

## 2P032

### ホルムアミド-水クラスター系の赤外解離分光と超球面探索法による構造解析

(東北大院理) ○松田欣之、前田理、酒井大地、藤井朱鳥、大野公一

【序】気相中に生成されたクラスターは、サイズや配向を選択して研究できるため、分子間構造や分子間相互作用研究において理想的な系である。特に振動スペクトルが分子間構造を敏感に反映することから、赤外分光と基準振動計算による振動スペクトル解析が、クラスター構造研究に有効な手段となっている。

最近、松田、藤井らは真空紫外(VUV)光イオン化検出に基づく赤外解離分光法を開発した。この方法により、従来の方法では振動分光研究が困難であった中性のホルムアミド-水クラスター( $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-4$ )およびFA-水クラスター正イオン( $[\text{FA}-\text{H}_2\text{O}]^+$ )の赤外スペクトルを観測し、その結果について昨年のも分子科学討論会で発表した。しかしながら、実測の赤外スペクトルと基準振動計算の比較により $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-4$ のクラスター構造は決定されたものの、 $[\text{FA}-\text{H}_2\text{O}]^+$ については構造決定に至らなかった。また $[\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ の赤外スペクトルも観測しているが、その赤外スペクトルは解析できていない。

近年、大野、前田は、非調和性による多次元ポテンシャルの歪みを探索するという新しい反応経路探索法である超球面探索(SHS)法を開発した。彼らは、超球面探索法を様々な分子、クラスターに適用し、同手法の反応経路探索への有効性を示してきた。この方法は、反応経路を探索するのみならず、非調和下方歪み(ADD)を探索することに基づき、振動ポテンシャルの非調和性を考慮した振動数計算も可能である。

本研究では、東北大学大学院理学研究科の2つのグループの協力により、VUV光イオン化検出赤外解離分光法で観測した $[\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ,  $n=1,2$ の赤外スペクトルと超球面探索法で得られたクラスター構造および非調和振動計算結果を比較した。さらに超球面探索法で得られる反応経路の情報に基づき、 $[\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ,  $n=1,2$ の生成に関する $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1,2$ のイオン化メカニズムの解明を試みている。

【実験および計算法】超音速ジェット中に生成した $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_n$ を、VUV 1光子イオン化し、そのイオン信号強度を飛行時間型質量分析器でモニターする。赤外光をVUV光より遅延させて入射し、赤外光の共鳴によって誘起される振動前期解離の結果生じるクラスター正イオンの分布数の減少を観測する。

コヒーレント VUV 光には、355 nm(Nd:YAG レーザーの THG)の光を Xe-Ar 混合気体セルに入射し、三倍波発生による 118 nm の光を用いた。

SHS 法による Large-ADD 追跡アルゴリズムを用いて、低い障壁で結ばれた低エネルギー領域の異性体を、NCO 骨格が維持されている範囲で系統的に探索した。得られた構造は、プロトン移動反応の障壁を精度良く計算できる MPW1K 汎関数と 6-311+G(2d,2p)基底を用いて最適化し直し、同計算レベルにおいて、72 個の安定構造と 88 個の遷移状態構造を得た。イオン化エネルギーは SAC-CI 法と 6-311+G(2d,2p)基底を用いて計算した。調和振動解析は MP2 法と 6-311+G(2d,2p)基底で行い、スケール因子 0.933 を乗じて振動数を補正した。重要な異性体については、その周囲のポテンシャル面を SHS Polynomial Fitting (SHS-PF)法によって六次関数で構築し、その六次ポテンシャル関数に基づいて非調和振動数を算出した。

【結果】図 1(a)に、 $[\text{FA-H}_2\text{O}]^+$ の赤外スペクトルを示す。3200~3650  $\text{cm}^{-1}$ に強度の強い3つのバンドと強度の弱い複数のバンドが、3028  $\text{cm}^{-1}$ にCH伸縮振動バンドが観測された。FA<sup>+</sup>と水分子が水素結合クラスターを形成している場合、水は2つのOH結合を持つため、1か2つの自由OH伸縮振動が 3700~3750  $\text{cm}^{-1}$ の領域に観測されることが予想される。しかしながら、この領域にバンドが観測されず、 $[\text{FA-H}_2\text{O}]^+$ の正イオン状態ではすでに水分子の骨格が保持されていないことが示唆される。

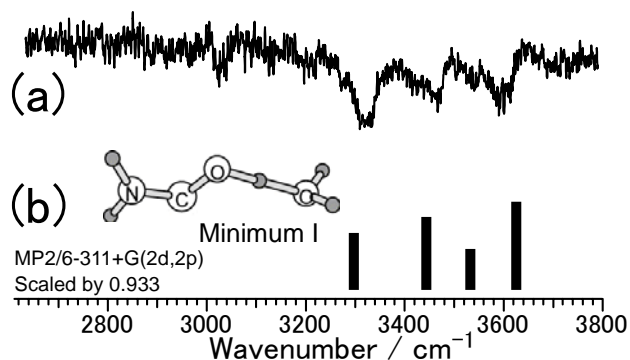


図 1  $[\text{FA-H}_2\text{O}]^+$ の(a)実測の赤外スペクトルと(b)図2に示される Minimum I の基準振動計算との比較

図 2 に、超球面探索法によって得られた安定構造と安定構造間のエネルギー障壁を示す。中性のFA-H<sub>2</sub>Oは、図に示されるようにFAと水間で2つの水素結合を形成するring型構造を形成し、その垂直イオン化エネルギーは8.5 eVに計算される。垂直イオン化エネルギー以下で生成可能な $[\text{FA-H}_2\text{O}]^+$ の7つの構造が見出された。最も安定な構造は、Minimum Iであり、他の構造より 50 kJ/mol以上安定である。Minimum IIはFA<sup>+</sup>のCH基に由来するプロトンが移動してカルボニル基と水分子の間で共有された構造であり、その生成には垂直イオン化後の大きな構造変化が必要である。図 1(b)にMinimum Iの構造についての基準振動計算の結果を示す。振動計算の結果は実測の 3200~3800  $\text{cm}^{-1}$ のスペクトル構造をよく再現している。しかしながら、この構造は観測されたCH伸縮振動バンドを説明できない。そのため、水の水素がFA<sup>+</sup>側に移動したMinimum VIIやMinimum IVのような垂直イオン化直後の構造に近い構造を持つ異性体の共存の可能性も考えられる。

現在、さらに正確な振動スペクトル解析を行うため、非調和性を考慮した振動計算を進めている。それらの結果から、 $[\text{FA-H}_2\text{O}]^+$ と $[\text{FA-(H}_2\text{O)}_2]^+$ の構造について議論する予定である。

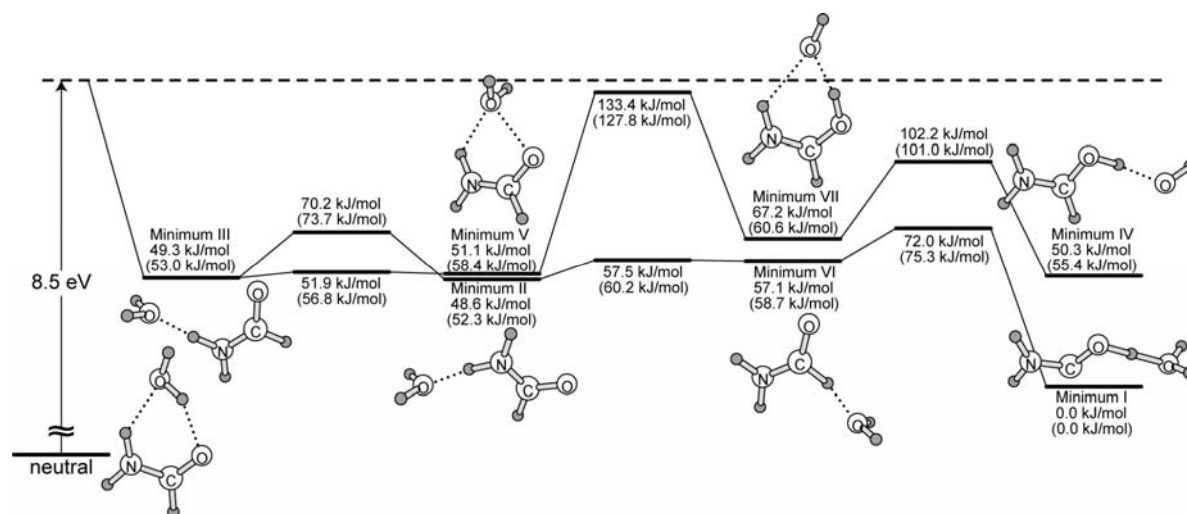


図 2 MPW1K/6-311+G(2d,2p)レベルのポテンシャルに基づく超球面探索法で計算された $[\text{FA-H}_2\text{O}]^+$ の構造異性体間のエネルギー差とエネルギー障壁