

フェノール水素結合クラスターカチオンの 赤外誘起異性化反応の直接観測

(北里大理^a, 北里大院理^b) ○尾関将義^a・佐藤光^b・折戸雅隆^b・石川春樹^a

Direct observation of the IR induced isomerization of the hydrogen-bonded phenol cluster cations

(Kitasato Univ.) Masayoshi Ozeki, Hikaru Sato, Masataka Orito, Haruki Ishikawa

To investigate microscopic natures of the structural fluctuation of the hydrogen-bond networks, we have observed an IR-induced isomerization of the hydrogen-bonded phenol cluster cations trapped in the cold ion trap. In the present study, an isomer of hydrogen-bonded phenol-methanol cluster cation, $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$, having a ring-type hydrogen-bond structure is excited by an IR laser pulse. The isomer can isomerize to another isomer having a chain-type hydrogen-bond structure with a photon energy of the IR laser. Then, the chain-type isomer is probed by ultraviolet photodissociation technique. We have succeeded in observing the isomerization from the ring to the chain-type isomers. In addition, we have also observed a reverse isomerization from the chain back to the ring-type structures by the collisional cooling with the buffer gas.

【序】水素結合は自然界で主要な分子間相互作用の1つであり、その微視的ネットワーク構造の性質の解明を目指し、気相分子クラスターの分光測定や量子化学計算による研究が行われている。これまで赤外分光と量子化学計算による水素結合構造の決定が精力的に行われてきた。微視的水素結合研究の次の段階として、現在その温度依存性の研究が行われている。最も基本的な温度効果は異性体分布の温度依存性である。そこで我々はこれまでにフェノールと水、メタノールのクラスターカチオンについて、温度制御条件下における紫外光解離 (UVPD) スペクトルの測定を行い、水素結合構造の異なる異性体分布の温度依存性を明らかにしてきた。[1,2] その結果、 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 、 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_{3,4}]^+$ において、極低温では環状の水素結合を持つ Ring 型異性体のみが存在するが、温度の上昇により鎖状の水素結合から成る Chain 型異性体へ優勢な水素結合構造が入れ替わることを明らかにした。Fig. 1 に $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の例を示す。極低温では 25278 cm^{-1} に Ring 型異性体の 0-0 バンドが現れている。150 K になると 25380 cm^{-1} に Chain 型異性体の 0-0 バンドが強く現れており、異性体の相対分布の逆転が起きていることがわかる。水素結合ネットワークの特徴の1つである構造揺らぎは、分子クラスターにおいては、水素結合構造が異なる異性体間の異性化と対応付けられる。そこで更なる研究の発展として $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ について、赤外誘起異性化反応の観測を行った。[3] 実験の結果、異性化の観測には成功したが、定量的な議論を行うためには異性化の収量が不十分であり、測定条件等の検討が必要であった。そこで本研究では対象の系を $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ に変更して微視的水素結合構造に対する赤外誘起異性化反応の観測を行い、より明確で定量的に議論することを目的とした。

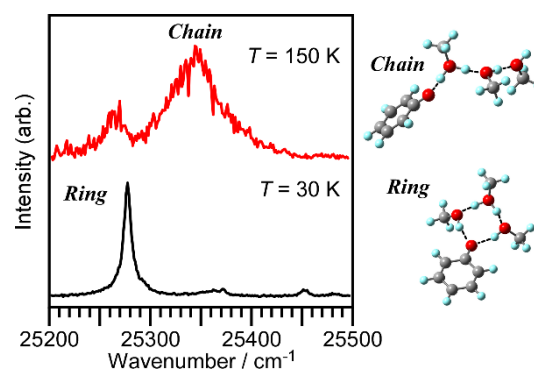


Fig. 1 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の UVPD スペクトルと異性体の安定構造

【実験】本研究では超音速ジェット法及び共鳴多光子イオン化法（REMPI）により $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ を生成した。 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ は1段目の四重極質量選別器による質量選別の後、オクタポールイオントラップに捕捉した。ここでバッファーガス冷却法によりイオンを冷却した。本研究ではイオンは 30 K 以下に冷却されている。その後 Ring 型異性体の吸収波数に固定した赤外光を照射すると、吸収した光子のエネルギーを利用して異性化が起こる。適当な遅延時間の後、イオンに紫外光を照射する。紫外吸収により生じた解離フラグメントは2段目の四重極質量選別器により選別・検出される。特定のフラグメントをモニターしながら紫外光の波数を掃引して UVPD スペクトルを測定した。本測定では赤外光の有無による UVPD スペクトルの変化から異性化を観測した。励起に用いる赤外光の波数は IR-UV 二重共鳴法により Ring 型異性体の赤外スペクトルを測定し決定した。

【結果】まず励起に用いる赤外波数を決定するために、冷却条件で IR-UV 二重共鳴スペクトルを測定した。結果を Fig. 2 に示す。 3400 cm^{-1} 付近に水素結合した OH 伸縮バンドがブロードに表れていることがわかる。そこで、赤外波数を 3450 cm^{-1} に固定し、赤外光と紫外光の遅延時間を $10\text{ }\mu\text{s}$ にして測定した UVPD スペクトルを Fig. 3 の下段に示した。赤外照射あり（IR-on）となし（IR-off）のスペクトルを重ねて示している。上段には IR-on のスペクトルから IR-off のスペクトルを引いた差スペクトルを示した。これを見ると赤外光を照射すると、Ring 型異性体の分布が減少するとともに Chain 型異性体の分布が増加していることがはっきりとわかる。このスペクトルは赤外光による Ring 型から Chain 型への異性化、即ち赤外励起による水素結合構造の変化を示している。

さらに赤外光と紫外光の遅延時間を変化させて異性化の追跡を行った。その結果、およそ $20\text{ }\mu\text{s}$ までは Chain 型異性体の増加が確認されたが、それ以降は減少に転じ、最終的に初期状態に緩和した。これはトラップ内での He バッファーガスとの衝突冷却による異性化の逆反応が進行し、さらにクラスターの冷却が起こったものと解釈された。今回の結果は水素結合クラスターにおける赤外誘起構造変化を示した数少ない例の1つである。

【参考文献】

- [1] Ishikawa, Kurusu, Yagi, Kato, Kasahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
- [2] 折戸ら, 第13回分子科学討論会, 2A02 (2019).
- [3] 佐藤ら, 第12回分子科学討論会, 4A07 (2018).

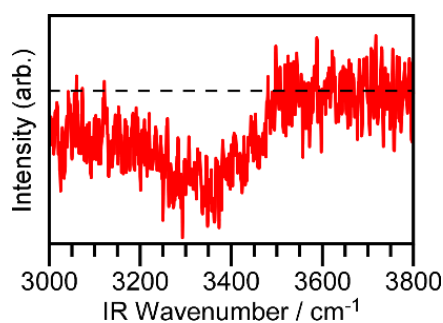


Fig. 2 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の Ring 型異性体の赤外スペクトル

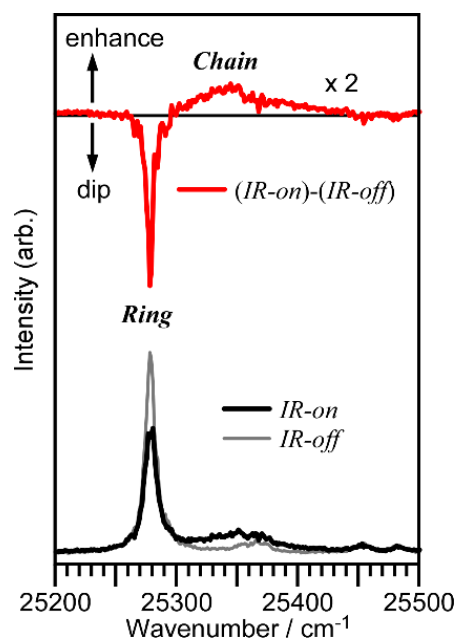


Fig. 3 赤外誘起異性化の観測
下段: 赤外光照射時 (IR-on) と非照射時 (IR-off) の UVPD スペクトル。上段: 差スペクトル。