

中性化ハロゲン化メタン CH_3X ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)の 解離における内部エネルギー依存

はやかわしげお つじなきたいが いわもとけんいち まつばら ひろし
(阪府大院理)○早川滋雄、辻中大雅、岩本賢一、松原 浩

【序】 励起中性種の解離機構の解明は、化学反応の基礎的な情報を与えるために重要である。当研究室で開発した電荷逆転質量分析法 (Charge Inversion Mass Spectrometry)は、ターゲットにアルカリ金属を用いることによりプレカーサーイオンが Target と 2 回衝突連続 1 電子移動を起こし負イオンを生成する事で、中性種の解離を観測することができる。特に、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情報を得ることができる。最近、ハロゲンを 2 原子含む CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)について、解離機構をエネルギーレベルと対応させて検討したところ、その機構は光解離での報告⁽³⁾とは、明確な相違があることが分かった^(1,2)。今回、ハロゲンを 1 原子含む CH_3X ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)について実験を行い、エネルギーレベルから励起中性種の解離機構について検討した。 CH_2X_2 の実験を含む今までの電荷逆転質量分析法では、ターゲットとして使用したアルカリ金属のイオン化エネルギーが大きいほどピーク幅が狭くなる傾向であったが、今回 Na ターゲットを用いた場合 Cs や K ターゲットを用いた場合より幅が狭くなるピークを見出した。この挙動について議論する。

【実験】 実験には電荷逆転質量分析装置を用いた⁽⁴⁾。 CH_3X ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)を 70 eV の電子イオン化 (EI) 法を用いてイオン化した CH_3X^+ について、アルカリ金属ターゲットを用いて電荷逆転スペクトルを測定した。 CH_3I は和光より購入したのを用い、 CH_3Br は CH_3OH と HBr から合成した。

【結果・考察】 Fig.1 (a), (b), (c)に入射イオンを CH_3I^+ とした Charge Inversion スペクトルを示す。これらの図に示されるようにハロゲン脱離である I^- といくつかの H 原子が脱離した CH_nI^- ($n = 0-2$) が主フラグメントとして観測される。ターゲットが Cs から Na になると I^- イオンの相対強度が大きくなることも観測される。

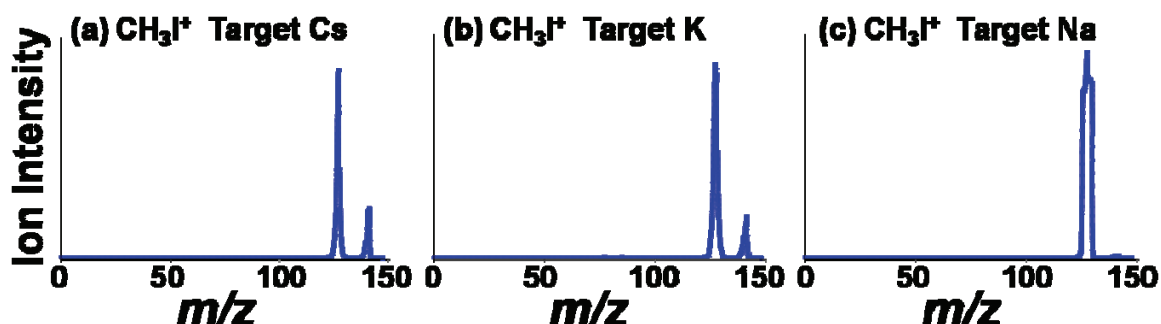


Fig.1. Charge inversion spectra of CH_3I^+ ions measured using Cs (a), K (b), and Na (c) targets.

Fig.2 に、フラグメントピークを拡大して示した。 CH_3Br^+ についても K ターゲットでは Na ターゲットの場合に比べて、 CH_nX^- ピークが X^- のピークに対して相対的に大きくなっていることが分かる。また、K ターゲットでは三角形に近い形の X^- のピーク

クがNaターゲットでは、幅の広い台形のピークの上に強度の弱い三角形のピークが乗った形をしている。質量スペクトルにおいてこのような幅の広いピークが観測されるのは、質量中心系で球状に大きな運動エネルギー放出 (KER) が起こっていることを示している。このピーク幅より KER 値を求めることができる。

Fig.3 に、 CH_3X ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) の中性種、イオン、フラグメント、および近共鳴で生成する励起中性種のエンタルピーを示す。 $\text{CH}_3 + \text{X}$ のエネルギーレベルは、 $\text{CH}_2\text{X} + \text{H}$ のレベルより低く、 X^- がより大きな強度となる事が説明される。同時にイオン化エネルギー (IP) の大きな Na ターゲットでは、Cs や K ターゲットの場合に比べ CH_2X^- の強度が X^- より小さくなることも理解できる。

一方、Fig.2 の (b), (d) の Na ターゲットでの台形のピークの半値幅から求めた Br^- と I^- の KER 値は、それぞれ 2.49 eV と 2.02 eV であった。これらの値は Fig.2 の (a), (c) の三角形のピークから求めた 0.12 eV と 0.14 eV より圧倒的に大きい。Fig.3 から分かるように、通常は励起中性種のエネルギーレベルが高い方が内部エネルギーが大きくなり、KER 値は大きくなる。Na ターゲットでの KER の値は励起状態と解離状態の差である Available Energy の値とほぼ一致し、Na ターゲットとの近共鳴で生成した励起状態は、 $\text{CH}_3 + \text{X}$ にコリレートする反発ポテンシャルと丁度交差する位置にあると推定できる。今後、量子化学計算を用いて解離機構を明らかにしていく予定である。

参考文献

- (1) T.Sasaki, S.Hayakawa, H.Matsubara, *J.MassSpectrom.*, **43**, 1679-1685 (2008).
- (2) S.Hayakawa, T.Sasaki, H.Matsubara, *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 60-64 (2008).
- (3) P.Sharma, R.K.Vatsa, D.K.Maity, S.K.Kulshreshtha, *Chem.Phys.Lett.*, **382**, 637-643 (2003).
- (4) S.Hayakawa, *J.Mass Spectrom.*, **39**, 111-135 (2004).

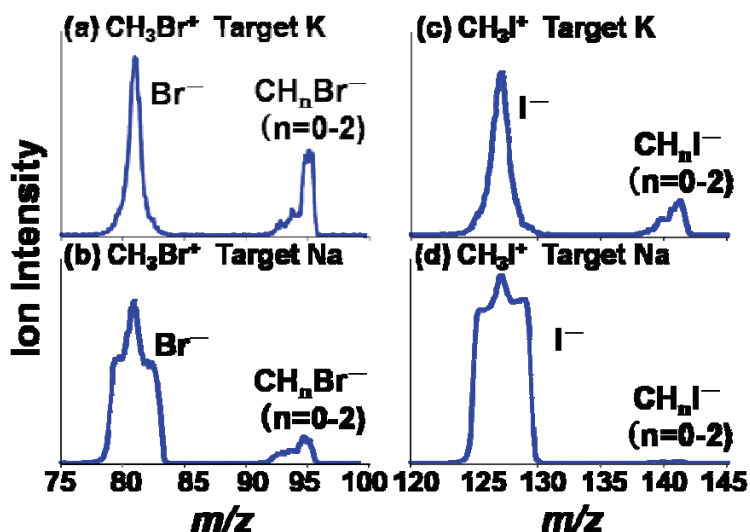


Fig.2. Expanded peaks of X^- and CH_nX^- ($n=0-2$) ions ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) measured with K and Na targets.

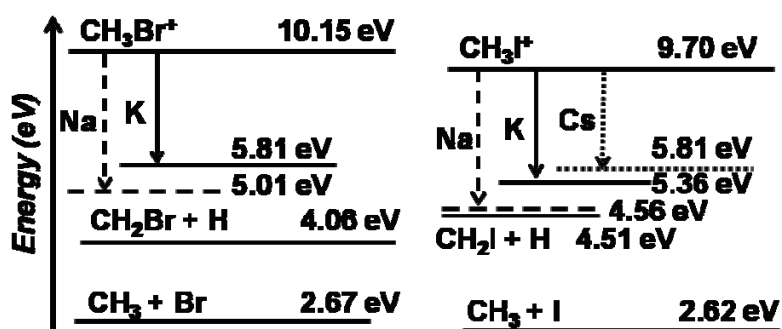


Fig.3. Enthalpies of CH_3X ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) neutral, ion, fragments, and levels formed via near-resonant neutralization.