

## 基本的な有機分子のクラスター正イオンの赤外解離分光

(東北大院理) ○太田圭亮, 松田欣之, 酒井大地, 藤井朱鳥, 三上直彦

【序】通常, 有機分子やクラスターの最低イオン化エネルギーは真空紫外光領域にあるため, 真空紫外 1 光子で分子やクラスターを光イオン化できる。対象分子のイオン化エネルギー付近の波長の真空紫外光を用いた 1 光子イオン化は, 最もソフトなイオン化法の一つである。基本的なプロテック分子のプロトン付加していないクラスター正イオン ( $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  など) のような, 電子衝撃・放電・多光子イオン化では観測されない不安定なクラスター正イオン種を生成できる。

最近我々は真空紫外光イオン化に基づく赤外解離分光法 (IRPDS-VUV-PI, Infrared Predissociation Spectroscopy of VUV-pumped Ion)<sup>[1]</sup>を開発し, プロトン付加していないアンモニアやメタノールなどのクラスター正イオンの赤外スペクトル観測に成功した。その結果それらクラスター正イオンにおいて, 中性分子側の水素原子が正イオン側に移動することにより安定な電荷局在型構造を形成する傾向があることが見出されている。

酢酸は分子内にカルボニル基とヒドロキシ基の二つの水素受容基をもつ。そのような酢酸のクラスター正イオン生成において, 上に述べた水素移動型のクラスター構造が形成されるのか, また正イオンのどちらの水素受容基に水素原子が移動されるのかなどの興味が持たれる。本研究では IRPDS-VUV-PI により, 酢酸二量体正イオンの赤外スペクトルを観測した。得られたスペクトルと量子化学計算に基づく基準振動計算の結果の比較により, 酢酸二量体正イオンのクラスター構造について考察する。

同様にカルボニル基を持つホルムアミドと水のクラスター正イオン,  $\text{FA}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1, 2$ ) の構造についても, 赤外スペクトルと量子化学計算の結果から議論する。

【実験】図 1 に IRPDS-VUV-PI の励起スキームを示す。この分光法では, 超音速ジェット中に生成したクラスターを真空紫外 1 光子によりイオン化し, そのイオン信号強度を質量選別してモニターする。真空紫外光より  $\sim 20$  ns 遅延させて入射した赤外光により, クラスターイオンの振動励起による解離を誘起する。この振動前期解離による分子数の減少を, モニターするイオン信号強度の減少として観測する。赤外光を波長掃引することにより, イオン信号の赤外 dip スペクトルが観測される。

真空紫外光としては, Xe-Ar (1:10)混合気体を媒体として Nd:YAG レーザーの THG (355 nm)出力を三倍波発生させた 118 nm の光を用いた。クラスターのイオン信号は, 飛行時間型質量分析計で測定した。

【結果】図 2 (a)に IRPDS-VUV-PI により観測した酢酸二量体正イオンの赤外スペクトルを示す。図 2 (b)-(d)は, 図 3 に示される B3LYP/6-31G\*\*レベルの DFT 計算で得られた酢酸二量体

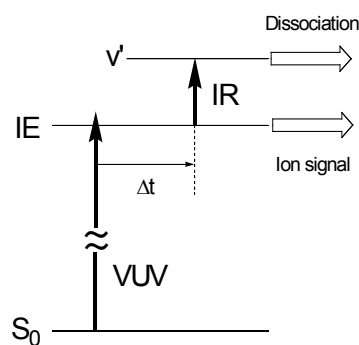


図 1 IRPDS-VUV-PI の励起スキーム

正イオンの最適化構造についての基準振動計算の結果である。Structures 1, 3 は、酢酸正イオン側に、他方の中性の酢酸分子のヒドロキシ基から水素原子が移動した電荷局在型の構造であり、図に示されるように分子間結合様式が異なっている。Structure 2 は、 $C_{2h}$  の対称性を保ったまま、中性の二量体より O...HO 間の角度が小さくなるように変形した構造であり、正の電荷が二量体内に非局在化している。Structure 2 が他の構造より、 $\sim 3$  kcal/mol 程度安定である。

実測のスペクトルには、 $2936\text{ cm}^{-1}$  と  $3172\text{ cm}^{-1}$  にブロードな強度の強いバンドが観測された。このスペクトル構造を基準振動計算の結果と比較すると、Structure 1 の振動シミュレーションの結果が実測のスペクトルを最もよく再現している。しかしながら、B3LYP/6-31G\*\* レベルの DFT 計算において Structure 1 は最も不安定な構造である。開殻系のイオンであるアンモニアクラスター正イオンについて、計算レベルによって構造異性体間のエネルギー差が大きく異なるということが見出されている<sup>[2]</sup>。よって現時点では、酢酸二量体正イオンの構造について、B3LYP/6-31G\*\* レベルで得られた構造異性体間のエネルギー差のみで議論するのは困難であると思われる。現在、酢酸二量体正イオンの構造決定に向けて、他の計算レベルによる量子化学計算および基準振動計算を行っている。それらの結果も併せて発表する予定である。

ホルムアミド-水クラスター正イオンの構造についても、酢酸二量体正イオンの結果と同様に、実測の赤外スペクトルと量子化学計算との比較により議論する。

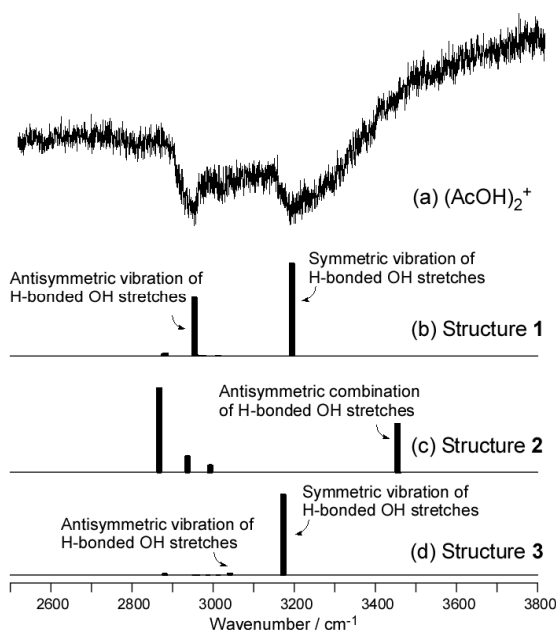


図 2 (a) IRPSD-VUV-PI により観測した  $(\text{AcOH})_2^+$  の赤外スペクトル (b)-(d) B3LYP/6-31G\*\* レベルの DFT 計算に基づく基準振動計算によるスペクトル

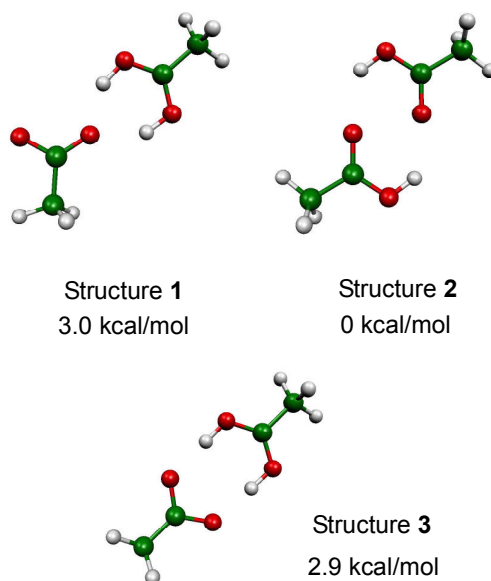


図 3 B3LYP/6-31G\*\* レベルの DFT 計算による最適化構造

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

[2] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, and N. Mikami, J. Chem. Phys. **125**, 164320 (2006).