

## 奨励賞

西村俊秀氏〔アップジョンファーマシューティカルズ(株)  
筑波総合研究所準主任研究員, 理学博士〕



〔業績〕 光電子光イオンコインシデンス質量分析法によるイオン  
反応の分子論的機構の研究

西村俊秀氏は昭和55年筑波大学化学研究科博士課程を修了後、筑波大学、アネルバ(株)、米国ネブラスカ大学を経て、昭和63年アップジョンファーマシューティカルズ(株)に入社し、現在に至っている。その間、光電子分光法、光電子—光イオンコインシデンス分光法を中心とした物理化学的手法によりイオン分解反応の研究を継続して行ってきた。同氏の研究の一貫した目標はイオン反応の分子論的機構を実験的、理論的に追求することであり、質量スペクトルの代表的な理論として広く受け入れられている統計理論や質量スペクトルの解釈に有用な経験則に直接的な実験によるメスを加え、それらの妥当性と限界を明らかにするとともに、最先端の化学反応理論に基づいた実験結果の精密な解析を通してイオン分解の統計的取扱いを分子動力学へ発展させる端緒を開いたことは同氏の大きな業績である。研究の概要を以下に紹介する。

RRKM理論や準平衡理論(QET)に代表される統計理論は多くの有機化合物の質量スペクトルの定性的な解釈に成功してきた。しかし、これらの理論計算には遷移状態などの実験的に知り得ないパラメータが多く含まれており、根底にある分子論的機構は実験的にも解明されておらず、ブラックボックスとなっていた。イオン分解過程の動力学の解明は広く一般の反応素過程を理解し、化学反応理論を確立する上でも大きな意義を有している。同氏は、東京工業試験所(現化学技術研究所)において、我が国で最初に光電子分光法と質量分析法とを結合した光電子—光イオンコインシデンス質量分析計を開発し、イオンの構造あるいはエネルギー状態と分解反応との相関を調べる一連の研究を展開した。それまでの研究では装置上の制約から対象が小さな分子に限られていたが、同氏が開発した装置は二重場型TOF分析器を用いた新しい方式のもので、いわゆる有機マススペクトロメトリーで対象とする比較的大きな分子にも適用が可能であった。

同氏はこの方法を用いてアルコールその他の状態選択された分子イオンの初期状態と分解生成物および分解時のエネルギー分配との関係を実験的に調べた。これらの研究の重要な結論は、統計理論の基本仮説の一つである無輻射遷移による内部エネルギーのランダム化が比較的小さな分子では成立しないことを明らかにしたことであり、理論家による反応モデルの再構築を促した。さらに、同氏は、ヘテロ原子を含む分子が非統計的イオン分解を起こす傾向にあることに着目し、それらの分子イオンの励起状態と分解経路との関係をコインシデンス法により研究した。例えば、ギ酸のイオン分解では内部エネルギーと分解速度との間に平行関係が成立しないこと、ジメチルエーテルイオンからメトキシイオンの生成は直接分解によるものであること、基底状態のギ酸メチルイオンからのメタノールイオン生成は第一励起状態への遷移を経て起こることなどを明らかにした。これらは、非統計的イオン分解の存在を直接的に証明するものであり、状態特異的な分解が比較的局在した酸素原子の分子軌道からのイオン化により起こり、ヘテロ原子の存在が非統計的挙動に大きな役割を果たしていることを示す画期的な報告であった。

従来行われてきたイオン反応の理論的解釈は、反応座標上に唯一の遷移状態を考える統計的取扱いに限られており、動力学に立入った研究は非常に少なかった。同氏が行った統計的位相空間理論に基づいた実験結果の解釈は、統計的取扱いと反応動力学とを橋渡しするものとして高く評価される。同氏は、ニトロベンゼンイオンの分解では、反応速度と運動エネルギー放出は異なる遷移状態を仮定する統計理論により説明できるという一見矛盾した結論を実験的に導いた。この結果を説明するために反応座標上に二つの遷移状態を仮定するモデルを提出し、統計的位相空間理論による統一的な説明が可能であることを示した。また、イオン構造と反応に関連して、ギ酸プロピルイオンの主な分解は共通のdystonic中間体を経る転位により進行することを明らかにし、これまで正しいとされていたMc-

Lafferty 転位モデルの一般性を修正する重要な結果を報告した。

これらの研究成果は、イオン分解の動力学を統計理論的観点から解明しようという同氏の努力を強く示しており、「統計から動力学へ」という化学反応の根本的理解をめざした研究を推進する原動力の一つになるものと期待される。以上のように、同氏はイオンの反応動力学に関してエレガントかつ独創的な研究を行い、より深い理解を可能にした。これらの成果は国際的にも高く評価されており、日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められた。

#### 主要論文リスト

- 1) T. Nishimura, Y. Niwa, T. Tsuchiya, and H. Nozoye, Ionic Dissociation of Methanol Studied by Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2222 (1980).
- 2) T. Nishimura, P. R. Das, and G. G. Meisels, On The Dissociation Dynamics of Energy-Selected Nitrobenzene, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6190 (1986).
- 3) Y. Niwa, T. Nishimura, H. Nozoye, and T. Tsuchiya, Photoelectron-Photoion Coincidence Spectrometer with Double Field Mass Analysis, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **30**, 63 (1979).
- 4) Y. Niwa, T. Nishimura, and T. Tsuchiya, Fragmentation of Energy Selected Formic Acid Ions, *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 40 (1980).
- 5) Y. Niwa, T. Nishimura, and T. Tsuchiya, Ionic Dissociation of Ethanol Studied by Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **42**, 91 (1982).
- 6) 丹羽吉夫, 西村俊秀, 土屋利一, 気相イオンの単分子分解—光電子光イオンコインシデンス法による研究, 質量分析, **32**, 17 (1984).
- 7) 西村俊秀, 丹羽吉夫, 気相イオンの単分子分解—統計的位相空間理論, 質量分析, **33**, 69 (1985).
- 8) T. Nishimura and G. G. Meisels, Lifetime of Energy-Selected Molecular Ions above Fragmentation Onset, *Advances in Mass Spectrometry*, **10B**, 1189 (1985).
- 9) P. R. Das, T. Nishimura, and G. G. Meisels, Fragmentation of Energy-Selected Hexacarbonylchlorium Ion, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2808 (1985).
- 10) T. Nishimura, Q. Zha, and G. G. Meisels, Unimolecular Dissociation of Energy-Selected Methyl Formate Ion, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4589 (1987).
- 11) Q. Zha, T. Nishimura, and G. G. Meisels, Fragmentation of Energy-Selected Dimethyl Sulfoxide Ions, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **83**, 1 (1988).
- 12) T. Nishimura, G. G. Meisels, and Y. Niwa, Bimodal Kinetic Energy Release in the Unimolecular Dissociation of Energy-Selected Formic Acid Ion, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4009 (1989).
- 13) Q. Zha, R. N. Hayes, T. Nishimura, G. G. Meisels, and M. L. Gross, A Study of the Metastable Dissociations of Formate Esters: A McLafferty Rearrangement to a Distonic Radical Cation, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1286 (1990).