

2P028 真空紫外光イオン化赤外解離分光法を用いたホルムアミドの水素結合クラスタの振動分光

(東北大院理) ○酒井大地、松田欣之、蜂屋正樹、森麻由美、藤井朱鳥、三上直彦

【序】ホルムアミドは、アミド結合を持つ最も単純な分子であり、気相孤立系に生成されるホルムアミドの水素結合クラスタは、生体分子の溶媒和モデルとして、正、負イオンともに、光電子、赤外分光などにより広域に研究されてきた。[1]一方、中性のホルムアミドのクラスタについては、ホルムアミドが紫外領域に適当な発色団を持たないことから、従来の紫外光による蛍光や多光子イオン化信号をプローブするレーザー多重共鳴分光法を用いることができないため、分光学的な研究の報告例は少ない。最近、Schermannらは、電子付着による負イオン信号を検出する赤外解離分光法を用いて、中性のホルムアミド-水(1:1)クラスタ、ホルムアミド二量体の赤外スペクトルの観測に成功した。[2] このように、中性のホルムアミドのクラスタの振動分光学的研究には、新しい方法論が必要とされる。

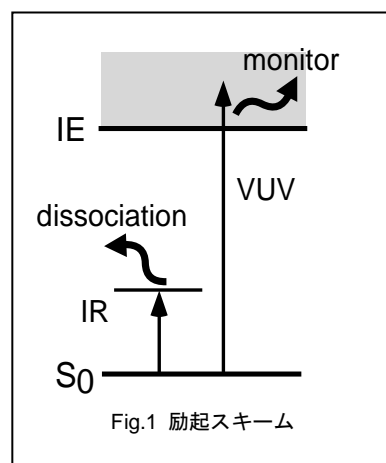
昨年、我々は、真空紫外一光子イオン化検出に基づく赤外解離分光法(VUV-ID-IRPDS、VUV-ionization-detected IR predissociation spectroscopy)を開発した。[3] ホルムアミドのイオン化エネルギーが、10.2 eV と真空紫外領域にあり、真空紫外一光子でホルムアミドをイオン化できるため、VUV-ID-IRPDS によるホルムアミドの水素結合クラスタの質量選別赤外スペクトルの観測が可能である。

本研究では、ホルムアミドの溶媒和クラスタについて、VUV-ID-IRPDS を適用し、赤外スペクトルの観測を行った。溶媒分子として水やメタノールを用い、中性のホルムアミドのクラスタについて、赤外スペクトルの観測および *ab-initio* 計算により、クラスタの構造の決定、分子間相互作用の知見を得ることを目的とした。

【実験】Fig.1 に、VUV-ID-IRPDS の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成したクラスタを、真空紫外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。波長可変赤外光(差周波で発生)を、真空紫外光より ~ 50 ns 先に入射する。赤外光の波長がクラスタの振動準位に共鳴し解離が誘起されると、クラスタの分布数が減少する。この減少を、モニターするイオン信号強度の減少として観測する分光法である。

真空紫外光には、Xe-Ar 混合気体を媒体として 355 nm (Nd:YAG レーザーの THG)を三倍波発生した 118 nm の光を用いた。イオン信号は、飛行時間型質量分析計で観測した。

【結果】Fig.2 に 118 nm 光イオン化によるホルムアミドと水のクラスタのマススペクトルを示す。118 nm 光イオン化によるホルムアミド-水系のマススペクトルには、プロトン付加したクラスタとプロトン付加していないクラスタの両方が観測される。118 nm 一光子によるイオン化過程において、イオン化に伴う余剰エネルギーが小さいことから、プロトン付加していないクラスタカチオンのイオン化過程では、クラスタの解離が起こっていないと



考えられる。よってクラスターのイオン信号強度をモニターすることにより、質量選別された中性のホルムアミドの赤外スペクトルの観測が可能である。

Fig.3 にVUV-ID-IRPDSにより測定した(a)ホルムアミド-H₂Oと(b)-CH₃OHの赤外スペクトルを示す。Fig.3(a)のホルムアミド-H₂Oの赤外スペクトルには、水素結合したNHとOH伸縮振動およびfree OHとCH伸縮振動が観測され、Schermannらの結果と対応している。また、Schermannらの測定していない領域(3200 cm⁻¹付近)にもピークが観測され、ホルムアミドのν₄+ν₅の結合音と考えている。Fig.3(b)のホルムアミド-CH₃OHの赤外スペクトルにおいては、3480 cm⁻¹にブロードなピークが観測される。このピークを、水素結合したNHとOH伸縮振動が重なったものと帰属した。以上の結果から、ホルムアミド-H₂O、-CH₃OH共に、二つの水素結合を介した環構造を形成すると考えられ、Lovasらのマイクロ波分光による構造解析の結果[4]と一致する。

現在、さらに多くの溶媒分子を含むクラスターの赤外スペクトルの系統的な測定、およびスペクトルの正確な帰属を行うため、ab-initio 計算および基準振動計算により研究を進めている。

- [1] (a) C. Chaudhuri, J. C. Jiang, C. -C. Wu, X. Wang, and H. -C. Chang, *J. Phys. Chem. A*, 105, 8906, (2001). (b) C. -C. Wu, J. C. Jiang, I. Hahndorf, C. Chaudhuri, Y. T. Lee, and H. -C. Chang, *J. Phys. Chem. A*, 104, 9556 (2000). (c) T. Maeyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, I. Yagi, and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 827 (2006).
- [2] (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).
- [3] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* 422, 378 (2006).
- [4] F. J. Lovas, R. D. Suenram, G. T. Fraser, C. W. Gillies, and J. Zozom, *J. Chem. Phys.* 88, 722 (1988).

