

## 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2回 超励起状態

### Fundamentals of Mass Spectrometry —Superexcited States of Molecules—

河内宣之  
Noriyuki KOUCHI

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 *Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, TOKYO, JAPAN*

Superexcited states of molecules are defined as neutral excited states that have energies higher than the first ionization energy. They are much different from ordinary excited states of which energies are below the first ionization energy. The characteristics and dynamics of the superexcited states are discussed to substantiate that the molecule obtaining energy higher than the first ionization energy does not always ionize.

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

#### 1. 超励起状態とは？

質量分析を行うためには、原子や分子をイオン化しなくてはならない。そのためには、そのイオン化エネルギー以上のエネルギーを原子や分子に与えることが必要不可欠なことはいうまでもない。では、そうした場合、原子や分子は果たして100%イオン化するであろうか？ この素朴な問題について考えてみよう。

問題を簡単にするために、光イオン化を取り上げる。



ここでMは原子または分子を表す。Mの光吸収断面積を $\sigma_a(E)$ とし、光イオン化(1)の断面積を $\sigma_i(E)$ としよう。もちろんEは入射光子エネルギーであり、プランク定数hと光の振動数 $\nu$ を用いて、

$$E=h\nu \quad (2)$$

と表される。ここで光イオン化量子収率とよばれる量、 $\eta(E)$ 、を以下のように定義する。

$$\eta(E)=\sigma_i(E)/\sigma_a(E) \quad (3)$$

光イオン化量子収率は、一つの光子が原子または分子Mによって吸収されるとき、それがイオン化する確率を意味している。光イオン化量子収率 $\eta(E)$ を用いると、上記の問題は以下のように表現される。ただし原子または分子M

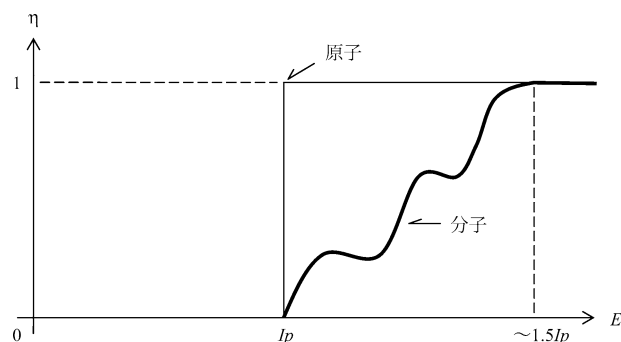


Fig. 1. 原子や分子の光イオン化量子収率 $\eta$ と入射光子エネルギー $E$ の関係。 $I_p$ は、対象としている原子・分子のイオン化エネルギーである。原子の場合(細い実線)と分子の場合(太い実線)で、 $\eta(E)$ のふるまいは、大きく異なる。

のイオン化エネルギーを $I_p$ で表す。

$E \geq I_p$ であるならば、常に $\eta(E)=1$ であるか？

その答えは、原子に対しては“はい”であり、分子に対しては“いいえ”である。むしろ模式的にその答えを示すほうが良からう(Fig. 1)。Fig. 1を理解するためには、以下のように考えなくてはならない。

a) 原子・分子が $I_p$ 以上のエネルギーの光子を吸収すると、中性の励起状態に励起されることがある。

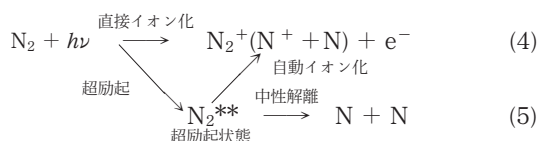
b) 原子の場合、その励起状態に励起されると、ほぼ100%イオン化する。そのイオン化は、他との相互作用を必要としない。つまり1分子反応としてのイオン化である。分子の場合も、同様に1分子反応としてのイオン化を起こすが、そのイオン化と競争して、何かイオン生成に至

Correspondence to: Noriyuki Kouchi, *Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, O-okayama 2-12-1-W4-4, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, JAPAN*, e-mail: nkouchi@chem.titech.ac.jp

河内宣之, 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-4

らない過程が起こる。しかもこの過程は、原子においては起こりえない。

a) でいう中性の励起状態が、超励起状態に他ならない。 $I_p$  以上のエネルギー領域にもかかわらず、そこに存在する励起状態なので、超励起状態とよぶのである。では b) でいう 1 分子反応としてのイオン化、これを自動イオン化とよぶ、と競争する、イオン生成に至らない過程とは何であろうか？ そのためには自動イオン化の速度 (rate) を知る必要がある。この速度は大雑把に言えば  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  よりも速いと考えられる。励起状態の緩和過程として、けい光放出過程がすぐに頭に浮かぶが、これは自動イオン化と競争しえないことがすぐに了解される。というのは、孤立した原子や分子の価電子が励起した励起状態の場合、けい光放出過程の速度は、速くても  $10^9 \text{ s}^{-1}$  を大きく超えることはないからである。となると自動イオン化と競争してイオン生成に至らない過程としては、中性解離過程以外には考えられそうもない。確かに中性解離過程の速度は、振動の周期 (例えば  $10^{-14} \text{ s}$ ) の逆数の程度であろうから、自動イオン化と競争して、中性解離フラグメントの生成に至る (つまりイオンを生成しない)。これが Fig. 1 の背後にひそむシナリオである。例えば  $\text{N}_2$  を例にとり、反応式で示しておく。



なお (4) と (5) において  $\text{N}_2$  は基底電子状態にあるが、 $\text{N}$ 、 $\text{N}_2^+$  および  $\text{N}^+$  は励起電子状態にあることも多い。

## 2. 超励起状態の実体

さてそれでは超励起状態の実体とはいかなるものであろうか？ ここでは、超励起分子に話を絞り、必要に応じて超励起原子にも言及する。超励起状態の実体を理解するには、イオン化エネルギーを超すエネルギー固有値が、どのような運動の自由度により保持されているのかを理解する必要がある。分子の内部運動は、Born-Oppenheimer 近似により、電子運動と原子核の相対運動に分離される。このことは、電子質量が原子核の質量よりもずっと小さいために、電子運動が原子核の相対運動よりもずっと速いことによっている。また原子核系は、剛体的であるために、原子核の相対運動は、振動と回転運動に分離される。ここで運動が分離されるとは、その波動関数が他の運動の波動関数の積の形で表現されることを意味している。Table 1 において、分子の内部運動の分離を各運動の周期とそのエネルギー準位の間隔とともに示した<sup>1)</sup>。分子の内部運動がこのような階層構造を有していることが極めて大切である。それでは分子のエネルギー固有値が、イオン化エネルギーを超える様子を模式的に Fig. 2 に示そう。わかりやすいように 2 原子分子 AB を取り上げる。曲線は、核間距離に対して変化する電子系のエネルギー準位に原子核どうしのクーロン斥力ポテンシャルエネルギーを加えたものであ

Table 1. 分子の内部運動の分離 (ここにあげた数値は目安である)

	電子運動	原子核の相対運動	
		振動運動	回転運動
運動の周期	$\cong 10^{-16} \text{ s}$	$\cong 10^{-14} \text{ s}$	$\cong 10^{-12} \text{ s}$
エネルギー準位の間隔	$\cong \text{eV}$	$\cong 100 \text{ meV}$	$\cong \text{meV}$

(日本放射線化学会編『放射線化学のすすめ』, 学会出版センター (2006), p. 225 より許可を得て転載<sup>1)</sup>)

る。これを 2 原子分子 AB のポテンシャルエネルギー曲線とよぶ。イオン化した分子 AB, すなわち  $\text{AB}^+ + \text{e}^-$ , のポテンシャルエネルギーは、 $\text{AB}^+$  から見ると  $\text{e}^-$  が自由電子であるので、連続的となる。連続的であることをハッチにより示す。連続的ポテンシャルエネルギーの下端は、 $\text{AB}^+$  から観測すると  $\text{e}^-$  が無限遠方で静止しているときの  $\text{AB}^+ + \text{e}^-$  のポテンシャルエネルギーを表し、 $\text{AB}^+$  のポテンシャルエネルギー曲線とよばれる。Fig. 2 において  $\text{AB}^{**}$  が超励起 AB 分子を表す。Fig. 2(a) においては、電子運動の自由度のみに注目するだけで、 $\text{AB}^{**}$  が超励起分子であることがわかる。というのは、 $\text{AB}^{**}$  のポテンシャルエネルギー曲線が、 $\text{AB}^+$  のポテンシャルエネルギー曲線を超えて、エネルギーの連続帯にあるからである (正確には、そのような核間距離の領域が存在するというべきである)。つまり核間距離を固定して電子運動のみを考慮しても、 $\text{AB}^{**}$  のポテンシャルエネルギー (電子系のエネルギー) は、 $\text{AB}^+$  のポテンシャルエネルギー (電子系のイオン化エネルギー) を超えるのである。一方 Fig. 2(b) においては、 $\text{AB}^{**}$  は  $\text{AB}^+$  に電子が一つ束縛された分子であるので、 $\text{AB}^{**}$  のポテンシャルエネルギー曲線は、いかなる核間距離においても  $\text{AB}^+$  のポテンシャルエネルギー曲線を下回る。したがって電子運動の自由度のみを考慮する限り、 $\text{AB}^{**}$  を超励起分子とよぶことはできない。しかし  $\text{AB}^{**}$  は振動または回転励起することにより、そのエネルギー固有値が  $\text{AB}^+$  の 0 点エネルギー、すなわち AB のイオン化エネルギー、を超えることができる。Fig. 2(b) では、振動励起により超える様子を示した。したがって  $\text{AB}^{**}$  の振動量子数  $v_i$  は  $v_i \geq 1$  である。Fig. 2(a) のような超励起状態を第 1 種超励起状態、(b) のような超励起状態を第 2 種超励起状態とよぶ<sup>2)</sup>。第 1 種超励起状態の具体例としては、基底電子状態の電子配置のうちで最外殻ではない軌道にある電子が一つ励起した状態があげられる。もちろん 2 個以上の電子が同時に励起した状態も第 1 種超励起状態である。第 2 種超励起状態を具体的に述べれば、イオンの基底電子状態に 1 個電子が束縛され、かつ振動または回転励起することにより、イオン化エネルギーを超えるエネルギーをもつ状態ということになる。いうまでもないが、原子の場合には、第 1 種超励起状態しかありえない。Fig. 2(b) のような状態は、もちろん原子の場合にも存在する。しかし原子は、Table 1 に示す運動の自由度のうち、電子運動の自由度のみをもち、振動・回転運動の自由度をもたない。したがって、そのエネルギー固有値がイオン化

超励起状態

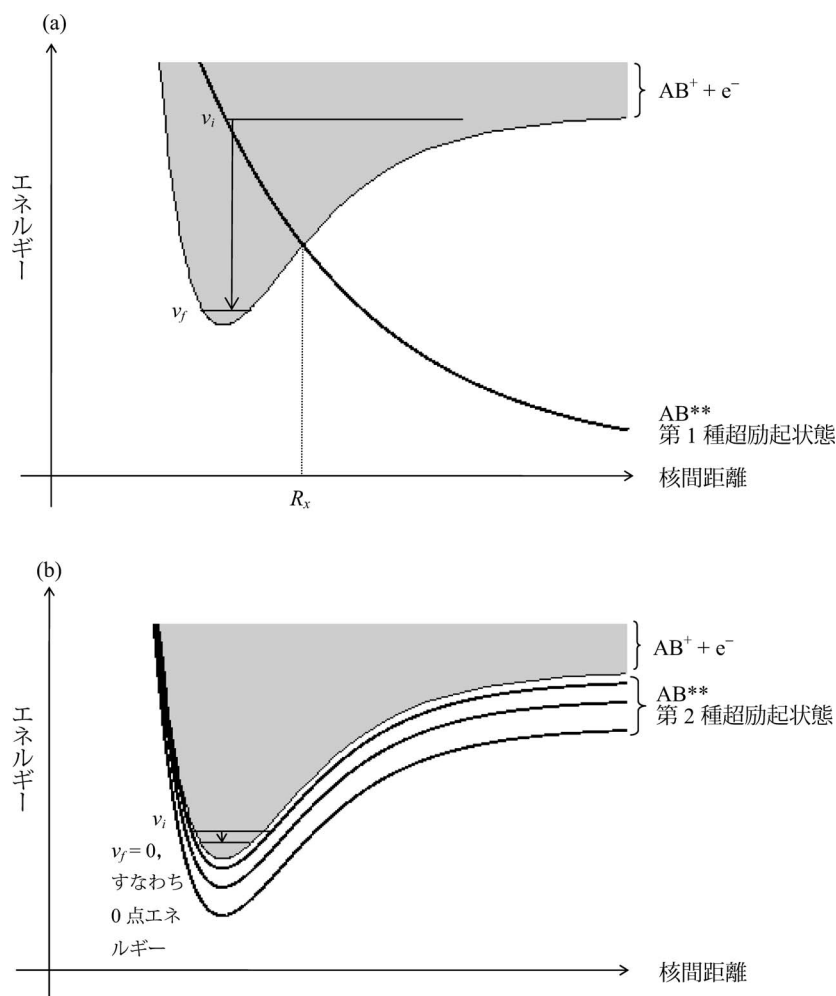


Fig. 2. 2原子分子 AB のエネルギー固有値がそのイオン化エネルギーを超える様子. (a) は第 1 種超励起状態の場合, (b) は第 2 種超励起状態の場合を示す.  $v_i$  は超励起分子  $AB^{**}$  の振動量子数を,  $v_f$  は  $AB^+$  の振動量子数を表す. 下向き矢印は, 自動イオン化を示す. その長さが, 自動イオン化によって放出される電子の運動エネルギーを表す. (H. Nakamura, (1991)<sup>2)</sup> の図 19 を参照して作成した.)

エネルギーを超えることはない. このように原子の場合には, 第 2 種超励起状態はありえない.

### 3. 超励起分子の崩壊

さてつぎに超励起分子がどのように崩壊するかを概観しよう. Fig. 2(a) の場合の中性解離過程は, 直接解離であり, 反発型のポテンシャルエネルギー曲線に沿って, 二つの原子 A と B が離れていく. 一方, Fig. 2(b) の場合の中性解離過程は前期解離であり<sup>3)</sup>, 図には示されていない反発型のポテンシャルエネルギー曲線への非断熱遷移を介して起きる. 前期解離の速度は, したがって直接解離のそれよりも小さくなる. なお第 1 種超励起状態が必ず反発型のポテンシャルエネルギー曲線をもつわけではないことに注意してほしい. Fig. 2(b) に示すタイプのポテンシャルエネルギー曲線をもつ場合もある. したがって第 1 種超励起状態の中性解離過程は必ず直接解離というわけではない.

Fig. 2 において, 自動イオン化は下向き矢印によって示される. 第 1 種超励起状態における自動イオン化は, 励起した電子のエネルギーが他の電子に移ることにより, 引き

起こされる. 原子・分子に含まれる電子が各軌道に収まり, 各電子は独立に運動するという, 独立電子モデルが広く用いられ, 大きな成功を収めている. 第 1 種超励起状態においては, このモデルが破綻し, 自動イオン化が起こるのである. このような自動イオン化を電子的自動イオン化とよぶ. 一方, 第 2 種超励起状態においては, 振動あるいは回転運動の自由度から電子運動の自由度へエネルギーが移ることにより, 自動イオン化が起こる. すなわち Born-Oppenheimer 近似の破綻により, この自動イオン化が起こる. このような自動イオン化を振動, あるいは回転自動イオン化とよぶ. 電子的自動イオン化においては, エネルギー移行が必要になるといっても, それはある電子から別の電子への移行である. すなわち, 電子運動の自由度のなかでエネルギー再分配が起こることにより, 電子的自動イオン化が引き起こされる. ところが振動および回転自動イオン化においては, 異なる運動の自由度の間でエネルギー移行が起こらなければならない. したがって, 電子的自動イオン化, 振動自動イオン化, 回転自動イオン化の速度をそれぞれ  $\tau_e^{-1}$ ,  $\tau_v^{-1}$ ,  $\tau_r^{-1}$  とすれば,

$$\tau_e^{-1} \gg \tau_v^{-1} \gg \tau_r^{-1} \quad (6)$$

であると予想される。  $\tau_v^{-1} \gg \tau_r^{-1}$  であることは、振動周期のほうが回転周期よりも電子運動の周期にずっと近いことから、予想される (Table 1 参照)。ごく大雑把に言えば、 $\tau_e, \tau_v, \tau_r$  の値は、それぞれ Table 1 の電子運動の周期、振動運動の周期、回転運動の周期と同じ程度と見てもよいであろう。かなりあいまいなことしか言えないのは、自動イオン化の速度 ( $\tau^{-1}$ )、あるいは寿命 ( $\tau$ ) を知ることは、理論的にも実験的にも依然として困難だからである。さきほど自動イオン化の速度は、“ $10^{14} \text{ s}^{-1}$  よりも速いと考えられる”と記したが、これは実は電子的自動イオン化および振動自動イオン化についての記述である。

さて、このように考えると Fig. 1 の分子の場合の曲線を理解することができる。イオン化エネルギー  $I_p$  付近では、生成する超励起状態は第 2 種である。したがって自動イオン化は振動あるいは回転自動イオン化である。中性解離との競争において、むしろ中性解離がまさり、生成した超励起分子のほとんどが、自動イオン化しないのであろう。一方、イオン化エネルギー  $I_p$  付近にて超励起と直接イオン化のどちらが支配的な過程であるかは、難しい問題である。ほとんどの分子において  $I_p$  付近にて  $\eta \cong 0$  となることと上記のように超励起後の中性解離が自動イオン化よりも優勢であることを考慮すると、超励起断面積に比べて直接イオン化断面積はずっと小さいのであろう。 $E$  が上昇すると、第 1 種超励起状態が出現し始める。したがって自動イオン化は電子的自動イオン化である。中性解離との競争において、今度は自動イオン化がまさってくる。そのために  $E$  の増加とともにしだいに  $\eta$  も増加し 1 に接近するのだと理解される。また  $E$  の増加とともに超励起状態が存在しない領域が現れるであろう。そこではもちろん  $\eta=1$  である。なおここで述べたことは、あくまでもあらましであり、Fig. 1 の光イオン化量子収率曲線のふるまいは、分子によって大きく異なる。

#### 4. 反応中間体としての超励起分子

ここでは超励起分子が、反応中間体としてしばしば重要な役割を果たすことを述べたい。例えば本シリーズ“基礎から学ぶマクスベクトロメトリー”第 3 回において取り上げられるペニングイオン化がその好例である。もう一つの例として、電離層における分子イオン消滅過程の主役である解離性再結合過程を取り上げ、超励起分子が反応中間体としてはたらく様子を概観しよう。



過渡的な中性種  $\text{NO}^{**}$  が、実は超励起  $\text{NO}$  分子に他ならない。超励起分子  $\text{NO}^{**}$  から始まる右向き矢印が中性解離過程であり、左向き矢印が自動イオン化である。超励起分子  $\text{NO}^{**}$  が、自動イオン化を逃れ中性解離してはじめて解離性再結合過程が完了することになる。式 (7) において電子と分子イオン  $\text{NO}^+$  が衝突する際の衝突エネルギーが、

分子イオンの電子的励起を引き起こすのに少しだけ不足する場合を考えよう。分子イオンの電子的励起が起こると、電子のエネルギーは正から負に変わる。電子はもはや自由ではなく、分子イオン  $\text{NO}^+$  に束縛されてしまう。その結果、分子  $\text{NO}$  の第 1 種超励起状態が生成する。もう少し詳細にいうと、この第 1 種超励起状態とは、分子  $\text{NO}$  の多電子励起状態である。もちろん分子イオンの電子的励起を引き起こし、負のエネルギーに落ち込んだ電子が座るべき軌道が存在するような、ある特定の衝突エネルギーのときにしかこのようなことは起きない。今度は衝突エネルギーが、分子イオン  $\text{NO}^+$  の振動励起、あるいは回転励起を引き起こすのに少しだけ不足する場合を考えよう。分子イオンの振動励起、あるいは回転励起が起こると、電子のエネルギーは正から負に変わる。電子はもはや自由ではなく、分子イオン  $\text{NO}^+$  に束縛されてしまう。その結果、分子  $\text{NO}$  の第 2 種超励起状態が生成する。もちろん分子イオンの振動励起、あるいは回転励起を引き起こし、負のエネルギーに落ち込んだ電子が座るべき軌道が存在するような、ある特定の衝突エネルギーのときにしかこのようなことは起きない。このように超励起分子とは、電子と正電荷分子イオンの衝突において生成する共鳴とみなすことができる<sup>4), 5)</sup>。

超励起分子においては、基底電子状態やイオン化エネルギー以下の低い励起電子状態にある分子と比べて、我々が拠り所としている独立電子モデルや Born-Oppenheimer 近似が、それほどよい近似とはなりそうもない。すなわち超励起分子を理解するためには、電子相関や電子運動と原子核の相対運動の相関を適切に取り扱うことが必須となる。このように超励起分子は、多体系量子力学の非常に興味深い研究対象である。ところが、それを観測するためには、さまざまな実験上の工夫をしなければならない<sup>6), 7)</sup>。そのためにその研究、特に多原子分子の超励起状態や多電子励起超励起状態の研究は、これからの段階にあることを強調したい。これからも、さまざまないわば常識が覆ることになるだろう。

#### 5. ま と め

まとめとして、超励起状態が質量分析学の主役ではないにしても、大切な脇役である理由を述べよう。

1) 分子をイオン化するためには、そのイオン化エネルギーほどのエネルギーを与えるだけでは不十分である。その理由となるのが、超励起状態の存在である。

2) 電子と正電荷分子イオンが共存する場において、解離性再結合過程により電子と分子イオンが消滅する。この過程において、超励起分子が反応中間体として大きな役割を果たしている。超励起分子から中性解離と自動イオン化へ至るそれぞれの分岐比が、荷電種消滅の命運を決するといっても過言ではない。

最後に、超励起分子に関する優れたレビューとして、Y. Hatano, (1999)<sup>8)</sup> をすすめる。

文 献

- 1) “放射線化学のすすめ—電子, イオン, 光のビームがくらしを変える, 産業をつくる”, 日本放射線化学会編, 学会出版センター, 東京 (2006), p. 225.
- 2) H. Nakamura, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **10**, 123 (1991).
- 3) 高柳和夫, “原子分子物理学—朝倉物理学体系 11”, 朝倉書店, 東京 (2000), p. 393.
- 4) 高柳和夫, “電子・原子・分子の衝突—新物理学シリーズ 10 (改訂版)”, 培風館, 東京 (1996), p. 124.
- 5) 高柳和夫, “原子衝突—朝倉物理学体系 14”, 朝倉書店, 東京 (2007), p. 37, p. 192.
- 6) 河内宣之, 小田切 丈, 放射線化学, **73**, 32 (2002).
- 7) 小田切 丈, 河内宣之, 日本物理学会誌, **61**, 671 (2006).
- 8) Y. Hatano, *Phys. Reports*, **313**, 109 (1999).

**Keywords:** Superexcited states, Ionization energy, Autoionization, Neutral dissociation, Photoionization quantum yield