

COMMENTARY

基礎から学ぶマスペクトロメトリー／質量分析の源流

第4回 光イオン化法の特徴

Fundamentals of Mass Spectrometry —Fundamental Aspects of Photoionization of Molecules—

田中健一郎^{1*}・小谷野猪之助²Kenichiro TANAKA^{1*} and Inosuke KOYANO²¹ 理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター RIKEN SPring-8, Sayo, Sayo-gun, HYOGO, JAPAN² 姫路工業大学 (現 兵庫県立大学) 名誉教授 Professor Emeritus of University of Hyogo

Fundamental aspects of molecular photoionization are described in comparison with electron ionization, emphasizing the difference in the threshold behavior.

(Received May 25, 2009; Accepted May 25, 2009)

1. はじめに

質量分析法に使われている要素技術は、試料のイオン化、分析、検出の三つに大別できる。その中で、イオン化は、最も基本的な技術であり、現在では、目的に応じてさまざまな方法が使用されている。歴史的には、電子イオン化法が最初に使用され、数多くの分子のマスペクトルがデータベース化されているので、現在においてもイオン化技術の主流である。電子イオン化では、一般に、制御が容易でイオン化確率が比較的高い 70 eV 前後のエネルギーをもつ電子線が使用される。この場合、親イオンだけでなくフラグメントイオンが生成して、前述したマスペクトルを与える。そのため、複雑な分子や混合試料の質量分析においては、質量スペクトルの解釈が複雑になることが多い。一方、1956年に Lossing & Tanaka¹⁾が開発した光イオン化質量分析法では、希ガスの共鳴線 (例えば、Kr の 1,236 Å (10.03 eV), 1,165 Å (10.64 eV)) による光イオン化が使用された。光イオン化を使用した質量分析法では、後述するように、イオンのフラグメント化が抑制され、親イオンがおもに観測されるため、質量スペクトルの解釈が容易である。ここでは、光イオン化の原理と特徴を電子イオン化と対比させて概要を述べる。なお、さらにその詳細については、小谷野による解説²⁾を参照されたい。

2. 光イオン化の特徴

A. イオン化のしきい値

光イオン化が起こればイオンと自由電子 (光電子) が生成し、イオン化に関与した光子は消滅する。この過程はエネルギー保存則に従い、光のエネルギー ($h\nu$) とイオン化エネルギー (E_i) の差 (余剰エネルギー: $h\nu - E_i$) は自由電子が運動エネルギーとして受け取る。一方、エネルギー E_0 の電子によるイオン化では、イオン化に関与した電子は消滅せず、余剰エネルギー ($E_0 - E_i$) を入射電子と放出された自由電子が分担して受け取る。これらの過程は次の反応式で表すことができる。



この両者の違いが、イオン化断面積やイオン化断面積の入射エネルギー依存性 (イオン化効率曲線) に大きく反映される。

イオン化のしきい値 (threshold) よりわずかに上で両者の微視的振舞いを考察すると、光イオン化ではエネルギーの小さな一つの電子がイオンから離れればよいが、電子イオン化ではエネルギーの小さな二つの電子が離れなければならない。余剰エネルギーが無限に小さい極限を考えると、光イオン化の場合には離れていく一つの電子にこの余剰エネルギーが与えられるので、運動エネルギーがゼロに近い電子として飛び出すことができ、イオン化確率はしきいエネルギーのところで鋭く立ち上がる。これに対して、電子イオン化の場合では、運動エネルギーがゼロに近い二つの電子がイオンの周りに存在することになる。片方の電子がいくばくかの運動エネルギーで飛び去ると、残された電子

* Correspondence to: Kenichiro TANAKA, RIKEN SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, JAPAN, e-mail: kentanaka@spring8.or.jp
田中健一郎, 理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター, 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

n	イオン化過程の型	確率曲線の形
0	① $A+h\nu \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e$ ② $A+h\nu \rightarrow A^* \rightarrow B^+ + C^-$ ③ $A + e \rightarrow A^-$	
1	④ $A+h\nu \rightarrow A^{++} + e$ ⑤ $A + e \rightarrow A^* + e \rightarrow A^+ + 2e$ ⑥ $A + e \rightarrow A^* + e \rightarrow B^+ + C^- + e$	
2	⑦ $A+h\nu \rightarrow A^{++} + 2e$ ⑧ $A + e \rightarrow A^{++} + 2e$	
3	⑨ $A + e \rightarrow A^{++} + 3e$	

Fig. 1. イオン化過程のしきい則

はその分のエネルギーを失って、イオンから飛び出せなくなる。この状態は、中性分子の高いリユードベク状態に対応する。つまり、電子イオン化の場合には、しきい値でのイオン化の確率は限りなくゼロに近い。余剰エネルギーが増せば、他方の電子もイオンから飛び出すことができるようになり、イオン化の確率がしだいに大きくなる。

電子イオン化の確率が、しきい値の近傍で限りなくゼロに近く、余剰エネルギーの増加とともに直線的に増加することは古くから興味もたれ、理論研究がなされてきた。Wannier³⁾は、しきい値近傍での確率曲線は余剰エネルギーの1.127乗に比例すると主張して、次の式を提案した。

$$\sigma_i \propto (E_0 - E_c)^{1.127} \quad (3)$$

ここで、 σ_i はイオン化確率、 E_0 は入射電子エネルギー、 E_c はしきい値である。この式において、余剰エネルギーの1.0乗ではなく、1.127乗に比例するということは、先に述べたように、しきい値の直近では、折れ曲がりではなく、限りなくゼロに近く滑らかに増加することを意味している。

式(3)は、イオン化の方法によらず成り立ち、今日しきい則 (threshold law) と呼ばれている次の式に一般化されている。

$$\sigma_i \propto (E_0 - E_c)^{n-1} \quad (4)$$

ここで、 n は衝突領域から離れていく電子の数である。この式は、イオン化確率は余剰エネルギーとそれを持ち去る自由度(電子)の数にだけ依存することを表している。このしきい則をいろいろなイオン化過程に適用した例をFig. 1に示す。この法則に従うと、電子による1個のイオン化⑧では $n=2$ なので、確率曲線は余剰エネルギーの1.0乗(折れ線形)となる。光による1個のイオン化④では $n=1$ で余剰エネルギーの0乗(ステップ形)となり、 $E_0 = E_c$ で一定値まで鋭く立ち上がり、 $E_0 > E_c$ では次のしきい値(イオンの励起状態)が現れるまでエネルギーによらない一定値をとる。そのほか、電子による自動イオン化過程⑤や光による自動イオン化過程①(後述)では最初の過程が中性状態への励起であるために、それぞれステップ形($n=1$)、デルタ関数形($n=0$)となるなど、おおまかな確率曲線の形をうまく説明できる。

B. イオン化効率曲線の構造

いま、Fig. 2(a)に示すようなエネルギー準位をもつ分子XY(X, Yは原子または原子団)に単色光を照射してイオンを観測する場合を考える。簡単のために分子は始め振動、回転状態も含めた単一状態XY(0)(基底状態)にあるとする。また、光の強度は各波長で一定であるとする。イオン状態XY⁺, XY⁺⁺, …には振動、回転の励起状態1, 2, 3, …が付随している(通常の実験では、回転準位が分離されるほどの高分解能を用いることは少ないので、1, 2, 3, …は、振動準位と考えておく)。多原子分子では多くの振動モードがあり、各モードの振動励起が入り混じってくるので、0, 1, 2, …の間隔は一般的には不規則になる。

イオンは、光の振動数がXY(0)とXY⁺(0)のエネルギー差 E_0 に相当する値 ν_0 ($E_0 = h\nu_0$)に達しないときには当然生成されず、 ν_0 で初めて現れる(この E_0 はXYの断熱第一イオン化エネルギーと呼ばれる)。このとき現れるイオンは0の状態のイオンXY⁺(0)だけであり、その生成量A-B(同図(b))はXY(0)と{XY⁺(0)+e}の間の遷移確率で決まる。光のエネルギーが大きくなり、 ν_2 ($E_1 = h\nu_2$)に達すると、新たに1の状態のイオンXY⁺(1)が現れ、その生成量B'-Cは同様にXY(0)と{XY⁺(1)+e}の間の遷移確率で決まる。このときイオンXY⁺(0)は、0, 1間の間隔がとくに大きくない限り ν_0 における量と同じ量だけ生成する(しきい則)。光が ν_2 を経て ν_4 に至る過程およびそれより高エネルギーにおける過程も同様で、その結果イオン化効率曲線は同図(b)のようなステップ形となる。各ステップの高さは上述したようにXY(0)と{XY⁺(n)+e}の間の遷移確率に比例し、 $n=0, 1, 2, \dots$ が振動準位の場合にはXY(0)とXY⁺(n)の間のフランク-コンドン因子に比例したものとなる。

光の振動数をさらに大きくしていくとXY⁺イオンの第一(電子)励起状態XY⁺⁺に達し(ν_5 、これまでのXY⁺(0, 1, 2, …)に加えて新しくXY⁺⁺(0)の状態のイオンが出現する。その生成量O-P(同図(b))は同様にXY(0)と{XY⁺⁺(0)+e}の間の遷移確率で決まり、これまでのXY⁺

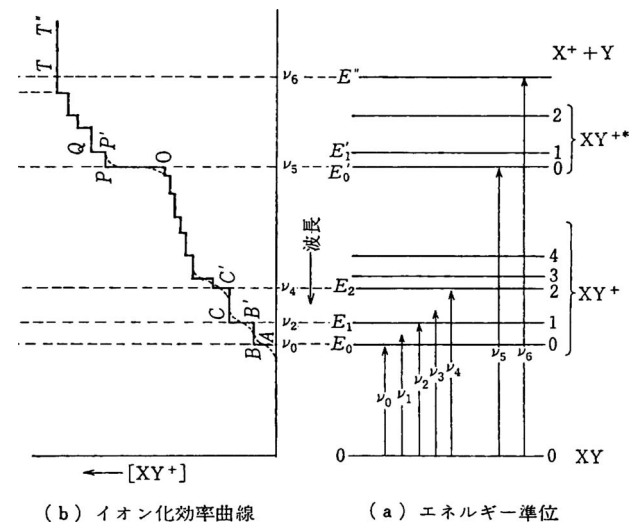


Fig. 2. 光イオン化の概念図

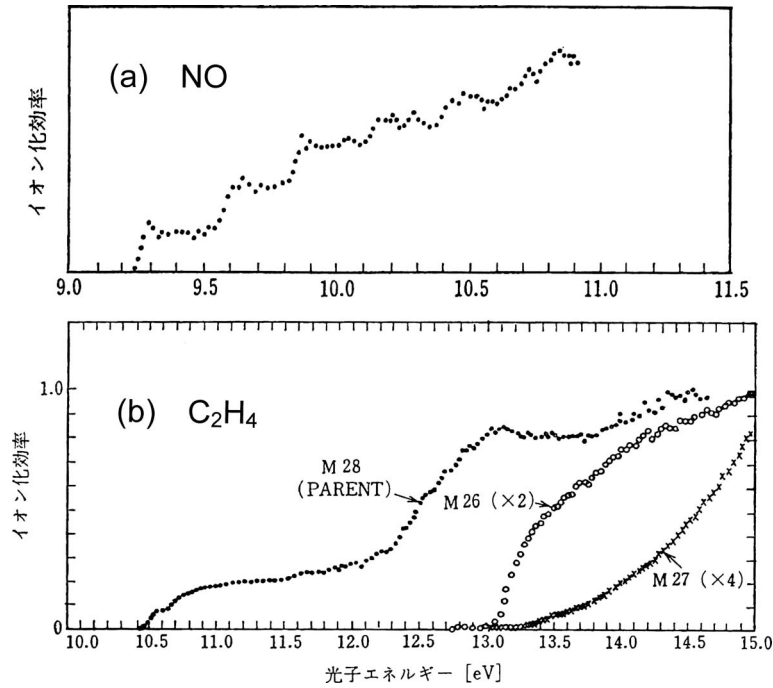
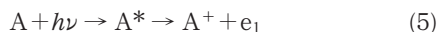


Fig. 3. (a) NO の光イオン化効率曲線⁵⁾ [H. Hurzeler, M. G. Inghram, & J. D. Morrison, (1958) による], (b) エチレンの光イオン化効率曲線⁶⁾ [W. A. Chupka, J. Berkowitz, & K. M. A. Refaey, (1969) による]

(0, 1, 2, ...) のステップに XY^{+*} (0, 1, 2, ...) のステップが加わる。イオンの第二, 第三, ... 励起状態についても同様である。

分子イオンの内部エネルギーがある値に達すると, $XY^+ \rightarrow X^+ + Y$ の解離が起こる (ν_6)。この解離は電子的に励起していないイオン XY^+ から起こる場合も励起状態のイオン XY^{+*} から起こる場合もあり, さらに, ずっと高い励起状態で初めて起こるものもある。解離が起こりだすと, 親イオンの量はこの点 (ν_6) から増加しなくなり一定 ($T-T'$) となり, 同時にフラグメントイオン X^+ が出現し, 増加し始める。

以上が光イオン化によるイオン化効率曲線の基本構造であり, Fig. 2(b) のような理想曲線が得られる。実際には, 照射する光が有限のエネルギー幅をもっているために各ステップは上下両端で曲率をもち, 振動・回転準位が密集した分子では各ステップが明確に分解されず, だらだらと連続的に上昇する曲線を示すことになる。さらに, ここでは式 (1) で表される直接イオン化 (Fig. 1 のイオン化過程④) の場合のみを考えたが, 光イオン化過程にはもう一つの重要なルートとして, 次の式で表される自動イオン化 (Fig. 1 のイオン化過程①) がある。



ここで, A^* は, イオン化エネルギー以上の内部エネルギーをもつ中性励起状態 (超励起状態, super-excited state と呼ばれる) である。この状態を経て, 分子の中性解離 (前期解離) 過程と競争しつつ無輻射的にイオン化連続状態へ移行する過程が自動イオン化 (前期イオン化とも呼ばれる) である。しきい則の項で述べたように, 最初の過程が中性状態への励起であるために, 自動イオン化の効率

曲線はデルタ関数形のピーク構造を示す。光イオン化では, 直接イオン化と自動イオン化の両者が起こりうるために, 実際のイオン化効率曲線には直接イオン化によるステップ構造と自動イオン化によるピーク構造が重なって観測される。ただし, 中性の超励起状態とイオン化連続状態との間の相互作用 (配置間相互作用) が大きい場合には, 直接イオン化と自動イオン化の区別ができなくなり, イオン化効率曲線は直接イオン化のステップ構造と自動イオン化のピーク構造との単なる重ね合わせではなく, 自動イオン化ピークの前後でファノプロファイル⁴⁾ と呼ばれる特徴的な構造を示す。ここではその詳細は省略するが, 特徴をまとめると, 自動イオン化のピークが左右非対称となることと, ピークの片側で相互作用している直接イオン化の確率が一度ゼロ近くまで下がることである。

Fig. 3 に実際に測定された光イオン化効率曲線の例を示す^{5), 6)}。Fig. 3(a) は NO 分子の場合で, 一連のステップは NO^+ の振動励起状態 ($v=0 \sim 5$) に対応し, 各ステップの高さは各振動励起状態への遷移確率を表す。エチレン分子の場合 (Fig. 3(b)) では, NO 分子ほど鮮明ではないが親イオンの出現のしきい直後にイオンの振動励起状態 (ねじれ振動の倍音と C-C 伸縮振動の結合) に対応するステップ構造がみられ, 以後だらだらと上昇したのち 12.4~13.0 eV で第二の立ち上がりが起こる。これがイオンの第一電子励起状態 (第二イオン化エネルギー) に対応し, ここにも三つのステップがみられる。13.0 eV 付近から上で, 曲線は上昇をやめて平らになる。このエネルギーがフラグメントイオン ($C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$) の出現エネルギーと一致している。

3. おわりに

ここで述べたように、光イオン化法と電子イオン化法とではイオン化のしきい値が異なるので、質量分析におけるイオン化手法として用いる場合には、両者の特徴を常に考えておく必要がある。光イオン化では、光のエネルギーがイオン化のしきい値に達したところでイオン化確率がステップ形で立ち上がるのに対して、電子イオン化では、電子エネルギーがイオン化のしきい値に達したところでイオン化の確率は限りなくゼロに近く、電子エネルギーの増加に比例して線形的に増大し、しきい値から数～十数 eV のところでイオンの検出に十分な確率に達する。エチレン分子 (Fig. 3(b)) を例にして、両手法によるイオン化を考えてみよう。C₂H₄⁺ (親イオン)、C₂H₂⁺、C₂H₃⁺ イオンの出現エネルギーは、それぞれ 10.51, 13.13, 13.25 eV であるので、たとえば、Kr の共鳴線 (1,165 Å, 10.64 eV) や Ar の共鳴線 (1,048 Å, 11.84 eV) を用いてイオン化すると、親イオンだけが生成する。一方、電子イオン化ではイオン化の確率をある程度確保するために電子エネルギーをしきい値より少なくとも 10 eV 程度高く設定せざるをえない。そこで、20 eV の電子線でエチレン分子をイオン化したとすると、フラグメントイオンの生成を避けることができない。ここでは、比較的簡単なエチレン分子を例に説明したが、より大きい分子では、フラグメントイオンがもっと低エネルギーから出現する場合が一般的であり、フラグメントイオンの生成を避けることがますます困難になる。さら

に、電子線の場合には、電子エネルギーを低くすればするほど地磁気の影響や電子同士の反発のために電子ビームが広がるので取り扱いが難しくなる。一般に、制御が容易でイオン化確率が比較的高い 70 eV 前後のエネルギーをもつ電子線が使用されるのはこの理由からである。

最後に、この光イオン化の特長を活用して、土壌や地下水に含まれる汚染物質の測定に使用できる簡便な光イオン化ガス検出器 (photo ionization detector; PID) が最近、米国、ロシアなどで開発されている。この検出器では質量分析は行われていないが、Kr ランプ (10.64 eV) がイオン化光源として組み込まれており、この光でイオン化できるすべての化学物質が全イオン電流として検出される仕組みになっている。

文 献

- 1) F. P. Lossing and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1031 (1956).
- 2) 小谷野猪之助, “励起分子の化学, 分子科学講座 11”, 田中郁三編, 共立出版社, 東京 (1987) 第 10 章, p. 285.
- 3) G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **90**, 817 (1953).
- 4) U. Fano, *Phys. Rev.*, **124**, 1866 (1961).
- 5) H. Hurzeler, M. G. Inghram, and J. D. Morrison, *J. Chem. Phys.*, **28**, 76 (1958).
- 6) W. A. Chupka, J. Berkowitz, and K. M. A. Refaey, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1938 (1969).

Keywords: Photoionization, Electron ionization, Ionization efficiency curve, Threshold law