

令和元年5月7日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05640

研究課題名(和文) 水の微視的理解に向けた中性水クラスターのサイズ選別振動分光研究

研究課題名(英文) Size-selective vibrational spectroscopy of water clusters toward molecular understanding of water

研究代表者

松田 欣之 (Matsuda, Yoshiyuki)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：70400223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水クラスターを一光子でイオン化できる短波長の真空紫外光を発生できる希ガスジェットを媒体とした真空紫外光源を開発し、超音速ジェット・反射型飛行時間質量分析計に連結した。それを、水を含む高いイオン化エネルギーを持つ様々な分子に適用し、その有効性を確かめた。さらにその光源を真空紫外イオン化検出赤外分光法に応用するため、酸化チタンでコーティングされたアルミニウムの凹面鏡を導入し、真空紫外光を反射してフォーカスする光学系を構築し、同分光法への応用を可能にした。またイオン化誘起反応の真空紫外光イオン化に基づく分光研究手法を開発した。それにより種々の分子、クラスターのイオン化誘起反応を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

もっとも重要な化学物質の一つである水のクラスターのサイズ選別レーザー分光研究例がなかった。本課題における短波長の真空紫外光の光源開発とその真空紫外光イオン化検出レーザー分光法への応用は、水クラスターの分光研究を促進する。それらの研究により、これまで未明であった水の液体構造や特性を、理解する上での基盤情報が得られる。近年、大気化学、星間における反応プロセス、生体分子の機能において、水の寄与の重要性が指摘されている。水クラスターの分光学的情報は、環境化学、生化学を含む我々を取り囲む環境における種々の自然現象を理解する上でも重要な基盤情報であり、本課題の結果は水の特性の微視的理解に貢献する。

研究成果の概要(英文)：We have developed the rare gas jet vacuum ultraviolet (VUV) light source and combined it with the time of flight mass spectrometer having the supersonic jet source. The applications of the VUV light to ionization of various molecules have been succeeded. We have built the optical system which enables to apply the light source to the IR spectroscopy based on the VUV photoionization detection. We have also developed the laser spectroscopic research method of ionization dynamics of molecules and clusters based on vacuum ultraviolet photoionization. Thereby, ionization-induced reactions of various molecules and clusters have been investigated.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター 赤外分光 真空紫外光イオン化

1. 研究開始当初の背景

水は、科学分野、生命を含む自然現象において最も基本的かつ重要な溶媒である。これまで水の物性や液体構造を理解するために、数多くの研究が行われてきた。しかしながらそれらは、いまだ未理解の問題となっている。それでもなお水という重要性からその物性および液体構造の理解に向けた努力は、物理、物理化学、理論化学、環境化学等の多岐に亘る分野で続けられている。

気相孤立系に極低温で生成される水クラスターは、凝集系の微小部分を取り出した詳細な分光研究ができる理想的なモデルである。さらに宇宙空間や大気上空の水のもっともよいモデルと考えられる。しかしながらこれまで、従来のサイズ選別レーザー分光法が適用できないため、中性水クラスターのサイズ選別したレーザー分光研究がなかった。これまで水という物質の重要性からプロトン付加水クラスター(正イオン)や水クラスター負イオンについて、1980代後半から現在に至るまで数多くの分光研究結果が Science 誌等で報告されてきたが、上記の理由で、氷やバルクの水の最もよいモデルである中性の水クラスターのサイズ選別した分光研究例がない。申請者は、これまで数種の真空紫外光イオン化検出に基づくサイズ選別分光法を開発してきた。それらは、原理的にあらゆる系に応用でき、水クラスターに応用可能である。

本課題では中性の水クラスターのサイズ選別振動分光研究を目標とし、水クラスターに真空紫外光イオン化検出レーザー分光法を応用できるように、短波長の真空紫外光源とその光学系の開発と、同分光法を分子の分光や光反応研究へ拡張させて、水と水クラスターのサイズ選別レーザー分光と多角的な研究発展を目指す。

2. 研究の目的

本課題では中性の水クラスターのサイズ選別振動分光研究を目標として、真空紫外光源の開発とその光源を申請者が開発した真空紫外光イオン化検出レーザー分光原理へ応用すること、および真空紫外光イオン化検出レーザー分光法を分子やクラスターのサイズ選別振動分光や光誘起反応研究ができるように発展させることを目的とする。水クラスターを光イオン化するには、短波長域の真空紫外光が必要である。希ガスジェットを媒体とした真空紫外光源を開発しそれを分光法に応用できる光学系を開発する。それにより中性の水クラスターの振動分光研究を可能にする。これまで真空紫外光イオン化検出振動分光法は、クラスターに応用されてきたが、クラスター研究において分子そのものの物性の知見も重要な情報である。分子のイオン化エネルギーの理解に基づく、中性および正イオンの分子の解離分光法を確立する。近年星間や大気上空下において、反応場として水クラスター(氷)の重要性が示唆されている。真空紫外光イオン化検出分光原理に加え、タンデム型質量分析技術と理論的反應経路探索を組み合わせたクラスターの光反応研究手法を開発し、水クラスターの反応場としての役割の理解に向けた研究を進める。以上の研究課題を適宜進展させることにより、水クラスターを多角的に分光研究できる研究手法を開拓していく。

3. 研究の方法

水などの発色団を持たない分子のサイズ選別レーザー分光には、本課題代表者の開発した真空紫外一光子イオン化に基づく検出レーザー分光法を用いる必要がある。しかしながら水など

の小分子およびそのクラスターのイオン化エネルギーが高いため、短波長の真空紫外光を用いる必要がある。本研究課題では、短波長の真空紫外光源の開発、真空紫外光イオン化検出振動分光技術の拡張、真空紫外光イオン化検出レーザー分光と理論、質量分析技術の組み合わせによる光誘起反応ダイナミクス手法の開拓を目的とする。

短波長の真空紫外光の発生には、希ガスジェットを媒体とした非線形光学現象による三倍波発生を用いる。希ガスジェットチャンバーを開発し、超音速ジェットをソースとして持つ飛行時間型質量分析計と連結する。さらに発生した真空紫外光を、真空紫外光イオン化検出レーザー分光法に応用するためには真空紫外光をフォーカスする必要がある。真空紫外光を反射してフォーカスする光学系を開発して、分光法に応用できるようにする。

次に真空紫外光イオン化検出振動分光法を、あらゆるクラスターおよび分子にも適用できるように、その分光原理の理解に基づき、その応用の拡張を試みる。一光子イオン化におけるフランクコンドン因子、イオンの解離エネルギー、断熱エネルギー、垂直イオン化エネルギーと、赤外解離機構の関係を理解し、分光法の拡張を行う。

4. 研究成果

本研究課題の目的は、水クラスターを一光子イオン化できる短波長の真空紫外光源の開発とクラスターの振動分光およびそれによる光反応ダイナミクス研究手法を開発することにある。

三次の非線形光学現象による希ガスジェットを媒体とした真空紫外光源を開発した。この光源では、主にアルゴンを媒体として用いるため、それら媒体を超音速ジェット法で真空チャンバーに噴出する。~300 nmのレーザー光を希ガスジェット中で焦点を結ぶように入射し、三倍波発生することにより、~100 nmの真空紫外光を発生した。その光源の希ガスジェットチャンバーを、現有している超音速ジェットをソースとする反射型飛行時間質量分析計を改造し、それらを連結させた。それにより、いくつかの分子について質量スペクトルの観測に成功し、真空紫外光の発生を確認した。

続いてその光源を、真空紫外光イオン化検出振動分光法へ応用するために、真空紫外光を反射型飛行時間質量分析計の相互作用領域に真空紫外光をフォーカスさせる必要がある。しかしながら真空紫外光を効率よく発生するため、ポンプ光である~300 nmのレーザー光を、まず希ガスジェット中でフォーカスする必要がある。そのため発生した真空紫外光は発生後、進行するとともに広がってしまう。真空紫外光イオン化検出振動分光法では、真空紫外光をフォーカスする必要がある。~100 nmの真空紫外光を高反射率で反射する酸化チタンでコーティングした真空蒸着したアルミニウムの凹面鏡を開発し、それによって真空紫外光を反射してフォーカスする光学系を開発した。それらの真空紫外光源と光学系の開発により、短波長の真空紫外光を真空紫外光イオン化検出振動分光法に導入することが可能となった。以上の開発により、水クラスターのサイズ選別振動分光研究ができるようになった。

本課題における次の目的は、真空紫外光イオン化検出振動分光法をクラスターだけでなく単分子の振動分光へ拡張することと、分子、クラスターの光誘起反応研究に応用することである。真空紫外光イオン化では、生成した分子はイオン化に使用した真空紫外光のエネルギーとフランクコンドン原理に従った余剰エネルギーを持つ。種々の分子の断熱イオン化エネルギーとフランクコンドン因子のシミュレーションに基づく分光原理の理解により、それら分子に同分光法を応用することに成功した。それにより、アルカン、アルコール、エーテル、アミン等の中性および正イオンの赤外解離分光を行った。その結果、正イオン状態でCH結合のプロトン供与性

が増大することとその特異的なプロトン供与性の増大の機構を明らかにした。このように真空紫外光イオン化検出振動分光法が、解離エネルギーが小さいクラスターだけでなく、共有結合を解離しなくてはならない分子の解離分光にも適用できることを示した。アルカンの赤外分光の結果は、J. Phys. Chem. A にすでに公表されており、アミンの結果は現在、J. Phys. Chem. A に投稿中である。また中性のアルコール、エーテル、アミンの赤外分光結果は、理論系の研究者による高精度の非調和振動計算と併せた共同研究として公表の準備をしている。

さらに真空紫外光イオン化検出振動分光法と、理論的反應経路探索とタンデム型質量分析を組み合わせることにより、光イオン化後の異性化、プロトン移動、解離の多段階の過程を解析できる研究手法を開発した。この手法を、ジエチルエーテル二量体に応用し、そのプロトン移動を含む異性化や、水素結合を残して共有結合が解離するという特異的な解離を起こすことを見出した。その結果は、Phys. Chem. Chem. Phys.誌において、Inside Cover として紹介されるとともに、2018年の Hot Article に選ばれた。

以上のように、本課題の最終目的である水クラスターのサイズ選別振動分光研究に向けて、本研究課題で目標とした短波長の真空紫外光源とその応用のための光学系の開発、および真空紫外光検出振動分光法の分子の分光と光誘起反応研究への拡張に成功した。それらは、本研究課題の主題である水クラスターのサイズ選別振動分光研究に向けた手法の開発という目的を達成したことを意味する。真空紫外光の出力の増大を試みるとともに水クラスターの振動分光研究に現在着手している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Min Xie, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, An infrared spectroscopic study on proton transfer from CH bonds in ionized dimers of cyclic ethers, Journal of Chemical Physics, 査読有、148 巻、2018、094302-1-6

DOI: 10.1039/c7cp08566d

Yoshiyuki Matsuda, Min Xie, Asuka Fujii, An integrated experimental and theoretical reaction path search: analyses of the multistage reaction of an ionized diethylether dimer involving isomerization, proton transfer, and dissociation, Physical Chemistry Chemical Physics, 20 巻、2018、14331-14338

DOI: 10.1039/c7cp08566d

松田欣之、藤井朱鳥、ラジカル正イオン分子クラスターの赤外分光、放射線化学、10 巻、2018、3-12

Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic study of the acidic CH bonds in hydrated clusters of cationic pentane, Journal of Physical Chemistry Letters, 8 巻、2017、4716-4719

DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b02282

Xie Min, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic investigation of the acidic CH bonds in cationic n-alkanes: Pentane, hexane, and heptane, Journal of Physical Chemistry A, 120 巻、2016、6351-6356

DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05567

〔学会発表〕(計 17 件)

Yoshiyuki Matsuda, Reactivity of cationic pentane and its growth reaction, Workshop on Interstellar Matter 2018、2018

松田欣之、松浦歩、神山貴大、藤井朱鳥、エチレングリコールのイオン化後続過程の赤外分光研究、第 12 回分子科学討論会、2018

Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Min Xie, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic study on acidity enhancement of CH bonds in pentane cation, 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017

Yoshiyuki Matsuda, Ayumu Matsuura, Asuka Fujii, IR spectroscopic investigation on intermolecular proton transfer reactions in ionized diols, 33rd Symposium on Chemical Kinetics

and Dynamics、2017

Yoshiyuki Matsuda、Infrared spectroscopic investigation on acidic CH bonds in radical cations, the Sixth Asian Spectroscopy、Sixth Asian Spectroscopy Conference 2017、2017

植杉亮介、松田欣之、藤井朱鳥、赤外分光法によるフッ素置換ベンゼンと水との n-pai 相互作用の解明、第 11 回分子科学討論会、2017

遠藤寛也、松田欣之、藤井朱鳥、トリメチルアミンのイオン化によるプロトン供与性の増大に関する赤外分光研究、第 11 回分子科学討論会、2017

松浦歩、松田欣之、藤井朱鳥、ジオール正イオンにおける CH 結合のプロトン供与性の増大に関する赤外分光研究、第 11 回分子科学討論会、2017

Yoshiyuki Matsuda、Is CH bonds of radical cations aprotic?, Gordon Research Conference, Molecular and Ionic Clusters、2018

Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii、Infrared spectroscopy of hydrated clusters of pentane cation: High proton donor ability of cationic CH bond、Gordon Research Conference, Molecular and Ionic Clusters、2018

Yoshiyuki Matsuda, Tomoya Endo, Asuka Fujii、Infrared spectroscopic investigation on CH bond acidity in cation alkanes、International symposium on molecular spectroscopy 71st meeting、2016

Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii、Infrared spectroscopic study for the hydrated clusters of pentane cation、International symposium on molecular spectroscopy 71st meeting、2016

Yoshiyuki Matsuda、Are cationic CH bonds aprotic or protic?, 平成 28 年度化学系協会東北大会、2016

Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii、Infrared spectroscopic investigation of proton transfer in pentane-water cluster cation、平成 28 年度化学系協会東北大会、2016

松田欣之、遠藤寛也、藤井朱鳥、ペンタン二量体の正イオンの赤外分光、第 10 回分子科学討論会、2016

遠藤寛也、松田欣之、藤井朱鳥、ペンタン-水クラスターの赤外分光：ペンタン正イオンにおけるプロトン供与性、第 10 回分子科学討論会、2016

松浦歩、松田欣之、神山貴大、藤井朱鳥、ジオールのイオン化誘起分子内プロトン移動反応に関する赤外分光研究、第 10 回分子科学討論会、2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

松田欣之、水分子間のプロトン移動、化学同人「化学」、72 巻、2017 60-61

松田欣之、実験科学者が GRRM 法に思うこと、特定非営利活動法人量子化学探索研究所 IQCE フォーラム、43 号、2017、1

Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Shohei Moriyama, Asuka Fujii、Infrared spectroscopic study on trimethyl amin radical cation: Correlation between proton donor ability and structural deformation、Journal of Physical Chemistry A に投稿中

Yoshiyuki Matsuda, Ayumu Matsuura, Takahiro Kamiyama, Asuka Fujii、IR spectroscopic investigation on isomerization of ionized ethylene glycol、Journal of Physical Chemistry A に投稿中

Saurabh Mishra, Dipak Sahoo, Po-Jen Hsu, Yoshiyuki Matsuda, Jer-Lai Kuo, Himansu Biswal, Naresh G. Patwari, Liquid Crucible Model for Aggregation of Phenylacetylene in the Gas Phase, Physical Chemistry Chemical Physics に投稿中

6 . 研究組織

(1) 研究分担者
なし

(2) 研究協力者
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。