めることになるから、このように年代が若い試料をあつかうときには著者らは $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$ イオングループを ^{204}Pb の存在度検討の目的にのみ用いることにした。

7. 結 言

著者らはアニソールの使用と試料の作製、導入操作の改良によつて質量分析計 (CEC 21-103 A) のもつ機能の許す限りにおいて微量の鉛試料の測定を行うことに成功した。もし分析計の増巾装置および試料導入系の変更または改良を行えばさらに微量の鉛で測定を行うことができるであろう。また必要ならばガスクロマトグラフィーの応用によつてテトラメチル鉛を一層濃縮することも可能と思われる。

一方、質量スペクトルの解析の問題については Collins らも指摘している通り、放射性起源の同位体を多く含む鉛に、テトラメチル鉛法を適用するといくつかの欠点が見られる。著者らはそのうちの若干の点について検討したが、すべての種類の鉛の試料についてさらに一層の検討を行うことが必要と考える。

本研究のために質量分析計使用の便宜を与えられ、適切な助言をいただいた東京都立大学荒木峻教授および山口直治氏に深く感謝する。また真空実験そのほかの実験法の点では東京大学理学部化学教室の酒井均、長沢宏、増田彰正の諸氏の助力におうところが大きく、ここにあわせて感謝の意をあらわす。

文 献

- 1) A. O. Nier, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1571 (1938).
- 2) C. Patterson, Geochim. et Cosmochim. Acta, **7**, 151 (1955). ほか。
- 3) C. B. Collins, R. D. Russell and R. M. Farquhar, Can. J. Phys., **31**, 402 (1953).
- 4) H. Sakai, M. Honda and E. Minami, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 533 (1955).
H. Sakai and K. Sato, Geochim. et Cosmochim. Acta, **15**, 1 (1958).
- 5) 酒井均, 質量分析, 6号, 37 (1956).
- 6) G. Ducheylard, B. Lazard et E. Roth, J. chim. phys., **50**, 497 (1953).

有機分子イオンの生成機構に関する質量分析的研究 I

Mass Spectrometric Study on Mechanism of Formation of Organic Molecular Ions. I

大村 一郎・森 戸 望・中島康雄・津山 斉*

Itiro Omura, Nozomu Morito, Yasuo Nakajima and Hitoshi Tsuyama

(1960年3月25日受理)

This paper describes the result obtained on the decomposition of paraffins and olefins by electron impact. Appearance potentials of three paraffins and four olefins are determined with a Hitachi Mass Spectrometer Type RMS-3. Bond energies between atoms in some paraffins and olefins are deduced from the appearance potentials of ion fragments. Mass spectra have also been taken over a wide range of ionization voltage. The variation of the amount of ion fragment with the increase of ionization voltage can be divided into three types.

1. 緒 言

W. A. Chupka¹⁾ (1959) が光子による分子の電離現象を検討した際、H. M. Rosenstock²⁾ (1952) らの質量スペクトルに対する理論(Quasi-Equilibrium Theory)が大巾に取り上げられ十分に議論された。H. M. Rosenstock らのこの理論は分子イオンの解離する過程を

検討するのに反応論の理論を取り入れたものであつたが、N. B. Slater³⁾ の理論 (Theory of Unimolecular Reactions) にも示されるように分子と分子イオンの取扱に対する1つの仮定が存在していた。これらの仮定が存在するにもかかわらず、Quasi-Equilibrium Theory による多くの報告^{4), 5), 6)} に示されるように、現状では一応妥当な結果を示しており、質量スペクトルに対するこの分野よりの研究が急速に進展しつつある状態である。

質量スペクトルに関する統計的考察を実施するにあ

* 日立製作所 (中央研究所) 東京都北多摩郡国分寺町
Hitachi Central Research Laboratory (Kokubunji-Machi
Kitatama-gun, Tokyo)

については既に報告したが¹⁰⁾、それらの実験は電子加速電圧が50V以上の範囲であり、50V以下の測定を目的とした今回のような実験を行うにあたっては、2、3の予備実験が必要であつた。予備実験の結果、このイオン源は電子加速電圧10V附近においても十分安定に動作することがわかり、以下述べるような簡単な改造を実施することにより十分に目的を果すことができた。

イオン源に関して改造した部分はフィラメントとイオン化箱の中間に第2グリット(G_2)を挿入したのみで、現状の測定では他の部分の改造を必要としなかつた。

2.1.2 電子加速電源

電子加速系に印加される電圧は分圧回路より供給されるが、RMS-3型質量分析計附属の分圧回路を使用せず、別に設計した電源を使用した。Fig. 1は分圧回路とフィラメント電源を示す。図に示されるように電子の加速電圧は10K Ω のポテンショメータ型デケート抵抗より供給され、0.1V単位で変化させることができる。

2.1.3 フィラメント電源

フィラメントの加熱は直流加熱方式による場合が多いので、本実験においても直流加熱方式とし、トランジスタ使用の電圧安定回路をもちいた。分圧回路との結線はFig. 1に示したとおりで、出力側に約20 Ω の撓動抵抗を挿入し、これによつてフィラメント電流を調整した。この回路は出力トランジスタ2N 301(電流1A)を4個並列に使用しているが、使用状態における温度上昇を除くためにおのおののトランジスタを遮蔽して扇風機で空気の対流をよくしている。

2.2 実験方法

2.2.1 電離、出現電圧の測定

電離、出現電圧の測定については非常に多くの報告がだされているので、ここではわれわれの実験におけるイオン源の動作条件を示しておく。

第1グリット電圧 (P_1)	-2V
第2グリット電圧 (G_2)	0~+10V
電子加速電圧 (P_3)	0~+20V
電子コレクタ電圧 (P_3)	+20V
イオン押出電圧 ($P_{4-1,2}$)	+3.0V
貫通電子電流	約5 μ A
イオン加速電圧	-1500V

これらの条件のもとでイオン電流対電子加速電圧の関係曲線(イオン化効率曲線)を求め、この関係曲線より電離、出現電圧を求めた。

着目する分子イオンの電離電圧はイオン化効率曲線に外挿法(補外法ともいう)を適用して決定した。こ

の方法はR. H. Voght¹¹⁾, W. Bleakney¹²⁾らが半経験的に案出した方法であり、もつとも多く使用されている方法である。これらの方法により電離電圧を決定する際、電子のもつエネルギーを既知の不活性ガスの電離電圧で校正する必要があるが、われわれはAおよびKrをもちいて校正を行った。不活性ガスによる校正方法についてはJ. D. Morrison¹³⁾, A. J. Robertson¹⁴⁾らの報告に詳細に述べられているのでここでは省略する。この際、不活性ガスと測定試料の電離の確率が異なることを注意しなければならない。

エタンを測定例にとつて測定方法を簡単に説明しておく。混合試料(Kr, C_2H_6)をリークを通してイオン化室に流した後、最初に不活性ガス(Kr)についてFig. 2に示すようなイオン化効率曲線を求める。この曲線を求めるには Kr^+ がではじめる点より約2~3Vの範囲を0.1Vずつ電子加速電圧を変化せしめ、同時

Fig. 2. Relative ionization efficiency curves for $C_2H_6^+$ and Kr^+

に Kr^+ のふれを読取るのである。この曲線の直線部分を外挿し、デケード抵抗の読みを Kr^+ の電離電圧 ($=14.30\text{eV}$) を使用して電子ボルトに変換する。次に測定試料 (C_2H_6) より生ずるイオン ($C_2H_5^+$) を Kr^+ と同様の方法で測定するものである。

2・2・2 低電子加速電圧におけるスペクトル

2・2・1 で述べた測定は着目する分子イオンの現われはじめる附近のごく狭い電子加速電圧の範囲を注意深く観測するものであるが、前にも述べたように電子の加速電圧を親イオンの電離電圧より幾分大きくした際、現われる種類のフラグメントイオンの状態をしらべるため電子加速電圧の範囲をひろげて質量スペクトルを観測した。

電子の加速電圧を広範囲に変化させると貫通電子電流が幾分変化し、イオン源の状態がかわってくる。厳密に言えば貫通電子電流だけを一定にとつたのでは満足とはいえないが、第1, 2グリット電圧を調整して貫通電子電流を一定にした。このような条件のもとで、一定の電子加速電圧に対して M/e 15 より親イオンまでのスペクトルを観測したが、電子加速電圧 20 V 以下では 2.5 V 間隔で、それ以上の加速電圧では 5 V 間隔で実験を行った。

3. 実 験 結 果

3・1 出現電圧

前章に示した方法に従って測定した出現電圧の測定結果を Table I, II に示した。これらの測定値は約10回の平均をとつたもので、文献値としては F. H. Field⁷⁾ の採用した値の最小値ならびに最大値を示した。この表に示されるようにフラグメントの出現電圧は切断される結合の数には大きな関係をもたず、むしろ生成される分子イオンの構造、分解の過程に左右されること

Table I Appearance potentials of paraffins

Dissociation Process	Appearance Potential, eV	
	Present work	Values in literature a)
$CH_4 \rightarrow CH_4^+$	13.20 ± 0.07	12.8, 13.8
$\rightarrow CH_3^+ + H$	14.47 ± 0.1	14.28, 14.8
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_6^+$	11.78 ± 0.08	11.50, 11.78
$\rightarrow C_2H_5^+ + H$	12.97 ± 0.1	12.71, 13.05
$\rightarrow C_2H_4^+ + H_2$	12.16 ± 0.08	11.44, 12.2
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_8^+$	11.20 ± 0.05	11.2, 11.4
$\rightarrow C_3H_7^+ + H$	11.76 ± 0.1	11.5, 12.0
$\rightarrow C_2H_5^+ + CH_3$	12.24 ± 0.0	12.02, 12.4
$\rightarrow C_2H_4^+ + CH_3 + H$	11.84 ± 0.1	11.63, 12.3

a) F. H. Field and J. L. Franklin, "Electron Impact Phenomena and The Properties of Gaseous Ions" Academic Press Inc. Publishers. New York (1957).

Table II Appearance potentials of Olefins.

Dissociation Process	Appearance Potential, eV	
	Present work	Values in literature a)
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+$	10.64 ± 0.05	10.46, 10.9
$\rightarrow C_2H_3^+ + H$	14.36 ± 0.08	13.93, 14.2
$\rightarrow C_2H_2^+ + H_2$	13.61 ± 0.08	13.5
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_6^+$	9.74 ± 0.08	9.76, 10.1
$\rightarrow C_3H_5^+ + H$	12.11 ± 0.1	11.90, 12.0
$\rightarrow C_2H_3^+ + CH_3$	13.80 ± 0.1	13.63, 14.60
$C_4H_8 \rightarrow C_4H_8^+$	9.72 ± 0.07	9.65, 10.0
$\rightarrow C_4H_7^+ + H$	12.01 ± 0.1	11.07, 11.97
$\rightarrow C_3H_5^+ + CH_3$	11.78 ± 0.1	11.65, 11.76
$\rightarrow C_3H_3^+ + CH_3 + H_2$	13.82 ± 0.1	13.6, 13.8
$C_4H_6 \rightarrow C_4H_6^+$	9.14 ± 0.08	9.2, 9.24
$\rightarrow C_4H_5^+ + H$	12.75 ± 0.1	—
$\rightarrow C_2H_4^+ + C_2H_2$	13.86 ± 0.1	—

a) F. H. Field and J. L. Franklin, ditto.

がわかる。

3・2 炭化水素化合物の原子間結合エネルギーの算出

Franck-Condon の原理に従って垂直遷移するものとすれば、原子間の結合エネルギーは次式より算出される。

$$A(X^+) = D(X-Y) + I(X) + E_e(X) + E_e(Y)$$

$$E_k(X^+) + E_k(Y) \quad (1)$$

ここで $A(X^+)$ はフラグメントイオン (X^+) の出現電圧、 $D(X-Y)$ は原子 (分子) X と原子 (分子) Y との解離エネルギー、 $I(X)$ は電離電圧、 E_e は電子状態のエネルギー、 E_k はイオンの運動エネルギーを示す。 E_e , E_k は第1, 2項に比較して小さいものとして省略すれば(1)式は

$$A(X^+) = D(X-Y) + I(X) \quad (2)$$

となり、フラグメントイオンの出現電圧と遊離基の電離電圧がわかれば結合エネルギー $D(X-Y)$ が算出される。

Table I, II に示した測定値より(2)式に従って結合エネルギーを算出することを試みたが、これに必要な遊離基の電離電圧は文献にたよつた。これをまとめて Table III に示す。

Table IV はこれらの測定値、文献値をもちいて算出した C-H, C-C 結合エネルギーの値を示すものである。表中括弧内の値は熱化学的方法より算出された値である。ただし $D(C_3H_5-CH_3)$ の値については 3.62eV, 2.72eV の値が得られているが、これは Table III に示されてある遊離基 $CH_2=CH-CH_2$ の電離電圧 (8.16 eV, 9.06 eV) の値に対応するものであり、

Table III Ionization potentials of free radicals

Radical	Ionization potential, eV
CH ₃	9.85 a) 10.07 b) 9.95 c)
C ₂ H ₅	8.66 b)
C ₃ H ₇	7.45 c)
H ₂ C=CH	8.69 d)
H ₂ C=CH-CH ₂	8.16 e) 9.05 f)

a) A. Langer, J. A. Hipple and D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 22, 1836 (1954).

b) J. A. Hipple and D. P. Stevenson, Phys. Rev., 63, 121 (1943).

c) F. P. Lossing, K. U. Ingold and I. H. S. Henderson, J. Chem. Phys., 22, 621 (1954).

d) D. P. Stevenson, Diss. Faraday Soc., 10, 35 (1951).

e) F. H. Field, J. Chem. Phys., 21, 1506 (1953).

f) M. G. Evans and M. Szwarc, J. Chem. Phys., 19, 1322 (1951).

Table IV Bond energy of X-Y, eV

X/Y	H	CH ₃
CH ₃	4.52 (4.50) a)	
C ₂ H ₅	4.31 (4.24) a)	3.58 (3.56) a)
C ₃ H ₇	4.31 (4.35) a)	
C ₂ H ₃	5.64 (5.22) a) (5.88) a)	5.11
C ₃ H ₅	4.61 (4.44) a)	3.62 2.72 (2.65) a)

a) T. L. Cottell, "The Strengths of Chemical Bonds" Butterworths Scientific Publications, (1954).

前者の値 (3.62 eV) は 8.16 eV (H₂C=CH-CH₂I→H₂C=CH-CH₂⁺) より算出した結果であり、後者の値 (2.72 eV) は 9.06 eV (H₂C=CH-CH₂-CH₃→H₂C=CH-CH₂⁺) より算出したものである。

3.3 低電子加速電圧におけるスペクトル

電子の加速電圧が 50 V 以上の場合のバタン係数については A. P. I. (American Petroleum Institute Research Project) の表などがあり、その表を参考にすることにより分子イオン (親イオン) の解離現象を推察することが可能である。分子イオンの解離がどのような過程を通過して定常状態に達するかについては A. Kropf⁶⁾, A. B. King⁴⁾ らの報告があり、それらの報告によれば試料により異なるとされている。

われわれも電子加速電圧の低い範囲において、飽和、不飽和炭化水素化合物 (C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, iso-C₄H₁₀, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, cis-C₄H₈) がどのように分解していくかをしらべる目的でその質量スペクトルを観測してみた。それらのうちプロパン (C₃H₈)、プロピレン (C₃H₆) の結果を Fig. 3, 4 に示す。横軸の電子加速電圧は Kr⁺ を使用して校正してあるが、実際に

Fig. 3. Low voltage yields of ions from propane.

Fig. 4. Low voltage yield of ions from propylene.

は Ve-I の値を横軸に示す方が便利であると思われる (Ve: 電子のエネルギー, I: 親分子の電離電圧)。これらの図に示されるように、親分子イオンが解離しておのおののフラグメントイオンが生成されるのに 3 の型があることがわかる。Type I に属するイオンは主として親イオンであり、Ve-I の増加に従って急激に減少する傾向にある。Type II に属するイオンは Ve-I 約 10eV 附近に 1 つの極大値を示し、次第に減少する。Type III は Ve-I の増加と共に次第にイオン電流が増加する傾向を示すもので、これらの Type に属する

おのおののフラグメントイオンを分類して Table V に示した。

Table V Classification of fragment ions.

Type	Mass number	
	C_2H_6	C_3H_8
I	44	42
II	43	41
	42	
	30	
	29	
	28	
III	41	39
	40	38
	39	36
	38	29
	27	28
	26	27
	25	26
	15	25
		15

4. 考 察

分子の電離、解離現象は数多くの興味ある問題を示すが^{(7), (15)}、それらのすべてが満足に説明されてはいない。一般に分子の電離現象を取り扱う場合、分子軌道法により実験結果を定性的にあるいは定量的に裏付けている^{(16), (17), (18)}。この方法に従えば、分子を構成しているいずれの原子に属する電子が電離に寄与するものであるかというわけをすることはさげなければならない。しかし分子軌道関数が原子軌道関数の一次結合の形で近似されるものであることを仮定すれば、おのおのの原子波動関数を解くことにより、着目する原子の電子分布の状態が推定されうるのである。これらのことより、分子の電離現象を検討するにあたり便宜上いずれの原子波動関数に属する電子が電離に寄与するものであるかと考えることがゆるされる。

このような考えに立脚して電離、解離現象を検討するならば、分子イオンの解離現象が分子内電荷分布と直接結びつけて説明することが可能である。

われわれは分子イオン（親イオン）の解離現象を検討するにあたり、H. M. Rosenstock らの理論に立脚して考察を進めることとし必要な分子の電離電圧および結合エネルギーを求め、また低い電子加速電圧の範囲で質量スペクトルを観測した。電子衝撃法による結果については W. A. Chupka の批判があり、多くの疑問も含まれているが、ここでは分子イオンの微細構造については一応考えないこととした。

Table I, II に示される結果を注意深く考察するならば生成後の系の構造が、あるいは分解する際の系内のエネルギーの受け渡しが電離現象に重要な役割を果

していることが推察できる。Table I に一例をとれば、

のような関係を見ることができる。また Table IV に示したように $D(C-H)=4.5\text{eV}$ 、 $D(C-C)=3.6\text{eV}$ であることを考えあわせて解離現象を検討するならば、結合の切断と同時に分子イオン内にエネルギーの受け渡しが生じ、生成される系のエネルギー状態がより安定化する方向に進むことが理解される。

電子加速電圧の関数として観測したおのおののフラグメントイオンの挙動の一部 (C_2H_6 , C_3H_8) を Fig. 3, 4 に示した。Fig. 3 に示したように C_2H_6 のフラグメントイオンの挙動を F. H. Field の示す表と比較するならば興味深いものがあると思われる。詳細については後報に述べる予定であるが、たとえば $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4^+$ 、 $C_3H_8 \rightarrow C_2H_5^+$ の過程を追究すれば分子内エネルギーの受け渡しに関する実験的資料の 1 つが求められる。

5. 結 言

分子の解離現象を追究し、おのおののフラグメントイオン生成の機構について検討することを 1 つの目的として実験を実施し、観測した結果の一部を報告した。これらの実験は日立 RMS-3 型質量分析計を一部改造して行つたもので、またこの装置の動作状態における性能試験の一部であつた。ここで示した実験結果より 2, 3 の理論的な考察を実施しているが、それらの結果については後報において述べたいと思う。われわれが観測した種種の結果に対して H. M. Rosenstock らの理論をいかに適応するか、またそれらの理論を拡張せねばならぬものと思われるが一応統一的な解釈を試みている現状である。

多くの分子に関するパタン係数が測定されているが、それらの理論的考察については非常に少ない状態であり、さきに述べたような研究が 2, 3 の研究者により着手されているのでこれらの研究が急速に進展するものと思われる。

分子の電離現象を取り扱う際、置換基 (CH_3) による側鎖の影響は非常に面白い問題の 1 つである^{(19), (20)}。

この側鎖の影響についての結果も若干えられているが、これについてはさらに実験を加えて次の機会に報告したいと思つている。

本研究について種種と御討議下さつた都立大学鹿又助教授また測定に際し種種御援助下さつた同研究室員岡本潤一氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. A. Chupka, J. Chem. Phys., **30**, 191 (1959).
- 2) H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig and H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci., **38**, 667 (1952).
- 3) N. B. Slater, "Theory of Unimolecular Reactions" Cornell Univ. Press (1959).
- 4) A. B. King and F. A. Long, J. Chem. Phys., **29**, 374 (1958).
- 5) L. Friedman, F. A. Long and M. Wolfsberg, J. Chem. Phys., **27**, 613 (1957).
- 6) L. Friedman, F. A. Long and M. Wolfsberg, J. Chem. Phys., **30**, 1605 (1959).
- 7) F. H. Field and J. L. Franklin, "Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions" Academic Press Inc. Publishers. New York (1957).
- 8) A. Kropf, E. M. Eyring, A. L. Wahrhaftig and H. Eyring, J. Chem. Phys., **32**, 149 (1960).
- 9) 野田, 小池, 日立評論, **41**, 7 (1959).
- 10) 津山他 3 名, 質量分析, **11**号 39 (1958).
- 11) R. H. Voght, Phys. Rev., **71**, 93 (1947).
- 12) T. Mariner and W. Bleakney, Phys. Rev., **72**, 807 (1947).
- 13) J. D. Morrison, Pure Appl. Chem., **5**, 22 (1955).
- 14) R. H. B. Robertson, "Mass Spectrometry" Methuen and Co. Ltd London.
- 15) J. D. Waldron, "Advances in Mass Spectrometry" Symposium Publications Division Pergamon Press. London (1959).
- 16) R. S. Mulliken, "Report on Molecular Orbital Theory" Univ. Chicago Press (1948).
- 17) J. Lennard-Jones and G. G. Hall, Diss. Faraday Soc., **10**, 18 (1951).
- 18) J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., **A 202**, 323 (1950).
- 19) J. D. Morrison, J. Chem. Phys., **20**, 1021 (1952).
- 20) K. Higasi, I. Omura and H. Baba, Nature **178**, 652 (1956).