

真空紫外一光子でイオン化されたアセトンおよびその二量体の構造

(東北大院理) ○花上謙一、松田欣之、太田圭亮、三上直彦、藤井朱鳥

【序】アセトンクラスターの放電や電子衝撃イオン化において、カルボニル基にプロトンが付加したアセトンやプロトン付加アセトンクラスターが生成することが知られている。[1,2] このプロトン付加アセトンの生成は、イオン化に伴い分子間プロトン移動が起きていることを示唆している。しかしながらプロトン付加体生成がどのサイズのクラスターに由来するか等の反応メカニズムはわかっていない。アセトン二量体正イオンの衝突実験においても、プロトン付加アセトンへの解離が確認されているが、反応中間体や反応過程の詳細は明らかではない。[2]

近年我々の研究室は、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クラスターの光イオン化過程におけるプロトン移動反応の研究に応用してきた。[3] この分光法は、赤外光と VUV 光の入射時間の関係を変えることにより、中性および正イオンクラスターの赤外スペクトルが、観測できる。従って、光イオン化反応前後のクラスターの構造解析に非常に有効である。今年の分子科学討論会で、我々は中性のアセトン単体および二量体について VUV 光イオン化検出赤外解離分光を行った結果について報告した。

本研究では、非プロトン性分子であるアセトンの光イオン化におけるプロトン移動反応過程の解明を目的として、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法をアセトン単体と二量体正イオンに応用した。さらに超球面探索法[4]によるアセトン二量正イオンの反応経路探索について計算を行っている。赤外分光によるクラスターの構造解析および反応経路探索の結果に基づき、アセトン単体および二量体の光イオン化過程について議論する。

【実験および計算法】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)は、二種類の方法を用いて行った。飛行時間型質量分析計を用いた IRPDS-VUV-PI では、クラスターの VUV 光イオン化によって生成したクラスター正イオンのイオン信号強度をモニターし、赤外光を VUV 光イオン化より遅延させて入射する。振動前期解離によるクラスターの分布数の減少をモニターするイオン信号の減少として観測することにより、クラスター正イオンのサイズ選別赤外スペクトルを観測した。

タンデム型四重極質量分析計を用いた IRPDS-VUV-PI では、VUV 光イオン化で生成したクラスター正イオンを初段の四重極質量分析計でサイズ選別し、赤外光を入射する。赤外解離によって生じた解離イオンを二段目の四重極分析計でサイズ選別して観測することにより、対象クラスター正イオンの赤外スペクトルを観測した。

コヒーレント VUV 光には二種類の発生スキームを利用した。Xe-Ar 混合気体を用いた 355 nm (Nd:YAG レーザーの THG)光の三倍波発生により 118 nm 光を得た。また、Kr の 5p-4p 遷移を経由した差周波発生によって 132 nm 光を発生させた。

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探索には、超球面探索法[4]を用いた。

【結果と考察】 図 1(a)に、118 nm 光イオン化により測定されたアセトンの質量スペクトルを示す。アセトン単体、アセトン二量体ともにプロトン付加体の質量ピークが同時に観測された。このことは、VUV 一光子イオン化においても、アセトンクラスター内でプロトン移動が起きていることを示す。図 1(b)に、タンデム型質量分析計の初段の四重極質量分析計で選別したアセトン二量体イオンの自発解離によるフラグメントイオンについて、二段目の質量分析計で測定した質量スペクトルを示す。解離フラグメントとして、アセトンイオンとともにプロトン付加アセトンが観測された。この結果は、アセトン二量体正イオン内で、プロトン移動反応が起きていることを更に支持するものである。

図 2(a)に、四重極型質量分析計を用いて測定したアセトン二量体正イオンの赤外スペクトルを、図 2(b)に MP2/6-311++G**レベルで求められた最適化構造についての基準振動計算の結果を示す。

実測のスペクトルには、 2900 cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動バンドが、 3200 cm^{-1} から低波数域にはブロードなバンドが観測された。量子化学計算に基づく構造の最適化計算では、図に示す様にアセトンのメチル基のプロトンがカルボニル基側に移動し、他方のアセトンのカルボニル基との間で共有された構造が最安定構造として得られた。クラスター正イオン内の O...O 間や N...N 間で共有されたプロトンの振動モードは、大きな非調和性のため非常に広いバンド幅を持つことが知られている。[3] それゆえ低波数域のブロードなバンドは、共有プロトンの振動と帰属され、計算による最適化構造と一致する。また、このようなクラスター構造形成により、質量スペクトルにおいて観測されたプロトン付加アセトンの生成も説明できる。

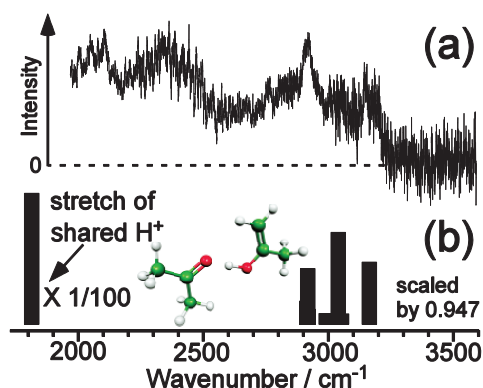


図 2(a)アセトン二量体正イオンの赤外スペクトルと(b) MP2/6-311++G**レベルで求められた安定構造と基準振動計算の結果

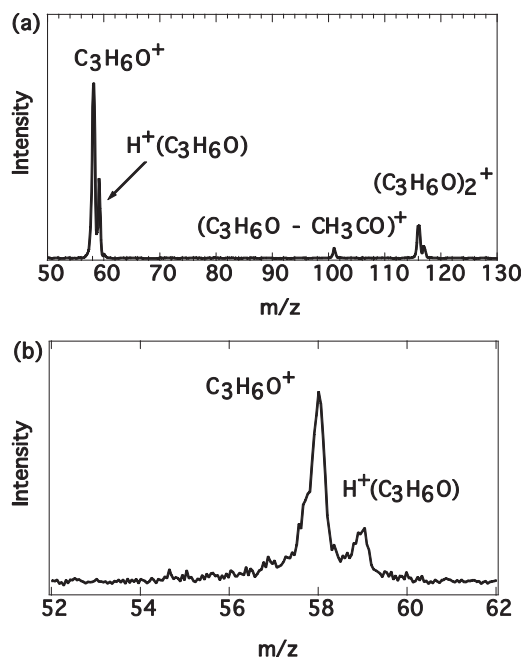


図 1(a)118 nm 光イオン化によるアセトンの質量スペクトルと(b) 118 nm 光イオン化で生成されたアセトン二量体正イオンからの自発解離によるフラグメントの質量スペクトル

現在、超球面探索法により、光イオン化後のアセトン二量体正イオンの反応経路を探索中である。上記のアセトン二量体についての結果とともに、アセトン単体についての結果も併せて発表する予定である。

- [1] Douberly et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 104, 5040 (1996).
- [2] Mair et al. J. Chem. Phys. 111, 2770 (1999).
- [3] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).
- [4] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).