

4P006

## 温度可変イオントラップ分光装置を用いた 水和金属イオンの赤外分光

(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大理<sup>2</sup>) ○石川春樹<sup>1</sup>, 中野拓海<sup>1</sup>, 渋谷卓也<sup>2</sup>, 富宅喜代一<sup>1</sup>

【序】金属イオンの微視的水和は基本的かつ重要な問題であり、水和構造や分子間の相互作用を調べるためにクラスターを用いた種々の分光研究が行われている。特に近年の赤外分光研究の進展により、種々の水和金属イオン系における水和構造の決定がなされてきた[1]。微視的水和構造における重要な問題の1つに温度依存性が挙げられる。その解明のためには様々な温度に制御したクラスターについて分光研究を行う必要がある。そこで、我々は温度制御した He バッファーガスとの衝突を利用した温度可変 22 極イオントラップ分光装置を用いた水和金属イオンの温度効果についての研究を行っている。昨年の本討論会で本研究の進展状況を報告した[2]が、その後の実験条件の詳細な検討や、データ取得方法の改良などを行うことで、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  について 30 K から室温までの広い領域で温度制御した光解離スペクトルの測定に成功した[3]。そこで、この温度可変イオントラップ分光装置を用いた赤外分光を進めている。本研究では、先行して可視光解離分光を行っている 1 価水和カルシウムイオンを対象とした。 $\text{Ca}^+$ の水和では水分子の個数により  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{CaOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  の安定性が入れ替わることが報告されており[4, 5]、この点でも興味を持たれる系である。これまで 2 価イオンについての赤外分光は報告されている[6]が、1 価イオンについては報告がなく、水和構造については理論計算が報告されている[5]。そこで、本研究では通常赤外光解離分光を行うことから始めた。本講演では 1 価水和カルシウムイオンの赤外分光の現状について報告する。

【実験】本研究で用いた温度可変イオントラップ分光装置は既報の装置[7]を用いた。本研究ではレーザー蒸発法を用いて  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  クラスターを生成し、目的のイオンのみを質量選別して 22 極イオントラップに導入する(図 1 参照)。通常赤外光解離分光を行う場合には、22 極イオントラップをイオンガイドとして用いた。そこへ赤外光解離レーザー光を照射し、解離生成物を質量選別し検出した。解離生成物の量をモニターしながらレーザー波長を掃引することで光解離スペクトルを得た。イオンの温度は、イオントラップ内へ温度制御した He バッファーガスを導入し  $\text{a}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と多重衝突させて制御する。可視光解離分光により我々の実験条件では 5 ms の捕捉でイオン温度が平衡になっていることが確認されている。

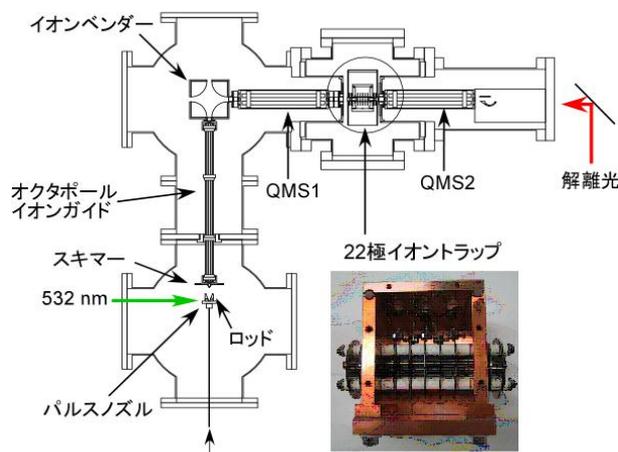


図 1 実験装置の概略図

御した He バッファーガスを導入し  $\text{a}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と多重衝突させて制御する。可視光解離分光により我々の実験条件では 5 ms の捕捉でイオン温度が平衡になっていることが確認されている。

【結果と考察】まず  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  に対して通常赤外光解離分光を行った。図 2 左に得られた赤外スペクトルを示した。上から順に  $n = 3$  から 6 の結果で、最下段には  $\text{CaOH}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  のスペクトルを併せて示した。 $n = 3$  では  $3540 \text{ cm}^{-1}$  にピークを持つバンドが現れるが、 $n$  が大きくなるにつれてピークが低波数にシフトするとともにバンド幅が広がっていくことがわかった。

各サイズのクラスターについて、B3LYP/6-31++G(d,p)レベルの計算で得られた最安定構造を図2右に、その構造におけるOH伸縮振動強度を実測のスペクトルに棒グラフで重ねて示した。スケール因子は0.958とした。得られた最安定構造はいずれも水分子が直接Ca<sup>+</sup>に配位した構造で、Ca<sup>+</sup>とO原子の距離は2.3–2.5 Åであった。振動数については若干のずれはあるものの、概ね再現している。イオンの冷却を行っていないので、バンドの幅は水和構造の揺らぎによるものではないかと推測される。(d)に示したn = 6のスペクトルでは、計算では現れない3600 cm<sup>-1</sup>よりも高波数側に幅が狭く強いバンドが現れているが、場所と形状がCaOH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>のものと同様であり、初段の質量分離が十分でない可能性があるため、再検討の余地がある。CaOH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>ではOHのO原子とCa<sup>+</sup>も2.34 Åと他の水分子と同様になっているが、CaOH<sup>+</sup>単体の場合(2.03 Å)に比べると長くなっている。また、OHと水分子との水素結合の形成が予想されているが、より低波数の測定を行い水素結合したOH伸縮バンドを確認する必要がある。既報のMg<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の赤外分光[8]ではn = 4で水素結合した異性体が支配的になっており、MgとCaの安定な配位数の違いが現れたものとなっている。

講演では、現在進めているイオントラップに捕捉したCa<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の赤外分光についても報告する予定である。

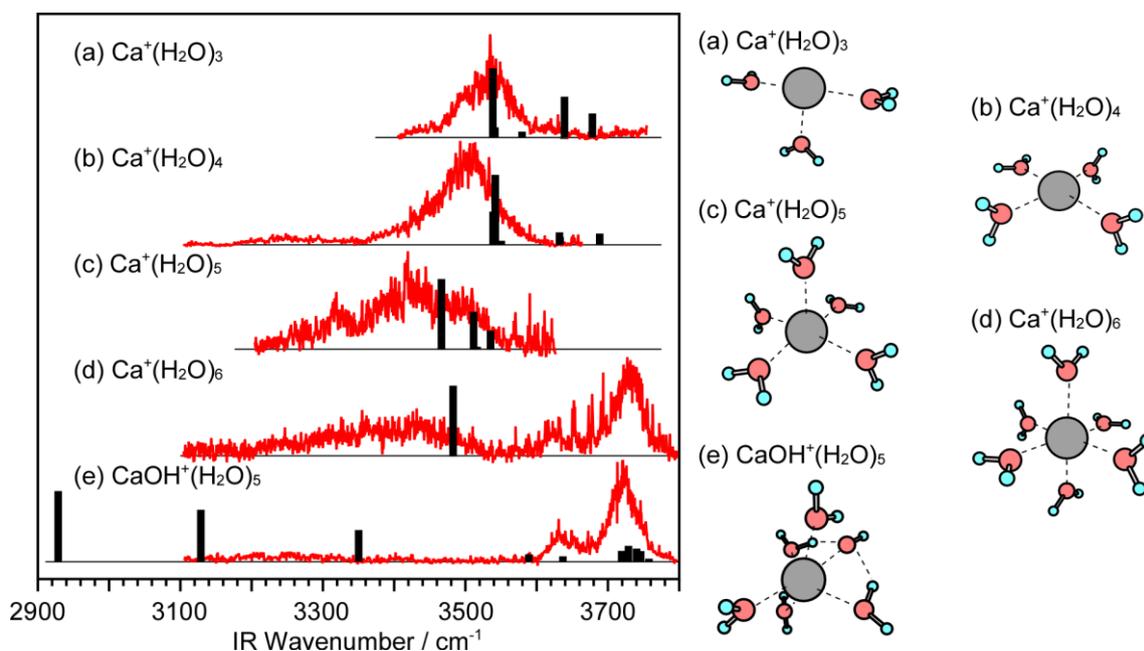


図2. (左)Ca<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n = 3 – 6)及びCaOH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>の赤外スペクトル。(右)DFT計算で得られた最安定構造。最安定構造におけるOH伸縮振動バンドの予測を左図に棒グラフで示した。

#### 【文献】

- [1] 大橋和彦, 分光研究 59 巻 268 (2010).
- [2] 江口徹ら, 第4回分子科学討論会, 1A11 (1996).
- [3] 中野拓海ら, 本討論会, 3A09 (2011).
- [4] M. Sanekata, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 747 (1995).
- [5] H. Watanabe, et al., *J. Phys. Chem. A* **101**, 487 (1997).
- [6] M. F. Bush, et al., *Chem. Phys. Chem.* **8**, 2245, (2007), *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15482 (2008).
- [7] A. Fujihara, et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008), *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).
- [8] Y. Inokuchi, et al., *J. Phys. Chem. A* **108** 5034 (2004).