

### 3P008 真空紫外一光子イオン化により生成した(ジエチルエーテル) $_n^+$ , $n=1-3$ の赤外分光

(東北大院理) ○松田欣之、中山雄一郎、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は、VUV 光によるイオン化前後の中性クラスターとクラスター正イオンについて、サイズ選別赤外分光を行うことが可能である。よって同分光法は、クラスターのイオン化ダイナミクス研究に有用である。[1] これまで VUV 光イオン化検出赤外分光法は、プロトン性分子クラスター[1]や水和クラスター[2,3]のイオン化過程における異性化反応ダイナミクスの研究に応用されてきた。昨年の第4回分子科学討論会において、非プロトン性分子であるジエチルエーテル(DEE)二量体の光イオン化誘起異性化と解離反応に対して、同分光法を適用した結果および GRRM 法(Global Reaction Route Mapping)法[4]を用いた反応経路探索について発表した。それらの結果から DEE 二量体の光イオン化過程において、エチル基のプロトンがクラスター内で長距離移動し、DEE がアルコール化した正イオンと中性 DEE が水素結合した構造へ異性化することがわかった。

本研究では、DEE 単量体と三量体のイオン化ダイナミクスを明らかにすることを目的として、それらの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。得られた赤外分光結果を、すでに明らかになっている二量体の結果や、構造、振動、反応経路についての量子化学計算結果と比較することにより、DEE 単量体と三量体のイオン化ダイナミクスについて議論する。

**【実験】**VUV 光イオン化検出赤外分光法 [1]では、超音速ジェット中に生成した分子またはクラスターを VUV 光イオン化し、対象イオンのイオン信号強度を質量分析計でサイズ選別しモニターする。中性クラスター(または分子)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。赤外吸収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を、モニターする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。クラスター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する。赤外解離による対象イオンまたはフラグメントイオンのイオン信号強度の変化をモニターすることにより、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)を、Xe と Ar の混合気体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と基準振動計算には、Gaussian 03 および 09 を用いた。光イオン化後の異性化反応経路については、現在 GRRM 法を用いて探索中である。

**【結果】**図 1 に VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測された中性(DEE) $_n$ ,  $n=1-3$  のサイズ選別赤外スペクトルを示す。図に見られるように CH 伸縮振動領域にのみバンドが観測された。このことにより、同じ質量数を持つアルコールなどの不純物が含まれていないことが確認される。また観測されたスペクトルがそれぞれ微妙にしかし再現性を持って異なることから、VUV 光イオン化によるサイズ選別が成功していることがわかる。よって(DEE) $_n^+$ ,  $n=1-3$  は、それぞれ対応する同じサイズの中性(DEE) $_n$ ,  $n=1-3$  が VUV 光によりイオン化されて生成していることがわかる。

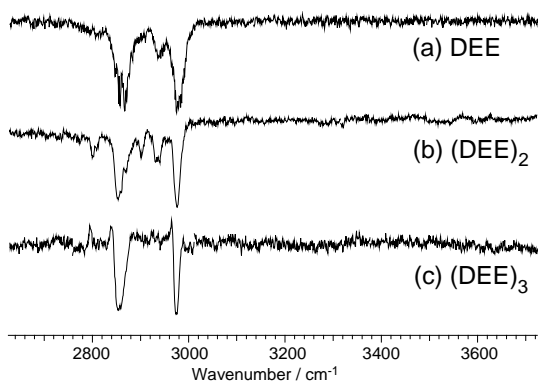


図1 118 nm 光イオン化検出によって観測された中性の (a)DEE、(b)(DEE)<sub>2</sub>、(c)(DEE)<sub>3</sub> の赤外スペクトル

図2に118 nm 光イオン化によって生成された(DEE)<sub>n</sub><sup>+</sup>, n=1-3の赤外スペクトルを示す。

図2(b)の(DEE)<sub>2</sub><sup>+</sup>の赤外スペクトルにおいて低波数域に広がるブロードな水素結合 OH 伸縮振動バンドが観測される。よって(DEE)<sub>2</sub><sup>+</sup>は図に示されるようなアルコール化した正イオンと中性 DEE が水素結合した構造を形成することがわかる。この結果は(DEE)<sub>2</sub>の光イオン化過程においてエチル基のプロトンが酸素原子へ移動するという互変異性化が起こることが示す。

図2(a)の DEE<sup>+</sup>の赤外スペクトルにおいて、2937 cm<sup>-1</sup>に CH 伸縮振動に帰属されるバンドと 2650 cm<sup>-1</sup>あたりを中心として広がる強度の強いブロードなバンドが観測された。DEE<sup>+</sup>は水素結合した OH 基を持っていないことが予想され、このブロードなバンドについての解釈は今のところできていない。現在 DEE の光イオン化について、大規模な異性化を含む反応経路探索が実行中である。

(DEE)<sub>3</sub>のイオン化過程において、(DEE)<sub>2</sub>と同様にアルコール化した正イオンの生成が予想される。しかしながら図2(c)の(DEE)<sub>3</sub><sup>+</sup>の赤外スペクトルに見られるように、水素結合 OH の伸縮振動に対応する強度の強いブロードなバンドが観測されなかった。また CH 伸縮振動領域に観測されたスペクトル構造は、DEE<sup>+</sup>と(DEE)<sub>2</sub><sup>+</sup>に観測されたものとは異なっている。よって(DEE)<sub>3</sub>の光イオン化過程において、(DEE)<sub>2</sub>とは異なる異性化反応が起こっていることが推測される。DEE)<sub>3</sub>の光イオン化過程における異性化反応についても、GRRM 法を用いた反応経路探索が現在進行中である。

ポスターでは赤外分光と反応経路探索等の量子化学計算の結果を併せて、DEE、(DEE)<sub>3</sub>の光イオン化過程における異性化反応について、すでに解析されている(DEE)<sub>2</sub>についての結果と比較して議論する予定である。

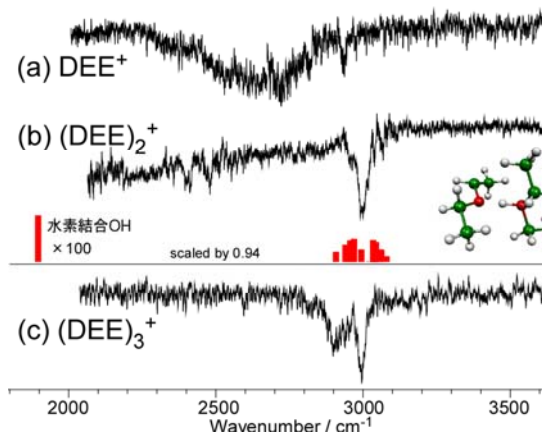


図2 118 nm 光イオン化生成された正イオンの(a)DEE<sup>+</sup>、(b)(DEE)<sub>2</sub><sup>+</sup>、(c)(DEE)<sub>3</sub><sup>+</sup>の赤外スペクトルと (DEE)<sub>2</sub><sup>+</sup>の MP2/6-31++g\*\* レベルの最適化構造と振動計算の結果

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

[2] Matsuda et al. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 4898 (2010).

[3] Maeda et al. J. Phys. Chem. A 114, 11896 (2010).

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