

## 反射型飛行時間型質量分析を用いたチタンを含むクラスターの電子構造と光解離反応の研究

(電通大院情理工) ○岩崎秀紀・下川原翔太・山北佳宏

Structure and photodissociation reaction of Ti-acetone cluster ions

studied by time-of-flight reflectron imaging spectrometry

(UEC) ○IWASAKI, Hidenori; SHIMOKAWARA, Shota; YAMAKITA, Yoshihiro

【序】遷移金属元素のチタンおよび一酸化チタンは、金属触媒の研究への応用が期待されており、チタンに分子が配位したクラスターの構造や光解離反応はその基礎になると考えられる。本研究ではアセトン(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, AC)の結合したチタン分子クラスターを対象とし、リフレクトロン飛行時間型質量分析計を用いた質量分析と、密度汎関数理論による計算で幾何構造と電子状態について研究を行った。これまでに Ti(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>の質量スペクトルは報告されており[1], Ti<sup>+</sup>イオンとアセトンの C=O 結合との 1 対 1 の反応についても報告されている[2]。しかし、Ti(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n ≥ 2)の電子構造や構造については十分研究がされていない。そこで本研究では、Ti(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n ≥ 2)の構造を量子化学計算し、結合エネルギーと質量スペクトルの傾向の関係を調べた。

【実験】Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの第2高調波(532 nm)によりレーザー蒸発されたTi<sup>+</sup>イオンと、押し圧約2400 Torrで断熱膨張させたアセトンを含んだArガスにより金属分子クラスター

イオンを生成し、反射型飛行時間質量分析計で観測した。

【結果】図1にTi(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1 - 6)の質量スペクトルを示す。表1および図2にB3LYP/LANL2DZレベルで計算したTi(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1 - 4)でのAC分の結合エネルギー、各クラスターの構造、Ti原子の自然電荷、TiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>のTi-O<sup>+</sup>結合距離

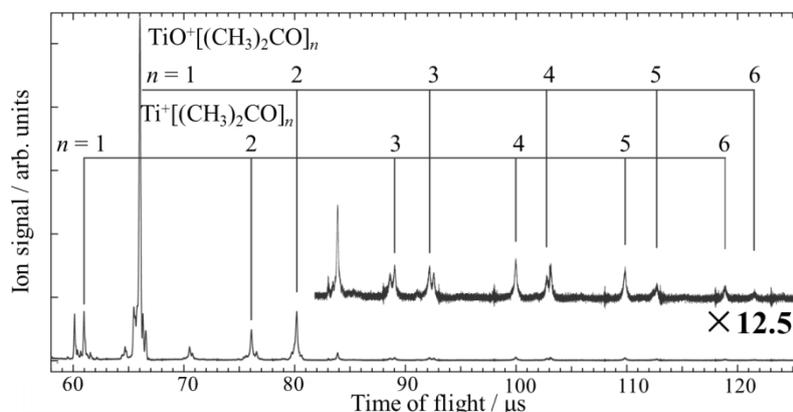


図1 Ti(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>の質量スペクトル

表 1. Ti(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>における CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(AC)の結合エネルギー

	$E_{\text{bind}}/\text{kJmol}^{-1}$	$E_{\text{bind}}/\text{kJmol}^{-1}$
*Ti(AC) <sup>+</sup>	-1330.6	
Ti(AC) <sup>+</sup>	-200.4	TiO(AC) <sup>+</sup> -380.6
Ti(AC) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-482.5	TiO(AC) <sub>2</sub> <sup>+</sup> -526.6
Ti(AC) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-735.8	TiO(AC) <sub>3</sub> <sup>+</sup> -735.6
Ti(AC) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-1039.8	TiO(AC) <sub>4</sub> <sup>+</sup> -896.3

離を示す。表1に示す\*Ti(AC)<sup>+</sup>はTi原子がAC分子のC=O結合に入りこんだ異性体である。残りのTi(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>, TiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>の構造は、図2に示すTi原子にAC分子のO原子が配位した構造である。図2の系列(a)のTi(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>では、n = 1 - 2でTi原子とAC分子のO原子が直線構造となり、n = 3 - 4でTi原子とAC分子のO原子は同一平面構造をとることがわかる。それに対して、系列(b)のTiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>においては、TiOのO原子のための対称性が下がる。すなわち、n = 1 - 2ではTi原子とAC分子のO原子は折れ曲がった構造をとり、n = 3 - 4では、AC分子のO原子は同一平面であるがTi原子はその平面上にはない構造をとる。Ti原子の自然電荷は配位するO原子の増加により低くなる傾向がみられた。これは、単純には電気陰性度(C:2.55, O:3.44, Ti:1.54)とO原子の電荷で理解することができる。

表1より、Ti(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>とTiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>の2つの系列のE<sub>bind</sub>をnについて比較すると、n = 1 - 2まではTiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>がTi(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>より安定で、n = 3 ではほぼ同じになり、n = 4 では逆転しTi(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>の方が安定になっていることがわかる。これは、TiO<sup>+</sup>にAC分子が配位するにつれてAC分子同士の反発が強くなるためと考えられる。図2の系列(b)でn ≥ 2のTi原子の自然電荷は系列(a)に比べ小さいことから、TiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>ではn ≥ 2のとき、Ti原子とAC分子との結合が弱いことが予想される。また、nの増加によって、TiO<sup>+</sup>のTi -

O<sup>+</sup>の距離が長くなっていることからTiO<sup>+</sup>の結合もnの増加によって弱まることがわかる。これは実験で得られた質量スペクトルの強度の分布と合致する。つまり、図1でn ≤ 2まではTiO(AC)<sub>n</sub><sup>+</sup>系列が強いピークとなり、n ≥ 3では強度が逆転している。

図2 Ti-CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(AC)クラスター構造

n	1	2	3	4
(a) Ti(AC) <sub>n</sub> <sup>+</sup>				
自然電荷 Ti	<b>+1.16e</b>	<b>+1.33e</b>	<b>+1.22e</b>	<b>+1.22e</b>
(b) TiO(AC) <sub>n</sub> <sup>+</sup>				
自然電荷 Ti	<b>+1.34e</b>	<b>+1.26e</b>	<b>+1.07e</b>	<b>+1.03e</b>
Ti - O <sup>+</sup> / Å	1.62	1.64	1.65	1.66

また、リフレクトロンと位置敏感検出器を用いて親クラスターイオンを質量選別できる光解離画像観測装置の開発を行った。これまで、質量選別したクラスターイオンからの光解離種イオンの研究は、飛行時間法では報告されているが画像観測法を適用した例はなかった[3,4]。質量選別した親イオンを反射電極で反射させる前にNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの高調波で質量選別し、光解離させた。解離イオンは反射した後に位置敏感検出器によって検出した。

[1] Y. Koo, K. Hong, T. K. Kim, and K-W. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 953 (2010).

[2] J. Kim, T. K. Kim, and H. Ihree, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 11382 (2009).

[3] K. F. Willey, P. Y. Cheng, K. D. Pearce, and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4769 (1990).

[4] B. D. Leskiw, M. H. Kim, G. E. Hall, and A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 104101 (2005).