

電子移動で生成した励起中性モノハロメタン
 CH_3X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の解離機構

(阪府大院理) つじなか たいが ふじはら あきまさ まつばら ひろし はやかわ しげお
 辻中 大雅, 藤原 亮正, 松原 浩, 早川 滋雄

【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な課題である。またモノハロメタンの解離はオゾン層の破壊とも関連し、光解離による研究が多く報告されている^{1,2)}。我々は今までに、ハロゲンを2原子含む CH_2X_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 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^{4,5)}。今回、ハロゲンを1原子含む CH_3X ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) について電荷逆転質量分析法 (Charge inversion mass spectrometry) を用いて実験を行い、励起中性種の解離機構を検討した。 CH_2X_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) の実験を含むこれまでの電荷逆転質量分析法では、Target 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 targetを用いた場合 Cs や K を用いた場合より幅が広がるピークを見出した。この挙動についてエネルギー準位や運動エネルギー放出 [Kinetic Energy Release (KER)] から議論する。

【実験】本研究では、当研究室で開発した電荷逆転質量分析法⁶⁾を用いた。本装置は、Target にアルカリ金属 (Cs, K, Na) 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ことで、励起中性種の解離が観測できる。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励起中性種からの解離情報を得ることができる。 CH_3X ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) を70 eVの電子イオン化法によりイオン化した 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 は市販品を用い、 CH_3Br は CH_3OH と HBr 、 CH_3Cl は CH_3OH と PCl_5 からそれぞれ合成した。

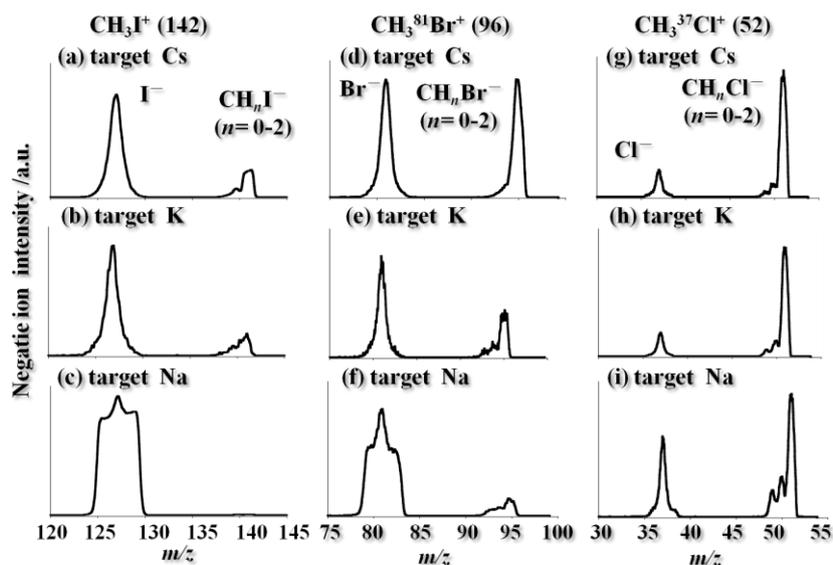


Fig.1. Charge inversion spectra of CH_3X^+ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) measured using alkali metal targets : (a) CH_3I , Cs ; (b) CH_3I , K ; (c) CH_3I , Na ; (d) $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, Cs ; (e) $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, K ; (f) $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, Na ; (g) $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, Cs ; (h) $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, K ; (i) $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, Na.

【結果と考察】

Fig.1(a)-(i) に入射イオンを CH_3X^+ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 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、ハロゲン脱離で生成する X^- とH脱離で生成する CH_2X^- が主フラグメントとして観測され、わずかに

CHX^- , CX^- も観測される。H 脱離の相対強度は $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ の順に、Target では $\text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ の順に大きくなる。Fig.2 に、 CH_3X ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 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。H 脱離の相対強度の順は Fig.2 における励起中性種 CH_3X^* と $\text{CH}_2\text{X}+\text{H}$ とのエネルギー差 [Available Energy (AE)] の順と一致し、 CH_3X^* における H 脱離過程はAEの大きい解離が優先して起こることを示している。

Na target における X^- のピーク形状は、台形ピークの上に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台形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。Fig.1 (c), (f), (i) で、Na target における X^- の三角形部分に対応する KER 値は $\text{I}^- = 0.038 \text{ eV}$, $\text{Br}^- = 0.063 \text{ eV}$, $\text{Cl}^- = 0.085 \text{ eV}$ となる。Fig.2より、 $\text{CH}_3 + \text{X}$ に解離するAE値は $\text{X} = \text{I} : 1.94 \text{ eV}$, $\text{X} = \text{Br} : 2.34 \text{ eV}$, $\text{X} = \text{Cl} : 2.57 \text{ eV}$ となり、KER/AE値が $\text{X} = \text{I} : 2.0\%$, $\text{X} = \text{Br} : 2.7\%$, $\text{X} = \text{Cl} : 3.3\%$ と非常に小さいことから、AE の一部が CH_3 の内部エネルギーに緩和されてから解離が起こっていると考えられる。これに対し、 X^- の台形部分に対応する KER値は $\text{I}^- = 2.02 \text{ eV}$, $\text{Br}^- = 2.49 \text{ eV}$, $\text{Cl}^- = 2.58 \text{ eV}$ であり、KER/AE値は、 $\text{X} = \text{I} : 104\%$, $\text{X} = \text{Br} : 106\%$, $\text{X} = \text{Cl} : 100\%$ となる。台形部分においては KER/AE値がほぼ同じ値であることから、Na target での励起中性種のポテンシャルエネルギーは、反発ポテンシャルと交差できる位置にあり、台形のピークは CH_3 がほとんど内部エネルギーをもたない反発ポテンシャルからの解離であると考えられる。

参考文献

- 1) D.Townsend, S.K.Lee, A.G.Suits, *J.Phys.Chem. A*, **108**, 8106-8114 (2004).
- 2) A.Alekseyev, H.Liebermann, R.Buenker, *J.Chem.Phys.*, **126**, 234102-234112 (2007).
- 3) P.Sharma, R.K.Vatsa, D.K.Maity, S.K.Kulshreshtha, *Chem.Phys.Lett.*, **382**, 637-643 (2003).
- 4) T.Sasaki, S.Hayakawa, H.Matsubara, *J.Mass Spectrom.*, **43**, 1679-1685 (2008).
- 5) S.Hayakawa, T.Sasaki, H.Matsubara, *Chem.Phys.Lett.*, **463**, 60-64 (2008).
- 6) S.Hayakawa, *J.Mass Spectrom.*, **39**, 111-135 (2004).
- 7) S.G.Lias. et al., *J. Phys.Chem.Ref.Date*, **17** (Suppl.1), 1-861 (1988).

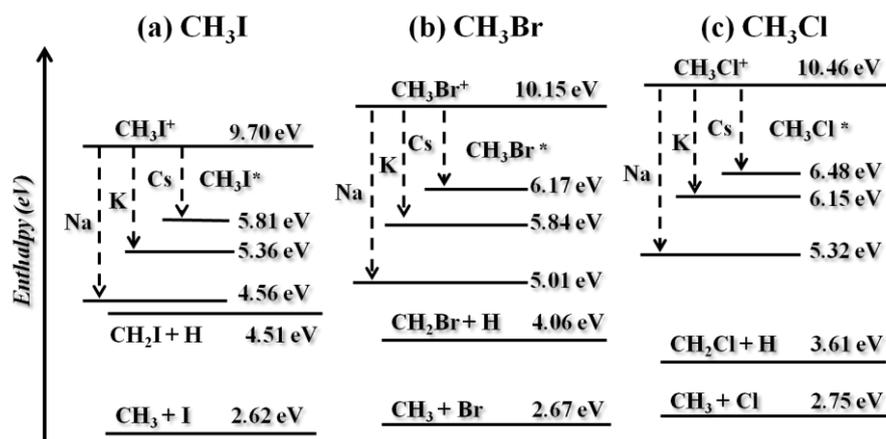


Fig.2. Heats of formation of the neutral and cationic forms of (a) CH_3I , (b) CH_3Br and (c) CH_3Cl in eV. The thermochemical values are taken from Ref.7. The energy levels predicted by near-resonant neutralization with alkali metal targets are shown as dashed.