

アセトン二量体の光イオン化誘起異性化反応

(東北大院理) ○花上謙一、松田欣之、保木 邦仁、三上直彦、藤井朱鳥

【序】イオン-分子反応は、星間環境下における多種の分子生成に関与する重要な反応プロセスである。星間環境に類似した極低温気相孤立系に生成されたクラスターは、クラスターサイズや配向を規定した分光研究が可能である。よって、クラスターのイオン化過程における反応ダイナミクスは、イオン-分子反応機構を微視的に研究できる理想的なモデルと考えられる。

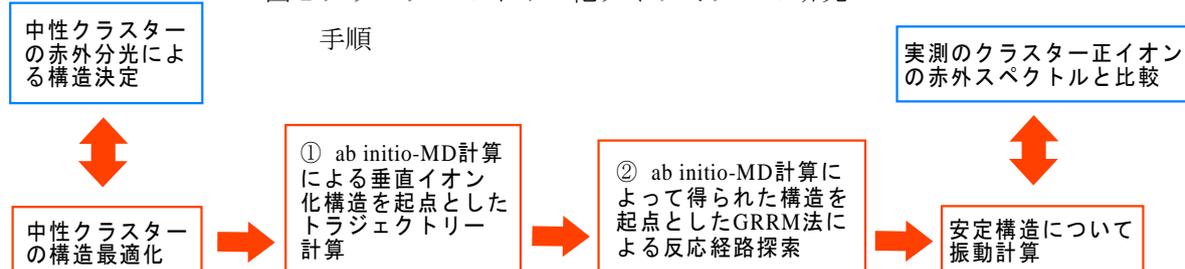
最近真空紫外(VUV)光イオン化検出赤外分光法の開発により、星間物質のような小さな分子のクラスターのサイズ選別赤外分光研究が可能になった。[1]我々は同分光法を中性および正イオンのアセトン二量体の振動分光研究に応用し、その結果について今年の分子科学討論会で発表した。しかしながら中性と正イオンのクラスター構造決定を行ったものの、光イオン化過程における異性化反応プロセスについてはまだ解明に至っていなかった。

本研究では、アセトン二量体の光イオン化ダイナミクスの理解を目的とし、*ab initio*-Molecular Dynamics(MD)計算と Global Reaction Route Mapping(GRRM)法による異性化反応の量子化学計算を行った。[2] それらの結果と赤外スペクトルの比較により、アセトン二量体の光イオン化ダイナミクスについて議論を行う。

【実験および計算法】赤外スペクトルの観測には、VUV 光イオン化検出赤外分光法を用いた。この分光法では、赤外光と VUV 光の入射時間を変えることにより、VUV 光イオン化過程における前駆体(中性クラスター)と生成物(クラスター正イオン)それぞれの赤外分光が可能である。*ab initio*-MDによるトラジェクトリー計算は、MP2/3-21G レベルで行った。GRRM法による反応経路探索は、PBE1PBE/6-31+G*レベルで行った。

これらの実験および計算法によるクラスターのイオン化ダイナミクスの研究手順を、図1に示す。まず、イオン化の前駆体である中性クラスターの構造を赤外分光によって決定する。VUV一光子イオン化過程では、クラスターは垂直イオン化される。よって実験的に決定した中性クラスターの幾何構造を起点として、イオン化後の異性化反応について *ab initio*-MD計算を行う。次に、*ab initio*-MD計算によって得られた構造を基に GRRM法により反応経路を探索する。そこで得られた安定構造について基準振動計算を行い、実測の赤外スペクトルと比較することにより、クラスター正イオンの構造および異性化反応経路を決定する。以上の手順により、アセトン二量体のイオン化過程における異性化反応ダイナミクス研究を行っている。

図1 クラスターのイオン化ダイナミクスの研究



【結果と考察】

図2に中性のアセトン二量体の赤外スペクトルおよび量子化学計算によって求められた最安定構造と基準振動計算の結果を示す。振動計算によって実測のスペクトル構造がよく再現されることから、中性のアセトン二量体は、図に示される構造を形成していることがわかる。図3にアセトン二量体正イオンの赤外スペクトルと量子化学計算による安定構造、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} 付近のCH伸縮振動バンドとともに、 3200 cm^{-1} から 2000 cm^{-1} 以下まで広がるブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは、図に示されるアセトンのエノール型正イオンの水素結合OH伸縮振動に帰属される。よってアセトン二量体の光イオン化過程において、図3のようなアセトンとエノール型正イオンが水素結合した構造へ異性化することがわかった。

アセトン二量体の光イオン化過程における異性化反応機構を明らかにするため、*ab initio*-MD 計算と GRRM 法による異性化反応経路探索を行った。まず、決定した中性アセトン二量体の構造を垂直イオン化構造として、MP2/3-21G レベルで *ab initio*-MD 計算を行った (図4①)。それによって得られた構造 I を起点として GRRM 法による反応経路探索を行った (図4②)。これまでに構造 II を経て構造 III (エノール型正イオンとアセトンが水素結合した構造) に至る経路が見つまっている。現在、他の反応経路および遷移状態を GRRM 法により探索中である。

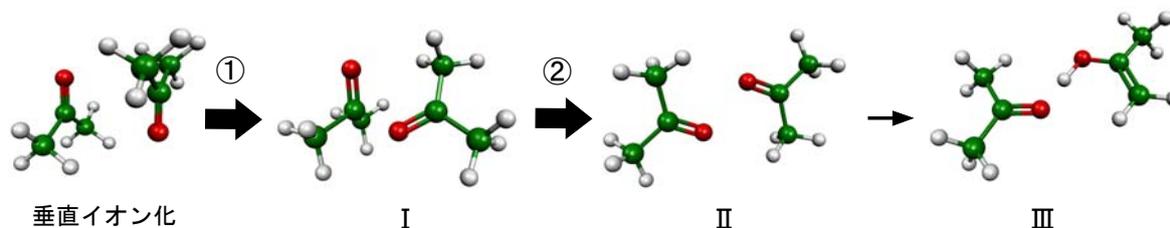


図4 アセトン二量体の一光子イオン化過程における異性化反応経路

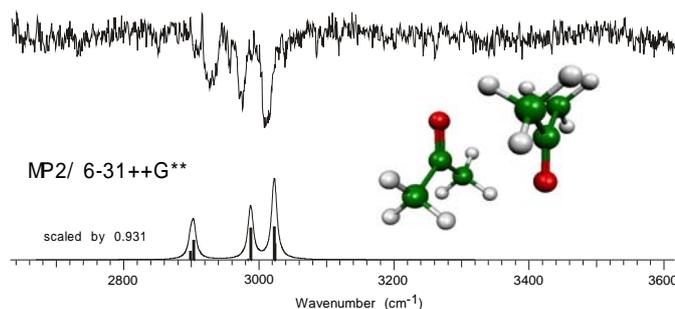


図2 中性のアセトン二量体の赤外スペクトル及び量子化学計算による最安定構造と基準振動計算の結果

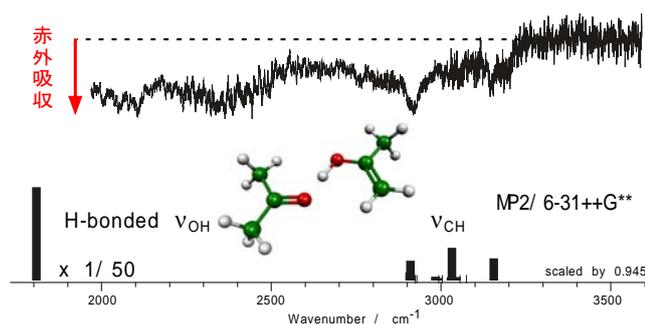


図3 アセトン二量体正イオンの赤外スペクトル及び量子化学計算による安定構造と基準振動計算の結果

[1] Matsuda et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1279 (2009).

[2] Ohno and Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).