

Ga^+ 1 次イオン TOF-SIMS における有機化合物の開裂推定

—多原子分子における結合解離エネルギーに着目して—

戸津美矢子・高橋元幾・広川吉之助

アルバック・ファイ株式会社 ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

(2002 年 1 月 19 日受理)

An Inference of the Fragmentation of Some Organic Compounds in Ga^+ Primary Ion TOF-SIMS —In Relation to Bond Dissociation Energy—

Miyako TOZU-SEKIYA, Motoki TAKAHASHI and Kichinosuke HIROKAWA

ULVAC-PHI Inc.

370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084

(Received January 19, 2002)

Fragmentation of some organic compounds is inferred in terms of bond-dissociation energies of the atoms in those compounds. A big role of the dissociation energy for the fragmentation can be recognized, but fragmentation and ionization process are complex compared to the case of fragmentation of inorganic compounds. Besides the dissociation energy, proton transfer, formation of sub-stable ion, recombination of fragment radicals, cyclization etc. should be considered during the Ga^+ primary ion irradiation.

1. はじめに

無機化合物の Ga^+ 1 次イオン TOF-SIMS のフラグメント・パターン出現の規則性には化合物構成原子の電気陰性度とその価数が大きな役割を果たし、それにより試料の化学情報を得ることが可能であることを報告した^{1~5)}。

有機化合物の質量分析、とくに気、液体試料の分析に関してはすでに 50 年を超える歴史があり、電子衝撃法によるイオン化法をはじめ、Chemical ionization, 大気イオン化法, Field desorption 法などが応用されている。固体試料に関しては Ar^+ , Xe^+ , Cs^+ を 1 次イオン源とする SIMS に加えて FAB や MALDI などのイオン化法も応用されている。 Ga^+ 1 次イオン TOF-SIMS のスペクトルを眺めると従来のマススペクトルに比較して 1 次イオンと試料間の化学反応, プロトン移動が少ないようであり, また高質量分解能スペクトルを与えている。

無機化合物の場合には 1 次イオン照射による電場生

成, 電子移動, イオン移動, 熱発生そしてスパッタリングが試料表面上, 同時に生じると仮定し電気陰性度に注目したが, 有機化合物の開裂では試料中原子の電気陰性度よりも多原子分子における結合解離エネルギー (以下結合エネルギー) が, かなりの役割を演じているものと考え注目した⁹⁾。しかも分子中原子の結合次数すなわち結合エネルギーと開裂との関連を検討している報告も認められる^{13, 14)}。無機化合物の場合と同じく有機化合物のフラグメントパターンに規則性が認められるなら合成途中や未知試料の化学情報確認が可能となり, 現在データベースとして与えられている参照スペクトル群に, しばしば見られる汚染からのスペクトルなどを気にする必要も無くなることも期待できる^{7, 8)}。

本研究では MO 計算やエンタルピー変化より求められた多原子分子における結合エネルギーが分子の開裂に大きな役割を果たしている可能性があることと化合物の開裂に伴って生じるプロトン移動や準安定イオンの出現可能性なども考慮しつつ 2, 3 の有機化合物群の Ga^+ 1 次イオン TOF-SIMS における出現フラグメントを観察

E-mail: khirokawa@phi.com

Table 1 Average values of bond-dissociation energy (kcal/mol)*.

Bond	Disso. energy	Bond	Disso. energy	Bond	Disso. energy
H-C	98.2	C=N	147	Si-O	90
H-N	93	C≡N	212.6	S-H	31
H-O	110.6	C-O	85.5	S-C	62
C-C	82.6	C=O	178	S-S	51
C=C	145.8	N=O	145	C-F	116
C≡C	199.6	Si-H	70	C-Cl	81
C-N	72.8	Si-C	70	C-Br	68

*: 1 kcal/mol = 0.0433 eV⁽⁵⁾ etc.

し、そのパターン推定の可能性を検討した。

2. 実験^(9~11)

分子中原子間の結合エネルギーについては、すでに MO 計算による報告が認められるが、ここでは参考に教科書やハンドブックなどに与えられている代表的な多原子分子における平均的結合エネルギーの値を **Table 1** に示しておく。これらの値を念頭にフラグメントパターンを観察し、その開裂との関連を検討した^(5, 6, 9, 13, 14)。

その場合、有機化合物中の原子間の平均的結合エネルギーは 90–100 kcal/mol 付近を境として高エネルギー側には C-C, C-N 間の 2 重, 3 重結合あるいはフッ素, 酸素など電気陰性度の高い原子と炭素との結合などが存在すること、n-炭化水素は iso-, ter-に比較して開裂されやすいこと、しかも開裂に際してのプロトン移動や準安定ピークの出現挙動など有機質量分析における諸事項も参考にした^(5, 9, 15, 16, 22)。換言すれば試料表面が Ga⁺ 1 次イオンにより照射された時、そこで電場生成、電子移動、熱発生、イオン化それにスパッタリングなどが同時に進行して出現したフラグメントパターンは、①実験的には約 100 kcal/mol 前後と、それ以下の結合エネルギーでの解離が明らかなこと、②無機化合物からのフラグメントパターンの構成はイオン照射された試料上での電場生成の作用が大きく、1 次イオンのエネルギーは衝突スパッタリングへの寄与が大きいこと^(1~3)、加えて③試料物質がイオン化状態にある多量の一定イオン化電圧物質（この場合は Ga⁺）と共存する場合には共存場所の電子密度がほぼ一定に保持され共存物質中における電場生成、電子移動などが試料物質の組成、状態の影響を受けがたい、いわゆる発光分光における buffer 類似の役割が存在するなどを考慮すると、1 次イオンに使用している Ga のイオン化電圧が 5.99 eV（約 135 kcal/mol）であるため Ga⁺ 1 次イオンが buffer の役割を担い、そこにおけるエネルギー移動は buffer のイオン化電圧以下、約 5 eV すなわち約 100 kcal/mol 以下の作用が大きい可能性があり、イオン照射中は、その状態で precursor の安定供給が持続

するものと仮定した^(23~25)。そして得られたフラグメントパターンは従来の電子衝撃などによる有機化合物のフラグメントパターンと同一のことは少ないとの考えでスペクトルを検討した。もちろん、ある有機化合物群については、その化合物群に共通したフラグメント群が前もって測定してであると有効である⁽⁹⁾。

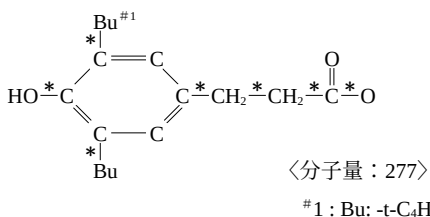
測定試料はクロマトグラフィなどにより目的成分の予備分離などを実施することなく直接 Ga⁺ イオン照射を行うため常温固体状態で比較的安定な有機化合物である。測定条件などは無機化合物の場合と同一であるが、1 部の試料については 5.0 mg 粉末または薄片試料を 10.0 ml のクロロホルムに溶解し清浄なシリコンウエファ上に cationization を生じない厚さになるまで滴下、常温乾燥した^(1~3)。

3. 結果ならびに考察

3.1 高分子添加剤

多くの添加剤が安定剤や可塑剤などとして合成高分子化合物に使用されているが、それらのうち 2, 3 を代表例として取り上げる。

4-hydroxy 3,5-di-t-butyl phenyl propionate 系の高分子添加剤に認められる共通な分子構造は下記のように約 90–100 kcal/mol 以下の結合エネルギー（**Table 1** 参照）で開裂が予測される箇所には*印を付してある（以下同様）。**Table 2** に、この系に共通して出現するフラグメントを示す。



この有機化合物群の開裂に際して準安定イオンの生成も考慮し、出現するフラグメントイオンの構造は開裂に到らない高い結合エネルギーの結合部を含む安定なイオン

構造であること, なども考慮した。

この系の添加剤 Irganox 1076 のスペクトルを Fig. 1 に分子構造を次に示す。負イオンフラグメント群は末端基として親プロトン基, たとえば-O-, -C-C-などを有して出現する。

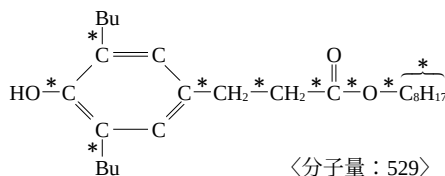


Table 2 Fragments commonly observed from 4-hydroxy 3,5-di-t-butyl phenyl propionates.

m/z	Fragment	m/z	Fragment
277	HdBP-(CH ₂) ₂ -CO-O [#]	115	C ₈ H ₁₈ +H
261	HdBP-(CH ₂) ₂ -CO	93	HO-C ₆ H ₄
259	HdBP-CH=CH-CO	91	C ₆ H ₅ -CH ₂
233	HdBP-(CH ₂) ₂	77	C ₆ H ₅
231	HdBP-CH=CH [#]	73	C ₂ H ₅ -CO-O [#]
219	HdBP-CH ₂	57	C ₄ H ₉
205	HdBP	41	C ₃ H ₅
177	HBP-(CH ₂) ₂	29	C ₂ H ₅
175	HBP-CH=CH [#]	16	O [#]
163	HBP-CH ₂	15	CH ₃
149	HBP		

[#]: dominantly negative fragment

HdBP: 4-hydroxy 3,5-di-t-butyl phenyl radical

HBP: hydroxy t-butyl phenyl radical

図中の各ピークの帰属は上述べたように Table 1, 2 と準安定ピーク出現の可能性ならびにプロトン移動などを考慮しつつ, 原子間, 官能基間で逐次開裂するとした。質量数 530 の分子種ピーク (m/z: 529+H) の直鎖系炭化水素末端から-CH₂が逐次解離して行き, その他は安定イオンピークとして出現し, その間にはプロトンの付加, 脱離による質量数の移動が認められる。

しかし, 準安定イオンピーク出現を予想する近似式:

$$m^*$$

$$m_1 \rightarrow m_2 + n, \quad m^* = (m_2)^2 / m_1$$

(m₁ は親イオンまたはフラグメントイオンの質量数, m₂ は開裂により生じたフラグメントイオンの質量数, m* は出現準安定イオン相当の質量数, n は電荷を持たないフラグメントの質量数) から計算した準安定フラグメントピークの存在も考慮すると開裂の順序は質量数 205 のピークから質量数 177 や 163 のピークが解離するのでな

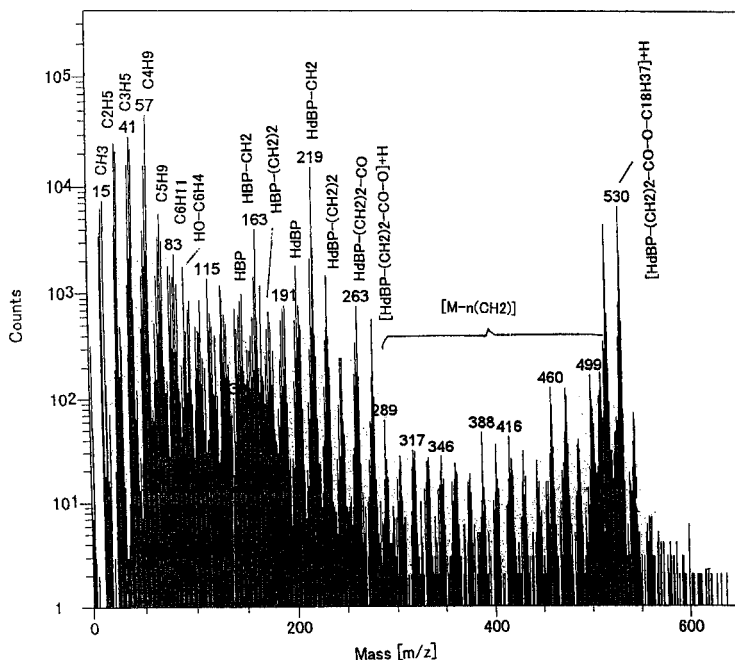
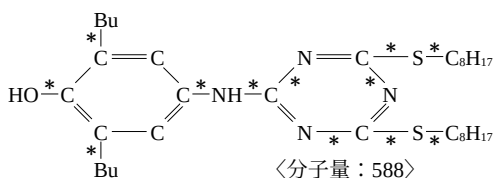


Fig. 1 Positive ion spectra of Irganox 1076. HdBP means 4-hydroxy 3,5-di-t-butyl phenyl radical. HBP means Hydroxy t-butyl phenyl radical. M means HdBP-(CH₂)₂-CO-O-C₁₈H₃₇.

く、むしろ 149 や 93 のピークが解離することが Fig. 1 で帰属したフラグメン構造からも推定される^{15, 16)}。

しかし 4-hydroxy 3,5 di-t-butyl phenyl propionate 系でも Irganox 1010: $[\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2]_4\text{C}$ はネオペンタン構造の中心にある ter-C^+ イオンは極性効果のため安定で分子種イオンとして質量数 1175 の弱い負イオンピークを与える。しかも正イオン側では propionate 群共通な質量数 277 以下のフラグメント群 (Table 2 参照) と約 100 kcal/mol で解離するメタン構造を含んだフラグメント群が出現している^{8, 11)}。そのためフラグメントパターンの推定は n-炭化水素を末端基とした Irganox 1076 などより困難で純粋化合物からの参照スペクトルとの対比検索による定性分析の方が容易とも考えられる。

次に 4-hydroxy 3,5-d-t-butyl phenyl 構造が共通であるが propionate 系でない高分子添加剤 Irganox 565 の正イオンスペクトルを Fig. 2 にその分子構造を次に示す。



分子種イオン ($m/z: 589=M+H$) が大きく出現し結

合エネルギーの差による開裂を考慮すると $-\text{C}_6\text{H}_{17}$ 基から $-\text{CH}_2$ が逐次解離し、生成したフラグメントが質量数 205 以下に 4-hydroxy 3,5 di-t-butylphenyl 基からのフラグメント群と重複して出現してくる可能性がある。

また 3,5-di-t-butyl 4-hydroxy benzyl 系化合物である Irganox 3114: tris(3,5-di-t-butyl 4-hydroxy benzyl) iso cyanate は 1 分子中 3 個の 4-hydroxy 3,5 di-t-butyl benzyl 基を含んで、その分子構造は次に示すように一見、複雑であるが結合エネルギー 90-100 kcal/mol 以下の結合部が連なる中心部が容易に開裂して強い $\text{HdBP}-\text{CH}_2-(m/z: 219)$ の正イオンと $\text{NCO}(m/z: 42)$ の負イオンを与える。

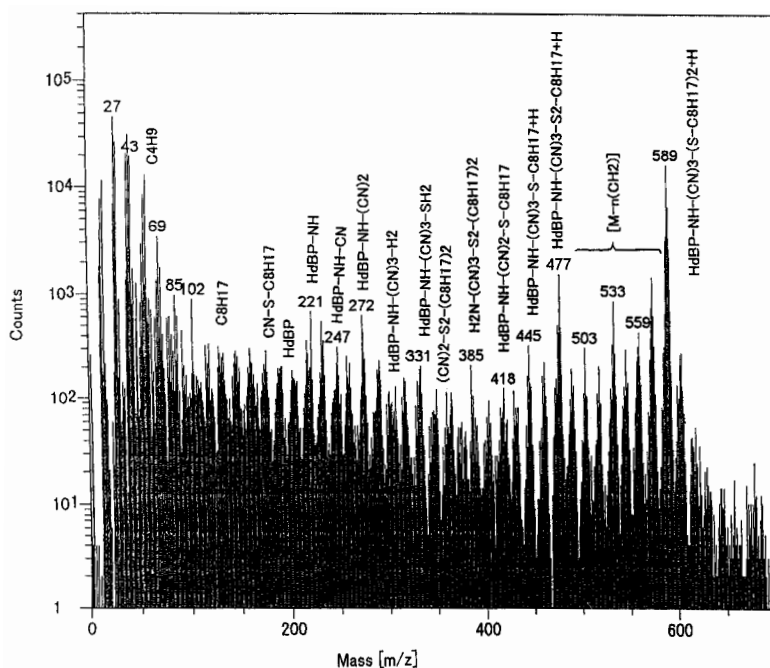
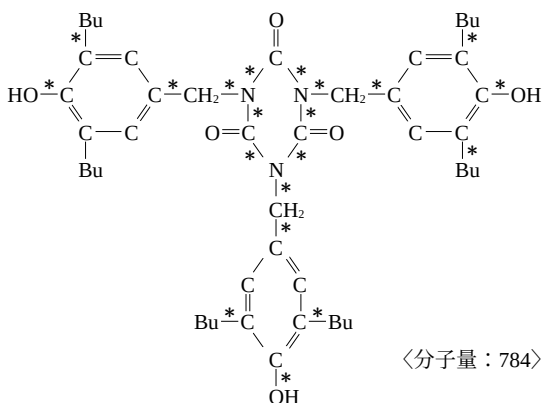
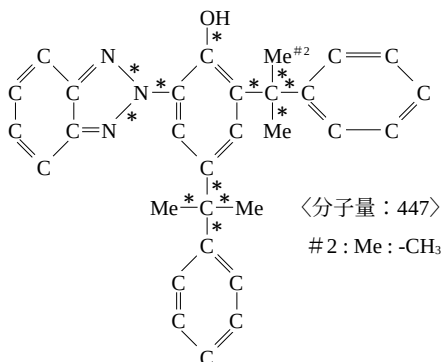


Fig. 2 Positive ion spectra of Irganox 565. HdBP means 4-hydroxy 3,5-di-t-butyl phenyl radical. M means $\text{HdBP}-\text{NH}-(\text{CN})_3-(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{17})_2$.

Benzo-triazole 系の高分子添加剤 Tinuvin 234 は下記構造の 2-[2'-hydroxy 3',5'-bis(α,α -dimethyl benzyl)] phenyl benzo triazole であり,

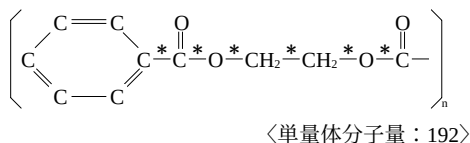


得られた Fig. 3 中の各正イオンピークは同じく結合エネルギーを考慮して帰属される。Benzo-triazole 基, フェニル基, メチル基の逐次開裂により生成したフラグメントは質量数 448 (M+H) 分子種イオンから質量数 100 前後のイオンまでプロトン移動を伴いながら出現し, しかも製造原料より混入したと見られる Cl と, その化合物のピークも混在している。そして質量数 119 の dimethyl-benzyl 正イオンと質量数 118 の benzo-triazole 負イオンが強く出現している。

3.2 PET

PET は現在最も広く使用されている高分子材料の一つである。それはテレフタル酸とエチレングリコールのエステル反応による縮重合高分子化合物でフェニル

基, -C=O, -O-, -CH₂-CH₂-が直鎖型に結合している構造である。



同様に結合エネルギー約 90-100 kcal/mol 以下の結合部で開裂が起るとし, 3 量体 (M/z: 577) から逐次開裂するとして正イオンピークを帰属したのが Fig. 4 である。この帰属結果はすでに報告した結果と一部異なり, 質量数 445 のピークは, かなり強く出現しているにもかかわらず (Fig. 4 上) 逐次開裂の過程に入らない¹⁰⁾。それは, このピークに関与する準安定イオンピークの出現が計算, 観察上認められないこと, PET の構造上ベンゼン環パラの位置に官能基があり環化反応は起き難く, しかもクロロホルム溶解試料 (Fig. 4 上) と表面をヘキサンで拭き取った試料 (Fig. 4 下) を比較するとクロロホルム溶解試料の方に質量数 445, 259, 219, 205, 163, 57 などのピークが溶解性の差で強く出現していることがわかる。

これらのことより 445 のピークは主として octyl または nonyl phthalate か mellitate 系などの可塑剤, そして 259 以下のピークは主としてフェノール系酸化防止剤などからの優先的溶解により出現してきたものと推定した (Table 2 参照)²¹⁾。しかし, これら質量数 219 以下のフラグメントの中には PET に由来するものの存在も否定でき

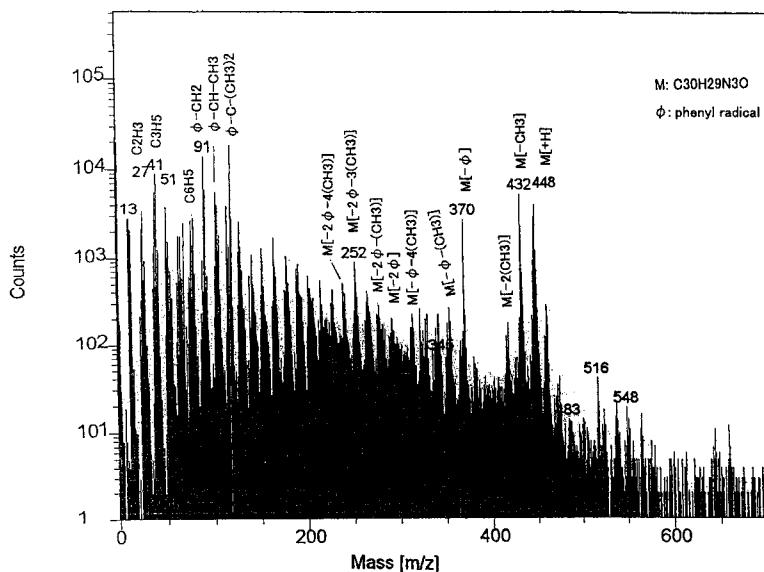


Fig. 3 Positive ion spectra of Tinuvin 234.

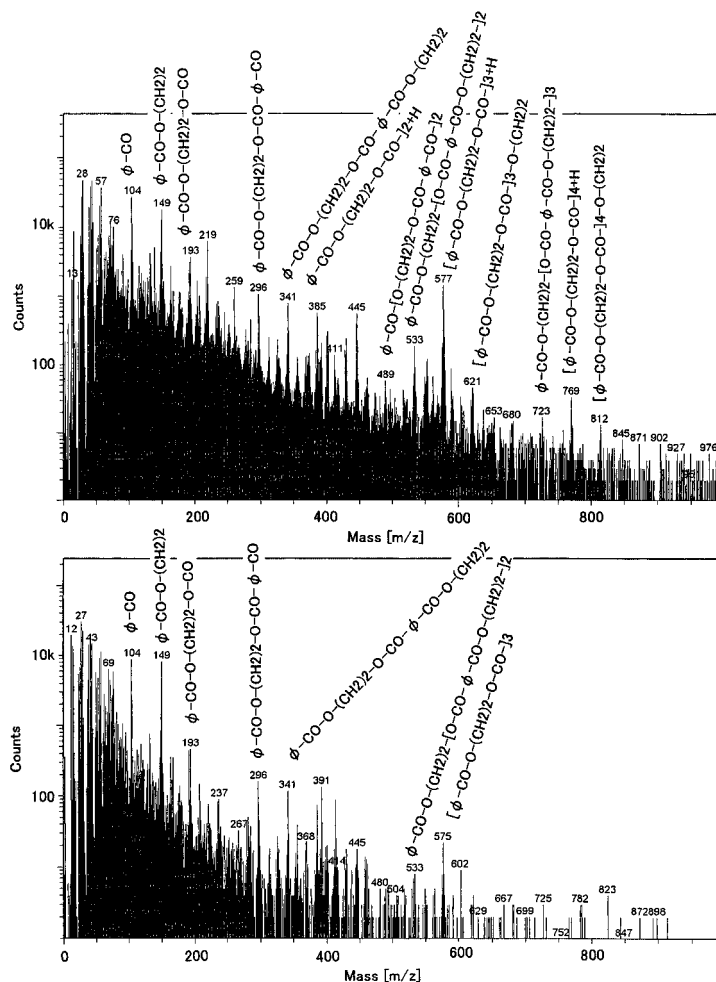
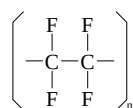


Fig. 4 Positive ion spectra of PET, dissolved in CHCl_3 (top) and wiped with hexane (bottom). ϕ means phenyl radical.

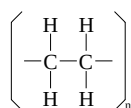
ない。さらに1次イオンとして親酸素の Cs^+ イオンを使用する場合は高分解スペクトルの測定により, Fig. 4 に示したフラグメント群と同時に $-\text{CO}-\phi-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\phi-\text{CO}-\text{OH}$ (m/z : 341), $-\text{CO}-\phi-\text{CO}-\text{OH}$ (m/z : 149) (ϕ : フェニル基) などの同時出現を考慮する必要がある¹⁷⁾。

3.3 Poly vinyl 系 polymer

Poly vinyl 系高分子化合物として PTFE と PE の分子式は, それぞれ



〈単量体分子量: 100〉



〈単量体分子量: 28〉

で与えられる。結合エネルギーからは C-C 間と C-H 間の開裂が C-F 間のそれに比較して容易に生ずることが予想される。そして PTFE は C-F 間の結合エネルギーが大きく Ga^+ イオン照射による開裂は C-H 間の解離と異なり, 解離した C が測定されても解離した F は, その化学反応性から測定されることは稀であると予想される。PTFE のフラグメントパターンは各フラグメントイオンの基本結合が C=C, あるいは ter-アルカン構造などのようにイオン形態として安定な F 化合物で形成されると推定した。Table 3 に質量数約 200 以下の出現推定フラグメント群を Fig. 5 に PTFE の測定結果を示す。 C_3H_6 (m/z : 150) のようにイオンとして安定構造を形成しない 2, 3 のフラグメントの強度は低い, 殆どのピークは推定どおりに出現している。

Table 3 Fragments inferred to be delivered from PTFE.

$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array}$	$\text{CF}_3(69), \text{CF}_2(50), \text{CF}(31), \text{C}(12)$
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{F}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\text{C}_2\text{F}_5(119), \text{C}_2\text{F}_4(100), \text{C}_2\text{F}_3(81), \text{C}_2\text{F}_2(62), \text{C}_2\text{F}(43)$
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \quad \\ \text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\text{C}_3\text{F}_7(169), \text{C}_3\text{F}_6(150), \text{C}_3\text{H}_5(131), \text{C}_3\text{H}_4(112),$ $\text{C}_3\text{F}_3(93), \text{C}_3\text{F}_2(74), \text{C}_3\text{F}(55)$
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \quad \quad \\ \text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\text{C}_4\text{F}_9(219), \text{C}_4\text{F}_8(200), \text{C}_4\text{F}_7(181), \text{C}_4\text{F}_6(162), \text{C}_4\text{F}_5(143),$ $\text{C}_4\text{F}_4(124), \text{C}_4\text{F}_3(105), \text{C}_4\text{F}_2(86), \text{C}_4\text{F}(67)$

一方、PE の場合の正イオンマスペクトルは Fig. 6 のように得られた。単純に C-F と C-H 間の結合エネルギーの値が近ければ Table 3 の各フラグメントの F が H に置換した質量数のピークが出現すれば良いことになる。しかし質量数 20 以上のスペクトルでは質量数奇数のピークが強く出現している。このことは PE が PTFE と異なり C-H 間の結合エネルギーが低くプロトン移動が容易で準安定ピークの出現が質量数 1 ごとに生じることとイオンとして安定構造のフラグメントを高効率に計測しているためと考えられる。例えば C_3H_7 からの開裂からは $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH=}\dot{\text{C}}\text{H}$, $\text{CH}_2\text{=}\dot{\text{C}}\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\dot{\text{C}}$, $\dot{\text{C}}\text{H-CH=CH}$ のように主鎖が構造的に安定なイオン群として出現する。さらに質量数奇数フラグメントが奇数ならびに偶数フラグメントに開裂する際に奇数質量数準安定フラグメントを与えている。これは質量数偶数がプロトン移動による水素イオン脱離、付加反応すなわち $2\text{C}_3\text{H}_4\rightarrow\text{C}_3\text{H}_3+\text{C}_3\text{H}_5$ あるいは $2\text{C}_3\text{H}_6\rightarrow\text{C}_3\text{H}_5+\text{C}_3\text{H}_7$ を経て安定な質量数奇数フラグメントイオンとなるためとも考えられる。もちろん強度は装置の感度係数やイオンの脱出効率なども考慮する必要がある。PTFE と PE は合成上、構造上 Poly ethylene 結合であるため両化合物に共通した開裂の規則性が考えられ、両者の出現フラグメントの分子式を C_mX_n とすれば $(2m+1) \geq n$ の規則性に従うことがアルカン系炭化水素の分子式より予測できる。事実 PTFE, PE の強いピーク群は、この規則にしたがって出現している。そして Fig. 5 に見られるように PTFE は結合エネルギーから見てイオンとして安定形態となる $\text{C}_m\text{F}_{(2m-1)}$ のピーク群、すなわち

$(2m+1)=n$ を満足しているピーク群が強く出現している。

PTFE と PE の中間構造と見なせる PVdF: $(-\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-})_n$ と PVF: $(-\text{CHF-CH}_2\text{-})_n$ の場合はこれらのフラグメントの分子式を $\text{C}_m\text{H}_x\text{F}_n$ とするとフラグメントイオン群は PVdF については $(x+n) \leq (2m+1)$ と $2m \geq x$, $x \leq 2n$, PVF では $(x+n) \leq (2m+1)$ と $m \leq x$, $2x \geq n$ の関係を満たす規則性の下に出現する。しかし PVdC や PVC のように結合エネルギーが低い C-Cl 結合を含むポリマーから Cl はイオン照射により殆ど解離して炭化水素系のピークが優先的に出現し、C-Cl 結合を持つピークは非常に弱い。また PMMA のように側鎖が構造上、結合エネルギーから見て多数の低質量数フラグメントに解離しやすい場合には低質量数フラグメント生成と共にプロトン移動、そしてそれらの再結合が存在するようである^{7, 8, 10)}。

Poly styrene (PS) は主鎖が PVF などと同じく、側鎖である F をフェニル基で置換した PVF 開裂の規則性に従う。しかしフェニル基すなわち共鳴、共役 2 重結合型構造であるベンゼン環の存在と、それに対するイオン照射、電場形成、電子移動、イオン生成などのために環化反応の存在が認められる。それにより生じた質量数 115 以上のフラグメントイオンは低い強度で、ある規則性のもとに出現している。PS 系のフラグメント中で比較的強く出現する質量数 91 のピークは Ga^+ 1 次イオンにより固体試料の試料をイオン化した場合に 7 員環のトロピニウムイオンが 5 員環の質量数 65 のシクロペンタジェニルイオンを伴って出現しているのか、ベンジリイオン

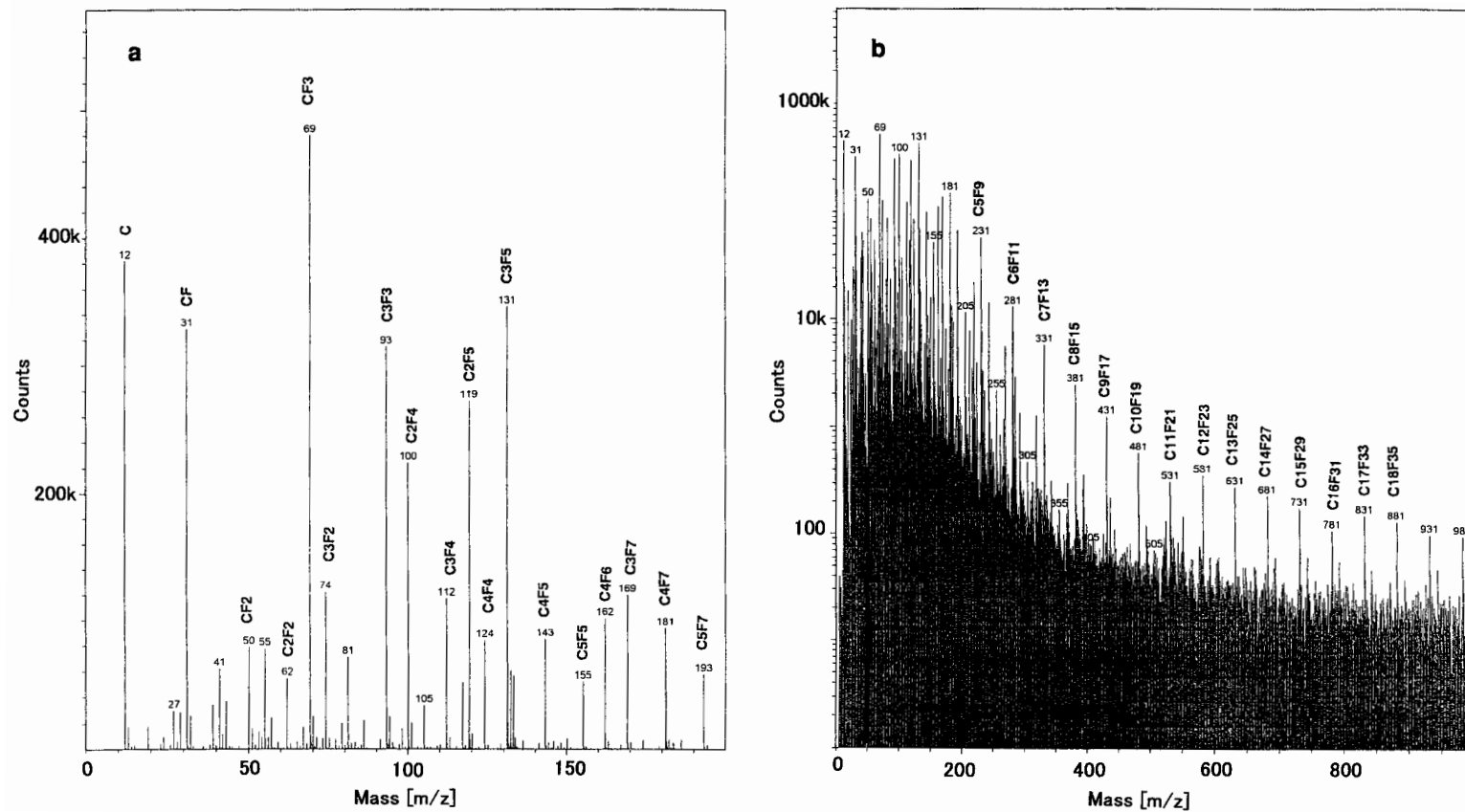


Fig. 5 Positive ion spectra of PTFE, low mass number side (a) and high mass number side (b).

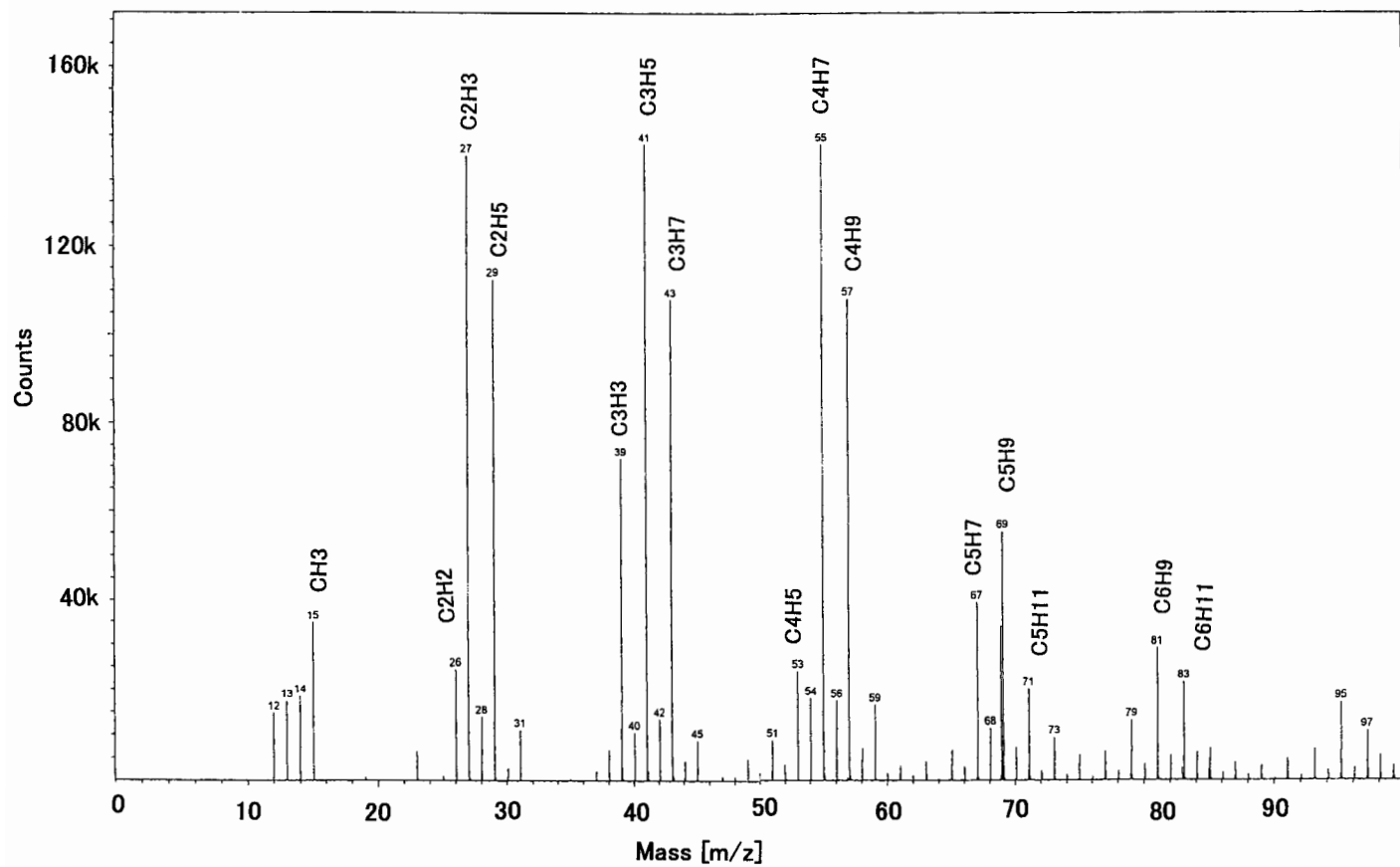


Fig. 6 Positive ion spectra of PE.

が5員環のシクロペンタジェンイオンとともに出現しているのかは検討しなかった。しかし質量数91のフラグメントが77のフラグメントに開裂する場合には上記の5員環ピークと同じ質量数65の準安定ピークが出現すると計算できる。また実験をしていないがゴムのように共役2重結合を持つButadiene系ポリマーもイオン照射により環化反応を生じる可能性があると考えられる¹⁰⁾。

3.4 Poly dimethyl siloxane¹⁾

直鎖型高分子化合物の1つで酸素と結合したSiを直鎖の基幹とする高分子化合物, Poly dimethyl siloxane の構造は



で結合エネルギーから Si-CH₃ 間での解離が予測される。得られた正イオンスペクトルを Fig. 7 に示す。このフラ

グメントパターンを支配している規則性は他の有機高分子と異なり, 化合物の基幹構造を構成する Si, 酸素の電気陰性度が大きい効果を示す。すなわち正イオンフラグメント中で強く出現しているピーク群は Si の価数を+2 または+4, 酸素のそれを-2, -H, -CH₃ のそれを-1 とすると {(価数4のSiの原子数×4)+(価数2のSiの原子数×2)} - {(酸素の原子数×2)+(HおよびCH₃の数)} = +1 で示され, 負イオンでは右辺が-1となる。しかも末端Siの価数は+4としてピークの帰属を推定しても Fig. 7 に示すように, それらが価数+2のSiの位置と入れ替わっても, この関係は成立し大きい意味では無機化合物のフラグメントパターン出現の規則性を示す^{1~3)}。しかも各ピーク周辺には開裂の過程で生じた準安定フラグメントと見られるピーク群や強いプロトンピークの存在でわかるようにプロトンの脱離, 付加によると見られる小ピーク群が付随している。そして正イオン群では質量数103のピークから質量数73のピーク, 同

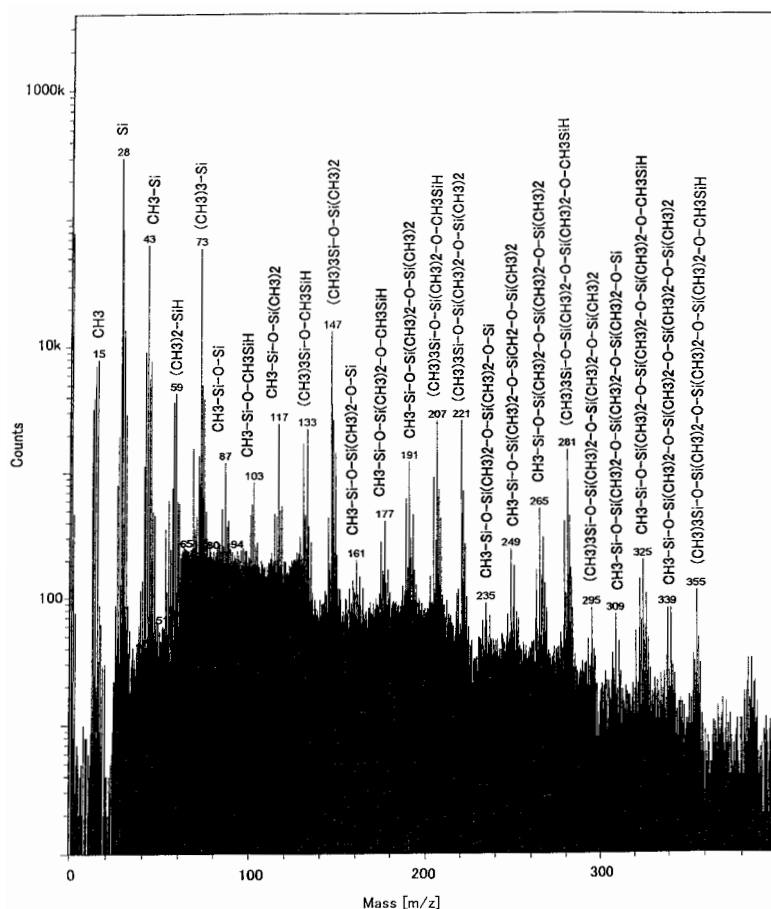


Fig. 7 Positive ion spectra of dimethyl siloxane.

じく 177 から 147, 249 から 221, 309 から 281 への各ピークの開裂可能性は殆ど無いことが準安定ピーク出現可否の計算やフラグメント構造からも推定できる。またこれらフラグメントのうち質量数 59, 103, 177, 207 などは末端基が $\text{CH}_3\text{-O-}$ となることも予想される高分解スペクトルによる判別が可能であるはずであるが、前述の規則性が成立せず、しかも Si-C の結合エネルギー (約 70 kcal/mol) は Si-O のそれ (約 90 kcal/mol) よりも低いため末端基が -O- 、質量数 59, 60, 75, 119, 149, 223 などの負イオンフラグメントとして出現しているものと判断できる。すなわち Poly dimethyl siloxane のように有機、無機の中間の結合様式の化合物からのフラグメントパターンは構成原子の電気陰性度とその価数そして結合エネルギーの寄与を受けて出現する。

3.5 その他、天然有機化合物など

以上、限られた有機化合物群であるが測定試料を固体状態で表面分析が可能である Ga^+1 次イオン TOF-SIMS において化学的パラメータの 1 つである多原子分子における原子間の平均的結合エネルギーの関与を 1 つの柱として、ある程度までフラグメントパターンを考察できた。一方 C=C, N=N, C=N など高い結合エネルギーの官能基を含む複素環式化合物、天然有機化合物などからは、かなり安定な分子イオンを保持したフラグメントが出現する。その例としては高分子添加剤からの benzo triazole, benzo imidazole などのフラグメントは、それ自体殆ど開裂することなしで出現し、ステロイド: Prednisolone sodium metalfobenzoate ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NaO}_9\text{S}$, 分子量: 566) は結合エネルギーから見て sodium metalfobenzoate 部のみ解離、開裂するとの予想どおりのフラグメントパターンを与え、Theophylline ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$, 分子量: 180) は imidazole 構造が安定であり、安定な色素を構成する Cu-フタロシアニン化合物はその構成部の 1 単位: $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{-Cu}$ が強いピークを与える。セルロース類は安定であるが、単糖類、2 糖類は結合エネルギーの低い -O- 、 -OH 基の隣接部で開裂しやすいこと、そして Glycerolmonostearate ($\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_4$, 分子量: 358) なども結合エネルギーを目安にして開裂箇所の予測が可能である^{9, 18-20)}。

4. おわりに

イオン照射により試料表面での電場生成、電子移動、イオン移動、熱発生そしてスパッタリングなどの同時発生を考慮しつつ Ga^+1 次イオン TOF-SIMS による無機化合物とくにイオン結合性化合物から得られるフラグメントパターンは化合物中、各原子の電気陰性度と、それらが多原子分子中で取り得る価数から比較的単純な規則性のもとに出現することを報告した¹⁻³⁾。

一方、共有結合が主体である多数の有機化合物群は同じイオン照射条件下でも無機化合物群と異なり、多原子分子における平均的結合エネルギー、プロトン移動や準安定フラグメントの生成などを考慮することにより、ある程度までフラグメントパターンの推定が可能であった。ただ Ga^+1 次イオン以外、 Cs^+ や Ar^+1 次イオンとで、その照射条件によっては開裂の様相が変化する可能性があること、また高真空中イオン照射条件下ではフタル酸と、そのエステル類のように脱水反応が生じたりフラグメントイオン間の再結合や共役 2 重結合を持つ化合物の環化反応なども認められた。しかも dimethyl siloxane のように無機化合物と有機化合物の中間的または混合的結合状態の化合物は電気陰性度の効果と結合エネルギーの寄与を受けているとしてフラグメントパターンの推定が可能であった。

もちろんフラグメントパターンは各フラグメントの強度変化を伴いながら出現する。そのため定量測定に応用できるフラグメントパターンを、かなりの有機化合物について推定可能とするには、フラグメントの生成確率、イオン化効率、イオン移動、スパッタ効率など共に装置の透過関数などを含んだ感度係数が各測定条件や試料マトリックスなどを考慮して求め使用される必要がある。

文 献

- 1) 李 展平, 広川吉之助: 表面科学 **23**, 306 (2000).
- 2) K. Hirokawa, Z. Li and A. Tanaka: *Fresenius J. Anal. Chem.* **370**, 348 (2001).
- 3) 李 展平, 星 孝弘, 広川吉之助: 表面科学 **21**, 651 (2000).
- 4) L. Pauling: "The Nature of Chemical Bond" (Cornell University Press, New York, 1960).
- 5) G.C. Pimentel and R.D. Spratley: "Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics" (Holden-Day, Inc., 1969); 千原秀昭, 大西修一訳 "化学結合—その量子論的理解—" (化学同人, 1974).
- 6) 日本化学会編: "化学便覧—改訂版—4 版, 基礎編 II" (丸善出版, 1993).
- 7) D. Briggs, A. Brown and J.C. Vickerman: "Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)" (John Wiley & Sons, Chichester, 1989).
- 8) J.C. Vickerman, D. Briggs and A. Henderson: "The Static SIMS Library, Part 1 and Part 2" (Surface Spectra Ltd., Manchester, 1998).
- 9) 高橋元幾, 広川吉之助, 島田晋吾: 表面科学 **21**, 193 (2000).
- 10) 戸津美矢子, 高橋元幾, 星 孝弘, 広川吉之助: 表面科学 **21**, 806 (2000).
- 11) 高橋元幾, 星 孝弘, 広川吉之助: 表面科学 **22**, 671 (2001).

- 12) A. Benninghoven: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1023 (1994).
- 13) M. Kudo, T. Nishiyama, T. Hoshi and K. Endo: "Secondary Ion Mass Spectrometry-SIMS X" (John Wiley & Sons, Chichester, 1995) p. 779.
- 14) 長沼康弘, 曾我雅康, 星 孝弘, 遠藤一央, 一戸裕司, 工藤正博: *表面科学* **19**, 469 (1998).
- 15) 日本化学会編: "第4版 実験化学講座, 基礎操作 I" (丸善出版, 1993).
- 16) 日本化学会編: "実験化学講座 14, 質量スペクトル" (丸善出版, 1966).
- 17) S. Reichmaier, J.S. Hammond, M.J. Hearn and D. Briggs: *Surf. Interface Anal.* **21**, 739 (1994).
- 18) A.M. Belu, M.C. Davies, J.M. Newton and N. Patel: *Anal. Chem.* **72**, 5625 (2000).
- 19) 高橋元幾, 李 展平, 戸津美矢子, 諸橋智彦, 星 孝弘, 大岩 烈, 広川吉之助: 日本表面科学会第19回講演大会 (1999) 講演要旨集, p. 101.
- 20) 宗山悦博: アルバック・ファイ大阪技術セミナー (2001) 要旨集, p. 43.
- 21) 梅沢善夫, 澤田嗣郎, 中村 洋編: "最新の分離・精製-検出法-原理から応用まで" (エヌ・ティー・エス, 1997).
- 22) R.T. Morrison and R.N. Boyd: "Organic Chemistry, 4th ed." (Allyn & Bacon, Boston, 1983).
- 23) P.W.J.M. Boumans: "Theory of Spectrochemical Excitation" (Plenum Press, New York, 1966).
- 24) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: *Anal. Chem.* **57**, 2901 (1985); *Spectrochim. Acta* **46B**, 269 (1991).
- 25) A. Benninghoven: *Proceeding of SIMS II* (Springer, Berlin, 1979) p. 116.