

MATI 分光法による CH/ $\pi$  相互作用エネルギーの決定

(東北大 院理)                      ○柴崎健太、藤井朱鳥、三上直彦  
(産総研 計算科学)                都築誠二

**【序】** 分子の一次構造を決めるのは一般に共有結合だが、DNA の螺旋構造のような巨大分子の二次、三次構造の決定や、酵素の基質特異性、立体配座の有利性のような分子間構造の特異性を識別することにおいては、水素結合やファンデルワールス力など様々な分子間相互作用が重要となってくる。中でも有機化合物一般に広く見受けられる CH 基と  $\pi$  電子との間に働く「CH/ $\pi$  相互作用」と呼ばれる分子間相互作用には、近年さまざまな観点から注目が集まっている。<sup>[1]</sup> この「CH/ $\pi$  相互作用」の性質については、 $\pi$  型水素結合的性質の強い相互作用なのか、分散力の性質が強い相互作用とみなすべきか未だ多くの議論がなされている。従来から広く実践されている凝集系の研究では、多種多様な分子間相互作用が混在するため、「CH/ $\pi$  相互作用」のような弱い相互作用はその存在が示唆されても、性質を調べることは難しい。そこで我々はこれまで、孤立気相環境下の分子クラスターに注目し、他の相互作用を完全に排除した純粋な「CH/ $\pi$  相互作用」の観測とその性質の解明を行ってきた。今回は、これまで実験的に行われていなかった「CH/ $\pi$  相互作用」エネルギーの決定を目的とした。MATI 分光法 (Mass Analyzed Threshold Ionization spectroscopy) を用いて、<sup>[2]</sup> CH 基を持つ基本的な分子であるメタンと  $\pi$  電子を持つ最も基本的な芳香族であるベンゼンとを組み合わせたベンゼン-メタンクラスターにおける「CH/ $\pi$  相互作用」エネルギーを決定し、その結果を高精度 *ab initio* 計算の結果と比較検討した。

**【実験】** メタンとベンゼンとの混合気体をネオンガスに混ぜてサンプルとし、超音速ジェット法によってベンゼン-メタンクラスターを生成した。クラスターはベンゼン励起一重項状態の振電準位  $S_16^1$  を経由した二波長二重共鳴励起によりイオンの各振動準位に収斂する高 Rydberg 状態へ励起される。直接生成したイオンと Rydberg 状態の中性分子を定常電場で分離し、8  $\mu$ s 後にパルス電場で Rydberg 状態を電場イオン化した。飛行型質量分析法を用いて Rydberg 状態由来のイオンを分離して検出した。

**【結果】** ベンゼンモノマー、ベンゼン-メタンクラスター、d6-ベンゼン-メタンクラスターについて観測した MATI スペクトルを図 1 に示した。クラスターの MATI スペクトルでは、振動エネルギーがイオン状態におけるクラスターの結合エネルギーを越えると Rydberg 状態でイオンコアの解離が起き、フラグメントイオン (ベンゼンモノマーカチオン) が現れる。MATI 信号の出現チャンネルがクラスターイオンからモノマーイオンへと変化する振動エネルギーがイオン状態における解離エネルギーであり、629-666  $\text{cm}^{-1}$  の間でこの変化が起きていることがスペクトルの比較によりわかる。ベンゼン-メタンクラスターの MATI スペクトルにおいては、+666  $\text{cm}^{-1}$  バンドがクラスターチャンネルとフラグメントチャンネルの両方に現れている。これは、このバンドが解離の閾値に極めて接近しているため、解離寿命が非常に長くなり、引き出し電場の印加まで生き残ったものがクラスターチャンネルに現れたと考えられる。尚、\*印のバンドは、 $S_1$  状態での解離により生成したモノマーベンゼンによるもの

である。得られた MATI スペクトルからカチオンクラスターの解離における閾値を求め、イオン化ポテンシャルと組み合わせることによりベンゼン-メタンクラスターの中性基底状態における解離エネルギーを表1のように求めた。これにより「CH/ $\pi$ 相互作用」を考える上で最も基本となる相互作用エネルギーの大きさを、ベンゼン-メタン系において実験的に定めることに成功した。

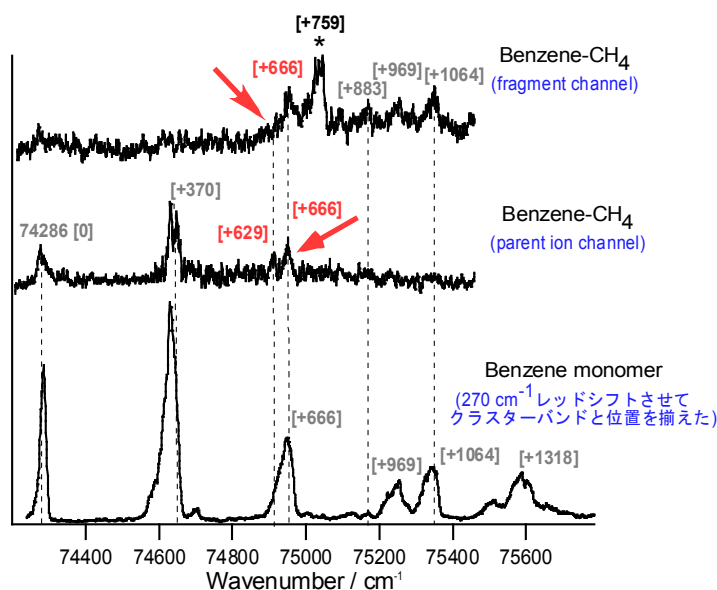


図1 ベンゼンモノマー及びベンゼン-メタンクラスターの  $S_16^1$  準位励起による MATI スペクトル ([ ]はそれぞれの  $IP_0$ からの振動エネルギーの値)

実験により定めた値 1.03~1.13 kcal/mol は高精度 *ab initio* 計算

の結果 1.09 kcal/mol とよく一致した。<sup>[3]</sup> この計算では Feller の方法で推定した basis set limit における MP2 レベルでの相互作用エネルギー  $E_{MP2} = -1.74$  kcal/mol (BSSE 補正を含む) に、cc-pVTZ 基底関数系での CCSD(T)補正 (CCSD(T)法と MP2 法で計算される相互作用エネルギーの差) を行うことで  $D_e = -1.39$  kcal/mol を算出し、続いて ZPE 補正を行うことで、零点振動準位からの結合エネルギー ( $D_0$ ) を求めた。本講演ではこの実験結果と理論計算との対応をふまえて、「CH/ $\pi$ 相互作用」を理論的に取り扱う上で要求される計算レベルについても議論する。

表1 ベンゼン-メタンクラスターと d6-ベンゼン-メタンクラスターにおける結合エネルギー ( $D_0$ )

	Experimental value	Calculated value
benzene-CH <sub>4</sub>	1.03~1.13 kcal/mol	1.09 kcal/mol
Benzene-d <sub>6</sub> -CH <sub>4</sub>	1.05~1.55 kcal/mol	—

表2 *ab initio* 計算による結合エネルギー

$E_{MP2}(\text{basis set limit})^a$	-1.74 kcal/mol
$\Delta\text{CCSD(T)}^b$	0.35 kcal/mol
$\Delta\text{ZPE}^c$	0.30 kcal/mol
$D_0$ (total)	-1.09 kcal/mol

<sup>a</sup>BSSE 補正を含む <sup>b</sup> $E_{MP2} - E_{\text{CCSD(T)}}$  / cc-pVTZ 基底 <sup>c</sup>cc-pVTZ 基底

[1] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ $\pi$  interaction*, Wiley-VCH, New York, 1998.

[2] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5923.

[3] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3746.