

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：63903
 研究種目：研究活動スタート支援
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23850018
 研究課題名（和文） 水和クラスターのコヒーレント分光による動的水素結合構造の研究
 研究課題名（英文） Coherent spectroscopic investigations of dynamic hydrogen bond structures in hydrated clusters
 研究代表者
 水瀬 賢太 (MIZUSE KENTA)
 分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
 研究者番号：70613157

研究成果の概要（和文）：本研究は、水クラスターの中で水素結合が、伸縮、解離し、さらには組み換わるダイナミクスを詳細に観測することを目的としている。本研究では希ガスを媒体としたクラスター生成法によって分子間振動ダイナミクスを制御することに成功した。また、分子システムの超高速ダイナミクスを追跡する手法として、独自の発想に基づく画像観測装置の設計、およびフェムト秒光源の新規立ち上げを行った。

研究成果の概要（英文）：The ultimate purpose of this study was real-time observations of hydrogen bond dynamics such as stretchings, dissociations, and rearrangements. I succeeded in tuning intermolecular vibration dynamics of hydrated clusters using so-called messenger-mediated cooling technique. In addition, for real-time observation of molecular dynamics, I designed a femtosecond time-resolved ion/electron imaging setup utilizing my unique concept. I hope these achievements stimulate further studies of molecular dynamics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター化学・水素結合ネットワーク・分子ダイナミクス・化学反応動力学・イメージング科学・フェムト秒化学・レーザー化学

1. 研究開始当初の背景

水素結合は極めて重要な分子間相互作用である。我々人類にとって最も身近な“水”

の特異的な物性の要因であるとともに、多くの生体反応、水溶液内反応において触媒的な役割をするなど、多くの化学現象を理解する

際に、水素結合を考慮することが必要不可欠である。こうした重要性から、これまで、X線/中性子回折をはじめとするあらゆる分光法や理論計算によって、水素結合の物理的、化学的本質に迫る研究が盛んに行われてきた。

研究代表者は、水素結合のつくるネットワークの構造や構造変化のダイナミクスを分子レベルで解明することが、化学における水素結合研究の究極の目標の一つと考えている。この目的に対する強力なアプローチの一つは、気相中の水素結合クラスターを対象とした研究である。水和クラスター $M\cdot(H_2O)_n$ (M は溶質)は水や水溶液の微視的モデルであり、分子数が有限個であるため、水素結合ネットワークを分子レベルで研究できるという利点をもつ系である。これまでに、赤外分光を主とした研究により、10分子程度以下の水和ネットワークに関する構造論が確立されてきた。さらに近年、10分子以上の系に対しても分光実験が行われるようになり、応募者らは数百分子にも及ぶ大規模なクラスターの構造解析を報告している。こうした研究により、水2分子間のポテンシャル、水のリング構造、3次元構造、水和構造に関して詳細な知見が得られてきた。しかし、これらの研究は低温における静的構造に関するものであり、水素結合の重要な性質、つまり、室温程度のエネルギーで容易に解離し、また再生成するといったダイナミクスに関する研究は極めてまれである。

水素結合クラスターのダイナミクス研究として、例えばEbataらはPhenol溶媒和クラスターにおいて、XH伸縮振動を励起後、振動緩和に続いて水素結合が解離する過程をピコ秒領域の分光で観測している。一方、フェムト秒領域では、電子励起や光イオン化(電子脱離)といった高エネルギー状態での緩和・解離ダイナミクス研究がほとんどであり、水素結合がどのように解離し、また組み換わるかを実時間で観測した例はないといえる。

2. 研究の目的

本研究で目指したところは、水和クラスターにおいて、水素結合そのものを直接励起した後のダイナミクスを分子レベルで解明すること、一言でいえば、“水素結合の解離・生成の実時間観測”である。この目的の達成により、水素結合の伸縮に沿ったポテンシャル曲面や、水素結合が直接励起された後のダイナミクスに関する情報が得られ、水をはじめとする水素結合性分子の動的構造解明につながると期待される。

水素結合のダイナミクスを、より直接的に観測するためには、水素結合の関与する分子間振動を励起する手法が理想的と考えられる。なぜなら、例えば水のOH基を振動励起

した場合には、振動緩和によって水素結合が励起されるのを待つ必要があり、その間にダイナミクスは複雑化するためである。近年、長谷川・大島はフェムト秒パルスを用いたインパルス誘導ラマン散乱により、ファンデルワールスクラスターの分子間振動をコヒーレントに励起することに成功している(長谷川・大島, 分子科学討論会 2009-2010など)。このアプローチを水和クラスターに適用することで、水素結合振動のコヒーレント励起が可能となると考えられる。

具体的な対象としては、水クラスターアニオンのような、余剰電子をふくむ系を対象とする。これらの系では余剰電子の存在により、周辺の水素結合伸縮モードのラマン活性は極めて高く、効率的な振動励起が可能と考えられる。また、これまでの研究で、光電子スペクトルと水素結合構造の相関がよく知られているため(Verlet et al., *Science* 307, 93, 2005など)、時間分解光電子分光によってダイナミクスを追跡することができ、本研究の対象として適している。

3. 研究の方法

クラスターのダイナミクス研究において必要なことは大きく2つであり、(1)観測したいダイナミクスを制御すること、(2)制御したダイナミクスを観測・追跡することである。(1)に関して、通常の分子集団では構造も配向もダイナミクスの初期状態も分布を持っており、得られる情報は分布によって平均化されたものになってしまう。また、単にエネルギーを与えてダイナミクスを誘起しても、極めて多くの運動が励起されてしまい、やはり解析が困難となる。クラスターの初期状態を適切に制御し、かつ観測したいダイナミクスのみを励起することにより、直接的な観測が可能となる。(2)に関して、分子システムの超高速ダイナミクスを追跡するためにはフェムト秒の時間分解能で分子構造を追跡する実験手法が必要である。我々は、クラスターの構造やダイナミクスが光電子画像(エネルギーと角度分布)に鋭敏に反映されることに着目し、分子ダイナミクスの追跡に特化した画像観測装置の設計・開発を行う。

極低温まで冷却した水和クラスター負イオンに対して、高強度短パルス光(pump光)を照射し、インパルス誘導ラマン散乱によって、余剰電子周辺の水素結合を選択的かつコヒーレントに励起する。励起後の、水素結合の伸縮・解離・組み換えに伴う電子束縛エネルギーの変化を時間分解光電子分光

(probe光)で追跡することで、水素結合励起後のダイナミクスを探る。このような水和クラスターのコヒーレント制御・観測法を確立するため、目的の状態を効率よく実現できるクラスター源、既存の手法とは大きく異なる

る測定原理に基づいた質量分析—画像観測装置、適切なエネルギーとエネルギー幅を持つフェムト秒パルス光源の設計・開発を行う必要があった。

4. 研究成果

超音速ジェット法などの典型的な手法で生成させた分子クラスターは、多くの異性体からなるアンサンブルであり、そのまま実験対象としてしまえば、構造やダイナミクスの情報が平均化されてしまうため、詳細な解析が困難となる。同時に、このような分子クラスターは大きな内部エネルギーをもっている、つまり、分子間振動がすでに励起されている状態にあるといえる。本研究では、注目した水素結合ネットワーク構造中の、ある水素結合の振動を制御する必要があるため、上記のような問題をもつ、従来の生成法では不十分である。特定の異性体のみを作る技術、そしてその異性体の内部エネルギーを制御する手法が必要となる。本研究では、希ガスを媒介したクラスター生成法を適用することで、分子クラスターにおける異性体分布と内部エネルギーを同時にコントロールできることを見出した。ここで希ガスは、目的のクラスター種と微弱な van der Waals 力によって相互作用しており、その相互作用が内部エネルギーの上限を規定する。希ガスの種類によって相互作用の大きさが異なることを利用して内部エネルギー制御を可能としている。この手法は 1980 年頃から使われているものだが、水和クラスターの異性体制御にも効果があることを初めて明らかにした。

上記の異性体比と内部エネルギーの制御法を、水 4—8 分子からなる水和クラスターに適用することで、これまで困難だった異性体ごとのスペクトル同定に成功し、異性体間の構造変化についての知見を得た。また、最大で水 50 分子からなる大サイズのクラスターであっても内部エネルギーを制御できることを示した。ここで、50 分子というクラスターサイズは、同種の手法の適用例として、最大のものであり、本研究で開発したクラスター源をはじめとした装置の有効性を示している。

上記のようなクラスターの生成法に関する知見を活用し、分子クラスターのダイナミクスに関するコヒーレント制御と観測を試みた。まず、紫外部の吸収帯がよく知られているベンゼン環をラベルとして含むクラスターについて、共鳴 2 光子イオン化スペクトルの測定を行い、クラスターの初期状態のキャラクタリゼーションを行った。例えばベンゼン—アルゴンクラスターにおいて、特定サイズのクラスターを効率的に生成させたところ、2 種の異性体の観測に成功した。

分子ダイナミクスの高速制御には超短パ

ルス光源が不可欠である。本研究では新規に、フェムト秒レーザー光源として、増幅したチタンサファイアレーザー、基本波(800 nm)/2 倍波(400 nm)/3 倍波(266 nm)をそれぞれ最大 5 mJ/2 mJ/50 microJ 程度発生できるものを立ち上げた。

種々のクラスターに対して、上記の高強度非共鳴フェムト秒レーザー光照射による分子間振動の励起実験を行った。分子間振動の励起は、紫外スペクトル中のホットバンドに相当する波長帯を解析することで確認できる。観測したスペクトル、特に分子間の変角振動が強く励起されているという結果を得た。更なる解析のため、高精度量子化学計算を行い、分子間ポテンシャルの構築、ダイナミクスの解析を行っており、実験に矛盾しない結果を得ている。

本研究ではさらに、分子システムのダイナミクスを追跡するための画像観測装置の開発を行った。イオン/光電子画像観測法は主にレーザーを用いてイオンや光電子を生成させ、その空間分布をマッピングする手法であり、広く活用されている。一般に生成イオンや電子の分布は 3 次元であるため、典型的な 2 次元検出器で 3 次元像を再構築する数学的手法が合わせて用いられてきた。数学的変換の適用には、生成物が円筒対称的な空間分布をするという条件が必要である。しかし、分子ダイナミクスにおいて、しばしば、この要請は満たされない。別の手法として 3 次元分布の観測装置が市販されているが、検出効率の低さと、極めて高いコストのために、利用は現実的でない。本研究では全く新しい、独自の測定原理に基づき、2 次元検出でありながらダイナミクスの本質部分を可視化する画像観測装置を設計・開発した。完成した装置は、既存の 3 次元検出装置の数百倍の検出効率かつマイクロメートルの位置分解能をもっており、広く分子ダイナミクス研究への活用が期待される。ダイナミクス研究の第一歩として、本研究では、製作した装置を用いて窒素分子の回転波束の実時間画像観測をおこない、上記のパフォーマンスを確認するとともに、回転している分子のダイナミクスをより直接的に観測することに成功した。

以上のように、本研究ではクラスター研究の新展開に必要な方法論を開発した。本研究で開発した装置と方法論により、分子や分子クラスターの新規コヒーレント分光、時間分解超高速分光・画像観測が可能になり、分子システムのダイナミクス研究における発展が期待できる。

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 4 件)

① Mizuse, K., Fujii, A.

Infrared Spectroscopy of Large Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_{20-50}$ Cooled by Inert Gas Attachment.

Chemical Physics, 2013, 419, 2-7.

DOI:10.1016/j.chemphys.2012.07.012. 査読有

② Mizuse, K., Fujii, A.

Characterization of a Solvent-Separated Ion-Radical Pair in Cationized Water Networks: Infrared Photodissociation and Ar-Attachment Experiments for Water Cluster Radical Cations $(H_2O)_n^+$ ($n = 3-8$).

The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(5): p. 929-938.

DOI: 10.1021/jp311909h 査読有

③ 水瀬賢太,

複雑な分子系の理解に向けた気相クラスターイオンの分光研究.

分光研究, 2012, 61, 148-158. 査読有

④ Mizuse, K., Fujii, A.

Tuning of the Internal Energy and Isomer Distribution in Small Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_{4-8}$: An Application of the Inert Gas Messenger Technique.

The Journal of Physical Chemistry A, 116, 4868-4877 (2012).

DOI: 10.1021/jp302030d 査読有

〔学会発表〕 (計 5 件)

① 水瀬賢太

複雑な分子系の理解に向けた気相クラスターの分光研究

第 2 回光科学異分野横断萌芽研究会, 2012 年 8 月 6 日, 岡崎コンファレンスセンター (愛知県)

② Mizuse, K.

Chemistry of Water Clusters

The Winter School of Asian-Core Program in Beijing: "Self-assembly and Functions of Molecular Materials: Experiment and Theory" February 20, 2012, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

③ Mizuse, K.

Tuning of the Internal Energy and Isomer Distribution in Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_n$

Gordon Research Conferences Molecular & Ionic Clusters, January 29 - February 3, 2012, Four Points Sheraton / Holiday Inn Express Ventura, CA USA

④ Mizuse, K.

Infrared Spectroscopic Characterization of Hydrogen-Bonded Water Networks in Gas-phase Hydrated Clusters

Workshop on Dynamics and Structure of Water: From Gas Phase Clusters to Condensed Phase, October 13, 2011, Institute of Atomic and molecular Sciences, Taipei, Taiwan

⑤ 水瀬賢太

メッセンジャー法で冷却されたプロトン付加水クラスターの赤外分光

第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 21 日, 札幌コンベンションセンター (北海道)

〔図書〕 (計 1 件)

① Mizuse, K.

Spectroscopic Investigations of Hydrogen Bond Network Structures in Water Clusters
Springer, 2013, 188 pages

〔その他〕

ホームページ等

http://groups.ims.ac.jp/organization/ohshima_g/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水瀬 賢太 (MIZUSE KENTA)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号 : 70613157

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :