

## 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 4 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350001

 研究課題名（和文） 大サイズクラスターを用いた水-アルコール混合系における  
マイクロ相分離の赤外分光研究

 研究課題名（英文） An infrared spectroscopic study on microscopic phase separation  
in large-sized water-alcohol clusters

研究代表者

藤井 朱鳥 (FUJII ASUKA)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：50218963

研究成果の概要（和文）：水とアルコールの混合の様相を分子レベルで理解するために、水とメタノールの混合クラスターに着目し、その分子間構造を赤外分光法により調べた。まず水クラスターに比べて知見に乏しかったメタノールのみからなるクラスターに焦点を絞り、サイズ（構成分子数）10-50 の範囲で、その中性及びプロトン付加体が基本的に一次元水素結合鎖のみからなる単純な単環（プロトン付加体では二環）構造を取ることを明らかにした。続いてメタノール-水混合クラスターの構造を調べ、特定サイズにおいて水をメタノールが取り囲む包接構造が形成されることの実験的証拠を得た。

研究成果の概要（英文）：Infrared spectroscopy was applied to methanol-water mixed clusters to probe microscopic picture of water-alcohol mixture. At the first stage, we studied neutral and protonated methanol clusters, of which structures have not been well established in large sizes. We demonstrated that the clusters form simple cyclic structures (or bicyclic structures in the protonated clusters) in the size range of 10 - 50. At the second stage, we studied structures of methanol-water mixed clusters and confirmed that clathrate structures in which a water molecule is surrounded by methanol molecules are formed at specific sizes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2011 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2012 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	1,963,000

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：クラスター

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 水と（比較的アルキル鎖の短い）アルコールは任意の比で完全に混合することはよく知られている。しかし、分子レベルで考えた時、この2成分の混合は完全ではなく、むしろマイクロな相分離が生じていることが

混合エントロピーなどの熱力学測定、混合物の液体ジェットのエオン化による質量分析、そして蛍光X線分光等から示唆されている。しかし液体の分子間構造を実験により完全に明らかにする手段はなく、マイクロレベルにおける相分離の実態は未だに解明されてい

るとは言い難い。

(2) 気相クラスターは構成分子間の幾何構造を決定できる、結晶以外の唯一の系であり、2成分混合クラスターは混合溶液における分子間構造について有効な知見を与えるものと期待できる。しかし、一般に分光研究の対象となる気相クラスターのサイズ(構成分子数)は数分子と小さく、凝集相との大きな乖離が指摘されてきた。これに対し、申請者らは近年、数十から数百に及ぶ大きなサイズのクラスターにサイズ選択赤外分光を適用し、このサイズにおいても構造情報が引き出せることを立証してきた。これにより、水-アルコール混合系のマイクロ相分離を大きなクラスターにより検証する準備が整いつつあった。

## 2. 研究の目的

気相水-メタノール混合クラスターの赤外分光を行い、その分子間構造を明らかにする。これにより水分子とメタノール分子との混合の様相を分子レベルで解明することを目指す。

## 3. 研究の方法

大きな混合クラスターは多数の異性体を含み、その構造をスペクトルから直接決定することは実際上難しい。そこで、純粋な水クラスター(及びプロトン付加水クラスター)、純粋なメタノールクラスター(及びプロトン付加メタノールクラスター)のスペクトルと混合クラスターのスペクトルを比較し、混合クラスターのスペクトルが2種の単一成分クラスターのスペクトルの重ね合わせで表現できるか否かでマイクロ相分離の存在を検証することを計画した。研究は以下の3段階に分けて行う。

(1) 純粋な水クラスターのスペクトルは数百量体まで報告されているが、メタノールクラスターは10を超えるサイズ領域で報告がない。そこでまず、大きなサイズの中性、及びプロトン付加メタノールクラスターのスペクトルを測定し、その構造を調べる。

(2) クラスター構造が厳密に定まる、サイズ $\sim 10$ 程度までの混合クラスターのスペクトルを詳細に検討し、水素結合構造や余剰プロトンが存在した場合の優先付加サイトが2成分の混合比によりどのように変化するかを明らかにする。

(3) 大サイズの混合クラスターのサイズ選択赤外スペクトルを観測し、スペクトルの混合比依存性を単一成分クラスターのスペクトルをリファレンスにして解釈する。

## 4. 研究成果

(1) 大きなメタノールクラスターの赤外スペクトル

図1に中性メタノールクラスター( $\text{MeOH}_n$ ,  $n=10-40$ )のCH, OH伸縮振動領域のサイズ選択赤外スペクトルを示す。サイズ選択の

ため、クラスターにはメタノールと水素結合構造中で互換となるフェノール1分子を混入させている。共鳴多光子イオン化を用いて質量分析を行いながら赤外-紫外二重共鳴分光法を適用してサイズ選択スペクトルを得た(ただし、イオン後の解離によるサイズ不確定性が $0 \leq \Delta n \leq 10$ 程度存在する)。 $3400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の強いバンドは水素結合OH伸縮振動であり、 $3680 \text{ cm}^{-1}$ 付近に予想される自由OH伸縮振動は全く現れない。 $3000 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドはCH伸縮振動である。

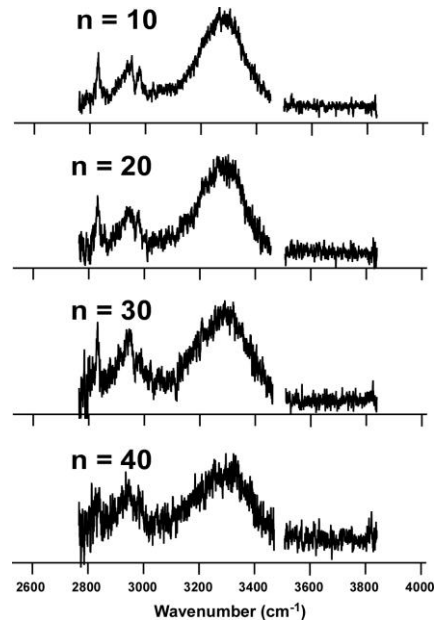


図1 中性メタノールクラスター( $\text{MeOH}_n$ ,  $n=10-40$ )のサイズ選択赤外スペクトル

観測されたスペクトルはこれまでに報告のある $n < 10$ の小サイズメタノールクラスターのスペクトルとほぼ同一であり、サイズ増大によるスペクトル変化がほとんど見られないことは、水素結合ネットワーク構造が本質的に等しいことを意味している。 $3 \leq n \leq 9$ のサイズ範囲でメタノールクラスターが水素結合による単環構造を取ることが知られており、今回測定された大きなサイズのスペクトルは、サイズ増大により複雑な高次ネットワーク構造が生じず、単純に環サイズの増大のみが起きる事を示している。水素結合OH伸縮振動バンドの成分分解解析を行い、水素結合鎖の枝分かれの寄与は非常に小さく、分岐部に相当する3配位サイトは全分子数の10%に満たないことが分かった。これは単環に側鎖がほとんど生じていないことを意味している。また、今回測定したクラスターの水素結合OHのバンドの中心振動数は無限長の1次元水素結合鎖からなる固体のそれに良く一致しているが、液体のメタノールの水素結合OHバンドの振動数は $100 \text{ cm}^{-1}$ 程も

高い。水素結合の低波数シフトは協同効果による水素結合強度増大を反映しており、液体メタノールの高い振動数は、液体の(平均)水素結合鎖長が今回測定した最小サイズのクラスター( $n \sim 10$ )よりもかなり短いことを示唆しており、過去の分子動力学計算の結論とも一致している。

質量分析手法により厳密なサイズ選択が可能なプロトン付加メタノールクラスター  $H^+(MeOH)_n$  についても  $n=10-50$  のサイズ領域でスペクトルを測定し、 $n \geq 30$  のサイズ領域で余剰プロトンの影響がほぼ消失し、中性クラスターと同じスペクトル(実効的に同じ水素結合構造)となることを見いだしている。

これらの測定により、混合クラスター解釈のスペクトル計測を完了できた。

(2) サイズ $\sim 10$ 領域の水-メタノール混合クラスターの赤外スペクトル

詳細な理論計算が可能なサイズ $\sim 10$ 領域における2成分の混合の様子を探るため、厳密なサイズ選択が行えるプロトン付加水-メタノールクラスター  $H^+(H_2O)_m(MeOH)_n$  の赤外分光を行った。 $n=1$ ,  $m=8-10$  の  $3 \mu m$  領域におけるスペクトルを図2に示す。

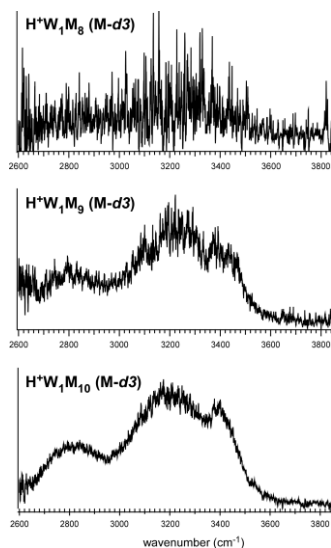


図2 プロトン付加水-メタノール混合クラスターの赤外スペクトル

スペクトルの特徴を明確にするために、メタノールのメチル基を重水素化し、CH伸縮振動を観測領域から除いている。従って、現れているバンドは全てOH伸縮振動である。メタノールは水よりプロトン親和力が大きいので、余剰プロトンはメタノールに付加するが、 $n \geq 9$  ではプロトンを受け取ってヒドロニウムイオン( $H_3O^+$ )となった水分子を円環構造のメタノールが包摂する特殊な構造に変化することが、これまで質量分析や理論計算から示唆されてきた。今回測定した  $n \geq 9$  のスペ

クトルにおいて、 $2800 \text{ cm}^{-1}$  付近に明瞭なバンドが観測され、これはヒドロニウムイオンの水素結合したOH伸縮振動数にほぼ一致している。これは水とメタノールが形成する包摂構造の分光学的な証拠であると考えられる。

(3) 大きなサイズの水-メタノール混合クラスターに関しては、現在測定中である。既知の水クラスターのスペクトル及び本研究で新たに測定したメタノールクラスターのスペクトルとの比較により、水素結合構造を検討する予定である。

## 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 20 件)

(1) Tomohiro Kobayashi, Ryunosuke Shishido, Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Jer Lai Kuo, Structures of hydrogen bond networks formed by a few tens of methanol molecules in the gas phase: Size-selective infrared spectroscopy of neutral and protonated methanol clusters, Phys. Chem. Chem. Phys. in press.

DOI: 10.1039/c3cp50985k 査読有.

(2) Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Characterization of a solvent-separated ion-radical pair in cationized water networks: Infrared photodissociation and Ar attachment experiments for water cluster radical cations  $(H_2O)_n^+$  ( $n=3-8$ ) J. Phys. Chem. A 117, 929-938 (2013).

DOI:dx.doi.org/10.1021/jp311909h 査読有.

(3) Toru Hamashima, Ying-Cheng Li, Michael C. H. Wu, Kenta Mizuse, Tomohiro Kobayashi, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, Folding of the hydrogen bond networks of  $H^+(CH_3OH)_7$  with rare gas tagging, J. Phys. Chem. A 117, 101-107 (2013).

DOI:dx.doi.org/10.1021/jp3114545 査読有.

(4) Ryunosuke Shishido, Jer-Lai Kuo, Asuka Fujii, Structures and dissociation channels of protonated mixed clusters at around a small magic number: Infrared spectroscopy of  $((CH_3)_N)_n-H^+-H_2O$  ( $n=1-3$ ), J. Phys. Chem. A 116, 6740-6749 (2012).

DOI:dx.doi.org/10.1021/jp3026144 査読有.

(5) Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Tuning of the internal energy and isomer distribution in small protonated water clusters  $H^+(H_2O)_{4-8}$ : An application of inert gas messenger technique, J. Phys. Chem. A 116, 4868-4877 (2012).

DOI:dx.doi.org/10.1021/jp302030d 査読有.

(6) Asuka Fujii, Hiromasa Hayashi, Seiji

- Tsuzuki, Preference of the monodentate contact in the CH/ $\pi$  interaction between an alkyl group and a single phenyl ring: Stable structures of benzene-ethane clusters, *Chem. Phys. Lett.* 537, 11-15 (2012).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.005> 査読有.
- (7) Toshihiko Maeyama, Keiji Yoshida, Asuka Fujii, Size-dependent metamorphosis of electron binding motif in cluster anions of primary amide molecules, *J. Phys. Chem. A* 116, 3771-3780 (2012).  
DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp204621x](http://dx.doi.org/10.1021/jp204621x) 査読有.
- (8) Yoshiyuki Matsuda, Kunihiro 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.* 14, 712-719 (2012).  
DOI: [10.1039/c1cp22953b](http://dx.doi.org/10.1039/c1cp22953b) 査読有.
- (9) Kenta Mizuse, Yuta Suzuki, Naohiko Mikami, Asuka Fujii, Solvation-induced  $\sigma$ -complex structure formation in the gas phase: A revisit to the infrared spectroscopy of  $[\text{C}_6\text{H}_6-(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ , *J. Phys. Chem. A* 115, 11156-11161 (2011).  
DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp202680x](http://dx.doi.org/10.1021/jp202680x) 査読有.
- (10) Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Structural origin of the antimagic number in protonated water clusters  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ : Spectroscopic observation of the "missing" water molecule in the outermost hydration shell, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 2130-2134 (2011).  
DOI: [dx.doi.org/10.1021/jz200996q](http://dx.doi.org/10.1021/jz200996q) 査読有.
- (11) Asuka Fujii, Hiromasa Hayashi, Jae Woo Park, Takaki Kazama, Naohiko Mikami, Seiji Tsuzuki, Experimental and theoretical determination of the accurate CH/ $\pi$  interaction energies in the benzene-alkane clusters: Correlation between interaction energy and polarizability, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 14131-14141 (2011).  
DOI: [10.1039/c1cp20203k](http://dx.doi.org/10.1039/c1cp20203k) 査読有.
- (12) Kenta Mizuse, Jer-Lai Kuo, Asuka Fujii, Structural trends of ionized water networks: Infrared spectroscopy of water cluster radical cations  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=3-11$ ), *Chem. Sci.* 2, 868-876 (2011).  
DOI: [10.1039/c0sc00604a](http://dx.doi.org/10.1039/c0sc00604a) 査読有.
- (13) Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Infrared photodissociation spectroscopy of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{M}_m$  ( $\text{M}=\text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{and CH}_4$ ): messenger-dependent balance between  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}_5^+$  core isomers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 7098-7104 (2011).  
DOI: [10.1039/c1cp20207c](http://dx.doi.org/10.1039/c1cp20207c) 査読有.
- (14) Toru Hamashima, Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Spectral signatures of 4-coordinated sites in water clusters: Infrared spectroscopy of phenol- $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $20 < n < 50$ ), *J. Phys. Chem. A* 115, 620-625 (2011).  
DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp111586p](http://dx.doi.org/10.1021/jp111586p) 査読有.
- (15) Kenta Mizuse, Naohiko Mikami, Asuka Fujii, Infrared spectra and hydrogen-bonded network structures of large protonated water clusters  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=20-200$ ), *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 10119-10122 (2010).  
DOI: [10.1002/anie.201003662](http://dx.doi.org/10.1002/anie.201003662) 査読有.
- (16) Satoshi Maeda, Yoshiyuki Matsuda, Shinichi Mizutani, Asuka Fujii, Koichi Ohno, Long-range migration of a water molecule to catalyze a tautomerization in photoionization of the hydrated formamide cluster, *J. Phys. Chem. A* 114, 11896-11899 (2010).  
DOI: [10.1021/jp107034y](http://dx.doi.org/10.1021/jp107034y) 査読有.
- (17) Kenta Mizuse, Hayato Hasegawa, Naohiko Mikami, Asuka Fujii, Infrared and electronic spectroscopy of benzene-ammonia cluster radical cations  $[\text{C}_6\text{H}_6-(\text{NH}_3)_{1,2}]^+$ : Observation of isolated and microsolvated  $\cdot$ -complexes, *J. Phys. Chem. A* 114, 11060-11069 (2010).  
DOI: [10.1021/jp1009466](http://dx.doi.org/10.1021/jp1009466) 査読有.
- (18) Dan Bing, Toru Hamashima, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, Anticooperative effect induced by mixed solvation in  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m+n=5$  and  $6$ ): A theoretical and infrared spectroscopic study, *J. Phys. Chem. A* 114, 8170-8177 (2010).  
DOI: [10.1021/jp104931t](http://dx.doi.org/10.1021/jp104931t) 査読有.
- (19) Yoshiyuki Matsuda, Ayako Yamada, Ken-ichi Hanaue, Naohiko Mikami, Asuka Fujii, Catalytic action of a single water molecule in a proton-migration reaction *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 4898-4901 (2010).  
DOI: [10.1002/anie.201001364](http://dx.doi.org/10.1002/anie.201001364) 査読有.
- (20) Dan Bing, Toru Hamashima, Quoc Chinh Nguyen, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, Comprehensive analysis on the structure and proton switch in  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m+n=5$  and  $6$ ). *J. Phys. Chem.* 114, 3096-3102 (2010).  
DOI: [10.1021/jp9082689](http://dx.doi.org/10.1021/jp9082689) 査読有.

(1)小林知広、宍戸龍之介、藤井朱鳥、Jer-Lai Kuo, 大サイズ中性及びプロトン付加メタノールクラスターの赤外分光, 第6回分子科学討論会, 平成24年9月19日, 東京大学本郷キャンパス、東京.

(2) Tomohiro Kobayashi, Ryunosuke Shishido, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, Infrared spectroscopy of large-sized neutral and protonated clusters, 67th International symposium on Molecular spectroscopy, June 19, 2012, Ohio state university, Columbus, USA.

(3)Asuka Fujii, Hydrogen bond networks of water probed by large-sized clusters in the gas phase, 19th International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research", Sept. 14, 2011, Gottingen, Germany.

(4) Asuka Fujii, Hydrogen bond networks of water probed by large-sized clusters in the gas phase, Workshop on exploring the structure and dynamics of water at interfaces, July 16, 2011, National Center for Theoretical Science, Tainan, Taiwan.

(5) Toru Hamashima, Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, Hydrogen bond ring opening and closing in protonated methanol probed by infrared spectroscopy with and without Ar tagging, 66th International symposium on Molecular spectroscopy, June 20, 2011, Ohio state university, Columbus, USA.

(6) Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of size-selected large water clusters, Pacificchem 2010, Dec. 15, 2010, Honolulu, USA.

(7) Asuka Fujii, Ionic clusters-Overview, Molecular and ionic clusters conference, Sept. 6, 2010, Atama Kougen Resort Hotel Bernatio, Niigata, Japan.

(8) Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of water cluster radical cations  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=3$  to 11), OSU international symposium on molecular spectroscopy, June 21, 2010, Ohio Sate university, Ohio, USA.

(他51件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.qclab.chem.tohoku.ac.jp/>

(1)研究代表者

藤井 朱鳥 (FUJII ASUKA)  
東北大学 大学院理学研究科 准教授  
研究者番号 : 50218963

(2)研究分担者

無 ( )

研究者番号 :

(3)連携研究者

無 ( )

研究者番号 :