装置を作製し、“mass spectrograph”[6]と呼んだ。

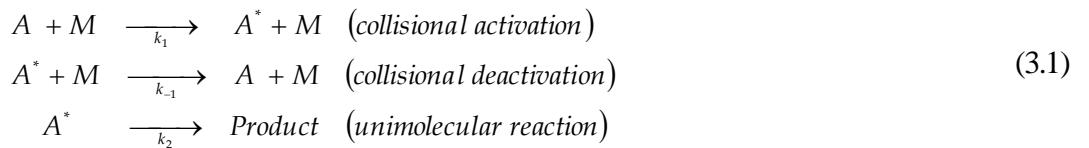
2. 1960-1980年代の質量分析学：廣田鋼蔵のMO理論とRosenstockの“質量スペクトルの統計理論”

イオンの分解機構についての本格的理解の始まりは、Rosenstock, Wallenstein, Wahrhaftig, Eyring[7]による準平衡理論(Quasi-Equilibrium Theory: QET)の発表(1952)に待たなければならなかった。日本では、故廣田鋼蔵先生は、統計理論とは異なったかなり先見的な質量分析の分子軌道理論(MO理論)[8]を提唱した。これは福井謙一先生のフロンティア電子論とかなり共通したアイデアに基づいていることは驚嘆する。MO理論研究の精神は、土屋利一(千葉工大)、山本正夫(奈良女子大)、立松晃(愛知教育大)、故岡野純(京都大学)、中田尚男(愛知教育大)や市川紘(星薬科大)に引き継がれていった。その系譜は山本先生のもと竹内孝江(奈良女子大)や、また市川先生の後を鳴原淳(星薬科大)が引き継いだ。統計理論や化学反応ダイナミックスに関心をもった研究方法は、丹羽吉夫(産総研)、西村(筑波大、ネブラスカ大)、田島進(群馬工大)によって展開された。田島先生門下の飛田成史(群馬大)によりMIKESで研究しておられた。阪大系列では、Rosenstockの愛弟子、故 Ceva Lifshitsu先生(イスラエル大、分子動力学の RD. Levine 教授の隣の研究室)のもとで理論的訓練をうけた荒川隆一(関西大)がいる。MO理論系譜である有機電子論的アプローチは、中田先生、小西英之(愛知教育大)が研究を続けられた。物理的アプローチのイオン分子反応は、小谷野猪之助(姫路工大)と田中健一郎(広島大)、また化学熱力学的アプローチでは土屋正彦(横浜国大)と平岡賢三(山梨大)がある。

3. 有機分子の単分子イオン分解理論

3.1 RRKM 理論及びQET 理論

单分子反応 (Unimolecular reaction) (3.1) [9,10]は、Hinshelwood-Lindemann 理論から発展された RRKM 理論 (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Theory)[11]により、分子を自由にエネルギー交換し相互作用する調和振動子の集合と捉え、下に記すような完全に統計的な下記仮定 I 及び II のもとに反応及び速度式 $k(E)$ を記述する。



- I. 分子 A^* はエネルギー E にあるときそこで可能なすべての内部状態をとることができ、ある臨界状態 C を越えていつかは分解生成物になる (図 1.参照)。
- II. 活性分子内での、初期振動励起モードの振動エネルギーから他の可能な振動モードへの再配分 (Internal vibrational energy redistribution)は、单分子反応よりずっと速い。

この統計的理論は、反応物の初期エネルギー分布は統計的に分布していると仮定する。このような分子集団を“ミクロカノニカル (Microcanononical) 集団”と呼ぶ。あるエネルギーにある各状態は分解に対して同じ確立をもつとするので、单分子分解の速度定数は $k(E)$ のみで記述される。分子内振動エネルギーの速い再分配という仮定は、エネルギー E をもつ A^* が次のランダムな寿命をもつことに対応する。すなわち

$$P(\tau) = k(E) \exp(-k(E)\tau) \quad (3.2)$$

これは、分解する A^* に特別な傾向がないことを意味する。

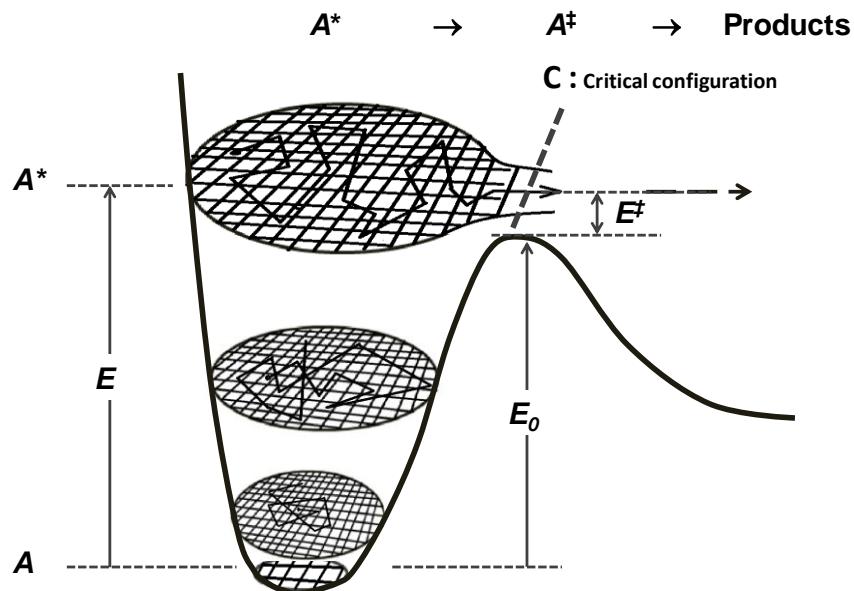


図 1. 分子 A の单分子反応 (分解) のポテンシャル曲面。 A^* と A^\ddagger は、分子の活性状態と臨界配置、 E_0 と E^\ddagger は、单分子反応座標に関する活性及び内部過剰エネルギーである。

1952年 Rosenstock と Eyring らは、RRKM 理論に付加的な仮定を導入してイオン解離を説明する理論を提唱した。これが、準平衡理論 (QET) もしくは “質量スペクトルの統計理論” (Statistical Theory of Mass Spectrometry) といわれる。準平衡仮説は下記である。

III. 準平衡仮説：イオン化直後の分子イオン初期電子励起エネルギーは 無輻射遷移 (Nonradiative Transition) もしくは内部転換 (Internal Conversion) によりその基底状態 (Electronic Ground State) の振動エネルギーへ変換される。

大きな分子では分子イオンの内部状態密度が高いことからこの内部転換が効率よく起こり、QET 理論の前提条件が成立してその質量スペクトルを説明できると考えられる。実際、多くの大きな有機分子のイオン分解は QET 理論を用いてうまく説明できる場合が多い。しかしながら当然、状態密度が低いいくつかの分子では内部転換の速度が遅く励起ポテンシャル曲面上での反応が起こることになる。これが、QET 理論に従わない反応である。これを。“見かけ”的な非統計的挙動”と言う。また、内部転換が起こっても分子イオンの内部モード間でのエネルギーの再分配が破れる場合は、“本質的な”非統計的挙動”と言う。

3.2. QET による単分子イオン反応の古典的記述

古典的なエネルギー E を持つときの状態和 $G(E)$ は、運動量 p で座標 q における 1 自由度の状態数が

$$dq dp/h \quad (3.3)$$

である。すなわち、自由度 1 のときの単一状態における位相空間の体積は h である。ここで h は Planck 定数である。したがって、状態和 $G(E)$ は全位相空間 V を h で割ったものになる。

$$G(E) = \frac{V}{h}$$

(3.4)

いま、ひとつの調和振動子を考えると、その古典的なハミルトニアンは

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2} + \frac{\lambda q^2}{2} \quad (3.5)$$

となる。ただし、 $\lambda = 4\pi^2 \nu^2$ である。全エネルギー E をもっている s 個の調和振動子からなる分子が、いま反応を起こす振動モードにその臨界エネルギー E_0 以上のエネルギーが分配される確立は

$$\frac{N(E - E_0)}{N(E)} = \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (3.6)$$

となり、古典的な RRK 速度定数 (Kassel の記述法) はこれをこの特定の振動モードの振動数 ν にかけて、

$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (3.7)$$

として得られ、古典的によく知られた式となる。

分解の際の運動エネルギー放出分布 $P(E, \varepsilon_t)$ を Kassel の記述法で計算してみると、

$$P(E, \varepsilon_t) = \frac{G(E - E_0 - \varepsilon_t)}{G(E - E_0)} = (s-1) \frac{(E - E_0 - \varepsilon_t)^{s-2}}{(E - E_0)^{s-1}} \quad (3.8)$$

となり、平均運動エネルギー放出は

$$\begin{aligned}\overline{\varepsilon_t} &= \int_0^{E-E_0} \varepsilon_t P(E, \varepsilon_t) d\varepsilon_t \\ &= (E - E_0) / s\end{aligned}\quad (3.9a)$$

と書け、初期エネルギーが各自由度へ等分配されることを意味している。Frankling の経験式 [12]

$$\overline{\varepsilon_t} = (E - E_0) / 0.44 s \quad (3.9b)$$

と比較されるべきものであり、分母 0.44 s はよく“有効振動子”と呼ばれるパラメーターである。式(3.8)の代わりに、活性錯合体に自由度 r の内部回転自由度を考慮した表現は概ね次のようになる。式(3.8)の代わりに、活性錯合体に自由度 r の内部回転自由度を考慮した表現は概ね次のようになる。

$$P(E, \varepsilon_t) \propto \int_0^{E-E_0-\varepsilon_t} G(\varepsilon_v) (E - E_0 - \varepsilon_t - \varepsilon_v)^{v/2-1} d\varepsilon_v \quad (3.10)$$

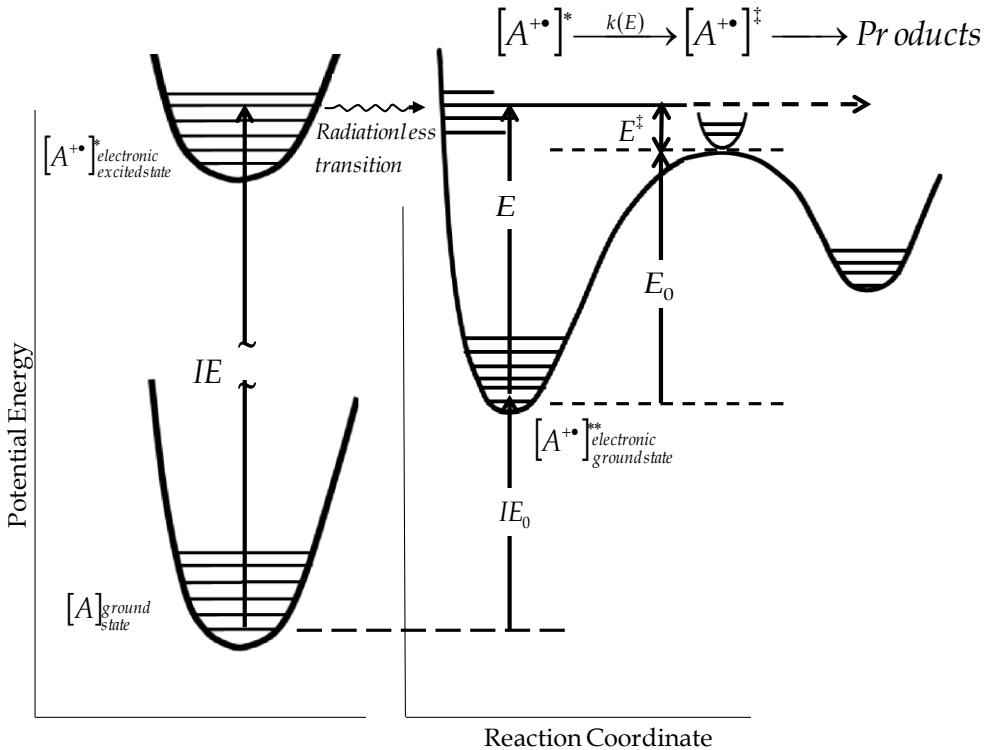
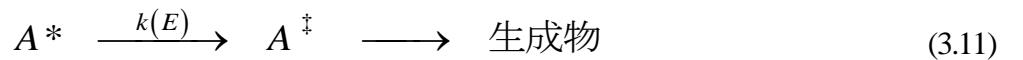


図2.QETによる単分子分解の概略図。分子 $[A]$ のイオン化と初期電子励起状態から内部陣換（無輻射遷移）を経て、イオンの電子的基底状態 $[A^{+\bullet}]$ から単分子（分解）反応が起る。

RRKM 理論では、統計的な单分子反応速度論と後述する遷移状態理論を結びつけた形になっており、“ミクロカノニカル遷移状態理論”というべきものである。**RRK** 理論では最大の单分子反応速度定数は反応座標と考える振動モードの振動数 v を越えない。その大きさは 10^{13} から 10^{14} s^{-1} であり、実際に実験で得られる反応ではこれより大きい場合があり説明できなかった。この点を、**RRKM** 理論では振動回転エネルギーがきちんと考慮されるようにして克服した。

RRKM 理論では、活性分子 A^* の单分子反応は次の機構で起こるとする（図1及び2）。



A^{\ddagger} は遷移状態であり、生成物へ至る唯一の臨界配置 (critical configuration)[13] というべきものである。このとき、 A^* から生成物へのトラジェクトリーはただ一回のみ遷移状態を通過すると仮定する。古典統計力学の取り扱いを用いると、遷移状態を通過して生成物へ至る状態の全流量は

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{N \int_0^{H=E-E_0} \cdots \int dq_2 \cdots d_{3n} dp_2 \cdots dq_{3n}}{\int_{H=E} \cdots \int dp_1 \cdots dp_{3n} dp_1 \cdots dp_{3n}} = \frac{N \int_0^{H=E-E_0} \cdots \int dq_2 \cdots d_{3n} dp_2 \cdots dq_{3n} / h^{3n}}{\int_{H=E} \cdots \int dp_1 \cdots dp_{3n} dp_1 \cdots dp_{3n} / h^{3n}} \\ &= N \frac{G^{\ddagger}(E - E_0)}{h N(E)} \end{aligned} \quad (3.12)$$

で計算される。一方、単分子反応速度定数 $k(E)$ を用いて

$$dN / dt = k(E) N \quad (3.13)$$

という関係が成り立つから、ミクロカノニカル単分子反応速度は、

$$k(E) = S \frac{G^{\ddagger}(E - E_0)}{h N(E)} \quad \text{もしくは} \quad = S \frac{\int_0^{E-E_0} N^{\ddagger}(\varepsilon) d\varepsilon}{h N(E)} \quad (3.14)$$

で与えられる。ここで、 S は反応経路の縮退を示す因子である。

質量分析計で測定される質量スペクトルは、イオン化方法に由来する初期励起エネルギー分布とイオン化以前に分子自身がもっていた熱エネルギー分布に対してミクロカノニカルな速度定数 $k(E)$ を“積分”してやらなければならないし、また質量分析計内で異なったイオンとして検出できる装置に特有ないわゆる“反応時間”[14]に対しても“積分”してやらなければ比較できない。少し単純な場合で、反応分子イオンの状態が Boltzmann 分布して单一の温度 T にあるとき、そのような分子イオンもしくは分子の集まりを“カノニカル”集団と呼び、そのカノニカル速度定数 $k(T)$ は次のように与えられる。

$$k(T) = \int_0^{\infty} k(E) P_B(E) dE \quad (3.15)$$

$P_B(E, T)$ は規格化された Boltzmann 分布関数である。しかしながら、反応動力学の情報や機構を検討したり、統計的理論との意味のある比較をするためには、ミクロカノニカルな速度定数 $k(E)$ を実験的に直接測定することが必要である。そのような状態選択された分子イオンの分解過程を実験的に研究する方法は、光電子・光イオン同期法 (Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy) で、現在もより進んだ機器を用いた研究ツールとして現役である[20]。

4. 光電子・光イオン同期法 (Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy / Mass Spectrometry)

Eland や Baer によって開発された光電子・光イオン同期法 (略して PEPICO 等) は、もっとも正確にイオン分解素過程の物理量を測定できる手段である。この同期法は、単一の光イオン化事象で生成した電子とイオンとを同定させる。電子の運動エネルギーは分子イオンの内部エネルギーを直接反映しているから、これと同期して生成したイオンを測定することにより正しい分解曲線を得ることができる。分解曲線は分解イオンの出現電圧 (Appearance potential: AP) や分解経路を明らかにするとともに、統計理論との直接的な比較を通してイオン分解の“動力学”に関する知見を与えてくれる。

光電子光イオン同期法質量分析装置 (Coincidence mass spectrometer) には大きく分けて 2 つの型がある。ひとつは Eland (1972) や Niwa ら(1979) が採用した方法で、固定波長光を用いるもので通常 HeI 真空紫外光が用いられる。この場合、分子イオンの内部エネルギーと結びついている光電子の運動エネルギーを分けて、選んだ運動エネルギーの光電子と同期する生成イオンを測定する。小職は、丹羽吉夫先生の指導下、日本分光の光電子分光装置 (確か PES-1? : 設計者はサーモジャパン元社長、松本普先生) と Wiley-

McLaren 型の二重加速場をもつ Time-of-flight (TOF) 質量分析計を結びつけた装置を設計製作することになった。ちなみに、筆者らが使用していた積算とプログラムができる Varian 620i というコンピュウタは 4k バイトしかなかった。この頃、表面反応の野副尚一先生（産総研）や溶液反応論の立矢正典先生（産総研）に大いに勇気づけられ、2 年間がかりでミクロカノニカルな分解速度や分解曲線 (Breakdown Curves) また分解に伴って放出される運動エネルギー (Kinetic energy release) を測定できる装置が作られ、ミクロカノニカルなレベルで分解機構を研究することが日本で初めて可能となった。その後 1982 年に Univ. Nebraska の GG. Meisels 教授（故 Rosenstock の親友で元 Univ. South Florida 副学長）グループに加わり、後述するしきい光電子光イオン同期装置を用いた研究を位相空間理論の構築とともに継続した。同大学の ML. Gross 教授（現 Washington Univ.）とも共同研究を展開した。すなわち、他法は、可変波長光を用いて分子をイオン化し、基本的にゼロ運動エネルギーである“しきい光電子”(Threshold electron) と同期する生成イオンを測定するものであり（図 3）、Stockbauer、Baer、および Meisels グループが用いた。この方法は、区別してしきい光電子光イオン同期法 (Threshold hotoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy: TPEPICO)（図 3）と呼ぶ。PEPICO 法は光電子スペクトルのバンドギャップ領域で同期測定ができないという欠点がある。

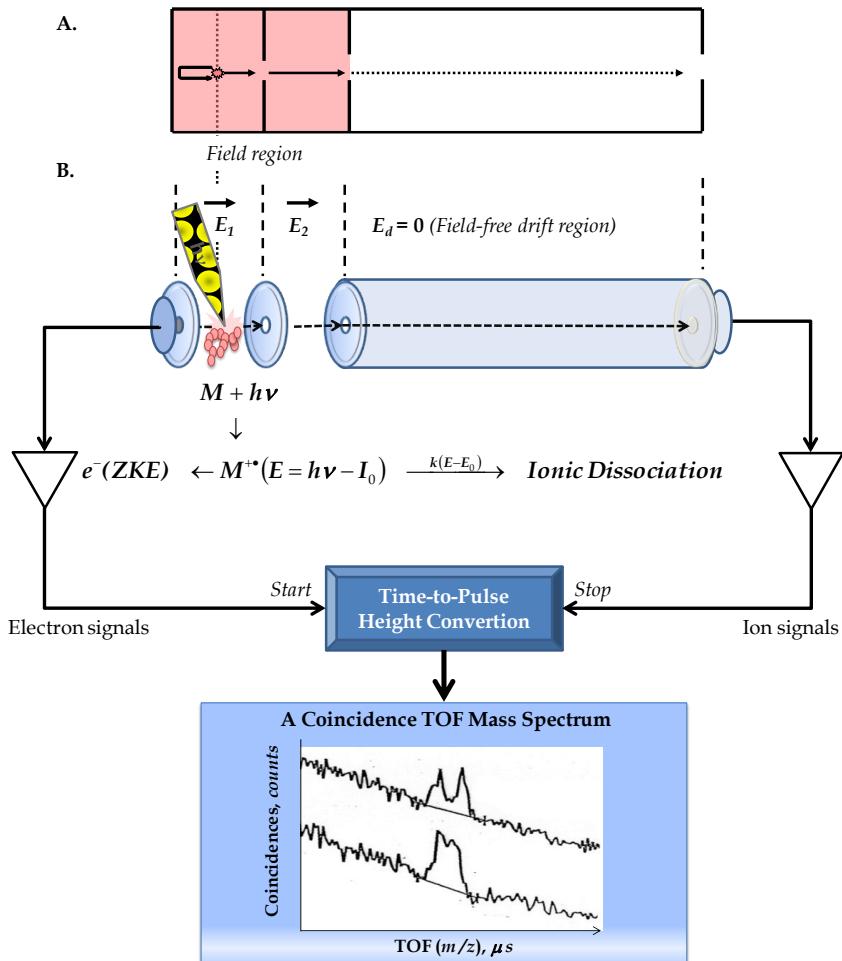


図 3. しきい光電子-光イオンコインシデンス質量分析器 (TPEPICO)。

TPEPICO 法では直接イオン化と振動自動イオン化 (Vibrational autoionization) でのゼロ運動エネルギー一光電子を測定できるためエネルギー的に連続的な同期実験が可能である。光源として He のパルス放電

で生成する Hopfield 連続光バンド ($580 - 1000 \text{ \AA}$) を分光し、イオン化室へ導入し、分子をイオン化する。生じたしきい光電子は Steradiancy 型分析器である Collimated Hole Structure (CHS) を通して検出し、これと同期した生成イオンを TOF 質量分析計で検出する。この実験で、分子イオンの分解曲線 (Breakdown Curves)、メタステーブル分解速度 (Metastable Decay Rates)、および分解に伴う運動エネルギー放出 (Kinetic Energy Release, KER) など動力学に重要な物理量が測定できる。

5. 単分子イオン分解の近代理論

5.1 Statistical Phase Space Theory (SPST) [15,16,17] と反応動力学

QET や RRKM 理論では活性化された分子イオン系と遷移状態との間に平衡を考え、遷移状態のモデルを必要とする。これに対して、“統計的位相空間理論 (SPST)” では、分子イオン系と生成物系との間に平衡を考える。

$$R_J(a \rightarrow b) = R_J(b \rightarrow a) \quad (3.30)$$

“ a ”を活性化された分子イオンの反応物系とし、“ b ”を分解イオンと中性フラグメントからなる生成物系とするとき、全角運動量 J と全内部エネルギー E^a が保存されように正逆両反応のフラックスに詳細つりあいが成り立つと考える。生成物の回転角運動量ベクトルの結合により全回転角運動量ベクトルが決まり、

$$\mathbf{J}_r = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (3.31)$$

これと軌道角運動量ベクトル \mathbf{L}

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_r + \mathbf{L} \quad (3.32)$$

というような順序で結合される。

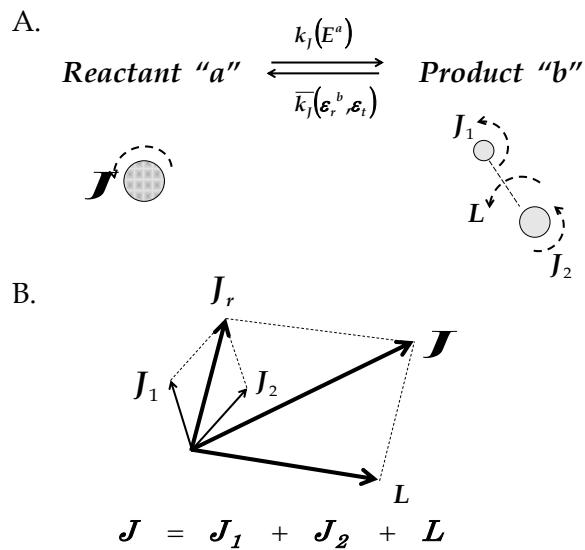


図4. 反応分子イオンと生成物の角運動量ベクトルのカップリング。

逆反応はイオンと中性フラグメントがエネルギー的に許される相対運動エネルギー ε_t と全回転エネルギー $-\varepsilon_r^b$ で会合する会合速度 $\bar{k}_J(\varepsilon_r^b, \varepsilon_t)$ で与えられる。この会合反応に Langevin のイオン・分子反応モデル [18]を採用する場合、これは活性化工エネルギーを必要としない反応であるので、唯一の反応障壁は遠心力障壁とイオンと分子の間にある ion-dipole 長距離ポテンシャルからなる有効ポテンシャルの極大点である。

この極大ポテンシャル障壁を越えてイオンと分子が衝突すると必ず反応が起こることになる。したがって、SPST での反応の遷移状態（“Orbiting 遷移状態”）はこの極大点と見なすことができる。分解速度定数は RRKM/QET 理論でよく説明できるが、分解に伴う運動エネルギー放出は上述の位相空間理論によく合致する。この見かけの“奇妙な矛盾”は分解の反応座標に沿ったポテンシャル曲面上の動力学と深く結びついている。

5.2 反応動力学と遷移状態理論

実際の分解反応が直接分解でもなく純粋に活性錯合体を形成する場合でもないとき。古典的な遷移状態理論で扱うことはできない。反応速度定数と最終的なエネルギー分配を統一的に扱うためには、反応座標上に少なくとも 2 つの“遷移状態”を仮定することが必要になってくる。このような考え方には、Miller(1976)[19] により提唱され、統一統計理論 (Unified statistical theory : UST) と呼ばれている。また、この“遷移状態”は反応ポテンシャル曲面を分割する遷移状態とも呼ばれ、ポテンシャル曲面の位相点の動きはこれらと多数回交差することができる。Chesnavitch と Bowers はこの考えにもとづいて、ひとつの遷移状態として Orbiting 遷移状態、他を分子イオンとこの遷移状態の間にある変分型のタイトな遷移状態を採用した。これを“遷移状態のスイッチング・モデル”という。

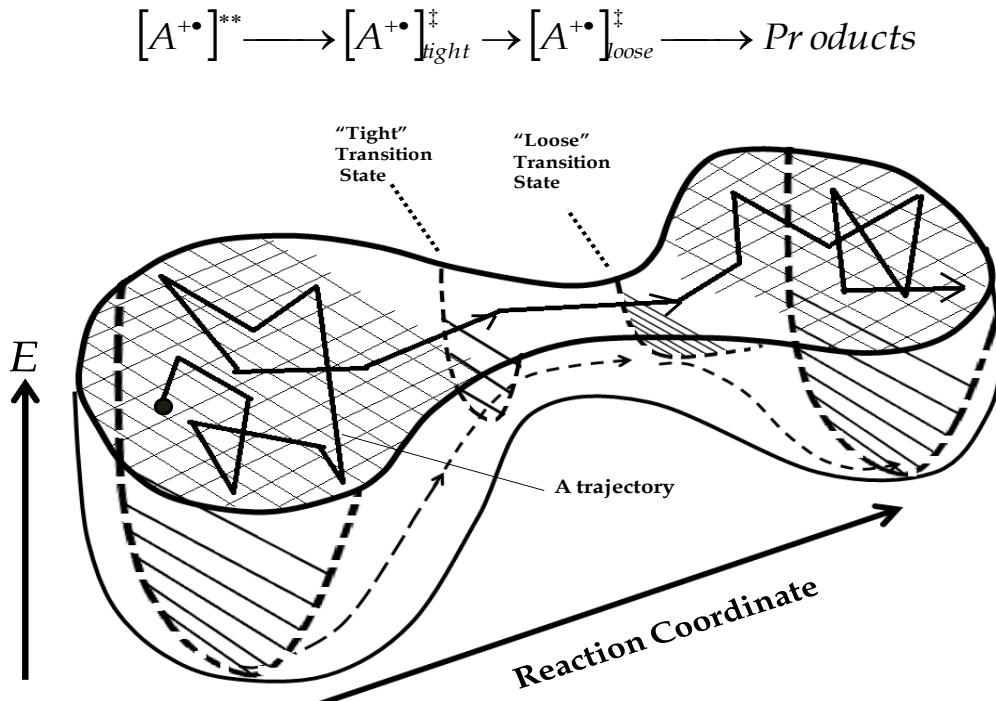


図 5. 反応座標に沿ったポテンシャル超曲面。反応分子イオンは反応座標に沿って、反応律速となる “tight” RRKM 遷移状態とエネルギー分配を決める “loose” PS 遷移状態を経る。

UST によるミクロカノニカルな分解速度定数は

$$k_j(E) = \frac{P_{a \rightarrow b}(E, J) F_a(E, J)}{N^a(E, J)} \quad (3.40)$$

で表される。 $F_a(E, J)$ ($= G_a(E, J) / h$) は反応系の局所フラックスであり、 $P_{a \rightarrow b}(E, J)$ は反応系から生成系への反応確率である。単一の遷移状態をもつ場合には、

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{F^{\ddagger}}{F_a} \quad (3.41)$$

となり、式 (3.40) に入れると、QET もしくは RRKM 理論と全く同じ表現となる。すなわち、

$$k_J(E) = \frac{F^{\ddagger}(E, J)}{N^a(E, J)} = \frac{G^{\ddagger}(E - E_0, J)}{h N^a(E, J)} \quad (3.42)$$

ルーズな反応曲面をもつ分解では、RRKM 遷移状態を通るフラックスが律速となるので速度定数は **RRKM** 理論と合うはずであり、最終状態のエネルギー分配を反映する運動エネルギー放出は Orbiting 遷移状態によってよく合うであろうと予測される。

6. おわりに

单分子イオン反応(分解)の素過程につき、小職の個人的な1974-1989年までの歩みの中でまとめた。質量分析の理論的な理解は、RRKM/QET 及び角運動量を保存する量子統計を基礎とする反応動力学としてコンセンサスを得るに至っている(文献 20,21)。しかしながら、いまだ問うべき根本課題が残っている。例えば“遷移状態”は便宜的な云い方であり、状態の動力学を記述できる理論はまだない。生命に必須の炭素の創生と、炭素を中心となる有機分子の存在と分解などの素過程は、宇宙の歴史、構造などに深く結び付いている(“宇宙の“微妙なバランス” in The Accidental Universe, PCW Davies 著, 1982)。2012年は、mass の起源となる Higgs boson が発見され、質量に対する見方も変わると感ずる。抜本的な新規理論の構築を志す若い研究者諸君のこの分野への参画を期待したい。

文 献

1. JH Beynon and RP. Morgan, *Int J Mass Spectrom Ion Processes* 27, 1 (1978)
2. W Hittorf, *Poggendorff Ann.*, 136, 1 (1869)
3. E Goldstein, *Berl Monats.*, 234 (1876)
4. J Perrin, *CR Acad Sci*, 121, 1130 (1895)
5. JJ Thomson, *Nature*, London, 42, 295 (1890)
6. FW Aston, *Philos Mag VI*, 38, 707 (1919)
7. HM Rosenstock, MB Wallenstein, AL Wahrhaftig, H Eyring, *Proc Natl Acad Sci USA*, 38, 667 (1952)
8. (a)廣田鋼蔵, 日化誌, 89, 327 (1968) (b)山本正夫, “新実験化学講座”, Vol. 6, p450, 丸善 (1977)
9. PJ Robinson and KA Holbrook, “Unimolecular Reaction”, Wiley, New York (1972)
10. W. Forst, “Theory of Unimolecular Reaction”, Academic Press, New York (1973)
11. RA Marcus, *J Phys Coll Chem*, 55, 894 (1951)
12. MA Haney and JL Franklin, *J Chem Phys*, 48, 4093 (1968)
13. DL Bunker, “Theory of Elementary Gas Reaction Rates”, Pergamon Press, New York (1966)
14. RG Cooks, JH Beynon, RM Caprioli, and GR Lester, “Metastable Ions”, Elsevier (1973)

15. C. Klots, *J Chem Phys*, 75, 1526 (1971)
16. WJ Chesnavitch and MT Bowers, *J Chem Phys*, 66, 2306 (1977)
17. T Nishimura and Y Niwa, *J Mass Spectrom Soc Jpn*, 33, 69 (1985)
18. P Langevin, *Ann Chim Phys*, 5, 245 (1905); G Gioumousis and DP Stevenson, *J Chem Phys*, 29, 294 (1958); E Nikitin, *Theor Exp Chem*, 1, 275 (1965)
19. WH Miller, *J Chem Phys*, 65, 2216 (1976)
20. B Sztaray, A Bodi, T Baer, *J Mass Spectrom* 45:1233-1245 (2010)
21. RD Levine, RB Bernstein Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity, Oxford University Press, New York (1987)

追 記

小職の質量分析に関する基礎研究、特にTPEPICO研究は、Gerry G. Meisels教授(Past President, ASMS)、Mike Gross教授(ワシントン大学)のご指導お世話になりました。故 Chava Lifshitz先生(ヘブライ大学)、Tomas Baer教授(ノースカロライナ大学)、1980年代ASMSで協力者との積極的な、刺激的な議論により大きな財産が得られました。感謝申しあげます。

Chava Lifshitz先生は、質量分析に偉大な貢献をしております。アウシュビツツ収容所から生還した恐ろしく頭の良い少女の壮絶な戦いを他の方から聞かされました。残念ながら、彼女は2005年3月1日に癌との数十年にわたる闘争により永眠されました。また、日本の基礎研究者にエールを送られてきましたJohn Fenn先生も逝かれました。John Fenn先生の温かいユーモアに満ちた笑顔が思い出されます。また、昨年は田中耕一先生を世界の舞台へ押されたRobert J. Cotter先生(Past President, ASMS, ジョンズホプキンス大)が急逝されました。本紙面をお借りして、偉大な諸先輩に謹んで哀悼の意を表したいと存じます。