

## アルカリ金属からの電子移動により正イオンから生成した中性種の解離

はやかわしげお さ さ き ともひろ まつばら ひろし  
 (阪府大院理) ○早川 滋雄、佐々木智啓、松原 浩

**【序】** 孤立系での励起中性種の解離は化学反応の基礎的な情報を与えるために非常に重要であり、光解離による非常に多くの研究がある。励起中性種は分子の光吸収で生成され、その解離フラグメントを光イオン化して質量分析する方法や、発光や吸収スペクトルを測定する方法が用いられてきた。当研究室では、孤立系での励起中性種の解離の研究をするために、正イオンへの電子移動により励起中性種を生成させ、解離フラグメントを再度の電子移動により負イオンとして検出する電荷逆転(Charge inversion)質量分析法を開発した。この反応を効率良く起こすために、アルカリ金属をターゲットとして用いている。正イオンとして得られる種々な化学種に容易に適応できるため、アセチレン<sup>1)</sup>、アレン<sup>2)</sup>、 $W(CO)_6$ <sup>3)</sup>などの分子に限らず、メチルラジカル<sup>4)</sup>、ビニリデン<sup>1)</sup>、クロロフェニルラジカル<sup>5)</sup>などの種々なラジカルに対しても知見が得られている。今回、Sharmaらによる光解離での報告<sup>6)</sup>があるハロゲン化炭化水素  $CH_2X_2$  ( $X = Cl, Br$ ) について実験を行い、光解離と電子移動による解離で大きな差異があることを見出したので報告する。

**【実験】** 実験には電荷逆転質量分析装置を用いた<sup>7)</sup>。電荷逆転質量分析法は、正イオンを質量分析した後アルカリ金属ターゲットと衝突させ、生成した励起中性種からの解離フラグメントを再度の電子移動で負イオンとした後質量分析し検出する。この質量分析を用いる手法により、励起中性種と解離フラグメントを明確に決定できる。また、この過程は2回衝突1電子移動過程であり、中性化が近共鳴で起こるため特定の内部エネルギーを持つ中性種からの解離であることが分かっている<sup>3,7)</sup>。

**【結果と考察】** Fig.1にKターゲットを用いた時の、正イオンの解離である Collisionally Activated Dissociation (CAD)スペクトルとCharge inversionスペクトルを示す。CADスペクトルでは、非解離のピークがもっとも強い。解離フラグメントとしてCl原子の脱離した $CH_2Cl^+$ イオンが最も大きく、 $CHCl_2^+$ 、 $Cl^+$ 、 $Cl_2^+$ イオンも観測される。それに対しCharge Inversionスペクト

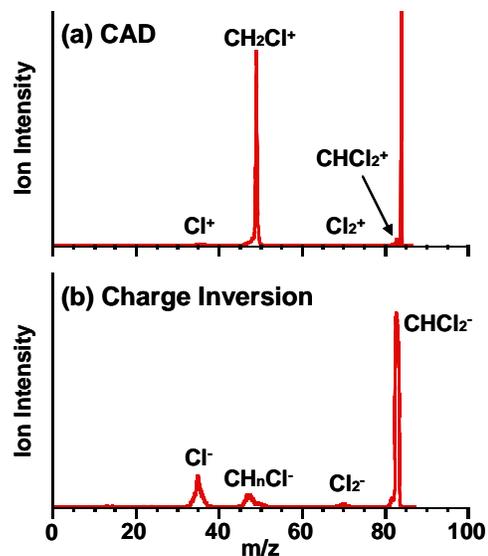


Fig.1 CAD and charge inversion spectra of  $CH_2Cl_2^+$  ion.

ルでは、非解離のピークは観測されない。解離フラグメントとしてH原子の脱離した $\text{CHCl}_2^-$ イオンが最も強く、それ以外に、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cl}_2^-$ イオンが観測される。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の電子親和力は正であり、そのピークが検出されないことは、正イオンから近共鳴電子移動で生成した $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ は高い内部エネルギーを持ち、 $10^{-7}$  s以内でそのほとんどが解離していることを示している。

Charge Inversion スペクトルの強度比をSharmaらの光解離の実験と比較するために、彼らの実験結果と対応する棒グラフとしてFig.2に示した。Charge Inversionでは、一種類の同位体を選んでいるため、塩素同位体のピークは出ない。Sharmaらの光解離の実験では、355 nmのレーザーパルスで $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ のジェット中に入射し、励起解離と光イオン化により生成した正イオンを質量分析している。この実験では、光励起による解離と光イオン化を分離することはできていない。光解離では $\text{CH}_n^+$  ( $n=0-2$ )のピークが最も強く、 $\text{CHCl}_2^+$ イオンが観測されていない。このことから、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の励起中性種の解離は、 $\text{CH}_n$ への解離が主過程であり、 $\text{CHCl}_2$ への解離が起これないと主張している。電荷逆転質量分析法では、中性フラグメントが正の電子親和力を持つとそのほとんどは負イオンとして検出可能であるので、近共鳴電子移動により生成する $\text{CH}_2\text{Cl}_2^*$ から生成する中性フラグメントのほとんどを検出できる。すでに発表しているメタンイオンのCharge Inversionの結果<sup>4)</sup>からも、 $\text{CH}_n$  ( $n=0-2$ )は正の電子親和力を持ち、中性フラグメントとして生成した場合には、Charge Inversion スペクトルでは観測される事を実証している。また、Charge Inversion スペクトルで $\text{CHCl}_2^-$ イオンが最も強く観測されることから、正イオンからの電子移動で生成した励起 $\text{CH}_2\text{Cl}_2^*$ は $\text{CH}_n$  ( $n=0-2$ )へ解離する過程は主過程ではなくH原子脱離が解離の主過程であることを示している。Kターゲットとの近共鳴電子移動で生成する $\text{CH}_2\text{Cl}_2^*$ は約7 eV励起していると推測され、355 nmの二光子励起もほぼ同じ励起状態を与える。同じ内部エネルギーでの光解離と電荷逆転での相違について議論する。

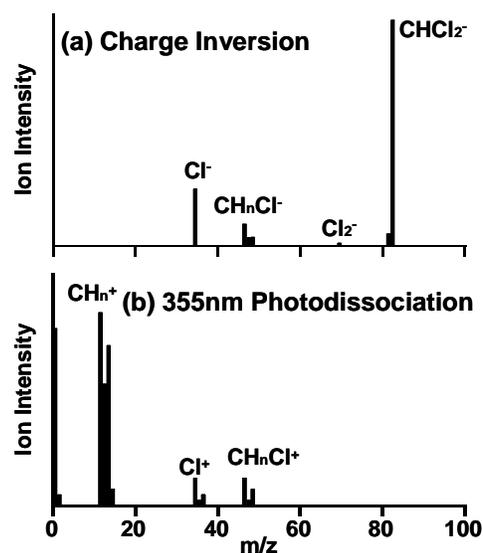


Fig.2 Charge inversion spectrum of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2^+$  ion, and photodissociation spectrum of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 参考文献

- 1) S.Hayakawa et al, *J.Chem.Phys.*, **110** (1999) 2745; S.Hayakawa et al, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **5** (2003)2386.
- 2) S.Hayakawa et al., *Int.J.Mass Spectrom.Ion Process.* **151** (1995) 89.; S.Hayakawa et al., *Int.J.Mass Spectrom.Ion Process.* **171** (1997) 209.
- 3) S.Hayakawa et al, *J.Chem.Phys.*, **112** (2000) 8432.
- 4) S.Hayakawa et al, *Eur.Phys.J.D.*, **38** (2006) 163.
- 5) S.Hayakawa et al., *Int.J.Mass Spectrom.* **262** (2007) 220.
- 6) P.Sharma et al, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 637-643(2003)
- 7) S.Hayakawa, *J.Mass Spectrom.*, **39**, (2004) 111; S.Hayakawa *Int.J.Mass Spectrom.* **212** (2001) 229-247.