

ヘリウム液滴を用いた半結合水二量体カチオンの観測

(都立大院理^a, 理研^b, USC^c, U. Innsbruck^d, 北里大理^e, 東北大院理^f)

井口有紗^{a,b}・〇久間晋^b・A. Singh^c・S. Bergmeister^d・A. A. Azhagesan^c・水瀬賢太^e・
藤井朱鳥^f・田沼肇^a・東俊行^b・P. Scheier^d・A. F. Vilesov^c

Observation of Hemibonded Water Dimer Cations in Helium Nanodroplets
(Tokyo Metropolitan Univ.^a, RIKEN^b, USC^c, Univ. Innsbruck^d, Kitasato Univ.^e, Tohoku Univ.^f)
Arisa Iguchi^{a,b}, Susumu Kuma^b, Amandeep Singh^c, Stefan Bergmeister^d,
Andrew A. Azhagesan^c, Kenta Mizuse^e, Asuka Fujii^f, Hajime Tanuma^a, Toshiyuki Azuma^b,
Paul Scheier^d, Andrey F. Vilesov^c

We produced water dimer radical cations $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ in superfluid helium nanodroplets and observed their infrared spectra in the range of OH stretching vibrations. The results showed the coexistence of two structures in the droplets: a well-known proton-transferred form $(\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{OH})$ and an alternate metastable hemibonded form $(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}_2)^+$. The latter structure was identified spectroscopically for the first time in this study. Its stability was attributed to the efficient cooling of the incipient ions in the superfluid helium environment.

温度 0.4 K のヘリウム液滴は、超流動性と等方的な性質から極低温における理想的な分光マトリクスとして知られており、これまで液滴に内包した中性分子の分光研究が盛んに行われてきた。近年はこのヘリウム液滴を用いた分子イオンの研究が活発である。中性分子を内包したヘリウム液滴を電子衝撃イオン化することで、 He^+ からの電荷移動を経て液滴温度における分子イオンが生成される[1]。その分子イオンを赤外レーザー光により振動励起すると、液滴へのエネルギー散逸によりナノ秒以下の時間スケールで基底状態に素早く緩和する。このとき液滴表面のヘリウムの蒸発によって液滴サイズが減少する。この過程を繰り返すことで、最終的に生成される裸の分子イオンを質量分析計により検出し、極低温分子イオンの赤外振動スペクトルを観測できる。

本研究では水分子を対象とし、単位液滴あたり水分子を2個内包させることで中性の水二量体を生成した後、上記の手法により水二量体カチオン $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ のOH振動領域における赤外分光を行った。 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ は理論計算にてプロトン移動型 $(\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{OH})$ と、準安定な異性体である半結合型 $(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}_2)^+$ の存在が示唆されていたが、反応障壁が低く容易に構造変化するため、半結合型の分光観測例はなかった。我々は観測したOH伸縮バンドから $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の分子構造を帰属した。その結果、これまでタギング法によって観測されていたプロトン移動型[2]に加え、新たに半結合型に対応する振動ピークが得られた(図1)[3]。本結果は、液滴による内包イオンの急冷によって、準安定な半結合構造が実現されたことを示している。

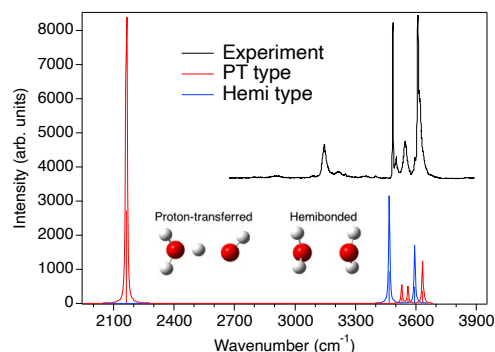


図1: $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の赤外スペクトル(黒)と、プロトン移動型(赤)と半結合型(青)のOH伸縮振動に対する理論スペクトル

[1] D. Verma *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **124**, 6207–6213 (2020).

[2] G. H. Gardenier *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 16, 4772–4779 (2011).

[3] A. Iguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 36, 8199–8204 (2023).