

3B16 ホルムアミド-水クラスターの真空紫外光イオン化検出赤外解離分光 (東北大院理) ○酒井大地、松田欣之、蜂谷正樹、森麻由美、藤井朱鳥、三上直彦

【序】ホルムアミド(以下FAと略記)は最も簡単なアミド結合を持つ分子である。それゆえFAの水和クラスターは、生体分子の溶媒和モデルとして重要な研究対象である。しかしながら中性のFAの水和クラスターは紫外光領域に適当な発色団を持たないため、従来の赤外・紫外二重共鳴分光法が適用できず、振動スペクトル観測には、新しい方法論が必要であった。Schermannらは、電子付着により生成した負イオン検出による赤外解離分光法を用いて、中性のFA-H₂O(1:1)クラスター、FA二量体の赤外スペクトルの観測に成功している^[1]。我々は真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法(VUV-ID-IRPDS、VUV-ionization-detected IR predissociation spectroscopy)^[2]をFA-H₂O、FA-CH₃OHクラスターの赤外スペクトル観測に適用し、昨年分子構造総合討論会で発表した^[3]。

本研究では更に研究を進め、FA-(H₂O)_n, n=1~4についてVUV-ID-IRPDSを適用し、赤外スペクトルを観測した。観測した赤外スペクトルと量子化学計算による基準振動計算との比較により、クラスターの幾何構造を決定した。またVUVイオン化赤外解離分光法(IRPDS-VUV-PI、IR predissociation spectroscopy of VUV-pumped ion)により、[FA-H₂O]⁺クラスター正イオンの赤外スペクトルを観測した。その結果から、[FA-H₂O]⁺は水分子の水素原子がFA⁺正イオン側に移動した構造を持つことが見出された。

【実験】超音速ジェット中に生成したクラスターを、VUV一光子によりイオン化し、そのイオン信号強度をモニターする。赤外光で誘起された振動前期解離によるクラスター分布数の減少を、モニターするイオン信号強度の減少として観測する。赤外光を、VUVよりも時間的に先に入射することにより中性のクラスターの赤外スペクトル(VUV-ID-IRPDS)が得られる。また赤外光をVUVより遅延させて入射することにより、クラスター正イオンの赤外スペクトル(IRPDS-VUV-PI)が得られる。VUVには、Xe-Ar混合気体を媒体として355 nm(Nd:YAGレーザーのTHG)の三倍波発生による118 nm光を用いた。

【結果】図1にVUV-ID-IRPDSにより測定したFA-H₂Oの赤外スペクトルを示す。(a)は0.5 mJ、(b)は0.25 mJの赤外レーザーを用いて測定したものである。図1(c)に中性のFA-H₂Oの最安定化構造と振動数計算の結果を示した。実測の赤外スペクトルには、水素結合により低波数シフトしたNH伸縮振動とOH伸縮振動、およびfree OH伸縮振動とCH伸縮振動が観測された。0.25 mJの赤外レーザーパワーで測定することにより、水素結合OHとNHを分離して観測できた。以上より、FA-H₂Oは二つの水素結合を介した環型構造を形成することがわかる。

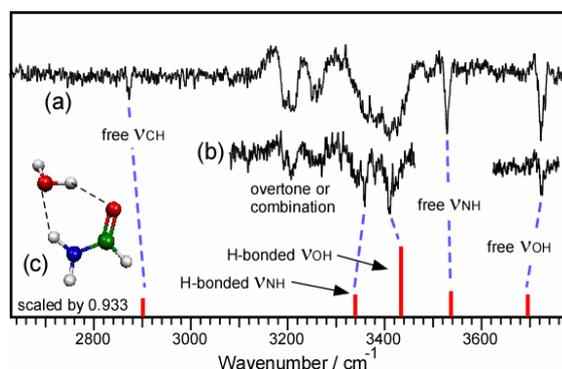


図1 (a)0.5、(b)0.25 mJの赤外レーザーパワーで測定されたFA-H₂Oの赤外スペクトルおよび(c)MP2/6-31+G**レベルの理論計算で得られた最安定構造と振動シミュレーション

図2に(a)0.5 mJ、(b)0.25 mJ の赤外光を用いて測定したFA-(H₂O)₂の赤外スペクトルおよび(c)量子化学計算による最適化構造、基準振動数計算の結果を示す。水素結合NHおよび2つの水素結合OHが観測された。よって図2(c)のような環型構造の形成が明らかである。環型構造についての基準振動計算も、実測のスペクトルをよく再現している。

講演では同様に、中性のFA-(H₂O)_n (n = 3, 4)の赤外スペクトルの観測結果についても量子化学計算および基準振動計算の結果と併せて発表する。

図3にIRPDS-VUV-PIによって得られた[FA-H₂O]⁺の赤外スペクトルの結果を示す。FA⁺と水分子が水素結合クラスターを生成した場合、水が2つのOH結合を持つため、1か2つのfree OH伸縮振動が3700~3750 cm⁻¹の領域に観測されることが予想される。しかしながら観測した赤外スペクトルには、水分子のfree OH伸縮振動領域にバンドが観測されなかった。この結果は、[FA-H₂O]⁺の正イオン状態ではすでに水分子の骨格は保持されておらず、水分子の水素原子がFA⁺側に移動していることを示唆している。すなわち、[FA-H₂O]⁺はプロトン付加FA⁺正イオンとOHラジカルのクラスターとみなされる構造になっていると考えられる。

この結果について、量子化学計算で得られたクラスター構造および基準振動計算の結果ともに議論する。

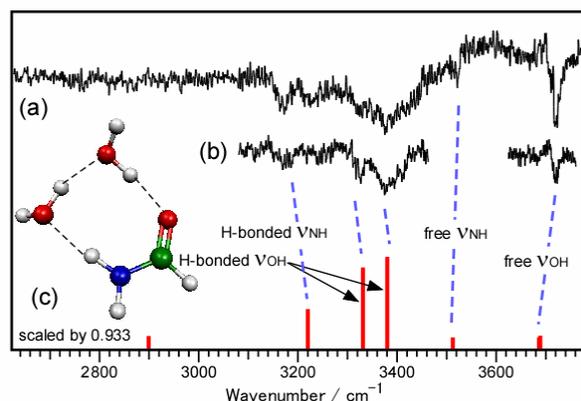


図2 (a)0.5、(b)0.25 mJの赤外レーザーパワーで測定されたFA-(H₂O)₂の赤外スペクトルおよび(c)MP2/6-31++G**レベルの理論計算で得られた最安定構造と振動スペクトルシミュレーション

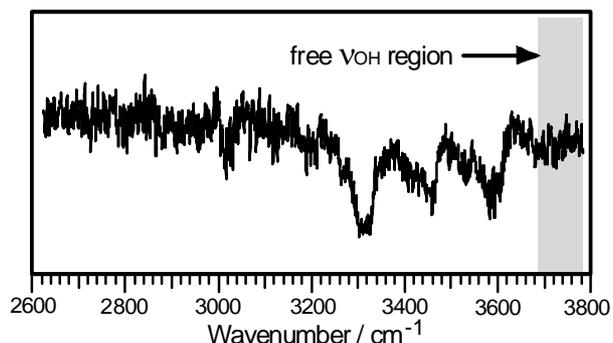


図3 [FA-H₂O]⁺の赤外スペクトル

[1] (a) B. Lucas, G. Grégoire, F. Lecomte, B. Reimann, J. -P. Schermann, and C. Desfrancois, Mol. Phys. 103, 1497 (2005).

(b) B. Lucas, F. Lecomte, B. Reimann, H. -D. Barth, G. Grégoire, Y. Bluteiller, J. -P. Schermann, and C. Desfrancois, Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 2600 (2004).

[2] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, and N. Mikami, Chem. Phys. Lett. 422, 378 (2006).

[3] 分子構造総合討論会 2006, 2P028