

エネルギーのいずれと比較しても明らかに大きい。この場合、可能な生成物のすべてが生じる。

上記より、イオンの内部エネルギーに応じてどのようなフラグメントイオンが生成可能かは予想できるが、活性化エネルギーの単純な比較からは、 AB^+ と BC^+ 、あるいは AB^+ 、 BC^+ および A^+ それぞれの相対強度は予測できない。ここで示したモデルからは、可能なフラグメントイオンそれぞれについて似たような、あるいは同じ生成量となることさえ期待しうる。しかし、実際のマスペクトルでは、競合するフラグメンテーション経路からのシグナルの強度比には大きな差が認められる。つまり、ここまでの議論に過度の単純化があったことになる。

エネルギーだけではない

励起状態にあるイオンの単分子分解についての正しい描像を得るためには、生成熱や活性化エネルギーなどの熱力学データだけでは不十分である。

イオンは“意思”をもつだろうか

時折、イオンが意思をもち自ら行動しているような表現が用いられることがある。しかし、イオンは単に内部エネルギーが多く自由度に統計的にばらまかれた結果としてフラグメンテーションを起こしているにすぎない、ということ覚えておく必要がある。何はともあれ、最終的な結果からは、あたかもイオンが特定の経路を“選択”して行動したように見える。

2.5 準平衡理論 (QET)

準平衡理論 (quasi-equilibrium theory: QET) は、イオンの単分子分解とそれによって得られるマスペクトルを理論的に説明するためのアプローチである⁴⁷⁻⁴⁹⁾。QET は、マスペクトロメトリーへの適用を目的とした Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論の拡張であり、マスペクトルに関する理論の中で最重要なもの¹²⁾の一つとなっている。われわれはまず、質量分析計の中での化学反応と、通常の実験室で行われる凝縮相での化学反応との違いを認識しておく必要がある^{50,51)}。質量分析計中ではほとんどすべての過程が高真空条件下（言い換えると高度に希釈された気相）で進行するので、二分子反応が起きることはまれである。イオンの生成と反応が高真空下で進行する限り、質量分析計中の化学は気相において孤立したイオンの化学である。RRKM 理論が仮定するのと同様に、孤立したイオンは周囲と熱平衡の状態にはないものとみなす。イオンが気相で孤立しているということは、エネルギーが他の分子などとの間で授受される代わりにイオンの内部でのみ再分配され、異性化や分解などの単分子反応のみが起こる、ということの意味する。マスペクトロメトリーにおいて単分子反応の理論が極めて重要であること理由はここにある*4。

QET はこの分野における唯一絶対の理論というわけではない。実際、単分子反応の速度定数を記述するための統計理論は、見かけ上 QET に競合するようなものがいくつか示されている^{11,49)}。残念ながら、いずれの理論をもってしても、与えられたイオンのすべての反応について定量的に記述することはできない。それでもなお、よく確立された理論である QET にもとづき、簡略化された表現形式を用いながら孤立したイオンの挙動について十分に洞察することが可能となる。そこで、ここではまず QET の基礎をなす前提から

*4 (訳者注) 後の章で扱われる化学イオン化や、種々の大気圧イオン化法、タンデムマスペクトロメトリーにおけるさまざまな解離手法を用いる場合など、現代のマスペクトロメトリーにおいては古典的な“単分子”条件が成立しない場面にもしばしば遭遇するが、まず基礎を理解するため、本章で扱う単分子の化学についてしっかり学ぶ必要がある。

見てみよう。QET の考え方にもとづき中性分子からイオン、遷移状態と反応速度に関する議論を経て反応生成物へと順次進みながら、気相イオンの化学に関するさまざまな基本概念や定義について学んでいく。

2.5.1 QET の基礎をなす前提

QET によれば、単分子反応の速度定数 k は基本的に遷移状態において反応物がもつ過剰エネルギー E_{ex} の関数であり、 $k(E)$ は、対象となるイオンの内部エネルギー分布に強く依存する。QET では、以下の基本的な前提をおく^{47,52)}。

1. 最初のイオン化は垂直遷移である。すなわち、イオン化の起きる間、原子核の位置と運動エネルギーは変化しない。通常用いられる電子のエネルギーにおいては、価電子のいずれもが除去され得る。
2. 分子イオンは奇数電子系であり、対称性が低い。分子イオンは、本質的に“連続”とみなせるのに十分なくらい多数の低い電子励起状態をもつ。非放射遷移による電子励起エネルギーから振動エネルギーへのエネルギー移動が、核の振動周期に比較し得る時間スケールで進行する。
3. 一般的にこれらの低い電子励起状態は、結合に関して反発性ではない。このため、分子イオンは直ちに解離することではなく、過剰の電子エネルギーが分子全体に振動エネルギーとしてランダムに分散していくのに十分な時間、結合を保ち続ける。
4. 分子イオンの解離反応速度は、いったんイオン全体にランダムに分散したエネルギーが、解離を起こすために必要な活性錯合体配置を形成できる状態へと集まってくるものの確率によって決定される。
5. 同様に、イオンの転位反応（異性化もしくは再配列、転位を伴った解離）も起こり得る。
6. もし、フラグメンテーションを起こす前の分子イオンが十分に大きなエネルギーを保持していた場合、フラグメントイオンに受け継がれるエネルギーも大きくなり、その大きさがフラグメントイオンのさらなる解離に十分であれば分解は順次継続していく。

2.2 節に述べたイオン化過程の特性は、QET の第 1 の前提を正当化するものである。さらに、電子励起が振動励起を伴って進行することは疑いのない事実なので、QET の第 2 の前提も妥当である。

2.5.2 QET の基本

QET はフラグメンテーションの動的な側面に焦点を合わせた理論である。QET では、孤立したイオンの解離に関する反応速度定数 (rate constant) をイオンの内部エネルギー E_{int} と反応の活性化エネルギー E_0 の関数として記述する。これにより、2.4 節までで述べてきた単純な熱力学的な取扱いで不十分だった部分を補うことができる。

QET は、単分子分解の反応速度定数に以下のような表現を与える。

$$k(E) = \int_0^{E-E_0} \frac{1}{h} \times \frac{\rho^*(E_{\text{int}}, E_0, E_t)}{\rho(E)} dE_t \quad (2.17)$$

この式において、 $\rho(E)$ は全エネルギーを E_{int} とする系に対するエネルギー準位の密度、 $\rho^*(E, E_0, E_t)$ は活性化エネルギーを E_0 、反応座標中での並進運動エネルギーを E_t とした際の活性錯合体、すなわち遷移状態におけるエネルギー準位の密度である。反応座標は、実際に解離しようとしている結合を表す。振動自由度の存在から系を多数の調和振動子に近似することにより、この表現は多少単純化される。

$$k(E) = \left(\frac{E_{\text{int}} - E_0}{E_{\text{int}}} \right)^{s-1} \frac{\prod_{j=1}^s \nu_j}{\prod_{i=1}^{s-1} \nu_j^*} \quad (2.18)$$

ここでは、指数は振動自由度 s から解離していく結合に対応する分として 1 を引いた数で与えられる。QET によってイオンのフラグメンテーションを厳密に取り扱うためには、すべての可能な反応についての活性化エネルギーとエネルギー準位の密度を記述する確率関数を知る必要がある。

最も簡略化した形においては、反応速度定数 $k(E)$ を下記のように示すことができる。

$$k(E) = \nu \times \left(\frac{E_{\text{int}} - E_0}{E_{\text{int}}} \right)^{s-1} \quad (2.19)$$

ここで、 ν は振動状態の数と密度によって決まる頻度因子である。頻度因子は、複雑な表現における確率関数を置き換えたものである。こうなると、 E_{ex} の増大とともに反応速度定数が有意に大きくなっていくことが明らかである。

$$k(E) = \nu \times \left(\frac{E_{\text{ex}}}{E_{\text{int}}} \right)^{s-1} \quad (2.20)$$

残念ながら、過剰な簡略化を伴う他のすべての理論と同様、後者の式は解離のしきい値に近いイオンに対して適用するには限界がある。そのような場合には、振動自由度を任意の補正值を用いて求められた有効振動子数に置き換える必要がある⁸⁾。しかし、解離のしきい値より十分に高い内部エネルギーをもつイオンを取り扱う場合、すなわち $(E - E_0)/E \approx 1$ が成り立つ限りにおいては、この関係式は有効であり、さらに指数関数的表現にまで簡略化することも可能である。

$$k(E) = \nu \times e^{-(s-1)E_0/E} \quad (2.21)$$

反応速度定数の計算例 $\nu = 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $s = 16$, $E_{\text{int}} = 2 \text{ eV}$, $E_0 = 1.9 \text{ eV}$ とした場合、反応速度定数 k は $3.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と計算される。 $E_{\text{int}} = 4 \text{ eV}$ で他の変数値が同じ場合、 $k = 6.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ となり、 2.1×10^{15} 倍の増加となる。このことは、過剰エネルギーがわずかだと反応は極めて遅いのに対し、過剰エネルギーがある程度大きくなると反応はとても速く進行することを示している。

2.5.3 反応速度定数とその意味

単分子反応の速度定数のディメンションは**毎秒** (s^{-1}) である。その意味するところは、対象としている過程が 1 秒間に起こり得る頻度であり、たとえば $k = 6.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ は、**個々のフラグメンテーションが平均として $1.6 \times 10^{-11} \text{ s}$ に 1 回起きるといことと等価**である。“平均として”という言葉に注意してほしい。反応速度定数は巨視的な値であり、もともと統計的な概念を含む。すなわち、非常に多くの数の反応粒子を考えた際に意味をもつ数値である。上に述べた例では、1 つひとつのイオンは**平均として $1.6 \times 10^{-11} \text{ s}$ の寿命をもつ**、ということが出来る。しかし、具体的に個々のイオンについて考えた場合、実際の反応は、粒子内部の振動状態に依存して、はるかに早く起こったり、ずっと時間を経てから起こったりすることがあり得る。さらに、反応速度定数が s^{-1} というディメンションをもつことは、二次あるいはより高次の反応であるような濃度依存性はない、ということをも意味する。個々のイオンは気相中でその存在時間全体を通して孤立しており、変化は単分子反応によってのみもたらされる。

2.5.4 $k(E)$ 関数の一般型

一般的な $k(E)$ 関数の形は最大値にいたるまでの左側部分ではイオン化効率曲線と似たような形をしているが、両者を混同してはいけない。過剰エネルギーがゼロに近いと速度定数もゼロに近いが、速度定数は過剰エネルギーがわずかに増えることによって急激に立ち上がる (図 2.9)。しかし、解離反応の速度定数には、解離しようとする結合の振動周波数によって定まる上限がある。解離によって生成した断片同士は、振動によって規定される速度より速く飛び去ることはできない。

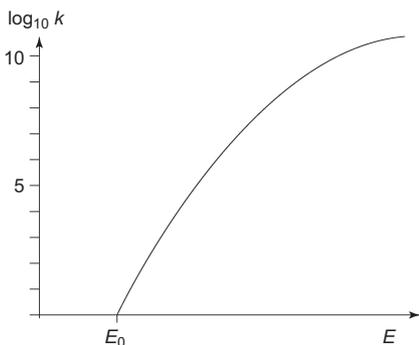


図 2.9 単純化した QET によって求められる E に対する $\log k$ のプロットの一般的な形
 $E=E_0$ では反応は極めて遅い。エネルギーのわずかな増加により、 k は急速に立ち上がる。

2.5.5 反応するイオンの $k(E)$ 関数にもとづいた描像

反応速度定数に関して得た知識を踏まえると、先に示した図 2.8 を違った目で見直すことができる。内部エネルギーが E_{int_a} であるとき、分子イオン ABC^+ は容易に遷移状態 TS_1 を越え、 AB^+ と C^+ を生成する。第 2 の反応の生成物は原理的には生成しうるが、 TS_2 に対する過剰エネルギーが非常に小さいためフラグメントイオン BC^+ の生成はほとんど無視できる程度である。第 3 の経路には到達できない。内部エネルギー値が E_{int_b} の場合、過剰エネルギー E_{ex} は、3 つの経路すべてにおいて実際に生成物の観測が可能な反応速度を与えるのに十分な大きさである。しかし、反応速度定数は E_{ex} に強く依存するので、 TS_3 を越える反応は他の反応に比べると明らかに不利であることが予想される。

2.5.6 単純結合開裂と転位を伴うフラグメンテーション

励起されたイオンの反応は、必ずしも上記したほどに単純なものではない。何十もの原子から構成されるイオンにおいては異なるタイプの反応を含む複数のフラグメンテーション経路が存在する。それら個々の反応についての $k(E)$ 関数がすべて同じになることは決してない⁵³⁾。

同じタイプの 2 つの反応について、それぞれの $k(E)$ 関数は異なった活性化エネルギーから立ち上がる平行した曲線として表される (図 2.10a)。一方、異なるタイプの 2 つの反応の $k(E)$ 関数は、ある特定の過剰エネルギー値で互いに交差する曲線として表される (図 2.10b)。

図 2.10a で示されるような状況の一例は、競争的なホモリティックな単純結合開裂 (homolytic bond cleavage) からなる 2 つの反応経路が存在するような場合である。分子イオンから偶数電子イオンとラジカルが直接的に生成するフラグメンテーションはホモリティックな単純結合開裂である。片方の反応経路は、開裂する結合が異なることに起因して、他の反応経路よりいくぶん高い活性化エネルギーを必要とする ($E_{0_2} > E_{0_1}$) かもしれない。しかし、十分な過剰エネルギーが与えられると、いずれの経路においても反応速度定数は鋭く立ち上がる。より多くのエネルギーがイオンに与えられると結合開裂はさらに速くなる。反