

4A09 ジエチルエーテルクラスターの光イオン化ダイナミクス

(東北大院理) ○松田欣之、花上謙一、三上直彦、藤井朱鳥

【序】真空紫外(VUV)光イオン化検出赤外分光法では、VUV 光イオン化過程の前駆体である中性クラスターと生成物であるクラスター正イオンそれぞれについて、サイズ選別赤外分光を行うことが可能である。[1] さらに VUV 一光子による垂直イオン化過程のダイナミクスは、電子衝突や中間状態を経る多光子イオン化過程に比べて、量子化学計算によるアプローチが容易である。これまで同分光法の応用と量子化学計算により、プロトン性分子クラスターの光イオン化において、親水基間のクラスター内プロトン移動が誘起されることが明らかになってきた。[1] また非プロトン性分子であるアセトンの水和クラスターの光イオン化過程では、水分子の触媒作用によるアセトン正イオンのケト-エノール互変異性化が起こることが見出されている。[2] そこで、プロトン供与基を持たない非プロトン性分子クラスターの光イオン化過程においては、プロトン移動が起こるのか、またどのような異性化反応が起こるのかについて興味を持たれる。

本研究では、非プロトン性分子であるジエチルエーテルを対象として、中性および正イオンのクラスターの VUV 光イオン化検出赤外分光を行った。また大野、前田らによって開発された GRRM 法(Global Reaction Route Mapping)法[3]によるクラスターのイオン化過程における反応経路探索を行った。それらの結果をもとに、ジエチルエーテルクラスターの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分光法では、超音速ジェット中に生成したクラスターを VUV 1 光子イオン化し、対象クラスターのイオン信号強度を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 光イオン化より時間的に先に入射する。赤外励起によって誘起される振動前期解離による中性クラスターの分布数の減少、イオン信号強度の減少として観測することにより、中性クラスターの赤外スペクトルを観測することが可能である。クラスター正イオンの赤外分光では、赤外光を VUV 光イオン化より遅延させて入射し、中性クラスターと同様に、赤外解離によるイオン信号強度の変化を検出して、赤外スペクトルを観測する。

VUV 光には、Nd:YAG レーザーの THG(355 nm)の希ガスを媒体として三倍波発生した 118 nm の光を用いた。クラスターの構造の最適化、基準振動計算には、Gaussian 03 を用いた。光イオン化後の異性化反応経路探索には、GRRM 法を用いた。

【結果】図 1 に 118 nm 光イオン化によって観測されたジエチルエーテルクラスターの質量スペクトルを示す。質量スペクトルは、三量体以上の大きなクラスターの質量ピークが観測されない条件で測定された。ジエチルエーテルの単体と二量体の質量ピークとともに、プロトン付加した単体と CH_3CH_2 が脱離した二量体の質量ピークが観測される。プロトン付加体の観測は、ジエチルエーテル二量体の 118 nm 光イオン化過程において、アルキル基からのプロトン移動が起こっていることを示す。また二量体正イオンおよびフラグメントイオンの赤外分光を、大きなクラスターの解離による影響を防ぐため、このクラスター生成条件下で行な

った。

図 2 にジエチルエーテルクラスター正イオンの(a)赤外スペクトルと(b)MP2/6-31++G**レベルで計算された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、 3000 cm^{-1} 付近にCH伸縮振動と少なくとも 2600 cm^{-1} まで広がるブロードなバンドが観測された。赤外スペクトルは赤外光強度で規格化されておらず、測定に使用した差周波発生赤外光の出力が 2700 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さらに低波数域まで広がっている可能性がある。現在、より低波数域の赤外光を発振できるIR-OPOを用いて、ブロードなバンドが、 2400 cm^{-1} よりさらに低波数域まで広がっていることを確認している。

図 2 に示したクラスター構造は、垂直イオン化過程において形成可能なジエチルエーテル二量体正イオンの安定構造であり、GRRM法によって最もあり得る反応経路に予想される。この構造は、ジエチルエーテルのエチル基のプロトンがエーテル酸素に移動し、エノール型正イオンとジエチルエーテル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では、 1900 cm^{-1} に強度の強い水素結合OH伸縮振動が計算される。観測されたブロードなバンドは、水素結合OH伸縮振動バンドが広がった一部と帰属され、アセトン二量体正イオンは、図中に示される構造を形成すると考えられる。

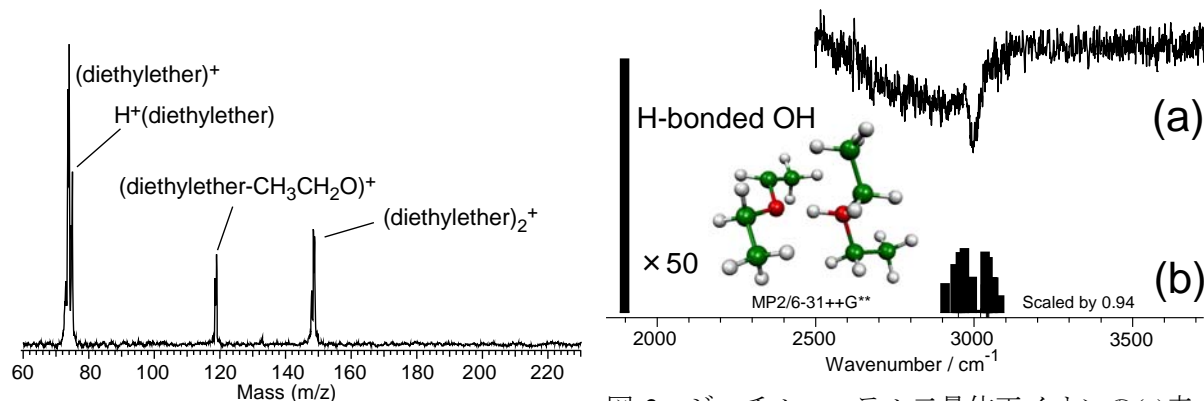


図 1 118 nm 光イオン化により観測されたジエチルエーテル系の質量スペクトル

図 2 ジエチルエーテル二量体正イオンの(a)赤外スペクトルと(b)プロトン移動型の安定構造についての基準振動計算の結果

現在、ジエチルエーテル二量体の光イオン化過程における異性化反応や質量スペクトルに観測されるフラグメントイオンへの解離反応の経路を明らかにするために、GRRM法による反応経路探索を実行中である。これらの結果を併せて発表し、ジエチルエーテル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] Matsuda et al. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 4898 (2010).

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