The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電子線衝撃法による準安定イオンの分解過程
Author(s)	有村, 正名
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35434
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【32】

氏名・(本籍)	有村正名（ありむらまさな）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 7584 号
学位授与の日付	昭和62年3月18日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**電子線衝撃法による準安定イオンの分解過程**
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 吉川要三郎　教授 池田 重良　教授 馬場 宏

論文内容の要旨

単分子分解反応の速度論が，準平衡理論を基に多くの研究者によって考察されてきた。

波動理論による速度式が，N.B.Slaterによって提唱されたが，実際の計算や，測定実験には多くの困難がある。計算の方法に関しては，数々の近似方法が提案されてきたが，それらの中でもO.K.Rice，H.C.Ramsperger，L.S.Kassel等が用いた近似式をさらに経験的に近似を高めたWhitten，Rabinovich等の近似式，またはH.M.Rosenstock等の位相空間積分を模して得られた近似式が，イオンのフラグメンテーションの解析に用いられてきた。いずれにしても，速度論としてはH. Eyring等の絶対反応速度論における遷移状態論がその根底にあり，状態数と量子化されたエネルギー準位の数とは等価であることがJ.D.Dollによって証明されている。

大きな中性分子やイオンの基準振動数を全て求めることは理論的にもかなり困難でありイオンに関しては実験的には不可能に近い。また，遷移状態の全ての基準振動数を求めることは出来ないであろう。

我々は，実験的にはかなりの困難を伴うけれども，実験値を解析することによって，イオンの単分子分解反応における遷移状態と通常分子のそれぞれの基準振動数の積の比を求められるような解析法をもとめた。

実験的には，電子衝撃法によるイオン化効率曲線を求める方法を採った。つまり，半球型の電子エネルギー分析器を備えた四重極質量分析計を試作し，イオン化電圧の精密測定に充分な性能を示すことを確かめ，フラグメントイオンの生成速度定数を求めるべく測定を行った。

理論的には，次に示す換算自由度rを定義して速度式に用いることを提案した。

$$r = N\left(\frac{E}{E+\alpha}\right)^{\beta} \qquad (1)$$

ここでα，βは上記の関係より熱力学関数のデータを利用して得られる分子固有のパラメーターで，Nは全振動子数である。このrを用いて速度式は，

$$k(E, E_0) = \frac{\sigma}{h}\,\frac{Q^{*}}{Q}\,\frac{e^{r^{*}-r}}{\sqrt{r r^{*}}}\,E \qquad (2)$$

と表すことが出来る。ここで，Qは分配関数であり，キ印は遷移状態を表す。分配関数を近似するのに(1)式のα，βを使って，

$$Q_V = \frac{(E+2\alpha\beta)^{N}}{N^{N}\prod_{i=1}^{N} h\nu_i} \qquad (3)$$

が経験的に得られる。

また，電子衝撃法により生ずるイオンの内部エネルギーの分布を，イオン化効率曲線の二次微分を用いて，

$$P_{(E)} = \frac{dI^{2}(E)}{dE^{2}}\,(E_e - E_{ci})^{X} \quad ; \quad X=1 \qquad (4)$$

で表されることを，原子のイオン化効率から推測し，必要条件ではないにしても十分条件であることを実験的に示した。

上記の(1)〜(4)式を使って，全イオン量とフラグメントイオンのイオン化効率曲線をアレニウスプロットに当る解析法で，活性化エネルギーと頻度因子を同時に求める方法を開発した。その結果，活性化エネルギーについては良い値を得られたが，頻度因子の値は，他の方法で得られているデータよりも小さな値が得られた。

論文の審査結果の要旨

低速電子衝撃によって生成する気相イオンの単分子解離過程の研究は，素反応論の興味ある課題であると共に，質量分析におけるフラグメントイオンの生成機構を明らかにするものとして気相イオン化学の重要な分野である。

有村氏は，気相イオンの解離速度定数の衝撃電子エネルギーに対する依存性を詳細に検討する目的で，半球型の電子エネルギー分析器を使用する半値幅60meVの単色化された電子線源を試作し，これを四重極質量分析計に組込んで有機化合物のイオン化効率曲線の精密測定を可能とした。

同氏は，アルキルベンゼンの質量スペクトル中に現れる$C_7H_7^{+}$イオンの構造を速度論的な立場から検討するためにトルエン，p－キシレン，エチルベンゼンのイオン化効率曲線をイオン化の閾値付近から精密に測定した。さらにこの測定結果より，フラグメントイオン強度と全イオン強度を比較して解離反応の活性化エネルギー並びに頻度因子に対応する2種類のパラメーターを同時決定する理論的手法を新

たに開発し，その適用性の検討を各種の有機化合物について試みた。このようにして決定された両パラメーターを検討し，トルエン及びｐ－キシレンの一部が７員環構造の$C_7H_7^+$イオンを生成すると結論した。

有村氏は，上記の様に気相イオンの単分子反応過程を実験的に詳細に検討し，理論的検討と併せて興味ある結論を得た。また，これらの手法の今後の発展も期待される。よって本研究は，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。