

温度制御したフェノール-メタノール  
水素結合クラスターカチオンの光解離分光

○加藤凌太<sup>1</sup>・来栖 諄<sup>1</sup>・笠原康利<sup>2</sup>・石川春樹<sup>2</sup>  
(北里大院理<sup>1</sup>・北里大理<sup>2</sup>)

Photodissociation spectroscopy of temperature-controlled phenol-  
methanol hydrogen-bonded cluster cations

○Ryota Kato, Itaru Kurusu, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa  
(Kitasato Univ.)

【序】凝集系の微視的モデルである気相分子クラスターの分光実験により、様々な系の微視的水素結合構造が決定されてきた。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、微視的水和構造の温度効果の研究が進められるようになってきた。当研究室においても温度可変イオントラップ分光装置<sup>1)</sup>を用いた温度制御した水和フェノールカチオンの光解離分光実験を行っている<sup>2)</sup>。本研究では水素結合部位が制限され、水とは異なる水素結合ネットワーク構造を構築すると予想されるメタノールの水素結合構造に着目し、フェノールカチオン-メタノールクラスター ( $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ) を対象に光解離分光実験及び量子化学計算を行い、その水素結合構造に対する温度効果について議論することとした。

【実験】Figure 1 に本実験で用いた温度可変イオントラップ分光装置の模式図を示した。測定対象となる  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  は PhOH, MeOH を含んだ He ガスをパルスノズルから真空中に噴射し、ノズル直下でイオン化光を照射することで得た。生成したイオンのうち、目的のサイズのクラスターを初段の四重極質量選別器(QMS1)により質量選別した後、温度可変 22 極イオントラップで捕捉し、温度制御された He と多重衝突させることで温度制御を行った。温度制御の後、クラスターに紫外光を照射し、生じた解離フラグメントを二段目の四重極質量選別器(QMS2)で選別、検出した。フラグメントイオンをモニターしながら、紫外光の波長を掃引することで光解離スペクトルを得た。

また  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  ( $n=2, 3$ ) について、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,P)}$  レベルの密度汎関数法による構造最適化および振動数解析を行った。

【結果と考察】本研究では、温度が高い条件として生成後温度制御をしない条件と、温度可変イ

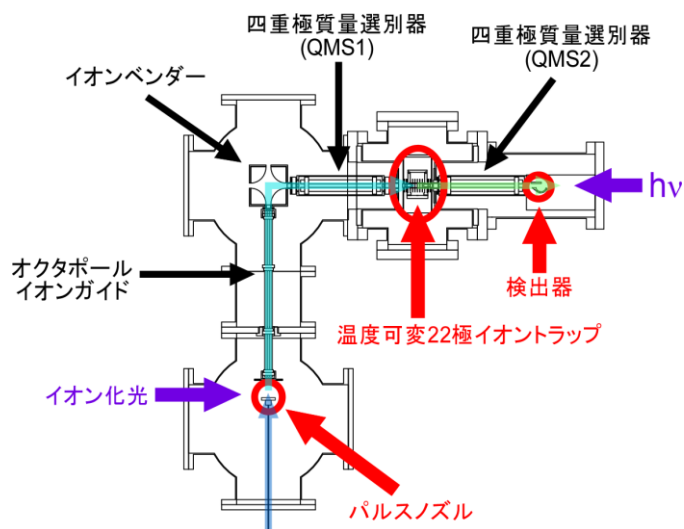


Figure 1 実験装置図

オントラップを用いて冷却した条件で  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  ( $n=1-3$ ) の光解離スペクトルを測定した。いずれのクラスターについても  $\text{PhOH}^+$  を解離フラグメントとして検出し、温度可変イオントラップ内に捕捉する時間は温度制御に十分な 5 ms とした。Figure 2 にその結果を示した。 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})]^+$  ではブロードなスペクトルが得られた。過去の文献<sup>3)</sup>との比較より、これはフェノールカチオンの吸収であると考えられる。 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$  のスペクトルは、25250  $\text{cm}^{-1}$  付近にやや幅の広いバンドが現れた。これはクラスター内でフェノールカチオンからメタノールへのプロトン移動が起き、フェノキシラジカルの 0-0 バンドに対応する吸収が現れたものである。Figure 3(a) に示した量子化学計算による最安定構造はフェノールカチオン型であるのに対し、実測のスペクトルがフェノキシラジカルの存在を示していることから、このクラスターは Shared-proton 型であると考えられる。また、冷却してもほとんど変化が見られなかった。

一方  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$  では、冷却によって非常にシャープなバンドが現れ、明確なスペクトルの温度依存性が観測された。その 0-0 バンドは温度制御なしの場合のスペクトルに比べて 70  $\text{cm}^{-1}$  ほど低波数側に位置しており、温度によって支配的な異性体が異なることを示している。計算で得られた最安定構造を Figure 3(b) に示したが、この構造はエントロピー的に不利なため、高温時では分布が減少し、エントロピー的に有利な鎖状の水素結合構造のクラスターの分布が増加する。そのため、温度の違いにより異なる形状のスペクトルが得られたと考えられる。

今回見出された  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$  と  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$  における温度依存性の違いと同様の傾向は水和フェノールカチオン ( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  と  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ) においても観測されている。この挙動は水素結合構造や励起状態の寿命に関係すると考えられ非常に興味深く、現在その原因を検討している。

- 1) Ishikawa, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- 2) 来栖ら, 第 10 回分子科学討論会 3A13 (2016).
- 3) Sato and Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).

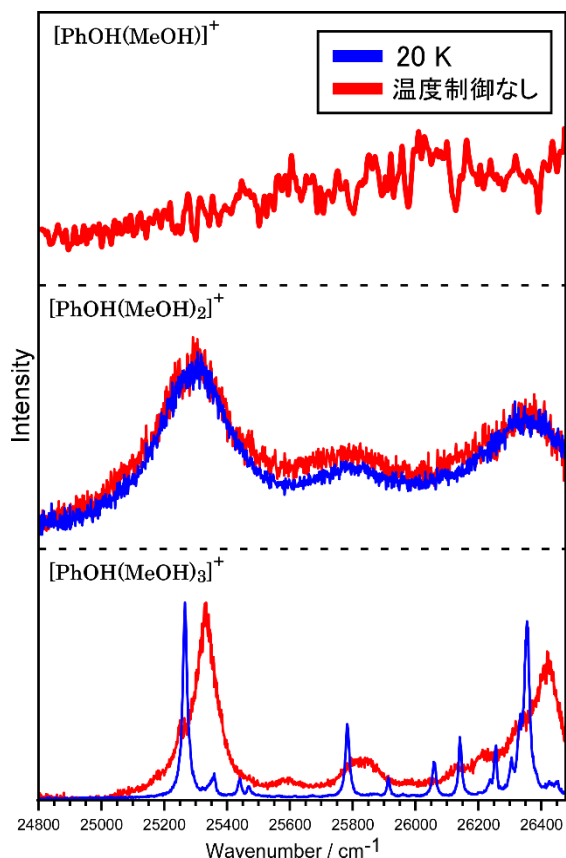


Figure 2  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  の光解離スペクトル

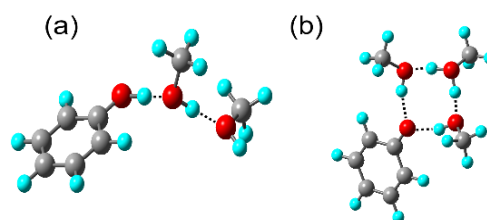


Figure 3 (a)  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$  及び (b)  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$  の最安定構造