

温度可変イオントラップ分光装置を用いたフェノール-メタノール クラスターカチオンにおける水素結合構造の温度依存性

¹北里大院理, ²北里大理

○折戸雅隆¹, 鈴木圭汰², 佐藤光¹, 笠原康利², 石川春樹²

Temperature dependence of the hydrogen-bond structures of phenol-methanol cluster cations trapped in the temperature-variable ion trap

○Masataka Orito¹, Keita Suzuki², Hikaru Sato¹, Yasutoshi Kasahara², Haruki Ishikawa²

¹ Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

² School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 To investigate the temperature effect on microscopic hydrogen-bond structures, we carried out ultraviolet photodissociation spectroscopy on phenol-methanol hydrogen-bonded cluster cation, $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$), using our temperature-variable octopole ion trap apparatus. The temperature range we measured was from 30 K to 150 K. In the case of $n = 3$, a ring- and chain-type isomers were identified in our experimental condition. An inversion of the relative populations between these isomers were clearly observed at the temperature in between 80K and 150K. The comparison between experimentally and theoretically obtained relative populations were acceptable for $n = 3$. In the case of $n = 4$, the existence of the ring and chain isomers were identified like as $n = 3$. On the contrary, an inversion of the relative population was not observed. Even at 150 K, only the ring type isomers appear in the spectra. However, another ring-type isomer was found to appear in the spectrum. Thus, an isomerization within a ring-type isomers might be occur at 150 K.

【序】 水素結合は物質の構造, 機能に大きな影響を与えている分子間相互作用の一つであり, 盛んに研究が進められている. 水素結合の分子論的理解を目指して, 微視的モデルとみなされる気相分子クラスターを用いたアプローチが数多く行われてきた. 赤外分光法の発展により, 現在では凝集系の気相分子クラスターの微視的水素結合構造の決定が可能となっている. 微視的水素結合の研究における次のステップとして我々は温度可変イオントラップを用いた水素結合構造に対する温度効果についての研究を進めており[1-3], 昨年, 水和フェノールカチオン $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ における異性体の相対分布の温度依存性を明らかにした[1]. 本研究では, 微視的水素結合に対する知見を深めるために, 水と異なる水素結合ネットワークを形成するメタノールを対象とし, 温度制御系としたフェノール-メタノール水素結合クラスターカチオン $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$) の紫外光解離 (UVPD) スペクトルの測定を行い, 水素結合構造の温度依存性を検討した.

【方法 (実験・理論)】 紙面の都合により実験ならびに量子化学計算についての詳細は省略する. トラップしたイオンの振動温度はこれまでの研究を参考にした. 詳細は文献[1]を参照されたい.

【結果・考察】 Fig. 1 に温度制御下で測定した $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$)の 0-0 バン

ド領域の UVPD スペクトルを示した. 比較のために高温状態の目安として冷却を行っていない条件のスペクトルも併せて示した. $n = 3$ クラスタについて, 30 K, 80 K, 150 K で測定した. 30 K で観測されたシャープなバンドは最安定な Ring 型の構造である. 80 K になると低波数側に新たなバンドが出現し, 150 K では強度が逆転し, Ring 型のバンドよりも強くなっている. このバンドは Chain 型の異性体による. UVPD スペクトルの強度は異性体の相対分布を反映しており, この結果は 80 K と 150 K の間で分布の逆転が起こることを示している. 各温度における 2 つのバンドの相対強度から求めた Ring 型と Chain 型の異性体の相対分布を量子化学計算の結果を用いて統計力学的に見積もった相対分布を Table 1 に示した. Chain 型の異性体間では容易に異性化がおこると考え, Chain 型の相対分布は Chain 型異性体の総和を示した. 実測と計算で見積もられた相対分布は比較的良い一致を示している.

$n = 4$ のスペクトルでも 30 K では Ring 型の異性体の 0-0 バンドのみが現れた. 150 K のスペクトルでは, $n = 3$ と異なり Chain 型のバンドは確認されず, 優勢な水素結合構造の逆転も起こらなかった. また 150 K では, Ring 型の領域に 2 本のバンドが現れていることから, Ring 型の異性体が現れている可能性が示唆された. 冷却なしの条件 (200 K 程度) では, Chain 型の異性体のバンドが現れているが分布の逆転は依然として起こっていない. 講演では $n = 4$ の温度依存性の結果も併せて詳細を報告する.

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
 [2] 来栖, 八木, 加藤, 笠原, 石川 第11回分子科学討論会, 4A11 (2017).
 [3] 折戸, 加藤, 佐藤, 笠原, 石川 第11回分子科学討論会, 1P008 (2017).

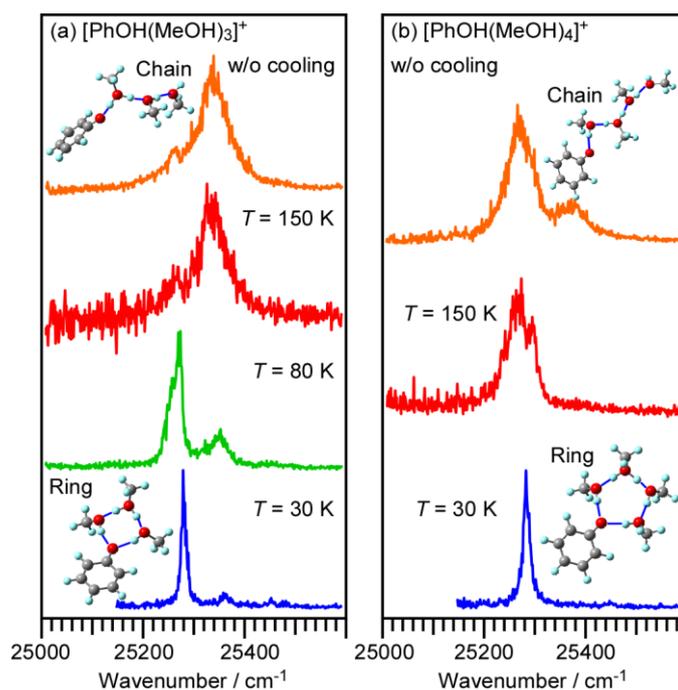


Fig. 1. UV photodissociation spectra of temperature-controlled (a) $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ and (b) $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_4]^+$. Spectra measured without cooling are shown for comparison. Optimized structures of ring- and chain-type isomers for each clusters are inserted in the figure.

Table 1. Relative populations of isomers of $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ obtained by the experimental observation and the theoretical calculations.

T / K	Relative population (%)	
	Ring (obs. / calc.)	Chain (obs. / calc.)
30	100 / 100	0 / 0
80	75 / 94	15 / 6
150	9 / 16	91 / 84