

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23655002

研究課題名（和文） 水の水素結合ネットワークの微視的理解に向けた真空紫外光電場イオン化分光法の開拓

研究課題名（英文） Development of vacuum-ultraviolet-pulse field ionization spectroscopy toward molecular understandings of water

研究代表者

松田 欣之（MATSUDA YOSHIYUKI）

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：70400223

研究成果の概要（和文）：水クラスターのサイズ選別振動分光に向けて、真空紫外光を用いた電場イオン化法開発のため、高電圧パルス発生用の電源を自作し、飛行時間型質量分析計へ導入した。また水クラスターをイオン化できる短波長の真空紫外光を発生するため、希ガスおよび水銀蒸気用のセルを作製した。それらを用いた試行実験として、水クラスターのモデルとして、水の酸素原子を硫黄原子に置換した硫化水素のクラスターの赤外分光を行った。それにより硫化水素の SH 結合のプロトン供与性について微視的知見を得た。以上の結果は、本課題目標の分光法開発およびその分光原理を実証した結果である。今後開発した分光法を、水クラスターの分光研究に応用していく。

研究成果の概要（英文）：Toward size-selective spectroscopy of the water clusters, the pulse switch system to generate a high voltage pulse was built and applied to the time-of-flight mass spectrometer. The rare gas cell and the mercury cell were made for generation of the vacuum-ultraviolet light. To demonstrate the spectroscopy, we have performed the size-selected infrared spectroscopy for clusters of hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), as the model of water clusters. The proton donor ability of  $H_2S$  has been revealed through the size-selective infrared spectroscopy of its clusters.

With these home-made gas cell and high voltage pulse source, the vacuum-ultraviolet pulse field ionization spectroscopy was developed. These methods developed in this study will be applied to the clusters of water.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：クラスター

## 1. 研究開始当初の背景

水は、環境科学から化学、生命科学分野において最も重要な溶媒である。水の特性の理解に向けてこれまで無数の研究が行われてきたが、水の微視的理解には至っていない。気相分野においても、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盛んに研究されてきた。気相クラスターの構造解析や分子間相互作用研究において、サイズ選別振動分光研究がもっとも有効な方法である。それゆえ、プロトン付加水クラスターと水クラスター負イオンについて

1980年代から現在に至るまで多くの振動分光研究が続けられてきた。一方、中性の水クラスターがバルクの水のもっともよいモデルであるという重要性にもかかわらず、従来の分光法の適用が困難であるため、中性水クラスターのサイズ選別振動分光研究の報告例がほとんどない。

近年申請者は、真空紫外一光子イオン化検出に基づく数種の振動分光法を独自開発してきた。水クラスターのイオン化エネルギーは、真空紫外領域にある。よってこの真空紫外一光子イオン化に基づく同分光法は、原理的に水クラスターの振動分光研究に応用可能である。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究課題では、水クラスターのサイズ選別レーザー分光研究に向けて、水クラスターを一光子でイオン化できる真空紫外光源を開発する。それを用いた、本課題提案の真空紫外光イオン化検出振動分光原理を検証する。

(2) 波長可変真空紫外光を用いて光電場イオン化法を開発する。そのため光電場イオン化に必要なパルス高圧電源および波長可変真空紫外光源を開発し、光電場イオン化法開発へ導入する。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究課題の第一段階として、水クラスターをイオン化できる短波長領域の真空紫外光を発生できる真空紫外光源を開発する。真空紫外光は、キセノン、クリプトン、アルゴンなどの希ガスまたは水銀蒸気を媒体として用いて、三次非線形光学現象である三倍波発生スキームまたは和周波発生スキームを用いて発生する。スキームおよび媒体は、真空紫外光の波長によって適時選択する。それらを飛行時間型質量分析計のソースチャンバー部に直接固定する。

(2) 光電場イオン化法に必要な高電圧は、現有の高電圧用定電圧電源を利用して、パルススイッチを自作する。その出力電圧を、飛行時間型質量分析計のリペラー電圧およびエクストラクター電圧として並列回路により分け、質量分析計の加速電圧として導入する。それを用いて、真空紫外光電場イオン化法を開発する。

(3) 本研究課題で開発した真空紫外光源および、真空紫外光電場イオン化法を用いた水クラスターのサイズ選別レーザー分光法を、超音速ジェット中の分子やクラスターに適用し、水クラスターの分光研究への有効性を実証する。

## 4. 研究成果

(1) 本研究課題では、水クラスターの各種のサイズ選別レーザー分光研究に向けて、真空紫外光源と高電圧パルス電源の開発、およびそれらを使った分光法の試行実験を行った。

まず真空紫外光を発生するため、キセノン、アルゴン、クリプトンなどの希ガス、または水銀蒸気を適時、用いる。短波長の真空紫外光を透過できるフッ化リチウムのレンズを出力側に固定した希ガスセルまたは水冷式の水銀セルを開発した。それらの気体セルを真空チャンバーに直接固定するように、現有の飛行時間型質量分析計のソースチャンバー部を改良した。真空紫外光を用いて電場イオン化に必要な高電圧パルスを発生させるため、高電圧パルス発生用のスイッチャーを自作し、現有の高電圧用定電圧電源と合わせて、飛行時間型質量分析計へ加速電圧パルスとして導入した。

(2) 上記の開発した装置を用い、試行実験として、アセトン、ジエチルエーテル、トリメチルアミンなどの非プロトン性分子の中性クラスターとクラスター正イオンのサイズ選別赤外分光研究を行った。それらの赤外分光の結果と量子化学計算に基づく反応経路探索の結果、それらの二量体の真空紫外光イオン化過程における、異性化反応および解離反応を明らかにした。

図1に、(a)アセトン、(b)ジエチルエーテル、(c)トリメチルアミンの中性二量体および二量体正イオンの構造を示す。これらの構造は、赤外分光と量子化学計算に基づく基準振動計算結果の比較により決定された。それらの非プロトン分子の二量体の中性構造はCHのプロトン供与性が低いため、主に分散力によって形成される。光イオン化後、図1に示されるように、メチル基またはエチル基のCHのプロトンが他方の分子の酸素原子または窒素原子へ移動する。それにより、安定なプロトン移動型の正イオン構造が形成される。量子化学計算によるプロトン移動ポテンシャルの計算により、ジエチルエーテル二量体およびトリメチルアミン二量体のイオン化過程におけるCHからのプロトン移動反応は、エネルギー障壁なしに起こることがわかった。この結果は、通常中性状態では酸性度が低いCHが、正イオン状態では非常に高い酸性度を持つことを示す。また水やアルコールなどのプロトン性分子クラスターをイオン化すると、OHやNHからプロトン移動が起こることが知られているが、本研究の結果は、非プロトン性分子のCHからもプロトン移動が起こることを示した。

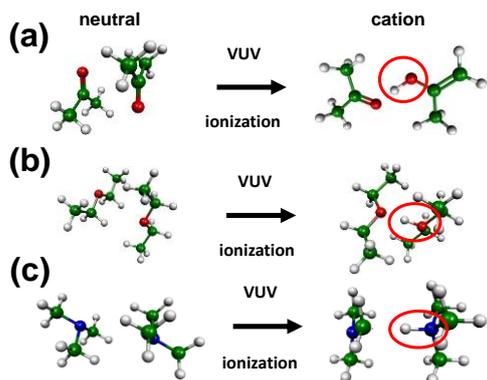


図 1 (a)アセトン二量体、(b)ジエチルエーテル二量体、(c)トリメチルアミン二量体の中性構造および光イオン化後の正イオン構造

(3) 水のモデルとして、水分子の酸素原子を硫黄原子に置換した硫化水素のクラスターについて、真空紫外光イオン化検出に基づくサイズ選別赤外分光研究を行った。硫化水素のクラスターも、水クラスター同様、硫化水素が紫外、可視域に適当な発色団を持たないため、従来の分光法の適用が困難なクラスターであり、本研究課題の分光法の実証に適したクラスターである。硫化水素二量体 ( $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{S}$ )、硫化水素-メタノール ( $\text{H}_2\text{S}-\text{MeOH}$ )、硫化水素-ジオキサン ( $\text{H}_2\text{S}-\text{DO}$ )、硫化水素-ジエチルエーテル ( $\text{H}_2\text{S}-\text{Et}_2\text{O}$ )、硫化水素-ジブチルエーテル ( $\text{H}_2\text{S}-\text{Bu}_2\text{O}$ ) クラスターを対象とした。観測した赤外スペクトルと量子化学計算によって求められた安定構造についての基準振動計算の比較により、それらのクラスターは、硫化水素がプロトン供与基として作用する構造を形成することが分かった。図 2 に、観測された水素結合 SH 伸縮振動の低波数シフトの大きさとプロトン受容側の分子のプロトン親和力の相関を示す。図にみられるように、水素結合 SH 伸縮振動の低波数シフトとプロトン親和力は一次の相関であることがわかった。この結果は、本研究で対象としたクラスターにおいて、硫化水素がプロトン供与基とした同様の構造を形成していることを示す。

またそれらのクラスターについて、分子間相互作用について理解するため、Natural Bond Orbital (NBO) 解析と Atoms in Molecules (AIM) 解析を用いて、硫化水素のクラスターの分子間相互作用の成分分析をした。その結果、硫化水素の SH 基がプロトン供与基として作用する分子間相互作用は、水の OH 基が作用する相互作用に比べ、静電相互作用の寄与が小さく、分散力の寄与の割

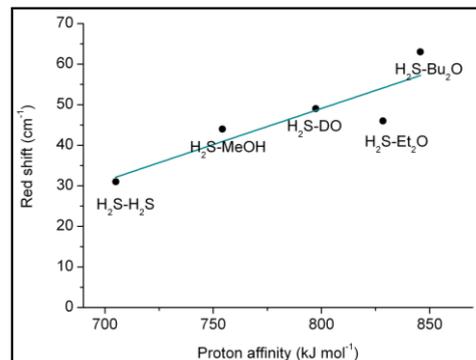


図 2 硫化水素二量体 ( $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{S}$ ) と、硫化水素-メタノール ( $\text{H}_2\text{S}-\text{MeOH}$ )、硫化水素-ジオキサン ( $\text{H}_2\text{S}-\text{DO}$ )、硫化水素-ジエチルエーテル ( $\text{H}_2\text{S}-\text{Et}_2\text{O}$ )、硫化水素-ジブチルエーテル ( $\text{H}_2\text{S}-\text{Bu}_2\text{O}$ ) のクラスターの水素結合 SH 伸縮振動の低波数シフトの大きさ (Red shift) とプロトン受容分子のプロトン親和力の相関。

合が大きいたことが分かった。このように、サイズ選別赤外分光と量子化学計算を合わせて用いることにより、これまで気相孤立系において研究困難であった硫化水素のクラスターにおける、SH 結合のプロトン供与性について微視的知見を得ることができた。

以上の非プロトン分子クラスターおよび硫化水素のクラスターのサイズ選別赤外分光結果は、本研究課題提案の分光原理を実証した結果である。

(4) さらに作成した高電圧パルス源とガセルを組み合わせて用いることにより、真空紫外光を用いた電場イオン化法を開発した。真空紫外光電場イオン化法を、アセトン二量体に応用し、光電場イオン化スペクトルの観測を行い、同分光を実証した。今後、本研究課題で開発した真空紫外光電場イオン化法を、水クラスターの分光研究に応用していく。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Aditi Bhattacharjee、Yoshiyuki Matsuda\*、Asuka Fujii、Sanjay Wategaonkar\*、The intermolecular S-H ...Y (Y=S,O) hydrogen bond in the  $\text{H}_2\text{S}$  Dimer and the  $\text{H}_2\text{S}-\text{MeOH}$  complex、ChemPhysChem、査読有、Vol.14、No.5、2013、pp.905-914  
DOI: 10.1002/cphc.201201012

- ② Yoshiyuki Matsuda\*、Kunihito Hoki、Satoshi Maeda、Ken-ichi Hanaue、Keisuke Ohta、Keiji Morokuma、Naohiko Mikami、Asuka Fujii\*、Experimental and theoretical investigations of isomerization reactions of ionized acetone and its dimer、Phys. Chem. Chem. Phys. 査読有、Vol.14, 2012, pp.712-719, DOI: 10.1039/c1cp22953b

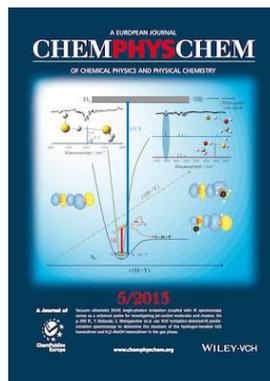
[学会発表] (計 9 件)

- ① Yoshiyuki Matsuda、Infrared spectroscopic investigation for ionization dynamics of molecular clusters: isomerization and proton-transfer on ionization process Spectroscopy and Dynamics of Molecules & Clusters、2013 年 2 月 24 日、Udaipur, India
- ② Yoshiyuki Matsuda、Naohiko Mikami、Asuka Fujii、Infrared spectroscopic studies on isomerization reactions of ionized molecular clusters 19th International Mass Spectrometry Conference (IMSC2012)、2012 年 9 月 19 日、京都
- ③ 遠藤寛也、松田欣之、高橋開人、三上直彦、藤井朱鳥、ジエチルエーテルおよび硫化ジエチル正イオンの赤外分光：同族原子置換による CH 伸縮振動数の変化、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 19 日、東京
- ④ 松田欣之、高橋開人、遠藤寛也、三上直彦、藤井朱鳥、ジエチルエーテル正イオンの赤外分光：内部回転による CH 結合の極性の変化、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18 日、東京
- ⑤ 中山雄一郎、松田欣之、三上直彦、藤井朱鳥、トリメチルアミンクラスター正イオンの赤外分光～異性体分離と正イオンメチル基の水素結合性～、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18 日、東京
- ⑥ 松田欣之、真空紫外光イオン化の気相レーザー分光への応用とその展開、次世代分子科学に向けた複合研究討論会、2012 年 3 月 15 日、岡崎、招待講演
- ⑦ 松田欣之、非プロトン性分子クラスターの光イオン化誘起異性化反応-赤外分光と反応経路探索-、化学反応経路探索のニューフロンティア、2011 年 9 月 24 日、札幌、招待講演
- ⑧ 松田欣之、中山雄一郎、三上直彦、藤井朱鳥、真空紫外一光子イオン化により生成した(ジエチルエーテル) $n^+$ 、 $n=1-3$  の赤外分光、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 22 日、札幌
- ⑨ 中山雄一郎、松田欣之、藤井朱鳥、正イオン状態におけるメチル基の

水素結合性 ～中性および正イオンのトリメチルアミン二量体の赤外分光～、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 2 日、札幌

[その他]

- ① A. Bhattacharjee, Y. Matsuda\*, A. Fujii, S. Wategaonkar\*, ChemPhysChem, 14, 905-914 (2013). の論文が、ChemPhysChem 誌の Volume 14, Issue 5 の Inside Cover に選ばれた。



<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.v14.5/issue>

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者 松田 欣之  
(MATSUDA YOSHIYUKI)  
東北大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：70400223