

1A09

温度可変イオントラップに捕捉した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の光解離分光
—水和構造に対する温度効果—

(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

Photodissociation spectroscopy of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ trapped in the
temperature-variable ion trap

—Temperature effects on the hydration structures—

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

【序】微視的水和の微視的モデルとして気相分子クラスターを用いた分光研究が行われてきた。現在では赤外分光の発展により水和構造の決定が可能となり、研究は微視的水和構造に対する温度効果の解明へと進んできている。気相分子クラスターは低温では最安定構造のみ存在するが、温度上昇に伴い、異性化が生じ、様々な水和構造を持つ異性体が存在するようになる。この気相分子クラスターの異性化はバルクにおける構造揺らぎと対応付けられる。したがって、微視的水和構造に対する温度効果を調べることでバルクにおける水素結合ネットワークの揺らぎについて知見が得られると期待される。我々は水素結合ネットワークに対する温度効果を調べるために、分光学的情報が既知であるフェノール-水クラスターカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) [1]を対象とし、温度可変イオントラップ分光装置を用いて温度制御した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を行っている。本講演では振電バンドの温度による形状変化から、微視的水和構造に対する温度効果について議論する。

【実験】本実験で用いた温度可変イオントラップ分光装置[2,3]を Fig. 1 に示した。対象とする $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は PhOH と He、 H_2O の混合蒸気を真空中にパルスノズルから噴出し、ノズル直下で光イオン化した PhOH^+ と H_2O との多重衝突により生成する。生じた $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ を初段の四重極質量選別器(QMS1)にて目的のサイズのみを選別した後、温度可変 22 極イオントラップへ導入する。イオントラップ内でクラスターイオンは電場により捕捉され、温度制御された He バッファーガスとの多重衝突によって温度制御される。温度制御範囲はおよそ 30~300 K である。温度制御の後、紫外光をクラスターに照射して光解離させ、生じたフラグメントイオンを二段目の質量分析器(QMS2)で選別・検出する。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吸収スペクトルに相当する光解離スペクトルが得られる。

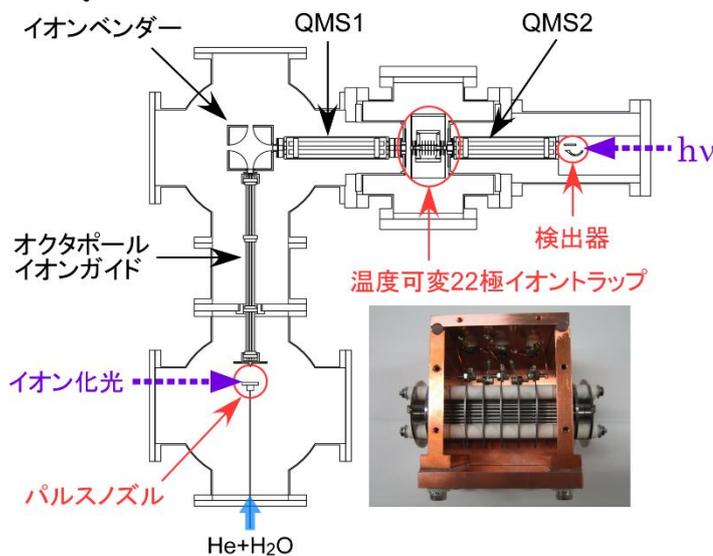


Fig. 1. 実験装置図

【結果と考察】過去の報告[1]より、 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は $n \geq 4$ でフェノールの OH 基の H が水側へプロトン移動を生じ、フェノキシラジカルの振電バンドが観測されることが知られている。我々はこの振電バンドが観測されるおよそ $26200\text{-}26700\text{ cm}^{-1}$ の領域で測定を行うこととした。温度制御条件下における $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルを測定するために、まず、22 極イオントラップ中でイオンが熱平衡状態に至るまでに必要なトラップ時間の確認を行った。トラップ温度を 30 K に固定し、トラップ時間を変化させた $n = 6$ の紫外光解離スペクトルと、比較のためにトラップ・温度制御なしの条件で測定した $n = 6$ の紫外光解離スペクトルを Fig. 2 に示した。まず、30 ms と 40 ms トラップでスペクトルの形状が同じことから、 $n = 6$ は 30 ms トラップで十分冷却されると判断した。また、「温度制御なし・ $n = 0$ 検出」→「温度制御なし・ $n = 1$ 検出」→「1 ms トラップ」→「20 ms トラップ」→「30 ms トラップ」の順に $26500\text{-}26560\text{ cm}^{-1}$ 付近の信号が減少し、続いて 26465 cm^{-1} 付近の信号が減少、そして、 26415 cm^{-1} のバンドがシャープになるという変化が見られた。 $n = 0$ に解離したクラスターは $n = 1$ に解離したクラスターよりも内部エネルギーが高く、大きな余剰エネルギーにより $n = 0$ まで解離したと考えられる。よって、 $n = 0$ 検出で現れている $26500\text{-}26560\text{ cm}^{-1}$ のバンドはよりエネルギーの高い異性体由来のものと結論した。また、トラップ時間が長くなるにつれて、 26230 cm^{-1} 付近の吸収が減少し、 26330 cm^{-1} 付近にシャープなバンドが出現した。このことから、前者はエネルギーの高い異性体由来の、後者はエネルギーの低い異性体由来の信号と考えられる。つまり、Fig. 2 は $n = 6$ の冷却過程における異性体の分布の変化、すなわち、異性化を示したものである。この結果は、 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルが温度により変化し、温度による異性体の分布の変化と水和構造に対する温度効果について得られたスペクトルから議論できるという有望なデータである。現在、トラップ時間を 30 ms に固定し、トラップ温度を変化させた条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を行っており、講演ではその経過について報告する。

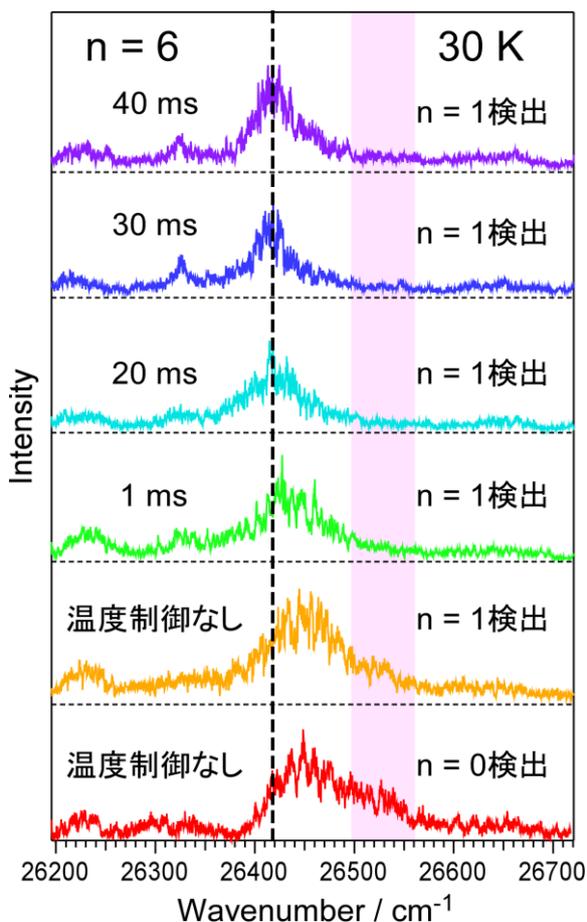


Fig. 2. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の電子スペクトル

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

[2] A. Fujihara, N. Noguchi, Y. Yamada, H. Ishikawa, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).

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