

Ar マトリックスにおけるイソプレンを含む分子錯体の赤外分光と光反応 (産総研) ○伊藤文之

IR spectroscopy and photochemical study of isoprene-related species in Ar matrix
(AIST) Fumiyuki Ito

The interaction of isoprene and oxidant molecules (such as O₃) has been studied in an Ar matrix at cryogenic temperature by using FTIR spectroscopy. Subsequent laser irradiation after co-deposition of the two premixed samples results in the formation of photoproducts, and their identification with the aid of quantum chemical calculations will be presented.

【序】イソプレンは植物の光合成の副産物として産出される揮発性物質であり、対流圏に存在する有機分子としてはメタンに次いで多い。この分子は共役二重結合を持つため、種々の酸化物(OH、O₃、NO₃等)の付加反応を経て2次エアロゾル(SOA)を生成し、吸収・散乱を介し大気放射バランスに大きな影響を与えていると考えられる。室温付近でのこれらの化学反応については、フローセルやチャンバー実験により非常に多くの研究がなされているが、低温マトリックスでの反応については報告例が無い。我々はArマトリックスにおいて、イソプレンと酸化物の相互作用と光反応性について研究を行っており、ここではその予備的な実験結果等について報告する。

【実験】実験は主にイソプレンとオゾンについて行った。オゾンはオゾナイザーで発生させた後真空蒸留し、ガラス容器中でArにより希釈し予混合気体を調整した。イソプレン/Arとオゾン/Arの試料気体を2つのパルスバルブで冷却CsI基板に吹き付け、マトリックス単離されたサンプルの赤外スペクトルをFTIR(JASCO FT/IR-6100)で測定した。吹き付け後、レーザー照射前後の差スペクトルを算出することで、光反応生成物の検出を行った。レーザーは可視域のパルスレーザー(Nd:YAG SH@532nm, Ti-S@780nm)及びCW半導体レーザー(670nm)を用いた。

【結果と考察】図1に指紋領域のサンプルスペクトルおよび光照射後の差スペクトルを示す。基板温度30K以下ではイソプレンとオゾンの共存による酸化反応は観測されず、イソプレンとオゾンの反応は活性化障壁を持つことがわかる。また、光照射によるイソプレンとオゾンの吸収減少から、光反応はイソプレン:オゾン=1:1で生じる事、及び生成物のピークは1740cm⁻¹付近に一つだけ現れる事が確かめられた。また、生成物は収率以外レーザー波長に依存しなかった。既存のArマトリックス中のスペクトルとの比較から、このピークをホルムアルデヒドのC=O伸縮振動バンド(ν_2)と帰属することができた。他の不安定中間体について、複数の候補分子のスペクトルサーチ及び量子化学計算による予測を行ったが、対応する吸収は観測できなかった。

吹き付けに伴う吸収スペクトルの変化と光反応の化学量論性から、イソプレンとオゾンの間に電荷移動(CT)錯体が生成している可能性があるため、その構造についてDFT計算による検討を行った。図2にbpw91/aug-cc-pVTZレベルの計算で得られたCT錯体の安定異性体を示す。

どちらも 600cm^{-1} 以上の安定化エネルギーを持ち、マトリックス中で安定に共存できると考えられる。フロンティア軌道の解析から、これらはいずれもイソプレンの HOMO からオゾンの LUMO への CT で安定化している事がわかった。また、TD-DFT 計算からは2つの異性体共に可視域に CT バンドを示すことが予測され、ホルムアルデヒドの収率の波長依存性 ($532\sim 670\gg 780\text{nm}$) とも良い対応を示している。現在、これらの CT バンドの可視～近赤外における直接観測を試みている。

図 1

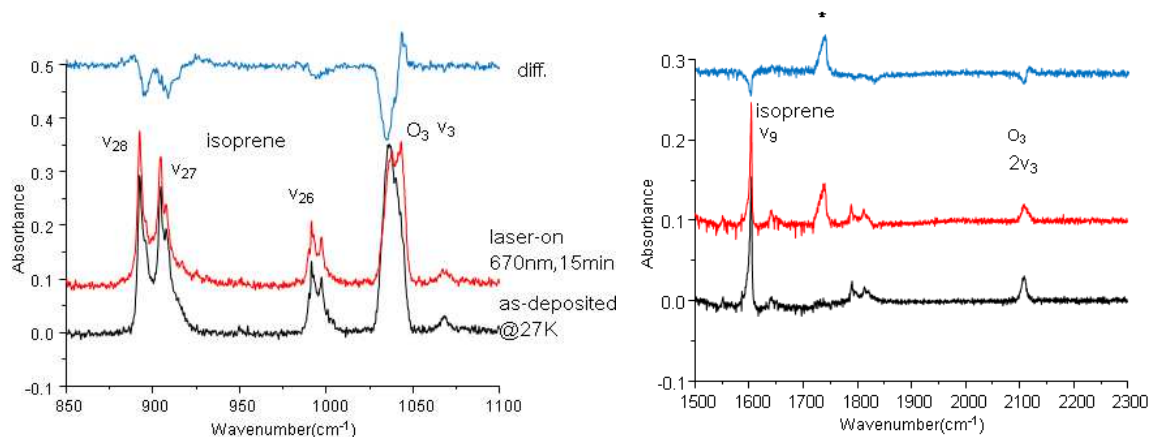


図 2

Stable isomers of isoprene- O_3 complexes

isoprene- O_3 $\pi(1)$



$\Delta E = 637\text{ cm}^{-1}$

isoprene- O_3 $\pi(2)$



$\Delta E = 770\text{ cm}^{-1}$