修士論文

質量分析法を用いた銀/臭化銀クラスターの 解離に関する研究

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻質量分析グループ 川村 和哉

目次

1章	はじめに	1
2章	質量分析法を用いた構造解析法	2
2.1	MS/MS(Tandem mass spectrometry)	2
2.2	衝突誘起解離(CID)	3
2.3	CIDに用いられる主な装置	3
3章	実験装置	5
3.1	実験装置の概要	5
4章	銀/臭化銀クラスターイオンの生成	8
4.1	高速原子衝擊(FAB)法	8
4.2	銀/臭化銀クラスターイオンのMSスペクトル	9
	(I) 測定方法	9
	(II) 測定結果	9
	(III) 考察1	0
5章	銀/臭化銀クラスターイオンの解離 1	5
5.1	銀クラスター解離15	5
5.2	装置の改良1	6
5.3	銀クラスターイオンの単分子解離とCID1	9
	(I) 測定方法1	9
	(II) 測定結果1	9
	(III) 考察	7

5.3	臭化銀クラスターイオンの単分子解離とCID	
	(I) 測定方法	
	(II) 測定結果	
	(III)考察	39
6章	まとめ	
6.1	銀/臭化銀クラスターの単分子解離	
6.2	銀/臭化銀クラスターのCID	
6.3	今後の課題	
謝辞		49
参考	文献	50

1章 はじめに

有限個の原子や分子が会合することによってできた集合体をクラスターという.多数 のクラスターが集合することによってマクロな物質が構成されていると考えれば、クラ スターは原子・分子とマクロな物質の中間体であると考えることができる.クラスター は、原子・分子・バルク固体とは異なるユニークな機能を発揮する物質である.またク ラスターを構成する原子,分子の数(サイズ)を制御することによって,様々な機能を発揮 することから,相転移,結晶成長,化学反応,触媒作用などに対する新しい知見や発見が 期待される.クラスターの性質がサイズに強く依存するのは、クラスターの幾何構造 と電子構造がサイズと共に変化するためである.特にナノ〜サブナノメータ領域の大き さを持つ金属クラスターは,そのサイズや幾何構造に対してその機能や性質が敏感に変 化する.そのため,金属クラスターの示す性質と幾何構造,電子構造との関係を研究す ることは、マクロな物質の性質を決定している要因を解明、クラスターを利用した新規 物性材料の開発へと繋がっており、基礎研究や応用研究の対象になっている.

本論文では、写真の感光過程に関連して、古くから多くの研究がなされている [1] 銀 クラスターおよび臭化銀クラスターに注目した.これらのクラスターに関しては様々な 研究がなされているが、クラスターイオンを高エネルギー(~1 keV以上)の衝突誘起解 離(Collision induced dissociation; CID)法により解離し、その解離パターンとフラグ メントイオンの電子構造との関係について研究したという報告例は過去にない. そこで、 これまでクラスターの解離に関する研究に質量分析で用いられてきた単分子解離と高エ ネルギーCIDを合わせて用いることで, 銀クラスターおよび臭化銀クラスターの解離と その生成物の安定性に関するより多くの情報を得ようとした.2章では、当研究におい てクラスターイオンの解離に関する情報を得るのに必要な構造解析法 (MS/MS法,単分 子解離, CID)について述べる.銀、臭化銀クラスターの解離に関して、当研究に用いた装 置については3章で述べる.4章では,高速原子衝撃(FAB)により臭化銀ペレットから生 成したクラスターイオンを質量分析することによる,様々なサイズの銀,臭化銀クラス ターの観測,およびそれらの安定性についての考察を述べる.4章で考察したクラスター イオンの安定性をもとに、より進んだ考察を行うために、生成したイオンのうち特定の サイズを選び出し,単分子解離(unimolecular dissociation)と高エネルギーでの衝突誘 起解離(CID; collision-induced dissociation)を行い, その手順, 結果, 考察について5章 で述べる.

2章 質量分析法を用いた構造解析法

2.1 MS/MS法

中性の試料分子をイオン化すると、いろいろな内部エネルギーをもった分子イオン が生成する.それらのイオンの一部は、一つまたは複数の解離反応を起こすのに必要な エネルギーをもっている.実際に観察されるマススペクトルがイオンのどのような解離 反応の結果であるかは、装置の特性と反応の速度定数によって決定される.加速された 熱電子(~70 eV)のエネルギーを試料分子に転移させる通常の電子イオン化(Electron Ionization; EI)法では、分子内の結合の開裂(フラグメンテーション)によって引き起こさ れた、フラグメントイオンが主にスペクトルとして観察され、化合物の構造解析に重要 な手段となっている.しかし、高速原子衝撃(Fast atom Bombardment; FAB)法 [2] の ようなソフトなイオン化法では、フラグメントイオンがほとんど生じないため、分子量 情報を得るには有効であるが,構造情報には欠けるという欠点がある.そこで、FAB法 [2]のようなソフトなイオン化法においても分子量情報とともに構造解析に必要な情報 を得る方法に、MS/MS法(tandem mass spectrometry)があり、分子量情報と共に構造 解析に必要な情報を得ることが可能である.

MS/MS法とは、二台の質量分析計と衝突室を持つ装置を用いて行う質量分析法であ る.一段目の質量分析計(MS-I)で選択された特定のイオン(プリカーサーイオン)は、 分析計内を飛行する過程で自発的に解離(単分子解離; unimolecular dissociation)す ることによって、または、1段目と2段目の分析計の間に設置された衝突室で、不活性ガ ス等との衝突、活性化により解離(衝突誘起解離; collision-induced dissociation)す ることによってフラグメントイオンを生じる.生じたフラグメントイオンは引き続き 二段目の質量分析計で質量分析され、検出される(MS-II).このようにして、ある特定の イオン種のフラグメントイオンに関する情報を得ることができる.



図2-1 基本的なMS/MSの構成図.

2.2 衝突誘起解離(CID)

衝突誘起解離(collision-induced dissociation; CID) は、イオンが不活性ガス分子と 衝突し、衝突エネルギーの一部が内部エネルギーに変換され励起することでイオンの 解離が起こる現象をいう。加速されたイオン(プリカーサーイオン)がもっている運動 エネルギーの大きさにより解離の仕方は異なり、低エネルギーCIDと高エネルギーCID に分けられる。低エネルギーCIDでは、数 V ~ 数10 V の電圧で加速された低速のプリ カーサーイオンが反応室内のターゲットガスとの多数回衝突することにより、少しずつ 内部エネルギーを増大し、解離を起こす。一方、高エネルギーCIDでは、kV ~ 数10 kV の電圧で加速された高速のプリカーサーイオンが反応室内のターゲットガスと通常1回 の衝突を起こすことにより、内部エネルギーがプリカーサーイオンの局所領域に集中し、 解離が生じる。高エネルギーCIDにおけるフラグメントイオンの生成過程は、一般的に は、AB+をプリカーサーイオン、AB+*を衝突活性化によって励起されたプリカーサー イオン、A+をフラグメントイオン、Tをターゲットガス、Bを中性フラグメントとして以 下のように示される [3].

 $AB^+ + T \rightarrow AB^+ * + T$

$$AB^+* \rightarrow A^+ + B$$

上式において,入射イオンは標的原子と一回衝突している. この条件下では,反応生成物の強度は標的密度に比例する.一方,入射イオンが標的原子に対して多数回衝突する場合には,反応生成物の強度は標的密度に比例しなくなる. 高エネルギーCIDにおいても衝突室内に導入される不活性ガスの密度が高くなれば多数回衝突が起こるが,一回衝突の条件を確認するには,反応室内の圧力と解離生成物の強度の線形性を確認すればよい.本研究では,臭化銀および銀クラスターイオンのより基礎的な解離パターンと電子構造の関係を調べるために,1回衝突条件でこれらのクラスターイオンの高エネルギーCIDを行なった.

2.3 CIDに用いられる主な装置

低エネルギーCIDが可能な装置として,三連四重極質量分析計(triple quadrupole instruments; QqQ),磁場型四重極ハイブリッド型質量分析計,フーリエ変換型質量分析計(fourier transform mass spectrometer; FTMS)などがある.これらは,いずれも,低エネルギーのプリカーサーイオンと不活性ガス(ヘリウム,アルゴンなど)との多数回 衝突で生成するフラグメントイオンを分析するものである. 高エネルギーCIDが可能な装置として、磁場型質量分析計、一部の磁場型四重極ハイ ブリッド型、並びにCID機能を有するリフレクター型TOFMS(time-of-flight mass spectrometer)などが主に使用される.最も一般的なものは2台の二重収束質量分析計 を接続した4-セクターMS/MSである.これは、第一段の質量分析計で目的の質量をもつ イオン(プリカーサーイオン)を選択する.次にこの数 keV程度のエネルギーをもつプリ カーサーイオンを衝突室内に導入し、不活性ガス(ヘリウム、アルゴンなど)との衝突で 生成するフラグメントイオンを、第二段の質量分析計で分析するものである.

本研究では第一の質量分析計(MS-I)に磁場型質量分析計(JEOL JMS HX-110), 第二の質量分析計(MS-II)に扇形電場(HITACHI M-80B型の電場)を用いたEBE型の 質量分析装置1)を用いている.本装置では上述したように試料イオンを数 keVに加速 し,不活性ガスと衝突させ,イオンを解離させることが可能であり.高エネルギーCID によるプロダクトイオンスペクトルを測定することができる.装置の詳細については3.1 項で述べる.

3章 実験装置

3.1 実験装置の概要

今回, 臭化銀および銀クラスターの衝突誘起解離法で使用したMS/MS装置図を図3-1 に示す.本装置は本研究室と大阪府立大学理学研究科分子化学専攻の早川研究室が共同 で開発を行っている装置であり,その構成は, 2.1項で説明したMS/MS装置と同じであ る. MS-I部には電場磁場配置の二重収束質量分析計であるJEOLのJMS-HX110を使用 し, MS-II部の分析部には,二重収束型質量分析計HITACHI M80-Bの電場セクター部 分が接続されている.

イオン源では高速原子衝撃(Fast Atom Bombardment; FAB)法により臭化銀クラ スターの正イオンが生成される.FAB法については後ほど4.1節で詳しく述べる.イオ ン源で生成した正イオンは5 kVの加速電圧で加速される.加速された正イオンは,イ オン源から飛び出し,電場・磁場による二重収束により質量選択(MS-I)される.中間 スリットを通りMS-II部へと入射した質量選択された正イオン(プリカーサーイオン) は,衝突室を通り第二電場でエネルギー分析され,第二電場に入射したイオンを電場電 圧の走査によって質量分析(MS-II)する.最後にコンバージョンダイノードによるポス トアクセラレーションで,9 kVの引き込み電圧をかけて,イオンの検出を行なう.コン バージョンダイノードに衝突したイオンは2次イオンや電子を発生し,それらが後続の 二次電子増倍管によって検出される.このMS/MS装置ではMS-II部の極性を変えること により,正イオン(CIDスペクトル)と負イオン(Charge Inversionスペクトル)を検 出することができる[4].MS-I部の電場,磁場のイオン光学系は次のように設定され ている.

電場:イオン軌道中心当	半径 r _e = 381 mm
:イオン偏向角	$\phi_{\rm e} = 85^{\circ}$
磁場:イオン軌道中心当	半径 r _m = 720 mm
:イオン偏向角	$\phi_{ m e}=40^{\circ}$

MS-II は中間スリット,ガス衝突室,第二電場,検出器,排気系部,制御部で構成されている.



b)



図3-1 実験装置の (a) 概略図と (b)装置の写真.

なお, MS-IIについてであるが, 電場での分離は, 質量に無関係で, イオンの運動エネル ギーに依存しているため, 衝突活性化により生成したプロダクトイオンは, プリカー サーイオンより運動エネルギーが小さく, 電場電圧を小さくすることにより扇形電場を 通過することができる. このため, 電場電圧を走査することにより, あるプリカーサーイ オンから, プロダクトイオンスペクトルを得ることができる. これにより得られたスペ クトルはプロダクトイオンスペクトルであるが、プリカーサーイオンの質量をM (precursor)、プリカーサーイオンの平均運動エネルギーをE(precursor)、フラグメント イオンの質量をM(fragment)、フラグメントイオンの平均運動エネルギーをE (fragment)としたとき、次式によりマススペクトルに変換される.

$M(fragment) = \frac{E(fragment)}{E(precursor)}M(precursor)$

フラグメントイオンの運動エネルギーをプリカーサーイオンの運動エネルギーで割った ものをエネルギー変化率という.スペクトル上の見かけのm/z値はプロダクトイオンの 持つ電荷を考慮する必要がある.

4章 銀/臭化銀クラスターイオンの生成

4.1 高速原子衝擊(FAB)法

高速原子衝撃(Fast Atom Bombardment; FAB)は,通常,アルゴンやキセノンの高速 中性原子をマトリックスに溶解した試料に衝突させてイオン化を行う方法である.電子 衝撃によってイオン化したキセノンを8 keV程度に加速し,同種のガス(Xe原子)を導入 した中性化室を通過させると,イオンと中性原子との間で電荷交換反応が起こり,イオ ンビームは中性原子ビームに変換される.

本実験では、マトリックスは使用せずに、臭化銀ペレットを高速のXe原子のビーム でスパッタすることにより、試料のイオン化を行った.ステンレススチール(または銅 など)製のプローブチップ上にサンプル(ここでは臭化銀のペレット)をセットしてお き、そこへ一次ビームの高速原子を当てることにより、試料の気化とイオン化を同時に 起こさせる.なお、臭化銀ペレットは粉末の臭化銀を圧縮して作製することができる. 臭化銀クラスター試料を用いたFAB法の概略図を図4-1に示した.



図4-1 高速原子衝撃(FAB)法の概略図. マトリックスは使用せず, 試料として臭化銀のペレットを用いている.

- 4.2 銀/臭化銀クラスターイオンのMSスペクトル
 - (I) 測定方法

FAB法によりクラスターのイオン化をおこなった,Xe粒子の運動エネルギーは8 keV で,放電電流は20 mAであった.高分解能で臭化銀クラスターイオンの質量スペクトル を取得するために,二重収束条件で測定した.その方法として2次イオンの加速電圧お よびセクター電場の強さを一定に保ち,磁場の強さを一定の割合で低質量側から高質量 側へとスキャンした.イオン源で生成された臭化銀クラスターイオンは5 keVの加速エ ネルギーで分析部に引き出し,コンバージョンダイノードにより検出を行なった.今回 の測定ではスキャン速度は250 s (m/z 0~2500程度に対して)に設定し,質量分解能は 3000程度であった.

(II) 測定結果

上記の方法で測定した臭化銀クラスターイオンのMSスペクトルを図4-2に示す. 横軸 はm/zであり,縦軸は相対イオン強度である. 図5-2のMSスペクトル縦軸については, m/z 600~1500の範囲で25倍, m/z 1500~2500の範囲で250倍に拡大して示してある. 臭化銀試料を用いた本実験では臭化銀クラスターイオンAg_xBr_y+ (x:Ag原子数, y:Br 原子数)とは別に銀クラスターイオンAg_x+(x:Ag原子数)も観測された. スペクトル中で は, Ag_x+を(x, 0), Ag_xBr+を(x,1)として表した.



図4-2 臭化銀ペレットを試料として得たMSスペクトル.

(111) 考察

得られた臭化銀クラスターイオンのマススペクトルから銀クラスターイオンAgx+およ び臭化銀クラスターイオンAgxBr+のイオン強度をクラスターの構成原子数(クラス ターサイズ)別にプロットした.イオン強度にはピークの積分強度をとった.臭化銀ク ラスターイオンAgxBry+のマススペクトルではさまざまなx,yの組み合わせのイオンが 観測されたが、本項では最も単純なy=0の銀クラスターイオンとy=1のmonobromide 臭化銀クラスターイオンに注目した. 図4-3にAg_x+, Ag_xBr+のイオン強度とクラスター サイズ(X)の関係を示す. 横軸はクラスターサイズ(X), 縦軸は相対イオン強度である.



図4-3 クラスターイオン強度のサイズ分布((a); Agx⁺, (b); AgxBr⁺). 図中のxはクラス ターサイズ(クラスターを構成する銀原子の数), nはクラスターイオン内部の価 電子の総数を表す.

全体的な特徴として、クラスターのサイズが大きくなるに従ってイオン強度が減少 していることがいえる.これはサイズが大きくなるに従って指数関数的にスパッタによ るイオン化の生成効率が下がるためである.またその他の特徴として、クラスターサイ ズの奇数/偶数でイオン強度が振動していることと、あるサイズで急にイオン強度が減 少していることがいえる.例えば、Agx⁺については、サイズが3、9、21、…まではイオン 強度が大きいが、その次のサイズで急に弱くなっている.銀クラスターイオンに関する これら特徴はJelliumモデル [5]、[6] により説明でき、過去に大阪大学 交久瀬五雄博士 などにより報告されている[7].

金属クラスターでは、価電子をクラスター内で非局在化させて「電子殻」の形成に よって安定化させることが知られている.価電子がクラスター内で束縛されている様子 は、調和振動子型ポテンシャルと井戸型ポテンシャルの中間型のポテンシャルとして考 えられている.このような内部が一様なポテンシャルのモデルを菓子のゼリーの名前に ちなんでジェリウムモデルという.ジェリウムモデルにおけるクラスター中で非局在化 した価電子の様子を模式的にとらえたものを図4-4に示した.ジェリウムモデルにおけ るポテンシャルのエネルギー準位を数値的に求めると、とびとびのエネルギー準位構造 が得られる.このとき、電子は下の準位から詰まっていく.非局在価電子数が2,8,18, 20…であるクラスターは電子殻を飽和させることができるため、相対的に安定であると いえる.図4-5に、非局在化した価電子の電子構造を模式的に表したものを示した.



図 4-4 ジェリウムモデルにおける電子の非局在化の様子



図 4-5 非局在化した価電子の電子構造. 電子数が 2, 8, 20, …のときに閉殻となる.

銀クラスターについて考えると,銀原子の電子配置は1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s¹であるため,1個の銀原子は1個の価電子を持つ.つまり,Ag_xクラス ターはx個の価電子を持つことになる。しかし,正に帯電したクラスターイオンを考え ると,クラスター内部の価電子数は,クラスターサイズより一つ少ない。したがってサ イズが3,9,19,21…のとき,殻が完成する。これらのことを踏まえ,具体的に銀/臭化 銀クラスターイオンについて得られたMSスペクトルから,銀/臭化銀クラスターイオン の安定性について考察した。

まず銀クラスターのMSスペクトルについて述べる. 図4-3の(a)Ag_x+において, 3, 9, 19, 21…では相対的に大きなイオン強度を持ち, それより一つ大きいサイズで強度が急 に強度が落ちていることが確認できる. 奇数/偶数サイズでのイオン強度の振動につい ては, 電子のペアリングエネルギーで説明できる. 正イオンであれば, 奇数サイズのク ラスターは偶数個の価電子を持っているため, 電子対を形成することができる. このた め, 奇数の価電子数を持ったクラスター (偶数サイズのクラスター) より安定になり, イオン強度が大きくなる. 上述したように, 銀クラスターイオンに関するこの特徴は過 去に確認されているものであるが, 臭化銀のペレットから生成した銀クラスターイオン においても, 銀板から生成した銀クラスターイオンと同様の性質を示すことを確認する ことができた.

次に, 臭化銀クラスターのMSスペクトルについて考える. 図4-3の(b)において, ①サイズの増大に伴うイオン強度の減少, ②奇数/偶数のサイズでのイオン強度の振動, ③特定のサイズでのイオン強度の大きな減少, などの特徴が見られる. ①については銀クラ

スターイオンの場合と同様に、サイズが大きくなるに従って指数関数的に生成効率が下 がるためである、次に②についてであるが、銀クラスターイオンの場合と同じように AgxBr+についてもサイズによってイオン強度が奇数/偶数の振動している.しかし, Agx⁺の場合は、偶数個のAg原子からなるクラスターに比べて、奇数個のAg原子からな るクラスターの方が、相対イオン強度が強くなっていた。それに対して、AgxBr+の場合 では、奇数個のAg原子からなるクラスターに比べて、偶数個のAg原子からなるクラス ターの方が、相対イオン強度が大きくなっている.つまり、Agx+の相対イオン強度と AgxBr+の相対イオン強度の間には反対の関係にある。例えば、銀クラスターイオンで は、Ag9+(8電子で閉殻)の相対イオン強度が大きいが、臭化銀クラスターイオンでは Ag9Br+の相対イオン強度は小さい。Agx+に関しては、先ほど説明したように正イオン の場合には、奇数クラスターイオンは偶数個の価電子を持ち、電子対をつくることがで きるため、偶数クラスターイオンよりも安定になるためである。このことから、Ag_xBr +はxが偶数の時に相対イオン強度が大きいことから、偶数個の価電子を持つことが予 想される. このことは臭化銀クラスターイオンAg_xBr⁺の構造に関して, Ag_{x-1}⁺(AgBr)と いう構造を仮定するとうまく説明できる。また、その安定性はクラスターのmetallic partであるAg9+に依存すると考えられる。実際に、図4-3において、(a)AgxBr+のイオン 強度のサイズ分布を, (b)Agx⁺のものと比較すると, AgxBr⁺のサイズを1つ小さくした ものが、Ag_x+と一致することがわかる.

以下に銀クラスターAgx+および臭化銀クラスターAgxBr+の安定性について要約する.

- 銀クラスターAgx+では、xが奇数の時に安定であり、特にxが3,9,19,21…の時に 安定である。
- 臭化銀クラスターAg_xBr⁺では、Ag_{x-1}⁺(AgBr)という構造をとるために、xが偶数の
 時に安定であり、特にxが4, 10, 20, 22…の時に安定である。

5章 銀/臭化銀クラスターイオンの解離

5.1 銀/臭化銀クラスターイオンの解離

4章では,高速原子衝撃(FAB)により臭化銀ペレットから生成したクラスターイオン を質量分析することで,様々なサイズの銀,臭化銀クラスターを観測し,それらの安定性 について考察した.5章では,銀,臭化銀クラスターイオンの安定性に関してより進んだ 考察を行うために,生成したイオンのうち特定のサイズを選び出し,単分子解離 (unimolecular dissociation)と高エネルギーでの衝突誘起解離(CID; collision-induced dissociation)を行った.

FAB法では, 高速の原子を試料に照射してイオン化を行う. そのため, 生成したイオン は衝撃により得たエネルギーの一部を内部エネルギーとして保持していると考えられ る. このようにして過剰な内部エネルギーを持った励起イオン種Agx+*およびAgxBr+*の 一部は, 3章で述べたように, 質量分析装置を飛行する間に解離を起こし安定化すると 考えられる. このような, サイズ選別されたクラスターイオンの解離により生成したク タスターイオン (フラグメントイオン)を, 単分子解離スペクトルとして測定した.

高エネルギーCIDでは、サイズ選別されたイオンクラスターイオンと不活性ガスとの 高エネルギー(1 keV以上)での衝突 (高エネルギーCID) により生成したイオンを、プロ ダクトイオンスペクトルとして測定した.高エネルギーCIDでは、不活性ガスとの1回の 衝突を起こすことで衝突活性化されたクラスターの励起イオン種Agx^{+*}、AgxBr^{+*}の内部 エネルギーは、広範囲にわたって分布すると考えられる.そのため、高エネルギーCIDで は、単分子解離では起こりえない種々のフラグメンテーションが得られることが期待さ れる.

4章で考察したように、スパッタイオン源であるFAB法により生成した銀、臭化銀イ オンは、そのサイズを増すごとに、指数関数的に強度が小さくなっている.図4-3に示し たように、10個までの構成粒子からなるクラスターイオンの生成強度を比較しても、そ の生成強度は3桁以上違う.また、偶数/奇数サイズのクラスター間で、その生成強度は 1桁~2桁程度違う.脱離や解離の効率の悪い単分子解離や高エネルギーCIDで、FAB 法により生成したサイズ(Ag_{2x}; x≥5, Ag_{2x-1}Br; x≥2)の大きな偶数クラスターのフラグ メントを測定し、得られたスペクトルからピーク強度を解析することは困難であった. そこで、図3-1に示した質量分析装置を、分析計内のイオン軌道を考慮して、改良した.

本章では,装置の改良について5.2節で,銀,臭化銀クラスターイオンの単分子解離お よび高エネルギーCIDの実験の実験と結果について5.3節でのべる.

5.2 装置の改良

加速後質量選択されたイオンは図3-1(a)中の一段目のJMS-HX110(MS-1)の最後方 に設置されているコレクタースリット位置で二重収束する光学系になっている. そのた め、JMXS-HX110とM80-Bの電場をそのまま接続させても衝突室の位置ではイオンが 発散してしまい、衝突室へのイオンの入射効率が減少してしまうという問題点があった. そこで、この問題点を改善し衝突室前後のイオンの透過率を上げるため、図5-1(a),(b) に 示すように JMS-HX110の直後にQレンズダブレットを入れた. Qレンズダブレットの設 置位置や印加電圧などを最適化した[Q1+:307.5 V Q2+:336.1V Q1:50.3 V Q2:28.2 V]. 最適化はイオン軌道シュミレーションプログラム『TRIO2』[8] を用いて行った. 図5-2 は本研究で使用したタンデム質量分析装置のイオン軌道をシュミレーションした結果で ある. 図5-2の(a)はMS-1とMS-2の間にQレンズダブレットがない場合のイオン軌道で、 (b)はQレンズダブレットがある場合のイオン軌道である. 図中のE, Mは, それぞれ電場, 磁場を表している. 赤線, 青線, 緑線はそれぞれ初期エネルギー, 初期角度, 初期位置の 異なるイオンの軌道を表している.Qレンズダブレットがない場合には、衝突室の位置で 大きく発散していることがわかる.これに対して、Qレンズダブレットを入れて最適化し た場合では、一度発散したイオンが衝突室の位置で再度収束している. これによりイオ ンの透過率を向上することに成功し、このQレンズダブレットの設置によりイオン強度 が一桁以上増加した.今回製作したQレンズダブレットの写真を図5-3に示した.



b)

a)



図5-1 開発した (a) MS/MS装置の概略図 と (b)写真.

- 17 -



(b) with Q lens



図5-2 Qレンズ導入後のイオン軌道. 衝突室の位置でのイオンの軌道が収束する.



図5-3 製作したダブレットQレンズの写真. 矢印はイオンの入射方向を表す.

5.3 銀クラスターイオンの単分子解離とCID

(I) 測定方法

ペレット状の臭化銀試料をFAB(Xe)法によりイオン化し,生成したイオンを5 kVで加 速した.本項ではプリカーサーイオンとしてAgx⁺を選択した.プリカーサーイオンとし て最大強度の同位体ピークを選択した.MS-1で質量選択されたプリカーサーイオンは 分析計内を飛行中に自発的な解離を起こすことにより(単分子解離),または,Qレンズダ ブレット直後の衝突室に入射すしてターゲットガス(Ar)と衝突することにより (CID), フラグメンテーションが起きる.単分子解離スペクトルは,リークバルブを閉じること により衝突室内を分析計内と同程度(1×10⁻⁷ Torr程度)に保って測定を行った.また, CIDスペクトルは,リークバルブを通じて衝突室に希ガス(Ar)を導入して測定を行った. ガス圧は8 mTorr程度で.衝突室を透過したプリカーサーイオンの強度が70%程度にな るように調節した.生成したフラグメントイオンは第二電場でエネルギー分析され,最 後にコンバージョンダイノードに9 kVの引き込み電圧をかけ,続いて発生する二次電子 を後段の二次電子増陪管により増幅し,フラグメントイオン (CIDスペクトル)の信号 を検出した.

(11) 測定結果

図5-8~図5-13に銀クラスターイオンAgx⁺(x = 3~9)の (a)単分子解離によるスペクト ル, (b)CID のスペクトル, を示す. 横軸はm/zであり, 縦軸は相対イオン強度である. い ずれのスペクトルにおいても, 解離を起こさずに検出されたプリカーサーイオンが, フ ラグメントイオンに比べて圧倒的に強く観測された. 本項では, フラグメントイオンの 相対強度に注目して解離パターンを調べるために, スペクトル中でプリカーサーイオン Agx⁺(x = 3~9)のピークを頭打ちさせて示してある. また, フラグメントイオンについ ては, 見やすさのため, それぞれのスペクトルで最も強く観測されたプロダクトイオン のピーク強度の面積をスペクトル上で縦軸全体の70%の強度で統一して示した. 単分 子解離により観測された全プロダクトイオンの生成量は, CIDによるものに比べて, 圧 倒的に少なくプロダクトイオンの生成量は単分子解離の場合はCIDの場合に比べて, 10⁻²~10⁻³の生成量となる.



図5-4 銀クラスターイオン(Ag₃+;m/z 323)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CIDスペクトル.



図5-5 銀クラスターイオン(Ag4⁺ m/z 432)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CIDスペクトル.



図5-6 銀クラスターイオン(Ag₅+;m/z 539)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CIDスペクトル.



図5-7 銀クラスターイオン(Ag6+;m/z 648)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CIDスペクトル.



図5-8 銀クラスターイオン(Ag₇⁺;m/z 755)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CIDスペクトル.



図5-10 銀クラスターイオン(Ag^{*};m/z 864)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CIDスペクトル.



図5-11 銀クラスターイオン(Ag9+; m/z 971)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CIDスペクトル

(111) 考察

図5-4~11のスペクトルにおいて. Agx+(x=3~9)の(a) 単分子解離と,(b) CIDについ て別々に考察する. Agx+(x=3~9)の単分子解離において, Agx+(x=4~9)のスペクトル (図5-5~11, (a))については、Krückeberg らによるAgx⁺の低エネルギーCIDの結果[9]と 比較し, Ag₃+のスペクトル(図5-4, (a))については, Hudaらによって報告されているAg₃ +のフラグメンテーションエネルギー[10]の値と比較した. Hudaらは, 多体摂動論から, Agx, Agx⁺の立体構造や電子構造を詳細に計算し, 基底状態における銀クラスターの全エ ネルギーの値をもとに、 $Ag_{x^+} \rightarrow Ag_{x^-y^+} + Ag_y$ のフラグメンテーションエネルギーEを、 Ag_x の全エネルギー E_x , Ag_{x-y} +の全エネルギー E_{x-y} , Ag_y の全エネルギー E_y から, $E = E_{x-y}$ + E_y - E_x として算出している [10], [11]. CIDスペクトル(図5-5~11.(a))については, Ag9+の場合を除いて、単分子解離の場合と同様の脱離(Ag脱離, Ag2脱離)によるピークが 最も主要なものとして現れたが、その他のフラグメントイオンによるピークも相対的に 大きく現れた. この結果を議論するために, Agx+(x= 3~9)のCIDについて, プリカー サーイオンAg_x+(x= 3~9)から生じるフラグメントイオンと中性フラグメント(Ag_{x-y}+ + Agy; x=3~9, x > y) 双方について, ジェリウムモデルに基づいたクラスターイオンと 中性クラスターの安定性から、スペクトルを議論した. Ag3+のスペクトルについては、単 分子解離の場合と同様に理論計算から算出されたフラグメンテーションエネルギーの値 [10]と比較した. Agx⁺(x = 3~9)の単分子解離, CIDスペクトル中おけるフラグメントの 相対強度と、各フラグメンテーションに対して理論計算から得られたフラグメンテー ションエネルギーの値[10], [11]を表5-1に示した.

単分子解離について

Ag_x+ (x = 3~9)の単分子解離からわかることを要約すると次の(1)~(2)のようになる.

- (1) 偶数個の構成原子からなるAgx⁺(x=4, 6, 8)クラスターとAg3⁺, Ag9⁺クラスターから は、プリカーサーイオンから単量体Agが脱離することによって生じるフラグメント イオンAgx-1⁺が主要なピークとして観測された.
- (2) Ag₃+, Ag₉+クラスターをの除く奇数個の構成粒子からなるAg_x+(x=5, 7)クラスター からは、フラグメントイオンとして、プリカーサーイオンからAg₂が脱離することに よって生じるAg_{x-2}+によるものが最も主要なピークとして観測された.

(1)について、Ag3+を除いて、単分子解離における最も大きなフラグメントイオンの ピークは、KruckebergrらによるAgx+(x=4~9)低エネルギーCIDの傾向[9] とよく一致し ている. つまり, 偶数個のAgx+(x = 4, 6, 8)とAg9+において, 単分子解離においても低エ ネギーCIDにおいてもプリカーサーイオンAgx+(x = 4, 6, 8, 9)からの単量体Agの脱離に よるフラグメントピークが主に生成している.この傾向の一致をFAB法により生成した 励起Agx+*クラスターと低エネルギーCIDにより生じた励起Agx+*クラスターの内部エネ ルギー分布が類似していると仮定して考察した. FAB法によって生成したAg+の単分子 解離の場合には、イオン源で高速原子衝撃(FAB)によって生じた励起イオン種Ag+*のう ち特に高い内部エネルギーを持つものは、分析計内を飛行する間に、 フラグメンテー ションを起こすことで安定化し、その内部エネルギー分布の上限は、イオン生成時に比 べて低くなっていると考えられる. そのため, 銀クラスターの種々のフラグメンテー ションのうち,その断片化のエネルギーレベルが高いものは,起こりにくくなっている と考えられる. 一方, 2.2節で述べたように, 低エネルギーCIDでは, 数 V ~ 数10 V の 電圧で加速された低速のプリカーサーイオンが反応室内のターゲットガスとの多数回衝 突することにより、その内部エネルギーを増大し、解離を起こす.そのため、銀クラス ターイオンにおける種々のフラグメンテーションのうち,比較的低いエネルギーレベル にあるものが優先的に起こると考えられる.

以上のことをふまえると、単分子解離のスペクトル(図5-8~11,(a))におけるAg_{x-1}+ (x=4, 6, 8, 9)の大きなピークは、Krückeberg らの低エネルギーCIDのスペクトルにお けるAg脱離の大きなピーク[9]と同様に、その脱離に高いエネルギーを必要としない単 量体Agの脱離によるチャンネルが最も実現しやすいことを示唆している.

Ag₃+の単分子解離により得られたスペクトルは,上述の低エネルギーCIDにより得ら れたスペクトル[9]と大きく異なっていた.そこで,表5-1に示した理論計算によるフラ グメンテーションエネルギーのレベルから説明を試みた.表5-1に示したように,プリ カーサーAg₃+の単分子解離について,Ag₃+ \rightarrow Ag₂+ + Ag (2.23 eV) が,Ag₃+ \rightarrow Ag₂+ + Ag (2.23 eV) に比べてエネルギー的に安定なレベルにある.そのため,Ag₃+の単分子解 離では,エネルギー的に安定なAg脱離が主に生じていると考えられる.ただし,表5-1を 見ると,Ag₃+からのAg原子の脱離と,二量体Ag₂の脱離に相当するフラグメンテーショ ンエネルギーは非常に近接しており(0.25 eV),その他の奇数サイズクラスターと異な り,二量体Ag₂脱離が少ないという,図5-4(a)のスペクトルを明確に説明することはでき なかった. 次に(2)について, Ag₃+, Ag₉+を除く奇数クラスターAg_x+(x = 5, 7)からの単分子解離 における最も大きなフラグメントイオンのピークは, Krückeberg らによる低エネル ギーCIDの傾向[9]とよく一致した. つまり, x=3, x=9 を除く奇数個のAg_x+(x= 5, 7) に おいて, 単分子解離においても低エネルギーCIDにおいても二量体Ag₂の脱離によるフ ラグメントピークが主に生成している. これについても, (1)と同様に考えると, 単分子解 離においても 低エネルギーCIDにおいても, 種々のフラグメンテーションのチャンネル のうちAg_x+ → Ag_{x-2}+ +Ag₂ が最も起こりやすく, その脱離に要するエネルギーレベル も低いと考えられる.

CIDについて

高エネルギーCIDではAgx⁺ (x = 3~9)のCIDの結果を要約すると、表5-1のようにま とめることができる.表5-1に示されるように、CIDについてはフラグメントイオンの相 対強度と理論計算から得られたフラグメンテーションエネルギーの間に特徴的な相関は なかった.Agx⁺の高エネルギーCIDでは、プリカーサーイオンと不活性ガスとの高いエ ネルギー(5 keV ;実験室系)での衝突により、プリカーサーイオンは幅広い内部エネル ギー分布を持ち、単分子解離の場合に比べて、さまざまなフラグメントイオンが生じて いる.これにより、銀クラスターイオンの解離に関してより多くの情報を得ることが可 能である.この表からわかることを要約すると次の(1)~(3)のようになる.

- (1) ほとんどのクラスターイオン(Ag₃+を除く)では、メインの解離パターンとして奇数 サイズのフラグメントイオンが主に生成されている.
 - ・ Ag_{3^+} (閉殻) $\rightarrow Ag_{2^+}(1s^1)$ + Ag … 例外
 - ・Ag₄⁺ (1s², 1p¹) \rightarrow Ag₃⁺ (閉殻) + Ag
 - ・ $Ag_{5^{+}}(1s^{2}, 1p^{2}) \rightarrow Ag_{3^{+}}(閉殻) + Ag_{2}(閉殻)$
 - Ag₆⁺ (1s², 1p³) \rightarrow Ag₅⁺ (1s², 1p²) + Ag
 - Ag_{6^+} (1s², 1p³) \rightarrow Ag_{3^+} (閉殻) + Ag_3 (1s², 1p¹)
 - ・Ag₇⁺ (1s², 1p⁴) → Ag₅⁺ (1s², 1p²) + Ag₂ (閉殻)
 - Ag₈₊ (1s², 1p⁵) \rightarrow Ag₇₊ (1s², 1p⁴) + Ag
 - $Ag_{8^+} (1s^2, 1p^5) \rightarrow Ag_{5^+} (1s^2, 1p^2) + Ag_3 (1s^2, 1p^1)$
 - ・Ag₉⁺ (閉殻) → Ag₇⁺ (1s², 1p⁴) + Ag₂ (閉殻)
 - ・Ag₉⁺ (閉殻) \rightarrow Ag₅⁺ (1s², 1p⁴) + Ag₄ (1s², 1s²)

(2) 奇数サイズのクラスターイオン(Ag3+を除く)では、Ag2 lossが最も起きやすい.

- ・Ag₃⁺ (閉殻) \rightarrow Ag₂⁺ (1s¹) +Ag … 例外
- ・Ag₅⁺ (1s², 1p²) → Ag₃⁺ (閉殻) +Ag₂ (閉殻)
- ・Ag₇⁺ (1s², 1p⁴) → Ag₅⁺ (1s², 1p²) + Ag₂ (閉殻)
- ・Ag₉⁺ (閉殻) → Ag₇⁺ (1s², 1p⁴) + Ag₂ (閉殻)
- ・Ag₉⁺ (閉殻) \rightarrow Ag₅⁺ (1s², 1p⁴) + Ag₄ (1s², 1s²)

→奇数サイズのクラスターイオンは, Ag2を脱離させることでフラグメントイオンも中 性フラグメントも安定な電子配置をとることができる.

(3)偶数サイズのクラスターイオンでは、Ag lossが最も起きやすい.

- ・Ag₄⁺ (1s², 1p¹) \rightarrow Ag₃⁺ (閉殻) + Ag
- Ag_{6^+} (1s², 1p³) \rightarrow Ag_{5^+} (1s², 1p²) + Ag
- Ag_{6^+} (1s², 1p³) \rightarrow Ag_{3^+} (閉殻) + Ag_3 (1s², 1p¹)
- Ag_{8^+} (1s², 1p⁵) \rightarrow Ag_{7^+} (1s², 1p⁴) + Ag
- Ag_{8^+} (1s², 1p⁵) \rightarrow Ag^{5_+} (1s², 1p²) + Ag_3 (1s², 1p¹)

→偶数サイズのクラスターイオンは、Agを脱離させることでフラグメントイオンが安 定な電子配置をとることができる.しかし、偶数クラスターイオンの場合には、フラグ メントイオンも中性フラグメントも両方が安定な電子配置をとることができるような解 離パターンがないため、フラグメントイオンが安定な電子配置をとるような解離パター ンが主に現れている.

これらの結果から、Ag₃+を除く全ての銀クラスターイオンのCIDでは、ジェリウムモ デルを反映したような解離パターンが観測された。Ag₃+のCIDについては、単原子分解 の場合と同様に考えた. つまり、表5-1に示したフラグメンテーションエネルギーの値[9] を考慮すると、最も低いエネルギーレベルにあたる Ag₃+ \rightarrow Ag₂+ + Ag (2.23 eV)が優 先的に起こり、エネルギー的に安定なAg脱離が主に生じていると考えられる. ただし、 この場合も単分子解離のときと同様に、Ag脱離とAg₂脱離に相当するフラグメンテー ションエネルギーのレベルは非常に近接しており(0.25 eV)、図5-4(a)のスペクトルにお いて、Ag₂脱離のピークが小さくなっていることを明確に説明することはできない.

precursor ion	product ion	neutral loss	fragmentation energy (eV)	R (Ratio) 単分子解離	R (Ratio) CID
Ag_{3^+}	Ag_{2^+}	Ag	2.23	100	100
	Ag^+	Ag_2	2.48	< 1	3.7
Ag_{4^+}	Ag_{3^+}	Ag	0.88	100	100
	$Ag_{2^{+}}$	Ag_2	1.97	< 1	5.69
	Ag^{+}	Ag_3	2.75	< 1	< 1
Ag_{5^+}	Ag_{3^+}	Ag_2	1.33	100	100
C	Ag_{4^+}	Ag	1.63	25	43
	Ag^+	Ag_4	2.70	< 1	2
	$\mathrm{Ag}_{2^{+}}$	Ag_3	2.99	< 1	< 1
$A\sigma_{6}^{+}$	Ag_{5^+}	Agı	1.41	100	100
1180	Ag_{4^+}	Ag ₂	2.18	< 1	17
	Ag_{3^+}	Ag_3	2.45	< 1	43
	$Ag_{2^{+}}$	Ag_4	3.04	< 1	< 1
	Ag^+	Ag_5	3.09	< 1	< 1
	Δq_{z}	Δœ	0.51	_	100
Ag_{7^+}	Ag_{6}^{+}	Ag	2.51	5	100
	Ag_{5}^{+}	Ag2	3.07	100	25
	Ag_{3}	Ag ₄	3.29	5	9
	Ag^+	Ag ₆	3.54	< 1	< 1
	$Ag_{2^{+}}$	Ag ₃	4.08	< 1	< 1
	1.62	1160	7.21	< 1	
Ag_{8^+}	Ag_{7^+}	Agı	1.64	100	100
	Ag_{6^+}	Ag_2	2.98	< 1	16
	Ag^+	Ag ₇	3.09	4	< 1
	$Ag_{3^{+}}$	Ag_5	3.59	< 1	5.5
	Ag_{4^+}	Ag_4	4.05	< 1	4
	Ag_{5^+}	Ag_3	4.09	< 1	< 1
Ag_{9^+}	Ag_{8^+}	Ag_1	2.43	100	47
0-	Ag_{7^+}	Ag_2	2.89	27	100
	Ag^+	Ag_8	3.52	< 1	< 1
	Ag_{3^+}	Ag_6	3.96	< 1	3
	$Ag_{2^{+}}$	Ag ₇	4.13	< 1	< 1
	Ag_{6^+}	Ag_3	4.79	< 1	6
	Ag_{5^+}	Ag_4	4.85	< 1	40
	Ag_{4^+}	Ag_5	5.14	< 1	~1

表5-1 Agx⁺(x=3~9)の単分子解離, CIDスペクトル中おけるフラグメントの相対強度と理 論計算から得られたフラグメンテーションエネルギーの比較. 相対強度は最も強度 の得られたフラグメントピークの面積を100として表した.

(I) 測定方法

ペレット状の臭化銀試料をFAB(Xe)法によりイオン化し,生成したイオンを5 kVの加 速電圧で加速した.本項ではプリカーサーイオンとしてAg_xBr+(x = 2, 3, 4, 6, 8, 10)を 選択した.これは, x = 5, 7, 9, x>12 の臭化銀クラスターイオンについては,図4-3(b)に 示したように,単分子解離や衝突誘起解離(CID)による解離パターンを調べるのに十分 な強度が得られなかったためである.MS-1で質量選択されたプリカーサーイオンは分 析計内を飛行中に自発的な解離を起こすことにより(単分子解離),または,Qレンズダ ブレット直後の衝突室に入射すしてターゲットガス(Ar)と衝突することにより (CID), フラグメンテーションが起きる.単分子解離スペクトルは,リークバルブを閉じること により衝突室内を分析計内と同程度(1×10⁻⁷ Torr程度)に保って測定を行った.また, CIDスペクトルは,リークバルブを通じて衝突室に希ガス(Ar)を導入した.ガス圧は8 mTorr程度に調整して各プリカーサーイオンの透過率が70%となるような条件に保っ た.生成したフラグメントイオンは,第二電場でエネルギー分析され,最後にコンバー ジョンダイノードに9 kVの引き込み電圧をかけ,続いて発生する二次電子を後段の二次 電子増陪管により増幅し,フラグメントイオン (CIDスペクトル)の信号を検出した.

(II) 測定結果

図5-8~図5-13に銀クラスターイオンAg_xBr⁺(x = 2-4, 6, 8, 10)の (a)単分子解離,お よび (b)CID のスペルクトルを示す. 横軸はm/zであり,縦軸は相対イオン強度であ る. いずれのスペクトルにおいても,解離を起こさずに検出されたプリカーサーイオン がフラグメントイオンに比べて圧倒的に強く観測された.本項では,フラグメントイオ ンの相対強度に注目して解離パターンを調べるために,スペクトル中でプリカーサーイ オンAg_xBr⁺(x = 2-4, 6, 8, 10)のピークを頭打ちさせて示してある.また,フラグメント イオンについては,見やすさのため,それぞれのスペクトルで最も強く観測されたプロ ダクトイオンのピーク強度の面積をスペクトル上で縦軸全体の70%の強度で統一して 示した.単分子解離により観測された全プロダクトイオンの総量は,CIDによるものに 比べて,圧倒的に少なくプロダクトイオンの生成量は単分子解離の場合はCIDの場合に 比べて,10⁻²~10⁻³の生成量となる.



図5-12 臭化銀クラスターイオン(Ag₂Br⁺;m/z 295)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CID スペクトル.



図5-13 臭化銀クラスターイオン(Ag₃Br⁺;m/z 404)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CID スペクトル.



図5-14 臭化銀クラスターイオン(Ag₄Br⁺;m/z 511)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CID スペクトル.



図5-15 臭化銀クラスターイオン(Ag₆Br⁺;m/z 727)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CID スペクトル.



図5-16 臭化銀クラスターイオン(Ag₈Br⁺;m/z 943)の (a)単分子解離スペクトルと(b) CID スペクトル.



図5-17 臭化銀クラスターイオン(Ag₁₀Br⁺;m/z 1159)の (a)単分子解離スペクトルと (b)CIDスペクトル.

(111) 考察

図5-12~17のスペクトルにおいて. $Ag_x^+(x=3~9)の(a)$ 単分子解離と,(b) CIDについ て別々に考察した. $Ag_cBr^+(x=2, 3, 4, 6, 8, 10)$ の単分子解離において, $Ag_xBr^+(x=偶数;$ 2,4,6,8,10)のスペクトル(図5-12(a)及び図14~17(a))については,4.2節で仮定した monobide銀クラスターの構造 Ag_x^+ -(AgBr)と,熱化学理論計算に基づいた,Ag-Br間の 結合解離エネルギーの大きな値(2.61~2.71 eV)[12]を考慮して考察を加えた. Ag_3Br^+ に ついては,プリカーサー Ag_3Br^+ から主に生成したフラグメント Ag_2Br^+ の電子構造を考慮 して,ジェリウムモデルを基に考察した.

CIDスペクトル(図5-12~17,(b))については Ag9Br+の場合を除いて,単分子解離の場 合と同様の脱離(AgBr脱離)によるピークが最も主要なものとして現れたが,その他のフ ラグメントイオンによるピークも相対的に大きく現れた.この結果を議論するために, AgcBr+(x=2, 3, 4, 6, 8, 10)のCIDスペクトル(図12~17,(b))において, AgxBr+(x= 2, 3, 4, 6, 8,10)から生じるフラグメントイオンと中性フラグメント(Agx-yBr+ + Agy; x= 2, 3, 4, 6, 8,10, x > y)双方について,ジェリウムモデルに基づいたクラスターイオン と中性クラスターの安定性から,スペクトルを議論した.Ag2Br+のフラグメンテーショ ンに対しては,既に報告されている理論計算から得られたフラグメンテーションエネル ギーのレベル [13] から考察した.

Ag_xBr (x=2, 3, 4, 6, 8, 10) について, プリカーサーイオン, フラグメントイオン, 中 性フラグメントの各スラスターの電子配置(ジェリウムモデルに基づいたクラスター中 の非局在電子の電子配置)を表5-2に示した. 表中で, CSは閉殻の電子配置, [Ar], [Kr]は それぞれAr原子, Kr原子の電子配置を表す. CIDスペクトル中おけるフラグメントの相 対強度と, Ag₂Br⁺の熱化学計算から算出されたフラグメンテーションのエネルギーレベ ルの値[13]も表5-2に合わせて示した.

単分子解離について

Ag_xBr⁺ (x = 2, 3, 4, 6, 8, 10)の単分子解離からわかることを要約すると, 次の(1)~ (2)のようになる.

- (1) Ag_xBr⁺(x=2, 4, 6, 8;x = 偶数)クラスターからは、プリカーサーイオンからAgBrが 脱離することによって生じるフラグメントイオンAg_{x-1}+が主要なピークとして観測さ れた.
- (2) Ag₃Br⁺クラスターからは、プリカーサーイオンからAg原子が脱離することによって 生じるフラグメントイオンAg₂Br⁺が主要なピークとして観測された.

まず、(1)について述べる. 5.3節で述べたように、単分子解離の場合には、イオン源で 高速原子衝撃(FAB)によって生じた励起イオン種AgBr+*は飛行中にフラグメンテーショ ンにより安定化することで、比較的狭い内部エネルギー分布を持つと考えられる. その 分布がクラスター中の結合のうちいちばん弱い結合を切るのに必要な解離エネルギーの 近傍にあると考えると、その解離に最も小さいエネルギーを要するチャンネルが実現し やすいと考えられる. 測定によって得られたmonobromide臭化銀クラスターAg_xBr+の 単分子解離のスペクトル(図5-12~17,(a))におけるAg_{x-1}+の大きなピークは、Ag_xBr +クラスターにおけるAg_{x-1}+-AgBr間の結合が他と比べて弱くなっていることを示唆して いる.

開発した裝置では、AgBr単位の脱離とAg原子,Br原子の連続した脱離を識別すること はできないので、クラスターイオンから脱離した中性フラグメントがAgBr分子なのか Ag+Br原子なのかは明らかではない.しかし、AgBr間の結合解離エネルギーが2.61~ 2.71 eV [12]であることを考えると、Ag-Br間の解離を起こすには高いエネルギーをク ラスターイオンに与える必要がある.そのため、イオンの自発的な解離を観測する単分 子解離において、Ag+Br原子の連続的な脱離が起きていることは考えにくい.さらに、中 性フラグメントの電子構造を考えると、AgBrは閉殻であるのに対して、Ag+Brの連続的 な脱離により生じるAg原子、Br原子は閉殻ではない.以上のことから、Ag-Br間の結合は 安定であり、Ag_xBr⁺(x = 2, 4, 6, 8, 10)クラスターから中性フラグメントAgBrが容易に 剥がれ落ちることにより、単分子解離スペクトルにおいて、Ag_{x-1}+が主要なピークとして 現れていると考えられる.

次に(2)についてAg₃Br+は上述したように,Ag₂+(AgBr)という構造を持つと考えられ る.Ag₂+(AgBr)の単分子解離スペクトルでは,Ag+(AgBr)が強い強度で観測された.ま たいくつかのフラグメントイオン(Ag₃+,Ag₂+,AgBr+,Ag⁺)についても相対的に弱い強 度で観測された.ジェリウムモデルに基づいて,フラグメントイオンについての安定性 のみを考慮するならば,Ag₃+が安定に生成すると考えられる.しかし,実際にはBr 脱 離によるAg₃+の生成はあまり起こっていない.Ag₃+が強い強度で観測されない理由に ついて考える.その理由としては、プリカーサーイオンの構造が関係していると考えら れる.Ag2+(AgBr)からのBr 脱離を考えた場合、Ag-Br結合を開裂しなければならな い.このようなAg-Br結合を開裂するような解離パターンはエネルギー的に高い解離 チャンネルであり、Br 脱離があまり進行しないと考えると説明ができる.実際に他の 臭化銀クラスターイオンでもBr脱離はあまり起こっていない.Ag3+Brの単分子解離に ついては、その他の臭化銀クラスターAgxBr+のCIDと異なった傾向が現れている.つま り、プリカーサーイオンAgx-1+(AgBr)からのAgBr脱離によるAgx-1+の生成は比較的起こ りにく、Ag脱離によるフラグメントイオンAgx-1Br+が主に生成している.この理由につ いて、単分子解離これに対してプリカーサーイオンの構造からのAgの脱離を考慮した場 合、Ag2+(AgBr)のmetallicなAg2+部分からAg 脱離が起こると考えるとうまく説明でき る.実際に、Ag2+の単分子解離では、容易にAg2+からAg 脱離が起こりAg+が生成す る.

CIDについて

次に、CIDスペクトル(図5-12~17、(b))について述べる. CIDによるAgxBr+ (x=2, 3, 4, 6, 8, 10)の解離を考えるうえで、単分子解離による考察をふまえて、プリカーサーイオンAgxBr+としてはAgx+-(AgBr)の構造をもつと考えた. さらに、このプリカーサーから生成したプロダクトイオンAgxBr+ (y < x)についても Agy-1+-(AgBr)の構造をとると考えた. この下で、図12~17、(b)のCIDスペクトルに現れたプロダクトイオンのピークを、プリカーサーイオンと中性フラグメントの電子配置も考慮して、考察を加えた. Ag2Br+について

Ag2Br+は,上述したように,Ag+(AgBr)という構造を持つと考えられる.Ag+(AgBr) のCIDスペクトルでは,主に3つの解離物によるピーク(Ag2+; ratio = 67, AgBr+; ratio = 62, Ag+; ratio = 100)が観測された.またBr+に関しても相対的にわずかではあるが 観測されており,考えられる全てのフラグメントイオンが生成している.ジェリウムモ デルによる安定性を考慮すると,フラグメントイオン及び中性フラグメントがともに安 定な電子配置を有するAg+(AgBr) → Ag+ + AgBrという解離パターンが優先的に起こる と予想される.この解離パターンを熱化学計算によるAg2Br+のフラグメンテーションエ ネルギーの値[12]から議論した.表5-2に示したフラグメンテーションエネルギーの値か ら,Ag+(AgBr) → Ag+ + AgBr (2.22 eV)が最も安定な解離と考えられる.これを考慮 すると,スペクトル中で最も大きなAg+ピークはAgBrが脱離した Ag+(AgBr) → Ag+ + AgBr のフラグメンテーションにより現れていると考えると説明がつく.スペクトル中 のその他のフラグメントイオンによるピークの相対強度も,エネルギーレベルから考え られるフラグメンテーションの安定性を反映している.

Ag₃Br⁺について

Ag₃Br+は 上述したように, Ag₂+(AgBr)という構造を持つと考えられる. Ag₂+(AgBr) のCIDスペクトルでは、Ag+(AgBr) (ratio = 100)が強い強度で観測された。またいくつ かのフラグメントイオン(Ag₃+, Ag₂+, AgBr+, Ag+)についても相対的に弱い強度で観測 された、ジェリウムモデルに基づいて、フラグメントイオンについての安定性のみを考 慮するならば、Ag₃+(閉殻)が安定であると考えられる. しかし, 図5-13, (b)のCIDスペ クトルにおいて、Ag₃+のピーク強度(ratio <10)は非常に弱く現れている. Ag₃+が強い強 度で観測されない理由について考える。その理由としては、プリカーサーイオンの構造 が関係していると考えられる.Ag2+(AgBr)からのBr 脱離を考えた場合,Ag-Br結合を 開裂しなければならない. このようなAg-Br結合を開裂するような解離パターンはエネ ルギー的に高い解離チャンネルであり、Br 脱離があまり進行しないと考えるとうまく 説明ができる.実際に他の臭化銀クラスターイオンでもBr脱離はあまり起こっていな 62 また, 中性フラグメントの安定性を考慮すると, AgBr(閉殻)の脱離による, Ag2+が 強い強度で生成すると考えられるが.このピークも図5-13, (b)において比較的弱く(ratio = 16)現れている. Ag₃+BrのCIDについては、その他の臭化銀クラスターAg_xBr+のCIDと 異なった傾向が現れている. つまり, プリカーサーイオンAg_{x-1}+(AgBr)からのAgBr脱離 によるAg_{x-1}+の生成は比較的起こりにく、Ag脱離によるフラグメントイオンAg_{x-1}Br+が 主に生成している. これについては, 単分子解離において考えたのと同様に, プリカー サーイオンAg₂+(AgBr)のmetallicなAg₂+部分からAg 脱離が起こると考えた. 実際に, Ag2⁺のCIDでは容易にAg2⁺からAg 脱離が起こり, Ag⁺が生成する.

Ag₄Br⁺について

Ag4Br+は 上述したように, Ag3+(AgBr)という構造を持つと考えられる. Ag3+(AgBr) のCIDスペクトルでは, Ag3+とAg+(AgBr)が強い強度で観測された. またいくつかのフ ラグメントイオン(Ag2+(AgBr), Ag2+, Ag4+, Ag+, AgBr+)についても相対的に弱い強度 であるが観測された. ここで強い強度で観測されたAg3+(ratio = 100)とAg+(AgBr) (ratio = 42)について考える. これらが強い強度で観測される理由についてはAg3Br+の 場合と全く同様に理解できる. まずAg3+の生成についてであるが, Ag3+はAg3+(AgBr) からのAgBr脱離により生成される. この時, フラグメントイオンAg3+ (1s²)も中性フラ グメントAgBr(閉殻)も安定な電子配置をとることができジェリウムモデルによる考察 においても安定である.またプリカーサーイオンの構造を考慮しても,Ag-Br結合を開 裂する必要はなく,(Ag³⁺)-(AgBr)間の結合を開裂することで,Ag³⁺が生成されると考 えると説明ができる.次にAg⁺(AgBr)の生成についてであるが,Ag⁺(AgBr)はAg³⁺ (AgBr)からのAg₂ 脱離により生成される.この場合,フラグメントイオンAg⁺(AgBr) (1s¹)は安定な電子配置をとっていないものの,中性フラグメントAg₂(閉殻)については安 定な電子配置をとることができ,ジェリウムモデルによる考察において安定である.ま たプリカーサーイオンの構造を考慮してもAg³⁺(AgBr)のmetallicなAg³⁺部分からAg₂ 脱 離が起こると考えると説明できる.

Ag₆Br⁺について

Ag6Br+は 上述したように, Ag5+(AgBr)という構造を持つと考えられる. Ag5+(AgBr) のCIDスペクトルでは, Ag5+ (ratio = 100), Ag3+(AgBr) (ratio = 83), Ag3+ (ratio = 34) が強い強度で観測された. これらの主要なフラグメントイオンのピークはそれぞれ, AgBr脱離, Ag2脱離, Ag2(AgBr)脱離により生じたものである. この場合, 中性フラグメ ントは, ジェリウムモデルによる考察から閉殻の電子配置をもち, 安定である(表5-20). また, 観測されたフラグメントイオンについても, それぞれ, ジェリウムモデルによる考 察から, 偶数個の価電子をもつ安定な電子配置である(表5-2). そのため, このような電 子配置をもつ生成物への解離が主に観測されると考えられる. プリカーサーイオンから のAgBrとAg2の脱離による生成物のピークは, Ag2(AgBr) の脱離による生成物のピーク に比べて大きかった. またいくつかのフラグメントイオン(Ag4+(AgBr), Ag4+, Ag2+, Ag +, Ag6+, Ag2+)についても相対的に弱い強度であるが観測された.

Ag₈Br+について

AgsBr+は 上述したように, Ag7+(AgBr)という構造を持つと考えられる. Ag7+ (AgBr)のCIDスペクトルでは, Ag7+ (ratio = 100), Ag5+ (ratio = 61), Ag5+(AgBr) (ratio = 50) が強い強度で観測された. これらの主要なフラグメントイオンのピークは それぞれ, AgBr脱離, Ag2(AgBr)脱離, Ag2の脱離により生じたものである. この場合, 中 性フラグメントは, ジェリウムモデルによる考察から閉殻の電子配置をもち, 安定であ る(表5-20). また, 観測されたフラグメントイオンについても, それぞれ, ジェリウムモ デルによる考察から, 偶数個の価電子をもつ安定な電子配置である(表5-2). そのため, このような電子配置をもつ生成物への解離が主に観測されると考えられる. プリカー サーイオンからのAgBrの脱離による生成物のピークは, Ag2(AgBr), Ag2の脱離による 生成物のピークに比べて2倍程度大きかった. またいくつかのフラグメントイオン(Ag3+ (AgBr), Ag6+(AgBr), Ag3+, Ag6+, Ag4+, Ag2+(AgBr), Ag+(AgBr), Ag8+, Ag4+(AgBr))につ

- 43 -

$Ag_{10}Br^+$ について

Ag10Br+は 上述したように, Ag9+(AgBr)という構造を持つと考えられる. Ag9+ (AgBr)のCIDスペクトルでは, Ag9+ (ratio = 100), Ag7+ (ratio = 59), Ag7+(AgBr) (ratio = 40) が強い強度で観測された. これらの主要なフラグメントイオンのピークは それぞれ, AgBr脱離, Ag2(AgBr)脱離, Ag2脱離により生じたものである. この場合, 中性 フラグメントは, ジェリウムモデルによる考察から閉殻の電子配置をもち, 安定である (表5-20). また, 観測されたフラグメントイオンについても, それぞれ, ジェリウムモデ ルによる考察から, 偶数個の価電子をもつ安定な電子配置である(表5-2). そのため, こ のような電子配置をもつ生成物への解離が主に観測されると考えられる. プリカーサー イオンからのAgBrの脱離による生成物のピークは, Ag2, Ag2 (AgBr) の脱離による生成 物のピークに比べて2倍程度大きかった. またいくつかのフラグメントイオン(Ag5+, Ag5 +(AgBr), Ag8+, Ag8+(AgBr), Ag3+(AgBr), Ag6+, Ag3+, Ag4+(AgBr), Ag4+, Ag10+)につい ても相対的に弱い強度であるが観測された.

precursor ion	fragment ion	neutral fragment	R (Ratio) CID	fragmentation energy (eV)
Ag+(AgBr); ([Kr]4d ¹⁰)	Ag ⁺ ; ([Kr]4d ¹⁰)	AgBr ; (CS)	100	2.22
	Ag_{2^+} ; (1s ¹)	Br; ([Ar]3d ¹⁰ ,4s ² 4p ⁵)	67	3.20
	AgBr+; (—)	Ag; $([Kr]4d^{10}, 5s^1)$	62	3.90
	Br+; ([Ar]3d ¹⁰ ,4s ² 4p ⁴)	Ag ₂ ; (CS)	< 10	6.81
Ag2+(AgBr) ; (1s1)	Ag ⁺ (AgBr) ; ([Kr]4d ¹⁰)	Ag; ([Kr]4d ¹⁰ ,5s ¹)	100	
	Ag_{2^+} ; (1s ¹)	AgBr ; (CS)	16	
	Ag ₃ ⁺ ; (CS)	Br ; ([Ar]3d ¹⁰ ,4s ² ,4p ⁵)	< 10	
	AgBr+; (—)	Ag ₂ ; (CS)	< 10	
	Ag^{+} ; ([Kr]4d ¹⁰)	Ag(AgBr) ; ([Kr]4d ¹⁰ ,5s ¹)	< 10	
$Ag_{3}^{+}(AgBr)$; (CS)	Ag ₃ + ; (CS)	AgBr; (CS)	100	
	Ag+(AgBr) ; ([Kr]4d ¹⁰)	Ag_2 ; (CS)	42	
	$Ag_{2^+}(AgBr)$; (1s ¹)	Ag; ([Kr]4d ¹⁰ ,5s ¹)	30	
	Ag_{2^+} ; (1s ¹)	Ag(AgBr) ; ([Kr]4d ¹⁰ ,5s ¹)	< 10	
	Ag_{4^+} ; (1s ² , 1p ¹)	Br ; ([Ar]3d ¹⁰ ,4s ² ,4p ⁵)	< 10	
	Ag^+ ; ([Kr]4d ¹⁰)	$Ag_2(AgBr)$; (CS)	< 10	
	AgBr+; (—)	Ag_3 ; (1s ² ,1p ¹)	< 10	
$Ag_{5}^{+}(AgBr) : (1s^{2}, 2n^{2})$	Ag ₅ ⁺ ; (1s ² ,2p ²)	AgBr ; (CS)	100	
1163 (11600), (10 - P)	$Ag_{3}^{+}(AgBr)$; (CS)	Ag_2 ; (CS)	83	
	$Ag_{3^{+}}$; (CS)	$Ag_2(AgBr)$; (CS)	34	
	$Ag_{4^{+}}(AgBr)$; (1s ² , 1p ¹)	Ag; $([Kr]4d^{10}, 5s^1)$	24	
	Ag_{4^+} ; (1s ² , 1p ¹)	Ag(AgBr) : ([Kr]4d ¹⁰ ,5s ¹)	< 10	
	Ag_{2^+} ; (1s ¹)	Ag_3 ; $(1s^2, 1p^1)$	< 10	
	$Ag^{+}(AgBr)$; ([Kr]4d ¹⁰)	Ag_4 ; (1s ² , 1p ²)	< 10	
	Ag ₆ ⁺ ; (1s ^{2,} 1p ³)	Br ; ([Ar]3d ¹⁰ ,4s ² ,4p ⁵)	< 10	
	A = (1 - 2 - 1 - 4)	$A = D = + \langle C C \rangle$		
$Ag_{7^{+}}(AgBr)$; (1s ^{2,} 1p ⁶)	Ag_{7^+} ; (1s ² , 1p ⁴)	AgBr; (CS)	100	
	Ag_{5^+} ; (1s ² , 2p ²)	$Ag_2(AgBr)$; (CS)	61	
	$Ag_5^+(AgBr)$; $(1s^2, 2p^2)$	Ag_2 ; (CS)	50	
	$Ag_{3^{+}}(AgBr)$; (CS)	Ag_4 ; (1s ² , 1p ²)	11	
	$Ag_{6^+}(AgBr)$; (1s ² ,2p ³)	Ag; $([Kr]40^{10}, 58^{1})$	< 10	
	Ag_{3^+} ; (CS)	$Ag_4(AgBr); (1S^2, 1p^2)$	< 10	
	Ag_{6^+} (AgBr) ; (1s ² ,2p ³)	$Ag(AgBr); ([Kr]4d^{10}, 58^{1})$	< 10	
	Ag_{4^+} ; (1S ² , 1p ¹)	Ag ₃ (AgBr); $(1s^2, 1p^1)$	< 10	
	$Ag_{2^{+}}(AgBr)$; (1S ¹)	Ag_5 ; (1s ² , 1p ³)	< 10	
	$Ag^{+}(AgBr)$; ([Kr]40 ¹⁰)	Ag_6 ; (1s ² , 1p ⁴)	< 10	
	Ag_{8^+} ; (15 ² , 1p ³)	Br; $([Ar]3d^{10}, 4s^2, 4p^3)$	< 10	
	$Ag_{4^{+}}(AgBr)$; (1s ² ,1p ¹)	Ag_3 ; (1s ² , 1p ¹)		
$Ag_{9^{+}}(AgBr)$; (1s ^{2,} 1p ²)	Ag ₉ +; (CS)	AgBr; (CS)	100	
	$Ag_{7^{+}}$; (1s ^{2,} 1p ⁴)	$Ag_2(AgBr)$; (CS)	59	
	$Ag_{7^{+}}(AgBr)$; (1s ^{2,} 1p ²)	Ag_2 ; (CS)	40	
	Ag_{5^+} ; (1s ² ,2p ²)	Ag ₄ (AgBr); $(1s^2, 1p^2)$	24	
	$Ag_{5^{+}}(AgBr)$; (1s ² ,2p ²)	Ag_4 ; (1s ² , 1p ²)	23	
	Ag_{8^+} ; (1s ^{2,} 1p ⁵)	Ag(AgBr); ([Kr]4d ¹⁰ ,5s ¹)	14	
	$Ag_{8^{+}}(AgBr)$; (1s ^{2,} 1p ⁵)	Ag; $([Kr]4d^{10}, 5s^1)$	13	
	$Ag_{3^+}(AgBr)$; (CS)	Ag_6 ; (1s ² , 1p ⁴)	< 10	
	$Ag_{6^{+}}$; (1s ^{2,} 1p ³)	Ag ₃ (AgBr); $(1s^2, 1p^1)$	< 10	
	$Ag_{3^{+}}$; (CS)	Ag ₆ (AgBr); $(1s^2, 1p^4)$	< 10	
	Ag ₄ +(AgBr) ; $(1s^2, 1p^1)$	Ag ₅ ; $(1s^2, 1p^3)$	< 10	
	Ag ₄ ⁺ ; (1s ² , 1p ¹)	Ag ₅ (AgBr); $(1s^2, 1p^3)$	< 10	
	Ag ₁₀ ⁺ ; (1s ^{2,} 1p ^{4,} 1d ¹)	Br ; ([Ar]3d ¹⁰ ,4s ² ,4p ⁵)	< 10	

表5-2 Agx⁺(x=3~9)の単分子解離, CIDスペクトル中おけるプリカーサーイオンとフラグ メントイオン, 中性フラグメントの電子配置と相対強度. 相対強度は最も強度の得 られたフラグメントピークの面積を100として表した.

6章 まとめ

6.1 銀/臭化銀クラスターの単分子解離

銀クラスター(Agx+; x=3~9)の単分子解離について

銀クラスターイオンAg_x+(x=3~9)の単分子解離スペクトルにおいて, x =3 の場合を 除いて, x= 5, 7, 9 (奇数)について Ag_x+ \rightarrow Ag_{x-1}+ + Ag (Ag原子の脱離) によるピーク が最も主要なものとして現れた.また, x=4, 6, 8 (偶数)について Ag_x+ \rightarrow Ag_{x-1}+ Ag₂ (二量体Ag₂の脱離)によるピークが主要なものとして現れた.これは, x=3の場合を除い て過去に報告されているAg_x+(x=3~20)の低エネルギーCIDの結果と一致している.こ のことから,本実験手法により生成したAg_x+の単分子解離と, Ag_x+の低エネルギーCID による解離[9]の間に, x=4~9の場合において,類似性が見い出された. x=3の場合につ いては, Ag₃+ \rightarrow Ag₂+ + Ag (Ag原子の脱離) によるピークが最も主要なものとして現れ た.このような, Ag₃+からのAg脱離を, 理論計算から算出されたフラグメンテーション エネルギーのレベルから考えた.これにより, 銀クラスターイオンAg₃+の単分子解離に おいて, エネルギー的に安定なフラグメンテーション(Ag₃+ \rightarrow Ag₂+ + Ag)が優先的に起 こり, フラグメントイオンの大きなピークとして現れていると考えた.

臭化銀クラスター (AgxBr+; x=2, 3, 4, 6, 8, 10) の単分子解離について

Ag_xBr⁺ (x = 2, 3, 4, 6, 8, 10)の単分子解離スペクトルにおいて, Ag_xBr⁺(x=2, 4, 6, 8 ;x = 偶数)クラスターからは, プリカーサーイオンからAgBrが脱離することによって 生じるフラグメントイオンAg_{x-1}+が主要なピークとして観測された. これは, Ag-Br間の 結合は安定であり(2.61~2.71 eV), Ag_xB⁺(x = 2, 4, 6, 8, 10)クラスターから中性フラ グメントAgBrが容易に剥がれ落ちることにより, 単分子解離スペクトルにおいて, Ag_{x-1} +が主要なピークとして現れていると考えた. Ag₃Br⁺クラスターからは, プリカーサーイ オンからAg原子が脱離することによって生じるフラグメントイオンAg₂+が主要なピー クとして観測された. これについては, 強い強度で観測されたAg⁺(AgBr)は, フラグメン トイオンとして閉殻構造の電子配置(1s⁰)を有するため安定に生成すると考えた. またプ リカーサーイオンの構造からのAgの脱離を考慮した場合, Ag₂+(AgBr)のmetallicなAg₂ +部分からAg 脱離が起こると考えるとうまく説明できた. 実際に, Ag₂+の単分子解離で は容易にAg₂+からAg 脱離が起こり, Ag⁺が生成する.

6.2 銀/臭化銀クラスターのCID

銀クラスターのCIDについて

ほとんどのクラスターイオン(Ag3*を除く)では、メインの解離パターンとして奇数サ イズのフラグメントイオンが主に生成されている.解離により生成したフラグメントイ オンのピークを、ジェリウムモデルに基づいて、フラグメントイオンと中性フラグメント の安定性から考察した.つまり、Ag3*を除く、奇数サイズのクラスターAgx*(x=5,7,9) は、Ag2を脱離させることでフラグメントイオンも中性フラグメントも安定な電子配置 をとると考えた.また、偶数サイズのクラスターイオンは、Agを脱離させることでフラ グメントイオンが安定な電子配置をとると考えた.ジェリウムモデルによる考察におい て例外的なAg3*については、単分子解離の場合と同様に、フラグメンテーションのエネ ルギーレベルと比較して考察した.エネルギー的に安定なレベルにあるAgの脱離による Ag2*のフラグメントイオンがスペクトル中の大きなピークとして現れていると考えた. Agx*の高エネルギーCIDでは、単分子解離の場合よりも多くのフラグメントイオンによ るピークが現れた.これにより、銀クラスターイオンの安定性についてより多くの情報 を得ることができた.

臭化銀銀クラスター (Ag_xBr⁺; x=2, 3, 4, 6, 8, 10) のCIDについて

また、AgcBr+(x=2, 3, 4, 6, 8, 10)のCIDスペクトル(図7~11(a))において、AgxBr+ (x= 2, 3, 4, 6, 8,10)から生じるフラグメントイオンと中性フラグメント(Agx-yBr+ + Agy; x= 2, 3, 4, 6, 8,10, x > y)双方について、ジェリウムモデルに基づいたクラス ターイオンと中性クラスターの安定性から、スペクトルを議論した. x=3を除く、AgxBr+ (x= 2, 4, 6, 8,10)からは、単分子解離の場合と同様に、AgBr脱離によるフラグメントイ オンのピークが主要なものとして得られた. また、生成したフラグメントイオンと中性 フラグメントについては、ジェリウムモデルに基づいて、その安定性を考慮した. その結 果. フラグメントイオンも中性フラグメントも安定な電子配置をとるようなフラグメン テーションが起こりやすいと考えた. プリカーサーイオン Ag2Br+のフラグメンテー ションに対しては、理論計算から得られたフラグメンテーションエネルギーのレベルと 比較して、考察した. その結果、エネルギー的に安定なレベルにあるAgBrの脱離による Ag2+のフラグメントイオンがスペクトル中の主要なピークとして現れていると考えた. AgxBr+ (x=2, 3, 4, 6, 8, 10)の高エネルギーCIDにおいても、上述のAgx+のCIDと同様 に,単分子解離の場合よりも多くのフラグメントイオンによるピークが現れた.これに より,銀クラスターイオンの安定性についてより多くの情報を得ることができた.

6.3 今後の課題

本研究において, 銀クラスター正イオン(Agx+; x=3~9) と臭化銀クラスター正イオン Ag_xBr⁺(x=2, 3, 4, 6, 8, 10)のフラグメンテーションのチャンネルを明らかにした.また、 単分子解離に比べて、CIDのスペクトルではクラスターの解離に関してより多くの情報が 得られることを示した.本実験で生成したクラスターは、励起されたイオン種であり、理論 計算から求められた基底状態におけるフラグメントのエネルギーレベルとの比較は単純化 しすぎた議論である、クラスターの解離について、より詳細な議論を行うためには、解離過 程に関する分子動力学的な考察も行う必要がある.また、比較的小さなクラスターには 種々の異性体があり,様々な立体構造をとると考えられている.フラグメンテーションのパ ターンは, 遷移状態においてエネルギー的に可能な幾何構造も反映されると考えられる. 本実験で扱ったプリカーサーイオンのもつ内部エネルギーがどれほどであるかは,現時点 では明らかではなく. 今後は, FAB法におけるスパッタの衝突エネルギーを変えて, 各クラ スターイオンの出現のしきい値や、生成量の違い等を詳細に議論し、生成したイオン種の 持つ内部エネルギーについての情報を得る必要がある.また、CIDにおいては、衝突室に導 入する不活性ガスの質量や量、プリカーサーイオンの加速エネルギーを変化させて、衝突 活性化されたイオン種の内部エネルギーとフラグメンテーションのパターンとの関係を議 論し、クラスターイオンの解離エネルギーに関する情報を実験的に決定する必要がある.

謝辞

研究を進めるにあたって多くの方々の多大なるご協力を賜りました.この研究にたずさ わる機会を与えてくださった指導教官の豊田岐聡准教授には,実験を進めるにあたって,必 要な知識や実験装置の扱い方等について様々なご指導を賜りました.温かいご指導に,心 より感謝いたします.石原盛男准教授には,装置や実験等について数々のご指摘を頂きま した.温かいご指導に深く感謝いたします.野末泰夫教授には,学部から大学院にかけて, 授業や研究生活でのご指導とご支援を頂きました.ここに記してお礼申し上げます.また, 大阪府立大学理学系研究科分子科学専攻早川滋雄准教授には,共同研究の機会を与えて頂 き,親身なご指導を頂きました.深く感謝いたします.先輩の大阪大学大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻長尾博文氏には,研究の過程において,すべてにわたって数々の ご指導をいただきました.本当にありがとうございます.また実験等において,研究員の曽 我之泰氏と早川研究室の学生の皆様には大変お世話になりました.また実験装置の改良に あたって,技官の市原敏雄氏には図面の作成,工作等に関して様々なご指導を頂きました. 研究生活において,質量分析グループのスタッフの皆様,学生の皆様には,勉強以外にも 様々ことを学ばせて頂きました.心より感謝の意を申し上げたいと思います.

参考文献

- [1] J.F. Hamilton; *Advances in Physics* **37** (1988) 359.
- [2] H.R. Morris, et al,.; Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **46**(1983)363
- [3] H.R. Morris, M. Panico, N.J. Haskins; Rapid Commun. Mass Spectrom., 2 (1988) 1.
- [4] S. Hayakawa, A. Kitaguchi, S. Kameoka; J. Chem. Phys., 124 (2006)
 224320
- [5] J.L. Martins, R. Car, J. Buttet; Surf. Sci., **106** (1981) 265
- [6] W. Ekardt; Phys. Rev. **B29** (1984) 1558
- [7] I. Katakuse; J. Mass Spectrom Soc. Jpn., 42(1994)67
- [8] M. Nishiguchi, M.Toyoda; *Physics Procedia.*, **1** (2008) 323
- S. Krückeberg, G. Dietrich, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, C. Walther, J.Ziegler;
 Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes., **155** (1996) 141
- [10] M.N. Huda, A.K.Ray; *Physical Review.*, **A** 67 (2003) 013201
- [11] M.N. Huda and A.K. Ray; *Eur. Phys. J.*, **D**22 (2003) 217–227
- [12] F. Rabilloud, F. Spiegelman, J.M. L'Hermite, P. Labastie; J. Chem. Phys., 114 (2001) 289.
- [13] F. Rabilloud, F. Spiegelman, J.L. Heully; J. Chem. Phys., **111** (1999) 8925.