

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05029

研究課題名(和文) レーザー分光と多変量解析の融合による質量選別クラスターの赤外吸収断面積の観測

研究課題名(英文) Laser spectroscopy and multivariate analysis to observe infrared absorption cross section of size-selected clusters

研究代表者

松本 剛昭 (Matsumoto, Yoshiteru)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：30360051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、水素結合クラスターの赤外吸収断面積を質量選別して観測する手法を開発することを目的とした。クラスターサイズ分布を観測するための光イオン化飛行時間型質量分析装置を開発し、さらに二次元相関分光法の高分解能化を目指してPython環境下でソフトウェアを開発した。ピロールクラスターのNH伸縮振動領域の赤外スペクトルは、小サイズおよび巨大サイズのクラスターに由来する幅の狭いバンドおよびブロードバンドから成る。これを二次元相関分光法で解析することで各バンドのクラスターサイズを帰属できた。特にブロードバンドについては、異なる構造をもつ2種類の巨大クラスターによるものであることを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

100~1000分子からなる巨大クラスターは、大型計算機を用いた高精度な分子振動計算のためのベンチマークとなり得る。クラスター構造を決定するには実測の赤外スペクトルを説明する理論が必要である。数分子のクラスターであれば、近年進展が目覚ましい非調和振動計算を適切な基底関数で行うことで良好な結果が得られる。一方、同様の取扱いを巨大サイズに適用することは、計算機への負荷を考慮すると現実的ではない。近い将来、大型計算機に対応したアルゴリズムおよび非調和振動理論が開発されるはずである。そこでの結果を評価するには信頼性の高い実測結果が必須であり、我々の巨大クラスターの赤外スペクトルはその筆頭となり得る。

研究成果の概要(英文)：This study intends to develop a mass-selection technique with the observation of IR absorption cross-section for hydrogen-bonded clusters. We developed a time-of-flight mass-selection apparatus with laser ionization and software made by Python programming environment to obtain high-resolution two-dimensional correlation spectroscopy. IR spectra of pyrrole clusters in the NH stretching region consists of narrow and broad bands due to small and large size clusters, respectively. Analyses by two-dimensional correlation spectroscopy revealed assignment of the observed bands. A broad band especially is found out to consist of two bands due to large clusters with different hydrogen-bonded structures.

研究分野：物理化学

キーワード：分子クラスター 赤外分光 二次元相関分光 水素結合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

キャビティリングダウン分光法 (Cavity Ring-Down Spectroscopy、以下 CRDS) は多重反射型の長光路吸収分光法であり、吸光度 10^{-6} 以下の精度でスペクトルを観測できる。我々は、低濃度の気体を高感度に検出できる CRDS の特徴を生かして、超音速ジェット中に $\sim 10^{-10}$ mol/L で生成する水素結合クラスターの赤外吸収を観測してきた。3 μm 帯の XH 伸縮振動 (X = C, N, O) の観測と振動理論解析の併用により、ピロールの 2-4 量体から NH_3 の 1000 量体まで様々な水素結合クラスターの構造を解明してきた。

CRDS の長所は、吸収断面積を絶対値として観測できることである。では水素結合クラスターの赤外分光で、絶対吸収断面積を観測できる利点は何か？それは、凝集相の構造を再現するクラスターのサイズ (分子数) を実験的に決定できることである。例えば NH_3 クラスターの赤外スペクトルでは、平均サイズが $\langle n \rangle = 100$ から 1000 へと増加すると、 ν_1 と ν_3 の強度比が 1:3 から 1:10 へと増大する。これは、サイズ増加に伴い結晶構造へと近づくことで ν_1 が徐々に赤外不活性となることから説明される。凝集相結晶での強度比は 1:50 なので、この値に一致するクラスターが凝集相の構造を再現する。そのサイズを知るには、絶対吸収断面積の観測から得られる ν_1 と ν_3 の強度比をサイズごとにプロットし、凝集相の 1:50 へと収斂する過程を明らかにすればよい。さらに、強度比ではなく ν_3 のみに注目した場合でも、絶対吸収断面積が凝集相のものへと収斂する過程をプロットすれば、強度比の場合と同様の解析が可能となる。

一方 CRDS は、様々なクラスター種の吸収バンドが重複して赤外スペクトルに観測されてしまう短所がある。そのため、サイズ情報をスペクトルから得るのが難しい。CRDS で測定された赤外スペクトルを呈するクラスターの平均サイズは、他の先行研究による質量選別赤外スペクトルとの比較で得られた結果であり、厳密なものとは言えない。したがって凝集相の構造を再現するクラスターのサイズを決定するには、厳密にクラスターサイズを選別する方法を導入する必要がある。そこで本研究課題では、CRDS による赤外分光と飛行時間型の質量分析法を組み合わせ、赤外と質量の 2 種類のスペクトルから質量選別赤外スペクトルを導く新たな手法を提案する。

2. 研究の目的

本研究では、水素結合クラスターの赤外吸収断面積の絶対値を質量選別して観測するための手法を開発する。超音速分子線中の NH_3 クラスターを対象として、真空紫外光イオン化を用いた飛行時間型質量分析法により、クラスターサイズ分布を質量スペクトルとして観測する。さらに同じサイズ分布のもとで、IR-CRDS により赤外スペクトルも同時に観測する。これら 2 種類のスペクトルに多変量解析として名高い二次元相関分光法 (2D Correlation Spectroscopy、以下 2D-COS) を適用し、赤外-質量間でのスペクトル強度相関を計算することでクラスターサイズごとに赤外吸収断面積の絶対値を導出する。

3. 研究の方法

(1) 超音速ジェット法によるクラスター生成

研究対象である分子クラスターは、真空チャンバーと電磁パルスバルブ、試料混合ガスを用いた超音速ジェット法により生成した。ステンレス製の真空チャンバーは、ロータリーポンプおよび油拡散ポンプを用いて 3×10^{-6} Torr の低圧とした。チャンバー内部に電磁パルスバルブ (General Valve series 9) を設置し、チャンバー外から試料ガスを送り込む。試料混合ガスは、対象分子の蒸気濃度が 1% 以下となるようにヘリウムガスで希釈したものである。これの背圧 (押し圧) を 2 気圧ほどにして、電磁パルスバルブの小穴 (~ 1 mm) から真空チャンバー中に噴出する。ここで得られる気体の分子流を超音速ジェット流とよぶ。超音速ジェット中には様々なサイズのクラスターが生成されるが、そのサイズ分布は試料混合ガスの濃度比と背圧を変化させることで制御することができる。希釈用に使うヘリウムに対して対象分子の濃度が高くなるほどその分子が集合したクラスターのサイズは大きくなる。また、試料ガスの背圧が高いほど超音速ジェットの冷却効率が向上するためにクラスターサイズは大きくなる。試料ガスの濃度と背圧をパラメータとしてクラスター生成を制御しながら、下記に示す赤外分光を行う。

(2) 赤外キャビティリングダウン分光法

2 枚の高反射率凹面鏡 (反射率は $2.8 \mu\text{m}$ のレーザー光に対して 99.95%) を 600 mm の間隔で向かい合わせて共振器を作る。この共振器を作る凹面鏡は、クラスターを生成するために用いる真空チャンバーの光学窓としても使われる。共振器の中心軸は、クラスターを生成するための電磁パルスバルブの先端から 10 mm となるように設定した。共振器の一端より赤外パルスレーザー (パルス幅 10 ns、出力エネルギー 1 mJ/pulse) を入射し、共振器内部で多重往復させる。使用する凹面鏡の反射率より往復回数はおおよそ 500 と見積もられ、長い光路長を得ることができる。共振器の他端からの透過赤外レーザー光を液体窒素冷却型の半導体赤外検出器で検出し、プリアンプを通じてデジタルオシロスコープで捕捉する。透過光信号は時間に依存した exponential 型の指数減衰関数を示す。これをコンピュータに転送し、LabVIEW プログラムで作った解析ソフトウェアで関数フィッティングを行うことで減衰関数の寿命 (リングダウン時

間)を算出する。分子クラスターにより共振器内部の赤外光が吸収されると指数減衰関数の寿命が短くなるので、関数フィッティングを行いながら赤外レーザーの波長を掃引すると赤外スペクトルを測定することができる。

(3) Gaussian09 プログラムによる量子化学計算

分子クラスターの最適化構造、基準振動解析、相互作用エネルギー、電荷移動相互作用などの量子化学計算を、研究室現有のワークステーションにインストールしてある Gaussian09 プログラムを用いて行った。また、「ピロール-酸化プロピレンクラスターのキラリ認識の研究」における量子化学計算は、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの大型計算機を利用して行った。計算で用いた密度汎関数や基底関数の種類と組み合わせなどについては、研究成果の各研究項目にて記載することとする。

(4) 二次元相関分光法

複雑にバンドが重ね合わさった赤外スペクトルを解析するために二次元相関分光法を採用した。その解析原理を簡単に述べる。まず、分子クラスターを生成するときのパラメータである試料混合ガスの濃度を変数として赤外スペクトルを測定する。このとき、変数である濃度が5段階以下であると二次元相関スペクトルの精度が低くなるので、本研究では5-10段階とした。次に、多段階で測定された赤外スペクトルのセットから平均スペクトルを算出し、これを基準とした動的スペクトルを求める。この動的スペクトルは、濃度変数の増減に応じた各端数でのバンド強度の変化を与える。各波数における濃度に依存した強度変化をフーリエ変換した関数(変数は濃度の逆数)を計算し、任意の2波数について上記のフーリエ変換した関数の積をとり変数の全範囲で積分したものが、選んだ2端数の間の二次元相関関数である。この関数は複素関数であり、実部を同時相関、虚部を異時相関という。これら同時相関と異時相関をすべての2波数間についてプロットしたものが二次元相関赤外スペクトルである。二つの相関のうち異時相関は、濃度変化に応じたバンド強度変化の立ち上がり速度の相違を与えるものであり、その二次元相関スペクトルを解析すれば複雑に重なり合ったスペクトルのピーク分離を行うことができる。本研究では、測定された赤外スペクトルのデータセットから二次元相関赤外スペクトルを算出するために、本研究課題の分担研究者である大阪電通大学の森田成昭教授が以前に開発した「2DShige」プログラムを使用した。

4. 研究成果

(1) 光イオン化質量分析装置とその周辺装置の開発

光イオン化飛行時間型質量分析真空チャンバーの移設と付設装置の点検作業を行った。当初の研究計画(2018年4月時点)では、現有のクラスター生成真空槽を骨格として差動排気型のチャンバーを設計・製作する予定であった。ところが、2018年5月に分子科学研究所の機器センターより製作を計画していたものと同型の真空チャンバーの譲渡が打診され、これを受け入れて翌6月に本学へ移設した。不足している装置(真空計測系、検出系、電源など)の購入手続きを行うとともに、付設の電極類、真空ポンプ類、クラスター生成源などの動作確認を行った。飛行時間型質量分析装置の整備、真空紫外レーザー光を発生させるための希ガスセルの設計を行った。また、キャピティリングダウン分光と光イオン化を同時測定するための新規加速電極を設計した。さらに、二次元相関分光法のためのPythonプログラミング環境の整備を行い、主成分分析と二次元相関解析の高性能化を行なった。赤外スペクトルデータセットに主成分分析を適用し、高スコア成分の除去によるノイズ軽減を行うことにより二次元相関スペクトルの高分解能化が可能となった。

(2) ピロールクラスターの二次元相関赤外分光

ピロールは NH 基と電子平面をもつ複素五員環芳香族であり、この分子が集合すると N-H... 水素結合を形成する。我々の先行研究によれば、2量体は T 字型の水素結合構造、3-5 量体は環状型の水素結合構造を形成することが赤外キャピティリングダウン分光法と量子化学計算により解明されている。さらにピロールクラスターの赤外スペクトルを見ると、巨大サイズクラスターに由来するバンド幅の広い NH 伸縮振動が観測されており、その波形が非対称であることから 2 種類のバンドの重ね合わせであることが分かった。また古典的なピークフィッティングの技術により二つのブロードバンドが異なる構造あるいはサイズの巨大クラスターであることが示唆された。しかし、以上に述べたスペクトルの帰属は重ね合わさったバンドの数を任意的に二つとして行ったものであり、解析的に得られたものでは決してない。そこで、スペクトルの多変量解析として用いられる二次元相関分光法をピロールクラスターの赤外スペクトルに適用し、解析的なピーク分離を行うこととした。さらに、ピロールクラスターの赤外スペクトルは小サイズクラスターに由来する幅の狭いバンドと巨大サイズクラスターのブロードバンドが同じ振動数領域に共存するため、クラスター生成時の試料混合ガスの濃度を変化させたときのバンド強度振る舞いがバンド幅の狭いものと広いもので重なってしまう。この効果が二次元相関スペクトルにどのように出現するかを評価し、解析に不具合が生じたときの回避方法を探ることも行った。

NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定すると、3380-3410 cm^{-1} の範囲に 3-5 量体の水素結合した NH 伸縮振動のバンドが 1 本ずつ観測された。これらのバンドは全て 1-2 cm^{-1} の狭いバンド幅をもつ。一方、3320-3420 cm^{-1} の広い範囲にわたって非対称な形状のブロードなバンドが観測された。この非対称なバンド形状は、試料混合ガスにおけるピロール濃度の増加に伴い低

波数側がより顕著に成長することが目視で確認できた。これら観測された種々の振動バンドのピロール濃度に対する強度増加を定量的に評価するために、測定された赤外スペクトルのデータセットを用いて二次元相関赤外スペクトルを算出した。強度変化の速度情報を与える異時相関スペクトルは、3-5 量体のような小サイズクラスターの NH 振動バンドが低濃度ピロールの条件においても早い立ち上がりを示した。一方、広い範囲にわたって観測される非対称なブロードバンドは、高濃度ピロール条件のときに強度立ち上がりを示し、クラスターサイズが大きいことを表している。さらにブロードバンドの強度変化が高波数側 (3390 cm^{-1}) と低波数側 (3360 cm^{-1}) とで大きく異なり、低波数側の方が立ち上がりの遅延が生じることも明らかとなった。以上の結果は、非対称ブロードバンドが二つのブロードバンドの重なりから生じていることを実証したものである。

ピロールクラスターの赤外スペクトルは、半値全幅が 50 cm^{-1} を超えるブロードバンドの上に 3-5 量体の 1 cm^{-1} ほどの狭い幅のバンドが重なったものであるため、小サイズクラスターのバンド強度変化には巨大サイズクラスターのものも混合してしまっている。今回得られた二次元相関スペクトルでは、強度変化の混合がたまたま互いに影響を及ぼさなかったが、一般的にバンド幅が桁違いに異なるものが重なったスペクトルを解析する場合、異なるもの同士がどの程度従属することを調査することは意義がある。そこで、ピロールクラスターの赤外スペクトルをモデル化したものを作成し、各バンド成分の強度変化を任意に変化させたときの二次元相関赤外スペクトルをシミュレーションにより導出した。その結果、バンド幅の大きく異なるものは二次元相関分光を適用する前に分離する必要があることが分かった。すなわち、分離の前処理を施さずに二次元相関分光法を適用すると、異時相関スペクトルにおいて相関強度の符号が逆転することが生じる場合があり、誤ったスペクトル分離および帰属の結果を与えてしまう可能性がある。超音速ジェット中に生成する分子クラスターは、本研究で観測されたように様々な半値全幅をもつ振動バンドを提示することが一般的であるため、そのような状況でスペクトル解析を行うにはあらかじめ適切な前処理が必要であることをこの研究成果で示すことができた。

(3) ベンゼンクラスターの CH 伸縮振動領域フェルミトライアドの赤外分光

ベンゼン単量体の赤外スペクトルを 3000-3100 cm^{-1} の領域で測定すると、赤外活性な CH 伸縮振動はモード 20 の一つだけであるにも関わらず 3 本のバンドが観測される。これらは骨格振動 CH 変角振動の倍音や結合音とのフェルミ共鳴で生じるもので、フェルミトライアドとよばれる。フェルミ共鳴は相互作用するゼロ次固有状態間のエネルギー差と非調和相互作用項の大きさに決まる。このことは、複数のベンゼンが集合体を形成すればベンゼンの基準振動は分子間相互作用により変調されることが期待されるので、フェルミ共鳴の大きさも単量体の場合とは異なることが予想される。そこで我々は、「ベンゼンがクラスターを形成すればフェルミ共鳴の変化によりフェルミトライアドの振動数間隔と相対強度比が単量体のものとは異なる」という仮説を立てた。これを実証するために、試料混合ガス濃度をパラメータとしてベンゼンクラスターの赤外スペクトルを測定し、これに二次元相関分光法を適用してピーク分離を行うことでスペクトル強度解析を行うこととした。

ベンゼン単量体のフェルミトライアドは 3048、3079、3101 cm^{-1} に観測された。一方、ベンゼンクラスターのバンドはフェルミトライアドの各バンドについて 2 本ずつ観測された。例えば 3048 cm^{-1} に対応するバンドは 3037 と 3033 cm^{-1} が観測され、凝集系の赤外データと比較することでそれぞれがベンゼンの液体およびアモルファス固体と振動数が一致することがわかった。二次元相関分光における異時相関強度の解析より、3033 cm^{-1} の方が 3037 cm^{-1} よりも試料濃度の増加に対して立ち上がりが遅いため、クラスターサイズがより大きいことが示唆された。以上の考察は他のフェルミトライアドについても同様に結論づけることができた。

ベンゼン単量体のフェルミトライアド (3048、3079、3101 cm^{-1}) 間の相対強度比は順に 10:2:7 であった。一方、液体とアモルファスに対応するベンゼンクラスターでの相対強度比は順に 10:1:3 および 10:5:10 であり、単量体の強度比とは大きく異なることがわかった。すなわち、クラスター形成によりフェルミ共鳴が大きく変調されることを実験的に見いだすことができた。この変調の原因がエネルギー準位差によるものか非調和相互作用項によるものであるかは現在検討中である。

(4) 赤外分光によるピロール-シクロペンタノンクラスターの NH 伸縮振動の観測

タンパク質で見られる N-H...O=C 水素結合は、結合角度について柔軟であることが知られている。この柔軟性が孤立系の分子クラスターでも成立するか、あるいはクラスターの構成分子数を変化させることでその柔軟性を制御することができるかに我々は興味をもった。そこで、ピロール-シクロペンタノンクラスターの NH 伸縮振動を観測し、密度汎関数理論による構造最適化と基準振動解析を行うことで、水素結合構造の解明を目指した。さらに、シクロペンタノンがもつ擬回転異性化の性質を利用して、シクロペンタノンの分子骨格の異性化が N-H...O=C 水素結合構造に与える影響も合わせて考察した。

量子化学計算は B3LYP-D3(bj)/aug-cc-pVTZ を用いて行った。この方法では水素結合様式の違いに応じて NH 伸縮振動数が規則的に変化することを示唆する結果が得られた。そこで、先行研究で得られた様々なクラスターの実測振動数を用いた教師付き機械学習の方法により、スケール因子を再検討する試みを行った。その結果、N-H...O=C 型と N-H... 型では理論による振動数評価の仕方に違いがあることがわかり、これを考慮した振動数の補正を行うことで実測の赤外スペクトルを精度よく帰属することができるようになった。

ピロール-シクロペンタノン 1-1 クラスタは、ピロールとシクロペンタノンの分子面が互いに垂直となるように N-H...O=C 水素結合する構造が最安定であり、計算で得られたこの構造は赤外スペクトルに観測される NH 伸縮振動数をよく再現することが分かった。一方 1-2 クラスタの NH 伸縮振動は 3320~3330 cm⁻¹ に 3 本観測され、構造異性体が存在することを示唆した。理論計算によれば、一つ目のシクロペンタノンは 1-1 クラスタと同様に N-H...O=C 水素結合を形成しているのに対し、二つ目はピロールの芳香族 π 電子とスタッキング相互作用し、さらに一つ目のシクロペンタノンと C-H...O 水素結合を形成することが分かった。このような構造では、シクロペンタノンの擬回転異性体の組み合わせがいくつか生じるため、1-2 では複数の異性体が存在することとなる。理論計算では等エネルギー的な異性体が四つ得られ、これらのうち三つが実測の振動バンドを再現していることが分かった。最後に、2-1 クラスタの NH 伸縮振動は 3309、3402 cm⁻¹ の二箇所に観測され、理論計算との比較により N-H...O=C 型と N-H... 型の水素結合が共存する環状構造の二つの NH 伸縮振動であることがわかった。2-1 クラスタにおいては、シクロペンタノンの擬回転異性化により 2 kJ/mol だけエネルギーの異なる異性体を得られた。N-H...O=C 伸縮振動に注目すると、擬回転異性化により結合角度が若干ではあるが変化しており、シクロペンタノンの分子骨格の変化を N-H...O=C 水素結合が柔軟に受容していることを示唆する結果が得られた。

(5) 赤外光解離分光によるピロール 2 量体カチオンの電荷共鳴相互作用の研究

二つの芳香族分子が 平面を対向させている状態を スタッキングとよぶ。この スタッキング状態から価電子を一つ取り除くと、 平面の間で正電荷を共有する状態を取る。これを電荷共鳴 (charge resonance、以下 CR) 状態という。スタッキングしている芳香族分子が同一種であれば、共有している正電荷は投下に分布している。一方、異なる分子種同士の CR 状態であれば、各分子のイオン化ポテンシャルの違いに応じて共有正電荷の分布は偏る。このような CR 状態の性質を分光学的に研究すること目的として、過去には近赤外領域の電荷共鳴遷移の観測が行われた。振動子強度の大きい遷移であるため観測しやすい利点はあるものの、遷移の終状態が解離状態であるためにバンド幅が広がりすぎてしまい、共有正電荷についての精度のよい情報は得られない。そこで我々は、分子振動をプローブとして用いることにより電荷分布の偏りを議論する方法を開発した。すなわち、芳香族分子の基準振動が芳香族部分の電荷状態に応じて線型的に変化することを利用するものであり、注目している分子の中性単量体、CR 状態の 2 量体、カチオン単量体の振動データを用いた回帰分布を利用して電荷分布の偏りを定量的に評価する方法である。本研究では、ピロール 2 量体カチオンとその誘導体や溶媒とクラスタを対象として赤外分光を行い、NH 伸縮振動を観測した。また、量子化学計算による構造最適化と基準振動解析、そして自然結合軌道法を通じた電荷分布計算を行い、実測結果との照合より電荷分布の振動プローブの妥当性を示すこととした。

クラスタカチオンの赤外スペクトルは、ドイツベルリン工科大学の Otto Dopfer 教授の研究室にある赤外光解離分光装置を用いて行った。電子衝撃法により生成したカチオン種をタンデム型の四重極質量選別フィルターに通して、赤外光の吸収による解離生成物を検出することで赤外スペクトルを測定した。量子化学計算は B3LYP-D3/ aug-cc-pVTZ を用いた。

ピロール中性単量体、ピロール 2 量体カチオン (CR 状態)、ピロール単量体カチオンはそれぞれ、ピロール 1 分子あたりの正電荷が 0、+1/2、+1 である。これらの NH 伸縮振動を赤外分光で観測すると、それぞれ 3531、3480、3447 cm⁻¹ であった。これら三つの振動数をピロール 1 分子あたりの正電荷に対してプロットを行うと、 $\nu/\text{cm}^{-1} = -84 q/e + 3529$ の回帰直線が得られ、NH 伸縮振動数を赤外分光で観測すれば、ピロールの芳香面に分布する正電荷の分布を機械学習的に評価できることがわかった。この結果は、自然結合軌道解析の理論計算により得られた電荷分布と同じく理論計算により得られた基準振動数との相関によってもよく再現され、実験と理論の両面から分子振動プローブによる電荷分布を検出できることを示している。次に、ピロール 2 量体カチオンの一つのピロールを N-メチルピロールに置換したヘテロ 2 量体カチオンの NH 伸縮振動を観測したところ、3488 cm⁻¹ の振動数が得られた。これはピロール 2 量体カチオンの 3480 cm⁻¹ よりも高波数側にシフトしていることから、わずかながらピロール中性単量体の電荷分布に近づくように偏ったことを示している。すなわち、N-メチルピロールの方がピロールよりもイオン化ポテンシャルが低い (ピロールが 8.21 eV であるのに対して N-メチルピロールは 7.94 eV) ために、共有している正電荷の一部が N-メチルピロール側に移動したことを示している。この測定結果を先述した回帰直線に乗せて見ると、ヘテロ 2 量体におけるピロール側の正電荷分布は +0.475 であることがわかった。最後に、ピロール 2 量体カチオンに窒素分子を水素結合させた溶媒和クラスタカチオンにおける電荷分布の評価を行った。水素結合していない側の NH 伸縮振動は 3490 cm⁻¹ と観測され、ピロールと N-メチルピロールのヘテロ 2 量体の場合と同様にピロール側の正電荷分布が小さくなっていることを示している。すなわち、ピロールに窒素分子が水素結合することによりイオン化ポテンシャルが下がることを示唆している。理論計算によれば、ピロール-窒素のイオン化ポテンシャルは 7.964 eV であり、これはピロールの 8.09 eV よりも確かに低い。以上より、CR 状態における共有正電荷の分布が置換基修飾や溶媒和により変化することを赤外分光により高分解能で検出できることが示された。このことは、二つの方向族分子で共有している正電荷の分布を、置換基修飾や溶媒和を分子レベルで制御できる可能性を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsumoto Yoshiteru, Tezuka Souichi	4. 巻 74
2. 論文標題 Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2D-COS) of Gas-Phase Pyrrole Clusters in a Supersonic Jet: Treatment of Sharp Bands on a Broad Background	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 408 ~ 416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/0003702819892030	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 Ninomiya Moeko, Doi Hideo, Matsumoto Yoshiteru, Mochizuki Yuji, Komeiji Yuto	4. 巻 93
2. 論文標題 Ab Initio Fragment Molecular Orbital-Based Molecular Dynamics (FMO-MD) Simulations of (NH ₃) ₃₂ Cluster: Effects of Electron Correlation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 553 ~ 560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190320	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 Matsumoto Yoshiteru, Honma Kenji	4. 巻 124
2. 論文標題 IR Cavity Ringdown Spectroscopy and Density Functional Theory for Jet-Cooled Pyrrole-Cyclopentanone Binary Clusters: Effect of Pseudorotation on N-H...O=C Hydrogen Bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2436 ~ 2448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c00794	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 Masuda Junya, Kondo Seiya, Matsumoto Yoshiteru, Yamanaka Masamichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Gabriel Synthesis of Hexakis(aminomethyl)benzene and Its Derivatization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 6112 ~ 6115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201800985	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 Chatterjee Kuntal、Matsumoto Yoshiteru、Dopfer Otto	4. 巻 58
2. 論文標題 Aromatic Charge Resonance Interaction Probed by Infrared Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 3351 ~ 3355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201811432	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 Uchida Masaaki、Shimizu Takutoshi、Matsumoto Yoshiteru、Ishikawa Haruki	4. 巻 152
2. 論文標題 An effective Hamiltonian analysis of a Franck-Condon-like pattern in the IR spectra of phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters in the S1 state	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 194306 ~ 194306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0005259	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 Uchida Masaaki、Shimizu Takutoshi、Shibutani Ryo、Matsumoto Yoshiteru、Ishikawa Haruki	4. 巻 153
2. 論文標題 A comprehensive infrared spectroscopic and theoretical study on phenol-ethylidimethylsilane dihydrogen-bonded clusters in the S0 and S1 states	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 104305 ~ 104305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0019755	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 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 松本剛昭
2. 発表標題 Two-dimensional IR correlation spectroscopy of pyrrole-acetone binary large clusters
3. 学会等名 第35回化学反応討論会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本剛昭、手束惣一
2. 発表標題 二次元赤外分光法によるピロール-アセトン巨大溶媒和クラスターの構造解明
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 櫻井研人、松本剛昭
2. 発表標題 赤外分光法によるピロール-酸化プロピレンクラスターのキラリ選択性の研究
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 上村凌矢、松本剛昭
2. 発表標題 アルキルシランを受容体とした二水素結合クラスターの赤外分光
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 上村凌矢、松本剛昭
2. 発表標題 赤外分光によるメタノール-tert-ブチルジメチルシランクラスターの二水素結合の解明
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiteru Matsumoto
2. 発表標題 Investigation of structural isomerization for acetylene large clusters induced by inelastic scattering
3. 学会等名 第34回化学反応討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiteru Matsumoto
2. 発表標題 Two-dimensional correlation IR spectroscopy of gas-phase molecular large clusters in supersonic jet
3. 学会等名 International Conference on Advancing Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川瞭、松本剛昭、石川春樹
2. 発表標題 シラン化合物を含む二水素結合クラスターの協同効果の研究
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 黒田健一、松本剛昭
2. 発表標題 不飽和アルコール2量体の水素結合構造に 電子が及ぼす効果
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 櫻井研人、松本剛昭
2. 発表標題 赤外分光法によるピロール-酸化プロピレンクラスターのキラル選択性の研究
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 鈴木亮、野間草太、松本剛昭
2. 発表標題 アセチレン巨大クラスターの二次元相関赤外分光
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019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
研究分担者	井口 佳哉 (Inokuchi Yoshiya) (30311187)	広島大学・先進理工系科学研究科(理)・教授 (15401)	
研究分担者	森田 成昭 (Morita Shigeaki) (20388739)	大阪電気通信大学・工学部・教授 (34412)	

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			
ドイツ	ベルリン工科大学			