

# 冷却イオントラップを用いた水和フェノールカチオンの 赤外誘起異性化の観測

(北里大院理<sup>a</sup>, 北里大理<sup>b</sup>) ○佐藤光<sup>a</sup>・加藤凌太<sup>a</sup>・笠原康利<sup>b</sup>・石川春樹<sup>b</sup>

Observation of IR-induced isomerization of hydrated phenol cations  
using the cold ion trap.

(Kitasato Univ.) Hikaru Sato, Ryota Kato, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

Gas-phase hydrated clusters are treated as a microscopic model of hydration networks. Recently, we have revealed the temperature-dependence of hydration structures of hydrated phenol cation,  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . In the cold condition (30 K), only an isomer having a ring-with-tail type hydration motif (*Rt* isomer) exists, whereas chain-like isomers (*Ch* isomer) are dominant in the hot condition (180 K). Since isomerizations among the isomers having distinct hydration motifs can be related to structural fluctuations in the bulk systems, we have been investigating the isomerization between these two isomers induced by the IR vibrational excitation for the further understanding of the microscopic hydration. At first, we observed an IR spectrum of the *Rt* isomer at 30 K, and found a OH stretch band that is specific for the *Rt* isomer at  $3330\text{ cm}^{-1}$ . Next, the IR laser light at  $3330\text{ cm}^{-1}$  was irradiated to the *Rt* isomers in the cold trap. After 3  $\mu\text{s}$  from the IR excitation, we observed UV photodissociation spectra. As a result, an increase of the intensity at the band of the *Ch* isomer ( $25400\text{ cm}^{-1}$ ) was clearly observed. This change indicates the IR induced isomerization of the *Rt* isomer to the *Ch* isomer. Moreover, we observed a cooling of the *Ch* isomer produced by the IR excitation by the collisions with He buffer gas in the trap. In addition to the observation, we examined the isomerization process by locating the isomerization barriers by means of the GRRM technique.

**【序論】**我々はこれまで気相水和クラスターをモデルとした微視的水和構造に対する温度依存性の研究を行ってきた[1]. 水和クラスターの構造変化はバルクにおける構造揺らぎと対応付けることができ、クラスター構造の温度依存性は微視的構造揺らぎの基礎的な情報を与えるものとして期待される. 水和フェノールカチオン ( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ) を対象とした温度制御実験では、高温 (180 K) で優勢に存在する鎖 (Ch) 型構造 (Fig.1(b)) が、30 K の低温まで冷却を行うことで、最安定構造である環+鎖 (Rt) 型構造 (Fig.1(a)) へと異性化する様子を紫外光解離スペクトルの変化から観測することに成功した[1]. そこで本研究では、さらなる異性化するなわち水和構造変化の情報を得るため、低温条件において優勢に存在する *Rt* 型構造をもつ異性体に赤外振動励起によりエネルギーを与え、*Ch* 型構造への異性化の起こる様子をスペクトルの変化から観測することを目的とした. 赤外光励起と紫外光照射の遅延時間を変えた観測や温度を変化させた観測を行うことで、反応障壁の見積もりが可能となることが期待される. 我々はまず、低温条件 (30 K) での *Rt* 型構造に由来する赤外スペクトルの測定を行い、*Rt* 型構造の振動励起波長の決定を行った. そして、振動励起波長に固定した赤外光照射直後に紫外光解離スペクトルを測定し、得られた紫外スペクトルの変化を比較した. さらに、理論計算により異性化経路を検討した.

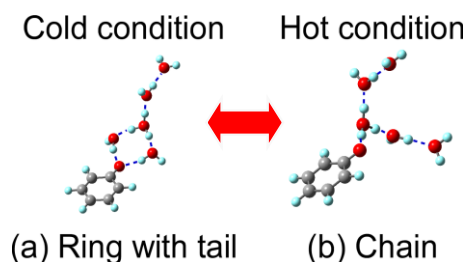


Fig.1 Structures of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ .

【実験】ノズル直下でフェノールを光イオン化し、水との衝突をへてフェノール水和クラスターイオンを生成した。オクタポールイオンガイド・イオンベンダーを通過後、一段目の四重極質量選別器 (QMS1) で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ を選別し、温度可変 22 極イオントラップを用いておよそ 30 K まで冷却した。冷却後、赤外光と紫外光の照射により生成される解離フラグメントを二段目の四重極質量選別器 (QMS2) で選別して観測することでスペクトルを得た。

【結果・考察】 低温 (30 K) で得られた *Rt* 型構造に由来する赤外スペクトルを Fig.2 (a) に示す。 *Ch* 型構造が優勢に存在する冷却なし (180 K) の条件で得られた赤外スペクトル (Fig.2(b)) と比較すると、自由 OH 伸縮振動によるバンド ( $3710 \text{ cm}^{-1}$ ) は両者に共通に現れていることが確認できる。一方で、水素結合 OH 伸縮振動に由来するバンドは *Ch* 型構造では  $3380 \text{ cm}^{-1}$  に現れるのに対し、*Rt* 型構造では  $3330 \text{ cm}^{-1}$  に現れることを確認した。この結果、赤外の波数を  $3330 \text{ cm}^{-1}$  に固定して照射することで、*Rt* 型構造の選択的な振

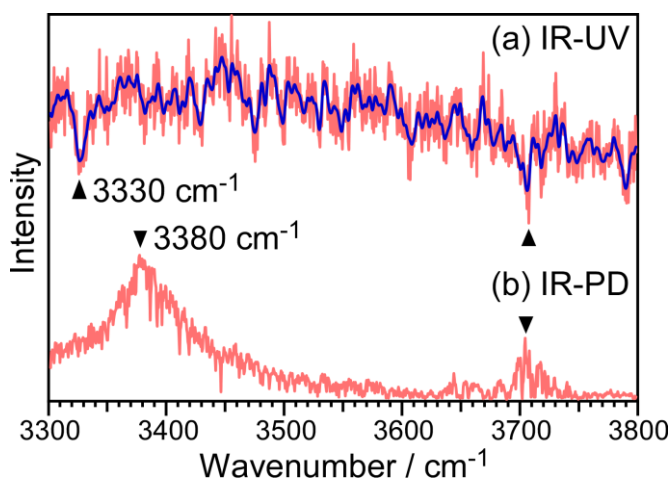


Fig.2 IR spectra of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  measured (a) at 30 K and (b) without any cooling.

動励起が可能になることがわかった。紫外光を照射する  $3 \mu\text{s}$  前に赤外光を照射して、得られる紫外光解離スペクトルの変化を観測した。赤外光を照射しなかった場合、紫外スペクトル中には *Rt* 型構造に由来するバンド ( $25340 \text{ cm}^{-1}$ ) のみが観測されており *Ch* 型構造の存在は確認できないが、赤外励起を行った場合では *Ch* 型構造に由来するバンド ( $25400 \text{ cm}^{-1}$ ) が現れた。これは、赤外光の照射により異性化が誘起されたことを明確に示している。また、赤外光と紫外光の間の遅延時間を延ばすにつれて、*Ch* 型構造に由来するバンドの減少が観測され、異性化後に冷却により *Rt* 型構造へ逆異性化する様子が見られた。

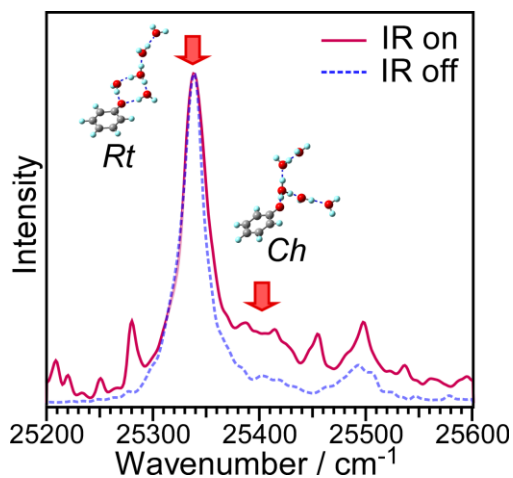


Fig.3 UVPD spectrum of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  measured after  $3 \mu\text{s}$  from the IR laser irradiation.

今回、非調和下方歪みに基づく超球面探索を並列化して行う GRRM プログラム[2]を用いて、*Rt* 型から *Ch* 型への反応経路探索を行った。得られた異性化障壁に対して  $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$  レベルでエネルギー再計算を行った結果、*Rt* 型構造と二つの異性体間で最も高いエネルギーをもつ遷移構造との間のエネルギー差は  $1056 \text{ cm}^{-1}$  であり、今回観測した振動励起による異性化がエネルギー的に可能であることを確認した。

[1] Ishikawa, Kurusu, Yagi, Kato, Kasahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).

[2] Ohno, Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).