

2P017

[PhOH(H₂O)_n]⁺の水和構造に対する温度効果の研究

(北里大院理¹, 北里大理²) ○八木令於名¹, 笠原康利², 石川春樹²

Investigation of the temperature effect on the hydrated structures of
[PhOH(H₂O)_n]⁺

(Kitasato Univ.) ○Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】近年赤外分光の発達により、様々な系における気相分子クラスターの微視的水和構造が明らかにされてきた。また現在では、微視的水和過程の研究の次の段階として温度効果についての研究も進められている。本研究では温度可変イオントラップ分光装置を用いて微視的水和構造に対する温度効果について調べることを目的とし、分光学的情報が既知であり、水和構造に対する温度効果について議論できる系としてフェノール-水クラスターカチオン ([PhOH(H₂O)_n]⁺) を対象とした。過去に温度制御されていない[PhOH(H₂O)_n]⁺の紫外光解離スペクトルの測定がなされている[1]。その報告では、[PhOH(H₂O)_n]⁺は水和数 n が 3 以上になると PhOH⁺のプロトンが(H₂O)_n側に移動してフェノキシラジカル(PhO[•])が生じ、その振電バンドが紫外光解離スペクトルで観測されている。我々はこの PhO[•]の振電バンドに着目し、様々な温度での紫外光解離スペクトルの測定を行うことで温度によるバンド形状の変化を見た。

【実験】本実験では Fig. 1 の装置を用いた[2]。まず、PhOH を He と H₂O の蒸気とともに真空中にパルスノズルから噴出した。ノズル直下で光イオン化した PhOH⁺と H₂O との衝突で[PhOH(H₂O)_n]⁺を生成させた。生じた[PhOH(H₂O)_n]⁺はオクタポールとイオンベンダーにより初段の四重極質量選別器(QMS1)に誘導される。目的の水和数のクラスターのみを選別した後、温度可変 22 極イオントラップへ導入する。目的のイオンは電場で補足、温度制御される。イオンの温度制御は温度制御された He バッファガスとの多重衝突によって行っている。また、イオンの補足時間は 1 ms、温度制御範囲はおよそ 30~300 K である。温度制御の後、紫外光を照射してクラスターを光解離させ、フラグメントイオンを二段目の質量選別器(QMS2)で選別し、検出器で検出している。フラグメントイオンをモニターしながら波長を掃引することで光解離スペクトルが得られる。

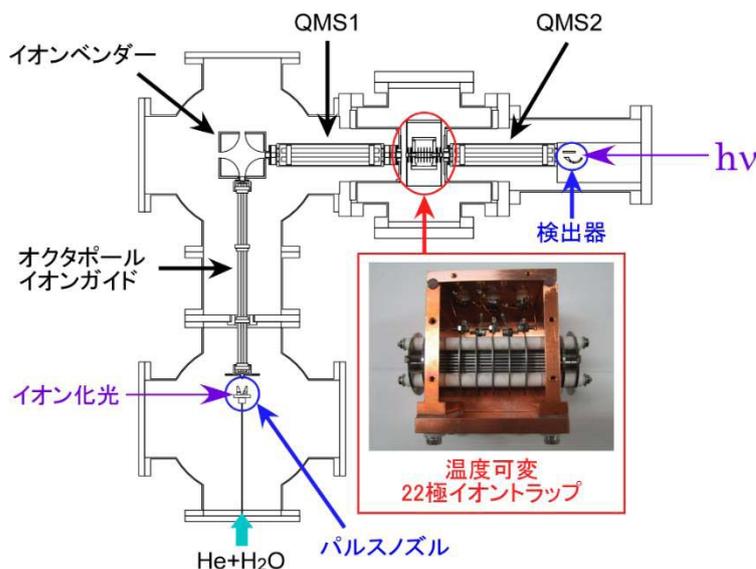


Fig. 1. 実験装置図概要[2]

【結果と考察】実験を行うにあたり、まずクラスターの温度制御条件を確立する必要があるため、温度制御なしと約 30 K（本装置の最低温度）に温度制御した条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{3-5}]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を行った。その結果を Fig. 2 に示した。n = 5 の 30 K で測定したスペクトルを温度制御なしのものと比較すると、バンド幅の大きな減少と共にブロードなバックグラウンド信号に埋もれていた弱いバンドが現れることを確認した。この結果はクラスターが冷却されていることを示している。一方、n = 4 では温度制御なしと 30 K の紫外光解離スペクトルでほぼ同じ形状のバンドが得られた。実験条件は n = 5 の場合と同じなので、クラスターは冷却されている。したがって、n = 4 の広いバンド幅は励起状態の短い寿命によるものと判断した。また、n = 3 は温度制御なしと 30 K の紫外光解離スペクトルでブロードなスペクトルのみが得られ、 $\text{PhO}\cdot$ のバンドが現れなかったことから、n = 3 ではプロトン移動型構造は存在しないと考えた。現在、様々な温度条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を進めている。また、予備実験として温度制御なしの条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{1-5}]^+$ の赤外スペクトルの測定を行っており、量子化学計算により得られたスペクトルと比較することで水和構造の推定を行った。講演では紫外及び赤外光解離スペクトルから得られた結果をトラップ・温度制御時におけるクラスターの衝突解離の影響の詳細と併せて報告する。

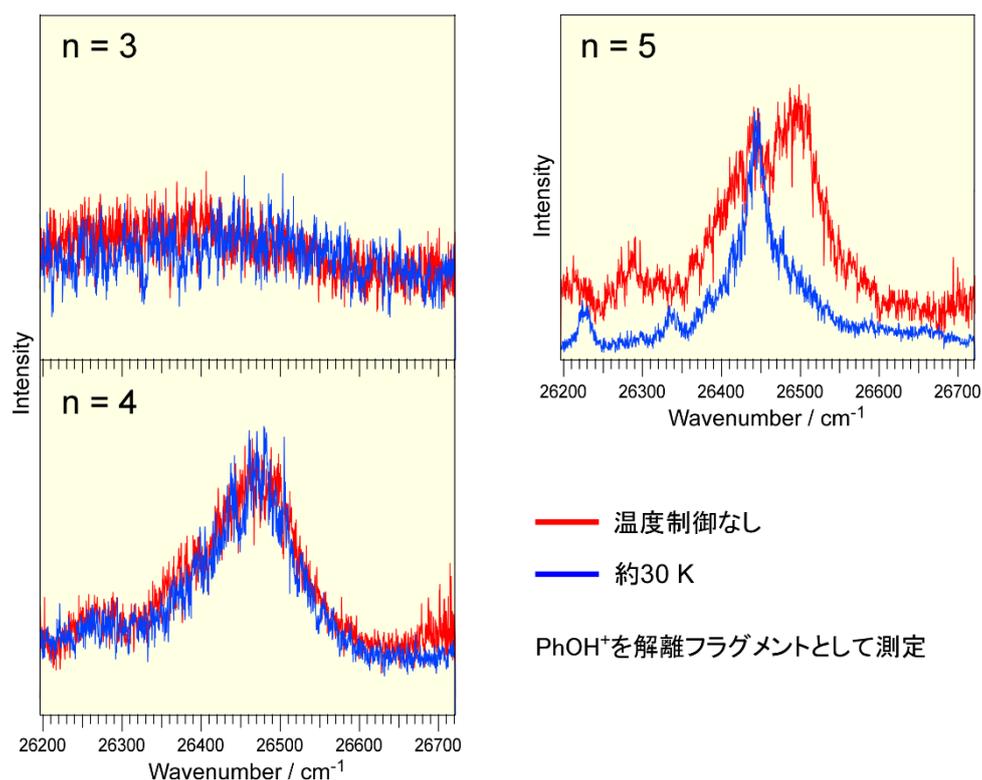


Fig. 2. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトル

[1] S. Sato and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).

[2] H. Ishikawa, T. Nakano, T. Eguchi, T. Shibukawa, and K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).