

令和 3 年 5 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01931

研究課題名(和文) 気相クラスターにおける半結合(2中心3電子結合)の分光研究

研究課題名(英文) A spectroscopic study on hemibonds in gas phase clusters

研究代表者

藤井 朱鳥 (Fujii, Asuka)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：50218963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：半結合はラジカル(カチオン)において3電子を2個の原子が共有することにより生じる非古典的共有結合であり、その放射線化学や生化学における役割が強い興味を集めている。本研究では、硫化水素が形成する半結合に対する溶媒和を影響を気相モデルクラスターの赤外分光により調べ、半結合が水分子によるミクロ溶媒和に対しては安定であるが、よりプロトン親和力の大きなアルコールでは1分子の付加により半結合が破壊されることを見いだした。さらに、硫化水素とベンゼンのパイ電子との間に新しい種類の半結合が形成されることを明らかにした。この半結合は密度汎関数の有効性を検証するための良いベンチマークであることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで専ら凝集相におけるブロードな可視・紫外吸収という多様な解釈が可能な実験データに基づいて議論されていた半結合研究に構造を直接反映する赤外分光手法と理論計算と比較可能な気相モデルクラスター手法を適用し、精度の高い半結合研究を可能とした。これにより、これまでの半結合研究にあった曖昧さを排し、厳密かつ確度の高い議論が出来るようになった。半結合はアルツハイマー病発症の機構にも関与しているとされており、将来的には本研究の知見を出発点として医学的な応用も期待される。

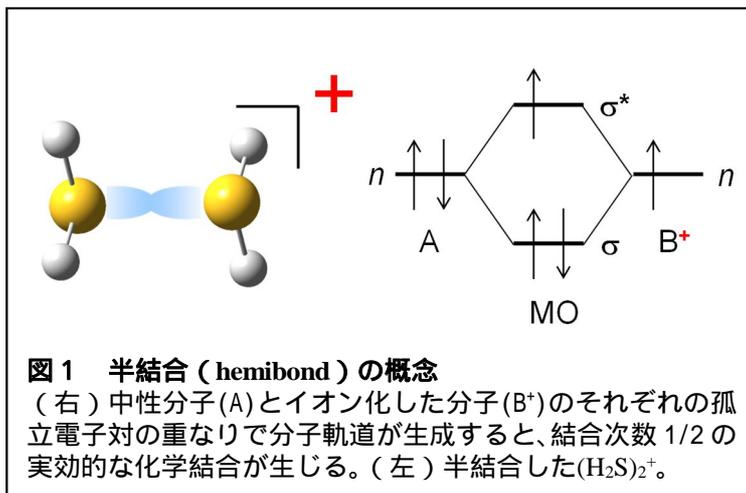
研究成果の概要(英文)：The hemibond is a nonclassical covalent bond, in which three electrons are shared by two centers (atoms). Roles of the hemibond in radiation chemistry and biochemistry have attracted much interest. In the present study, microsolvation effects on the hemibond between hydrogen sulfide were investigated by infrared spectroscopy of model clusters in the gas phase. It was shown that the hemibond is stable to microsolvation by a single water molecules, but solvation by a single alcohol molecule easily breaks the hemibond. In addition, a new type of hemibond was found between hydrogen sulfide and pi electrons of benzene. This hemibond is a good benchmark to test the validity of density functionals to simulate hemibonds.

研究分野：物理化学

キーワード：半結合 ラジカル カチオン クラスター 赤外分光 分子分光

1. 研究開始当初の背景

孤立電子対を持つ 2 分子を想定し、その孤立電子対の重なりによる分子軌道の形成を考えると、結合性軌道 σ と反結合性軌道 σ^* が得られる(図1)。ここで、一方の分子がラジカルカチオンであったとすると、この2つの分子軌道には3個の電子のみが配置されるため、その結合次数は $(2-1)/2=1/2$ となり、実効的な化学結合が生じる事が分かる。このような結合は半結合(hemibond)あるいは2中心3電子結合(two-center three-electron bond, 2c-3e bond)と呼ばれ、その理解に分子軌道の概念が必要とされる非古典的的化学結合である。半結合研究は1930年代初頭のL. Paulingによる希ガス二量体カチオンの安定性の説明に始まり、1970-80年代には放射線化学分野で凝集相の過渡吸収(σ - σ^* 遷移の観測)を主要な研究手法として数多くの報告が成された。近年ではタンパク質のアミロイド形成や電気信号伝達などにおいても、半結合が関与していることが示唆され、生化学分野において新たな強い興味もたれている。しかし、これまで半結合を実験的に捉えた報告は凝集相中の過渡吸収など、構造を直接反映するものではなく、解釈に様々な余地を残すものが大半である。そのため、半結合の性質やその形成条件については実験的な



検証は厳密なもの非常に乏しく、定量性のある議論は大半が理論計算に依っている。しかし、半結合を含む系は必然的に開殻系となるため、計算の難易度が高い。特に近年多用される密度汎関数法では使用する汎関数により極端に異なる結果となるため、信頼できるベンチマークとなる実験結果が強く求められている。

このような状況に対し、2017年に申請者らは硫化水素 H₂S に着目し、その気相ラジカルクラスターカチオン(H₂S)_n⁺に赤外分光を適用して、クラスター中に半結合型イオンコア[H₂S-SH₂]⁺(図1参照)が存在することを証明した。Pauling 以来の希ガス二量体カチオンを除けば、研究開始の時点で、この報告が理論計算と直接比較可能な気相条件における半結合観測の唯一の分光観測例であり、半結合の実験的研究は大きく未開拓の領域として残されていた。

2. 研究の目的

本研究では、H₂Sを含む気相クラスターカチオンを主な対象とし、その半結合の観測と半結合生成条件の解明を赤外分光により行うことを目的とする。申請者のグループの(H₂S)_n⁺の分光観測結果を出発点として、その半結合のミクロ溶媒和に対する安定性を赤外分光により調べる。また、H₂Sの類似分子であるチオアルコールを測定対象とし、SH基を持つ分子における半結合生成の普遍性を確認する。

さらに、光電子分光による軌道エネルギー観測から予言されていた硫黄原子と芳香環(π 電子)との間の新しい半結合形成(S- π 半結合)を[benzene-(H₂S)_n]⁺クラスターの赤外分光により実証することを試みる。また硫化水素間の半結合(S-S半結合)とS- π 半結合の競合についても、赤外スペクトルのクラスターサイズ依存性から知見を得る。さらに、理論計算と直接比較可能な気相クラスターの特性を生かし、実験結果との比較により理論計算レベルの信頼性の検証を行う。

3. 研究の方法

赤外解離分光法により、A. [(H₂S)_n-X]⁺ (n=1, 2, X=水 H₂O, メタノール MeOH, エタノール EtOH), B. [benzene-(H₂S)_n]⁺ (n=1-4)クラスターカチオンのSH, OH, CH伸縮振動領域を観測した。A.のイオン種は超音速ジェットに放電イオン化を行うことにより生成させ、B.のイオン種はベンゼンをジェットの衝突領域で紫外レーザーにより共鳴多光子イオン化して生成させた。生成イオンは重連型の四重極質量分析器に導入し、初段質量分析器で目的イオンのみを選別して八重極イオンガイドへと導いた。イオンガイド中で波長可変赤外光を照射し、振動前期解離したフラグメントカチオンを二段目の質量分析器で選別し、チャンネルトロンで検出した。フラグメントイオン信号強度をモニターしながら、赤外波長を掃引することにより、目的クラスターカチオンの赤外スペクトルを得た。また、類似の比較系としてプロトン付加体であるH⁺[(H₂S)-X]の赤外スペクトル測定も同様に行った。

[(H₂S)_n-X]⁺とH⁺[(H₂S)-X]については、(H₂S)_n系で実績のあるMP2/aug-cc-pVDZレベルで理論計算を行い、結果を実測スペクトルと比較した。[benzene-(H₂S)_n]⁺については、MP2計算がスビ

ン汚染のため実行できず、その代わりとして、複数の密度汎関数を用いて計算を行い、実測と一致する汎関数を精査した。

また、硫化水素の類似分子であるメタンチオールについては、台湾交通大学の Yuan. Pern Lee 教授グループとの共同研究により赤外分光実験と理論計算を行った。

4. 研究成果

A. 半結合に対するマイクロ溶媒和効果

図 2 に $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-H}_2\text{O}]^+$ の OH 振動領域の実測赤外スペクトルと MP2 レベルで見つかった安定構造による振動スペクトルシミュレーションとの比較を示す。 $(\text{H}_2\text{S})_2$ は分子間に半結合を形成した構造を最安定構造とすることが既に確定されている。この S-S 間の半結合が 1 分子の水によりマイクロ溶媒和されたときの挙動がこの赤外スペクトルには現れている。計算による安定構造には、半結合を保った半結合型と水に電荷ごとプロトンが移動して半結合が破壊されたプロトン移動型の 2 種があり、半結合型がプロトン移動型よりも安定である。半結合型は水の自由 OH 伸縮振動バンドが 2 本現れるのに対し、プロトン移動型では 1 本となるのが構造より明らかであるが、振動スペクトルシミュレーションでもこの直感を裏付ける予想となっている。実測スペクトルは明瞭に 2 本の自由 OH 振動バンドを示し、またスペクトルは中性 H_2O を失って $(\text{H}_2\text{S})_2^+$ が解離フラグメントとして検出されるチャンネルでのみ観測された。これらは $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-H}_2\text{O}]^+$ が $(\text{H}_2\text{S})_2$ をイオンコアとする半結合型構造を取っていることを示し、S-S 間の半結合は水 1 分子によるマイクロ溶媒和に対して安定であることが分かった。

一方、図 3 に $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-MeOH}]^+$ の OH 振動領域の赤外スペクトルを示す。MeOH の 1 分子によるマイクロ溶媒和においても、半結合型とプロトン移動型の安定構造が MP2 計算で見つかったが、その安定度は水の場合とは逆転しており、S-S 間の半結合が破壊されたプロトン移動型の構造が半結合型よりも安定となっている。実測の OH 伸縮振動領域のスペクトルには強く水素結合した OH の伸縮振動と帰属される 2800 cm^{-1} 以下にピークを持つ幅広いバンドが観測され、自由 OH 伸縮振動領域には非常に弱くバンドの痕跡が見られる。これは、生成したクラスターのほとんどは OH---S 水素結合を含むプロトン移動型構造を取り、わずかに半結合型が共存することを示しており、MP2 計算による相対エネルギーと良く一致する結果となっている。同様に $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-EtOH}]^+$ のスペクトルを観測したところ、 $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-MeOH}]^+$ のスペクトルとほぼ同様なスペクトルが得られたが、自由 OH 伸縮振動バンドが完全に消滅した。 $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-EtOH}]^+$ ではプロトン移動型が半結合型よりもさらに安定になると理論計算では予測されており、EtOH による溶媒和では異性体分布がほぼ完全にプロトン移動型に占められたことを意味している。水、MeOH、EtOH の順にプロトン親和力が増しており、プロトン移動型の半結合型に対する相対安定性の変化をよく説明している。

これらの結果は、水分子によるマイクロ溶媒和では安定であった S-S 半結合が、1 分子の MeOH や EtOH による溶媒和により容易に破壊されることを示しており、凝集相における S-S 半結合の安定性に対する大きな溶媒和効果を示唆するものとなっている。特に $(\text{H}_2\text{S})_2$ の半結合は過去に半結合電子の (σ, σ^*) 遷移による可視吸収として水溶液中の観測が報告されているが、その論文には MeOH 溶液でも同様の吸収が観測されたという一文があり、観測された可視吸収が本当に半結合によるものなのか、あるいは近隣に予測されるプロトン移動に伴い生成する SH ラジカルの吸収であるのか、その再検討が必要であると思われる。

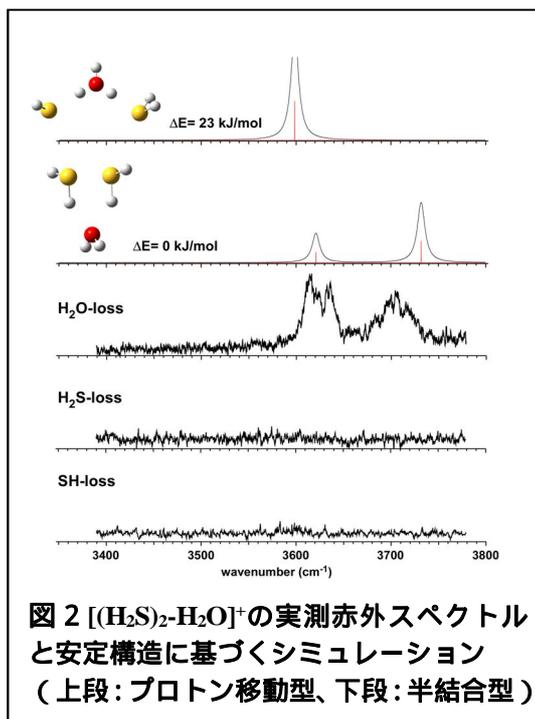


図 2 $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-H}_2\text{O}]^+$ の実測赤外スペクトルと安定構造に基づくシミュレーション (上段: プロトン移動型、下段: 半結合型)

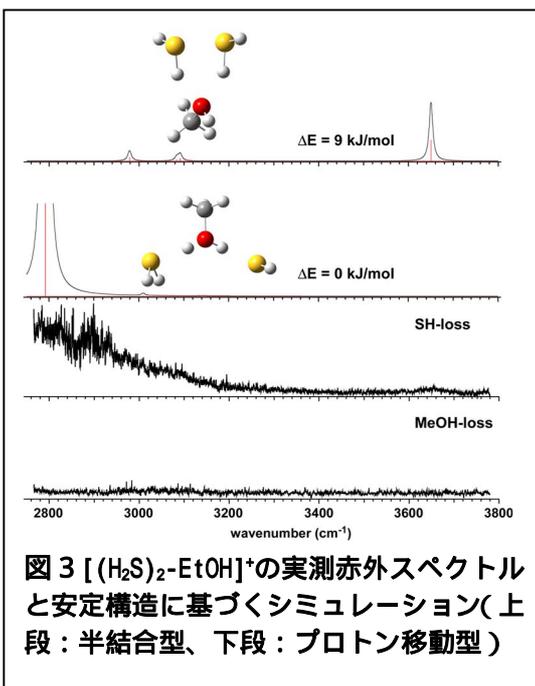


図 3 $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{-EtOH}]^+$ の実測赤外スペクトルと安定構造に基づくシミュレーション (上段: 半結合型、下段: プロトン移動型)

(H₂S-X)⁺クラスターの構造も赤外分光と理論計算の両面で検討され、X = H₂O、MeOH、EtOH のいずれにおいても、H₂S からプロトンが移動した構造が有利であり、S-O 半結合の形成は確認されなかった。また、類似系としてプロトン付加 H⁺[(H₂S)_n-X]の構造も調べた結果、H₂S よりもプロトン親和力が小さいH₂O の場合も含めて、すべての系で X が余剰プロトンの付加サイトとなり、S はプロトンを保持しないことが分かった。これは、自身がプロトンを保持するよりも、他分子にプロトンを渡して大きな分極率によりプロトン付加サイトを安定化させた方が全エネルギーとしては有利であることによると解釈できる。

これらの結果は、現在注目を集めている側鎖に S 原子を含むアミノ酸が生体（水）中で半結合を利用出来る条件について、大きな示唆を与える。すなわち、同じ S 原子を含む側鎖同士の半結合が有利であり、余剰電荷（ホール）が生じて水（溶媒）との半結合生成は困難である。また、生体中では電荷の移動としてプロトン移動が多用されるが、S は水よりも大きなプロトン親和力があってもプロトンを保持しにくく、電荷移動に S が関与する場合はホールを利用した半結合が有利である理由のひとつとなっている。

B. S-π半結合の観測

図 4 に(benzene-H₂S)⁺の SH、CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを中性 benzene、benzene⁺-Ar

(Ar は解離分光の適用の為に付加された“tag”であり、実質 benzene⁺と見なせる) 中性 H₂S、(H₂S)₄⁺の対応領域のスペクトルと比較しながら示す。Benzene の CH 伸縮振動は中性では Fermi 共鳴により 3 本のシャープなバンドに分裂して現れるが、カチオンでは Fermi 共鳴が消失して少し高波数側に寄った単一バンドになる。(benzene-H₂S)⁺ではカチオンのバンドに近い位置に単一バンドとして現れており、分裂は見られない。すなわち、benzene 部分が正電荷を保持していることが示唆される。(H₂S)₄⁺では、2 個の H₂S 分子が半結合したイオンコアとなり、それを 2 個の中性 H₂S 分子が溶媒和した構造となっている。2565cm⁻¹のバンドは電荷を保持する半結合イオンコア部の自由 SH 伸縮振動であり、2593cm⁻¹のバンドは中性部分の自由 SH 伸縮振動となる。(benzene-H₂S)⁺の SH 伸縮振動は半結合した(H₂S)₄⁺のイオンコア部の SH 伸縮振動とほぼ同じ振動数であり、H₂S 部もやはり正電荷を帯びていることを意味している。これらの特徴は、(benzene-H₂S)⁺において正電荷が benzene と H₂S に共有されており、すなわち S 原子部とπ電子との間に半結合(S-π半結合)が生成していることを表している。各種の密度汎関数法計算もいずれも S-π半結合構造を最安定構造としており、理論計算からもこの解釈が支持される。S-π半結合は過去に芳香環を含むラジカル反応における中間体やタンパク質の電気信号伝達における中継形態などとしてその関与が指摘されてきたが、具体的な証拠はほとんどが構造計算のみであり、実験的には S 原子と芳香環が強制的に向き合うように設計されたチオエーテル化合物の光電子分光における S 原子部と芳香環との軌道相互作用と解釈される軌道シフトの観測のみであった。今回の赤外分光により、完全に自由に配向できる芳香環と S 原子の間で S-π半結合が優先的に形成されることが示され、S-π半結合の存在を初めて完全な形で立証することが出来た。

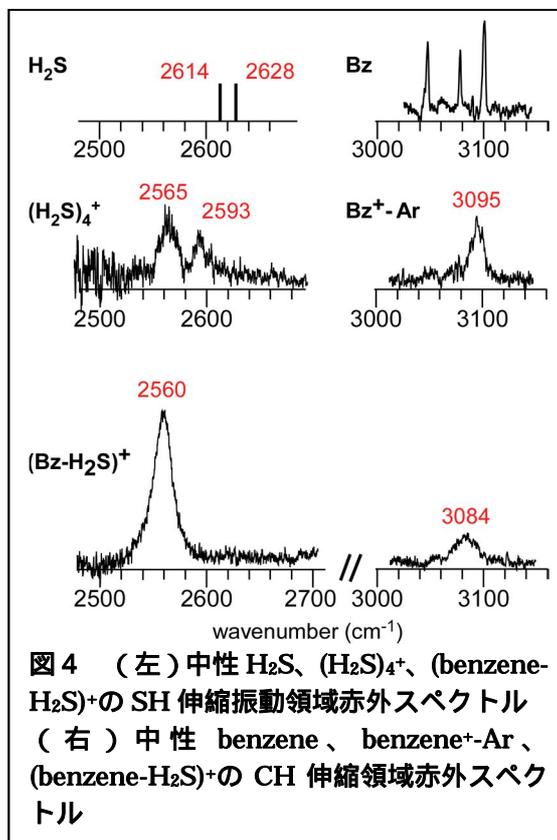


図 4 (左) 中性 H₂S、(H₂S)₄⁺、(benzene-H₂S)⁺の SH 伸縮振動領域赤外スペクトル (右) 中性 benzene、benzene⁺-Ar、(benzene-H₂S)⁺の CH 伸縮領域赤外スペクトル

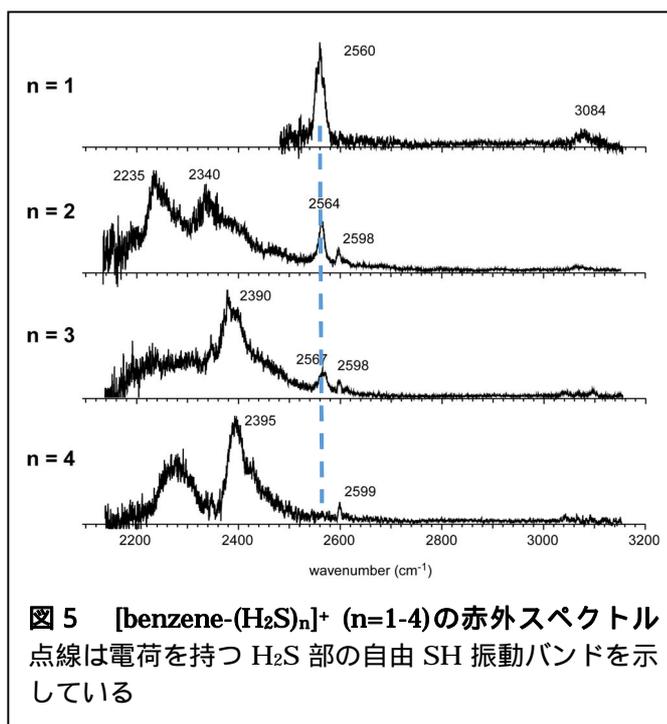


図 5 [benzene-(H₂S)_n]⁺ (n=1-4)の赤外スペクトル 点線は電荷を持つ H₂S 部の自由 SH 振動バンドを示している

H₂S 分子数を増した[benzene-(H₂S)_n]⁺では、n=4 で電荷を帯びた H₂S 部の自由 SH 伸縮振動が消滅することが観測された(図 5 の点線で結ばれたバンド)。これは H₂S 分子の付加により電荷保持形態が S-π半結合 (benzene-H₂S)⁺イオンコア) から S-S 半結合 ((H₂S)₂⁺イオンコア) への変化が生じ、芳香環と 2 個の H₂S 分子でイオンコアの SH が完全に溶媒和されるためと解釈された。このようなクラスターのサイズ増大に伴う電荷保持形態の変化は ωB97/X-D 汎関数では良く再現されたが、B3LYP-D3 および M06-2X 汎関数では全く実測と合う結果が得られなかった。このことから、2 種の半結合が競合する[benzene-(H₂S)_n]⁺は半結合を密度汎関数で取り扱うための非常に有効なベンチマークとなることが分かった。

C. チオアルコールによる半結合形成とその溶媒和効果の観測

H₂S の類似系として H をメチル基で置換したメタンチオール CH₃SH に着目し、H₂S 系と同様な赤外分光実験を行った。その結果、CH₃SH においてもプロトン移動より優先して半結合したイオンコアを持つクラスターカチオンが生成することが示された。またそのミクロ溶媒和においても、1 分子の H₂O 付加に対しては半結合が安定であるが、プロトン親和力の大きい NH₃ の付加は 1 分子でもプロトン移動により半結合を破壊することが明らかになり、H₂S 系の結果がチオアルコールまで一般化できることが実証された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件／うち国際共著 11件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshiyuki Matsuda, Yutaro Hirano, Shinichi Mizutani, Daichi Sakai, Asuka Fujii, Satoshi Maeda, Koichi Ohno	4. 巻 124
2. 論文標題 Migrations and Catalytic Action of Water Molecules in the Ionized Formamide - (H ₂ O) ₂ Cluster	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2802-2807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c00637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Po-Jen Hsu, Takahiro Shinkai, Pei-Han Tai, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo	4. 巻 22
2. 論文標題 Effects of mixing between short-chain and branched-chain alcohols in protonated clusters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 13223-13239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp01116a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ryo Yasumoto, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii	4. 巻 22
2. 論文標題 Infrared spectroscopic observation of the McLafferty rearrangement in ionized 2-pentanone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19230-19237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp02602f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chih-Kai Lin, Ryunosuke Shishido, Qian-Rui Huang, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo	4. 巻 22
2. 論文標題 Vibrational spectroscopy of protonated amine-water clusters: tuning Fermi resonance and lighting up dark states	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22035-22046
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp03229h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Qian-Rui Huang, Ying-Cheng Li, Tomoki Nishigori, Marusu Katada, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo	4. 巻 11
2. 論文標題 Vibrational Coupling in Solvated H3O+: Interplay between Fermi Resonance and Combination Band	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 10067-10072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c03059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Qian-Rui Huang, Ryunosuke Shishido, Chih-Kai Lin, Chen-Wei Tsai, Jake A. Tan, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo	4. 巻 60
2. 論文標題 Strong Fermi Resonance Associated with Proton Motions Revealed by Vibrational Spectra of Asymmetric Proton-Bound Dimers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1936-1941
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202012665	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Qian-Rui Huang, Tomoya Endo, Saurabh Mishra, Bingbing Zhang, Li-Wei Chen, Asuka Fujii, Ling Jiang, G. Naresh Patwari, Yoshiyuki Matsuda, Jer-Lai Kuo	4. 巻 23
2. 論文標題 Understanding Fermi resonances in the complex vibrational spectra of the methyl groups in methylamines	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3739-3747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp05745b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chih-Kai Lin, Qian-Rui Huang, Ying-Cheng Li, Ha-Quyen Nguyen, Jer-Lai Kuo, Asuka Fujii	4. 巻 125
2. 論文標題 Anharmonic Coupling Revealed by the Vibrational Spectra of Solvated Protonated Methanol: Fermi Resonance, Combination Bands, and Isotope Effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1910-1918
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c00068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshiyuki Matsuda, Ayumu Matsuura, Takahiro Kamiyama, Asuka Fujii	4. 巻 123
2. 論文標題 IR Spectroscopic Investigation on Isomerization of Ionized Ethylene Glycol	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 5122-5128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b02591	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keigo Hattori, Dandan Wang, Asuka Fujii	4. 巻 21
2. 論文標題 Influence of the microsolvation on hemibonded and protonated hydrogen sulfide: infrared spectroscopy of [(H ₂ S) _n (X)] ⁺ and H+(H ₂ S) _n (X) (n = 1 and 2, X = water, methanol, and ethanol)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 16064-16074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp03159f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Min Xie, Huei-Ru Tsai, Asuka Fujii, Yuan-Pern Lee	4. 巻 21
2. 論文標題 Effects of solvent molecules on hemi-bonded (CH ₃ SH) ₂ ⁺ : infrared absorption of [(CH ₃ SH) ₂ -X] ⁺ with X = H ₂ O, (CH ₃) ₂ CO, or NH ₃ and (CH ₃ SH) _n ⁺ (n = 3-6)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 16055-16063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp03158h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Shohei Moriyama, Asuka Fujii	4. 巻 123
2. 論文標題 Infrared Spectroscopic Study on Trimethyl Amine Radical Cation: Correlation between Proton-Donating Ability and Structural Deformation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 5945-5950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b01261	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dandan Wang, Keigo Hattori, Asuka Fujii	4. 巻 10
2. 論文標題 The S- π hemibond and its competition with the S-S hemibond in the simplest model system: infrared spectroscopy of the [benzene-(H ₂ S) _n] ⁺ (n = 1-4) radical cation clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 7260-7268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc02476j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dandan Wang, Pragya Chopra, Sanjay Wategaonkar, Asuka Fujii	4. 巻 123
2. 論文標題 Electronic and Infrared Spectroscopy of Benzene-(H ₂ S) _n (n = 1 and 2): The Prototype of the SH-Interaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 7255-7260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b02199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Min Xie, Zhitao Shen, Dandan Wang, Asuka Fujii, Yuan-Pern Lee	4. 巻 9
2. 論文標題 Spectral Characterization of Three-Electron Two-Center (3e - 2c) Bonds of Gaseous CH ₃ S(H)CH ₃ and (CH ₃ SH) ₂ ⁺ and Enhancement of the 3e - 2c Bond upon Protonation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 3725-3730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b01491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Marusu Katada, Asuka Fujii	4. 巻 122
2. 論文標題 Infrared Spectroscopy of Protonated Phenol - Water Clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 5822-5831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b04446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asuka Fujii, Natsuko Sugawara, Po-Jen Hsu, Takuto Shimamori, Ying-Cheng Li, Toru Hamashima, Jer-Lai Kuo	4. 巻 20
2. 論文標題 Hydrogen bond network structures of protonated short-chain alcohol clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 14971-14991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cp08072g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Natsuko Sugawara, Po-Jen Hsu, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo	4. 巻 20
2. 論文標題 Competition between hydrogen bonds and van der Waals forces in intermolecular structure formation of protonated branched-chain alcohol clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 25482-25494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp05222k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 新海孝洋、藤井朱鳥、Po-Jen Hsu、Jer-Lai Kuo
2. 発表標題 プロトン付加アルコールクラスターの水素結合に対するフッ素置換効果の赤外分光研究
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安本 凌、松田欣之、藤井朱鳥
2. 発表標題 アルカン 2 量体正イオンにおける水素分子脱離前駆体の赤外分光研究：分子間H-H準共有結合の形成
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Asuka Fujii
2. 発表標題 Infrared spectroscopy of hemibonded clusters of H ₂ S
3. 学会等名 ACS Spring 2019 National Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keigo Hattori, Dandan Wang, Asuka Fujii
2. 発表標題 Infrared spectroscopy of [(H ₂ S) ₂ (X) ₁] ⁺ (X=water, methanol, ethanol): Influence of the microsolvation on the hemibond
3. 学会等名 74th International symposium on molecular spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前山俊彦、藤井朱鳥
2. 発表標題 2 - ビリドン 2 量体負イオン内のプロトン移動反応に対する水和による抑制効果
3. 学会等名 第 1 3 回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田欣之、平野裕太郎、藤井朱鳥
2. 発表標題 ホルムアミド-(H ₂ O) ₃ のイオン化誘起異性化反応の赤外分光研究
3. 学会等名 第 1 3 回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安本凌、松田欣之、藤井朱鳥
2. 発表標題 赤外分光によるペンタノンイオンにおけるマクラファティ転位の観測
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 服部圭吾、王丹丹、藤井朱鳥
2. 発表標題 プロトン付加及びラジカル正イオン硫化水素クラスターに対する溶媒和の影響
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 王丹丹、服部圭吾、藤井朱鳥
2. 発表標題 S- π 半結合の観測: [benzene-(H ₂ S) _n] ⁺ (n=1-4)の赤外分光
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安本凌、松田欣之、藤井朱鳥
2. 発表標題 Infrared spectroscopy of intermediate in the McLafferty rearrangement of ionized pentanone
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asuka Fujii
2. 発表標題 Infrared spectroscopy of protonated alcohol clusters: Competition and cooperation among hydrogen bond, dispersion, and steric hindrance
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asuka Fujii
2. 発表標題 Protonated methanol-water mixed clusters: Hydrogen bond structures and their temperature dependence
3. 学会等名 The 8th cross strait workshop on chemical dynamics and kinetics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田欣之、松浦歩、神山貴大、藤井朱鳥
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前山俊彦、藤井朱鳥
2. 発表標題 水和(2-ピリドン/2-ヒドロキシピリジン)2量体負イオンの光電子分光
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 王丹丹、藤井朱鳥
2. 発表標題 ベンゼン-(H ₂ S) _n クラスターのレーザー分光研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 服部圭吾、王丹丹、藤井朱鳥
2. 発表標題 H+(H ₂ S) _n (H ₂ O) ₁ の赤外分光 ~ 混合クラスターにおける余剰プロトンの位置決定 ~
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Asuka Fujii
2. 発表標題 Infrared spectroscopy of hemibonded clusters of H ₂ S
3. 学会等名 WRHI international workshop: Advanced laser spectroscopy of soft molecular systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Asuka Fujii
2. 発表標題 Infrared spectroscopy of hemibonded clusters of H ₂ S
3. 学会等名 10th Asian Photochemistry Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
インド	Tata Institute of Fundamental Research			
その他の国・地域	National Chiao Tung University			
その他の国・地域 台湾	Academia Sinica	National Chao Tung University		