

電子移動で生成した励起中性モノハロメタン  
 $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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<sup>1,2)</sup>。我々は今までに、ハロゲンを2原子含む  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) 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<sup>3)</sup>とは、明確な相違があることが分かった<sup>4,5)</sup>。今回、ハロゲンを1原子含む  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) 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。 $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) 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<sup>6)</sup>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。 $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) を70 eVの電子イオン化法によりイオン化した  $\text{CH}_3\text{X}^+$  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。 $\text{CH}_3\text{I}$  は市販品を用い、 $\text{CH}_3\text{Br}$  は  $\text{CH}_3\text{OH}$  と  $\text{HBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  は  $\text{CH}_3\text{OH}$  と  $\text{PCl}_5$  からそれぞれ合成した。

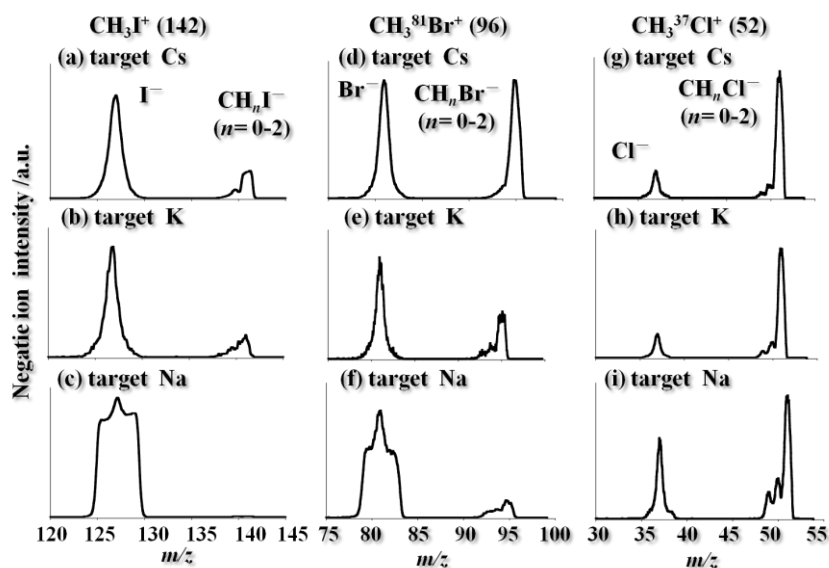


Fig.1. Charge inversion spectra of  $\text{CH}_3\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) measured using alkali metal targets : (a)  $\text{CH}_3\text{I}$ , Cs ; (b)  $\text{CH}_3\text{I}$ , K ; (c)  $\text{CH}_3\text{I}$ , Na ; (d)  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ , Cs ; (e)  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ , 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 $\text{CH}_3\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) 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 $\text{X}^-$  とH脱離で生成する $\text{CH}_2\text{X}^-$  が主フラグメントとして観測され、わずかに

$\text{CHX}^-$ ,  $\text{CX}^-$  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、 $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) 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  $\text{CH}_3\text{X}^*$  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、 $\text{CH}_3\text{X}^*$  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  $\text{X}^-$  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  $\text{X}^-$  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  $\text{CH}_3$  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、 $\text{X}^-$  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  $\text{CH}_3$  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).

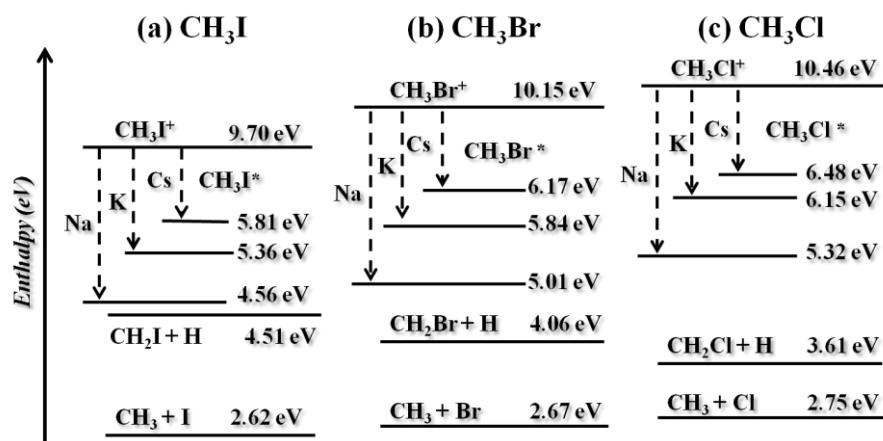


Fig.2. Heats of formation of the neutral and cationic forms of (a)  $\text{CH}_3\text{I}$ , (b)  $\text{CH}_3\text{Br}$  and (c)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in eV. The thermochemical values are taken from Ref.7. The energy levels predicted by near-resonant neutralization with alkali metal targets are shown as dashed.