

温度制御した水和フェノールカチオンの光解離分光  
—温度による水和構造の変化—  
(北里大院理<sup>1</sup>・北里大理<sup>2</sup>)  
○来栖諄<sup>1</sup>・八木令於名<sup>1</sup>・笠原康利<sup>2</sup>・石川春樹<sup>2</sup>

Photodissociation spectroscopy of temperature-controlled hydrated phenol cations  
(Kitasato Univ.) ○Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】クラスター研究が始まった当初より、気相分子クラスターをモデルとした微視的水和過程の理解を目指した研究が行われてきた。赤外分光の発展により現在では様々な気相分子クラスターの微視的水和構造の決定が可能となっており、次の段階として微視的水和構造に対する温度効果の研究が進められている。例えば次のような温度効果が考えられる。気相分子クラスターは極低温では最安定構造のみが存在する。温度が上昇すると様々な異性体が存在するようになり、さらに異性体間で異性化が起こる。温度による異性化はバルクにおける構造揺らぎと対応づけられるので、微視的水和構造の温度依存性から構造揺らぎの基礎となる情報が得られると期待できる。そこで我々はクラスターの温度を能動的に変えることができる温度可変イオントラップ分光装置を用いて、分光学的情報が既知[1]である水和フェノールカチオン( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ )について温度制御条件下での分光測定を行ってきた[2]。本講演では $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の結果を中心にスペクトルの温度依存性から微視的水和構造に対する温度効果を議論する。

【実験】本研究では既報の温度可変 22 極イオントラップ分光装置[3,4]を用いて $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離分光を行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は超音速ジェット法とレーザーイオン化法を組み合わせ生成した。その後、1 つ目の四重極質量選別器で目的の水和数のクラスターのみを選別し、温度可変 22 極イオントラップで捕捉した。捕捉されたクラスターの温度は He との多重衝突により制御した。温度制御の後、レーザー光をクラスターに照射し、生じた光解離フラグメントイオンを 2 つ目の四重極質量分析器で選別・検出した。フラグメントイオンをモニターしながら波長掃引し光解離スペクトルを得た。水和構造を議論するために、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$ レベルの密度汎関数理論(DFT)計算による構造最適化と振動解析を行った。得られた局所安定構造(異性体)に対してギブズエネルギーを算出し、温度効果の議論に用いた。

【結果と考察】本実験で測定した温度制御条件下での $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の電子スペクトルを Fig. 1 に示した。測定ではフラグメントイオンとして $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})]^+$ を検出した。トラップに捕捉したイオンの捕捉時間は、検討の結果イオンの温度制御に十分な 5 ms とし、トラップの温度を 20 ~ 150 K までの 30 K 程度ごとに設定して電子スペクトルの測定を行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は  $n = 4$  以上でフェノールカチオンのプロトンが水側に移動する[1]ため、電子スペクトルにはフェノキシラジカルに由来する振電バンドが観測される。 $25340 \text{ cm}^{-1}$  に強く現れているバンドが 0-0 バンドである。

20 K で測定したスペクトルを既報のフェノール-トリメチルアミンクラスターカチオン ( $[\text{PhOH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ ) の電子スペクトル[5]と比較したところ、バンドパターンがよく一致していることがわかった。 $[\text{PhOH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ には異性体が存在しないので、20 K で測定したスペクトルには1種類の $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ が現れていると考えられる。

バンドパターンに注目すると、20 K と 50 K のスペクトルでは変化が見られなかった。80 K になると高波数側に新たなバンドが現れ、温度の増加とともに強度を増し、150 K で同程度となった。この結果は、少なくとも2種類の異性体が存在し、その相対分布が温度によって大きく変化することを示している。

これらの異性体の水和構造について調べるために DFT 計算を行った。これまでに36個の安定構造が得られており、これらの構造は水素結合の結合様式の違いから、Fig. 2 に示すように環+鎖構造、複環構造、鎖状構造の3つのグループに分けることができる。これらの構造の温度依存性を議論するためにギブズエネルギー計算を行い各グループの温度ごとの相対分布を算出した。低温では環+鎖構造が優勢となり、温度が高くなると鎖状構造が優勢となることわかる。この変化は、鎖状構造における水素結合構造が柔軟で高温になるとエントロピー的に有利になることで理解できる。本実験で得られたスペクトルと比較すると、20 ~ 50 K でスペクトルに変化が見られないこと、150 K 付近で2種類の異性体が同程度に存在していること、という実験事実をよく再現している。つまり、実験で得られた異性体分布の温度依存性を説明しているといえる。

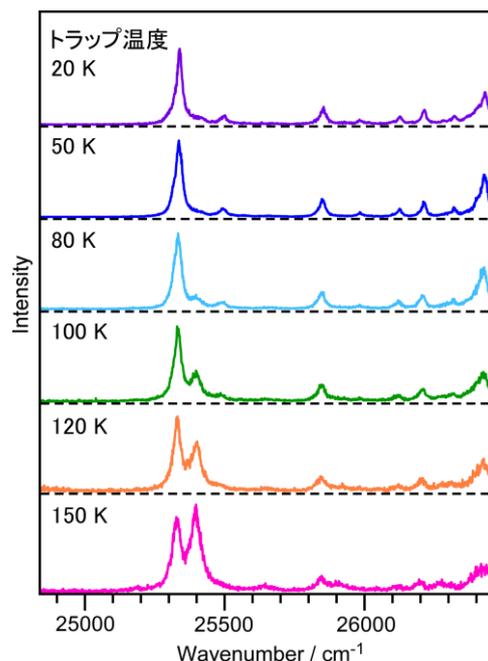


Fig. 1  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  の電子スペクトル

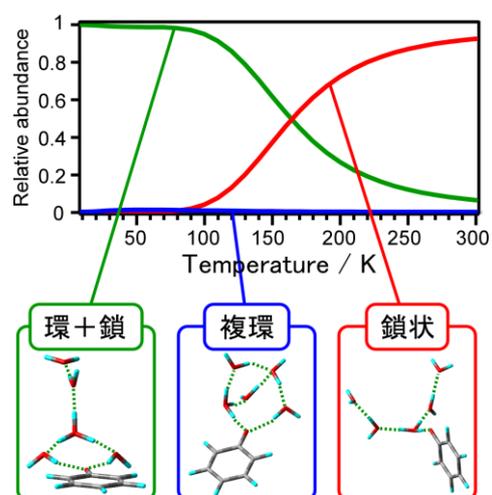


Fig. 2 水素結合様式から分類される3つのグループとその相対分布

- [1] S. Sato, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).
- [2] 八木令於名ら, 第9回分子科学討論会 1A09 (2015).
- [3] A. Fujihara, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- [4] H. Ishikawa, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- [5] S. Sato, *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part A.* **50A**, 1413 (1994).