

平成 22 年 5 月 17 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008～2009
 課題番号： 20750002
 研究課題名（和文） 真空紫外光イオン化検出振動分光法開拓による水素結合ネットワーク構造の研究
 研究課題名（英文） Study on hydrogen-bonded structures based on developments of vibrational spectroscopy with vacuum-ultraviolet photoionization detection
 研究代表者 松田 欣之
 (Yoshiyuki Matsuda)
 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）：研究代表者らが独自開発した真空紫外光イオン化検出振動分光法は、従来の方法論では困難であった発色団を持たない基本的な分子の中性クラスターや他の方法では発生できない不安定クラスター正イオンのサイズ選別振動分光を可能にする。分光法の汎用化を目的として波長可変コヒーレント真空紫外光を同分光原理に導入した。また真空紫外光イオン化法をタンデム型四重極質量分析計のイオン源に導入し、真空紫外光イオン化により生成したクラスター正イオンの高精度な赤外解離分光手法を確立した。真空紫外光イオン化検出振動分光法により、アンモニア、メタノール、酢酸などのプロトン性分子、非プロトン性分子のアセトン、および水和ホルムアミドなど分子間構造研究に重要な基本的な分子の中性クラスターのサイズ選別振動スペクトルの観測に成功し、クラスター構造を決定した。さらにそれらのクラスター正イオンについて赤外分光による構造解析を行い、クラスターの光イオン化ダイナミクスを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Developments of vibrational spectroscopic techniques with vacuum-ultraviolet (VUV) photoionization detection enable to perform size-selective vibrational spectroscopic investigations for neutral clusters of fundamental molecules and unstable cluster cations which can be generated by the VUV photoionization. The spectroscopic methods have been developed by application of scannable coherent VUV lights. The spectroscopic principles have been demonstrated by its application to vibrational spectroscopic investigations of neutral clusters of protic molecules (ammonia, methanol, and acetic acid), acetone of an aprotic molecule, and hydrated formamide. As the results, their cluster structures have been determined. By application of the spectroscopic principle to a tandem-type quadrupole mass spectrometric system, a spectroscopic method with precise size-selection has been established for cluster cations generated by VUV photoionization. Ionization dynamics of the clusters of the protic, aprotic molecules, and hydrated formamide have been clarified by structure analyses of their neutral and cationic clusters with infrared spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：赤外分光、真空紫外光、一光子イオン化、クラスター、イオン化ダイナミクス、
プロトン移動、分子間相互作用、プロトンマイグレーション

1. 研究開始当初の背景

気相中に生成されたクラスターは、分子間幾何構造、分子間力、反応ダイナミクス等を分子レベルで研究できる理想的な系である。特に振動分光がクラスターの構造解析に有効であるが、従来の分光手法では発色団のない中性クラスターのサイズ選別赤外分光ができないという問題があった。研究代表者らはこの問題を克服するため、真空紫外光イオン化検出に基づく振動分光法を開発した。しかしながら分光法の幅広い応用のため、分光原理の改良が必要される。さらに他の方法では研究困難である基本的な重要な分子のクラスターの振動分光研究を、同分光法応用により先駆けて展開し、分子間幾何構造や分子間相互作用研究への有効性を実証する必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、真空紫外光イオン化検出振動分光の改良により、分光法の高精度化および汎用化を目指す。さらに同分光法により、これまで報告例のないプロトン性分子や非プロトン性分子などの基本的な分子のクラスターのサイズ選別赤外分光を行い、それらの分子間幾何構造を解明する。

真空紫外光イオン化検出赤外分光法は、光イオン化前後の中性および正イオンのクラスターの赤外分光が可能である。よってクラスターの光イオン化ダイナミクス研究に非常に有効であると考えられる。赤外分光によるクラスターの光イオン化ダイナミクス研究を展開し、同分光法による研究手法確立を目指す。

3. 研究の方法

真空紫外光イオン化検出振動分光法では、超音速ジェット法で生成されたクラスターを真空紫外一光子イオン化し、そのイオン信号強度を質量分析計でモニターする。赤外光または誘導ラマン光を入射し、赤外解離または誘導ラマン遷移による振動基底状態の分布数の変化を、モニターするイオン信号強度の変化として観測する。赤外光を真空紫外光イオン化より先に入射すると中性クラスターの赤外分光が可能であり、赤外光を真空紫外光イオン化より遅延させて入射するとク

ラスター正イオンの赤外分光ができる。コヒーレント真空紫外光は、希ガスを媒体とする三次の非線形光学現象により発生する。赤外光は、Nd:YAG レーザーの SHG(532 nm)と色素レーザーの差周波発生、または赤外 OPO (Optical Parametric Oscillator)によって発生する。

4. 研究成果

三種の新しい真空紫外光イオン化検出振動分光法を独自開発したことに基づき、分光システムの改良や気相クラスターの振動分光研究を行った。

(1) 真空紫外光イオン化検出振動分光法の改良

真空紫外光化検出振動分光法により、クラスターのサイズ選別振動分光を行うには、中性クラスターを解離させずにソフトにイオン化する必要がある。これまで固定波長の真空紫外光が同分光法に用いられてきたため、分光法の応用が限られていた。本研究課題では、希ガスを媒体とした三次の非線形光学現象の差周波発生による波長可変コヒーレント真空紫外光発生システムを立ち上げ同分光法に応用し、分光法をより汎用化した。

真空紫外光イオン化検出赤外分光法によるクラスター正イオンの赤外分光では、赤外解離によるクラスターイオンのイオン信号強度の減少をモニターする。この方法では、対象とするクラスターの赤外解離と同時に起こる、より大きなクラスターの赤外解離により、サイズ選別が不明瞭になる可能性がある。この問題を解決するため、真空紫外光発生システムをタンデム型四重極質量分析システムに導入した。この方法では、まず真空紫外光イオン化によりクラスター正イオンを生成する。対象クラスターを初段の四重極質量分析計で質量選別し、赤外解離分光を行う。赤外解離によって生じる解離フラグメントを二段目の質量分析計で質量選別し観測することにより、対象クラスターの質量選別赤外解離スペクトルを観測できる。このタンデム型四重極質量分析システムへの応用により、サイズ選別精度の高い真空紫外光イオン化検出赤外分光手法を確立した。

(2) 中性クラスターの赤外分光

従来の赤外光と紫外光を用いた二重共鳴分光法では、紫外域に発色団を持たない基本的な分子のクラスターには適用できない。通常、分子やクラスターのイオン化エネルギーは真空紫外のエネルギー領域にある。そのため真空紫外光イオン化検出赤外分光法は、原理的にあらゆる分子やクラスターのサイズ選別赤外分光に適用可能である。本研究課題では波長可変コヒーレント真空紫外光を用いて、アセトン単体および二量体の赤外スペクトルを観測し、同分光原理を実証した。観測した赤外スペクトルと量子化学計算に基づく基準振動計算の比較により、アセトン二量体の構造を決定した。

(3) クラスター正イオンの赤外分光とクラスターのイオン化ダイナミクス研究

放電や電子衝撃などによるプロトン性分子クラスターのイオン化では、通常プロトン付加クラスターのみが生成される。それゆえプロトン性分子のプロトン付加していないクラスター正イオンの赤外分光の報告例がなかった。真空紫外光イオン化法はもっともソフトなイオン化法の一つであり、プロトン性分子のクラスター正イオンを発生できる。本研究では、真空紫外光イオン化検出赤外分光法により、プロトン性分子としてアンモニアクラスター正イオンおよびメタノールクラスター正イオンの赤外分光に成功した。その結果、それらのクラスター正イオンが、プロトン移動型の構造を形成していることが明らかになった。この結果は、プロトン性分子のクラスター正イオンの構造を実験的に示したはじめての例である。さらにプロトン移動ポテンシャルについて量子化学計算を行い、プロトン性分子のクラスターのイオン化後、有効な障壁なく分子間でプロトン移動が起こるといふ異性化反応機構を明らかにした。

真空紫外光イオン化検出赤外分光法は、真空紫外光と赤外光の入射時間を変えることにより、中性クラスターとクラスター正イオンの赤外分光がそれぞれ可能になる。光イオン化過程において、中性クラスターは前駆体、クラスター正イオンは生成物に相当する。よって光イオン化前後のクラスターの赤外分光による構造解析研究が可能である。この手法により、酢酸の溶媒和クラスター、アセトンのクラスター、ホルムアミドの水和クラスターの光イオン化ダイナミクスの研究を展開し、方法論の有効性を実証した。

酢酸二量体および酢酸の溶媒和クラスターの赤外分光による構造解析研究により、光イオン化により誘起される親水基間のプロトン移動反応が、親水基の相対プロトン親和力に依存することを明らかにした。

アセトン-水クラスターの光イオン化過程において、水分子がアセトンのメチル基のプロトンがカルボニル基へ移動するプロトン移動反応の触媒として作用することが見出した。

ホルムアミドの水和クラスターの光イオン化後、水分子がホルムアミドの周りを長距離移動しCH基からプロトンを引き抜き輸送するという水分子の触媒作用により、エノール型のホルムアミドと水が水素結合した最安定構造が形成されることがわかった。これらのアセトンおよびホルムアミドの水和クラスターで見られた水分子の触媒作用は、ともにプロトンを溶質分子から引き抜き移動させるというcatch & release型の作用であり、分子レベルで実験的に実証されたはじめての結果である。

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 6 件)

- (1) Keisuke Ohta, Yoshiyuki Matsuda, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii, Intermolecular proton-transfer in acetic acid clusters induced by vacuum-ultraviolet photoionization, Journal of Chemical Physics, 査読有、131、2009、184304-1-11.
- (2) Yoshiyuki Matsuda, Keisuke Ohta, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii, “Infrared spectroscopy for acetone and its dimer based on photoionization detection with tunable coherent vacuum-ultraviolet light, Chemical Physics Letters, 査読有、471、2009、50-53.
- (3) Masaki Hachiya, Yoshiyuki Matsuda, Ken-ichiro Suhara, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii, Infrared predissociation spectroscopy of cluster cations of protic molecules, $(\text{NH}_3)_n^+$, $n=2-4$ and $(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$, $n=2,3$, Journal of Chemical Physics, 査読有、129、2008、094306-1-8.
- (4) Hayato Hasegawa, Kenta Mizuse, Masaki Hachiya, Yoshiyuki Matsuda, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii, Infrared

spectroscopic observation of the isolated intermediate in the nucleophilic aromatic substitution reaction、*Angewandte Chemie International Edition*、査読有、47、2008、6008-6100.

- (5) Yoshiyuki Matsuda, Ayako Yamada, Ken-ichi Hanaue, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii、Catalytic action of a single water molecule in proton-migration reaction、*Angewandte Chemie International Edition*、査読有、*in press*.(2010).

[学会発表] (計 16 件)

- (1) 松田欣之、ホルムアミド-水クラスターの光イオン化ダイナミクス、化学反応経路探索のニューフロンティア、2009 年 9 月 25 日、愛知県愛知郡長久手町豊田理化学研究所
- (2) 松田欣之、山田綾子、三上直彦、藤井朱鳥、アセトン-水クラスターの真空紫外光イオン化誘起プロトンマイグレーション”第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月 22 日、名古屋大学
- (3) 松田欣之、前田理、山田綾子、藤井朱鳥、大野公一、ホルムアミド-水クラスターの真空紫外光イオン化誘起プロトン移動反応、第 89 回日本化学会春季年会、船橋 2009 年 3 月 27 日、千葉県船橋市日本大学
- (4) Yoshiyuki Matsuda, Daichi Sakai, Masaki Hachiya, Keisuke Ohta, Naohiko, Mikami, Asuka Fujii、Vibrational spectroscopies of size-selected neutral and cationic clusters based on vacuum-ultraviolet photoionization detection、*Gordon Research Conference, Molecular & Ionic Clusters*、2008 年 9 月 8 日、Aussois, France.
- (5) 松田欣之、蜂谷正樹、太田圭亮、酒井大地、三上直彦、藤井朱鳥、プロトン性分子クラスターにおける真空紫外光イオン化

誘起クラスター内プロトン移動、2008 年 6 月 2 日、第 24 回化学反応討論会、札幌市北海道大学

[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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 松田欣之
(Yoshiyuki Matsuda)
東北大学・大学院理学研究
科・助教

研究者番号：70400223

(2) 研究分担者 なし
()

研究者番号：

(3) 連携研究者 なし
()

研究者番号：