

アセトン-水クラスターの真空紫外光イオン化誘起プロトン マイグレーション

(東北大院理) ○松田欣之、山田綾子、三上直彦、藤井朱鳥

【序】近年、我々は真空紫外(VUV)光イオン化検出に基づく赤外解離分光法を開発し、アンモニア、メタノール、酢酸などのプロトン性分子のプロトン付加していないクラスター正イオンについて振動分光による構造解析研究を行ってきた。[1] その結果、これらの分子のクラスター正イオンはプロトン移動型構造を形成し、クラスター内ではプロトン付加分子にそのプロトンを供与したラジカルが水素結合していることが明らかになった。さらにクラスター正イオンの電荷分布やプロトン移動反応ポテンシャルの量子化学計算により、プロトン移動型構造が、光イオン化後に起こる NH や OH 基からのクラスター内プロトン移動反応によって形成されることがわかった。そこで、クラスターの光イオン化過程で、NH や OH のような親水基からだけでなく、CH からのプロトン移動が起こるかどうか興味を持たれる。

本研究では、アセトン-水(1:1)クラスターの光イオン化における異性化反応を対象として、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法により中性のアセトン-水クラスターおよびその正イオンの赤外分光を行った。観測された赤外スペクトルと量子化学計算に基づく基準振動計算の比較により、両状態のアセトン-水クラスターの構造を決定した。また現在光イオン化後の異性化反応経路を明らかにするため、超球面探索法[2]によるクラスター正イオンの反応経路探索計算を行っている。それらの結果に基づき、アセトン-水クラスターの光イオン化ダイナミクスについて議論する。

【実験および計算法】VUV 光イオン化検出赤外解離分光(VUV-ID-IRPDS)では、超音速ジェット中に生成したクラスターを VUV 一光子イオン化し、生成したクラスター正イオンのイオン信号を飛行時間型質量分析計でモニターする。中性クラスターの赤外分光では、赤外光を VUV 光より時間的に先に入射する。クラスターの赤外共鳴によって振動前期解離が誘起され、その結果生じるクラスターの分布数の減少をイオン信号強度の減少として観測する。

クラスター正イオンの VUV 光イオン化検出赤外解離分光(IRPDS-VUV-PI)には、飛行時間型質量分析計と重連型四重極質量分析計を用いた二種の方法を用いた。飛行時間型質量分析計を用いた実験では、VUV-ID-IRPDS と同じ実験装置を用いて、赤外光入射を VUV 光イオン化より遅延させることによって、クラスター正イオンの赤外解離分光が可能になる。重連型四重極質量分析計を用いた実験では、VUV 光イオン化によってクラスター正イオンを生成し、初段の四重極質量分析計で目的サイズのイオンを選別する。赤外光を照射し、振動前期解離によって生じた解離イオンを二段目の四重極質量分析計でサイズ選別して観測する。そのイオン強度をモニターすることによりクラスター正イオンのサイズ選別赤外スペクトルを得た。コヒーレント VUV 光には、355 nm(Nd:YAG レーザーの THG)の光を Xe-Ar 混合気体セルに入射し、三倍波発生した 118 nm の光を用いた。

構造の最適化および基準振動計算には、Gaussian 03 を用いた。クラスター正イオンの異性化反応経路については、超球面探索法[2]を利用した。

【結果と考察】図 1 に、中性のアセトン-水クラスターの(a)実測の赤外スペクトルと(b)

MP2/6-31++G**レベルの量子化学計算で得られた最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。赤外スペクトルには、自由 OH と水素結合 OH 伸縮振動が観測された。このスペクトル構造は、図に示される cyclic 型の安定構造の基準振動計算の結果によってよく再現される。よってアセトン-水クラスターは、cyclic 型の構造を形成することがわかる。この cyclic 型のアセトン-水クラスターが、VUV 光イオン化によって生成されるアセトン-水クラスター正イオンの前駆体となる。

図 2 にアセトン-水クラスター正イオンの(a)赤外スペクトルと(b)MP2/6-31++G**レベルにおける最安定構造についての基準振動計算の結果を示す。実測の赤外スペクトルには、3600-3800 cm^{-1} の領域に水の ν_1 、 ν_3 振動と 3100 cm^{-1} から低波数域に広がる強度の強いブロードなバンドが観測された。使用した赤外光のパワーが 2800 cm^{-1} から減少することを考慮すると、ブロードなバンドは、点線で示すようにさらに低波数に広がっていると考えられる。現在 2800 cm^{-1} より低波数域の赤外光を発振できる IR-OPO を用いて低波数域の赤外スペクトルの観測を試みている。

量子化学計算で求められたアセトン-水クラスター正イオンの最安定構造は、図中に示されるようなアセトンのメチル基のプロトンがカルボニル基に移動したエノール形のアセトン正イオンと水が水素結合した構造である。この構造についての基準振動計算の結果は、実測のスペクトルの特徴とよく対応する。よって、アセトン-水クラスター正イオンは図に示される構造を形成していると考えられる。この構造は、光イオン化において、中性の cyclic 型構造から、メチル基のプロトンが水分子と連動して、カルボニル基へと大きく移動(マイグレーション)して形成されることが考えられる。

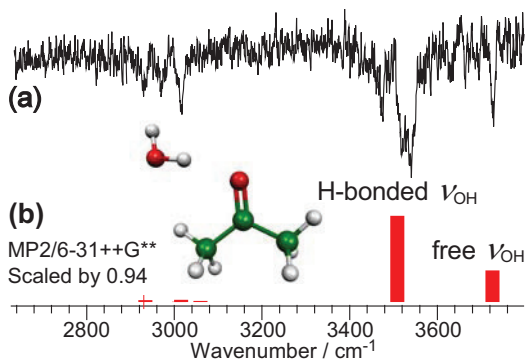


図 1 中性のアセトン-水クラスターの(a)赤外スペクトルと(b)図に示される最安定構造についての基準振動計算

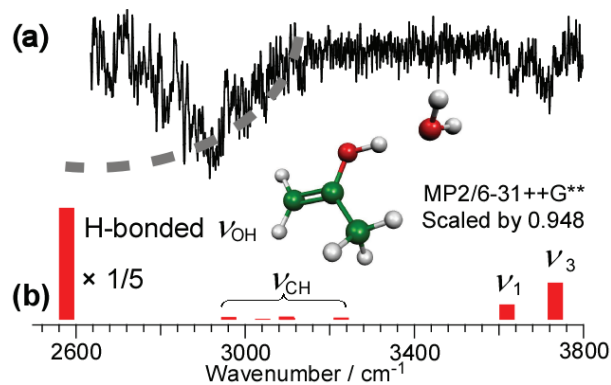


図 2 アセトン-水クラスター正イオンの(a)赤外スペクトルと(b)メチルプロトン移動型の最安定構造についての基準振動計算の結果

現在、光イオン化における異性化反応過程を明らかにするために、アセトン-重水クラスター系の赤外分光および超球面探索法による反応経路探索についての計算を実行中である。本講演では、それらの結果を併せて発表し、アセトン-水クラスターの光イオン化過程について議論する。

- [1] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).
- [2] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).