

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288002

研究課題名(和文)大サイズクラスターを用いた水の余剰電子捕捉機構の赤外分光研究

研究課題名(英文)An infrared spectroscopic study on the excess electron binding motif in the large-sized water clusters

研究代表者

藤井 朱鳥 (Fujii, Asuka)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50218963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：水クラスターアニオンは溶媒和電子のミクロモデルである。その余剰電子の捕捉様式については、クラスター内部に電子を捕捉する内部型と表面に捕捉する表面型の2種が考えられるが、これまで赤外分光と光電子分光により決定されたクラスターにおける電子捕捉様式には矛盾があり、大きな未解決問題が生じている。本研究では表面型と類似する、カチオンを表面に捕捉した大サイズ水クラスターの赤外分光を行い、余剰電荷捕捉のために数十個の水分子により形成される水素結合ネットワークに生じる分極が赤外スペクトル構造に与える影響を解明する。また、水クラスターアニオンに対する赤外分光法の適用を大サイズまで拡張することを試みる。

研究成果の概要(英文)：Water cluster anions are a model system of the solvated electron. They have two isomer types; one is the interior type, in which the excess electron is trapped in the cavity of the cluster. Another is the surface type, in which the excess electron is bound on the surface. Though the assignment of the isomer types has been performed by infrared and photoelectron spectroscopies, their conclusions have been inconsistent. In the present study, we carried out infrared spectroscopy of large water clusters which hold a cation on their surface through a single contact water molecule. Their hydrogen bond networks are expected to be similar to those of the surface type water cluster anions. In these clusters, the hydrogen bond networks are strongly polarized to stabilize the cation. We discuss the influence of the water network polarization on the infrared spectra. In addition, we try to extend infrared spectroscopy of water cluster anions to the larger size region.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター 水 赤外分光 溶媒和電子 アニオン

1. 研究開始当初の背景

余剰電子を持つ水クラスター（水クラスターアニオン、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ）は凝集相における溶媒和電子のモデルとして強い興味を持たれ、その構造や電子束縛エネルギーのクラスターサイズ(n)依存性等は非常に多くの実験・理論的研究の対象となってきた。

水クラスターアニオンにおける余剰電子の捕捉様式については、クラスター内部に電子を捕捉する「内部型」とクラスター表面に電子を捕捉する「表面型」の2種が考えられる。光電子分光によって、水アニオンクラスターには、同サイズでも電子束縛エネルギーの異なる3種の異性体系列が存在することが確認されている。このうち、最安定のクラスターとされる系列については、小サイズでは赤外分光が適用され、理論計算との比較を含む徹底的な解析から「表面型」構造を取ることが結論されている。さらに $n=24$ までは赤外スペクトルの定性的類似性から「表面型」捕捉が続いているものと解釈されている。しかし同系列の光電子分光は、サイズ増大の結果、電子束縛エネルギーがバルクの水のそれに収斂することを示しており、これはこの系列が「内部型」電子捕捉に対応することを示唆している。

このように、水クラスターアニオンでは、電子捕捉様式という非常に基本的な点において大きな未解決問題が生じており、特に構造決定の最有力手段である赤外分光研究については、スペクトル解釈を含めて、さらなる検証が求められている。

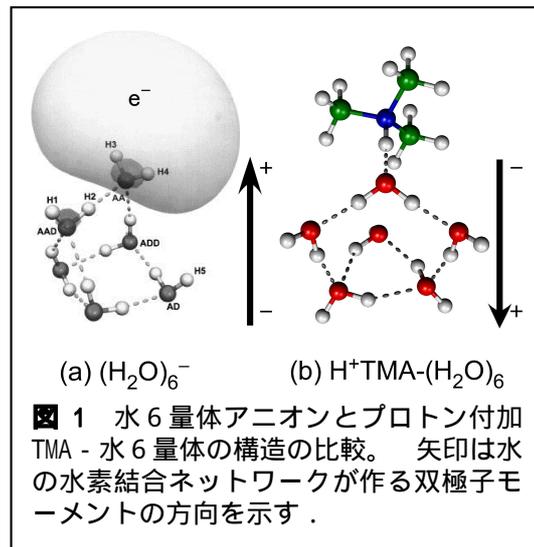
2. 研究の目的

(1) サイズが $n \sim 10$ を越える領域では理論計算による広範囲の安定構造探索が事実上不可能である。そのため、過去の水アニオンクラスターの赤外分光研究では、小サイズで特定されている、電子捕捉サイトに局在した振動のマーカーバンドを注視し、より大きなサイズにおけるこのバンドの出現により、電子捕捉様式を推定してきた。これに対し、本研究では、「表面型」のクラスターアニオンでは、余剰電子を保持するために水素結合ネットワーク全体が大きく分極することに着目する。「表面型」と類似する、カチオンを表面で捕捉した大サイズ水クラスターの赤外分光を行い、表面の余剰電荷を安定化するために数十個の水分子から成る水素結合ネットワークが分極した際に生じる特徴的なスペクトル構造を特定する。それとの比較から、過去の水クラスターアニオンのスペクトルを再解釈する。

(2) 水アニオンクラスター自身の赤外分光を $n=200$ という大きなサイズにまで拡張し、(1)の結果を参照しながら、電子捕捉様式のサイズによる変化を捉えることに挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 表面に局在した正電荷により水の水素結合ネットワークが強く分極すると予想される系として、図1に示すように、余剰電荷部位との接触が水素結合1配位に限定される、プロトン付加トリメチルアミン(TMA)・水クラスター($\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に着目する。その赤外スペクトルをOH伸縮振動領域について測定する。中性及びプロトン付加水クラスターなど、水素結合構造について知見が得られているクラスターのスペクトルとの比較から、強く分極した水の水素結合ネットワークに特徴的な水素結合OH伸縮バンドの特定を行う。



また同サイズのスペクトル間の類似性から過去に測定された水クラスターアニオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n < 25$)における「表面型」電子捕捉の有無とそのサイズ依存性を検討する。

(2) 大きなサイズの水クラスターアニオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 生成用に高圧ジェットノズルを用いたクラスター源を開発し、生成クラスターの異性体分布を光電子分光法により確認する。広いサイズ領域($n=20-200$)に渡り、サイズ選択した $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の水素結合ネットワーク構造をOH伸縮振動領域の赤外スペクトル観測により調べる。

4. 研究成果

(1) 大きく分極した水の水素結合ネットワークによる赤外スペクトルの観測

プロトン付加トリメチルアミン・水クラスター $\text{H}^+\text{TMA}-(\text{H}_2\text{O})_n$ のOH伸縮振動領域赤外スペクトルを $n=1-21$ のサイズ範囲で観測した。サイズ $n=1-3$ の実測スペクトルを理論シミュレーションの結果と共に図2に示す。非調和結合による倍音、結合音バンドの出現を考慮すると、 $n=1, 2$ のスペクトルはいずれも単一の構造で帰属される。また、 $n=3$ は自由OH振動バンドより2種の安定異性体が混在していることが分かる。いずれのサイズでもTMAからのプロトン移動は起きず、単一の水素結合で余剰プロトンに結合した

水のネットワークが大きな分極を持つように発展していく様子が分かる。

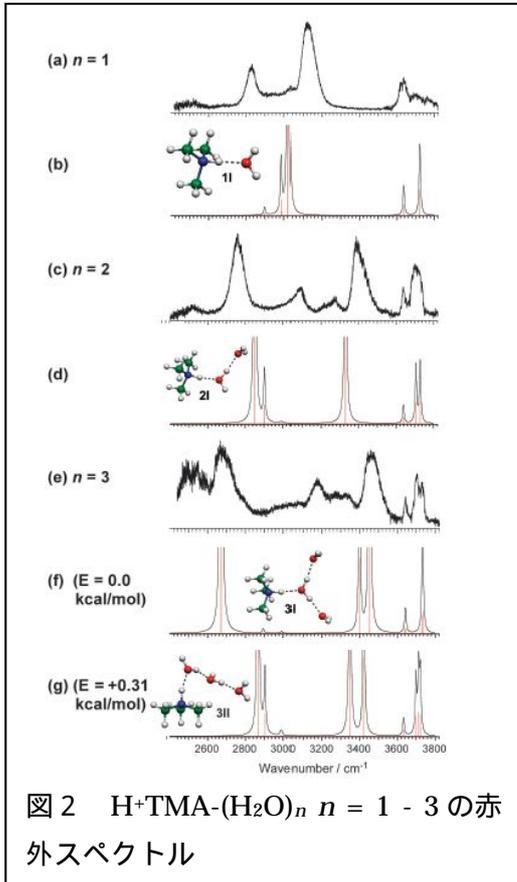


図2 H⁺TMA-(H₂O)_n n = 1 - 3 の赤外スペクトル

$n \geq 4$ では可能な異性体構造が指数関数的に増大するので、異性体の統計重率に基づく分布を仮定して平均スペクトルを計算し、実測スペクトルとの良い一致を得た。

$n = 6$ までの安定異性体の水クラスター部分が持つ双極子モーメントの分布を図3に示す(双極子モーメント(縦軸)の単位 δ はおおよそ単体の水1分子の双極子モーメントに等しい($1\delta = 1.5\text{ D}$))。ほとんどの異性体で $d=3\sim 6$ 程度の大きな双極子モーメントが水部に存在し、水の「表面」に位置した余剰プロトン安定化させるために水のネットワークが大きく分極していること表している。

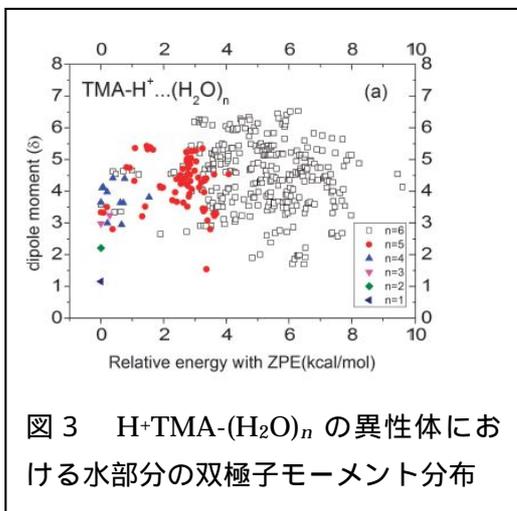


図3 H⁺TMA-(H₂O)_n の異性体における水部分の双極子モーメント分布

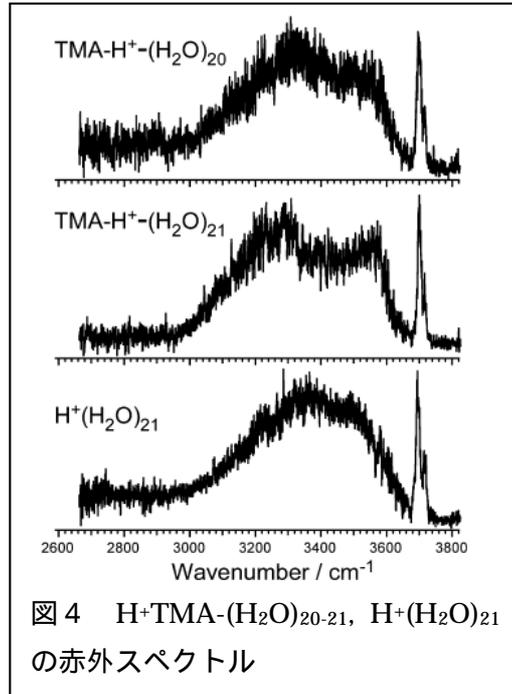


図4 H⁺TMA-(H₂O)₂₀₋₂₁, H⁺(H₂O)₂₁ の赤外スペクトル

H⁺TMA-(H₂O)₂₀₋₂₁ の赤外スペクトルを籠状構造が知られている H⁺(H₂O)₂₁ のそれと共に図4に示す。水素結合OH伸縮振動領域のスペクトルは明らかに異なり、H⁺TMA-(H₂O)₂₀₋₂₁ には 3200cm⁻¹ に特徴的なバンドが生じていることが分かる。このバンド位置は過去に「表面型」(H₂O)_n⁻で余剰電子と結合する水の1分子サイトに特徴的な振動として帰属されたバンドの振動数と一致している。このバンドが継続して見られることから(H₂O)_n⁻では $n = \sim 25$ までは水クラスターの表面に電子が捕捉されていると結論されてきた。しかし、本研究の結果は、 $n = \sim 20$ サイズにおいては、水の水素結合ネットワークが全体として大きく分極してさえいれば、同様のバンドが出現する可能性を示している。すなわち、(H₂O)_n⁻の $n = \sim 20$ 付近では、余剰電子が必ずしも表面の外側に捕捉されるのではなく、表面から一部が内部に浸透した「内部型」への過渡的状況にあっても、まだ余剰電子がクラスターの中心には至らず、水素結合ネットワークが全体として分極していれば、過去に観測された赤外スペクトルと矛盾を来さないことが示唆された。

(2) 大きなサイズの水クラスターアニオンの赤外分光

上述の結果に続いて、大サイズの水クラスターアニオンの赤外分光を試みた。プロトン付加水クラスターでは $n = 200$ までを生成できる高圧ジェットバルブを用い、低速電子銃またはパルス放電との組み合わせにより大サイズ水クラスターアニオンの生成をまず行った。しかし、イオン検出器と直線配置の四重極質量分析器を用いてクラスターのサイズ選択を行った結果、イオンと共に生成する極めて多量の電子が同時に検出器に入り、

その干渉のため、アニオン検出がどうしても行いうことが出来なかった。

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 15 件)

1. Dandan Wang, Asuka Fujii, Spectroscopic observation of two-center three-electron bonded (hemi-bonded) structures of $(\text{H}_2\text{S})_n^+$ clusters in the gas phase. *Chem Sci.* **8**, 2667-2670 (2017). DOI: 10.1039/c6sc05361k 査読有
2. Dandan Wang, Asuka Fujii, Structures of protonated hydrogen sulfide clusters, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$, highlighting the nature of sulfur-centered intermolecular interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 2036-2043 (2017). DOI : 10.1039/6cp7342e 査読有
3. Takuto Shimamori, Jer-Lai Kuo, Asuka Fujii, Stepwise internal energy change of protonated methanol clusters by using the inert gas tagging. *J. Phys. Chem. A* **120**, 9203-9208 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b10140 査読有
4. Kun-Lin Ho, Lo-Yun Lee, Marusu Katada, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, An ab initio anharmonic approach to study vibrational spectra of small ammonia clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 30498-30506 (2016). DOI: 10.1039/c6cp05537k 査読有
5. Min Xie, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic investigation of the acidic CH bonds in cationic n-alkanes: Pentane, hexane, and heptane. *J. Phys. Chem. A* **120**, 6351-6356 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05567 査読有
6. Takashi Chiba, Katsuhiko Okuyama, Asuka Fujii, Observation of evidence for the $\pi^*-\sigma^*$ hyperconjugation in the S1 state of o-, m-, and p-fluorotolunes by double resonance infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **120**, 5573-5580 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05171 査読有
7. Yoshiyuki Matsuda, Hiroyuki Harigaya, Min Xie, Kaito Takahashi, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic investigations of cationic ethanol, propanol, and butanol. *Chem. Phys. Lett.* **640**, 215-218 (2015). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.10.044 査読有
8. Ryunosuke Shishido, Ying-Cheng Li, Chen-Wei Tsai, Dan Bing, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, An infrared spectroscopic and theoretical study on $(\text{CH}_3)_3\text{N-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, n=1-22: highly polarized hydrogen bond networks of hydrated clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 25863-25876 (2015). DOI: 10.1039/c5cp01487e 査読有
9. Masato Morita, Yoshiyuki Matsuda, Tomoya Endo, Naohiko Mikami, Asuka Fujii, Kaito Takahashi, Hyperconjugation in diethyl ether cation versus diethyl sulfide cation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 23602-23612 (2015). DOI: 10.1039/c5cp03765d 査読有
10. Ying-Cheng Li, Toru Hamashima, Ryoko Yamazaki, Tomohiro Kobayashi, Yuta Suzuki, Kenta Mizuse, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, Hydrogen-bonded ring closing and opening of protonated methanol clusters $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ (n =4-8) with the inert gas tagging. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22042-22053 (2015). DOI: 10.1039/c5cp03379a 査読有
11. Min Xie, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic investigation of photoionization-induced acidic C-H bonds in cyclic ethers. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5668-5675 (2015). DOI:

- 10.1021/acs.jpca.5b03406 査読有
12. Yoshiyuki Matsuda, Tomoya Endo, Naohiko Mikami, Asuka Fujii, Masato Morita, Kaito Takahashi, The large variation in acidity of diethyl ether cation induced by internal rotation about a single covalent bond. *J. Phys. Chem. A* **119**, 4885 – 4890 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02604 査読有
 13. Toshihiko Maeyama, Izumi Yagi, Keiji Yoshida, Asuka Fujii, Naohiko Makami, Photodetachment spectroscopy of fluorenone radical anions microsolvated with methanol: Rationalizing the anomalous solvatochromic behavior due to hydrogen bonding. *J. Phys. Chem. A* **119**, 3721-3730 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b01147 査読有
 14. Takuto Shimamori, Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of warm and neutral phenol-water clusters. *J. Phys. Chem. A* **119**, 1315-1322 (2015). DOI: 10.1021/jp512495v 査読有
 15. Aditi Bhattacharjee, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, Sanjay Wategaonkar, Acid-base formalism in dispersion-stabilized S-H---Y (Y=O, S) hydrogen-bonding interactions. *J. Phys. Chem. A* **119**, 1117-1126 (2015). DOI: 10.1021/jp511904a 査読有
- [学会発表](計 51 件)
1. 藤井朱鳥、大きな水素結合クラスターの赤外分光、第 39 回溶液化学シンポジウム 2016 年 11 月 10 日 産業技術総合研究所(つくば市)
 2. Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of protonated hydrogen sulfide clusters. ~ What is difference between H₂S and H₂O? ~ WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems, Sept. 26, 2016, Tokyo Institute of Technology (Yokohama).
 3. Takuto Shimamori, Asuka Fujii, Jer-lai Kuo, Stepwise internal energy control for protonated methanol clusters by using the inert gas tagging. 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 23, 2016, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign (USA).
 4. Kun-Lin Ho, Marusu Katada, Jer-lai Kuo, Asuka Fujii, An ab initio approach to analyze Fermi resonance in ammonia clusters. 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 23, 2016, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign (USA).
 5. Marusu Katada, Po-Jen Hsu, Asuka Fujii, Jer-lai Kuo, An infrared spectroscopic study on the formation of the hydrogen bond inclusion structures in the protonated methanol water clusters. 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 23, 2016, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign (USA).
 6. Takashi Chiba, Katsuhiko Okuyama, Asuka Fujii, Hyperconjugation in the S₁ state of substituted fluorotoluenes probed by infrared spectroscopy. 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 21, 2016, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign (USA).
 7. Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic study for the hydrated clusters of pentane cations. 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 21, 2016, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign (USA).

8. Yoshiyuki Matsuda, Min Xie, Asuka Fujii, Infrared spectroscopic investigation on CH bond acidity in cationic alkanes. 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 21, 2016, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign (USA).
9. Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii, Kaito Takahashi, Infrared spectroscopic study for the hyperconjugation in the diethylether and diethylsulfide cations, Gordon Research Conference, Molecular and Ionic Clusters, Jan. 17-22, 2016, Four Points Sheraton, Ventura, (USA).
10. Takuto Shimamori, Jer-lai Kuo, Asuka Fujii, Stepwise internal energy control for protonated methanol clusters by using the inert gas tagging. Gordon Research Conference, Molecular and Ionic Clusters. Jan. 17-22, 2016, Four Points Sheraton, Ventura (USA).
11. Ryunosuke Shishido, Ying Cheng Li, Asuka Fujii, Jer-Lai Kuo, Anharmonic coupling among excess proton vibration in protonated binary clusters. Gordon Research Conference, Molecular and Ionic Cluster, Jan. 17-22, 2016, Four Points Sheraton, Ventura (USA).
12. Asuka Fujii, Temperature dependence of hydrogen bond network structures probed by infrared spectroscopy of gas phase clusters. Symposium #438 “Developments of spectroscopic investigation of intermolecular interactions and dynamics of molecular clusters”, Pacificchem 2015, Dec. 15, 2015, Hawaii Convention Center, Honolulu (USA).
13. Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of neutral and protonated methanol clusters: Size and temperature dependence of the hydrogen bond network. Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy, July 18, 2015, The University of Tokyo, Tokyo.
14. Asuka Fujii, Infrared Spectroscopy of Large Hydrogen-Bonded Clusters. 11th Asian International Symposium on Atomic and Molecular Physics, Oct. 8, 2014, Tohoku University, Sendai.
15. Asuka Fujii, Infrared Spectroscopy of Protonated Clusters: From Dimers to Large Sizes. Gordon Research Conference “Molecular and Ionic Clusters”, May 1st., 2014, Renaissance Tuscany Il Ciocco Resort, Lucca (Italy).
- 他 36 件

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.qclab.chem.tohoku.ac.jp/>

- 6 . 研究組織
(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)連携研究者
前山 俊彦 (MAEYAMA TOSHIHIKO)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：20250673
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