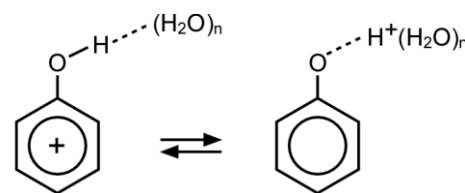


4P012

温度可変イオントラップ分光装置を用いた
水素結合クラスターイオンの構造に対する温度効果の研究
(北里大理) ○八木令於名・笠原康利・石川春樹

Spectroscopic investigation on the temperature effect on the structure of the
hydrogen-bonded cluster cation in the temperature-variable ion trap
(Kitasato Univ.) ○Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】溶液中における溶質-溶媒間や溶媒-溶媒間の相互作用で決定される微視的溶媒和を解明するために分子クラスターを対象とした研究が数多く行われてきた。現在では赤外分光法の発展により様々な水素結合クラスターにおける水和構造が明らかになっている。微視的水和については水素結合ネットワークや構造揺らぎという特徴があり、近年水素結合に対する温度効果の研究が進められるようになってきた。しかしながら、その多くは冷却を主眼に置いたメッセンジャー法を利用したもので、クラスターの温度を可変制御するためには、温度可変イオントラップを用いた方法[1]が必要である。溶媒としての水では、酸-塩基反応も特徴の1つである。本研究では水素結合構造の温度依存性だけでなく、プロトン移動反応に対する温度依存性も調べることができる系として、フェノール-水クラスターカチオン ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) に着目した。この系については電子スペクトルの測定に基づいたプロトン移動反応についての報告がなされている[2]。水和数が1及び2のスペクトルはフェノールカチオンに由来するブロードな紫外吸収を示すのに対し、水和数が3以上のスペクトルではプロトン移動後のフェノキシラジカルの振電バンドが観測された。この結果から、フェノール-水クラスターカチオンでは $n=3$ でプロトン移動を起こすと結論されている。報告の $n=3$ のスペクトルでは、ブロードなバックグラウンドの上に弱いフェノキシラジカルのバンドが重なった形状を示しており、図1に模式的に示した非プロトン移動型構造とプロトン移動型構造が共存しているように見える。共存しているのであれば、これらの構造の相対分布の温度依存性からプロトン移動反応についての詳細を明らかにすることができる。そこで、本研究では温度可変イオントラップ分光装置を用い、温度制御した条件でフェノール-水クラスターカチオンの電子スペクトルを測定し、プロトン移動反応や水和構造に対する温度効果を明らかにすることを目的とした。



非プロトン移動型 プロトン移動型
図1. フェノール-水クラスターカチオンにおけるプロトン移動反応

【実験】本研究では文献[1]の装置を用いた。フェノール-水クラスターカチオンは、フェノール、水を含む He バッファーガスをパルスノズルから噴出し、ノズル出口でフェノールを多光子イオン化し、水分子と衝突させ生成した。生成したイオンは四重極質量分析器で質量選別した後、温度可変イオントラップに導入し、温度制御の後、紫外光により光解離し、2段目の四重極質量選別器で解離フラグメントを選別し検出した。クラスターの安定構造とエネルギーは密度汎関数理論(DFT)を用いて計算した。計算は Gaussian09 を用い、

M06-2X/6-311++G(d,p)レベルで行った。

【結果と考察】まず予備実験としてトラップしない条件でフェノール-水クラスターカチオンの光解離スペクトルを測定した。図2に $n = 3$ と $n = 4$ の結果を示す。明らかにスペクトルが異なっていることがわかる。 $n = 3$ では測定領域でほぼフラットな形状をしているのに対し、 $n = 4$ は高波数側に向けて大きく強度が増大している。これまでの報告をもとに、この信号の立ち上がりがフェノキシラジカルの0-0バンドの裾に対応していると帰属した。バンドがブロードなことから、今回の実験条件では高温の状態のイオンが生成していることが示唆された。一方、 $n = 3$ のフラットな形状はフェノキシラジカルの遷移ではなくフェノールカチオンの遷移の寄与が大きいことを示しており、温度制御によるプロトン移動反応の有無が期待できる。現在、温度可変イオントラップによる温度制御したスペクトルの測定を進めている。

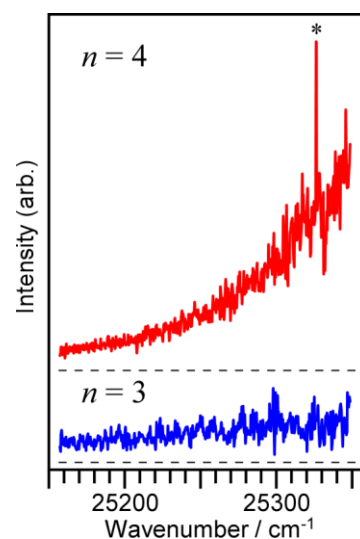


図2. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+$ の紫外光解離スペクトル。上が $n = 4$ ，下が $n = 3$ 。図中の * はノイズによる。

フェノール-水クラスターカチオンについての理論計算は1998年に Osamura らによる報告[3]があるが、今回改めてDFT計算を行い、 $n = 3$ におけるプロトン移動反応について検討した。図3に今回得られた安定構造とエネルギー差を示した。最安定構造は非プロトン移動型の構造(A)であった。プロトン移動した構造として(C)や(D)が得られたが、いずれもエネルギー差が 1400 cm^{-1} 程度あることがわかった。非プロトン移動型構造でも(B)の異性体が得られ、エネルギー差は 760 cm^{-1} であり、温度による異性体の分布すなわち水和構造も変化することが期待される。

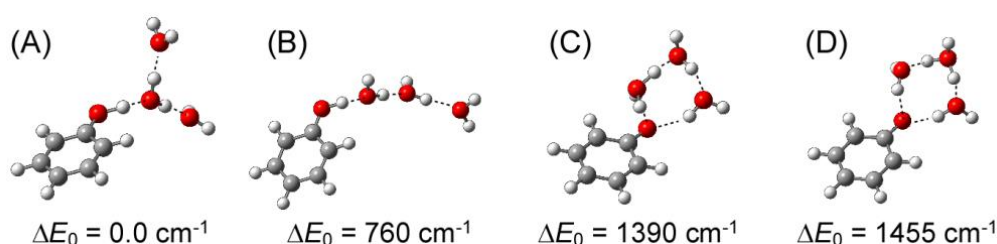


図3. DFT 計算で得られた $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+$ の安定構造と相対エネルギー

講演では、温度制御条件での光解離スペクトルの測定と理論計算の結果に基づいたフェノール-水クラスターカチオンの構造について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa, T. Nakano, T. Eguchi, T. Shibukawa, and K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- [2] S. Sato and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).
- [3] S. Re and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3798 (1998).